

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mohamed El Bachir Elibrahimi –Bordj Bou
Arreridj Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Matière

جامعة محمد البشير الإبراهيمي « برج بوعريريج »
كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم علوم المادة



Mémoire de fin d'études

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

Filière : Chimie

Option : Chimie des matériaux

THÈME :

**Elaboration et caractérisation des couches minces
d'oxyde de cuivre.**

Préparé par :

Amina Naidji

Sara Merakchi

Soutenu le : .../09/2021

Devant le jury :

Président : A. Hamma

Rapporteur 1: M. R. Khelladi

Rapporteur 2 : S. Laidoudi

Examineur : I. Chikouche

MCB

Pr

MRA

MCA

U.M.E.B.E- Bordj Bou Arreridj

U.M.E.B.E- Bordj Bou Arreridj

U.D.C.M.A-Sétif

U.M.E.B.E- Bordj Bou Arreridj

Année Universitaire 2020-2021

Remerciement

Nos remerciements vont tout premièrement à ALLAH, de nous avoir donné la force, la patience, le courage et la volonté de mener à terme ce travail.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie analytique, de l'université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj, sous la direction de Monsieur le professeur Mohamed Redha Khelladi.

Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu avoir le jour sans l'aide et l'encadrement de Pr. Mohamed Redha Khelladi, on le remercie pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant notre préparation de ce mémoire.

A notre Co-encadreur, Madame Samiha. Laidoudi, qui nous dirigés, encouragés, et accompagnés durant tout le long de notre travail.

Nous tenons à remercier chacun des membres du jury pour nous avoir fait l'honneur d'examiner et d'évaluer notre travail.

Nous remercions Monsieur Ait Maamar Slimane, ingénieur au laboratoire de chimie analytique de L'Université de Borj Bou Arréridj, pour leur aide pratiquement au cours de ce travail.

Nos remerciements vont également à tous ceux qui nous ont aidé soit de près soit de loin.

Merci à vous tous...

Dédicace

« Louange à ALLAH, le seul et unique »

Je tiens à dédier ce mémoire à :

Mes chers parents.

*Mes frères et mes sœurs qui m'ont toujours soutenu durant mes années d'études
autant financièrement que moralement.*

Mon Professeur : M.R. Khelladi.

*Ma sœur et amie Ikram, avec qui j'ai passé les cinq meilleures années
à l'université.*

Toutes mes très chères amies surtout Samia, Ramzi et Hasna.

Tous les étudiants de ma promotion du Master Chimie des Matériaux 2020-2021.

Tous ceux qui m'ont apporté leur aide dans la réalisation de ce mémoire.

Sans oublier ma binôme : Sara.

Amina...

Dédicace

DIEU merci,

Je dédie ce modeste travail à mon cher père

Et ma chère Mère pour leur aide et leur soutien

Tout au long de mes études.

A mon frère et mes sœurs.

A mon cher Mari.

A mon professeur : M. R. Kfielladi.

A tous mes amis (es) surtout ma meilleure amie (Amina), avec lesquelles

J'ai partagé mes meilleurs moments.

A toute personne qui m'a soutenue de près et de loin.

Sara...

Abréviations et Symboles

Å : Angstrom.

Ag : Argent.

AgCl : Chlorure d'argent.

AFM : Microscopie à force atomique.

BF : Basse fréquence.

CC : Cubique centrée.

C_{dl}: Capacité de la double couche ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$).

CE : Contre électrode.

cfc : Cubique à face centrée.

C_p : Capacité thermique spécifique.

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur.

Cu : Cuivre.

CuO : Oxyde cuivrique.

Cu₂O : Oxyde cuivreux.

CuSO₄: Sulfate de cuivre.

C₆H₈O₇: Acide citrique.

cm²/s : Centimètre carré / Seconds.

D: Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

E : Potentiel (mV).

E_g : Energie de la bande interdite (eV).

E_{pa}, E_{pc} : Potentiels de Pic Anodique et Cathodique (mV).

E_{fb}: Potentiel de bande plate (mV).

ER : Electrode de Référence.

ET : Electrode de Travail.

eV : Electron Volt.

EDX : Analyse dispersive des rayons X.

HF : Haute fréquence.

i : Densité du Courant (mA/cm^2).

i_{max}: Densité du courant maximum ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)

I_{pa}, I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique (mA/cm^2).

ITO : Oxyde d'étain en indium.

KCl : Chlorure de potassium.

LPCVD : Dépôt chimique à basse pression.

MEB: Microscopie électronique à balayage.

Mⁿ⁺: Ion métallique.

M-S : Mott-Schottky.

Na₂SO₄: Sulfate de sodium.

O : Oxygène.

PC : Photocourant.

PECVD : Dépôt chimique assisté par plasma.

pH : Potentiel hydrogène.

Pt : Platine.

PVD : Dépôt physique en phase vapeur.

R_s : Résistance de l'électrolyte (Ohm.cm²).

RMS : Mesure de la rugosité de surface (nm).

R_{ct} : Résistance de transfert de charge (KOhm.cm²).

S/C : Semi-conducteur.

SIE : Spectroscopie d'impédance électrochimique.

T: Température (°C).

t: Temps (s).

t_{max}: Temps maximum (s).

UV-VIS : Ultraviolet-visible.

VC : Voltamétrie cyclique.

Z(ω) : Impédance électrochimique (Ohm/cm²).

α : Coefficient d'absorption.

λ : Longueur d'onde (nm).

h : Constante de Planck (J.s).

v_b: Vitesse de balayage (mV/s).

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I.1. Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxygène (O), du cuivre (Cu), et de l'oxyde de cuivre (Cu₂O)..... 5

Figure I.2. Schéma de la structure d'une cellule solaire : a) Heterojonction et b) Homojonction.....9

Figure I.3. Schéma montrant la Structure cristalline du CuO.....10

Figure I.4. Schéma de la structure d'une cellule solaire à hétérojonction (ZnO/CuO).....13

Figure I.5. Schéma montrant les différentes méthodes de dépôt d'une couche mince..... 14

Figure I.6. Schéma du mécanisme de l'électrodéposition.....17

Chapitre II :

Figure II.1. Montage expérimental utilisé.....21

Figure II.2. Cellule électrochimique à trois électrodes (A: électrode de référence, B: électrode de travail, C: contre électrode, D: cellule à double parois, E : électrolyte).....22

Figure II.3. Produits chimiques utilisés pour la préparation des solutions24

Figure II.4. Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.....25

Figure II.5. Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.....26

Figure II.6. Circuit électrique équivalent et diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.....27

Figure II.7. Principe du système de mesure de photo-courant.....28

Figure II.8. Interface semi-conducteur/électrolyte (type-n à gauche et type-p à droite). Type n : (a) avant contact, (b) après contact, et (c) Sous éclairag Type p : (d) avant contact, (e) après contact et (f) Sous éclairage.....29

Figure II.9. Courbes de Mott-Schottky des couches minces p-Cu₂O et n-Cu₂O obtenus par électrodéposition.....30

Figure II.10. Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).....31

Figure II.11. Images photographiques de dispositifs utilisés par AFM.....32

Figure II.12. Images photographiques de dispositifs utilisés par MEB.....32

Figure II.13. Principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).....33

Figure II.14. Schéma de principe d'un spectrophotomètre.....34

Chapitre III :

Figure III.1. Voltamogramme cyclique du substrat ITO dans un électrolyte contenant en 0.1 M d'acide citrique, NaOH et en l'absence des ions Cu^{2+} 37

Figure III.2. Voltamogramme cyclique du substrat ITO dans un électrolyte contenant 0.1 M d'acide citrique et NaOH et en présence de 0.05 M CuSO_438

Figure III.3. Courbes chronoampérométriques typiques obtenue pendant l'électrodéposition de Cu_2O à différents potentiels cathodiques: A) - 0.4 V/Ag/AgCl, B) - 0.5 V/Ag/AgCl, C) - 0.6 V/Ag/AgCl, D) - 0.7 V/Ag/AgCl.....39

Figure III.4. Images photographiques de la déposition de Cu_2O sur la surface d'ITO à différents potentiels.....40

Figure III.5. Images photographiques de couche de Cu_2O /ITO avant et après le recuit.....41

Figure III.6. Représentation de Nyquist des impédances des couches minces Cu_2O et CuO à potentiel - 0.7 V/Ag/AgCl enregistrés en milieu support de Na_2SO_4 (0.5 M); la fréquence comprise entre 100 kHz et 10 mHz, avec une amplitude de 10 mV.....42

Figure III.7. Photocourant des couches de Cu_2O sur la surface d'ITO à potentiel - 0.5 V/Ag/AgCl, enregistré dans un électrolyte support contenant 0.5 M de Na_2SO_444

Figure III.8. Photocourant des couches CuO /ITO élaborées à différents potentiels : A) -0.4V/Ag/AgCl, B) - 0.5 V/Ag/AgCl, C) - 0.6 V/Ag/AgCl, D) - 0.7V/Ag/AgCl, enregistré dans un électrolyte support contenant 0.5 M de Na_2SO_445

Figure III.9. Courbes de Mott-Schottky des couches minces Cu_2O et CuO à potentiel - 0.6 V/Ag/AgCl enregistrés en milieu support de Na_2SO_4 (0.5 M); la fréquence et l'amplitude sont fixées à 500 mHz et 10 mV.....46

Figure III.10. Images AFM en 2D et 3D des couches de Cu_2O sur la surface d'ITO obtenus à $E = -0.5$ V/Ag/AgCl pendant 15 min.....48

Figure III.11. Images AFM en 2D et 3D d'une couche de CuO sur la surface d'ITO à différents potentiels : a, a') - 0.4 V/Ag/AgCl, b, b') - 0.5 V/Ag/AgCl, c, c') - 0.6 V/Ag/AgCl, d, d') - 0.7 V/Ag/AgCl.....49

Figure III.12. Images MEB des couches de Cu_2O sur la surface d'ITO obtenus à $E = -0.5$ V/Ag/AgCl.....51

Figure III.13. Spectre d'analyse EDX du dépôt Cu_2O /ITO obtenus à $E = -0.5$ V/Ag/AgCl.....52

Figure III.14. Images MEB d'une couche de CuO sur la surface d'ITO à différents potentiels : a, a') - 0.4 V/Ag/AgCl, b, b') - 0.5 V/Ag/AgCl, c, c') - 0.6 V/Ag/AgCl, d, d') - 0.7 V/Ag/AgCl.....53

Figure III.15. Spectre d'analyse EDX du dépôt CuO d'ITO à différents potentiels :a) - 0.4V/Ag/AgCl, b) - 0.5V/Ag/AgCl, c) - 0.6V/Ag/AgCl, d) - 0.7V/Ag/AgCl.....54

Figure III.16. Spectre de transmission optique et Tracé de modèle de Tauc de Cu₂O Sur la surface d'ITO obtenus à E= - 0.5 V/Ag/AgCl.....55

Figure III.17. Spectres de transmittance optique du CuO sur la surface d'ITO à différents potentiels.....56

Figure III.18. Tracé de modèle de Tauc du CuO déposé à différentes potentiel.....57

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I.1. Les principales caractéristiques cristallographiques du Cu₂O.....5
Tableau I.2. Propriétés physiques de Cu₂O.....6
Tableau I.3. Propriétés physiques de CuO.....11

Chapitre II :

Tableau II.1. Types des trois électrodes utilisées.....23
Tableau II.2. Composition de bain électrolytique et conditions expérimentales.....24

Chapitre III :

Tableau III.1. Valeurs des paramètres électrochimiques pour les deux échantillons.....41
Tableau III.2. Valeurs de coefficient de diffusion pour les deux dépôts (Cu₂O, CuO).....43
Tableau III.3. Valeurs expérimentales de E_{fb} et de N_A obtenues à potentiel cathodique - 0.6 V/Ag/AgCl pour les deux dépôts.....47
Tableau III.4. Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM de l'oxyde de cuivre.....50
Tableau III.5. Composition chimique obtenus par EDX du dépôt de Cu₂O.....52
Tableau III.6. Composition chimique obtenus par EDX des dépôts de CuO.....54
Tableau III.7. Evolution des paramètres optiques de CuO électrodéposé sur ITO à différents potentiels.....57

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	1
 <i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	
I.1. Généralités sur les oxydes de cuivre	4
I.2. L'élément de cuivre	4
I.3. Propriétés de l'oxyde cuivreux (Cu₂O)	4
I.3.1. Propriétés structurales	4
I.3.2. Propriétés physiques	5
I.3.3. Propriétés électriques	6
I.3.4. Propriétés optiques	6
I.4. Electrodeposition des couches minces de Cu₂O	7
I.5. Applications du Cu₂O	8
I.5.1. Cellule photovoltaïque	8
I.5.2. Capteur à gaz	9
I.5.3. Capteur biologique	9
I.5.4. Batteries-Li	10
I.6. Propriétés de l'oxyde cuivrique (CuO)	10
I.6.1. Propriétés structurales	10
I.6.2. Propriétés physiques	11
I.6.3. Propriétés électriques	11
I.6.4. Propriétés optiques	12
I.7. Applications du CuO	12
I.7.1. Cellule photovoltaïque	12
I.7.2. Capteur à gaz	13
I.7.3. Capteur biologique	13
I.7.4. Batteries-Li	14
I.8. Techniques de dépôt des couches minces des oxydes métalliques	14
I.9. Généralité sur l'électrodeposition (déposition électrochimique)	15
I.9.1. Principes fondamentaux de l'électrodeposition	15
I.9.2. Mécanismes d'électrodeposition	16
Références bibliographiques	18

Chapitre II : Méthode d'élaboration et techniques de caractérisations

II.1. Méthode expérimentale	21
II.1.1. Dispositif expérimental utilisé	21
II.1.2. Cellule électrochimique	22
II.1.2.1. Les électrodes	23
II.1.3. Préparation (nettoyage) des substrats	23
II.1.4. Bain d'électrodéposition	24
II.2. Techniques d'élaboration électrochimique	25
II.2.1. Voltamétrie cyclique (VC)	25
II.2.2. Chronoampérométrie (CA)	26
II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	26
II.3. Techniques de caractérisations	28
II.3.1. Mesures de photo-courant (pc)	28
II.3.2. Les mesures de Mott-Schottky (M-S)	30
II.3.3. Microscopie à force atomique (AFM)	31
II.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive des rayons X (EDX).	32
II.3.5. UV-Visible	34
II.3.5.1. Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc.	35
Références bibliographiques	36

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Elaboration et caractérisation des couches minces de Cu₂O	37
III.1.1. Étude voltammétrique du substrat ITO en absence des ions Cu ²⁺	37
III.1.2. Étude voltammétrique du substrat ITO en présence des ions Cu ²⁺	38
III.1.3. Étude électrochimique par la chronoampérométrie	39
III.1.4. Effet du recuit thermique sur les propriétés des couches minces de Cu ₂ O	40
III.2. Caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre (Cu₂O, CuO)	41
III.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	41
III.2.2. Mesure de photo-courant (PC)	43
III.2.2.1. Cas de Cu ₂ O	43
III.2.2.2. Cas de CuO	44
III.2.3. Mesure de Mott-Schottky (M-S)	46
III.2.4. Caractérisations morphologiques par la microscopie à force atomique (AFM)	47

III.2.4.1. Cas de Cu ₂ O	47
III.2.4.2. Cas de CuO	48
III.2.5. Caractérisations morphologiques par la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive des rayons X (EDX).	50
III.2.5.1. Cas de Cu ₂ O	50
III.2.5.2. Cas de CuO	52
III.2.6. Caractérisations Optiques	55
III.2.6.1. Cas de Cu ₂ O	55
III.2.6.2. Cas de CuO	56
Références bibliographiques	58
Conclusion	59

Introduction générale

Introduction générale

Ces dernières années, les oxydes métalliques ont suscité un intérêt considérable en raison de leurs applications différentes telles que les cellules photovoltaïques, les capteurs des gaz, anticorrosion, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie, capteur biologique, pile à combustible, etc.

Parmi tous les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre avec ces deux formes stables à savoir: la cuprite (Cu_2O) et la ténorite (CuO) de bande interdite de 1.9-2.1 eV et 1.2-2.1 eV, respectivement. Ces oxydes ont suscité un grand intérêt auprès de la communauté scientifique à travers le monde entier en raison de leurs propriétés uniques [1]. Ces deux oxydes présentent un caractère semi-conducteur de type p en raison de la présence de lacunes de cuivre dans leur structure cristallographique. Ces oxydes présentent des caractéristiques uniques telles que la non-toxicité, l'abondance sur terre, faible coût, grande stabilité, sa disponibilité et son absorption optique importante dans le domaine visible et ultraviolet [2].

De nos jours, plusieurs techniques de dépôt des couches minces d'oxyde de cuivre sont développées [3], peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt à savoir : les procédés chimiques (CVD : Chemical Vapor Deposition) et les procédés physiques (PVD : (Physical Vapor Deposition), mais ces techniques exigent des équipements sophistiqués et très cher.

Dans ce travail, des couches minces d'oxyde de cuivre Cu_2O ont été préparées en utilisant la technique de l'électrodéposition ou la déposition électrochimique, car elle est peu onéreuse, a facilité de sa manipulation et à la possibilité de faire varier les propriétés des structures en jouant sur les différents paramètres de déposition tels que les précurseurs, les concentrations, les additifs, le substrat, la température, le pH, le potentiel de déposition. Cette technique présente également l'avantage de réaliser un dépôt sur des surfaces larges et de différentes formes avec une bonne homogénéité.

D'autre part, nous avons utilisé un traitement thermique par recuit pour obtenir des couches minces d'oxyde de cuivre CuO . Le recuit s'effectue à l'issue du dernier dépôt des couches à des hautes températures. Il permet d'assurer le retrait complet du solvant, d'éliminer les résidus organiques et aussi dans le but d'améliorer les propriétés physiques et électriques des couches. En plus le traitement thermique par recuit accroît grandement la cristallinité des dépôts et cela grâce à

l'énergie thermique procurée permettant un effet de coalescence des petits grains, observé dans plusieurs études [4-5].

Le but de ce travail est l'élaboration et caractérisation des nanostructures de l'oxyde de cuivre Cu_2O et CuO sur un substrat semi-conducteur d'ITO, afin de les comparer.

Ce travail est organisé de la façon suivante:

Le premier chapitre est une étude bibliographique dans laquelle on présente des généralités sur l'oxyde de cuivre, suivi de quelques propriétés des oxydes de cuivre ainsi que les principaux domaines de leurs applications. Enfin un aperçu sur les différentes techniques de la synthèse des couches minces de l'oxyde, et généralité sur l'électrodéposition par voie électrochimique.

Le deuxième chapitre présente les conditions d'élaboration utilisées et les différentes technique électrochimiques (voltamétriecyclique (CV), chronocoloumétrie (CA) et spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)), et caractérisation morphologique (microscopie à force atomique (AFM), Microscopie électronique à balayage (MEB)) et optiques (spectroscopie UV-Visible).

Le troisième chapitre de ce mémoire présente la discussion des résultats expérimentaux concernant l'élaboration et la caractérisation des couches minces de Cu_2O et CuO sur ITO.

Enfin, nous présentons une conclusion générale qui résume le travail.

Références bibliographiques

- [1] K. Gopalakrishnan, C. Ramesh, V. Ragunathan, M. Thamilselvan, Digest. J. Nanomater. Biostr, 7(2012) 833-839.
- [2] A. Ahmed, N. S. Gajbhiye, A.G. Joshi, J. Solid, State Chem. 184 (2011) 2209-2214.
- [3] A. Mennad, Revue des Energies Renouvelables. 18(2015) 713-719.
- [4] Q. Zhang, J. Luan, Y. Tang, X. Ji, S. Wangb, H. Wang. J. Materials Chemistry A, 38 (2018) 18444-18448.
- [5] M. R. Johan, M. S. Mohd Suan, N. L.Hawari, H. A. Ching, Int. J. Electrochem. Sci, 6 (2011) 6094- 6104.

Chapitre I:
Etude bibliographique

Dans ce chapitre, nous présentons des généralités sur l'oxyde de cuivre, suivi de quelques propriétés des oxydes de cuivre ainsi que les principaux domaines de leurs applications. Enfin, ce chapitre se termine par les techniques de dépositions des couches minces des oxydes métalliques, et la généralité sur l'électrodéposition par voie électrochimique.

I.1. Généralités sur les oxydes de cuivre

Parmi tous les oxydes métalliques, les oxydes de cuivre ont attiré plus d'attention en raison de leurs propriétés uniques [1]. L'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO) sont deux composés d'oxyde de cuivre importants en raison de leur stabilité. Ces deux oxydes ont des couleurs, des structures cristallines et des propriétés physiques différentes [2]. Ils présentent une variété intéressante de propriétés qui peuvent être pleinement exploitées dans plusieurs domaines; dans les cellules solaires [3], les batteries [4], les supraconducteurs [5], les systèmes de stockage magnétiques [6], les capteurs de gaz [7], catalyse [8], revêtements électrochromes [9] et les matériaux diélectriques pour micro-ondes [10], Capteur biologique.

I.2. L'élément de cuivre

Le cuivre est un élément de transition de numéro atomique $Z = 29$, de symbole Cu. Le corps simple cuivre est un métal caractérisé par deux degrés d'oxydation stables +I et +II, il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages, les cupro-alliages. Le cuivre présente deux oxydes : l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO). Ils ont des propriétés physiques différentes, des couleurs différentes et des structures cristallines aussi différentes [11].

I.3. Propriétés de l'oxyde cuivreux (Cu_2O)

I.3.1. Propriétés structurales

L'oxyde cuivreux (Cu_2O) ou la cuprite cristallise dans un réseau de Bravais cubique simple qui peut être vue comme deux sous-réseau, son groupe d'espace est $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$ avec un paramètre de maille de 4.2696 Å. Les ions d'oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arêtes $a/2$. En conséquence, les atomes d'oxygène sont en coordination d'ordre quatre avec les atomes de

cuiivre les plus proches et les atomes de cuiivre sont linéairement coordonnés avec les deux atomes d'oxygène qui sont les plus proches voisins, qui rend la stœchiométrie 2:1 [11].

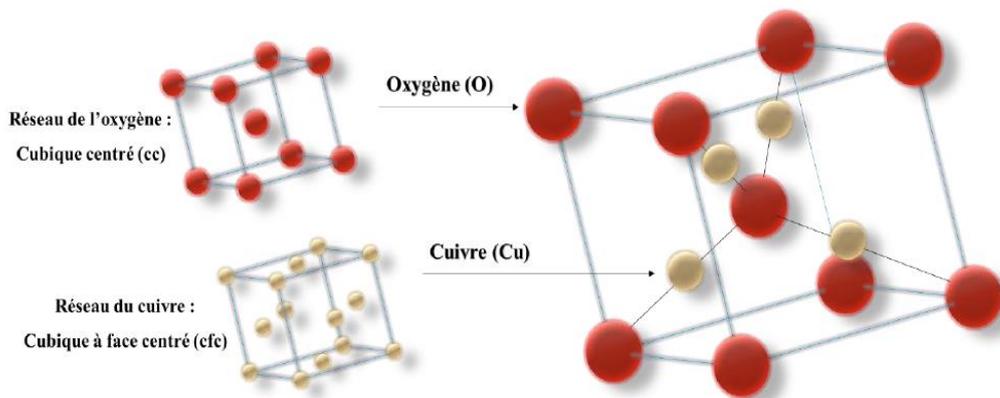


Figure I.1. Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxygène (O), du cuiivre (Cu), et de l'oxyde de cuiivre (Cu₂O) [19].

Le tableau I.1 résume quelques paramètres cristallographiques propres à l'oxyde de cuiivre.

Tableau I-1. Principales caractéristiques cristallographiques du Cu₂O [19].

Formule	Cu ₂ O
Apparence	Solide rouge-brun
Structure	Cubique
Groupe spatiale	Pn $\bar{3}$ m
Paramètre de maille	$a = b = c = 4,269 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volume de la maille (\AA^3)	77,83
Longueur de la liaison Cu-O (\AA)	1,849
Séparation O-O (\AA)	3,68
Séparation Cu-Cu (\AA)	3,012
Distance interatomique d_{hkl} (\AA)	2,465

I.3.2. Propriétés physiques

La cuprite Cu₂O a une couleur rouge-brun, il présente de nombreux avantages tels que la faible toxicité, bonne acceptabilité environnementale et peu coûteuse, abondante et facilement disponible [11]. Il a un point de fusion de 1235 °C et ne se dissout pas dans l'eau [12]. Contrairement à la plupart des autres oxydes métalliques, Cu₂O est un semi-conducteur de type p [3]. Il a une bande d'énergie interdite directe de 1,9~ 2,1 eV [12] et peut être préparé par oxydation thermique [14,15], par oxydation anodique [16], dépôt par pulvérisation [17] et par déposition

électrochimique [18]. D'autres propriétés physiques du matériau sont données dans le tableau suivant :

Tableau I.2. Propriétés physiques de Cu₂O [12,19].

Densité	6.0g/cm ³
Masse moléculaire	143.092 g/mol
Constantes de réseau à température ambiante.	4.27 Å
permittivité relative.	7.5
Masse de la bande de conduction.	0.98m ₀
Masse de la bande de Valence.	0.58m ₀
longueur de la liaison Cu-O.	1.85 Å
longueur de la liaison O-O.	3.68 Å
longueur de la liaison Cu-Cu.	3.02 Å
Énergie de bande interdite à température ambiante (E_g).	2.09 eV
Capacité thermique spécifique (C_p).	70 J/ (K.mol)
La conductivité thermique (k).	4.5 W/ (Km)
Diffusivité thermique (α).	0.015 cm ² /s
Solubilité	Dans l'eau : non. Dans l'acide : oui.

I.3.3. Propriétés électriques

La conductivité électrique de l'oxyde de cuivre Cu₂O est souvent expliquée par la présence d'un excès d'oxygène liés à la formation de lacunes de cuivre V_{Cu} ou d'oxygène interstitiels ; ces défauts donne au Cu₂O une conduction électrique de type p présentant une large mobilité de porteurs positifs à l'ambiante, $\mu_p \sim 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ en forme de couche mince [20]. Il est possible d'ajuster les propriétés électriques (résistivité, mobilité) de Cu₂O en changeant la stœchiométrie et la cristallinité de ces films pendant la déposition [11].

I.3.4. Propriétés optiques

Les calculs théoriques principaux prédisent que Cu₂O possède une bande interdite directe d'environ 1,97-2,1 eV et une bande interdite optique d'environ 2,50-2,70 eV [21-22], tandis que la bande interdite optique expérimentale est d'environ 2,38-2,51 eV [23]. Cette valeur de la bande interdite (2 eV) en couche mince, permet la transmission de la lumière de longueur d'onde supérieure à 580 nm (domaine du jaune), alors que celle de longueur d'onde inférieure à 580 nm est

partiellement ou totalement absorbée. Ceci est relié au fait que la bande interdite dans les couches minces peut varier en fonction des conditions de dépôt [24].

I.4. Electrodeposition des couches minces de Cu_2O

L'électrodeposition est une technique de synthèse de films minces appartenant à la discipline de l'électrochimie. Elle permet, par l'application d'un courant électrique (utilisé comme force motrice) circulant dans un liquide conducteur (électrolyte), d'assurer une réaction chimique. Celle-ci dépend directement de la nature des sels métalliques dissous dans le bain électrolytique [25]. La morphologie et la structure des couches minces (Cu_2O) obtenues par voie électrochimique dépendent fortement de la compétition entre les processus de nucléation et de croissance cristalline. Les différents mécanismes qui interviennent lors du processus de déposition de Cu_2O montrent que la réduction des ions Cu^{2+} en Cu^+ est une étape essentielle pour l'électrodeposition de Cu_2O [19]. En 2018 Bouderbala et al [26], ont étudié les propriétés optiques, structurales et photoélectrochimiques de Cu_2O de type n dopé au Cl élaboration des couches par voie électrochimique. Ils ont montré que les couches de Cu_2O sont pures et ont une structure monocristalline, et ils ont montré le type de conduction des couches Cu_2O change avec l'augmentation de la densité des porteurs des charges en fonction de la concentration de CuCl_2 . En 2021 Laidoudi et al [27], ont fait une étude sur l'application de glucose non enzymatique. Ont utilisé un l'électrode de type $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ électrochimique en tant que capteur électrochimique et l'évaluation de ses performances analytiques pour la détection du glucose en milieu alcalin, ils ont montré que l'électrode $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ a présenté une bonne activité électro-catalytique vis-à-vis de l'oxydation du glucose en milieu alcalin. Une autre étude [28] sur l'effet de concentration de l'agent complexant sur la morphologie et les propriétés optoélectroniques des couches minces de Cu_2O de type n élaborés par voie électrochimique ont montré que la concentration de l'acide acétique à un effet remarquable sur la structure, la taille des grains, la topographie de surface et les propriétés optoélectroniques des couches Cu_2O . Et en 2020 Messaoudi et al [29], ont étudié l'effet de la température sur les propriétés de Cu_2O électro-déposé dans une température de recuit, ils ont montré que la température de recuite à un effet remarquable sur les propriétés structurales et optiques des couches de Cu_2O , et montré que les échantillons de Cu_2O sont pures dans une température inférieure à 300°C , et dans température de recuit à 350°C les couches minces de Cu_2O sont partiellement oxydés et contiennent deux phases d'oxyde de cuivre (Cu_2O et CuO).

I.5. Applications du Cu₂O

Les oxydes de cuivre ont également des applications liées directement à leurs propriétés. Ces applications sont nombreuses elles concernent divers domaines de la technologie; notamment en microélectronique, industrie photovoltaïque, capteur de gaz, anticorrosion, peinture, biotechnologie, photo catalyse, nanotechnologie [30], capteur biologique, pile à combustible.

I.5.1. Cellule photovoltaïque

Une cellule solaire est un dispositif électronique qui convertit directement l'énergie solaire en énergie électrique, c'est l'effet photovoltaïque. Les facteurs clés de cet effet sont l'intensité du rayonnement, la distribution spectrale du rayonnement, le coefficient d'absorption du matériau et le circuit externe. Une variété de matériaux peut potentiellement satisfaire aux exigences de conversion de l'énergie photovoltaïque, mais pour une conversion efficace de l'énergie, des matériaux semi-conducteurs sous la forme d'une jonction p-n sont essentiels [19]. Le Cu₂O, il présente plusieurs caractéristiques intéressantes pour les applications photovoltaïques : un bon coefficient d'absorption, une bonne mobilité des porteurs de charge et une longueur de diffusion des porteurs minoritaires de quelques micromètres [31]. Pour ces raisons, le Cu₂O est devenu parmi les matériaux les plus prometteurs pour la réalisation de cellules solaires à faible coût [19].

Actuellement, la plupart des cellules solaires sont réalisées à partir de Silicium. Dans une cellule photovoltaïque, une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchissante ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante Cu₂O et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant (Figure I. 2a).

La conversion photovoltaïque nécessite l'utilisation d'une couche photoconductrice, dite couche absorbante comme Cu₂O, qui transforme le rayonnement lumineux en paires électrons trous. Par la suite, ces porteurs créés sont collectés en réalisant une jonction à la surface de cette couche absorbante. Cette jonction peut être soit une hétérojonction (Figure I. 2a) [32], c'est-à-dire une jonction avec deux semi-conducteurs différents, soit une homojonction (Figure I. 2b) [32].

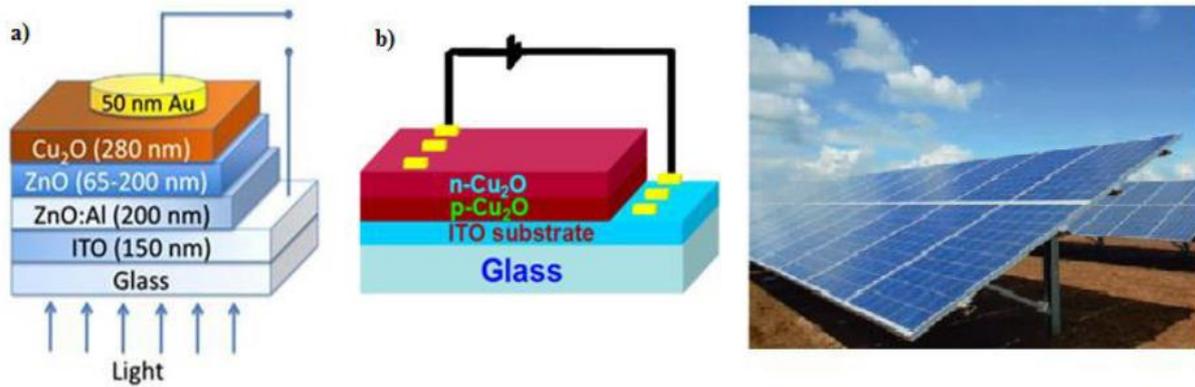


Figure 1.2. Schéma de la structure d'une cellule solaire : a) Heterojonction et b) Homojonction.

I.5.2. Capteur à gaz

Les capteurs de gaz sont des dispositifs composés d'un élément sensible, susceptible de pouvoir réagir avec certains gaz présents dans l'atmosphère environnante. Cette réaction peut s'accompagner d'une modification des propriétés physico chimiques de la couche sensible, qui par un procédé de transduction, génère un signal électrique, optique, mécanique ou thermique. Dans le domaine de la détection gazeuse, les matériaux à base d'oxydes métalliques semi-conducteurs sont les plus utilisés car l'adsorption d'un gaz à la surface de ces oxydes provoque des variations de propriétés électriques [33].

L'oxyde de cuivre (Cu_2O) est un semi-conducteur de type-p. Il est utilisé dans la technologie des capteurs de gaz pour détecter divers types de molécules. Le Cu_2O offre la possibilité de développer les capteurs de gaz à base d'un semi-conducteur à haute sensibilité. Les propriétés de capture de Cu_2O peuvent être optimisées en diminuant sa taille jusqu'à l'échelle nanométrique et en ajoutant des dopants appropriés [34]. Les particules catalytiques comme le Pd, Pt et Ag [35] attachés à la surface du Cu_2O augmentent sa sensibilité à cause des effets induits.

I.5.3. Capteur biologique

Le Cu_2O possède des propriétés intéressantes pour des applications technologiques telles que l'absorption de surface. En effet la conductivité électrique de ce matériau varie en fonction de la nature et de la quantité des espèces chimiques absorbées par sa surface d'où son application autant que capteur biologique.

Le Cu_2O a été utilisé comme électrodes dans les biocapteurs électrochimiques, comme les capteurs de Glucose, la plus part de ces capteurs nécessite l'utilisation de l'enzyme oxydase de glucose [36].

I.5.4. Batteries-Li

L'utilisation de Cu_2O comme une électrode dans les batteries à base d'ion lithium (LIB) a aussi attiré un grand intérêt scientifique. Ce matériau possède plusieurs avantages en particulier sa grande capacité théorique ($> 350 \text{ mA h g}^{-1}$ pour le Cu_2O) et son coût bas [37]. Récemment, plusieurs travaux ont démontré que les LIBs ont une grande capacité réversible et une stabilité de cyclage en synthétisant des nano-composites de Cu_2O /graphène [37-38]. Xu et al, Ont reporté une excellente capacité réversible de 1100 mA.h.g^{-1} avec une grande stabilité de cyclage en incorporant des nanoparticules de Cu_2O ($\sim 200 \text{ nm}$) dans des feuilles du graphène. Ces dernières servent autant d'un réseau de conduction pour un transfert rapide des électrons durant le processus d'insertion/extraction de Li^+ [38].

I.6. Propriétés de l'oxyde cuivrique (CuO)

I.6.1. Propriétés structurales

L'oxyde cuivrique CuO est désigné sous le nom de ténorite, il présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace $C2/c$, la maille monoclinique contient quatre molécules CuO , ses constantes de réseau sont : $a = 0,47 \text{ nm}$, $b = 0,34 \text{ nm}$, $c = 0,51 \text{ nm}$ et $\beta = 99,54^\circ$. Chaque atome de cuivre (ou bien d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (ou bien 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) [11].

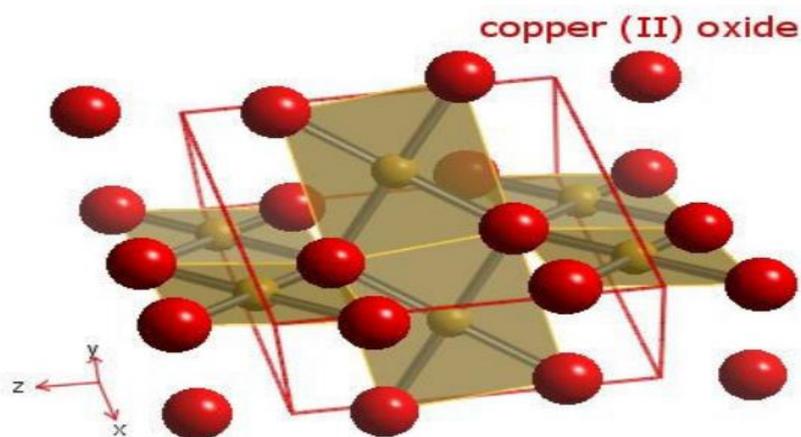


Figure I.3. Schéma montrant la Structure cristalline du CuO [39].

I.6.2. Propriétés physiques

L'oxyde cuivrique est un solide noir avec une densité de $6,4 \text{ g/cm}^3$. Il dispose également d'un point de fusion élevé (1330°C) et est insoluble dans l'eau de même que l'oxyde cuivreux, il constitue un semi-conducteur de type p. Contrairement à l'oxyde cuivreux, il dispose d'une large bande d'énergie (1,4 eV à 1,9 eV) [2,40]. Nombreuses méthodes peuvent être utilisées pour préparer l'oxyde cuivrique tel que l'oxydation thermique, frittage, précipitations, pulvérisation et déposition électrochimique [2,41]. D'autres propriétés physiques du matériau sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau I.3. Propriétés physiques de CuO [12].

Densité	6.4 g/cm^3
Masse moléculaire	79.55 g/mol
Constantes de réseau à température ambiante	$a = 4.69 \text{ \AA}, b = 3.42 \text{ \AA}, c = 5.13 \text{ \AA}, \beta = 99.54^\circ$
point de fusion	1134°C
permittivité relative	12.0
Masse de la bande de conduction	0.16-0.46 me
Masse de la bande de Valence	0.54-3.7 me
longueur de la liaison Cu-O	1.95 \AA
longueur de la liaison O-O	2.62 \AA
longueur de la liaison Cu-Cu	2.90 \AA
Énergie de bande interdite à température ambiante (E_g)	1.2 eV

I.6.3. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des oxydes métalliques sont généralement associées à des défauts dans le réseau cristallin. Un semi-conducteur parfait exempt d'impuretés ou de défauts se caractérise par sa structure de bandes. La bande de valence correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons et la bande de conduction est définie comme le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités. La largeur de la bande interdite (gap) représente l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour qu'il passe de la bande de valence à la bande de conduction [11].

I.6.4. Propriétés optiques

Les couches minces de CuO ont une transparence entre 0 et 80% dans la région visible et un indice de réfraction varie dans la plage de 1.5 à 3.5 [42]. Les défauts ponctuels natifs sont intrinsèques aux semi-conducteurs, ils jouent un rôle important dans les propriétés électroniques des semi-conducteurs.

Les propriétés optiques du CuO varient en fonction de divers facteurs tels que: la taille des grains, la température du substrat, l'épaisseur, la concentration de dopage, la déformation, les paramètres structuraux, les défauts et les troubles, ainsi que les techniques et les conditions de dépôt [11].

I.7. Applications du CuO**I.7.1. Cellule photovoltaïque**

Les cellules solaires sont des systèmes constitués de matériaux semi-conducteurs qui possèdent la faculté de transformer l'énergie solaire en énergie électrique. Cette transformation est due à l'effet photovoltaïque du matériau utilisé qui permet de capter l'énergie des photons reçus pour libérer des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction [43].

En tant que le CuO, est un semi-conducteur de type p dont l'énergie dans la bande interdite se situe dans la plage de 1,2–2,1 eV [44], il est largement étudiés pour les applications photovoltaïques en raison de son faible coût, absorbance solaire élevée, faible émittance thermique, non toxicité et de simple procédé de fabrication. De plus, le CuO est un très prometteur solaire photovoltaïque en raison de son excellente stabilité, de ses bonnes propriétés électriques et la concentration de porteurs élevée en CuO [45].

K. Fujimoto et al [46], ont fabriqué une cellule solaire à hétérojonction p-CuO / n-ZnO (Figure I.4): en utilisant un procédé d'électrodéposition, ils ont trouvé une efficacité solaire de conversion égale à 0.25 %. Ils ont démontré que la couche de CuO améliore l'efficacité des cellules solaires.

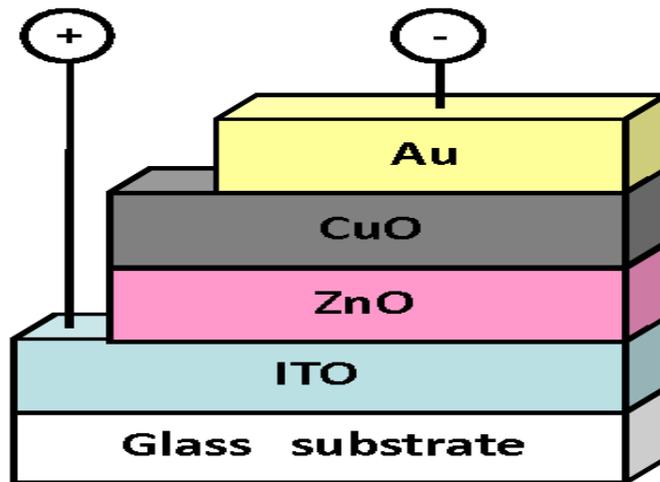


Figure I.4. Schéma de la structure d'une cellule solaire à hétérojonction (ZnO/CuO).

I.7.2. Capteur à gaz

Un capteur de gaz est un dispositif qui traduit un changement de concentration d'un gaz à détecter en une variation de signal électrique (résistance, fréquence, impédance, ...) [49]. Le capteur de gaz permet de transformer un phénomène physique ou chimique à un signal électrique mesurable afin de savoir quelques informations sur la nature des gaz détectés et éventuellement leurs concentrations [47].

Parmi les oxydes métalliques utilisés on trouve celles de type P comme le CuO, la conduction se fait par des échanges des trous et la conductivité augmente avec l'augmentation de la pression d'oxygène [47].

Le principe de détection de gaz pour les capteurs à base de MOX s'explique par un échange des électrons ou des trous entre la molécule de gaz et le matériau lorsque la molécule gazeuse se lie à la surface du matériau [48]. Cet échange modifie le nombre des électrons/trous ce qui change la conductivité mesurable du matériau de la couche sensible [50]. Le fonctionnement de cette couche est lié à la variation de la conductivité due au dopage par adsorption de différents gaz [48]. La détection de gaz se traduit par une diminution de la conductance et vice versa si la couche sensible est un oxyde métallique type P.

I.7.3. Capteur biologique

Un capteur biologique permet la traduction directe de la concentration d'une espèce biologique en signal électrique [34].

L'oxyde cuivrique (CuO) possède des propriétés pour des applications technologiques telles que l'absorption de surface, Sa stabilité structurale fait de lui un meilleur soutien des catalyseurs ou alors un catalyseur important, a utilisé comme électrodes dans les biocapteurs électrochimiques.

I.7.4. Batteries-Li

Parmi ces matériaux de conversion on trouve l'oxyde de cuivre CuO, ce dernier possède une capacité volumique supérieure à ($100 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$), qui est à égale ($Q_{\text{theo}}(\text{CuO}) = 426 \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) et un potentiel de réduction voisin de 1,4V vs Li^+/Li . Le CuO peut être employé tant qu'électrode positive au sein d'une micro batterie au Lithium et peut être envisagé pour une utilisation tant qu'électrode négative dans une micro batterie Li-ion [11].

I.8. Techniques de déposition des couches minces des oxydes métalliques

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt (Figure I.5).

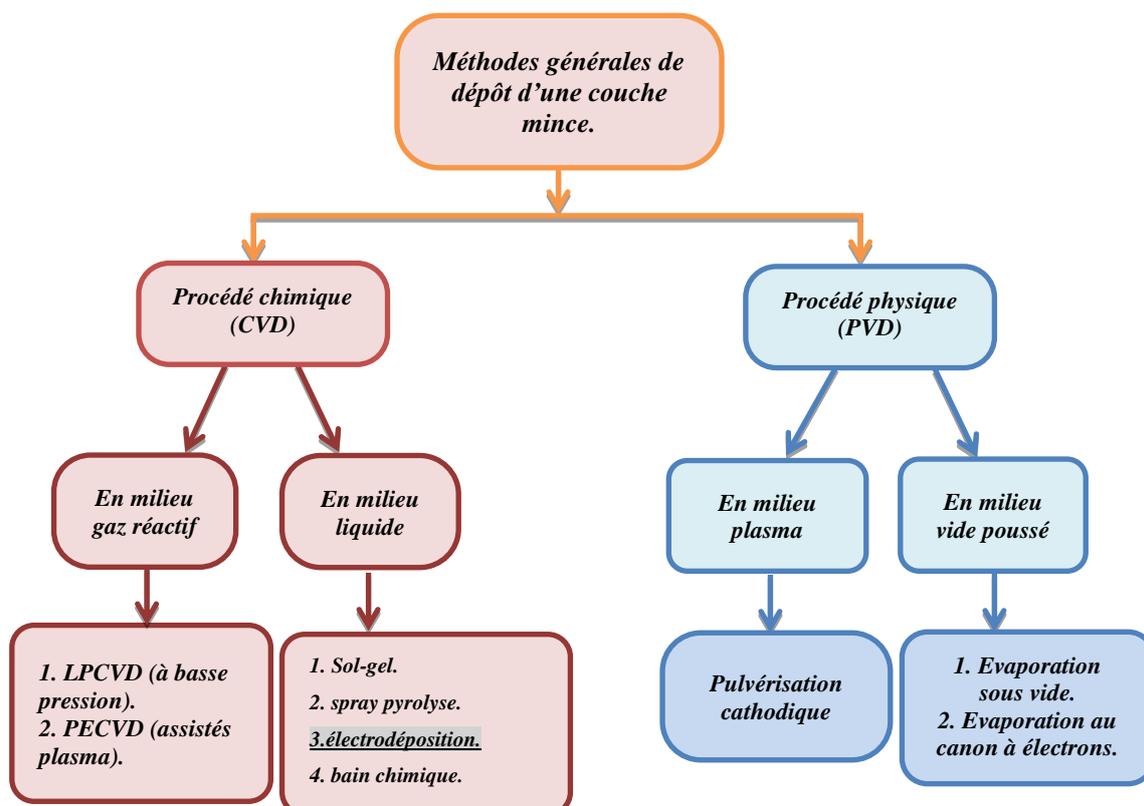


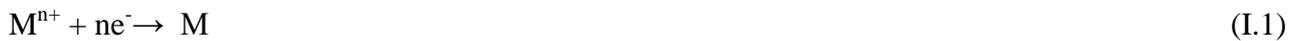
Figure I.5. Schéma montrant les différentes méthodes de dépôt d'une couche mince.

I.9. Généralité sur l'électrodéposition (déposition électrochimique)

L'électrodéposition est une méthode électrochimique de formation de films aussi bien métalliques que sous forme d'oxydes [51]. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour beaucoup de types d'applications [52].

I.9.1. Principes fondamentaux de l'électrodéposition

La déposition d'un métal sur une surface solide S par électrodéposition est un processus électrochimique qui fait selon un certain nombre d'étapes élémentaires de cristallisation électrolytique conduisant à la réduction des espèces dissoutes, M^{n+} , en atomes métalliques, M, et à l'incorporation de ces atomes dans le réseau cristallin du substrat, ceci se traduit par la réaction globale suivante :



L'équilibre électrochimique de cette réaction est défini par un potentiel équilibre $E_{\text{équilibre}}$ donné par la relation de Nernst [53]:

$$E_{\text{équilibre}} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{M^{n+}}}{a_M} \right) \quad (I.2)$$

Avec :

E_0 est le potentiel standard de la réaction dans les conditions standards de pression et de température ($T = 25^{\circ}\text{C}$ et $P = 1$ atmosphère).

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

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

F est la constante de Faraday ($96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$).

T est la température absolue (K).

R est la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Le métal s'oxyde lorsqu'il est porté à un potentiel supérieur à $E_{\text{équilibre}}$ et inversement une réaction de réduction se produit lorsqu'il est porté à un potentiel inférieur à $E_{\text{équilibre}}$.

I.9.2. Mécanismes d'électrodéposition

L'électrodéposition d'un métal est un phénomène complexe composé d'une succession d'étapes élémentaires en série [54]. C'est ce que montre la figure I.6.

1) Le transfert de masse: le transport de matière se fait à travers l'électrolyte vers la double couche de l'électrode, sous l'action associée de trois effets:

- La migration: Déplacement des espèces sous l'influence d'un champ électrique.
- La diffusion: Déplacement des espèces sous l'influence d'un gradient de concentration.
- La convection: Transport hydrodynamique ou par agitation mécanique.

2) Le transfert de charge: le transfert de charge se fait à partir de la double couche électrique vers la surface de l'électrode. Il peut se décomposer en plusieurs étapes :

- Adsorption de l'ion solvaté sur la surface de l'électrode.
- Désolvatation de l'ion, c'est-à-dire perte de la gaine de solvation.
- Diffusion et fixation de l'ion adsorbé (ad-ion) sur un défaut de site de la surface de l'électrode.

3) La cristallisation : Le processus de cristallisation se produit sur la surface de l'électrode en trois étapes :

- Incorporation des ions adsorbés dans le réseau métallique.
- La formation de cristaux à partir de germes produits sur la surface (nucléation).
- Le grossissement cristallin de ces germes par addition de nouveaux atomes de métal (Croissance cristalline).

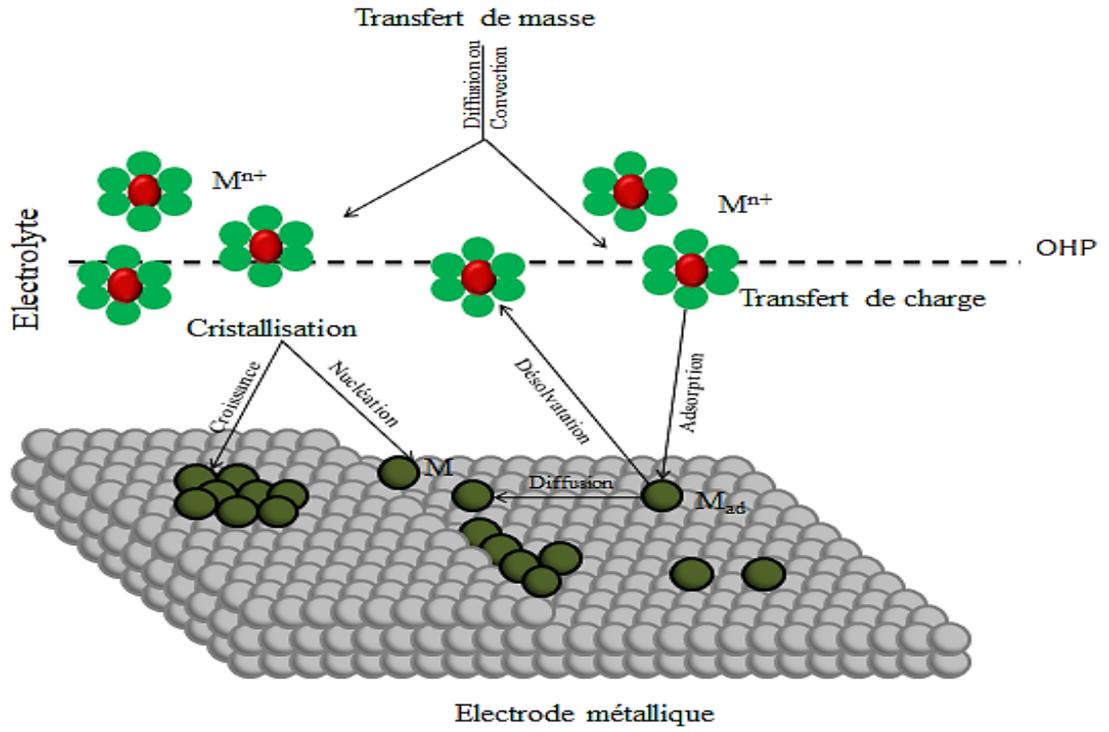


Figure I.6. Schéma du mécanisme de l'électrodéposition.

Références Bibliographiques

- [1] K. Gopalakrishnan, C. Ramesh, V. Ragunathan, M. Thamilselvan, Digest. J. Nanomater. Biostr. 7 (2012) 833-839.
- [2] L. Wang, «préparation et caractérisation des propriétés de films d'oxyde de cuivre électro-déposés », Thèse de Doctorat, Université de Texas Arlington, (2006).
- [3] M.F. Al-Kuhaili, Vacuum. 82 (2008) 623-629.
- [4] W. Liu, G. Chen, G. He, W. Zhang, J. Nanopart. Res. 13 (2011) 2705-2713.
- [5] K. Zhang, C. Rossi1, Ch. Tenailleau, P. Alphonse, J.Y. Chane-Ching, Nanotech.18 (2007) 275607 (8pp).
- [6] R.V. Kumar, Y. Diamant, A. Gedanken, Chem. Mater. 12 (2000) 2301-2305.
- [7] T. Ghodselaia, M.A. Vesaghia, A. Shafiekhanic, A. Baghizadehd, M. Lameii, Appl. Surf. Sci. 255 (2008) 2730-2734.
- [8] B. Li, J. Qu, H. Liu, C. Hu, Chemosphere .68 (2007) 2153-2160.
- [9] O. Akhavan, H. Tohidi, A.Z. Moshfegh, Thin Solid Films. 517 (2009) 6700-6706.
- [10] M. Engin, F. Atay, S. Kose, V. Bilgin and I. Akyuz, J. Elect. Mater. 38 (2009) 787-796.
- [11] K. Ahlem « Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique ».Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri, (2018).
- [12] D. D. Arhin « élaboration et caractérisation des couche mince » Thèse de Doctorat, Université de Trento, Italie, (2006).
- [13] V. Figueiredoa, E. Elangovana, G. Gonçalvesa, P. Barquinhaa, L. Pereiraa, N. Francob, E. Alvesb, R. Martinsa and E. Fortunato, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 3949-3954.
- [14] M. Kaur, K. P. Muthe, S. K. Despande, S. Choudhury, J.B. Singh, N. Verma, S. K. Gupta, J.V. Yakhmi, Journal of Crystal Growth. 289 (2006)670-675.
- [15] L. Zhang, J. Li, Z. Chen, Y. Tang, Y. Yu, Appl. Catal. 299 (2006) 292-297.
- [16] S. Ghosh, D. K. Avasthi, P. Shah, V. Ganesan, A. Gupta, D. Sarangi, R. Bhattacharya W. Assmann. 57 (2000)377-385.
- [17] X.M. Liu and Y.C. Zhou, Appl. Phys. 81 (2005) 685-689.
- [19] I. Y. Bouderbala « 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).
- [20] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 163502.
- [21] M. Heinemann, B. Eifert, C. Heiliger, Phys. Rev. B, 87 (2013) 115111.
- [22] J. A. Resende « Copper-based p-type semiconductingoxides: Frommaterials todevices », Thèse de Doctorat, Université de Liège, Belgique, (2017).

- [23] Y. Wang, P. Miska, D. Pilloud, D. Horwat, F. Mücklich, J. F. Pierson, J. Appl. Phys. 115(2014) 073505.
- [24] L. Bergerot « Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au Photovoltaïque », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, (2015).
- [25] A. Zaabar, « Electrodeposition par voltampérométrie et cémentation des métaux cuivre et zinc en présence d'extrait de la plante d'ortie », Thèse de Doctorat, université de Bejaia, Algérie, (2015).
- [26] I. Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Azizi. State Sciences (2018), doi : 10.1016/j.solidstatesciences.2018.07.015.
- [27] S. Laidoudi, M. R. Khelladi, L. Lamiri, O. Belgherbi, S. Boudour, Ch. Dehchar, R. Boufnik. Applied Physics A, 127 (2021) 160. <https://doi.org/10.1007/s00339-021-04299-x>.
- [28] A. herbadji, I. Y. bouderbala, L. mentar, M. R. khelladi, A. azizi. ApplPhysics A, Vol. 48, No. 8, (2019).<https://doi.org/10.1007/s11664-019-07276-6>.
- [29] O. Messaoudi, S. Elgharbi, A. Bougoffa, M. Mansouri, A. Bardaoui, S. Teka, L. Manai, A. Azhary. Appl Physics A, (2020), <https://doi.org/10.1080/01411594.2020.1837379>.
- [30] M. Berrahal « Élaboration et caractérisation d'un composite oxyde de fer/pyrochlore de formule $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Bi}_{1.5}\text{Sb}_{1.5}\text{CuO}_7$: Application catalytique », Mémoire de Magistère, Université Mohamed Boudiaf des Sciences et de la Technologie-Oran, (2017).
- [31] A. S. Zoolfakar, A. Rani, A. J. Morfa, S. Balendhran, A. P. O. Mullane, K. K. J. Mater. Chem. 40 (2012) 21767-21775.
- [32] S. Jeong, S. H. Song, K. Nagaich, S. A. Campbell, E. S. Aydil, Thin Solid Films, 519 (2011) 6613.
- [33] F. O. Hassani « couches minces d'oxydes spinelles et de nano-composites spinelles-CuO a propriétés semi-conductrices destinées à la réalisation de capteurs de gaz », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III – Paul Sabatier, (2009).
- [34] R. Lalauze «Capteurs chimiques, biocapteurs et biopuces », 14, rue de provigny 94236 Cachan cedex, ISBN 978-2-7462-3832-9, (2012).
- [35] H. Kim, C. Jin, S. Park, S. Kim and C. Lee, Sens. Actuators, B, 161 (2012) 594-599.
- [36] V. K. Vardhaman, M. B. Bhalachandra, J. Electrochem Soc, 163(6) (2016) B248-B251.
- [37] B. Wang, X.L. Wu, C-Y. Shu, Y.G. Guo, C-R. Wang, J. Mater. Chem. 20 (2010) 10661-10664.
- [38] C. Xu, X. Wang, L. Yang, Y. Wu, J. Solid State Chem. 182 (2009) 2486-2490.
- [39] A. Altaweel « Synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique », Thèse de Docteur, Université de lorraine, (2014).

- [40] K. Woo, D. Kim, J. Sub Kim, S. Lim and J. Moon, *Langmuir*, 251 (2009) 429-4337.
- [41] F. Bayansal, S. Kahraman, G. Çankaya, H.A. Çetinkara, H. S. Güder, H. M. Çakmak, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 2094-2098.
- [42] M. Yang, J. He, X. Hu, C. Yan, Z. Cheng, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 6088-6182.
- [43] G. Altamura « Développement de cellules solaires à base de films minces CZTSSe », Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, France, (2014).
- [44] A. Ogwu, T. Darma, E. Bouquerel, *J. Achiev. Mater. Manufact. Eng.* 24 (2007) 172-179.
- [45] M. Vaseem, A. Umar, S.H. Kim, Y.B Hahn, *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 5729-5734.
- [46] K. Fujimoto, T. Oku, T. Akiyama, A. Suzuki. *Conference Series*, 433 (2013) 522-8533.
- [47] D. Sabbouri « Caractérisation de micro-capteurs de gaz innovants pour l'analyse de la qualité d'air intérieur ». Stage de fin d'étude: Master II, LAAS-CNRS Toulouse (2016).
- [48] C. Tropis, « Analyse et Optimisation des performances d'un capteur de gaz à base de SnO₂ ». Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse III D. Chauhan, V. Satsangi, S. (2010).
- [49] I. E. Younsi, « Elaboration et caractérisation de nouvelles couches sensibles pour la réalisation de capteurs de CO₂ » Thèse de Doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, (2015).
- [50] S. Bouhadjar, M. Zabat, « Synthèse par bain chimique de couches minces de sulfures métalliques; application à la photo dégradation de l'orange II », Diplôme de Magistère, Université Larbi ben M'hidi Oum el Bouaghi, (2020).
- [51] G. Yogeewaran, C. R. Chenthamarakshan, A. Seshadri, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, *Thin Solid Films*, 515 (2006) 2464-2470.
- [52] F. Hamadach, « Réalisation des nanocomposites de fer, de cobalt et de leur alliages à matrice Silicium : Elaboration par voie électrochimique et analyse physico-chimique », Thèse de Doctorat, USTHB, Alger, (2005).
- [53] C. H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, *Electrochemistry*, Wiley VCH, New York, p. 192 (1998).
- [54] N. Kanani, *Electroplating, Basic Principles, Processes and Practise*, Elsevier (2004) 353.

Chapitre II:

Méthode d'élaboration et techniques de caractérisations

Ce chapitre comporte trois grandes parties structurées comme suit :

- ✓ La première partie de ce chapitre passe en revue la méthode expérimentale de la déposition électrochimique des couches minces de Cu_2O et les différentes conditions d'élaboration utilisées dans ce travail.
- ✓ La deuxième partie est consacrée à une brève explication des différentes techniques d'élaboration électrochimique.
- ✓ Dans la troisième partie on décrit les différentes Techniques de caractérisations.

II.1. Méthode expérimentale

II.1.1. Dispositif expérimental utilisé

Le montage expérimental que nous avons utilisé (Figure II.1) est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes connectée à un Potentiostat/ Galvanostat de type **Votalab PGZ 301**, piloté par un ordinateur qui enregistre les données. Le bain thermostat a été utilisé pour maintenir la température à 60 °C.

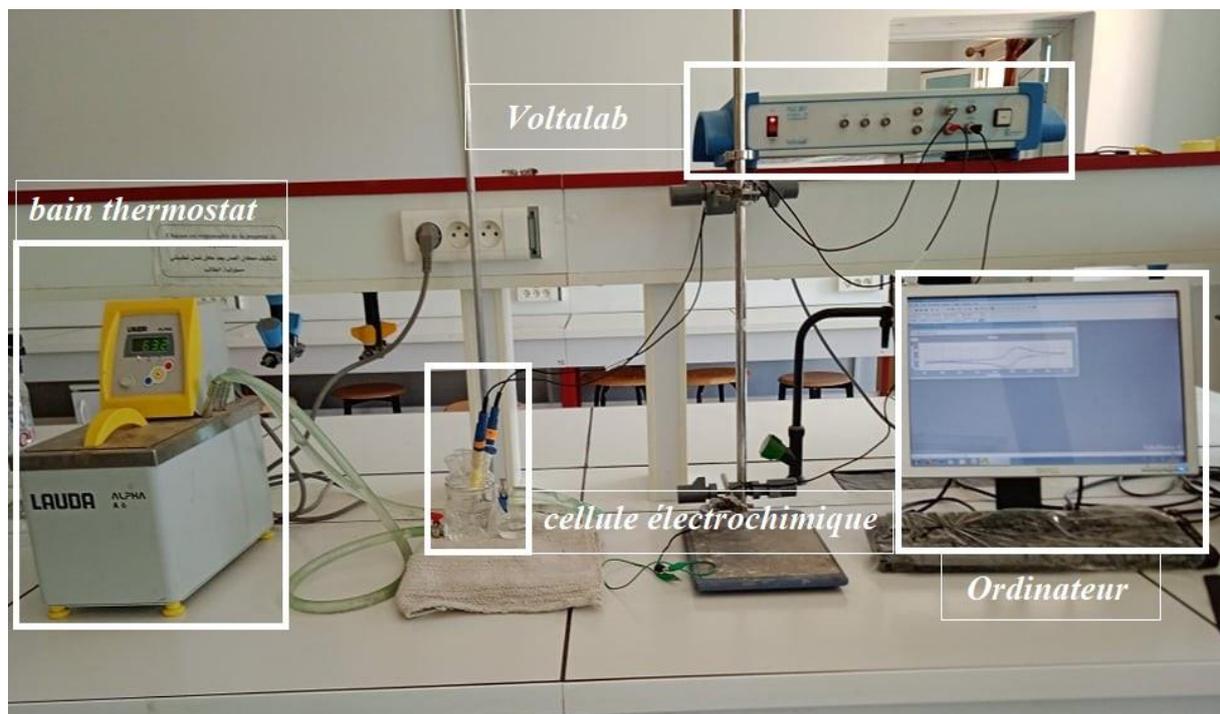


Figure II.1. Montage expérimental utilisé

II.1.2. Cellule électrochimique

Dans ce travail ont réalisée l'électrodéposition de l'oxyde de cuivre (Cu_2O) dans une cellule en verre à double parois entre les quelles, est maintenue une circulation d'eau thermostatée.

La cellule contient une solution dite électrolyte et trois électrodes : l'électrode de travail (ET), l'électrode de référence (ER) et l'électrode auxiliaire ou la contre électrode (CE)

(Figure II.2).

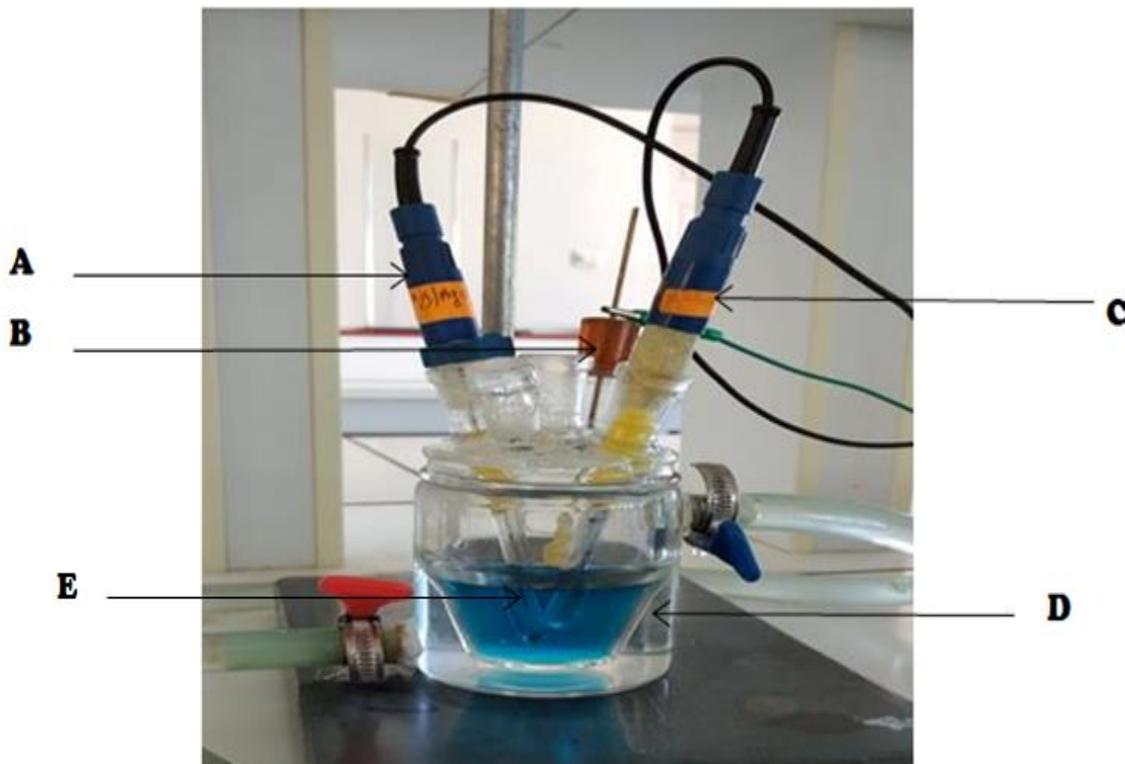


Figure II.2. Cellule électrochimique à trois électrodes (A: électrode de référence, B: électrode de travail, C: contre électrode, D: cellule à double parois, E : électrolyte).

II.1.2.1. Les électrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivant :

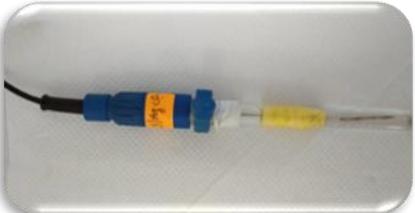
 <p><i>contre électrode (Anode)</i></p>	<p>(électrode auxiliaire) est une lame de platine (Pt). Son rôle est d'assurer le passage du courant dans la cellule électrochimique.</p>
 <p><i>électrode référence (Ag/AgCl)</i></p>	<p>Cette électrode est constituée par un fil d'argent enrobé d'une couche de chlorure d'argent (AgCl, solide peu soluble dans l'eau) immergé dans une solution aqueuse de chlorure de potassium. On fixe en général une concentration élevée de chlorure de potassium (de 1 à 3 mol. L⁻¹) mais inférieure à la valeur dans une solution saturée en KCl [1].</p>
 <p><i>électrode de travail (cathode)</i></p>	<p>C'est un substrat d'une couche semi-conductrice d'étain dopé par l'indium (ITO) (oxyde d'étain en indium). Notre électrode de travail, a subi un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Avant chaque mesure, le substrat ITO est dégraissé pendant quelques minutes (2 ou 3min) dans l'acétone puis l'éthanol, enfin il est bien rincé par de l'eau distillée.</p>

Tableau II.1. Types des trois électrodes utilisées.

II.1.3. Préparation (nettoyage) des substrats

La qualité du dépôt est liée aux caractéristiques de la surface des substrats, donc les substrats doivent être bien nettoyés.

Les étapes utilisées pour le nettoyage des substrats:

- ✓ Nettoyage dans un bain d'acétone soumis à des ultrasons pendant 10 min.
- ✓ Un rinçage dans l'eau distillée pendant 10 min.
- ✓ Un nettoyage dans l'éthanol pendant 10 min.
- ✓ Un rinçage dans l'eau distillée pendant 10 min.
- ✓ Essuyage de substrat avec du papier spécial.
- ✓ Séchage des substrats à l'air.

II.1.4. Bain d'électrodéposition

Dans notre travail nous avons utilisé différents produits chimiques pour la préparation de solution (Figure II.3) :



Figure II.3. Produits chimiques utilisés pour la préparation de solution

L'électrodéposition de Cu_2O a été réalisée dans une cellule électrochimique d'une capacité de 75 ml en bain sulfate. Le bain et les conditions expérimentales utilisés pour Les dépôts de Cu_2O sont décrits dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.2. Composition de bain électrolytique et conditions expérimentales.

Composition du bain	[$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]	0.05 (M)
	[$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$]	0.1 (M)
	[NaOH]	4 (M)
Conditions expérimentales	Température	60 °C
	pH	12
	cathode	ITO
	Anode	Pt

II.2. Techniques d'élaboration électrochimique

En ce qui suit, on va présenter les différentes techniques électrochimiques utilisées dans ce travail.

II.2.1. Voltamétrie cyclique (VC)

La voltamétrie est une technique d'électro analyse basée sur la mesure du flux de courant résultant des phénomènes électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. La voltamétrie cyclique repose sur un balayage linéaire aller-retour du potentiel, permettant la mesure des courbes $i = f(E)$ pour l'oxydation et la réduction du composé (Figure II.4) [2].

On mesure alors le courant qui traverse le système en fonction du potentiel, ce qui permet d'identifier les réactions électrochimiques se produisant à l'interface d'électrode.

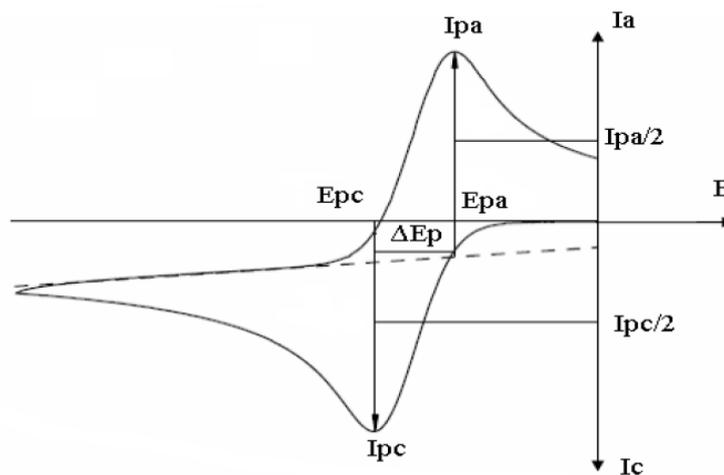


Figure II.4. Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltampérogramme sont données sur la (Figure II-4).

Avec :

- ✓ I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.
- ✓ E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique.

- ✓ $E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.
- ✓ ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc} .

II.2.2. Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui consiste à appliquer un potentiel choisi à partir de la voltamétrie cyclique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et de tracer la variation de la densité du courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode en fonction du temps[3]. Le tracé de la courbe chronoampérométrique appelée aussi transitoire courant-temps est caractérisé par trois étapes essentielles (Figure II.5) :

- ✓ étape 1 (Germination ou nucléation) : Correspond à la formation des premiers germes sur la surface de l'électrode de travail.
- ✓ étape 2 (Croissance) : Correspond à la croissance de ces germes.
- ✓ étape 3 (Diffusion) : Correspond au fait que la diffusion des ions devient l'étape limitante pour la croissance du film déposé.

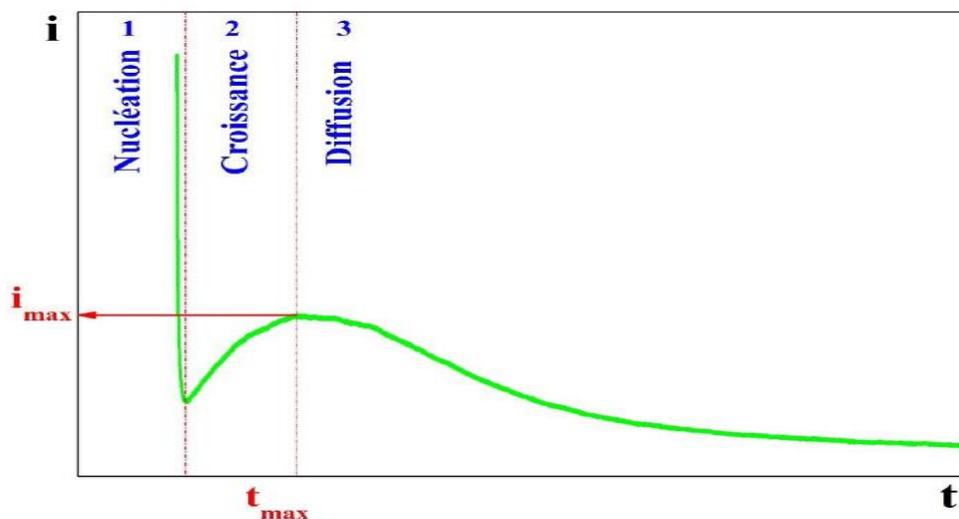


Figure II.5. Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle [6].

II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique, permet d'étudier un système électrochimique et d'obtenir des informations ayant trait à la cinétique des phénomènes électrochimiques. Les propriétés physiques et chimiques du système électrochimique peuvent être mises en corrélation avec un ou plusieurs éléments (résistances, capacités et

inductances) d'un circuit électrique équivalent, afin de vérifier un mécanisme électrochimique. D'un point de vue plus spécifique, l'impédance électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif, en fonction de sa fréquence. Etant donné que selon la loi d'Ohm, l'impédance (Z) s'exprime en Ohm (Ω). La résistance et l'impédance traduisent une résistance du système au passage du flux d'électrons (courant). En courant alternatif, cette résistance s'appelle impédance et peut être décomposée en plusieurs facteurs. Compte-tenu du cas de la cellule électrochimique, on pourrait alors en déduire que la cinétique de transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode, constituent de minimes phénomènes résistifs dont dépend l'impédance totale du système. Le modèle de Randles [4,5], permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface s'appliquant particulièrement aux phénomènes physico-chimiques, tels l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.

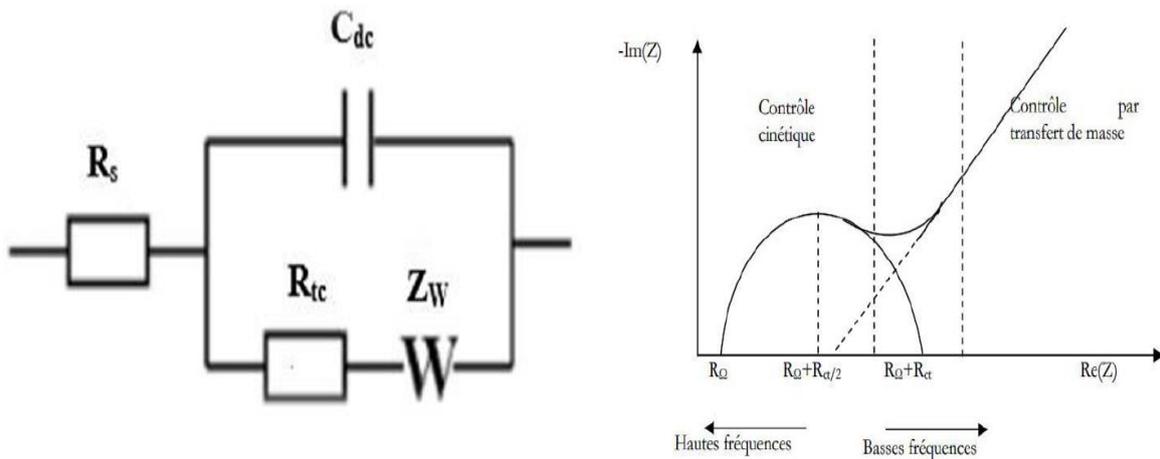


Figure II.6. Circuit électrique équivalent et diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.

L'équation de l'impédance électrochimique $Z(\omega)$:

$$Z(\omega) = R_e + 1/[(1/R_t) j Cdc] \tag{II.1}$$

$Z(\omega)$: L'impédance électrochimique.

R_e : Résistance de l'électrolyte.

R_t : Résistance de transfert de charge.

Cdc : Capacité de la double couche.

II.3. Techniques de caractérisations

Afin de caractériser nos échantillons, nous avons utilisé les techniques expérimentales suivantes:

II.3.1. Mesures de photocourant (pc)

Cette technique permet de connaître le type du semi-conducteur ainsi que sa photo-activité. Elle ne peut être effectuée qu'à l'aide d'un système contenant une source lumineuse, un cumulateur d'éclairage (hacheur de lumière manuel avec certains intervalles de temps), une cellule à trois électrodes, et un Potentiostat/Galvanostat (pour contrôler le potentiel appliqué et la vitesse de balayage) comme le montre la figure II.7.

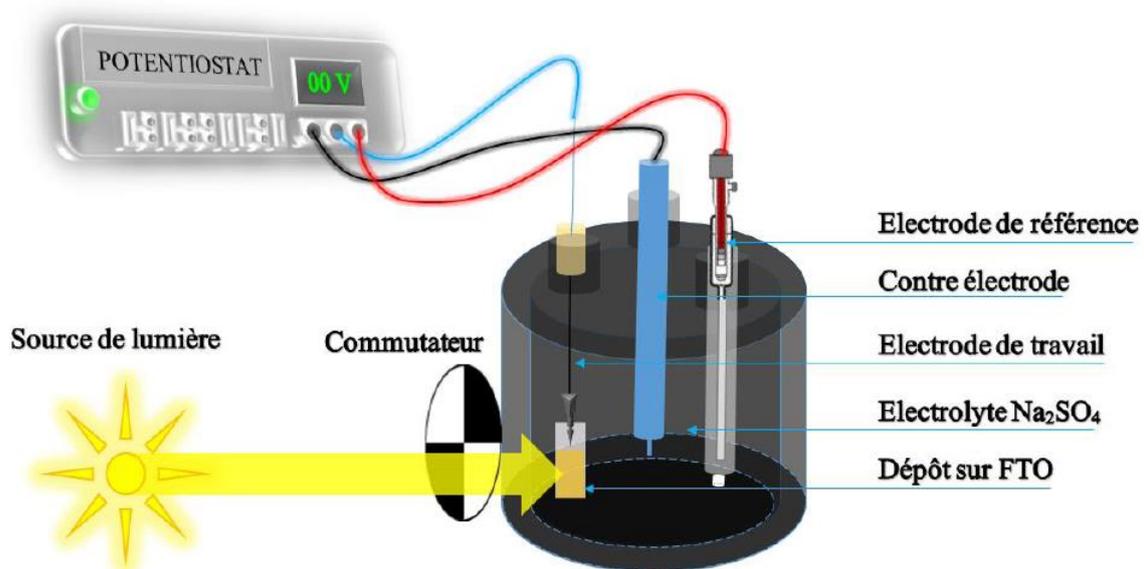


Figure II.7. Principe du système de mesure de photo-courant [6].

Une zone de déplétion est formée à la surface de l'électrode lors du contact de la couche semi-conductrice avec l'électrolyte. Comme il y a peu de transports disponibles, le courant est très faible. Lorsque l'électrode est éclairée, des paires électron-trou sont générées et séparées dans la zone de charge d'espace, ce qui génèrera un photo-courant. Son amplitude dépend des propriétés, des conditions de déposition : potentiel appliqué, et composition de l'électrolyte.

Dans un semi-conducteur de type-n à circuit ouvert, le niveau de Fermi est généralement plus élevé que le potentiel d'oxydo-réduction de l'électrolyte (Figure II.8.a), les électrons seront transférés du semi-conducteur vers l'électrolyte. Par conséquent, une zone de

déplétion positive est formée à la surface du semi-conducteur (Figure II.8.b). Lorsque l'interface est éclairée avec une lumière d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite, les photons seront absorbés et des paires électrons-trous seront créées. Ces paires formées au-delà de la zone de déplétion se recombinent rapidement avec un dégagement de chaleur. Cependant, des paires électron-trou formées dans la zone de déplétion seront séparées. Les trous se déplacent vers l'électrolyte et les électrons vers le semi-conducteur (Figure II.8.c). Par conséquent, le semi-conducteur de type-n va générer un photo-courant anodique.

Le comportement du semi-conducteur de type-p est différent du semi-conducteur de type-n, la zone de déplétion est chargée négativement, de sorte que sous éclairage, les trous se déplacent vers le semi-conducteur et les électrons vers l'électrolyte, ce qui génèrera un photo-courant cathodique (Figure II.8.d. f) [7].

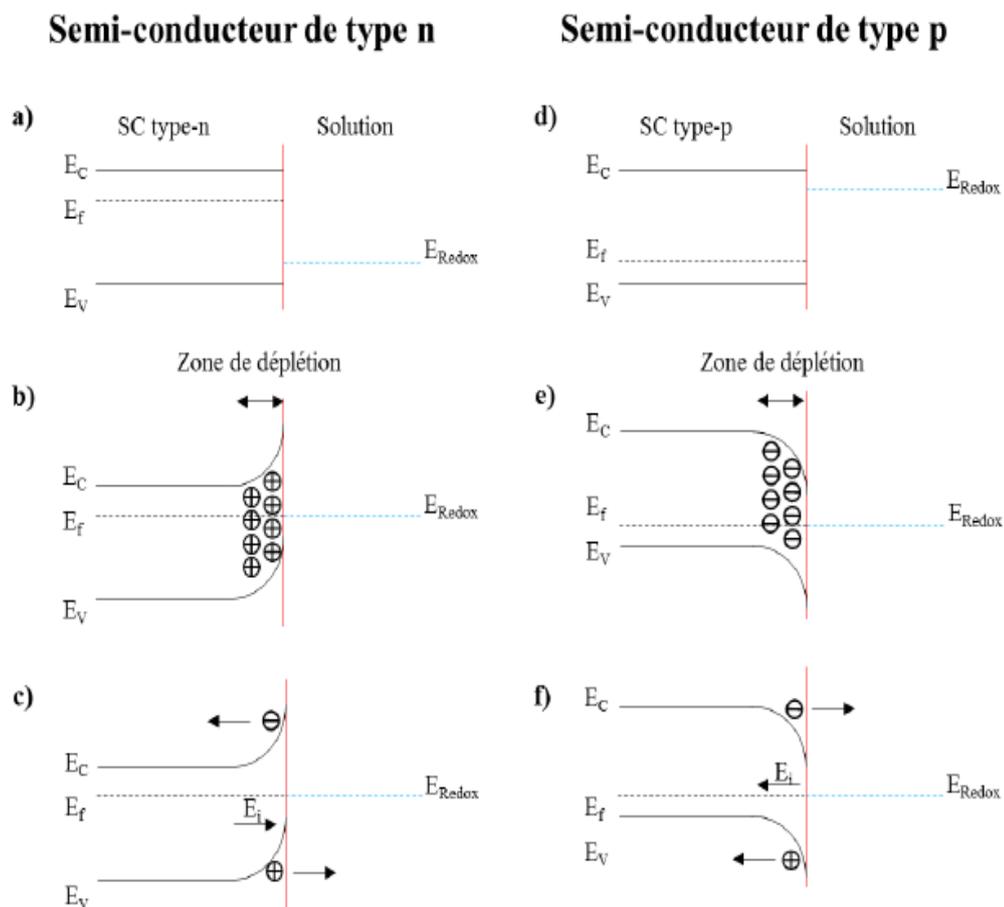


Figure II.8. Interface semi-conducteur/électrolyte (type-n à gauche et type-p à droite). Type n : (a) avant contact, (b) après contact, et (c) Sous éclairage Type p : (d) avant contact, (e) après contact et (f) Sous éclairage [7].

II.3.2. Les mesures de Mott-Schottky (M-S)

En mesurant la capacitance ($1/C^2$) d'un semi-conducteur (SC) en fonction du potentiel (Figure II.9), nous pouvons connaître le type du semi-conducteur, la densité des porteurs de charge ainsi que le potentiel de la bande plate (potentiel pour lequel il n'y a pas de flexion de bande à la surface du semi-conducteur), en utilisant l'équation de Mott-Schottky suivante [8]:

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

Où (+) pour un p-SC et (-) pour un n-SC, 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 (cm^{-3}), ϵ est la constante diélectrique du Cu_2O [7-6], 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 la bande plate et A est la surface de la couche.

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

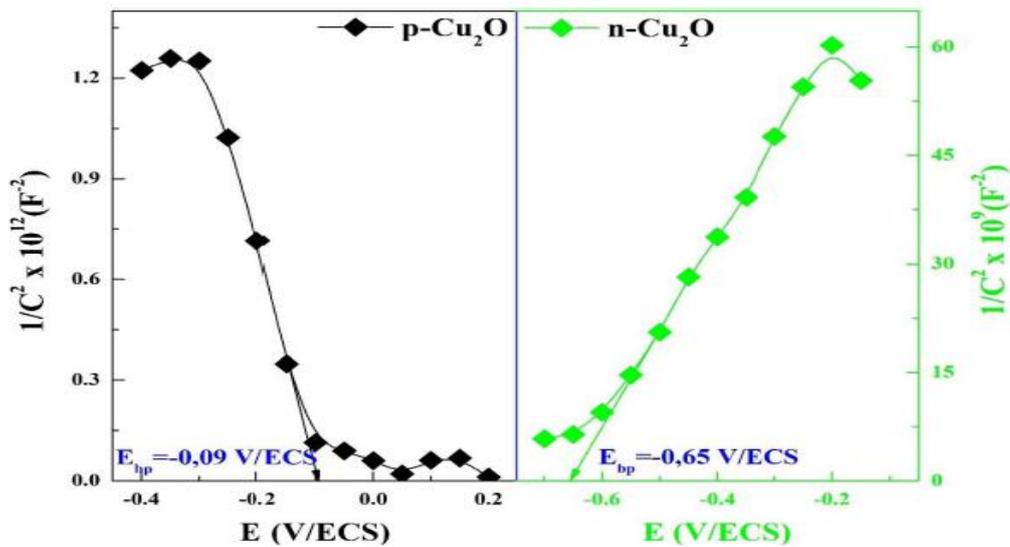


Figure II.9. Courbes de Mott-Schottky des couches minces p-Cu₂O et n-Cu₂O obtenus par électrodéposition [7].

II.3.3. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique permettant d'étudier la topographie de surface, et permet de calculer la rugosité de dépôt. Il s'agit d'une technique qui consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un levier muni d'une pointe qui se déplace à l'aide d'un tube piézo-électrique en se basant sur les interactions (répulsives ou attractives) entre les atomes de la pointe et ceux de la surface de l'échantillon. Un rayon laser envoyé sur l'extrémité du levier est réfléchi vers une photodiode qui détecte la variation de flexion du levier. La position verticale de l'échantillon est changée de façon à ce que les forces restent constantes pendant la mesure. La topographie de l'échantillon peut ainsi être déterminée [9, 10].

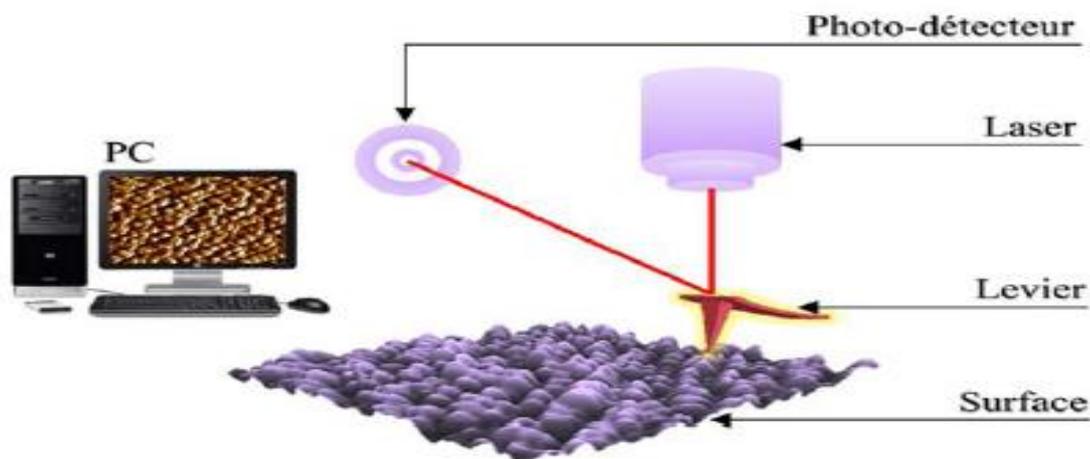


Figure. II.10. Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).

Il existe trois modes d'utilisation [9, 10] :

- **Mode contact** : La pointe effectue un balayage en (x, y) au contact de l'échantillon. La force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position en z de la pointe pour tenir compte de la rugosité. Enfin, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie et donner une image de la surface de l'échantillon.

- **Mode contact intermittent (tapping)** : Le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée et à une amplitude fixe. L'échantillon exerce une force d'attraction de courte portée sur la pointe. L'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue constante par déplacement de la hauteur z de l'échantillon. L'analyse de l'amplitude d'oscillation du levier permet de remonter à la topographie de la surface de l'échantillon.

- **Mode non-contact** : Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon en utilisant aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.

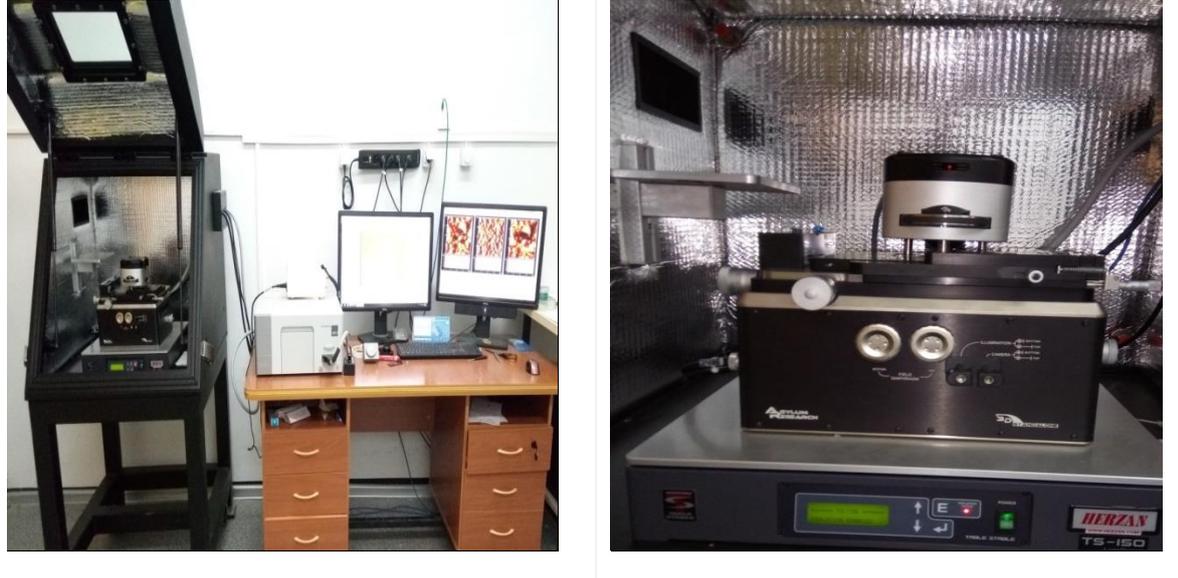


Figure. II.11. Images photographiques de dispositifs utilisés par AFM.

II.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive des rayons X (EDX)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante, qui permet l'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon, sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface [11].



Figure. II.12. Images photographiques de dispositifs utilisés par MEB.

Le principe balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Le microscope à balayage utilise un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'électrode. Le MEB utilise un filament en tungstène, composé d'une colonne à électrons, d'un circuit à vide et de la partie électronique. L'ensemble est commandé par un micro-ordinateur. Le canon installé toute en haut de la colonne, produit un faisceau d'électron qui est focalisé en une fine sonde, de moins de 5nm, sur l'échantillon avec un balayage. Les électrons émis par l'échantillon sont collectés par n détecteur et convertis en un signal qui est amplifié. La résolution permet de réaliser des grossissements de l'ordre de 200 000fois. L'appareil de microscopie électronique à balayage utilisé est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDX). Cet appareil nous permet, par la même occasion, de faire une analyse quantitative par rayon X des divers éléments présents dans l'échantillon. (Figure II.13).

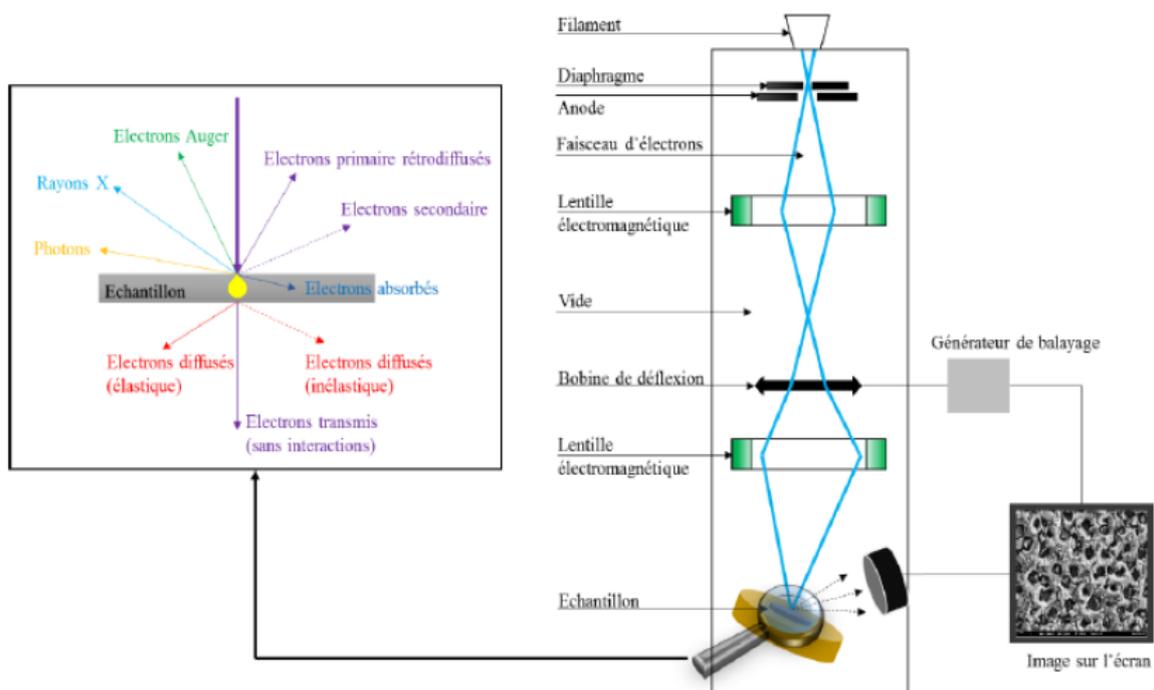


Figure II.13. Principe d'un microscope électronique à balayage (MEB) [10].

II.3.5. UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse optique non destructive 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 de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV-Visible. Un monochromateur mobile permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée est réfléchi par un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur, puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité transmise par rapport à l'intensité d'émission [12].

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur du largeur de la bande interdite (Gap) et les indices optiques. Les courbes expérimentales de transmission et d'absorption sont enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 200 jusqu'à 800 nm. Les cellules utilisées sont en quartz. Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel.

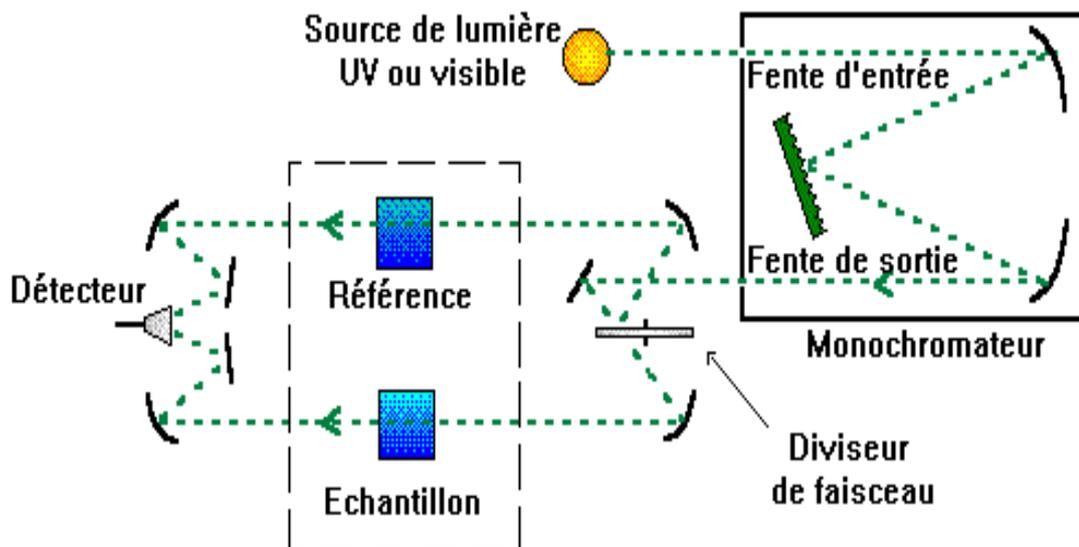


Figure II.14. Schéma de principe d'un spectrophotomètre [12].

II.3.5.1. Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc [13].

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [13], où E_g est relié au coefficient d'absorption α par :

$$(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_g) \quad (\text{II.3})$$

A est constant, E_g est le gap optique (eV), hv est l'énergie d'un photon (eV). Avec n qui varie suivant la nature de la transition ($n=1/2$ et 2) pour la transition directe et indirect, respectivement.

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du Cu_2O , Si l'on trace la courbe $(\alpha hv)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = hv$ (sachant que:

$hv(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12400}{\lambda(\text{\AA})}$ et que l'on extrapole la partie linéaire de $(\alpha hv)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g de Cu_2O [10].

Références Bibliographiques

- [1] C. Lefrou, P. Fabry, J. C. & Poignet, *Electrochemistry: the basics, with examples*. Springer Science & Business Media, (2012).
- [2] S. Andreia, J. Popescu «Filme minces de dioxyde de titane déposés sur titane par Mocvd : microstructure et biocompatibilité », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, (2008).
- [3] B. Trémillon, *électrochimie Analytique et Réaction en Solution*, Tome 2, édition Masson, Paris, 1 vol (1993) 632.
- [4] P. A. Research. *Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*, Note AC-1, 1-13.
- [5] M. S-Rehbach, J. H. Sluytersdans: A.J. Bard (Ed.). *Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker, New York, 15 (1989).
- [6] I. Y. Bouderbala « 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).
- [7] I. Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Beniaiche, A. Azizi. *J.Elec, Mater.* 47 (2018) 2000-2008.
- [8] H. Lahmar, F. Setifi, A. Azizi, G. Schmerber, and A. Dinia. 718 (2017) 36-45.
- [9] O. Baka, « Dopage électrochimique des oxydes métalliques: Applications aux photovoltaïques », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2015).
- [10] S. Laidoudi, « Elaboration électrochimique de nanostructures d'oxyde de cuivre (Cu₂O) », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2016).
- [11] O. Belgherbi, « Electrodeposition et caractérisation des films minces de polyaniline dopés par des métaux de transition et leurs applications », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2020).
- [12] F. Kermiche « Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique », Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri -Constantine (2015).
- [13] J. Tauc, R. Grigorovichi, A. Vancu, *Phys. Status Solidi*, 15 (1966) 627-637.

Chapitre III :
Résultats et discussion

Ce chapitre englobe l'essentiel des résultats expérimentaux concernant l'élaboration des couches minces de Cu_2O et CuO , nous allons étudier l'effet du potentiel cathodique sur les propriétés structurales, optiques, morphologiques, photoélectrochimiques, des couches minces (Cu_2O , CuO).

III.1. Elaboration et caractérisation des couches minces de Cu_2O

Avant d'entamer le processus d'électrodéposition des couches minces de Cu_2O , nous commencerons tout d'abord avec une étude voltammétrique qui va nous permettre de choisir un meilleur potentiel de déposition.

III.1.1. Étude voltammétrique du substrat ITO en absence des ions Cu^{2+} :

Cette étude est réalisée pour déterminer le domaine de stabilité du substrat avec l'agent complexant utilisé et de voir s'il y a des réactions électrochimiques entre eux. La figure III.1 montre le voltamogramme du substrat ITO immergé dans un électrolyte contenant 0.1 M acide citrique et NaOH à un pH = 12, dans un domaine de potentiel compris entre - 1 et 1 V/Ag/AgCl avec une vitesse de balayage $v_b = 20$ mV/s à une température de 60 °C.

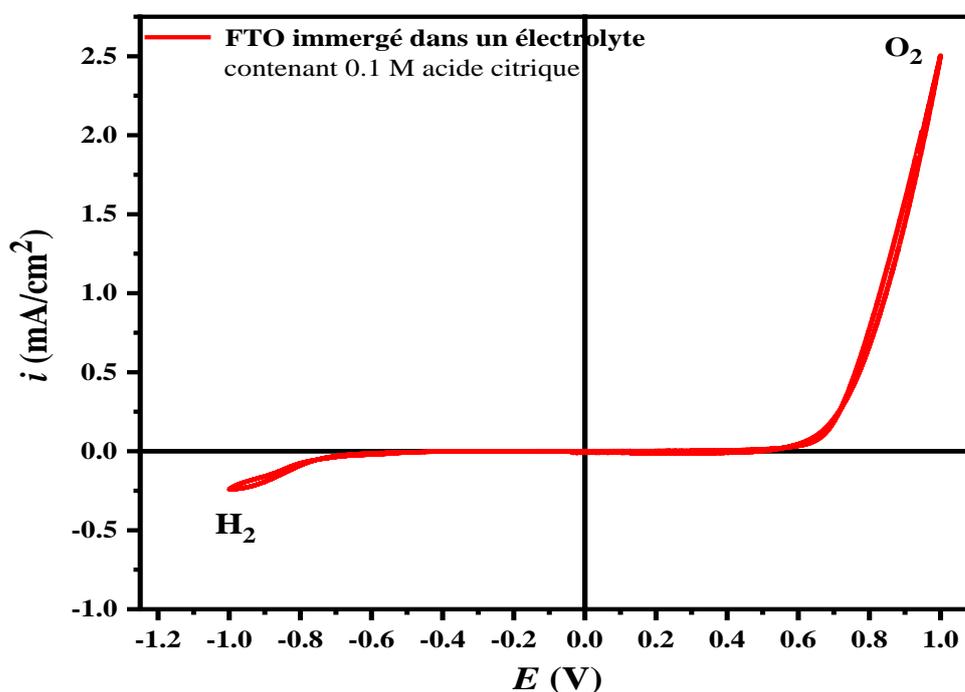


Figure III.1. Voltamogramme cyclique du substrat ITO dans un électrolyte contenant en 0.1 M d'acide citrique, NaOH et en l'absence des ions Cu^{2+} .

On voit bien sur ce voltamogramme, que le substrat est stable dans la gamme de potentiel entre + 0.6 V/Ag/AgCl et - 0.6 V/Ag/AgCl. En l'absence des ions métalliques (Cu^{2+}) dans la solution, aucune réaction ne se produit à la surface de l'électrode à l'exception de celle de dégagement d'hydrogène et d'oxygène qui est inévitable dans les solutions aqueuses [1].

III.1.2. Étude voltammétrique du substrat ITO en présence des ions Cu^{2+}

Après l'ajout des ions Cu^{2+} (0,05 M de CuSO_4) dans l'électrolyte support à un pH=12, avec une vitesse de balayage $v_b = 20$ mV/s et $T = 60$ °C. Le Voltamogramme correspondant est présenté sur la figure III.2.

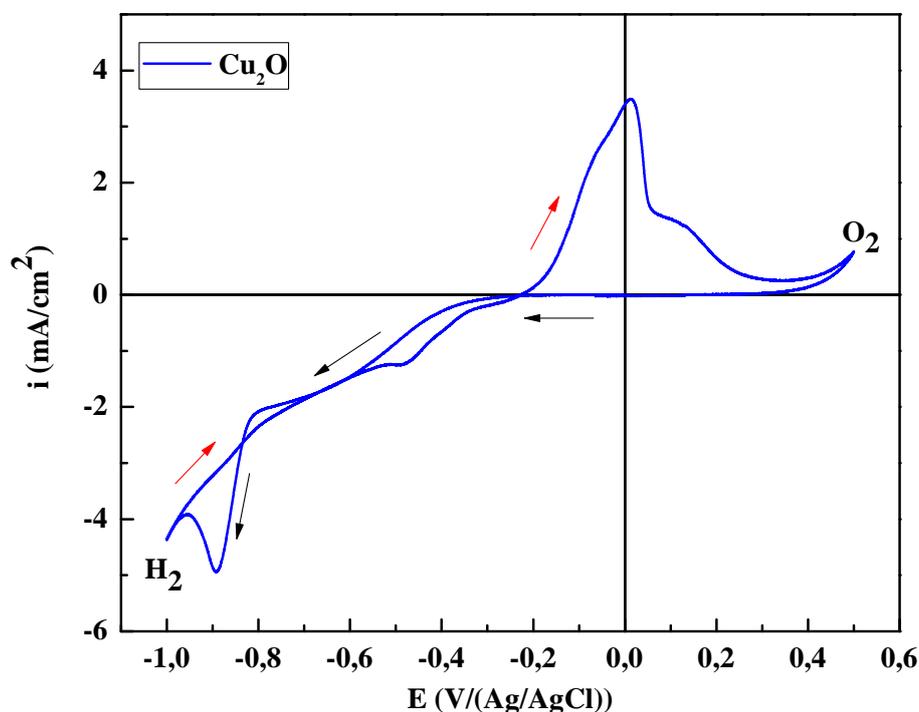
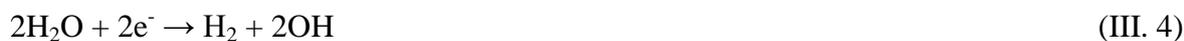


Figure III.2. Voltamogramme cyclique du substrat ITO dans un électrolyte contenant 0.1 M d'acide citrique et NaOH et en présence de 0.05M CuSO_4 .

Lors du balayage vers les valeurs du potentiel négatif, deux régions différentes ont été observées. La première est située entre 0 et - 0.8 V/Ag/AgCl dû à la réduction des ions cuivrique Cu^{2+} en Cu^{1+} , qui implique ensuite la formation chimique de Cu_2O sur l'électrode [2-3] selon les réactions suivantes:



Ensuite, un pic de réduction est observé à -0.8 V/Ag/AgCl et une augmentation remarquable du courant cathodique à -0.9 V/Ag/AgCl correspond à la déposition de cuivre métallique (réaction III.3) et à l'évolution de l'hydrogène (réaction III.4), respectivement.



Au balayage retour, un pic anodique intense et un épaulement ont été observés respectivement à 0 et $+0.1 \text{ V/Ag/AgCl}$, ce qui est attribué à l'oxydation de Cu à Cu^{2+} [4], et la formation d'une couche mixte d'oxyde de Cu (II), d'hydroxyde et de $\text{Cu}_2\text{O/Cu(OH)}_2$ [3-5].

III.1.3. Étude électrochimique par la chronoampérométrie

Afin d'étudier en détail le mécanisme d'électrodéposition de Cu_2O sur le substrat d'ITO nous avons choisi la chronoampérométrie. L'étude de la chronoampérométrie dans différents potentiels cathodique : -0.4 , -0.5 , -0.6 , -0.7V/Ag/AgCl dans une temps de déposition de 15 min et toujours dans le bain préparé précédemment est présentée dans la figure III.3.

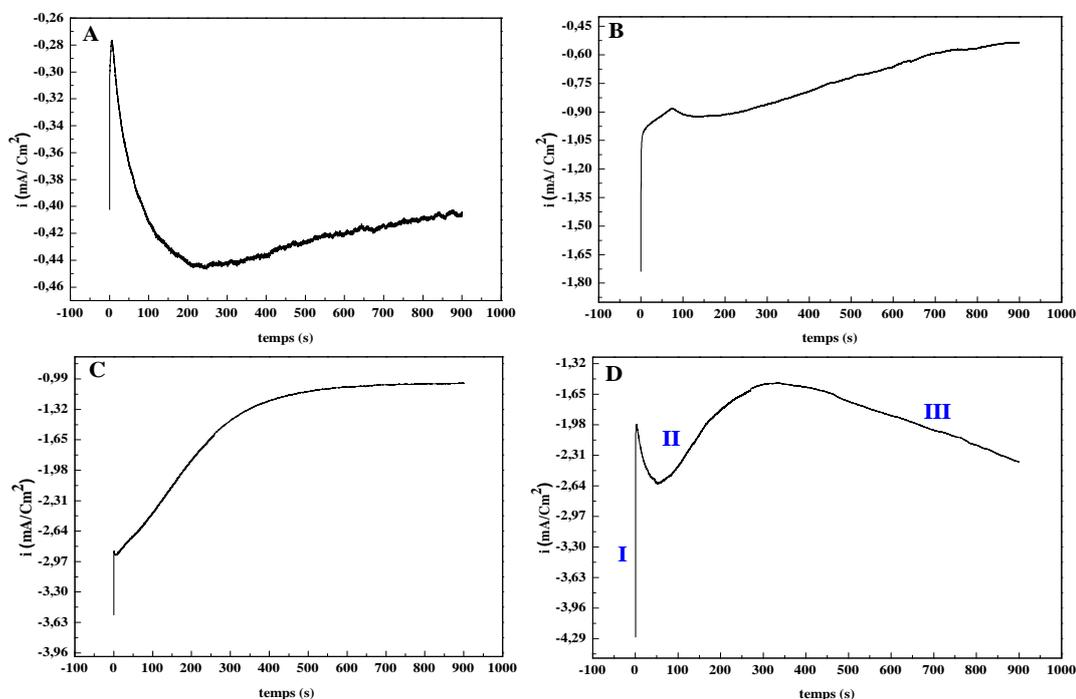


Figure III.3. Courbes chronoampérométriques typiques obtenue pendant l'électrodéposition de Cu_2O à différents potentiels cathodiques: A) -0.4V/Ag/AgCl , B) -0.5V/Ag/AgCl , C) -0.6V/Ag/AgCl , D) -0.7V/Ag/AgCl .

On observe que le chronoampérogramme se subdivise en trois étapes :

La première étape (I) : Le courant diminue brusquement, ce courant correspond à celui de la charge de la double couche électrique et la formation des premiers germes de dépôt [6].

La deuxième étape (II) : Dans le second intervalle une augmentation du courant est observée jusqu'à une valeur maximale i_{max} pendant un temps égale à t_{max} . Cet accroissement est dû à la croissance des germes indépendants auquel vient s'ajouter le développement de nouveaux germes.

La troisième étape (III) : Correspond la diffusion des ions qui représente l'étape limitante pour la croissance du film déposé.

La figure III.4 présente les images photographiques obtenues de nos couches de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ synthétisée à différents potentiels appliqués.

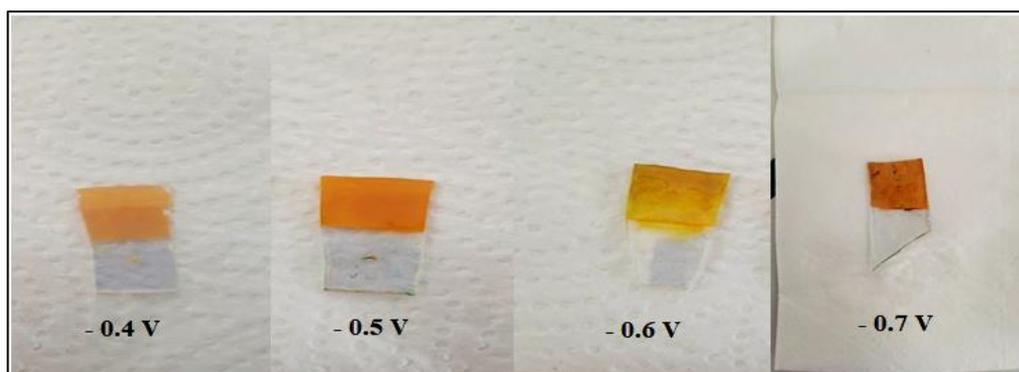


Figure III.4. Images photographiques de la déposition de Cu_2O sur la surface d'ITO à différents potentiels.

III.1.4. Effet du recuit thermique sur les propriétés des couches minces de Cu_2O

Afin d'étudier l'influence du recuit thermique sur les propriétés des couches minces de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$, nous avons appliqué une température de recuit 500°C sur le dépôt $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ à un potentiel de $-0.5 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$, pendant 1h. La figure III.5 présente les images photographiques de couche de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ avant et après le recuit.

A travers l'image on remarque que la couleur du dépôt de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ avant recuit était jaune. Après avoir appliqué la température du recuit 500°C sur le dépôt $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$, on remarque un changement de la couleur du dépôt vers le noir, ce changement indique la formation de la couche CuO avec des nouvelles propriétés. Ce résultat est en accord également avec les travaux effectués par Johan et al [7].

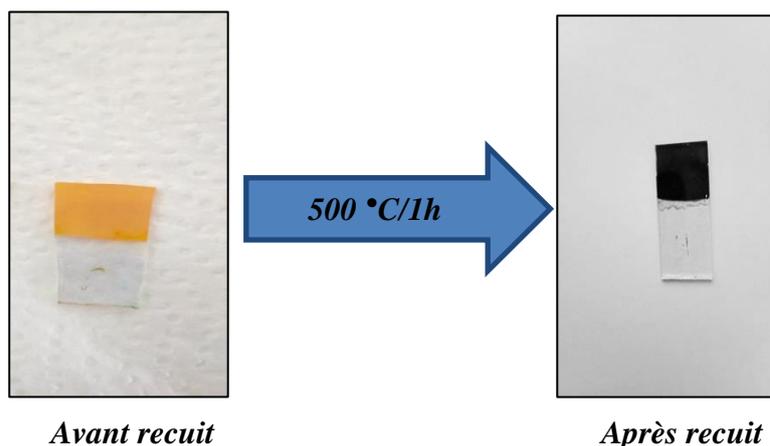


Figure III.5. Images photographiques de couche de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ avant et après le recuit.

III.2. Caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivre (Cu_2O , CuO)

III.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Afin de mieux comprendre le comportement à l'interface des échantillons, l'étude de l'impédance électrochimique a été réalisée pour différents dépôts (Cu_2O et CuO) dans une solution support de Na_2SO_4 (0.5M). Les courbes d'impédance sont présentées sur la figure III.6 selon la représentation de Nyquist. Les courbes ont été enregistrées sur une gamme de fréquences comprise entre 100 kHz et 10 mHz, avec une amplitude de 10 mV.

Dans les deux cas, les courbes présentent un demi-cercle (boucle capacitive (HF)), suivie par un droite aux basses fréquences (BF), qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un processus de diffusion. Les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir de circuit équivalent sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau III.1. Valeurs des paramètres électrochimiques pour les deux échantillons.

Dépôt	potentiel appliquée (V/Ag/AgCl)	R_s (ohm.cm^2)	R_{ct} (Kohm.cm^2)	C_{dl} ($\mu\text{F/cm}^2$)
Cu_2O	-0.7	720.5	15.90	0.015
CuO	-0.7	681.7	1.90	15.09

A travers le tableau III.1, on remarque que la résistance de transfert de charge dans le cas Cu₂O est plus élevée par rapport au cas CuO. On constate que les valeurs trouvées sont du même ordre de grandeur.

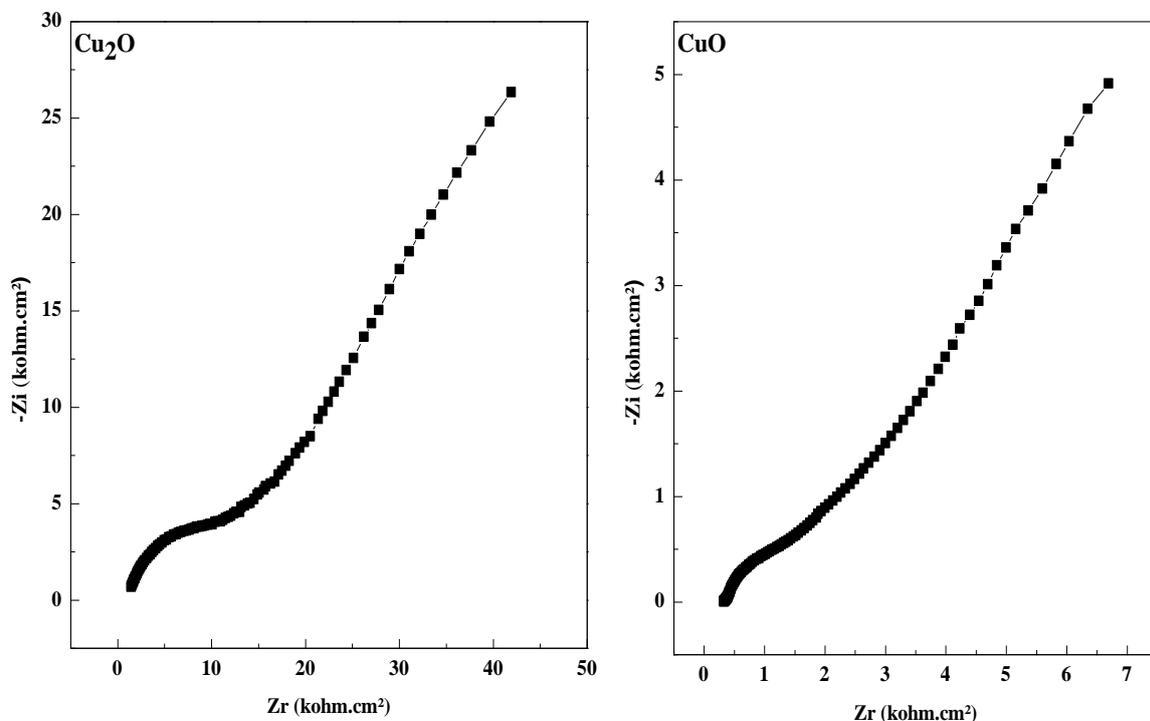


Figure III.6. Représentation de Nyquist des impédances des couches minces Cu₂O et CuO à potentiel - 0.7 V/Ag/AgCl enregistrés en milieu support de Na₂SO₄ (0.5 M); la fréquence comprise entre 100 kHz et 10 mHz, avec une amplitude de 10 mV.

L’exploitation de la droite linéaire peut servir à estimer la valeur du coefficient de diffusion à partir de la pente de la courbe représentant la variation de Z_{réelle} en fonction de ω^{-1/2} représentée sur la figure (III.6). L’expression de la pente a pour formule :

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2} D C^*} \tag{III.1}$$

A: Aire de la surface de l’électrode = 1(cm²)

D: Coefficient de diffusion (cm²/s)

C* : Concentration dans la solution = 500 (mol/cm³)

R: Constante des gaz parfait = 8,314 (J/mol.K)

T: Température absolue = 298.15 (K)

F: Constante de Faraday = 96500 (C/mol)

n: Nombre d'électrons échangés = 2

Les valeurs expérimentales de D (Coefficient de diffusion) sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau III.2. Valeurs de Coefficient de diffusion pour les deux dépôts (Cu_2O et CuO).

Dépôt	Coefficient de diffusion (cm^2/s)
Cu_2O	$7.84 \cdot 10^{-11}$
CuO	$9.91 \cdot 10^{-11}$

Après les calculs de coefficient de diffusion dans chaque cas (Cu_2O et CuO), on observe que la valeur de coefficient de diffusion dans le dépôt de CuO est plus élevée ($9.91 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$) par rapport au dépôt de Cu_2O ($7.84 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$), la différence dans le coefficient de diffusion entre les deux cas indique que le transfert de charge dans le dépôt de CuO est mieux par rapport au dépôt de Cu_2O . Ces valeurs (D) est en accord également avec les travaux effectués par Harilal et al [8] et Chen et al [9].

III.2.2. Mesure de photocourant (PC)

III.2.2.1. Cas de Cu_2O

Afin de confirmer la conductivité de couche de Cu_2O à $E = -0.5\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$, nous avons effectué des mesures de photocourant comme le montre la figure III.4, en utilisant un électrolyte support contenant 0.5 M de Na_2SO_4 .

La figure III.7 présente une courbe qui montre l'évolution du photocourant par rapport au temps en présence et en absence de radiation de lumière LED, on observe que le photocourant augmente en présence de lumière en arrivant jusqu'à la valeur la plus élevée ($-5.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), mais ce n'est pas le cas si la lumière est absente car le photocourant diminue jusqu'à la valeur ($-8.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Les mesures de photocourant ont montré qu'elles génèrent un courant cathodique, c'est-à-dire que la zone de déplétion est chargée négativement, de sorte que sous éclairage, les

trous se déplacent vers la couche semi-conductrice et les électrons vers l'électrolyte. Ceci indique clairement que ces couches minces (Cu_2O) ont une conductivité de type-p. Ce résultat est en accord également avec les travaux effectués par Bouderbala et al [10].

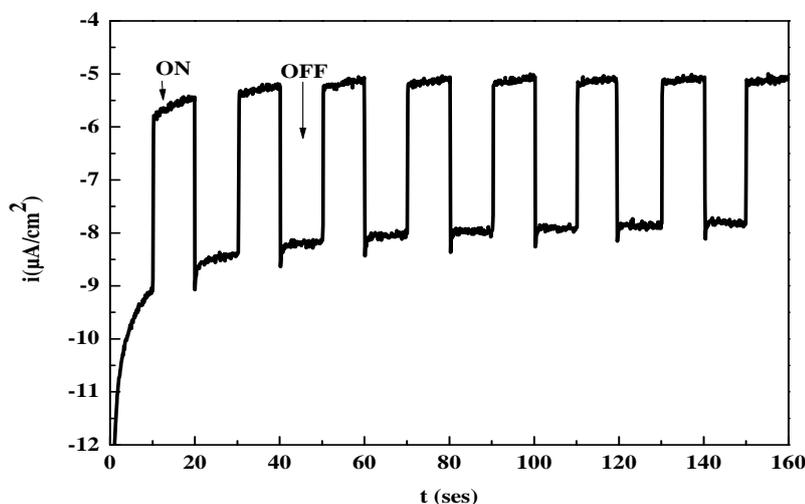


Figure III.7. Photocourant de couche de Cu_2O sur la surface d'ITO à potentiel $-0.5 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$, enregistré dans un électrolyte support contenant 0.5 M de Na_2SO_4 .

III.2.2.2. Cas de CuO

La mesure du photocourant est une méthode utilisée pour confirmer le type de conductivité des couches de CuO , nous avons effectué des mesures de photocourant en présence et en absence de lumière des radiations LED comme le montre la figure III.8, en utilisant un électrolyte support contenant 0.5 M de Na_2SO_4 .

La figure III.8, montre l'augmentation et la diminution de photocourant pour des films de CuO à différents potentiels (-0.4 , -0.5 , -0.6 et $-0.7 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$). Dès que la lumière est illuminée, une augmentation du courant dans tous les films.

On observe, sous l'illumination que les films de CuO élaboré à un potentiel de $-0.7 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ avait le plus haut photocourant, par rapport la photocourant à potentiel $-0.4 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$, donc l'augmentation de photocourant est liée à l'augmentation de potentiel.

Les mesures de photocourant ont montré qu'elles génèrent un courant cathodique, c'est-à-dire que la zone de déplétion est chargée négativement, Lorsque l'interface est éclairée avec une lumière d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite, les photons seront absorbés et des paires électrons-trous seront créées. Ces paires formées au-delà de la zone de déplétion se recombinent rapidement avec un dégagement de chaleur. Cependant, des paires

électron-trou formées dans la zone de déplétion seront séparées. Les trous se déplacent vers la couche semi-conductrice et les électrons vers l'électrolyte. Ceci indique clairement que ces couches minces (CuO) ont une conductivité de type-p. Ce résultat est en accord également avec les travaux effectués par Bouderbala et al [10].

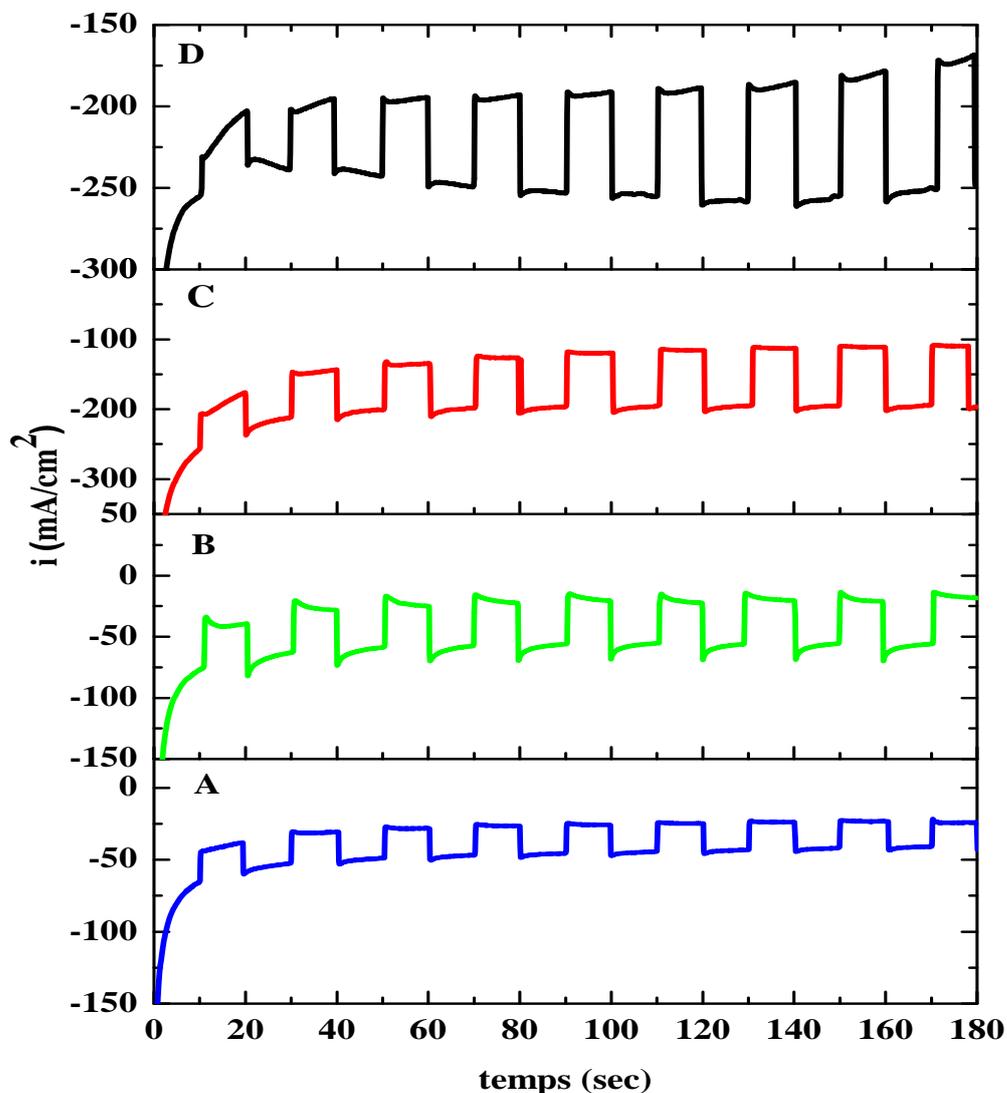


Figure III.8. Photocourant des couches CuO/ITO élaborées à différents potentiels : A) - 0.4V/Ag/AgCl, B) - 0.5 V/Ag/AgCl, C) - 0.6 V/Ag/AgCl, D) - 0.7V/Ag/AgCl, enregistré dans un électrolyte support contenant 0.5 M de Na_2SO_4 .

A partir la comparaison des résultats du photocourant entre Cu_2O et CuO, nous remarquons que la conductivité électrique dans le cas de CuO est plus important par rapport au cas de Cu_2O , qui confirme une bonne mobilité des porteurs de charge dans le cas de CuO.

III.2.3. Mesure de Mott-Schottky (M-S)

Afin de confirmer le type de semi-conducteur, la densité des porteurs de charge N_A et le potentiel de la bande plate E_{fb} ; nous avons tracé les courbes des Mott-Schottky. La résistivité des couches minces de Cu_2O et CuO élaborée à un potentiel de -0.6 V/Ag/AgCl , des mesures de la capacitance ($1/C^2$) en fonction du potentiel (E) en utilisant la relation de Mott-Schottky (M-S) sont tracés. La figure III.9 présente les courbes de Mott-Schottky des échantillons de Cu_2O et CuO obtenues à potentiel cathodique (-0.6 V/Ag/AgCl) enregistrés en milieu support de Na_2SO_4 (0.5 M); la fréquence et l'amplitude sont fixées à 500 mHz et 10 mV , respectivement.

Dans les deux cas, on observe que la pente de la partie linéaire de courbe de la capacitance en fonction du potentiel appliqué dans la zone de déplétion est négative, ceci indique bien que les échantillons (Cu_2O et CuO) sont des semi-conducteurs de type-p.

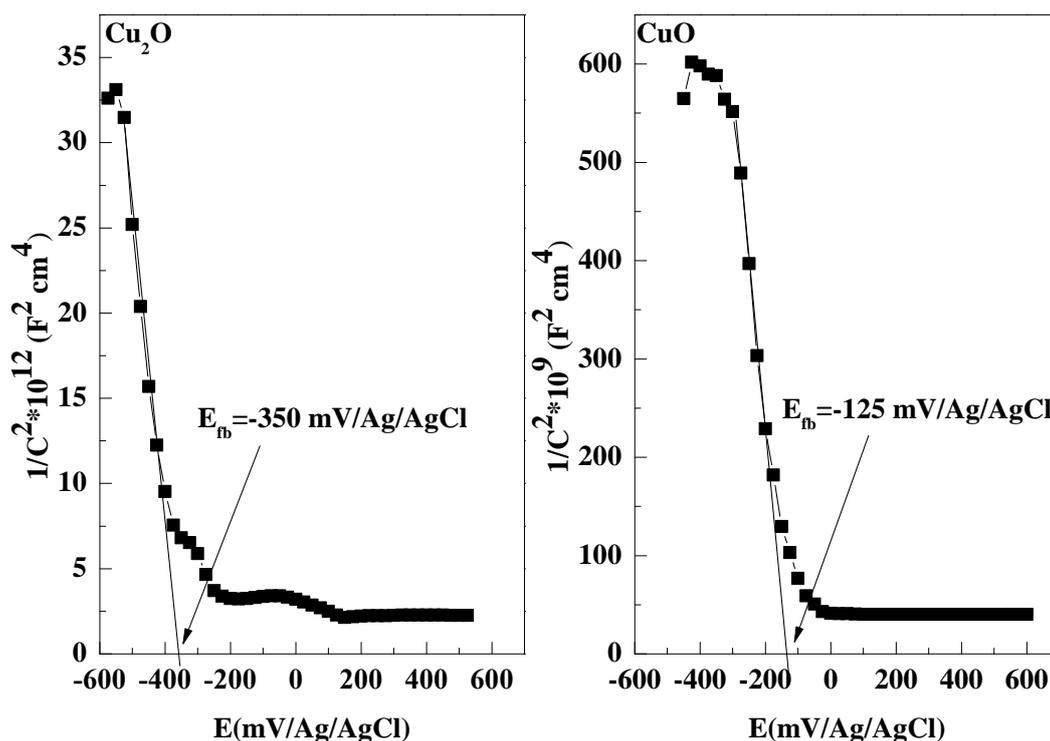


Figure III.9. Courbes de Mott-Schottky des couches minces Cu_2O et CuO à potentiel -0.6 V/Ag/AgCl enregistrés en milieu support de Na_2SO_4 (0.5 M); la fréquence et l'amplitude sont fixées à 500 mHz et 10 mV .

En effet, la détermination de la valeur du potentiel de bandes E_{fb} se fait par extrapolation de la partie linéaire de courbe de Mott-Schottky à $1/C^2 = 0$ ($E_{fb} = E - \frac{kT}{q}$), à partir de la pente de la droite on peut estimer la densité de porteur donneur N_A ($\text{pente} =$

$-\frac{2}{N_A \epsilon \epsilon_0 q}$), Les valeurs expérimentales de E_{fb} et de N_A obtenues à potentiel cathodique sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau III.3. Valeurs expérimentales de E_{fb} et de N_A obtenues à potentiel cathodique - 0.6 V/Ag/AgCl pour les deux dépôts.

Dépôt	potentiel appliquée (V/Ag/AgCl)	N_A (cm^{-3})	E_{fb} (mV/Ag/AgCl)
Cu₂O	- 0.6	$2.79 \cdot 10^{19}$	-350
CuO	- 0.6	$7.43 \cdot 10^{17}$	-125

On observe que la densité des porteurs de charge (N_A) dans le dépôt de Cu₂O ($2.79 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) est plus élevée par rapport au dépôt de CuO ($7.43 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), bien que le potentiel qui appliquée sur les deux dépôts à la même valeur. Ces valeurs (N_A) est en accord également avec les travaux effectués par Ying et al [11].

La différence dans la densité des porteurs de la charges entre les dépôts de Cu₂O et de CuO ce indique que le nombre de défauts dans le réseau cristallin de Cu₂O est plus élevée par rapport le nombre de défauts dans le réseau cristallin de CuO.

III.2.4. Caractérisations morphologiques par la microscopie à force atomique (AFM)

III.2.4.1. Cas de Cu₂O

Les mesures morphologiques ont été effectuées par un microscope Asylum Research de type MFP-3D classique en mode contacte réalisée dans le laboratoire de chimie ingénierie moléculaire et nanostructure (LCIMN) Université F.A-Sétif 1.

La topologie et la rugosité de surface des électrodes Cu₂O/ITO ont été étudiées par microscopie à force atomique (AFM). La figure III.6 montre les images AFM en 2D et 3D des films de Cu₂O déposés à un potentiel de - 0.5V/Ag/AgCl pendant 15 min.

A partir de ces deux images, on peut constater que le substrat de verre ITO est bien recouvert du dépôt synthétisé. Le film de Cu₂O élaboré est totalement homogène et présente une morphologie cubique avec une rugosité de 79.728 nm.

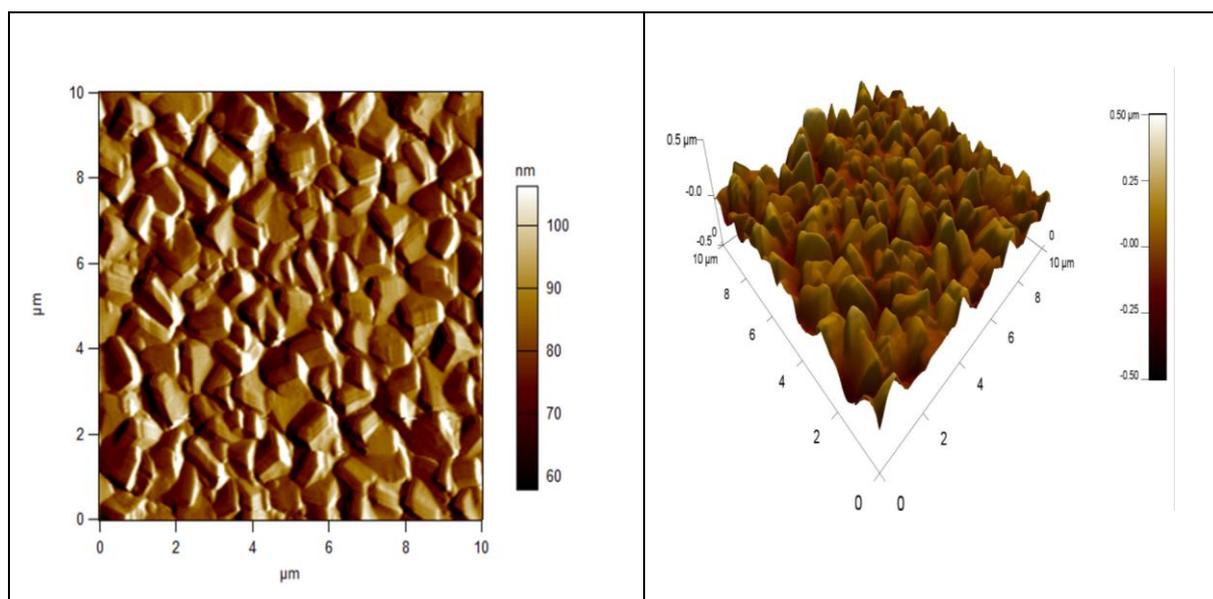


Figure III.10. Images AFM en 2D et 3D des couches de Cu_2O sur la surface d'ITO obtenus à $E = -0.5 \text{ V/Ag/AgCl}$ pendant 15 min.

III.2.4.2. Cas de CuO

La figure III.11, présente des images AFM 2D et 3D de la couche mince d'oxyde cuivrique CuO électrodéposées sur un substrat d'ITO à différents potentiels : - 0.4,- 0.5,- 0.6 et - 0.7 V/Ag/AgCl.

On voit clairement une distribution totale du dépôt sur la surface du substrat avec une augmentation de la taille des grains de plus en plus que le potentiel de déposition augmente cathodiquement. On note aussi que la forme générale des grains est nodulaire quel que soit le potentiel appliqué. La rugosité de surface RMS est l'une des paramètres topographiques le plus important qui peut être tirée à partir de l'analyse des images AFM. Également, cette surface est une caractéristique fondamentale dans la plus part des solides et joue un rôle très important dans l'élaboration des matériaux en couches minces, particulièrement dans le domaine optique. Ce résultat est en accord également avec les travaux effectués par Navale et al [12]. Les valeurs de RMS obtenues à différents potentiels ont été rassemblées dans le tableau III.4. Ces valeurs indiquent clairement une rugosité aléatoire pour chaque dépôt et le dépôt obtenu à - 0.7 V/Ag/AgCl possède la surface la plus rugueuse avec une $\text{RMS} = 139.409 \text{ nm}$. Cette différence de rugosité est due à l'état de surface, et probablement due à l'existence d'une quantité importante d'oxyde de cuivre à la surface du dépôt.

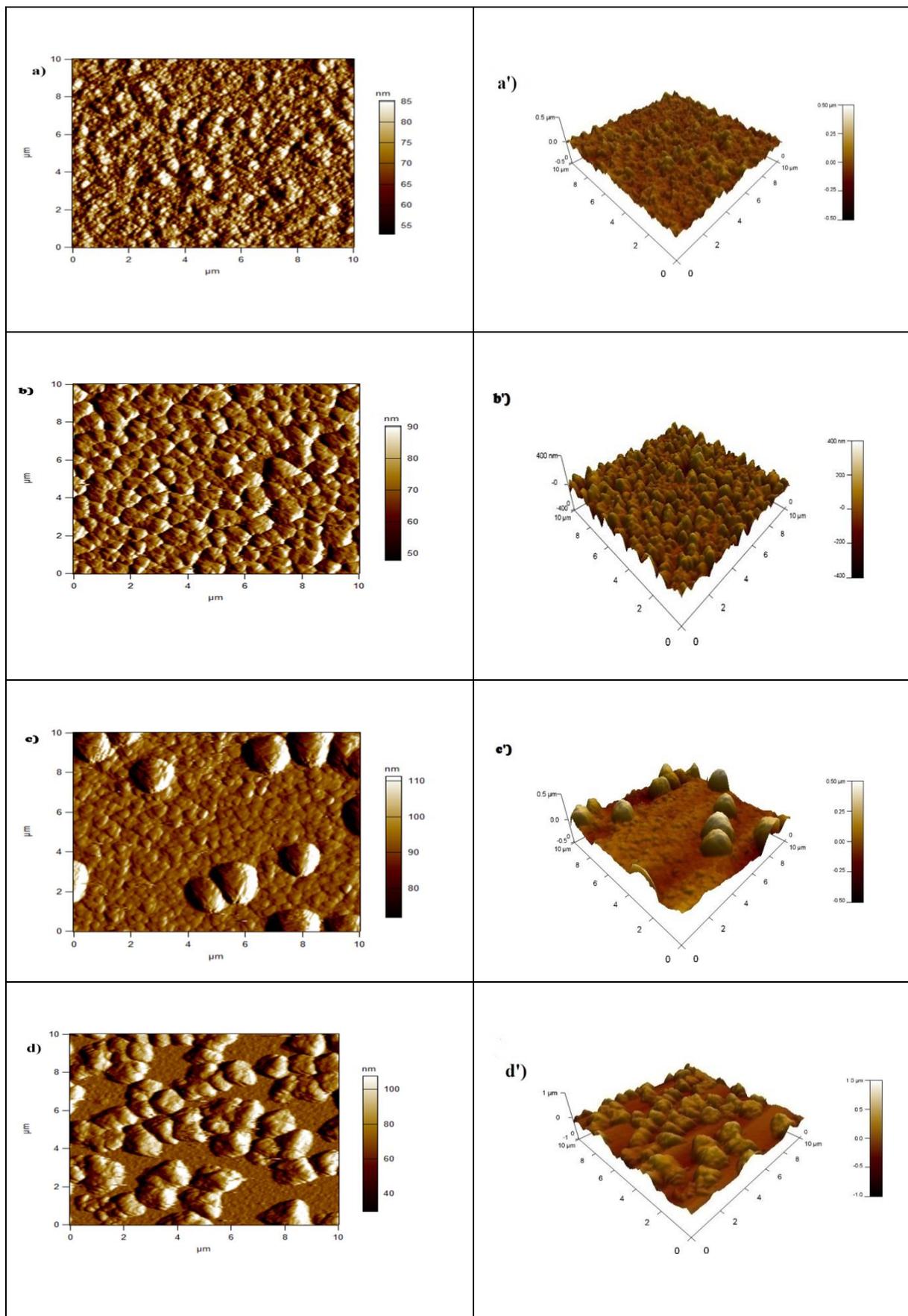


Figure III.11. Images AFM en 2D et 3D d'une couche de CuO sur la surface d'ITO à différents potentiels :
 a, a') - 0.4 V/Ag/AgCl, b, b') - 0.5 V/Ag/AgCl, c, c') - 0.6 V/Ag/AgCl, d, d') - 0.7 V/Ag/AgCl.

Les valeurs de RMS obtenues à différents potentiels ont été rassemblées dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Valeurs expérimentales de la rugosité mesurée par AFM de l'oxyde de cuivre

- Potentiel (V/Ag/AgCl)	RMS (nm)
0.4	44.563
0.5	57.905
0.6	80.807
0.7	139.409

A travers les figures (III.10 et III.11), on remarque qu'il y a une différence dans la morphologie des dépôts de Cu_2O (morphologie cubique) et de CuO (morphologie nodulaire), cette différence confirme que chaque couche mince (Cu_2O et CuO) a des caractéristiques morphologiques propres.

III.2.5. Caractérisations morphologiques par la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'analyse dispersive des rayons X (EDX) :

III.2.5.1. Cas de Cu_2O

Les mesures morphologiques ont été effectuées sur un microscope JEOL- JSM-7001F dans le laboratoire dosage, analyse et caractérisation en haute résolution (DAC) Université F.A-Sétif 1.

L'image morphologique de couche mince de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ obtenue par MEB avec différents agrandissements 5 000 X et 10 000 X comme le montre la figure III.12.

Nous observons que la couche mince de Cu_2O est entièrement recouverte par des grains de forme cubique distribuée uniformément sur la surface du substrat.

L'analyse complémentaire par EDX (Figure.III.13) révèle la présence du cuivre (Cu) et de l'oxygène (O) ce qui confirme la formation de l'oxyde de cuivre.

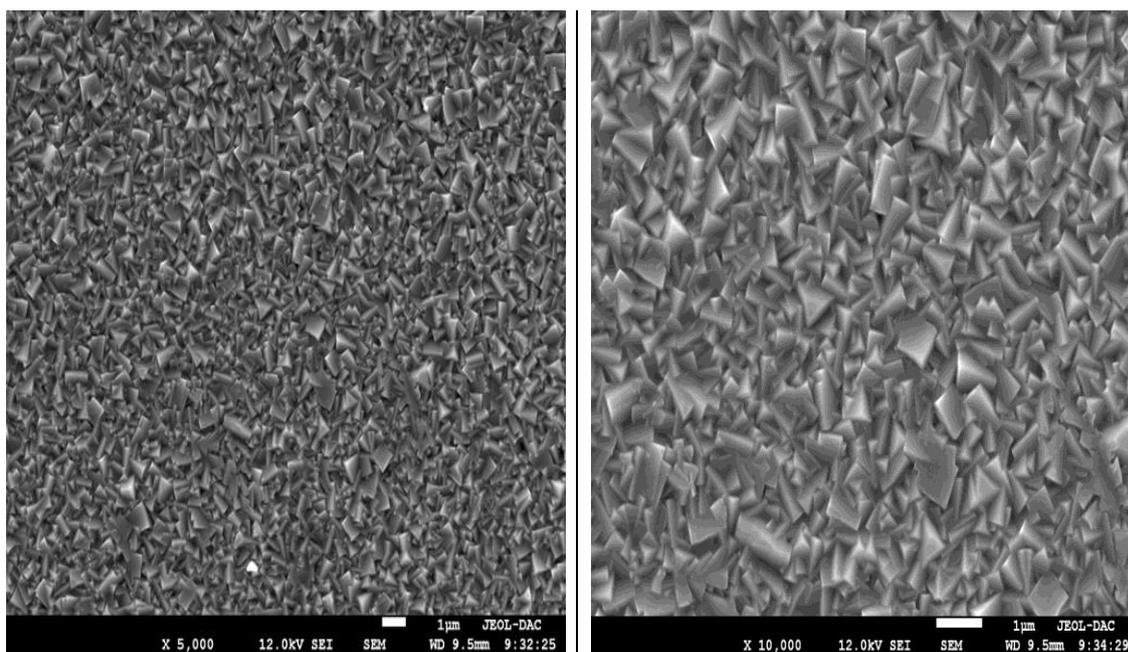


Figure III.12. Images MEB des couches de Cu_2O sur la surface d'ITO obtenus à $E = -0.5 \text{ V/Ag/AgCl}$.

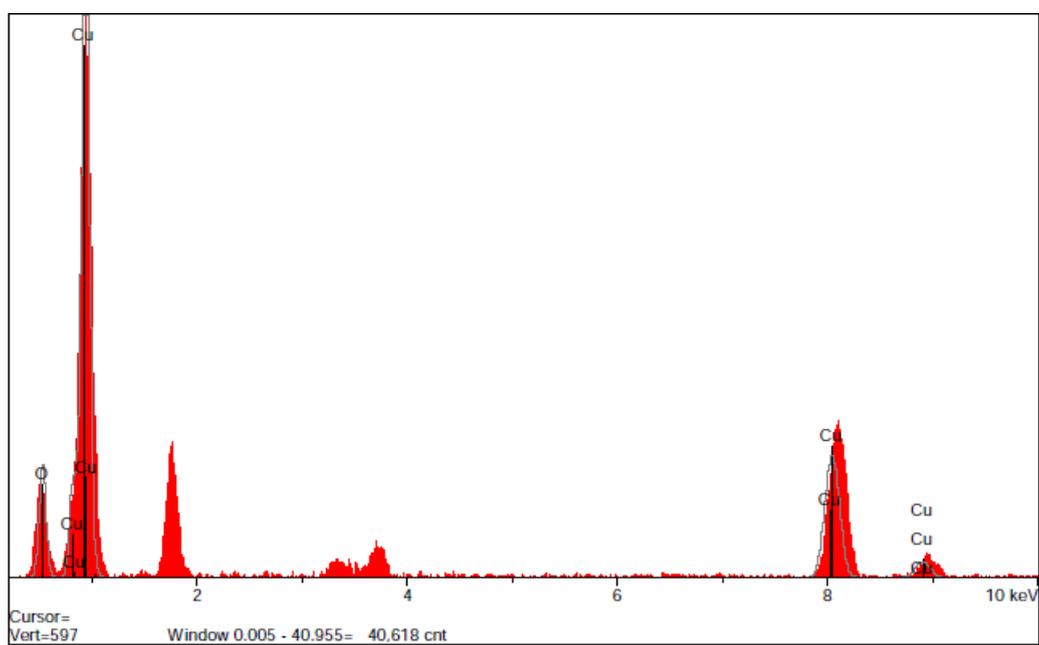


Figure III.13. Spectre d'analyse EDX du dépôt $\text{Cu}_2\text{O/ITO}$ obtenus à $E = -0.5 \text{ V/Ag/AgCl}$.

Tableau III.5. Composition chimique obtenus par EDX du dépôt de $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ élaboré - 0.5 V/Ag/AgCl.

<i>Dépôt Cu_2O</i>	<i>Le pourcentage massique</i>	
	<i>(%)</i>	
	<i>O</i>	<i>Cu</i>
	54.216	45.784

III.2.5.2. Cas de CuO

Afin de compléter l'étude sur la microstructure, une étude par microscopie électronique à balayage (MEB), a été réalisée pour toutes les couches de CuO déposées pendant différents potentiel de dépôt avec différents agrandissements 5 000 X et 10 000 X (Figure III. 14).

Nous remarquons que la morphologie des couches dépend du potentiel de déposition. Dans les potentiels de dépôt de - 0.4 V/Ag/AgCl (a, a') et -0.5 V/Ag/AgCl (b, b'), les couches obtenues est entièrement recouverte par des grains de forme irrégulière distribuée sur la surface du substrat. En revanche, en augmentant le potentiel du dépôt (comme le montre la figure III.14 (c, c') et (d, d')) la taille des grains croît avec la formation des grains de forme plus ou moins sphérique (c, c') et des grains de forme cubique (d, d').

L'analyse complémentaire par EDX révèle la présence du cuivre (Cu) et de l'oxygène (O) à différents pourcentages massique dans chaque dépôt (tableau III.6), comme le montre la figure III.15 (a, b, c et d), ce qui confirme la formation de l'oxyde de cuivrique (CuO) dans tous cas.

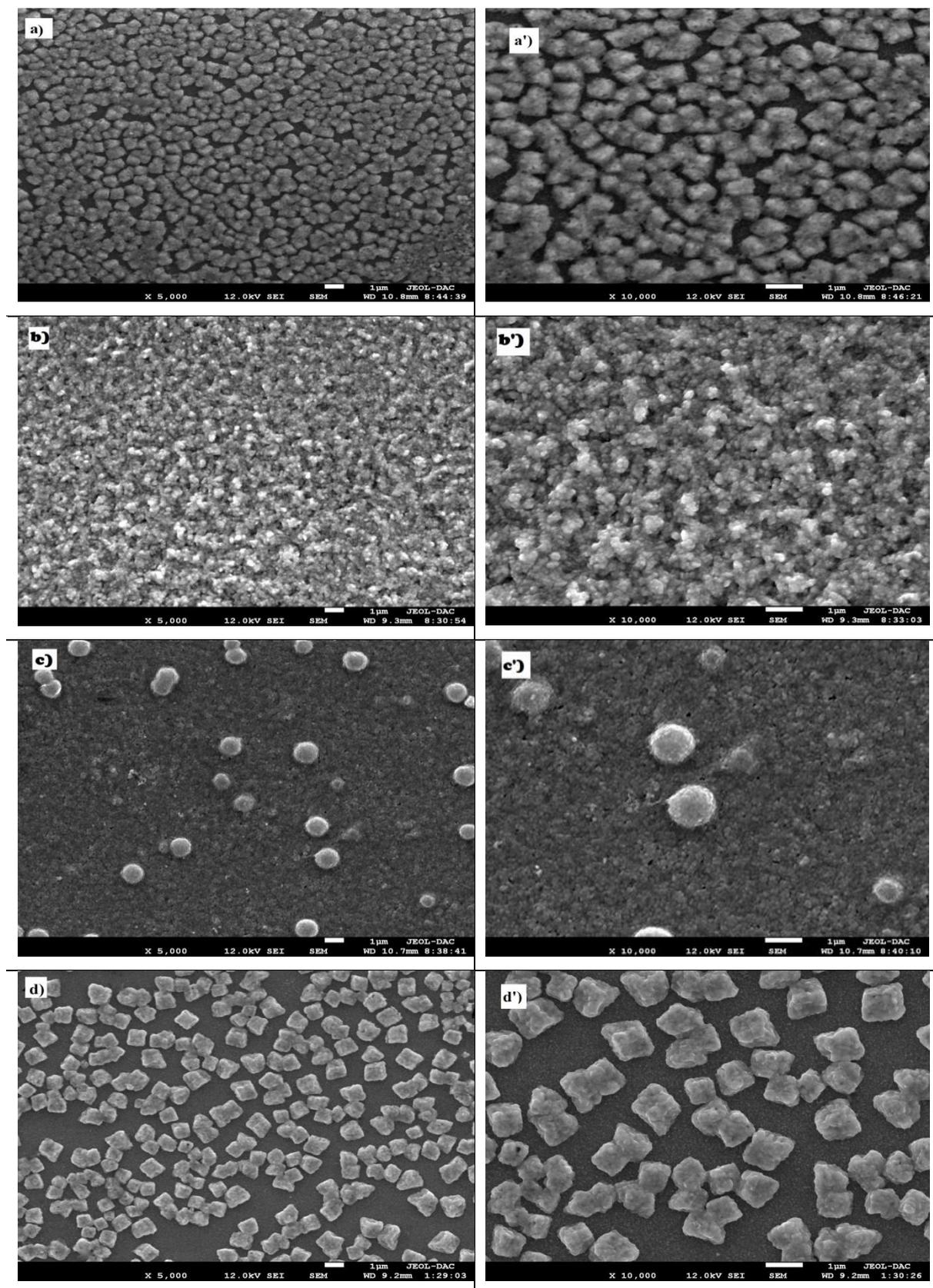


Figure III.14. Images MEB d'une couche de CuO sur la surface d'ITO à différents potentiels :
a, a') - 0.4 V/Ag/AgCl, b, b') - 0.5 V/Ag/AgCl, c, c') - 0.6 V/Ag/AgCl, d, d') - 0.7 V/Ag/AgCl.

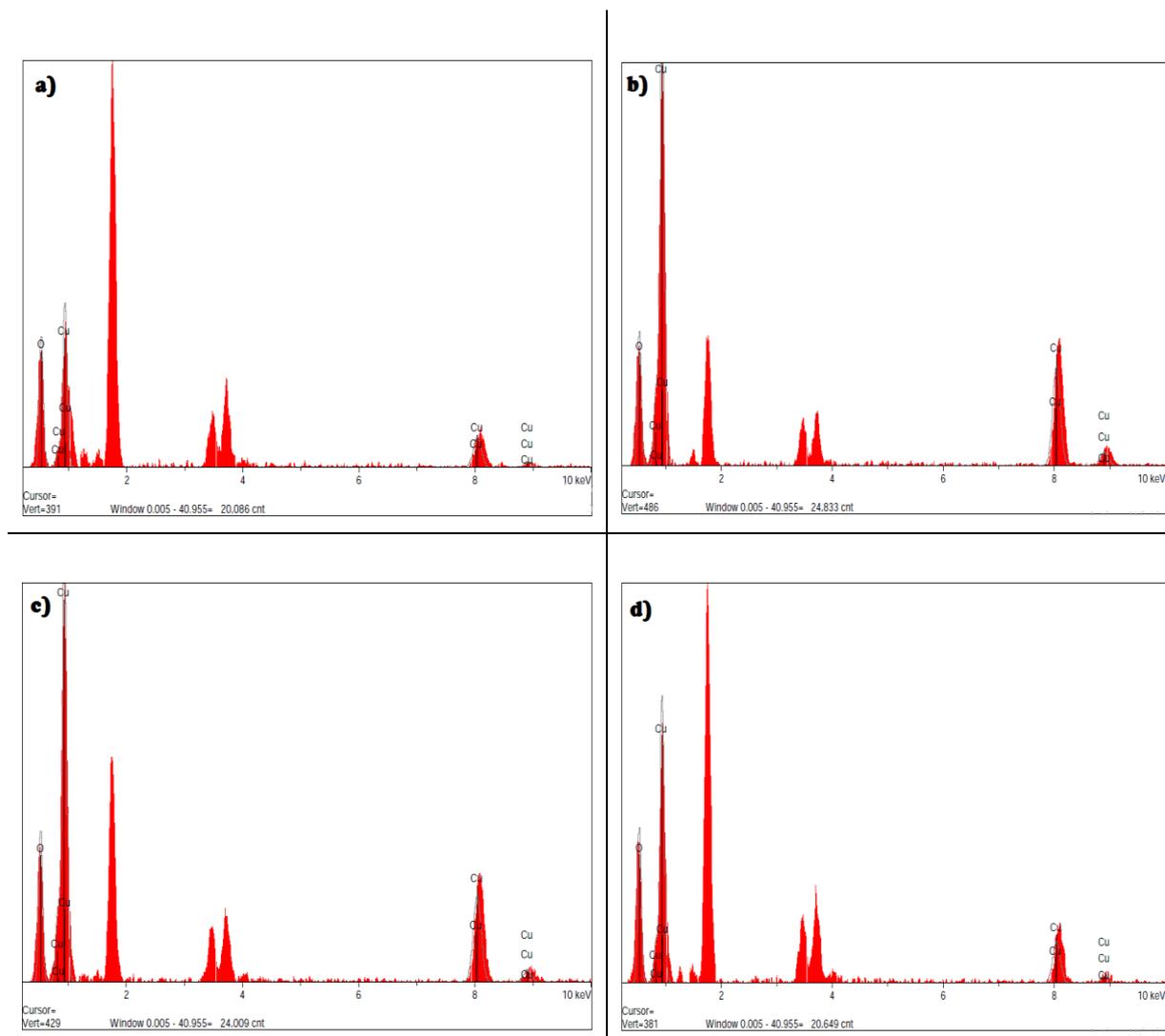


Figure III.15. Spectre d'analyse EDX du dépôt CuO d'ITO à différents potentiels :
 a)- 0.4V/Ag/AgCl, b) - 0.5V /Ag/AgCl, c) - 0.6V /Ag/AgCl, d) - 0.7V/Ag/AgCl.

Tableau III.6. Composition chimique obtenus par EDX des dépôts de CuO.

potentiel appliquée (V/Ag/AgCl)	Le pourcentage massique (%)	
	O	Cu
- 0.4	81.232	18.768
- 0.5	62.099	37.901
- 0.6	67.271	32.729
- 0.7	79.606	20.394

D'après l'analyse de EDX on observe que les pourcentages massiques de l'oxygène et de cuivre dans le cas de Cu_2O sont presque égaux, mais dans le cas de CuO les pourcentages massiques de l'oxygène est supérieure que le cuivre.

III.2.6. Caractérisations Optiques

III.2.6.1. Cas de Cu_2O

Les mesures de transmission UV-visible permettent d'analyser les propriétés optiques de film $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}$ à potentiel de $-0.5 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$. Le spectre a été enregistré dans la plage de longueur d'onde de 400 nm à 800 nm (figure III.16.a). Nous remarquons une région de forte transmission située entre 450 et 800 nm (domaine visible). La valeur de la transmission augmente brusquement jusqu'à 70%. Ce résultat est en accord également avec les travaux effectué par Jeong et al [13].

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc, où E_g est relié au coefficient d'absorption α par la fonction $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ (équation II.3). En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons $h\nu$ et en prolongent la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de $E_g = 2.0 \text{ eV}$ (Figure III.16.b).

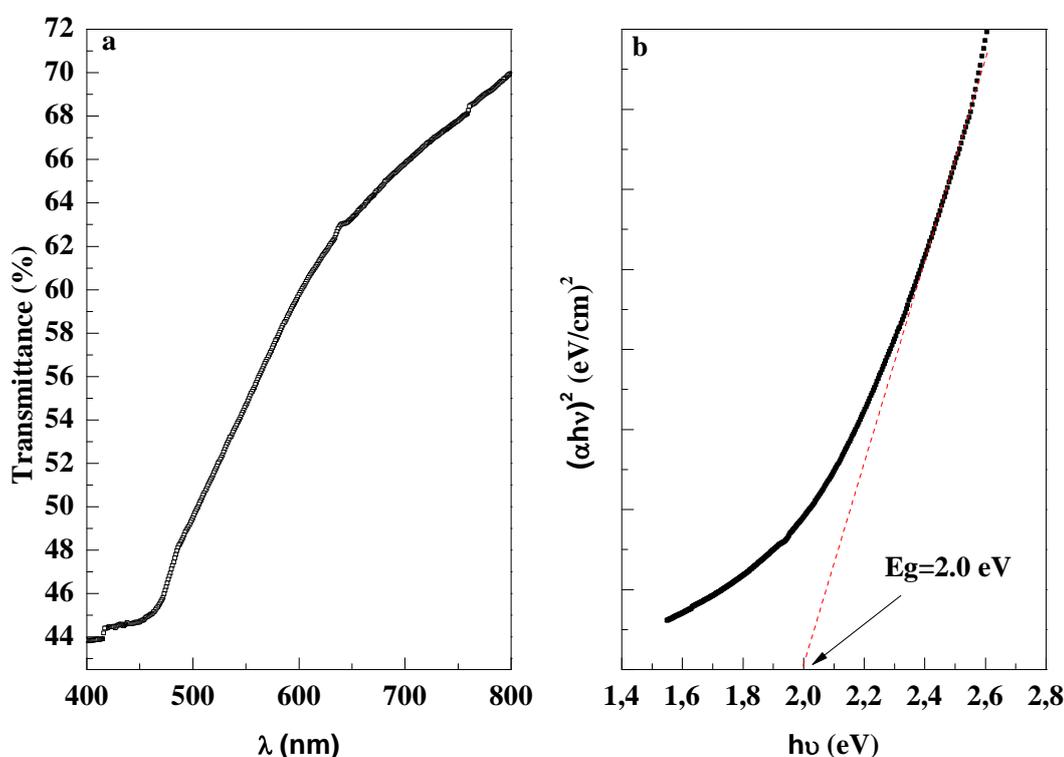


Figure III.16. Spectre de transmission optique et tracé de modèle de Tauc de Cu_2O sur la surface d'ITO obtenus à $E = -0.5 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$.

III.2.6.1. Cas de CuO

Les mesures de transmission UV-visible permettent d'analyser les propriétés optiques de film CuO déposés sur le substrat ITO à différents potentiels. Les spectres ont été enregistrés dans la plage de longueur d'onde de 350 nm à 1000 nm (figure III.17).

Bien que l'allure générale des spectres soit identique, la transmission optique des dépôts augmente avec l'augmentation du potentiel. Une augmentation de la transmission est observée aux alentours de 650 nm. Cela indique que les couches du CuO absorbent la lumière à des longueurs d'onde inférieures à cette valeur qui est proche du gap du CuO. Une région de forte transparence située dans le visible entre 650 et 1000 nm a été observée. La valeur de la transmission est de l'ordre de 40 à 80%.

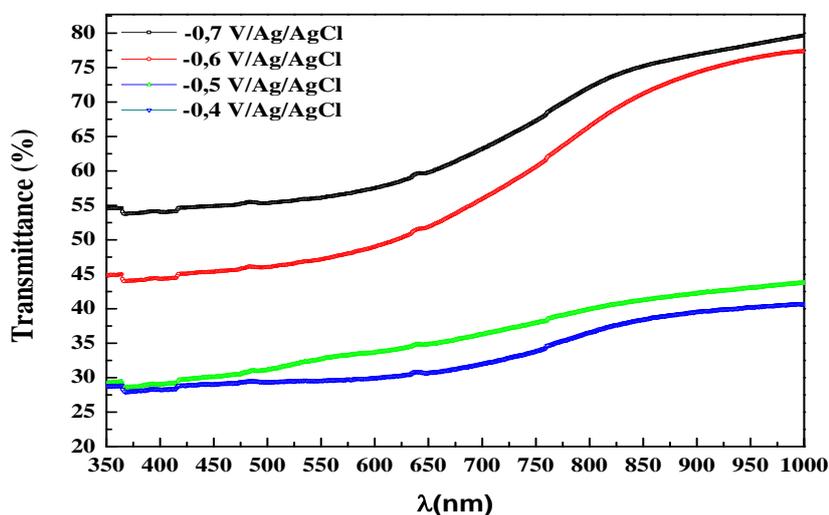


Figure III.17. Spectres de transmittance optique du CuO sur la surface d'ITO à différents potentiels: - 0.4V/Ag/AgCl, - 0.5V /Ag/AgCl, - 0.6V /Ag/AgCl, - 0.7V/Ag/AgCl.

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc, où E_g est relié au coefficient d'absorption α par la fonction $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ (équation II.3). En traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, on peut déterminer la valeur du gap optique E_g par extrapolation de la partie linéaire de la courbe $(\alpha h\nu)^2$ vers l'axe x jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$, comme le montre la figure III.18.

On constate que l'énergie de gap de CuO diminue lorsque la potentiel égal à - 0.4 V/Ag/AgCl. Cependant, l'énergie de gap augmente avec l'augmentation de la potentiel jusqu'à la valeur maximale $E_g = 1.82$ eV pour - 0.7 V/Ag/AgCl. Ces résultats montrent clairement

que la taille des cristallites et la morphologie des dépôts de CuO joue un rôle très important sur le contrôle de la diffusion de la lumière.

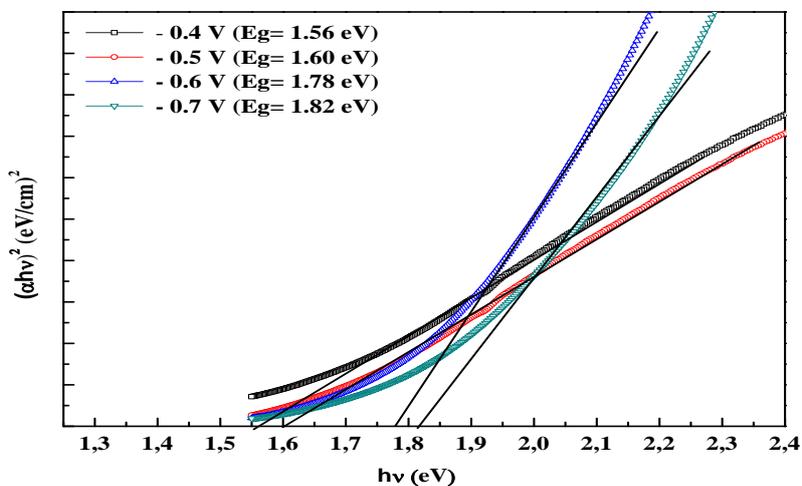


Figure III.18. Tracé de modèle de Tauc du CuO déposé à différents potentiels: - 0.4V/Ag/AgCl, - 0.5V /Ag/AgCl, - 0.6V /Ag/AgCl, - 0.7V/Ag/AgCl.

Les transmissions et les énergies de gap de CuO déposés à différents potentiels sont représentées sur le tableau III.7. Ce résultat est en accord également avec les travaux effectués par Johan et al [7].

Tableau III.7. Évolution des paramètres optiques de CuO électrodéposé sur ITO à différents potentiels.

<i>-Potentiel (V/ (Ag/AgCl))</i>	<i>Transmission(%)</i>	<i>Énergie de gap (eV)</i>
<i>0.4</i>	<i>40</i>	<i>1.56</i>
<i>0.5</i>	<i>43.75</i>	<i>1.60</i>
<i>0.6</i>	<i>77</i>	<i>1.78</i>
<i>0.7</i>	<i>80</i>	<i>1.82</i>

Références Bibliographiques

- [1] M. Pourbaix, « Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions », New York : Pergamon, USA (1966) 386.
- [2] T. Shinagawa, Y. Ida, K. Mizuno, S. Watase, M. Watanabe, M. Inaba, A. Tasaka, M. Izaki. *Crystal Growth and Design*, 13 (2013) 52-58.
- [3] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, W. Yan, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 3232-3236.
- [4] J. Eskhult, C. Ulrich, F. Bjorefors, L. Nyholm, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 2188-2197.
- [5] Z. Zhang, P. Wang, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (2012) 2456-2464.
- [6] A. L. Daltin, F. Bohr, J.P. Chopart, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 5813-5817.
- [7] M. R. Johan, M. S. Mohd Suan, N. L. Hawari, H. A. Ching, *Int. J. Electrochem. Sci*, 6 (2011) 6094- 6104.
- [8] M. Harilal, S. G. Krishnan, B. Pal, M. V. Reddy, M. H. Ab Rahim, M. M. Yusoff, R. Jose, 34 (2018) 1873-1882.
- [9] X. Chen, N. Zhang, K. Sun, *J. Mater. Chem.* 22(2012) 13637-13642.
- [10] I.Y. Bouderbala, A. Herbadji, L.Mentar, A. Beniaiche, A. Azizi. *J. Electronic Materials*, 47 (2018) 2000-2008.
- [11] Y. Yang, J. Han, X. Ning, W. Cao, W. Xu, L. Guo, 24 (2014) 22534-22543.
- [12] Y. H. Navale, S.T. Navale, M. Galluzzi, F.J. Stadler, A.K. Debnath, N.S. Ramgir, S. C. Gadkari, S. K. Gupta, D. K. Aswal, V.B. Patil. 708 (2017) 456-463.
- [13] Y. S. Jeong, H. Kim, H.S. Lee, *J. Alloys Compd*, 573 (2013) 163-169.

Conclusion

Conclusion

L'objet de ce travail de mémoire a été consacré à l'élaboration, caractérisation des nanostructures de l'oxyde de cuivre Cu_2O et CuO sur un substrat semi-conducteur d'ITO. L'influence du potentiel de déposition a été étudiée en détail dans l'objectif d'une comparaison entre les propriétés des nanostructures de l'oxyde de cuivre Cu_2O et CuO . Cette étude a bien montré que l'élaboration des nanostructures de Cu_2O sur une surface d'ITO est réalisable par la voie électrochimique, et l'élaboration des nanostructures de CuO sur ITO est réalisable par l'effet du recuit (500°C).

Les résultats obtenus montrent que :

- La caractérisation électrochimique par voltamétrie cyclique (CV) nous a permis de déterminer la gamme électrochimique du potentiel correspondante à la formation du Cu_2O .
- Les couches sont caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique et montrent que la résistance de transfert de la charge dans le cas Cu_2O est plus élevée par rapport au cas CuO .
- Les mesures effectuées par la technique de photo-courant et la technique de Mott-Schottky ont montré que les couches (Cu_2O et CuO) présentent une conductivité de type-p.
- Les caractérisations morphologiques menées par microscopie à force atomique (AFM) ont montré que les couches du Cu_2O sont homogène et présente une morphologie cubique, par contre les couches de CuO ont morphologie nodulaire quel que soit le potentiel appliqué.
- La caractérisation morphologique de dépôt de Cu_2O par la microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que le dépôt présente une morphologie cubique. Dans le cas de CuO , la caractérisation morphologique par MEB a montré une plusieurs morphologies différent pour les quatre potentiels appliquée.
- L'analyse complémentaire par EDX révèle la présence du cuivre et de l'oxygène à différents pourcentages massique dans chaque cas (Cu_2O , CuO), ce qui confirme la formation de l'oxyde de cuivre dans les deux cas.
- La caractérisation optique par spectroscopie UV-Visible a montré que les couches de Cu_2O ont une transparence relativement élevée (70 %) dans la région visible et le gap optique égal 2.0 eV.

- Dans le cas de CuO, la valeur de la transmission est de l'ordre de 40 à 80% dans la région visible. Les valeurs du gap optique varient entre 1.56 et 1.82 eV ce qui est raisonnable et reste dans la gamme des valeurs rapportées dans la littérature.

Enfin, et à partir des résultats obtenus lors des caractérisations effectuées, on peut conclure que les couches obtenues ont de bonnes propriétés. Elles sont considérées comme les plus prometteuses comme des films semi-conducteurs de type-p pour des applications technologiques telles que les couches absorbantes dans les cellules solaires.

Plusieurs perspectives peuvent être retenues à l'issue de ce travail:

En perspective la principale contribution, qui paraît d'un grand intérêt, sont l'effet du potentiel de déposition sur les propriétés des nanostructures de l'oxyde de cuivre Cu_2O et CuO.

Dans la suite de ce travail nous élargirons le champ d'étude à d'autres paramètres comme l'effet de la température, et étudier les caractérisations structurales et optiques par d'autres techniques telles que: Diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Raman et spectroscopie de photoluminescence (PL).

Résumé :

Dans ce travail, nous étudions les caractéristiques des couches minces d'oxyde de cuivre de Cu_2O (obtenu par méthode électrodéposition) et de CuO (obtenu par effet de recuit) sur un substrat d'ITO, afin de les comparer. Tout d'abord, nous avons étudié les mécanismes de l'électrodéposition du Cu_2O en utilisant les techniques de la voltamétrie cyclique et la chronoampérométrie.

Les résultats obtenus à partir des caractérisations utiliser: Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), mesure de photocourant (PC), mesure de Mott-Schottky, Caractérisations morphologiques par la microscopie à force atomique (AFM), caractérisations morphologiques par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie UV-Visible, ils montrés que les deux oxydes ont le caractère de semi-conducteur de type p et ont des propriétés structurales, optiques, morphologiques et photoélectrochimiques différentes, prometteuses pour les applications photovoltaïques.

Mots clés: *Caractéristiques, Cu_2O , électrodéposition, CuO , recuit, ITO, semi-conducteur.*

Abstract:

In this work, we investigate the properties of Cu_2O (obtained by electrodeposition method) and CuO (obtained by annealing effect) on a ITO substrate, in order to compare them. First, we studied the mechanisms of Cu_2O electrodeposition using cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques.

The results obtained from the characterizations use: Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Photocurrent measurement (PC), Mott-Schottky measurement, morphological characterizations by Atomic Force Microscopy (AFM), Morphological characterizations by Scanning Electron Microscopy (SEM) and UV-Visible spectroscopy, they showed that the both oxides have the character of type p semiconductor and have different structural, optical, morphological and photoelectrochemical properties, promising for photovoltaic applications.

Keywords : *Properties, Cu_2O , electrodeposition, CuO , annealing, ITO, semiconductor.*

ملخص :

في هذا العمل، قمنا بدراسة خصائص أغشية أكسيد النحاس الرقيقة لـ Cu_2O (التي تم الحصول عليها بطريقة الترسيب الكهروكيميائي) و CuO (التي تم الحصول عليها عن طريق تأثير التلدين) على ركيزة ITO، من أجل مقارنتها. أولاً، درسنا آليات الترسيب الكهروكيميائي لـ Cu_2O باستخدام تقنيات الفولتيمتري الدورية و الكرونوأمبيروميتري.

النتائج المتحصل عليها بعد توصيف العينات باستخدام: التحليل الطيفي للمقاومة الكهروكيميائية (EIS) ، وقياس التيار الضوئي (PC) ، وقياس موت-شونكي (M-S) ، مجهر القوة الذرية (AFM) ، المجهر الإلكتروني الماسحة (MEB) و التحليل الطيفي بواسطة UV-Visible ، أظهروا أن الأكاسيد Cu_2O و CuO لهما طابع أشباه الموصلات من النوع p ولهما خصائص هيكلية وبصرية و مورفولوجية وكهروضوئية مختلفة ، واعدة للتطبيقات الكهروضوئية.

الكلمات المفتاحية: *خصائص ، Cu_2O ، الطلاء الكهربائي ، CuO ، التلدين ، ITO ، أشباه الموصلات.*