

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière : Génie des Procédés

Option : Électrochimie des Matériaux

Par

Mr : HERBADJI Abdelmadjid

THÈME

Elaboration et Contrôle de la composition, la morphologie et les propriétés électriques des nanostructures de Cu₂O

Soutenue le/...../..... devant le Jury:

ABDI Djamila	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Présidente
MENTAR Loubna	M.C.A	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
MAKHLOUFI Laid	Professeur	Univ. A.Mira Bejaia	Examineur
ZOUAOUI Ahmed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
FERRIA Kouider	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur

REMERCIEMENTS

La formation doctorale dont j'ai bénéficié pour la préparation de ce travail de thèse s'est déroulée au Laboratoire de Chimie Ingénierie Moléculaire et Nanostructure (LCIMN) à l'université Ferhat Abbas Sétif – 1. Les travaux et les résultats que j'ai l'honneur de vous présenter dans cette thèse ont été effectués sous la direction de Mme. Loubna MENTAR, enseignante à l'institut d'optique et mécanique de précision (IOMP) à l'université Ferhat Abbas Sétif-1.

À titre personnel, je suis particulièrement heureux d'avoir l'occasion d'exprimer mes sincères remerciements à de nombreuses personnes qui m'ont aidé à accomplir ce travail dans les meilleures conditions. J'espère que les quelques mots que je m'apprête à écrire réussiront à retranscrire fidèlement mes sentiments à leur égard.

Je tiens à remercier en premier lieu Mr. Amor AZIZI, Professeur à la Faculté des Sciences à l'université Ferhat Abbas Sétif-1 et le directeur du laboratoire (LCIMN) de m'avoir accueilli dans son laboratoire. J'aimerais le remercier pour toute aide que ce soit en relation avec mon travail de thèse ou en dehors, de m'avoir encouragé à travers ses conseils exprimés en toute simplicité et générosité, un grand merci pour tout.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Mme. Loubna MENTAR qui m'a proposé un sujet permettant de rejoindre le domaine de la recherche scientifique et qui l'a dirigé avec un grand intérêt. Je la remercie vivement pour toute la confiance et la considération qu'elle m'a toujours accordée durant ces années, pour l'attention jamais relâchée qu'elle a portée à mon travail tout en me laissant les marges de liberté nécessaire pour qu'un étudiant devienne un chercheur autonome, pour les moyens techniques qu'elle a mis à ma disposition, ainsi que pour ses conseils durant les nombreuses discussions scientifiques. Je lui adresse tous mes sincères respects pour ses qualités humaines, son professionnalisme et sa connaissance scientifique, sa gentillesse rassurante et sa disponibilité au quotidien. Merci pour le temps que vous avez pu consacré à lire ce manuscrit. Vos remarques et commentaires ainsi que votre soutien ont grandement participé à l'évolution de ce travail.

Mes sincères remerciements sont adressés à l'ensemble des membres du jury de thèse Pour l'intérêt qu'ils ont exprimé à l'égard de ce travail. Tout d'abord, Mes vifs remerciements Vont à Madame Djamila Abdi, Professeur à l'Université Sétif-1, pour avoir acceptée de Présider le jury de cette thèse.

J'adresse aussi mes vifs remerciements à Mr. Laid MAKHLOUFI Professeur à l'université de Bejaia, à Mr. Ahmed ZOUAOUI Professeur à l'Université Sétif-1 et à Mr. Kouider FERRIA, Professeur à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision à l'université Ferhat Abbas Sétif-1, pour le temps qu'ils m'ont accordé pour étudier ce travail de thèse. Je suis honoré par votre présence dans ce jury.

A Yaacoub mon meilleur ami, que j'ai connu le premier jour de mon arrivé au laboratoire, pour son amitié, aide précieuse ainsi que sa présence de tous les jours

A toutes les personnes travaillant au laboratoire ;Khalil ,Rania,Meriem,Sarra,Halla
Widad ,Amine, Tarek.

Je voudrais remercier sincèrement toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail. Je vous présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES.....	I
LISTE DES TABLEAUX	VI
INTRODUCTION GENERALE	1
Références bibliographiques	3
I. CHAPITRE I : GENERALITES ET ASPECTS THEORIQUES.....	4
I.1 Généralités sur l'électrochimie.....	4
I.1.1 Loi de Nernst et processus électrochimique.....	4
I.1.2 Mécanisme de la déposition électrochimique	6
I.1.3 Etude de l'interface électrode/électrolyte.....	7
I.1.3.1 Cas d'une interface métal/électrolyte	7
I.1.3.2 Cas d'une interface semi-conducteur/électrolyte	9
I.2 Nucléation et croissance électrochimique	10
I.2.1 Les modèles de nucléation	11
I.2.2 Les différents modes de croissance cristalline	12
I.3 Généralités sur l'oxyde de cuivre (Cu₂O)	13
I.4 Propriétés de l'oxyde de cuivre (Cu₂O).....	14
I.4.1 Propriétés structurales et physiques	14
I.4.2 Défauts cristallins et type de conduction du Cu ₂ O.....	15
I.4.3 Propriétés optiques et électriques	17
I.5 Mécanisme de l'électrodéposition de Cu₂O	19
I.6 Conclusion.....	21
Références bibliographiques	22
II. CHAPITRE II : METHODE D'ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION	24
II.1 Description de la technique de déposition électrochimique	24
II.1.1 Montage expérimental utilisé	24
II.1.2 Préparation des substrats	26
II.1.3 Préparation des solutions.....	26

II.1.3.1	Choix des précurseurs	26
II.1.3.2	Conditions de préparation	27
II.1.4	Méthodes de déposition électrochimique	28
II.1.4.1	Voltamétrie cyclique (VC)	29
II.1.4.2	Chronoampérométrie (CA)	30
II.1.4.3	Chronocoulométrie (CC)	31
II.2	Techniques de caractérisation	31
II.2.1	Caractérisations électrochimiques	31
II.2.1.1	Mesures de Mott-Schottky (MS)	31
II.2.1.2	Mesures de photo-courant (PC)	32
II.2.1.3	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	34
II.2.2	Caractérisations structurales par diffraction des rayons X	35
II.2.3	Caractérisations par microscopie électronique à balayage	37
II.2.4	Caractérisations par microscopie à force atomique	38
II.2.5	Caractérisations optiques et spectroscopiques	39
II.2.5.1	Photoluminescence (PL)	39
II.2.5.2	Spectrophotométrie UV-Vis-NIR	40
II.2.5.3	Spectroscopie Raman	42
II.3	Conclusion	42
	Références bibliographiques	44
III.	CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION DES	
	NANOSTRUCTURES DE N-CU₂O	45
III.1	Élaboration et caractérisation des nanostructures de Cu₂O : Effet du pH	45
III.1.1	Élaboration des nanostructures de Cu ₂ O à différents pH	45
III.1.2	Caractérisation des nanostructures de Cu ₂ O obtenues à différents pH	48
III.1.2.1	Caractérisations électrochimiques	48
III.1.2.2	Caractérisations structurales par diffraction des rayons X	50
III.1.2.3	Caractérisations morphologiques	52
III.2	Élaboration et caractérisation des nanostructures de n-Cu₂O	56
III.2.1	Élaboration des nanostructures de n-Cu ₂ O	56
III.2.2	Caractérisations des nanostructures de n-Cu ₂ O	64
III.2.2.1	Caractérisations électrochimiques	64
III.2.2.2	Caractérisations structurales	68
III.2.2.3	Caractérisations morphologiques	70
III.2.2.4	Caractérisations optiques	71
III.3	Nature du précurseur du cuivre et effet de la température sur les propriétés de n-Cu₂O 72	
III.4	Conclusion	75
	Références bibliographiques	77

IV. CHAPITRE IV : ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOSTRUCTURES DE P-CU₂O.....	78
IV.1 Élaboration et caractérisation des nanostructures de p-Cu₂O : Effet du potentiel appliqué.....	78
IV.1.1 Élaboration des nanostructures de p-Cu ₂ O.....	78
IV.1.2 Caractérisations des nanostructures de p-Cu ₂ O	80
IV.1.2.1 Caractérisations électrochimiques.....	80
IV.1.2.2 Caractérisations structurales.....	83
IV.1.2.3 Caractérisations morphologiques	87
IV.1.2.4 Caractérisations optiques.....	89
IV.2 Caractérisation des nanostructures de p-Cu₂O : Effet des précurseurs du cuivre 91	
IV.2.1 Caractérisations électrochimiques.....	91
IV.2.2 Caractérisations structurales.....	93
IV.2.3 Caractérisations morphologiques	95
IV.3 Conclusion.....	97
Références bibliographiques	98
V. CHAPITRE V : EFFET DE L'ACIDE ACETIQUE ET DU DODECYL SULFATE DE SODIUM SUR LES PROPRIETES DES NANOSTRUCTURES DE CU₂O.....	100
V.1 Effet de la concentration de l'acide acétique	100
V.1.1 Élaboration des nanostructures de Cu ₂ O.....	100
V.1.2 Caractérisation des nanostructures de Cu ₂ O	102
V.1.2.1 Caractérisation structurale.....	102
V.1.2.2 Caractérisation électronique	105
V.1.2.3 Caractérisations morphologiques et optique	107
V.1.2.4 Caractérisation optique.....	110
V.2 Effet de l'ajout du sodium Dodécyl Sulfate (SDS)	113
V.2.1 Élaboration des nanostructures de Cu ₂ O	113
V.2.2 Caractérisation des nanostructures de Cu ₂ O	116
V.2.2.1 Caractérisation électrochimique	116
V.2.2.2 Caractérisations structurales.....	118
V.2.2.3 Caractérisation morphologique	122
V.2.2.4 Caractérisation optique.....	124
V.3 Conclusion.....	127
Références bibliographiques	128
VI. CHAPITRE VI : APPLICATION A L'HOMO-JONCTION A BASE DES NANOSTRUCTURES DE CU₂O	130

VI.1	Élaboration des différentes homo-jonctions p-Cu₂O/n-Cu₂O	130
VI.2	Caractérisations des homo-jonctions.....	131
VI.2.1	Caractérisation structurale	131
VI.2.2	Caractérisation électrique	132
VI.3	Conclusion.....	134
	Références bibliographiques	135
	CONCLUSION GENERALE	136
	PRODUCTIONS SCIENTIFIQUES	138

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Les étapes d'un processus électrochimique.	5
Figure I.2 : Processus de l'électro-cristallisation.	6
Figure I.3 : a) Modèle de la double couche électrique de Helmholtz. b) Modèle de Gouy-Chapman de diffusion ionique de la double couche. c) Modèle de Stern de la double couche.	8
Figure I.4 : L'interface métal/électrolyte d'après le Modèle de Boris, Devanathan et Muller.	9
Figure I.5 : Représentation schématique de l'interface semi-conducteur/électrolyte dans le cas d'un semi-conducteur de type-n polarisé positivement (situation d'appauvrissement).	10
Figure I.6 : Représentation des modes de nucléation.	11
Figure I.7 : a) Mode de croissance 2D (Modèle Frank – Van Der Merwe). b) Mode de croissance 3D (Modèle Volmer – Weber). c) Mode de croissance mixte (Modèle Stranski – Krastanov).	12
Figure I.8 : Représentation schématique de la structure de Cu_2O : a) L'origine du système est un atome d'oxygène. b) L'origine du système est un atome de cuivre.	14
Figure I.9 : La géométrie atomique optimisée des défauts natifs dans le réseau cristallin de Cu_2O : a) V_{Cu} , b) V_{O} , c) Cu_{O} , d) O_{Cu} , e) $\text{Cu}_{\text{i(tet)}}$, f) $\text{O}_{\text{i(tet)}}$, g) $\text{Cu}_{\text{i(oct)}}$, h) $\text{O}_{\text{i(oct)}}$. i) $V_{\text{Cu(S)}}$ et j) Montre la stœchiométrie de 48 atome de Cu_2O [22].	16
Figure I.10 : Formation de la bande de valence et de la bande de conduction de Cu_2O	18
Figure I.11 : Représentation des modes vibrationnels de l'oxyde de cuivre.	19
Figure I.12 : Diagramme d'équilibre pH-potentiel du système $\text{Cu-H}_2\text{O}$ à 25 °C.	20
Figure I.13 : Mécanisme de formation de nanostructure de Cu_2O	20
Figure II.1 : Montage électrochimique à trois électrodes.	24
Figure II.2 : Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes utilisées pour les différentes expériences.	25
Figure II.3 : Schéma de principe d'un circuit d'étude électrochimique.	25
Figure II.4 : L'allure générale d'un voltamogramme cyclique.	29
Figure II.5 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour une germination tridimensionnelle (3D).	31
Figure II.6 : Courbes de Mott-Schottky des nanostructures de p- Cu_2O et n- Cu_2O	32
Figure II.7 : Principe du système de mesure du photo-courant.	33
Figure II.8 : Interface semi-conducteur/électrolyte (type-n à gauche et type-p à droite) : a) et d) Avant contact, b) et e) Après contact, c) et f) Sous éclairage.	34

Figure II.9 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.	35
Figure II.10 : Principe de la diffraction des rayons X (DRX).	36
Figure II.11 : Principe de microscopie électronique à balayage (MEB).	38
Figure II.12 : Principe de microscopie à force atomique (AFM).	39
Figure II.13 : Schéma du principe de la photoluminescence.	40
Figure II.14 : Principe du spectrophotomètre UV-Vis-NIR.	41
Figure II.15 : Évolution de l'énergie de vibration d'un atome.	42
Figure III.1 : Voltamogrammes cycliques du substrat : a) En présence de l'agent complexant, b) En présence des ions Cu^{2+} . c) Balayage aller des voltamogrammes en présence des ions Cu^{2+} . d) Instabilité du pH pour des valeurs supérieures à 10.	47
Figure III.2 : Tracé de la capacitance ($1/C^2$) en fonction du potentiel appliqué (E) des nanostructures de Cu_2O obtenues à différents pH.	48
Figure III.3 : Mesures du photo-courant des nanostructures de Cu_2O obtenus à différents pH.	50
Figure III.4 : Diffractogrammes des nanostructures de Cu_2O déposées à différents pH.	51
Figure III.5 : Images AFM en 2D et 3D des nanostructures de Cu_2O obtenus à différents pH : a) pH = 6,5, b) pH = 7, c) pH = 7,5, d) pH = 8, e) pH = 8,5, f) pH = 9, g) pH = 9,5, h) pH = 10.	53
Figure III.6 : La variation de la rugosité moyenne (RMS) des surfaces.	54
Figure III.7 : Images MEB des nanostructures de Cu_2O obtenues à différents pH : a) pH = 6,5, b) pH = 7, c) pH = 7,5, d) pH = 8, e) pH = 8,5, f) pH = 9, g) pH = 9,5, h) pH = 10.	55
Figure III.8 : a) Voltamogrammes cycliques du substrat immergé dans les différents bains. b) Partie de la réduction des voltamogrammes. c) Voltamogrammes cycliques du 2 ^{ème} bain à différentes vitesses de balayage. d) Tracé de (i_p) en fonction de ($v^{1/2}$).	57
Figure III.9 : Diffractogrammes des nanostructures de Cu_2O électrodéposées à différents potentiels.	61
Figure III.10 : a) Courbes chronoampérométriques des nanostructures de Cu_2O obtenues à différentes concentrations. b) Modèle Scharifker Hill des chronoampérogrammes.	62
Figure III.11 : a) Analyses de Mott-Schottky et b) Mesures du photo-courant des différentes nanostructures de Cu_2O déposés à différentes concentrations de Cu^{2+}	64
Figure III.12 : Diagramme de Nyquist : a) Impédance, b) Admittance. c) Module de Bode. d) Tracés de l'angle de phase de Bode. Le schéma inséré représente le circuit électrique équivalent.	66

Figure III.13 : a) DRX des nanostructures de Cu_2O déposés à différentes concentrations de Cu^{2+} . b) Coefficient de texture des différents plans cristallographiques de nanostructures de Cu_2O .	69
Figure III.14 : Images MEB des nanostructures de Cu_2O déposées à différentes concentrations de CuSO_4 .	70
Figure III.15 : Transmittance des nanostructures de Cu_2O déposées à différentes concentrations en Cu^{2+} .	71
Figure III.16 : Tracés de Tauc des nanostructures de Cu_2O déposées à différentes concentrations.	72
Figure III.17 : Diffractogrammes et tracés des capacitances en fonction du potentiel appliqué des nanostructures de n- Cu_2O obtenues à différents précurseurs, températures et concentrations.	73
Figure IV.1 : a) Voltamogrammes cycliques du substrat FTO immergé dans le bain de déposition obtenu. b) Courbes chronoampérométrique lors de la déposition des nanostructures de Cu_2O obtenues à différents potentiels de déposition.	79
Figure IV.2 : Courbes de Mott-Schottky des nanostructures de Cu_2O électrodéposées à différents potentiels cathodiques.	81
Figure IV.3 : Mesures de photo-courant des nanostructures de Cu_2O déposées à différents potentiels cathodiques.	83
Figure IV.4 : Diffractogrammes des nanostructures de Cu_2O déposées à différents potentiels.	84
Figure IV.5 : Spectre Raman des nanostructures de Cu_2O déposées par voie électrochimique à différents potentiels de déposition.	86
Figure IV.6 : Images MEB des nanostructures de Cu_2O obtenues à différents potentiels de déposition.	88
Figure IV.7 : a) Transmittance et b) absorbance des nanostructures de Cu_2O déposées à différents potentiels.	89
Figure IV.8 : Tracé de Tauc des semi-conducteurs de Cu_2O déposés sur FTO par voie électrochimique à différents potentiels de déposition.	90
Figure IV.9 : Tracé de la capacitance en fonction du potentiel appliqué pour les semi-conducteurs déposés avec trois types de précurseurs.	91
Figure IV.10 : Mesure de photo-courant des nanostructures de Cu_2O déposées avec trois types de précurseurs de cuivre.	92

Figure IV.11 : a) Diffractogrammes des nanostructures de Cu_2O déposées avec trois types de précurseurs de cuivre.....	93
Figure IV.12 : Tracé du rapport de l'intensité $I_{(111)}/I_{(200)}$ des nanostructures de Cu_2O obtenues à partir des trois types de précurseurs.	94
Figure IV.13 : a) Images MEB et b) image AFM des nanostructures de Cu_2O déposés avec trois types de précurseurs.	96
Figure V.1 : a) Voltamogrammes cycliques du substrat FTO immergé dans les différents bains de déposition préparé à $\text{pH} = 4,98$ à différentes concentrations d'acide acétique. b) Vitesse de croissance des nanostructures de Cu_2O en fonction de la concentration en acide acétique dans les différents bains de déposition	101
Figure V.2 : Diffractogrammes DRX des nanostructures de Cu_2O élaborées à différentes concentrations en acide acétique.	103
Figure V.3 : Variation du coefficient de texture (T_c) pour les plans (111) et (200) des nanostructures de Cu_2O obtenues à différentes concentrations en acide acétique.	104
Figure V.4 : Courbes de Mott-Schottky des nanostructures de Cu_2O déposées avec différentes concentrations en acide acétique.	106
Figure V.5 : Mesures photoélectrochimiques des nanostructures de Cu_2O déposées à différentes concentrations en acide acétique.	107
Figure V.6 : Images AFM 2D et 3D de nanostructures de Cu_2O électrodéposées sur un substrat FTO à différentes concentrations en acide acétique : a) 0,02 M, b) 0,04 M, c) 0,08 M, d) 0,16 M, et e) Zoom des images 3D des différentes nanostructures.....	109
Figure V.7 : Spectres de photoluminescence des nanostructures de $n_{\text{pH}}\text{-Cu}_2\text{O}$ déposées sur substrat FTO excité avec un laser Nd-YAG (355 nm).	110
Figure V.8 : Spectre de la transmittance des nanostructures de Cu_2O déposées avec différentes concentrations en acide acétique.	112
Figure V.9 : Tracé de T_{auc} pour la détermination de l'énergie de gap optique des nanostructures de Cu_2O	113
Figure V.10 : Voltamogrammes cycliques du substrat à différentes concentrations du SDS.	114
Figure V.11 : Courbes chronoampérométriques obtenues pendant l'électrodéposition de Cu_2O à différentes concentrations en SDS.....	115
Figure V.12 : a) et b) Mesure de photo-courant et c) analyses de Mott-Schottky des nanostructures de Cu_2O déposées à différentes concentrations en SDS.	116

Figure V.13 : Diffractogrammes des nanostructures de Cu_2O électrodéposées sur un substrat de FTO à différentes concentrations en SDS.	118
Figure V.14 : Coefficient de texture des différents plans de diffractions pour les différentes nanostructures de Cu_2O	119
Figure V.15 : Mécanisme de contrôle de la conductivité et de la morphologie des nanostructures Cu_2O par l'ajoute de SDS : a) Sans SDS. b) Faible concentration en SDS. c) Concentration élevée en SDS.	121
Figure V.16 : Images MEB des nanostructures de Cu_2O déposées à différentes concentrations en SDS.	123
Figure V.17 : Spectre de transmittance des nanostructures de Cu_2O électrodéposées sur un substrat FTO à différentes concentrations en SDS.	124
Figure V.18 : Spectres d'absorption des nanostructures de Cu_2O électrodéposées sur un substrat FTO à différentes concentrations en SDS.	125
Figure V.19 : Tracé de modèle de Tauc des nanostructures de Cu_2O électrodéposées sur FTO à différentes concentrations du SDS.	126
Figure VI.1 : Représentation schématique des homo-jonctions p- Cu_2O /n- Cu_2O	130
Figure VI.2 : Diffractogrammes des homo-jonctions PN1, PN2, PN3 et PN4.	131
Figure VI.3 : Courbes I-V des homo-jonctions PN1 et PN2 de Cu_2O sous un éclairage.	132

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Différentes propriétés de l'oxyde de cuivre (Cu_2O).	15
Tableau II-1 : Quelques propriétés physico-chimiques des différents éléments utilisés pour l'élaboration des nanostructures de Cu_2O	27
Tableau II-2 : Les conditions utilisées pour l'élaboration des nanostructures de Cu_2O	28
Tableau III-1 : Densité de porteurs de charge ($N_{D/A}$) et potentiel de la bande plate (E_{bp}) des nanostructures de Cu_2O déposées à différents pH.	49
Tableau III-2 : Quelques paramètres structuraux des nanostructures de Cu_2O calculés à partir des diffractogrammes.	52
Tableau III-3 : Quantité de charge (Q_{cath} et Q_{anod}) et coefficient de transfert (α et β) des différents bains de dépôt.	58
Tableau III-4 : Quelques paramètres électrochimiques calculées à partir des courbes chronoampérométriques et modèle de Scharifker-Hills.	63
Tableau III-5 : Densité de porteurs de charge (N_D) et potentiel de la bande plate (E_{bp}) des semi-conducteurs de Cu_2O	65
Tableau III-6 : Paramètres du circuit électrique équivalent des nanostructures de Cu_2O déposées à différentes concentrations de CuSO_4	68
Tableau III-7 : Densité de porteurs de charge des différentes nanostructures de n- Cu_2O	74
Tableau IV-1 : Valeurs de la quantité de charge et des épaisseurs des nanostructures de Cu_2O calculées électro-chimiquement.	80
Tableau IV-2 : Valeurs estimées de N_A et E_{bp} obtenues à différents potentiels de dépôt.	82
Tableau IV-3 : Quelques paramètres structuraux des nanostructures de Cu_2O déposées à différents potentiels	85
Tableau IV-4 : Quelques paramètres électriques des différents semi-conducteurs	92
Tableau IV-5 : Quelques paramètres structuraux des nanostructures p- Cu_2O déposée avec différents précurseurs de cuivre.	95
Tableau V-1 : Quelques paramètres micro-structuraux des nanostructures de Cu_2O calculés à partir des diffractogrammes.	105
Tableau V-2 : Épaisseur des nanostructures de Cu_2O en fonction des concentrations en SDS.	115
Tableau V-3 : Les valeurs de N_D , N_A et E_{bp} obtenues à partir des courbes de Mott-Schottky	117

Tableau V-4 : Valeurs des paramètres structuraux des nanostructures de Cu ₂ O déposées à différentes concentrations en SDS.	120
Tableau VI-1 : Propriétés photovoltaïques de l'homo-jonctions PN2.....	134

INTRODUCTION GENERALE

L'ère des nanomatériaux a commencé en 1959 lorsque R. Feynman évoqua les potentialités des toutes petites particules de matière condensée : "Je suis certain que si nous maîtrisons la structure de la matière à petite échelle, nous accèderons à un nombre beaucoup plus grand de propriétés de la matière". Progressivement et au cours des décennies, le développement technologique et la recherche scientifique ont confirmé ces paroles.

Les nanomatériaux ont un grand intérêt dans plusieurs domaines technologiques et particulièrement celui des nanotechnologies, et parmi ces nanomatériaux, les oxydes transparents et conducteurs (TCO : Transparents Conductive Oxides), qui sont des matériaux prometteurs combinant la conductivité électrique (il s'agit de semi-conducteurs) et la transmittance dans le domaine visible. Les meilleurs TCO sont tous de type-n alors que les TCO de type-p ont des propriétés électriques et optiques moindres. L'élaboration des oxydes métalliques transparents à l'échelle nanométrique est par elle-même un vaste domaine de recherche physico-chimique [1].

L'oxyde de cuivre (Cu_2O) est un matériau faisant partie de cette grande famille des TCO. Le Cu_2O est naturellement un semi-conducteur de type-p en raison des lacunes du cuivre (V_{Cu}) créées durant son processus de déposition dans le réseau cristallin. Ayant une bande interdite directe de 1,9–2,2 eV [2], il présente des caractéristiques uniques telles que la non-toxicité, l'abondance sur terre, une longueur de diffusion des porteurs minoritaires assez élevée, un coefficient d'absorption élevé dans le visible et une efficacité de conversion photovoltaïque théorique d'environ 20 % selon les critères de Shockley–Queisser (SQC) [3]. Dès 1986, les nanostructures de n- Cu_2O ont été synthétisées par Siripala et al., [4]. L'élaboration de n- Cu_2O a donné un nouvel élan à l'étude de Cu_2O . D'énormes efforts ont été déployés pour modifier le Cu_2O afin d'améliorer ses propriétés électroniques et optiques. Le dopage et le pH de l'électrolyte sont les paramètres clés pour obtenir un Cu_2O de conductivité de type-n.

Donc, afin d'améliorer ses propriétés physico-chimiques et de réduire leur coût de préparation, plusieurs procédés de fabrication ont été utilisés avec la possibilité de déposer ces nanostructures sur différents substrats. En effet, les techniques les plus représentées sont les techniques sous vide à savoir : le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et le dépôt physique en phase vapeur (PVD). Mais, ces techniques nécessitent des équipements sophistiqués et très coûteux pour leur mise en œuvre. Donc, le remplacement de ces techniques par d'autres moins onéreuses et simples permettra la diminution du coût d'investissement lorsque la production à une grande échelle. Parmi les techniques les plus prometteuses, la déposition électrochimique

ou l'électrodéposition ; elle est couramment utilisée grâce à la facilité de sa manipulation et à la possibilité de faire varier les propriétés des structures en jouant sur les différents paramètres de déposition (précurseurs, concentrations, additifs, substrat, température, pH, potentiel de déposition, etc). L'électrodéposition est bien adaptée à l'élaboration du Cu_2O qui présente la spécificité de croître facilement en nanostructures. Cette technique présente l'avantage de réaliser un dépôt sur des surfaces larges et de différentes formes avec une bonne homogénéité.

L'enjeu principal de la thèse est de faire une cartographie englobant différents paramètres et conditions de déposition pour l'obtention des nanostructures de Cu_2O en utilisant l'électrodéposition. Pour cela, nous avons en premier lieu concentré notre recherche sur l'obtention des nanostructures de n- Cu_2O et p- Cu_2O stables par l'étude de plusieurs effets à savoir ; pH, concentration, température, précurseurs, potentiel de déposition ; en utilisant un bain lactate. Il est à noter que les conditions d'élaboration de ces nanostructures sont différentes. En deuxième lieu, nous avons utilisé d'autres conditions avec des paramètres totalement différents, mais cette fois ci, nous avons utilisé un bain acétate, et nous avons pu étudier l'effet de la concentration de l'acide acétique [5], suivi par une étude de l'effet de SDS (Sodium Dodécyl Sulfate).

Ce manuscrit est structuré comme suit :

- Dans le premier chapitre, le contexte de la thèse est exposé. Une représentation générale sur les notions de base de l'électrochimie, et plus précisément l'électrochimie des semi-conducteurs, et un état de l'art sur l'oxyde de cuivre est présenté.
- Dans le second chapitre, la méthode de déposition que nous avons utilisée pour l'élaboration de Cu_2O , et les diverses techniques de caractérisation utilisées sont passées en revues.
- Dans le troisième chapitre, l'étude des effets du pH, de la concentration du précurseur de cuivre (CuSO_4), de la température et celui de la nature du précurseur ont été montrée.
- Le quatrième chapitre de cette thèse est consacré à l'étude de l'effet du potentiel de déposition et celui de la nature du précurseur de cuivre.
- Le cinquième chapitre a été réservé à une étude de l'effet de la concentration de l'acide acétique de celui de l'additif SDS sur les propriétés des nanostructures de Cu_2O .
- Dans le dernier chapitre, la fabrication des homo-jonctions p-n basée sur les résultats des chapitres précédents a été montrée.

Ce manuscrit se termine par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats et nous proposons quelques perspectives pour la continuité de ce travail.

Références bibliographiques

- [1] L. Bergerot, *Thèse de Doctorat, Université de Grenoble (France)*, (2015)
- [2] X. Yu, X. Li, G. Zheng, Y. Wei, A. Zhang, B. Yao, *Appl. Surf. Sci.* 270 (2013) 340–345.
- [3] F. Oba, F. Ernst, Y. Yu, R. Liu, H.M. Kothari, J.A. Switzer, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 253–270.
- [4] W. Siripala, J.R.P. Jayakody, *Sol. Energy Mater.* 14 (1986) 23–27.
- [5] A. Herbadji, I.Y. Bouderbala, L. Mentar, M.R. Khelladi, A. Azizi, *J. Electron. Mater.* 48 (2019) 4830–4839.

I. CHAPITRE I : GENERALITES ET ASPECTS THEORIQUES

Ce chapitre est destiné à constituer une base bibliographique afin d'aider à la compréhension des chapitres suivants. Pour cela, nous avons divisé ce chapitre en trois parties. Dans la première partie, un rappel sur les notions de base de l'électrochimie est présenté. La deuxième partie est consacrée à une brève revue bibliographique sur l'oxyde de cuivre ainsi qu'une description de ses propriétés qui lui confèrent des aptitudes remarquables pour des utilisations très diversifiées. Enfin, ce chapitre se termine par le mécanisme d'élaboration de Cu_2O par voie électrochimique.

I.1 Généralités sur l'électrochimie

L'électrochimie est définie comme étant la science qui analyse et décrit les transformations (réaction d'oxydoréduction) de la matière à l'échelle atomique par déplacement de charges électriques à l'aide d'un dispositif électrique. Ces réactions sont contrôlées par un courant électrique ou par une tension appliquée entre les électrodes. Un des grands avantages de l'électrochimie par rapport à la chimie, réside dans le fait de pouvoir bien contrôler le courant et la tension. Ceci permet de varier de manière continue et contrôlée l'énergie des espèces réactives et ainsi de pouvoir réaliser à température ambiante une chimie sélective avec un contrôle très précis de la vitesse et du degré d'avancement de la réaction.

I.1.1 Loi de Nernst et processus électrochimique

Lors d'une réaction électrochimique, la matière est modifiée suite à un transfert de charge électrique à l'interface lors de la mise en contact d'une électrode (conducteur électrique) avec l'électrolyte (conducteur ionique). Des électrons sont échangés entre les ions de l'électrolyte et l'électrode ; cette réaction fait intervenir deux espèces appelées oxydant (Ox : espèce chimique qui capte des électrons) et réducteur (Red : espèce chimique qui cède des électrons). Celles-ci constituent un couple d'oxydoréduction (Ox/Red). Lors du contact entre une électrode métallique (M) et un électrolyte, un échange électronique va s'établir entre les atomes du métal et ses ions (M^{n+}) dissous dans la solution, ceci peut se traduire par une réaction d'oxydoréduction :



L'équilibre électrochimique (Eq.I.1) peut être défini à l'aide de la relation de Nernst [1] :

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

Où E_0 est le potentiel standard de la réaction par rapport à une électrode normale à hydrogène (V/ENH), $a_{M^{n+}}$ est l'activité de l'ion M^{n+} , R est la constante des gaz parfaits (8,31 J/mol.K), T est la température absolue (K), F est la constante de Faraday (96500 C/mol) et n est le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction. Lorsque l'électrode est polarisée de manière à engendrer une réaction, elle prend alors un potentiel E_i différent de son potentiel d'équilibre E_{eq} . La réaction (Eq.I.1) dans le sens 1 s'il s'agit d'une réduction, et dans le sens 2 pour une oxydation. Nous définissons ainsi une surtension de l'électrode η :

$$\eta = E_i - E_{eq} \quad (I.3)$$

Les surtensions sont liées à la cinétique des réactions aux électrodes faisant intervenir le transfert de charge et le transport de matière. Une réaction d'électrode est composée de plusieurs étapes élémentaires dont une au moins est un transfert de charges (Figure I.1).

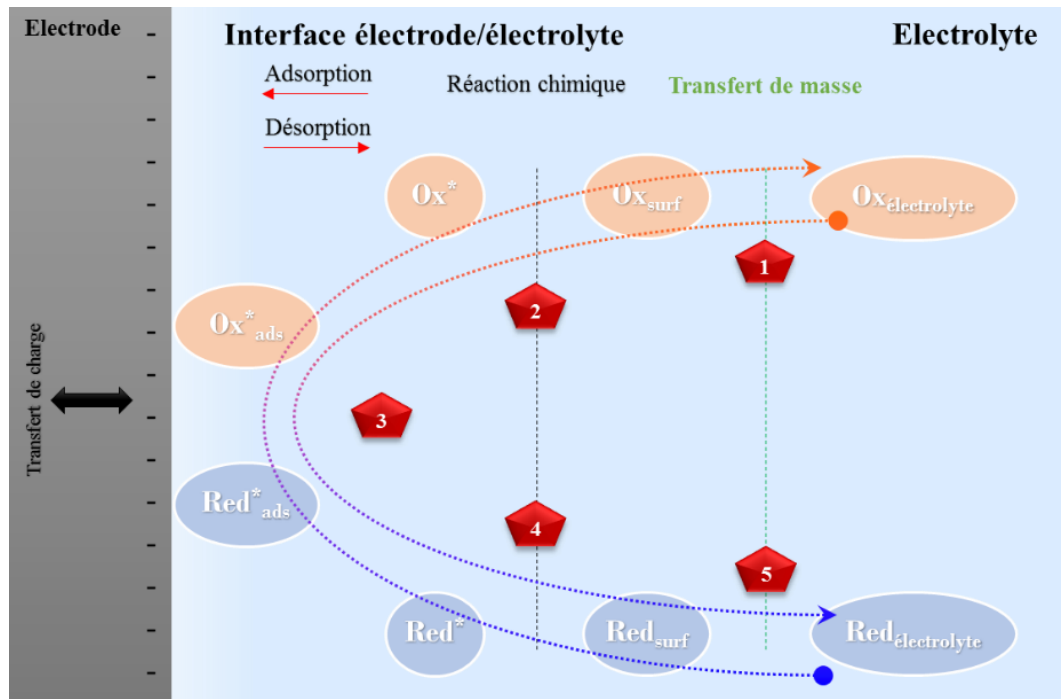


Figure I.1 : Les étapes d'un processus électrochimique.

La surtension totale est considérée comme la somme des surtensions associées au processus électrochimique, c'est à dire [2] :

- Etape 1 : Transfert de la matière électro-active (Ox) vers la surface de l'électrode : Surtension de transfert de masse des réactifs.
- Etape 2 : L'espèce électro-active subit une désolvatation ou une décomplexation éventuelle : Surtension chimique.
- Etape 3 : L'étape électrochimique : Surtension de transfert de charges.

- L'adsorption sur l'électrode qui va participer au transfert de charges.
 - Transfert d'électrons.
 - Les réarrangements suivant le transfert de charges (ex. : cristallisation).
 - La désorption du produit de la réaction électrochimique.
- Etape 4 : La réaction éventuelle des produits de la réaction électrochimique : Surtension chimique.
 - Etape 5 : Transfert de masse des produits depuis l'interface vers le cœur de l'électrolyte : Surtension de transfert de masse.

La réaction globale étant une succession de plusieurs étapes élémentaires, chacune d'elles est caractérisée par sa propre vitesse, la vitesse globale est imposée par l'étape la plus lente appelée "étape déterminante". Il est clair que les étapes les plus faciles sont alors effectuées à une vitesse inférieure à leur vitesse maximale.

I.1.2 Mécanisme de la déposition électrochimique

Lors d'une réaction d'électrodéposition en milieu aqueux, les cations présents dans l'électrolyte sont transférés sur la surface de la cathode pour former le dépôt métallique. Il est admis que ce procédé fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires (Figure I.2) [3].

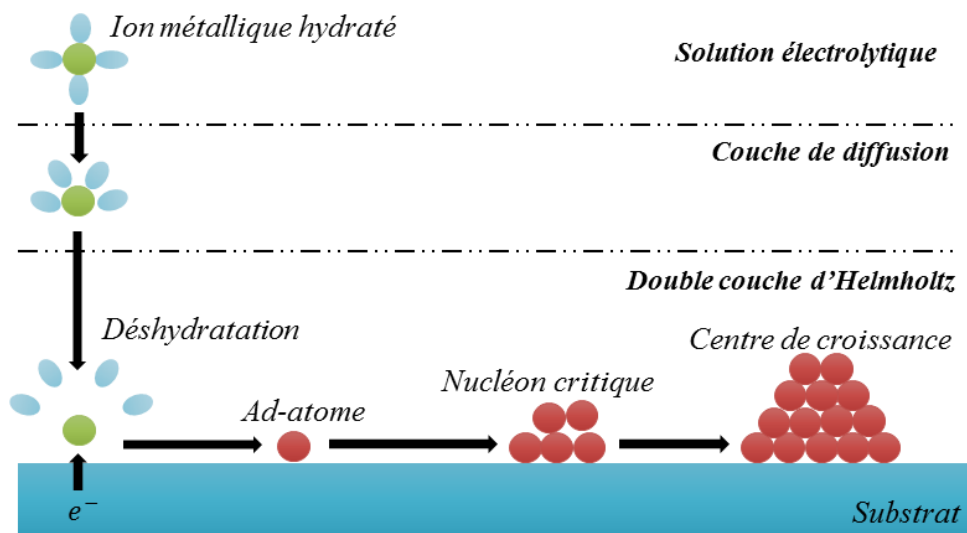


Figure I.2 : Processus de l'électro-cristallisation.

Le processus électrochimique de l'électro-cristallisation fait intervenir les processus suivants [3] :

- **Le transfert de masse :** Il correspond au déplacement des espèces vers l'interface électrochimique (électrolyte-électrode), les espèces se déplacent selon 3 mécanismes :

- **La diffusion** : Elle est due au gradient de concentration lorsque l'on se rapproche de l'électrode. La consommation ou production des espèces au niveau de l'électrode modifie localement (couche de quelques nanomètres) leur concentration.
 - **La convection** : C'est le déplacement des espèces en solution par un moyen mécanique comme l'agitation par exemple.
 - **La migration** : C'est le phénomène de déplacement des espèces chimiques sous l'action d'un champ électrique.
- **Le transfert de charge** : Il correspond à l'association des électrons aux ions métalliques. Les ions contenus dans la double couche se dirigent directement vers la surface du substrat où ils se désolvent, ensuite ils viennent s'adsorber sur la surface, et se diffusent alors superficiellement sous la forme d'adions vers un site d'incorporation où ils se déchargent pour former des cristaux.
- **La cristallisation** : La cristallisation est le développement du réseau cristallin à partir des adions, comportant deux processus : la nucléation et la croissance.

Les modèles que venons de décrire ci-dessus s'appliquent indifféremment aux électrodes métalliques ou semi-conductrices, malgré la différence de comportement de ces deux électrodes avec l'électrolyte. Cette différence réside dans l'existence d'une énergie de gap pour les semi-conducteurs, c'est-à-dire la présence d'une zone de charge d'espace. Dans ce qui suit, nous allons discuter des différents phénomènes qui apparaissent dans l'interface d'un métal/électrolyte et d'un semi-conducteur/électrolyte.

I.1.3 Etude de l'interface électrode/électrolyte

I.1.3.1 Cas d'une interface métal/électrolyte

La plupart des matériaux acquièrent une charge de surface quand elles sont mises en contact avec un milieu aqueux. Une surface peut se charger électriquement suivant une variété de mécanisme. Cette charge varie en fonction du potentiel appliqué à l'électrode. La présence des sites chargés à la surface d'un solide immergé dans un électrolyte influence la distribution spatiale des ions dans son voisinage. Les forces électrostatiques dues à la charge de surface attirent les espèces de charge opposée. Le potentiel électrostatique varie progressivement dans une zone appelée "double couche". Plusieurs modèles successifs ont été élaborés pour décrire cette double couche [4] :

- *Modèle de Helmholtz*

Ce modèle est proposé par Helmholtz en 1879, il stipule que la double couche à l'interface électrode/électrolyte se comporte comme une capacité capable de stocker des charges électriques (Figure I.3a). Ce modèle considère que les variations entre le potentiel de l'électrode et celui de l'électrolyte est linéaire.

- *Modèle de Gouy et Chapman*

Ce modèle est apparu entre 1910 et 1913 par Gouy et Chapman (Figure I.3b). Ils ont proposé que le potentiel décroisse exponentiellement en supposant que la distribution des ions en fonction de la distance à la surface de l'électrode suit une statistique de Maxwell-Boltzmann liée à l'agitation thermique au sein de l'électrolyte. Ce modèle tient compte de la variation du potentiel appliqué et de la concentration des ions en solution.

- *Modèle de Stern*

Ce modèle est une combinaison des deux modèles précédents développé par Stern en 1924 (Figure I.3c). Il prend en considération le phénomène d'adhésion (Modèle de Helmholtz) ainsi que le phénomène de diffusion des charges (Modèle Gouy-Chapman), tout en considérant l'existence des ions adsorbés. Il considère que ces deux couches se comportent comme deux capacités en série.

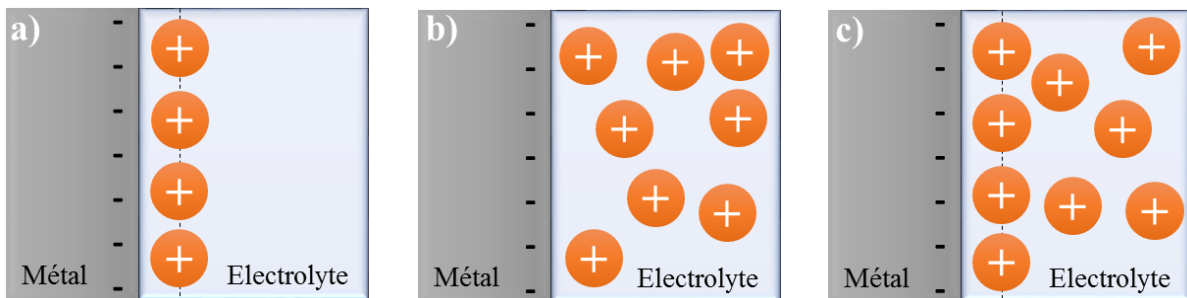


Figure I.3 : a) Modèle de la double couche électrique de Helmholtz. b) Modèle de Gouy-Chapman de diffusion ionique de la double couche. c) Modèle de Stern de la double couche.

Stern ajoute qu'il faut distinguer les ions qui adhèrent à la surface de l'électrode et ceux qui s'en approchent. Cette idée fut développée par Graham en 1947 puis en 1963 par Bockris, Devanathan et Muller [4] qui introduisent un modèle incluant l'action du solvant, ce qui conduit à la représentation finale de l'interface métal/électrolyte admise de nos jours (Figure I.4).

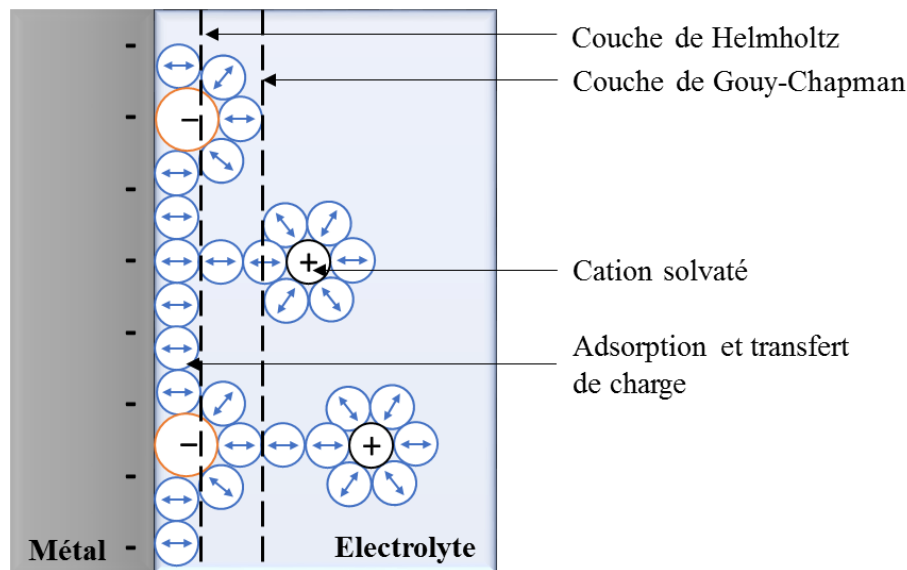


Figure I.4 : L'interface métal/électrolyte d'après le Modèle de Boris, Devanathan et Muller.

Cette représentation de l'interface métal/électrolyte permet de comprendre les phénomènes de transfert de charges et de l'électro-cristallisation. Le transport de matière se fait par le déplacement des ions de l'électrolyte vers l'électrode, suivi par le transfert de charge des ions sur l'électrode, et enfin l'incorporation de ces ions sur l'électrode.

I.1.3.2 Cas d'une interface semi-conducteur/électrolyte

Contrairement au métal, un semi-conducteur a un nombre beaucoup plus faible de porteurs de charge qui se répartissent sur une épaisseur non négligeable. En effet, lors du contact d'un semi-conducteur avec un électrolyte, le système évolue vers une situation d'équilibre définie par l'égalisation du niveau de Fermi (E_F) du semi-conducteur avec le potentiel rédox de l'électrolyte. Cet équilibre est accompagné par un transfert de charges qui va provoquer une séparation des charges de signes contraires et l'apparition de deux zones, la première est située du côté de l'électrolyte (double couche d'Helmholtz et de Gouy-Chapmann), et la deuxième est située du côté du semi-conducteur appelé zone de charge d'espace (ZCE) (Figure I.5).

Lors du contact entre le semi-conducteur avec l'électrolyte, différents phénomènes peuvent se produire aux niveaux énergétiques en fonction du potentiel de polarisation [5] :

- **Les bandes plates ($E_F = E_{\text{électrolyte}}$) :** Ce phénomène est présent lorsque la différence de potentiel entre l'électrode et la solution électrolytique est nulle. C'est-à-dire qu'il va y avoir un équilibre thermodynamique du système sans transfert d'électrons, donc sans création de zone de charges d'espace.

- **L'appauvrissement** : Il apparaît lorsque le potentiel appliqué à l'électrode est positif pour un semi-conducteur de type-n, et négatif pour un semi-conducteur de type-p ; c'est-à-dire que les porteurs de charge majoritaires sont loin de l'interface, et par conséquent, la déposition devient impossible.
- **L'accumulation** : contrairement au précédent, ce phénomène apparaît lorsque le potentiel appliqué à l'électrode est négatif pour un semi-conducteur de type-n, et positif pour un semi-conducteur de type-p, les porteurs majoritaires vont s'accumuler sur la surface de l'électrode engendrant un courant électrique permettant ainsi une déposition par voie électrochimique.

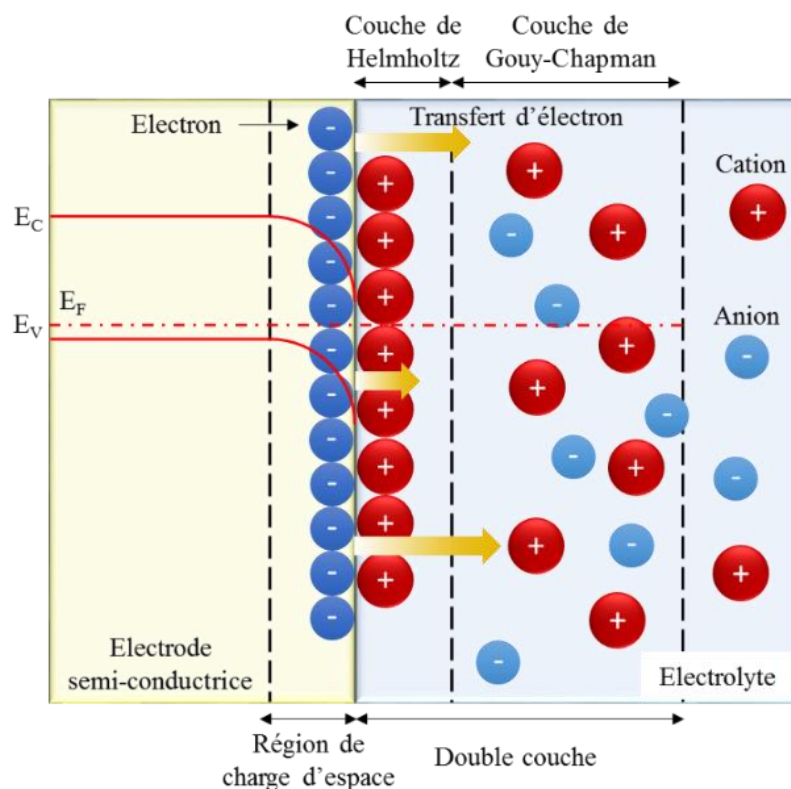


Figure I.5 : Représentation schématique de l'interface semi-conducteur/électrolyte dans le cas d'un semi-conducteur de type-n polarisé positivement .

I.2 Nucléation et croissance électrochimique

La morphologie et la structure du dépôt électrochimique dépendent fortement de la compétition entre les processus de nucléation et de croissance, ainsi que des phénomènes de coalescence. L'assemblage des ad-atomes à la surface de la cathode va former des clusters qui vont croître dans différentes directions parallèlement ainsi que perpendiculairement par rapport au substrat pour former des grains.

I.2.1 Les modèles de nucléation

La nucléation est un processus important de l'électrodéposition. La première étape du dépôt est la formation des germes. Les adions (ou ad-atomes) adsorbés sur la surface ne sont pas des entités stables. Ils peuvent accroître leur stabilité en formant des clusters, après un processus de diffusion à la surface de l'électrode. Dans certains cas, par exemple pour le dépôt d'un métal sur un substrat, il forme des liaisons très stables, et en l'absence des sites de croissance sur le substrat, les germes auront une épaisseur monoatomique (nucléation 2D). Dans d'autres cas, et particulièrement quand l'interaction entre les atomes du film et du substrat est faible, les clusters formés seront plus épais que la monocouche (nucléation 3D).

En général la nucléation d'un métal sur un substrat étranger est supposée prendre place dans les sites actifs de surface telle que les marches ou les défauts de surface. Le taux d'apparition de nouveaux centres stables de croissance suit la cinétique du premier ordre, donc le nombre de densité de centres est donné par [2] :

$$N(t) = N_0[1 - e^{-A_N t}] \quad (I.4)$$

Où $N(t)$ est la densité de nucléi en fonction de temps, N_0 est le nombre total de sites possibles pour la nucléation et A_N est la constante de vitesse de nucléation. On distingue deux types de nucléation :

- Nucléation instantanée (A_N est grande $N \approx N_0$) : Tous les sites sont convertis en nucléis instantanément.
- Nucléation progressive (A_N très petit $N \approx N_0 A_N t$) : Le nombre de nucléis est en fonction du temps.

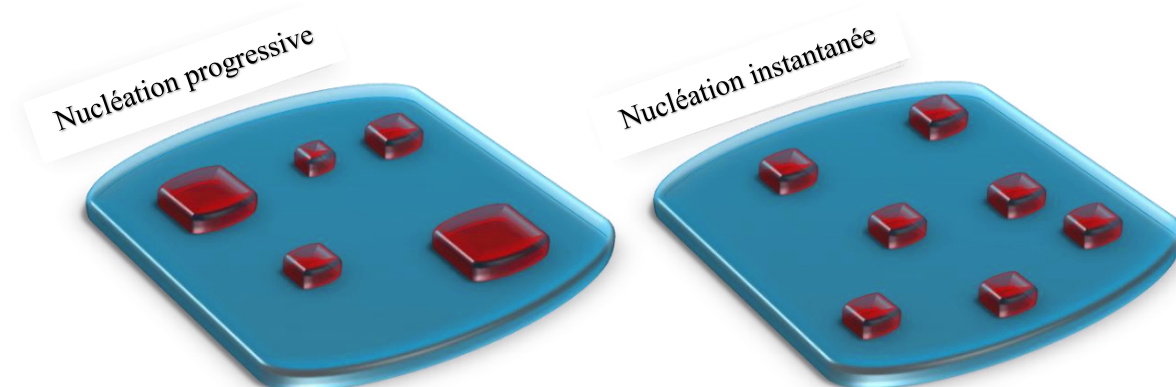


Figure I.6 : Représentation des modes de nucléation.

I.2.2 Les différents modes de croissance cristalline

Dans le domaine des nanostructures, la croissance est définie comme l'augmentation de la quantité (de l'épaisseur) d'un matériau déposé sur une surface. C'est un phénomène complexe qui fait intervenir des processus cinétiques et thermodynamiques. Pour les stades initiaux de la croissance sur une surface idéale sans défauts, trois mécanismes principaux permettent d'illustrer l'influence du substrat [2] :

- **A croissance en couches (Modèle Frank – Van Der Merwe 2D) :** Croissance bidimensionnelle (2D) couche par couche. Ce mode prend place lorsque le paramètre de maille des atomes déposés a_d est proche de celui des atomes formant le substrat a_s . Les conditions de ce type de croissance correspondent à ceux d'une croissance épitaxiale. En présence d'une différence notable de paramètre de maille, l'apparition de défauts permet de relaxer les contraintes et par conséquent la formation du dépôt (Figure I.7a).
- **A croissance en îlots (Modèle Volmer-Weber 3D) :** Croissance tridimensionnelle (3D) de petits germes isolés à la surface du substrat. Ces derniers s'organisent en îlots qui coalescent par la suite pour former un film continu. Ce mécanisme de croissance est favorisé par de faibles interactions entre les atomes du métal formant les germes et ceux formant la surface du substrat ($\Psi_{M_{ads},S} < \Psi_{M_{ads},M}$) (Figure I.7b).
- **A croissance mixte (Modèle Stranski – Krastanov) :** Elle combine les deux modes précédents. Au stade initial, la croissance s'effectue selon la croissance 2D. Lorsque le désaccord de paramètre de maille entre les atomes électrodéposés et ceux de la surface du substrat devient non négligeable, la croissance s'effectue selon la croissance 3D. Cette transition est observée aussi lorsque l'influence du substrat diminue (Figure I.7c).

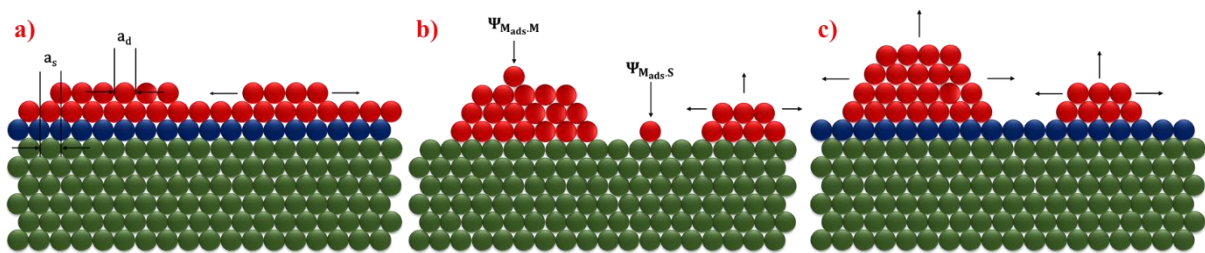


Figure I.7 : **a)** Mode de croissance 2D (Modèle Frank – Van Der Merwe). **b)** Mode de croissance 3D (Modèle Volmer – Weber). **c)** Mode de croissance mixte (Modèle Stranski – Krastanov).

I.3 Généralités sur l'oxyde de cuivre (Cu_2O)

L'oxyde de cuivre de formule Cu_2O , est un composé de couleur rouge-brun, il existe naturellement sous forme de minerai : la cuprite. Il est l'un des premiers semi-conducteurs de type-p en raison des lacunes du cuivre (V_{Cu}) existantes dans le réseau cristallin découvert depuis 1917 par les travaux de Kennard et al., [6]. Il s'agit du premier oxyde connu possédant des propriétés semi-conductrices. Il a trouvé des applications dès 1926 grâce aux travaux de Grondahl [7], qui l'utilisait pour fabriquer des diodes de redressement permettant de transformer le courant alternatif en courant continu. En particulier, l'oxyde cuivreux a été connu et utilisé en tant que matériau semi-conducteur avant le silicium, qui lui a commencé à être utilisé vers la fin des années 40.

Sa nature (type-p) a été expliquée par des études théoriques et expérimentales dans des conditions soit riche en cuivre, soit riche en oxygène. Toutefois, dans des circonstances spécifiques, et dès 1986, les nanostructures de Cu_2O de type-n ont été synthétisées par Siripala et al., [8] par déposition électrochimique.

L'élaboration de Cu_2O type-n a donné un nouvel élan à l'étude des dispositifs à base de Cu_2O . D'énormes efforts ont été déployés pour changer la conductivité de Cu_2O afin d'améliorer ses propriétés électroniques et optiques. Seul le dopage et le pH du bain de déposition qui sont les paramètres clés peuvent influencer la conductivité de Cu_2O pour obtenir une conductivité de type-n [9–16].

L'oxyde de cuivre a un point de fusion très élevé, et ne se dissout pas dans l'eau. Ayant un gap faible compris entre 1,9 et 2,2 eV en comparaison avec les autres oxydes métalliques, il est utilisé dans diverses applications et spécialement le photovoltaïque et la photo-électrochimique [17,18]. Avec un rendement théorique de 20 % selon les critères de Shockley–Queisser (SQC) [19], l'efficacité des dispositifs photochimiques à base de Cu_2O est très faible, les meilleurs résultats obtenus jusqu'à présent sont inférieurs à 3 % [20].

Cependant, en raison du faible coût associé à sa synthèse en solution, l'abondance relative naturelle, et la nature non toxique de cet oxyde, il demeure un candidat intéressant pour les applications photovoltaïques et photo-électrochimiques.

I.4 Propriétés de l'oxyde de cuivre (Cu_2O)

I.4.1 Propriétés structurales et physiques

Le Cu_2O se cristallise selon la structure cubique de Bravais présentant la symétrie du 224^{ème} groupe d'espace (O_h^4 , $\text{Pn}\bar{3}\text{m}$) représentée dans la figure I.4. Les seuls autres composés ayant la même structure sont Ag_2O , Pb_2O , $\text{Cd}(\text{CN})_2$ et $\text{Zn}(\text{CN})_2$ [21]. À l'intérieur de sa maille élémentaire, les ions du cuivre se trouvent sur un sous-réseau cubique à face centré (cfc), et sont sur les sommets d'un tétraèdre centré sur les sites d'oxygène, et coordonné deux fois avec les ions d'oxygène (symétrie du site D_{3d}), alors que les ions d'oxygène sont situés sur un sous-réseau cubique centré (cc), et sont quadruplés avec ceux du cuivre (symétrie du site Td).

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

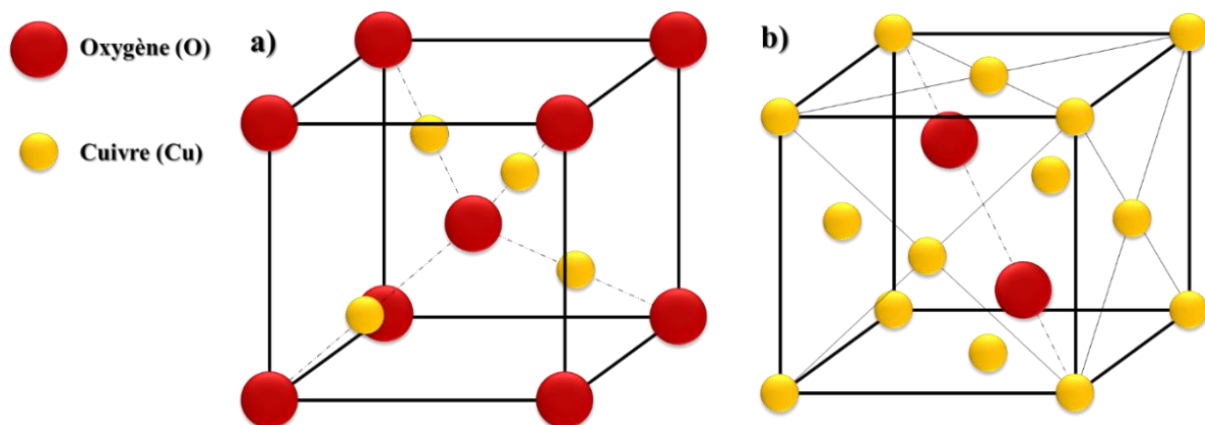


Figure I.8 : Représentation schématique de la structure de Cu_2O : **a)** L'origine du système est un atome d'oxygène. **b)** L'origine du système est un atome de cuivre.

L'oxyde cuivreux peut être préparé par synthèse, le plus souvent par oxydation du cuivre métallique (du moins lorsque le but est de l'obtenir sous forme de matériau massif, et non pas en nanostructures), il existe naturellement sous forme de minerai (cuprite). Un autre avantage du Cu_2O est le fait que ses composants sont non toxiques et très abondants sur terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. Ses propriétés physiques et cristallographiques sont résumées dans le tableau I.1.

Tableau I-1 : Différentes propriétés de l'oxyde de cuivre (Cu_2O).

Propriétés	
Formule	Cu_2O
Apparence	Solide rouge-brun
Structure	Cubique
Masse volumique	$6,10 \text{ g.cm}^{-3}$
Masse moléculaire	$143,09 \text{ g.mol}^{-1}$
Groupe spatiale	$\text{Pn}\bar{3}\text{m}$
Paramètre de maille	$a = b = c = 4,269 \text{ \AA}, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Pourcentage atomique (%)	Cu : 66,67 – O : 33,33
Pourcentage massique (%)	Cu : 88,82 – O : 11,18
Largeur de la bande interdite (E_g)	1,9 – 2,2 eV
Distance interatomique d_{hkl}	2,465 $\text{\AA}$
Maille élémentaire	4,27 $\text{\AA}$
Volume de la maille	$77,83 \text{ \AA}^3$
Longueur de la liaison Cu-O	1,849 $\text{\AA}$
Séparation O-O	3,68 $\text{\AA}$
Séparation Cu-Cu	3,012 $\text{\AA}$
Constante diélectrique relative	7,6
Masse d'un électron de la bande de conduction	$0,92 m_0$
Masse d'un trou de la bande de valence	$0,36 m_0$
Solubilité	Dans l'eau : non. Dans l'acide : oui.

I.4.2 Défauts cristallins et type de conduction du Cu_2O

Le type de la conduction et la densité des porteurs de charge de l'oxyde cuivre sont considérablement influés par la déviation de la stœchiométrie de Cu_{2-y}O (présence des défauts natifs) ainsi que les conditions de la croissance de cet oxyde. L'oxyde de cuivre possède des défauts ponctuels intrinsèques dans sa structure comme les lacunes simples, les défauts interstitiels et les défauts anti-sites (Figure I.9).

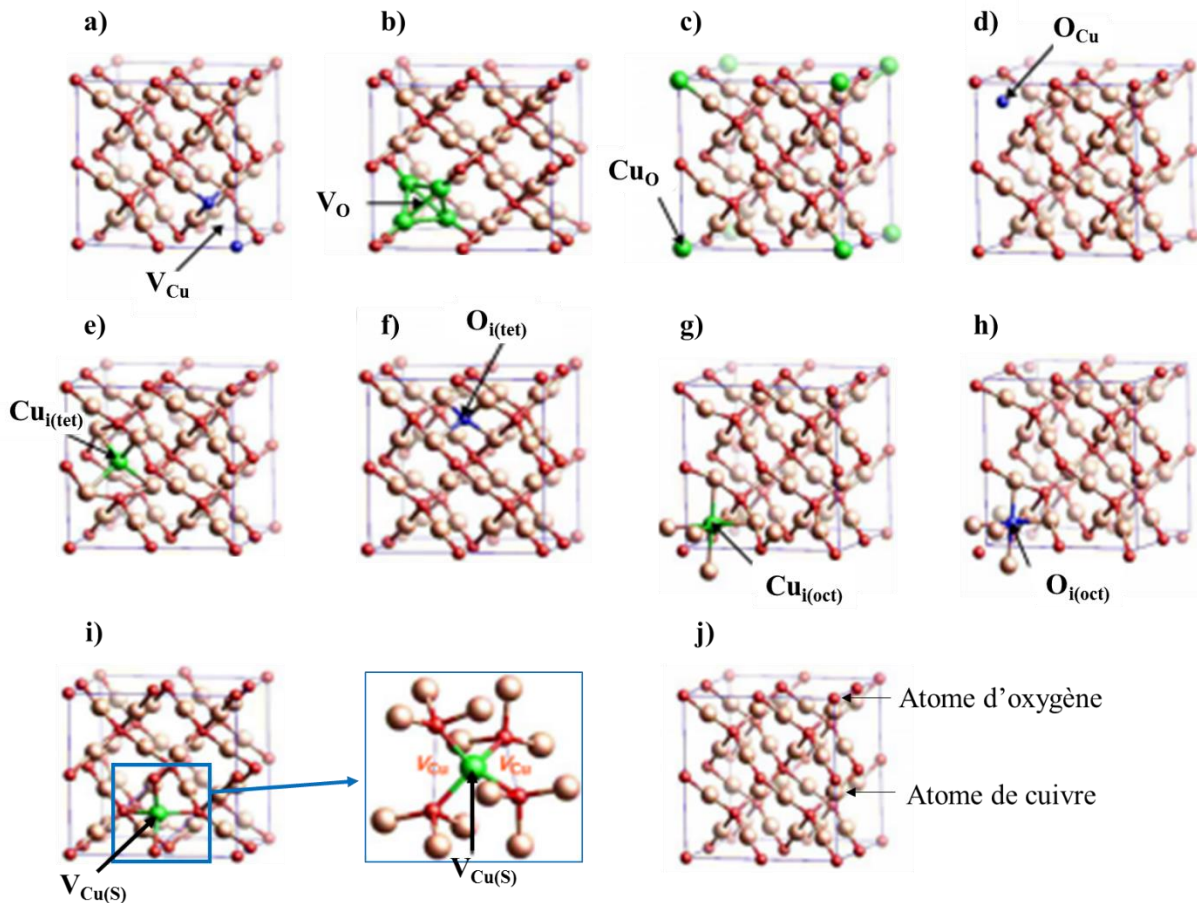


Figure I.9 : La géométrie atomique optimisée des défauts natifs dans le réseau cristallin de Cu_2O : **a)** V_{Cu} , **b)** V_{O} , **c)** Cu_{O} , **d)** O_{Cu} , **e)** $\text{Cu}_{\text{i(tet)}}$, **f)** $\text{O}_{\text{i(tet)}}$, **g)** $\text{Cu}_{\text{i(oct)}}$, **h)** $\text{O}_{\text{i(oct)}}$, **i)** $V_{\text{Cu(S)}}$ et **j)** Montre la stœchiométrie de 48 atome de Cu_2O [22].

- Lacune simple de cuivre V_{Cu} et d'oxygène V_{O} : Ces défauts correspondent aux sites qui deviennent inoccupés dans le cristal réel (Figure I.9a, b).
- Les défauts anti-sites Cu_{O} et O_{Cu} : Ces défauts sont créés par un échange de deux atomes sur deux sites voisins, Cu sur le site O ou l'inverse (Figure I.9c, d).
- Le cuivre interstitiel ($\text{Cu}_{\text{i(oct)}}$ et $\text{Cu}_{\text{i(tet)}}$) et l'oxygène interstitiel ($\text{O}_{\text{i(oct)}}$ et $\text{O}_{\text{i(tet)}}$) : Ces défauts sont des atomes qui s'insèrent dans les espaces vides du réseau cristallin. Si l'atome en insertion est entouré par quatre atomes les plus proches, nous parlons d'un site interstitiel tétraédrique (Figure I.9e, f). Pour le site octaédrique, il sera entouré par six atomes. (Figure I.9g, h).
- Le split-vacance de cuivre $V_{\text{Cu(s)}}$: Ce défaut est complexe, il peut être formé par l'insertion d'un atome de cuivre interstitiel Cu_{i} entre deux lacunes de cuivre simple V_{Cu} (Figures I.9i).

Selon le type de conduction de Cu_2O , Wang et al., [23] ont divisé les défauts natifs précédents en deux types :

- **Les défauts natifs accepteurs (V_{Cu} , O_i et O_{Cu} pour le p- Cu_2O) :** La plupart des nanostructures déposées de Cu_2O sont des semi-conducteurs de type-p. Les trous formés à faible concentration en lacune de cuivre (V_{Cu}) conduisent à ce type de conduction [24]. Il est caractérisé par une bande interdite comprise entre 1.9 et 2.2 eV, et avec un niveau d'énergie accepteur de 0.4 eV au-dessus de la bande de valence [25], ce qui le rend intéressant pour les applications photovoltaïques et photo-électrochimiques.
- **Les défauts natifs donneurs (V_O , Cu_i et Cu_O pour le n- Cu_2O) :** Contrairement au Cu_2O de type-p, le Cu_2O de type-n était rapporté pour la première fois en 1986 par Siripala et al., [8], ce comportement n'est pas complètement compris. Il est démontré que l'origine de ce type est partiellement due aux lacunes de l'oxygène (type-n obtenu par effet de pH), ce qu'il en résulte un niveau d'énergie donneur de 0.38 eV au-dessous de la bande de conduction [8]. Par contre, par effet de dopage, l'élément dopant va occuper les sites substitutionnels de l'oxygène (O^{2-}) avec une formation d'un niveau d'énergie donneur au-dessous de la bande de conduction [25].

I.4.3 Propriétés optiques et électriques

L'oxyde de cuivre est un semi-conducteur à gap direct de 1,9 et 2,2 eV [26], il a une structure électronique des ions Cu^+ se terminant par $3d^{10} 4s^0$, avec des orbitales 4s dont l'énergie est légèrement plus élevée que les niveaux 3d. Le maximum de la bande de valence du Cu_2O est principalement composé d'un caractère Cu : 3d, alors que la partie inférieure est de caractère O : 2p. La contribution principale dans la région inférieure de la bande de conduction correspond aux états Cu : 4s [27].

L'origine de Cu_2O est liée au fort recouvrement σ intervenant entre les orbitales 2p de l'oxygène avec les orbitales $3d_{z^2}$ du cuivre ainsi qu'à un faible recouvrement lié au recouvrement d'orbitales π : $3d_{xz}$ $3d_{xy}$ $3d_{yz}$. La bande de conduction (BC) quant à elle correspond aux orbitales 4s du Cu^+ vides. Le transfert de charges correspondant au gap du matériau se fait donc entre orbitales de type d du cation Cu^+ (Figure I.10) [28].

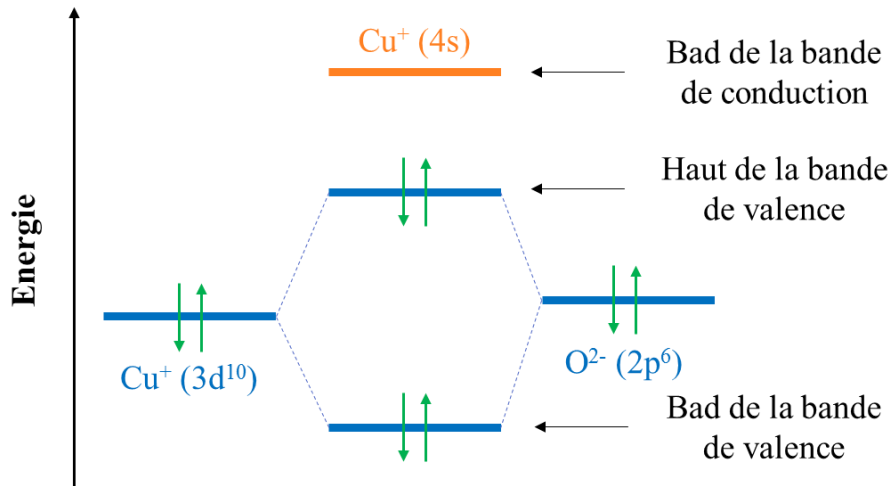


Figure I.10 : Formation de la bande de valence et de la bande de conduction de Cu_2O .

Grace à sa large bande interdite qui fait qu'en nanostructure, une partie de la lumière incidente dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite va être absorbée par les électrons se trouvant dans la bande de valence qui vont transiter vers la bande de conduction laissant derrière eux des trous [29]. En nanostructures, la bande interdite peut varier engendrant ainsi une variation de la couleur de l'oxyde de cuivre du jaune au rouge brin. La lumière d'une longueur d'onde inférieure à 580 nm est partiellement ou totalement absorbée, le rayonnement vert est partiellement transmis alors que le rayonnement bleu est absorbé. Il en résulte que les nanostructures de Cu_2O apparaissent jaune transparent à l'œil nu.

Comme la maille de Cu_2O est cubique et appartient au groupe d'espace O_h^4 ($\text{Pn}\bar{3}\text{m}$), sa maille primitive possède six atomes, ce qui conduit à 18 modes de dispersion des phonons, dont trois sont acoustiques et quinze sont optiques [30]. La théorie des groupes donne la représentation suivante pour les vibrations optiques :

$$\Gamma = {}^3\Gamma_{25+} + 2 {}^3\Gamma_{15-} + {}^3\Gamma_{25-} + {}^2\Gamma_{12-} + {}^1\Gamma_{2+} \quad (\text{I. 5})$$

Le mode (${}^3\Gamma_{25+}$) est actif en spectroscopie Raman et les modes ($2{}^3\Gamma_{15}$) sont les modes actifs en spectroscopie infrarouge. Les autres (${}^3\Gamma_{25-}$, ${}^2\Gamma_{12-}$ + ${}^1\Gamma_{2+}$) sont silencieux dans un réseau parfait de l'oxyde de cuivre. Les phonons optiques qui ne sont ni actifs dans la spectroscopie infrarouge ni dans la spectroscopie Raman sont des modes silencieux. Cependant, l'oxyde de cuivre est non-stœchiométrique, ce qui peut provoquer une rupture des règles de sélection mentionnées ci-dessus. Une description schématique des modes de vibrationnels est illustrée dans la figure I.11.

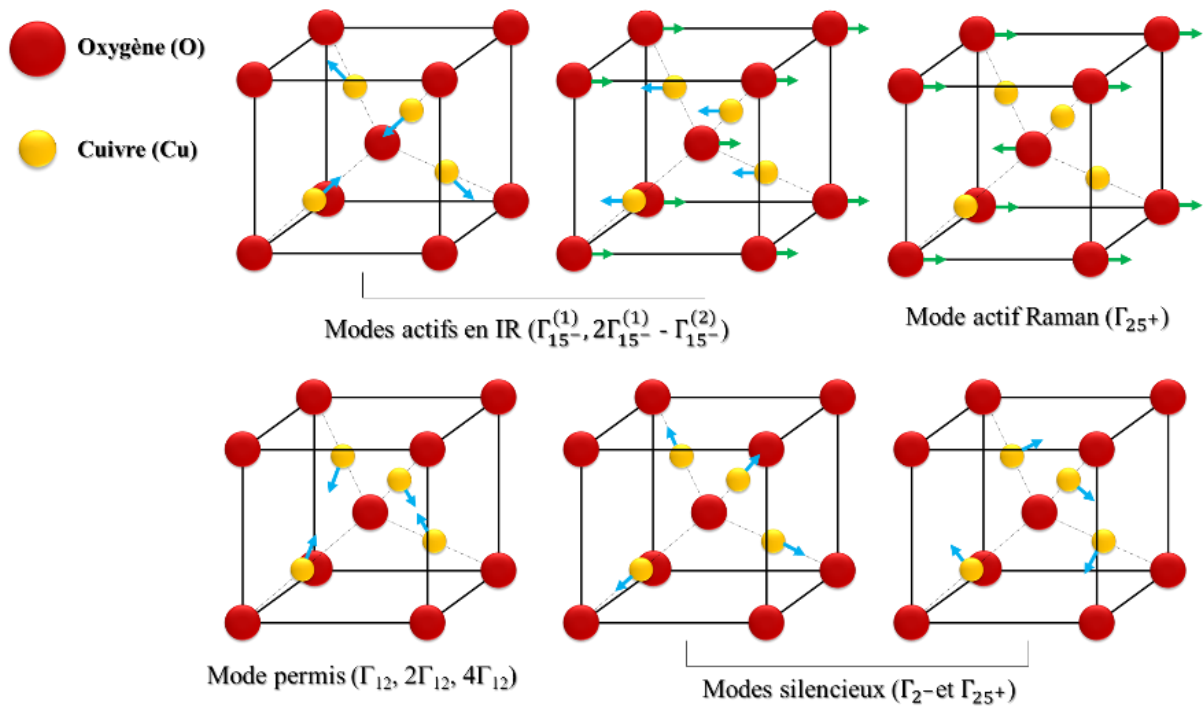


Figure I.11 : Représentation des modes vibrationnels de l'oxyde de cuivre.

I.5 Mécanisme de l'électrodéposition de Cu_2O

Pour la compréhension du mécanisme de l'électrodéposition de Cu_2O , il est nécessaire de présenter le diagramme de Potentiel-pH (diagramme de Pourbaix) pour le système $\text{Cu-H}_2\text{O}$ à $T=25^\circ\text{C}$ et à pression atmosphérique (Figure I.12) [31]. Le diagramme de Potentiel-pH de Cu donne de précieuses informations sur les aspects thermodynamiques de cet élément, ceux-ci permettent d'identifier l'influence du potentiel et du pH sur la stabilité relative de différentes espèces oxydo-réductrices issues de cet élément, pris séparément.

Selon ce diagramme, les espèces présentes sont les suivantes :

- Espèces dissoutes : l'ion cuivreux Cu^+ , l'ion cuivrique Cu^{2+} , l'hydrogénocuprate HCuO_2^- , et l'ion cuprate CuO_2^{2-} .
- Espèces solides : le cuivre Cu, l'oxyde cuivreux (la cuprite) Cu_2O , l'oxyde cuivrique (la ténorite) CuO (ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$ à l'état hydrate).

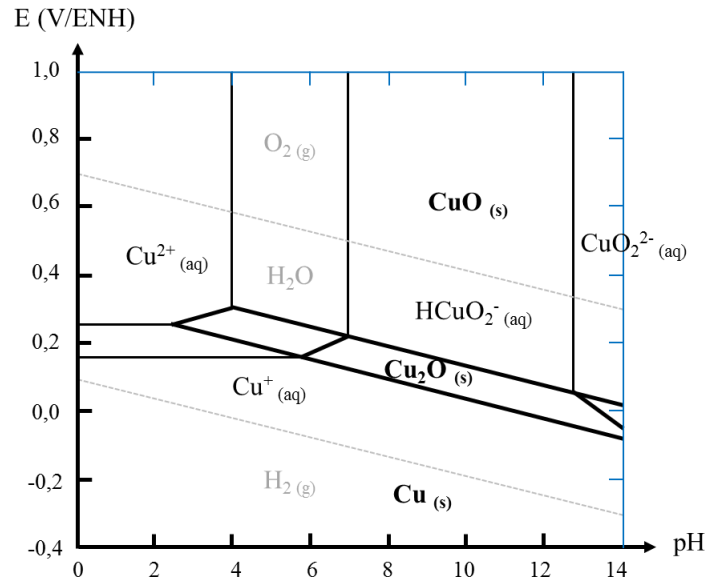


Figure I.12 : Diagramme d'équilibre pH-potential du système Cu-H₂O à 25 °C.

D'après ce diagramme, la déposition de Cu₂O est réalisée à un pH supérieur à 4 dans un domaine de potentiel très étroit. Wang et al., [28] ont montré que les nanostructures de Cu₂O de type-p et de type-n peuvent être déposées selon le pH de la solution ; ceci indique que la déposition de p-Cu₂O est plus préférable pour les valeurs du pH plus basique, tandis que la formation de n-Cu₂O nécessite un milieu acide.

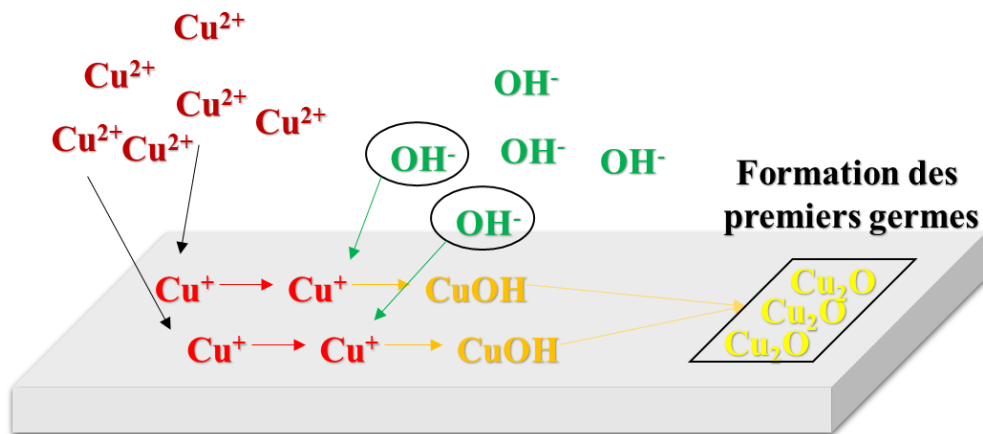


Figure I.13 : Mécanisme de formation de nanostructure de Cu₂O.

Les différents mécanismes qui interviennent lors de l'électrodéposition de Cu₂O montrent que la réduction des ions Cu²⁺ ou Cu⁺ est une étape essentielle pour le déclenchement de l'électrodéposition de Cu₂O et en choisissant le potentiel adéquat, on aura la réduction des ions du cuivre suivante :





Ensuite, une réaction chimique va se produire entre les ions cuivriques Cu^+ et les ions OH^- (NaOH ajouté pour ajuster le pH lorsque ce dernier est basique) dans la solution pour former Cu_2O :



Quand le pH du bain de déposition est acide ($\text{pH} < 7$), la formation de Cu_2O sur le substrat se déclenche directement à partir des ions Cu^{2+} comme le montre la réaction suivante :



I.6 Conclusion

Dans ce chapitre, un rappel des notions de base électrochimique a été présenté. Ensuite, une synthèse bibliographique liée à notre thématique de recherche concernant l'oxyde de cuivre a été menée ; cette dernière nous a permis de comprendre les principales caractéristiques de l'oxyde de cuivre et leurs intérêts dans le domaine pratique. Enfin, nous avons montré le mécanisme de déposition de l'oxyde de cuivre par voie électrochimique en pH basique et acide.

Références bibliographiques

- [1] K. Han, F. Kang, X. Han, M. Tao, *Thin Solid Films*. 520 (2012) 5239–5244.
- [2] L. Mentar, *Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1 (Algérie)*, 2013.
- [3] O. Baka, *Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1 (Algérie)*, 2015.
- [4] T. Bernard, D. Gérard, *Électrochimie : Lois Régissant Les Processus, Tech. L'ingénieur Électrochimie*. 2000.
- [5] A. Loucif, *Thèse de Doctorat, Université de Grenoble Alpes (France)*, 2012.
- [6] E. H. Kennard, E. O. Dieterich, *Phys. Rev.* 9(1) (1917) 58–63.
- [7] L. O. GRONDAHL, *J. Sci.*, 64 (1926) 306–308.
- [8] W. Siripala, J.R.P. Jayakody, *Sol. Energy Mater.* 14 (1986) 23–27.
- [9] L. C. Wang, N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Tao, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 3090–3095.
- [10] G. Li, Y. Huang, Q. Fan, M. Zhang, Q. Lan, X. Fan, Z. Zhou, C. Zhang, *Ionics (Kiel)*. 22 (2016) 2213–2223.
- [11] F.S.B. Kafi, K.M.D.C. Jayathileka, R.P. Wijesundera, W. Siripala, *Phy. Stat. Sol. B*. 253(10) (2016) 1965–1969.
- [12] F.S.B. Kafi, K.M.D.C. Jayathileka, R.P. Wijesundera, W. Siripala, *Phy. Stat. Sol. B*. 255(6) (2018) 1700541.
- [13] S. Wu, Z. Yin, Q. He, G. Lu, X. Zhou, H. Zhang, *J. Mater. Chem.* 21(10) (2011) 3467–3470.
- [14] I.Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Azizi, *Solid State Sci.* 83 (2018) 161–170.
- [15] X. Han, K. Han, M. Tao, *Solid-State Lett.* 12 (2009) H89.
- [16] I.Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Beniaiche, A. Azizi, *J. Electron. Mater.* 47 (2018) 2000–2008.
- [17] R. Wick, S.D. Tilley, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 26243–26257.
- [18] Y. Liu, F. Ren, S. Shen, Y. Fu, C. Chen, C. Liu, Z. Xing, D. Liu, X. Xiao, W. Wu, X. Zheng, Y. Liu, C. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 123901.
- [19] F. Oba, F. Ernst, Y. Yu, R. Liu, H.M. Kothari, J.A. Switzer, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 253–270.
- [20] N.G. Elfadill, M.R. Hashim, K.M. Chahrour, S.A. Mohammed, *Semicond. Sci. Technol.* 31 (2016) 65001.
- [21] F. Biccari, *Thèse de Doctorat, Université de Rome (Italie)*, 2010.
- [22] A. Soon, X.Y. Cui, B. Delley, S.H. Wei, C. Stampfl, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009) 035205.
- [23] W. Wang, D. Wu, Q. Zhang, L. Wang, M. Tao, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 12–15.

- [24] C. Carel, M. Mouallem-Bahout, J. Gaudé, *Solid State Ionics*. 117 (1999) 47–55.
- [25] Q. Bai, W. Wang, Q. Zhang, M. Tao, Q. Bai, W. Wang, Q. Zhang, M. Tao, *J. Appl. Phys*, 111(2) (2012) 023709.
- [26] X. Yu, X. Li, G. Zheng, Y. Wei, A. Zhang, B. Yao, *Appl. Surf. Sci.* 270 (2013) 340–345.
- [27] R. J. Elliott, *Phys. Rev*, 124(2) (1961) 340–345.
- [28] S. Nakouzi, *Thèse de Doctorat, Université de Toulouse (France)*, (2012).
- [29] Y. Zhang, L. Ma, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 6264–6269.
- [30] P. Dawson, Hargreavmm, Wilkinsogr, *J. Phys. Chem. Solids*. 34 (1973) 2201–2208.
- [31] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, New York: Pergamon, USA, 1966.

II. CHAPITRE II : METHODE D'ELABORATION ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION

La première partie de ce chapitre passe en revue la méthode de déposition électrochimique des nanostructures de Cu_2O et les différentes conditions d'élaboration utilisées dans ce travail. En deuxième partie, des brèves explications seront consacrées aux différentes techniques de caractérisations à savoir Mott-Schottky, photo-courant et la spectroscopie d'impédance électrochimique, diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, microscope électronique à balayage, microscope à force atomique, photoluminescence et spectrophotométrie UV-Vis-NIR.

II.1 Description de la technique de déposition électrochimique

II.1.1 Montage expérimental utilisé

Le montage expérimental que nous avons utilisé est constitué d'une cellule électrochimique (cellule en verre PYREX d'une capacité de 75 ml contenant un électrolyte) à trois électrodes reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat (PGZ301) pilotées par ordinateur à l'aide d'un logiciel VoltaLab 4 et un bain thermostatique qui permet le contrôle de la température lors des expériences (Figure II.1).

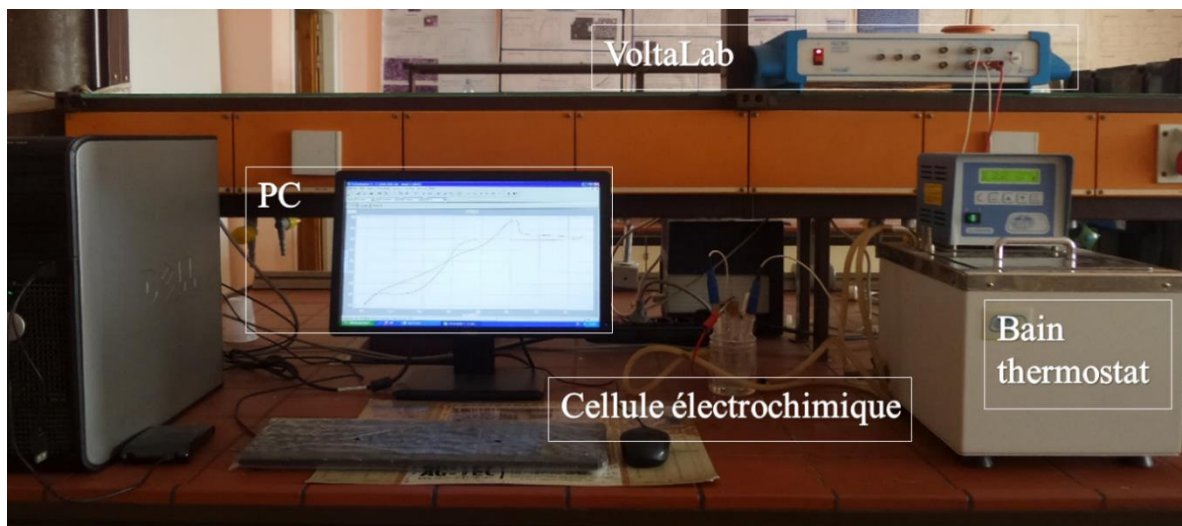


Figure II.1 : Montage électrochimique à trois électrodes.

La cellule électrochimique à trois électrodes utilisées comme montré dans la figure II.2 est constitué de :

- Electrode de travail (cathode) : nous avons utilisé comme cathode un substrat en verre recouvert d'une couche conductrice d'étain dopé au fluor (FTO) dont la résistivité est comprise entre 6 et 8 Ω/cm^2 .

- Electrode auxiliaire (anode ou contre électrode) : C'est une plaque en platine (Pt).
- Electrode de référence : C'est une électrode au calomel saturé (ECS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$), elle nous permet de mesurer le potentiel appliqué à l'électrode de travail.

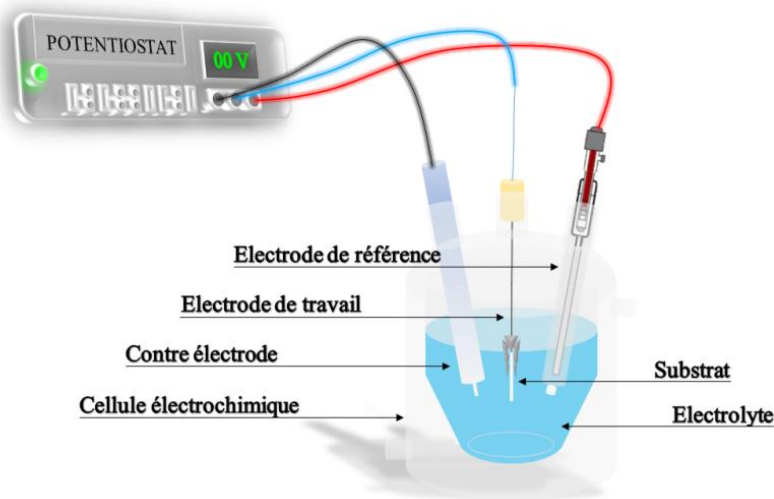


Figure II.2 : Schéma de la cellule électrochimique à trois électrodes utilisées pour les différentes expériences.

Les trois électrodes sont reliées aux bornes d'un Potentiostat/Galvanostat. Il est alors possible d'appliquer soit l'intensité du courant entre l'électrode de travail et la contre électrode, soit une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le dispositif électrochimique généralement utilisé est schématisé sur la figure II.3.

ET : Electrode de travail
ER : Electrode de référence
CE : Contre électrode

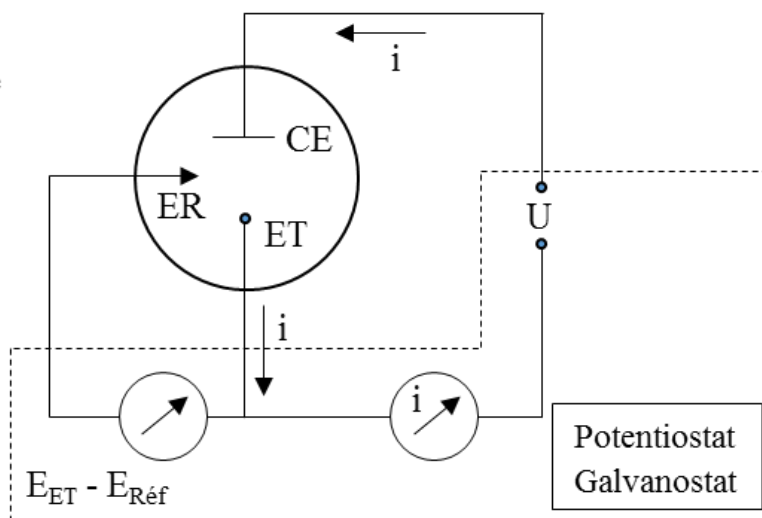


Figure II.3 : Schéma de principe d'un circuit d'étude électrochimique.

II.1.2 Préparation des substrats

Avant de réaliser les dépôts sur FTO, les substrats ont été soumis à un nettoyage spécifique pour éliminer les saletés superficielles (graisse, poussière...). Ces étapes de nettoyage sont des traitements de surface qui facilitent la nucléation du Cu_2O sur la surface du substrat utilisé et rendent le dépôt plus adhérent et uniforme. Le procédé de nettoyage consiste tout d'abord à tremper les substrats pendant 15 minutes sous ultrasons dans des solvants différents à une température de 50 °C : Acétone (CH_3COCH_3), puis le Méthanol (CH_3OH). Après chaque passage dans un solvant, les substrats sont rincés avec de l'eau distillée et finalement ils sont séchés à l'air libre.

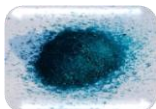
II.1.3 Préparation des solutions

II.1.3.1 Choix des précurseurs

- Il existe plusieurs agents complexants qui peuvent être utilisés pour l'obtention des nanostructures de Cu_2O . Les principaux solvants utilisés pour la préparation des solutions sont l'eau distillée et différents acides utilisés selon la couche de Cu_2O que nous voulons obtenir. Ces derniers sont utilisés pour éviter la précipitation de $\text{Cu}(\text{OH})_2$, et d'assurer une bonne conductivité électrique lors de la déposition électrochimique.
- Plusieurs précurseurs peuvent être utilisés pour la déposition du Cu_2O tels que les sulfates, les acétates, les nitrates et les chlorures. Néanmoins, notre premier choix s'est porté sur le sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Les nanostructures de p- Cu_2O et le n- Cu_2O ont toutes été fabriquées avec ce précurseur (Chapitre III et IV). Notre second choix s'est donc tourné vers l'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) où toutes les nanostructures de Cu_2O du 5^{ème} chapitre sont préparées par ce précurseur.
- Afin d'augmenter le pH des solutions utilisées pour la déposition de Cu_2O , nous avons utilisé l'hydroxyde de sodium (NaOH).
- Comme additifs, nous avons utilisé différents précurseurs de chlorure, Chlorure de potassium (KCl), Chlorure de sodium (NaCl) et chlorure de lithium (LiCl), et comme tensioactif le Sodium Dodécyl Sulfate (SDS). Le choix de ces additifs est motivé par l'amélioration des propriétés physico-chimiques des nanostructures de Cu_2O et spécialement la conductivité de ces semi-conducteurs.

Pour plus de détails, nous présentons, dans le tableau II.1, les différentes propriétés physico-chimiques des éléments chimiques utilisés dans la préparation de nos échantillons.

Tableau II-1 : Quelques propriétés physico-chimiques des différents éléments utilisés pour l'élaboration des nanostructures de Cu₂O.

	Précurseurs		La formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Masse volumique (g/cm ³)
Sources de cuivre	Sulfate de cuivre		CuSO ₄ .5H ₂ O	249,6	2,3
	Acétate de cuivre		Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O	199,65	1,88
	Nitrate de cuivre		Cu(NO ₃) ₂	187,56	2,32
Acides	Acide lactique		C ₃ H ₆ O ₃	90,08	1,21
	Acide acétique		CH ₃ COOH	60,05	1,05
Additifs	Sodium Dodécyl Sulfate		C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	288,38	1,01
pH	Hydroxyde de sodium		NaOH	39,997	2,1

II.1.3.2 Conditions de préparation

Les solutions que nous avons préparées se composent du précurseur de cuivre, de l'agent complexant et de l'hydroxyde de sodium dilués dans un volume de 50 ml de l'eau distillée. La solution est agitée tout en ajoutant de l'hydroxyde de sodium pour atteindre la valeur du pH voulue. Tous les produits chimiques que nous avons utilisés étaient sous forme de poudre sauf l'acide lactique/acétique qui sont liquide. Donc, la masse des produits chimiques utilisés est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$m = C \times V \times M \quad (\text{II. 1})$$

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

$$V_{\text{acide}} = \frac{C \times V \times M}{d \times p(\%)}$$
 (II. 2)

Où d est la densité de l'acide et p (%) est la pureté qui est égale à 0,92 % pour l'acide lactique et égale à 0,98 - 0,99 % pour l'acide acétique.

Tableau II-2 : Les conditions utilisées pour l'élaboration des nanostructures de Cu₂O.

Conditions utilisées dans le 3 ^{ème} et 4 ^{ème} chapitre						
Agent complexant	Acide lactique [C ₃ H ₆ O ₃] = 1 M (v = 4,05 ml)					
Source de cuivre	Sulfate de cuivre [CuSO ₄ .5H ₂ O]		Acétate de cuivre [Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O]		Nitrate de cuivre [Cu(NO ₃) ₂]	
	0,010 M	0,124 g				
	0,025 M	0,312 g	0,075 M	0,748 g	0,075 M	0,703 g
	0,050 M	0,624 g	0,1 M	0,998 g	0,1 M	0,937 g
	0,075 M	0,936 g				
	0,100 M	1,248 g				
pH	6 – 6,5 – 7 – 7,5 – 8 – 8,5 – 9 – 9,5 – 10					
Potentiel	– 0,3 ; – 0,35 ; – 0,4 ; – 0,45 ; – 0,5 ; – 0,55 ; – 0,6 V/ECS					
Température	60 – 70 °C					
Source de cuivre	Acétate de cuivre [Cu(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O] = 0,02 M (m = 0,199 g)					
Agent complexant	Acide acétique (0,02 M – 0,04 M – 0,08 M – 0,16 M)					
pH	4,98					
SDS	0,5 mM				0,007 g	
	1,0 mM				0,014 g	
	1,5 mM				0,021 g	
	2,0 mM				0,029 g	
Potentiel	– 0,15 V/ECS					
Température	60 °C					

II.1.4 Méthodes de dépôt électrochimique

Un processus électrochimique peut être mis en évidence en soumettant le système à toutes sortes de contraintes en courant ou en potentiel. La réponse de celui-ci sera plus ou moins aisément exploitable et dépendra fortement de la contrainte imposée. Nous allons présenter un certain nombre de techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodéposition que pour la formation du dépôt lui-même.

II.1.4.1 Voltamétrie cyclique (VC)

La voltamétrie cyclique (voltampérométrie cyclique) est une méthode qualitative principalement utilisée pour les études cinétiques électrochimiques. Elle offre la possibilité d'identifier les différentes espèces adsorbées et les produits intermédiaires. La méthode consiste à imposer à l'électrode de travail deux balayages de potentiels en sens contraire en fonction du temps et à mesurer simultanément l'intensité du courant résultant des réactions électrochimiques. Lors du balayage aller ($E < E_{eq}$), un courant négatif qui est associé à la consommation d'électrons apparaît "courant cathodique" ; il est dû au dépôt métallique ou à la réduction du proton. Et lors du balayage retour ($E > E_{eq}$) un courant positif apparaît "courant anodique" qui est dû à l'oxydation (dissolution) des espèces réduites durant l'aller. La courbe présentant la variation de l'intensité en fonction du potentiel est appelée voltamogramme qui donne une vue sur les processus électrochimiques qui se produisent à l'électrode.

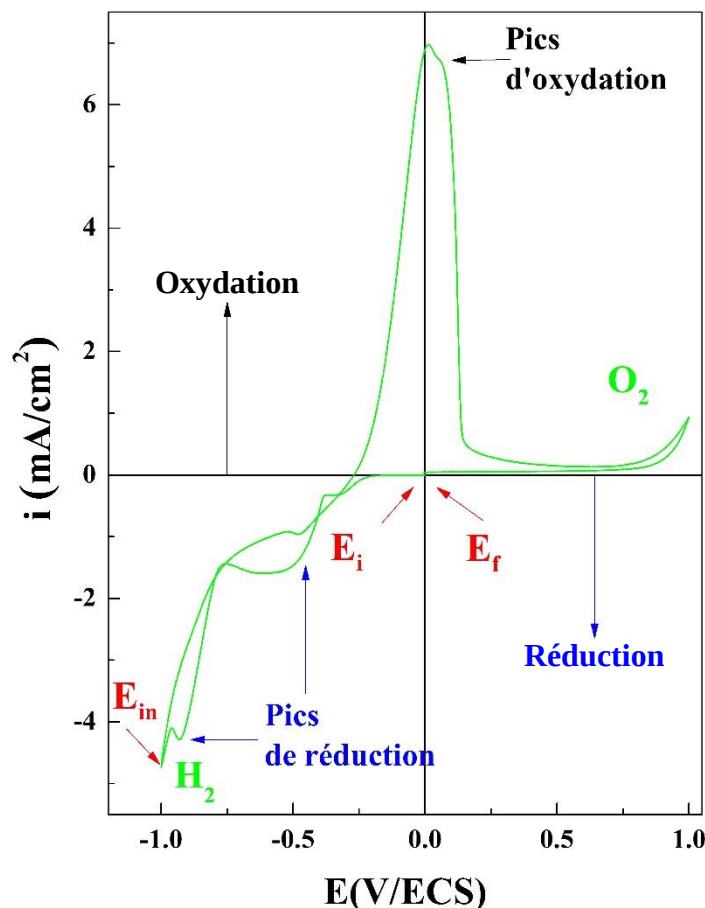


Figure II.4 : L'allure d'un voltamogramme cyclique.

L'analyse des voltampérogrammes en fonction des potentiels de pics (hauteurs et espacements), des courants et de la vitesse de balayage, nous permettra ainsi de distinguer les

différents systèmes (lent, rapide et quasi-rapide). D'une manière plus générale, un voltamogramme est caractérisé par :

- La vitesse de balayage v_b (mV/s).
- Le potentiel initial de démarrage (E_i) : C'est souvent le potentiel d'abandon du substrat en contact de l'électrolyte (potentiel du système à $i = 0$ A/cm²).
- Le potentiel d'inversion (E_{in}) : C'est la borne où le balayage est inversé (dans notre cas est la limite cathodique). Il permet de limiter les réactions électrochimiques.
- Le potentiel final (E_f) : C'est la limite anodique, il peut être égal ou différent du potentiel d'abandon.

II.1.4.2 Chronoampérométrie (CA)

Cette technique consiste à imposer un potentiel pendant un temps t et à enregistrer le courant résultant en fonction du temps. Elle présente un intérêt primordial dans le cas des processus avec formation d'une nouvelle phase lors des dépôts, elle permet alors de mettre clairement en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, les chronoampérogrammes réalisés à une électrode plane correspondent à une variation du courant en fonction de $t^{(-1/2)}$ donnée par l'équation de Cottrell [1] :

$$i = n \cdot F \cdot C \cdot \left(\frac{D_0}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (\text{II. 3})$$

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

Le tracé de la courbe chronoampérométrique appelée aussi transitoire courant-temps est caractérisé par trois étapes (zones) essentielles [2] (Figure II.5) :

- Au début, dans la première zone, le courant augmente brusquement avant de chuter. Ce courant correspond à celui de la charge de la double couche et la formation des premiers germes.
- Dans la seconde zone, une augmentation du courant est observée. Elle est due à la croissance des germes indépendants auquel vient s'ajouter le développement de nouveaux germes.
- La troisième zone se traduit par une baisse du courant qui est observée lorsque les zones de diffusion autour des germes se chevauchent et lorsque les centres de croissance s'empiètent les uns sur les autres. Cette diminution du courant est due à une baisse de la surface effective

de l'électrode de travail ainsi qu'à une baisse de la concentration en espèces électroactives à la surface de l'électrode.

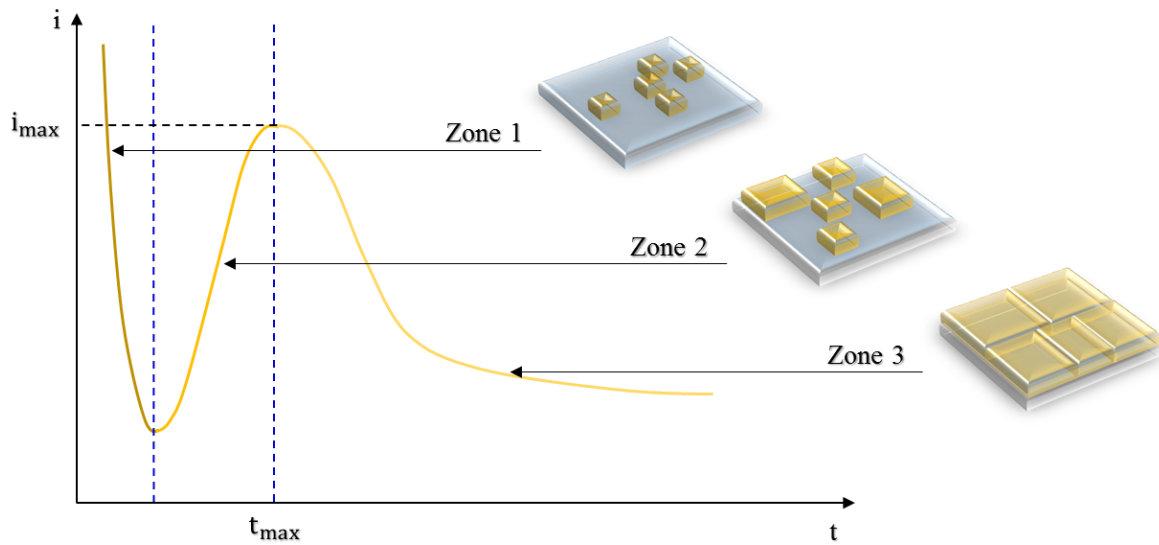


Figure II.5 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour une germination tridimensionnelle (3D).

II.1.4.3 Chronocoulométrie (CC)

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique fondée sur un principe analogue à celui de la chronoampérométrie, mais elle permet de tracer la quantité de charge déposée sur l'électrode de travail en fonction du temps.

II.2 Techniques de caractérisation

II.2.1 Caractérisations électrochimiques

II.2.1.1 Mesures de Mott-Schottky (MS)

Cette méthode permet de mesurer la capacitance en fonction du potentiel sous certaines conditions. Il existe deux types de capacitances : celle de la couche de charge d'espace et celle de la double couche qui sont en séries. Vu que la capacitance de la couche de charge d'espace est beaucoup plus petite que la double couche, la contribution de cette dernière est négligeable. La relation de Mott-Schottky peut être utilisée pour obtenir la capacité différentielle de la couche de charge d'espace. Elle est donnée sous la forme suivante [3] :

$$\text{Semi-conducteur type-n : } \frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q A^2 N_D} \left((E - E_{bp}) - \frac{kT}{q} \right) \quad (\text{II. 4})$$

Semi – conducteur type – p :
$$\frac{1}{C_{SC}^2} = -\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 q A^2 N_A} \left((E - E_{bp}) + \frac{kT}{q} \right) \quad (II. 5)$$

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 , 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.

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

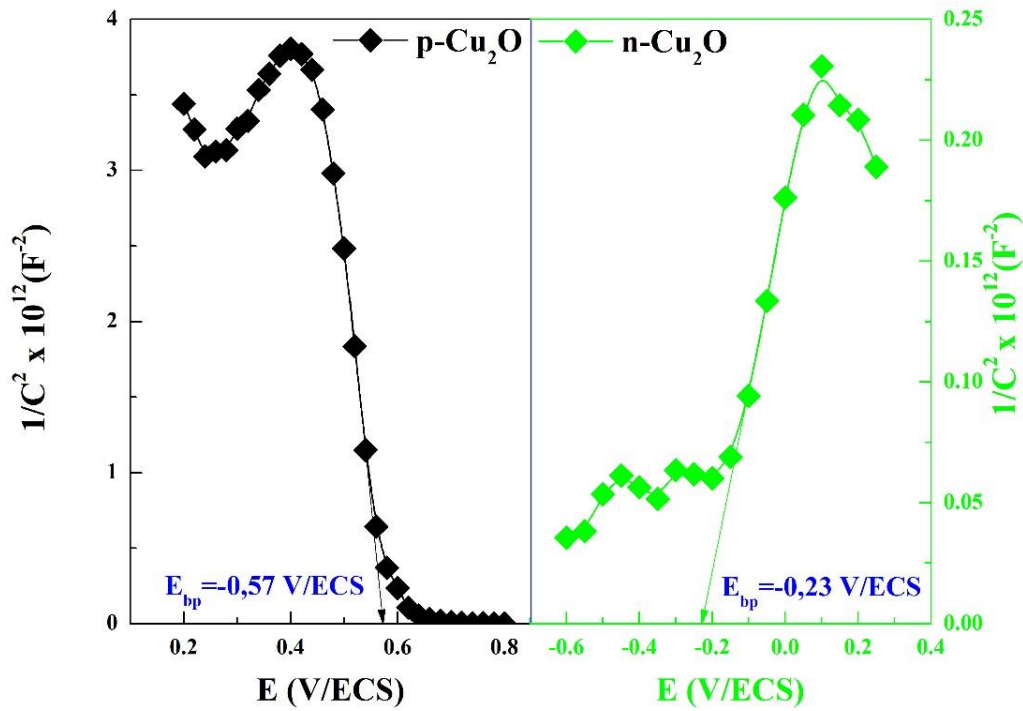


Figure II.6 : Courbes de Mott-Schottky des nanostructures de p- Cu_2O et n- Cu_2O .

II.2.1.2 Mesures de photo-courant (PC)

La caractérisation photo-courant est effectuée selon un système contenant une source lumineuse, un commutateur d'éclairage manuel (c'est un hacheur de lumière manuel avec certains intervalles de temps), une cellule à trois électrodes, et un Potentiostat/Galvanostat (utilisée pour contrôler le potentiel appliqué et la vitesse de balayage).

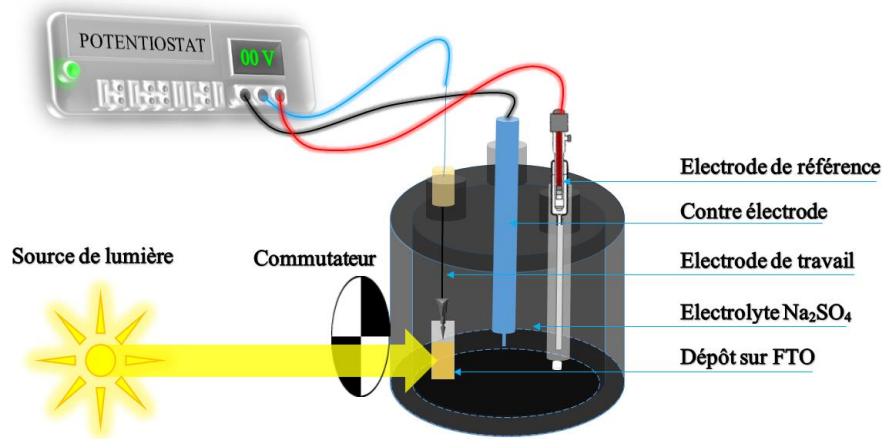


Figure II.7 : Principe du système de mesure du photo-courant.

➤ Mécanisme

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

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.8a), les électrons seront transférés de l'électrode vers la solution. Par conséquent, une région de charge d'espace positive est formée à la surface du semi-conducteur (Figure II.8b). Lorsque l'interface est éclairée avec une lumière d'une énergie supérieure à la bande interdite, les photons seront absorbés et des paires électrons-trous seront créés. Ces paires formées au-delà de la région de charge d'espace se recombinent rapidement avec un dégagement de chaleur. Cependant, des paires électron-trou formé dans la région de charge d'espace seront séparés. Les trous se déplacent vers la solution et les électrons vers le semi-conducteur (Figure II.8c). 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 type-n.

Dans le SC type-p, la zone de déplétion est chargée négativement, de sorte que sous éclairage, les trous se déplacent vers le semi-conducteur et les électrons vers la solution, ce qui génère un photo-courant cathodique (Figure II.8d-f). [4]

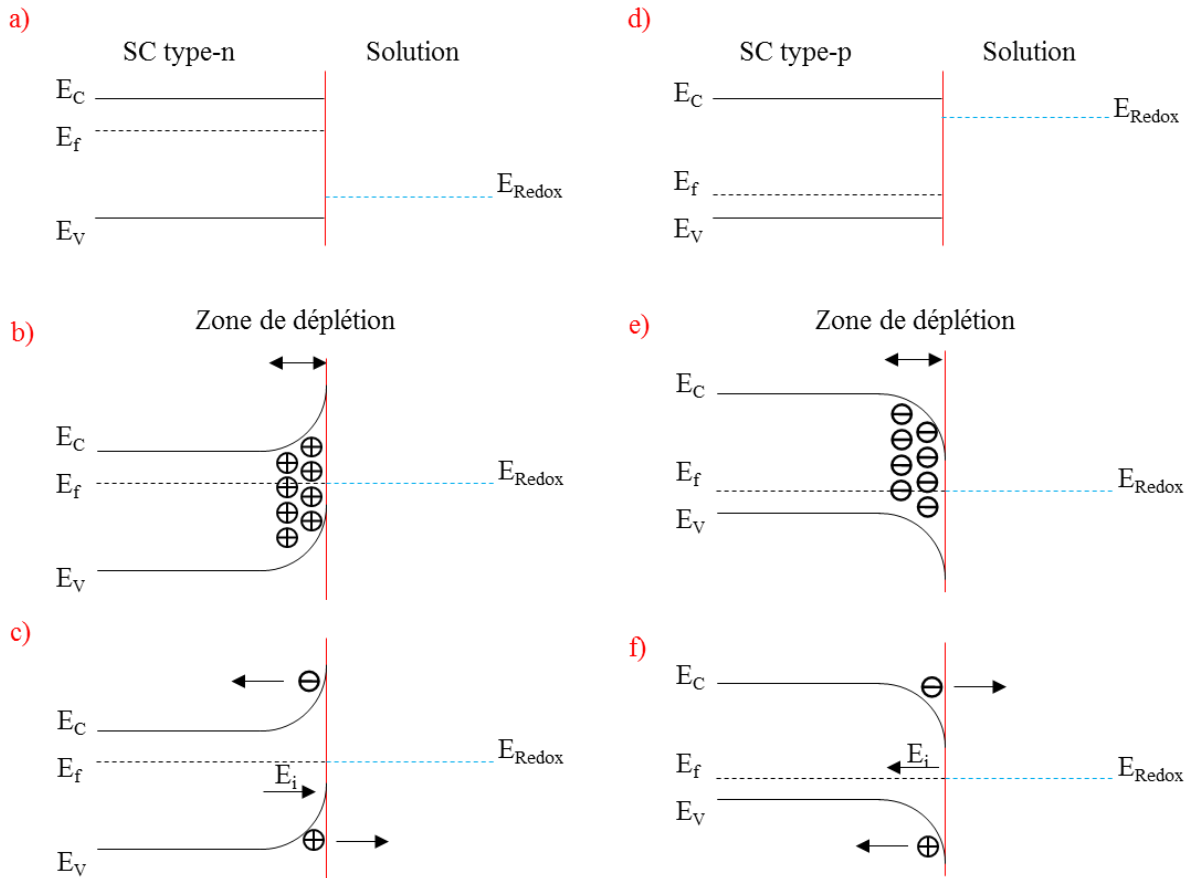


Figure II.8 : Interface semi-conducteur/électrolyte (type-n à gauche et type-p à droite) : a) et d) Avant contact, b) et e) Après contact, c) et f) Sous éclairage.

II.2.1.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode transitoire qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode-électrolyte. Cette méthode consiste donc à imposer, à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal (Figure II.9). Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(2\pi f)$ sont couramment utilisées :

- Dans le plan de Nyquist : elle représente la partie imaginaire $-\text{Im}[Z(2\pi f)]$ en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert $\text{Re}[Z(2\pi f)]$.
- Dans le plan de Bode : elle représente le logarithme du module de la fonction de transfert $\log[Z(2\pi f)]$ ainsi que la phase ϕ en fonction du logarithme de la fréquence $\log(f)$. [5]

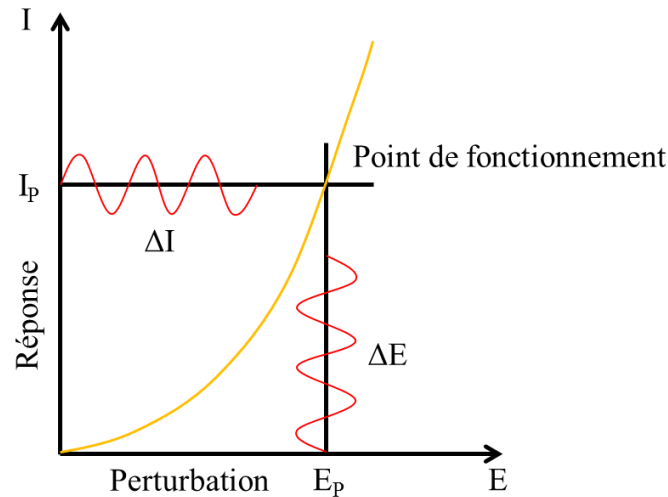


Figure II.9 : Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

II.2.2 Caractérisations structurales par diffraction des rayons X

Cette technique a pour but d'obtenir des informations sur la structure cristallographique du dépôt obtenu. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons, sa longueur d'onde (Rayons X) étant de l'ordre de grandeur des distances interatomique. Ainsi, son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale des nanostructures. Elle permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline et de déterminer les contraintes résiduelles, la taille moyenne et l'orientation préférentielle des cristallites. Le principe de cette méthode s'appuie sur la loi de Bragg. Un faisceau parallèle de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ , arrive sous incidence égale à l'angle de Bragg θ sur le matériau poly cristallin. Les rayons réfléchis sont en phase et donnent lieu à un pic sur le diffractomètre enregistré.

Ainsi, Bragg a montré qu'il existe une relation simple entre la distance et les plans de réflexion, la longueur d'onde des rayons X et l'angle de diffraction [6] :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II. 6})$$

Où d est la distance inter-réticulaire séparant les plans cristallins, θ est l'angle d'incidence des rayons X sur la surface, n est l'ordre de la diffraction et λ est la longueur d'onde du rayon X. Ensuite, les rayons diffractés seront collectés à l'aide d'un détecteur placé en position symétrique à la source X par rapport à l'échantillon.

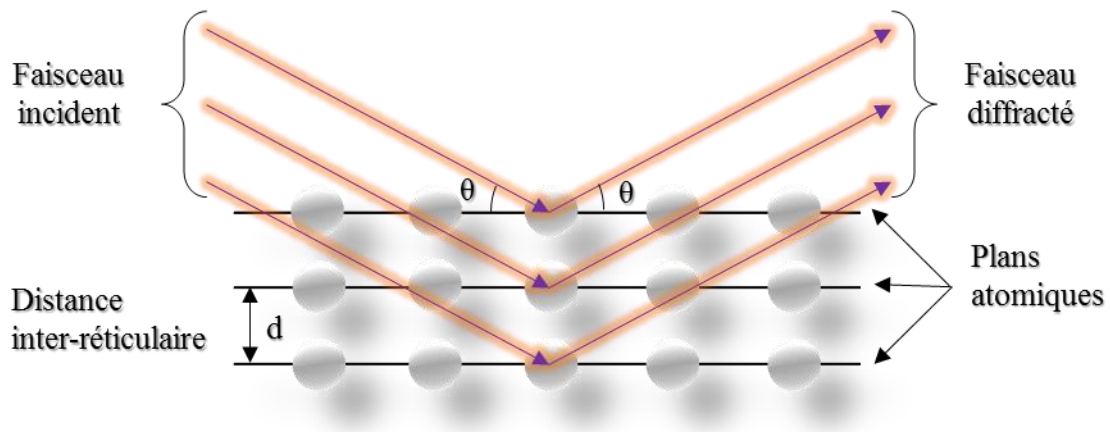


Figure II.10 : Principe de la diffraction des rayons X (DRX).

Les analyses des matériaux par DRX sont représentées par un diffractogramme où l'intensité détectée est en fonction de l'angle 2θ . Pour un échantillon cristallin, un ou plusieurs pics seront observés. À partir des fiches d'identité de l'élément (JCPDS- Joint Committee on Powder Diffraction Standards), nous pouvons analyser les positions et les intensités relatives de chaque pic afin de calculer les paramètres structuraux concernant l'échantillon :

- Paramètre de maille (a) : Il se fait en utilisant la relation pour une structure cfc [2] :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{II. 7})$$

- Taille des cristallites (D) : Calculée à partir de la formule de Scherrer [7] :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II. 8})$$

Où β est la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon une orientation cristallographique (FWHM : full width at half maximum).

- Densité de dislocation (σ) : C'est un défaut linéaire qui correspond à une discontinuité dans la structure cristalline, il est calculé à partir de la relation suivante [8] :

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

- Coefficient de texturation de Harris $T_C(hkl)$: Il permet de déterminer l'orientation préférentielle des cristallites d'un matériau poly-cristallin à l'aide de cette relation [9] :

$$T_C(hkl) = n \frac{I_m(hkl)/I_0(hkl)}{\sum_1^n I_m(hkl)/I_0(hkl)} \quad (\text{II. 10})$$

Avec $T_C(hkl)$ le coefficient de texturation selon le plan (hkl), $I_m(hkl)$ l'intensité du pic liée au plan (hkl), $I_0(hkl)$ l'intensité du pic selon la fiche JCPDS, $\sum_1^n I(hkl)$ la somme des intensités des pics et n le nombre de pics de diffraction.

- Micro-contrainte (ϵ) : L'origine des micro-contraintes est liée aux variations des distances interatomiques du réseau, qui dépendent à leur tour des conditions d'élaboration. Les micro-contraintes sont calculées à partir de la relation suivante [10] :

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \frac{\epsilon \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{II. 11})$$

II.2.3 Caractérisations par microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un appareil d'analyses, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Cette technique a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de microns) et donne des vues qualitatives des surfaces d'une grande utilité. En revanche, la mesure absolue des dimensions dans le sens de l'épaisseur nécessite l'analyse d'une section de l'échantillon.

Le fonctionnement du microscope est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradiant la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction, les électrons du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires comme le montre la figure II.11. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi, et l'image est obtenue séquentiellement point par point en déplaçant le faisceau d'électrons primaire sur la surface de l'échantillon. L'image est alors reconstruite en utilisant le signal généré par les différents détecteurs pour moduler la brillance d'un tube cathodique [11].

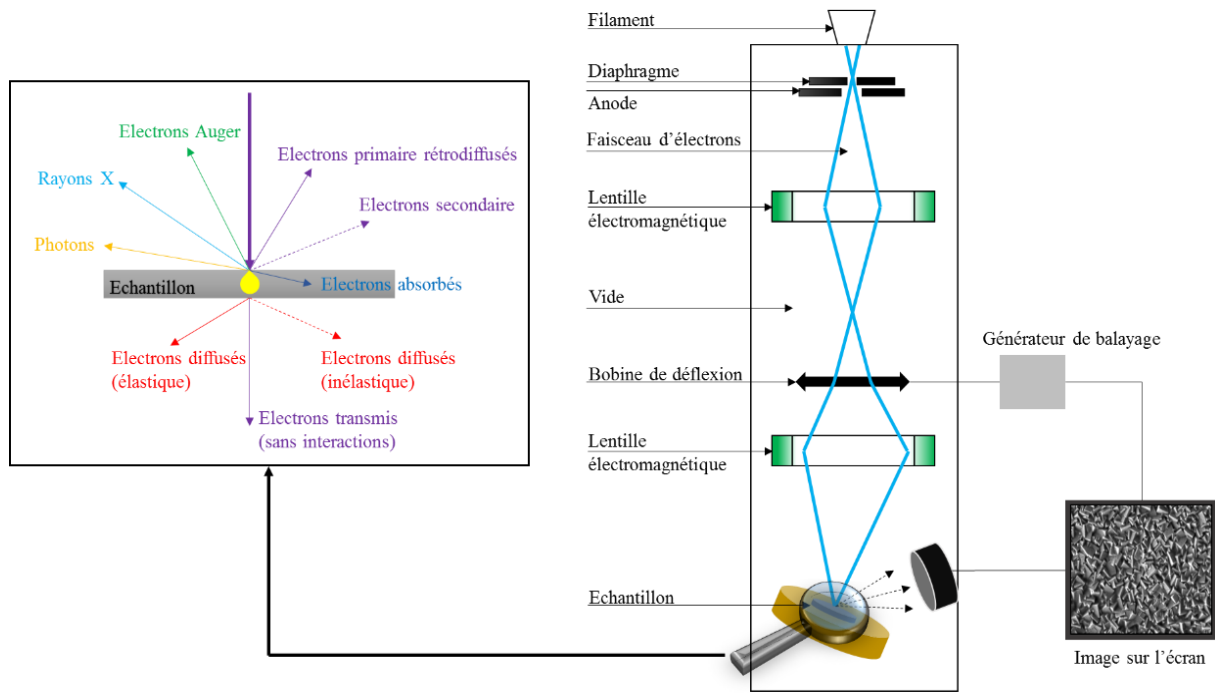


Figure II.11 : Principe de microscopie électronique à balayage (MEB).

II.2.4 Caractérisations par microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique permettant d'étudier la topographie de surface, et permet de calculer la rugosité de cette dernière. Il s'agit d'une technique mécanique, 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. Il existe trois modes d'utilisation [2] [11] :

- *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.

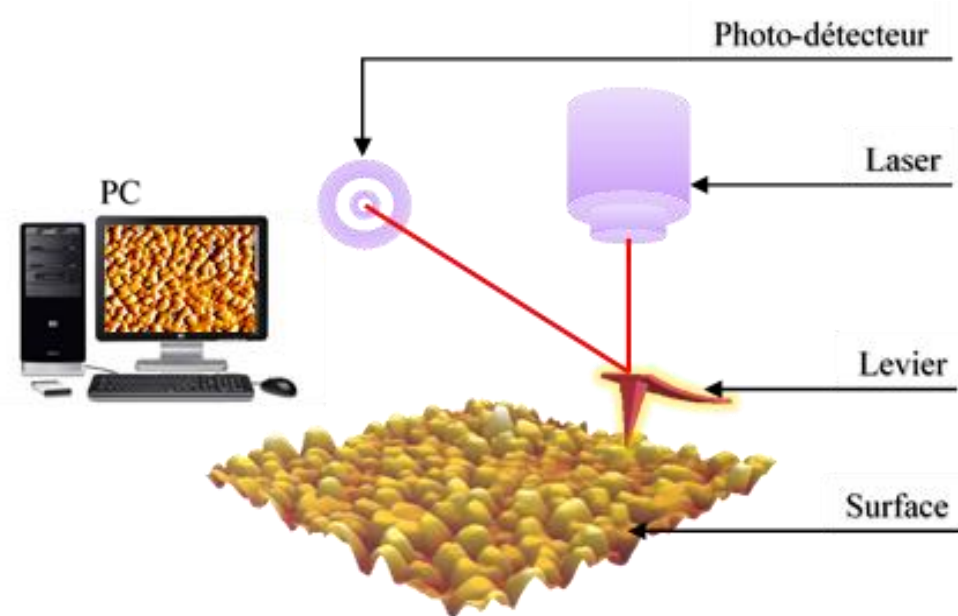


Figure II.12 : Principe de microscopie à force atomique (AFM).

II.2.5 Caractérisations optiques et spectroscopiques

II.2.5.1 Photoluminescence (PL)

La photoluminescence (PL) est une méthode qui nous renseigne sur la largeur de la bande interdite, les niveaux d'impuretés et les mécanismes de relaxation des porteurs de charges dans le matériau semi-conducteur.

Son principe consiste à exciter les électrons de la bande de valence avec une énergie supérieure à l'énergie de gap du semi-conducteur, de telle sorte qu'ils se retrouvent dans la bande de conduction. Ces électrons vont ensuite se désexciter après un temps très court vers la bande de valence selon des mécanismes de transition de type radiatif ou non-radiatif. Son but est de déterminer la présence de défauts dans le cristal et leur nature, ceux-ci peuvent influencer de manière importante les propriétés électriques et optiques du semi-conducteur [12].

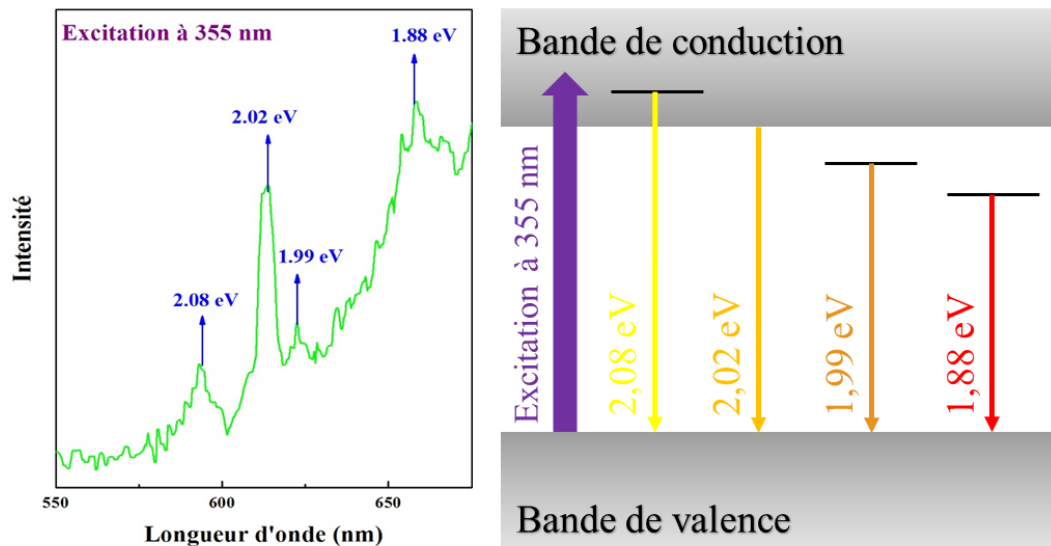


Figure II.13 : Schéma du principe de la photoluminescence.

II.2.5.2 Spectrophotométrie UV-Vis-NIR

La spectrophotométrie ultraviolet-visible-proche infrarouge (UV-Vis-NIR) est une technique de caractérisation optique non destructive qui peut nous renseigner sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmittance, la réflectance, l'absorbance ainsi que l'estimation de l'énergie de gap optique, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur et l'indice de réfraction de l'échantillon.

Cette technique repose sur l'interaction de la lumière avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée et l'autre sera transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe la lumière dans le domaine de l'UV-visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie.

Son principe est basé sur l'émission de la lumière par deux lampes couvrant la gamme UV-Visible. Un monochromateur permet de sélectionner une seule longueur d'onde et de faire un balayage sur toute la gamme. La longueur d'onde choisie traverse une séparatrice divisant le faisceau en deux, le premier traverse l'échantillon et le second est réfléchi par un miroir puis traverse la référence. Enfin, les courbes de transmission, de réflexion ou d'absorption de l'échantillon étudié sont déterminées à l'aide d'un photomultiplicateur enregistreur à double faisceau. [12]

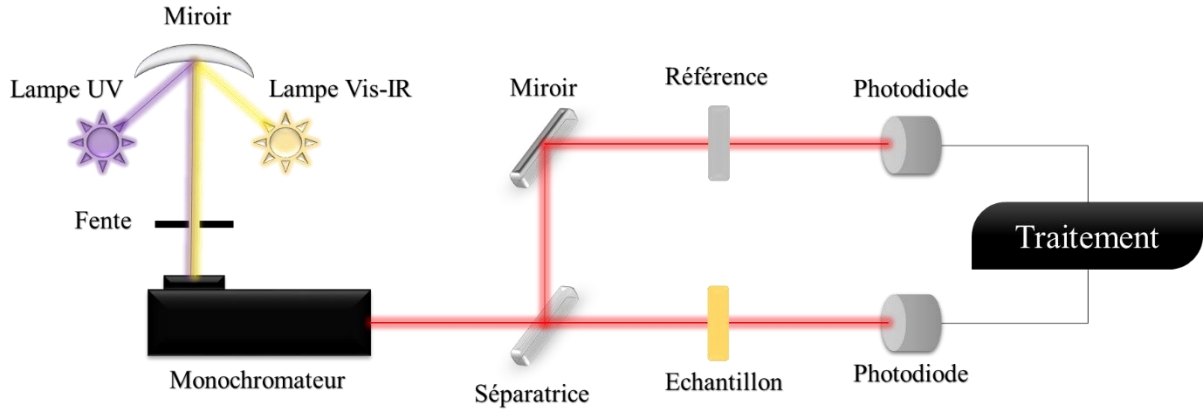


Figure II.14 : Principe du spectrophotomètre UV-Vis-NIR.

➤ Détermination du coefficient d'absorption

À partir du spectre de la transmittance des nanostructures, nous pouvons calculer le coefficient d'absorption α en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer, souvent appelée tout simplement la loi de Beer-Lambert [13] :

$$I_T = I_0 e^{-\alpha d} \Leftrightarrow \alpha d = \ln(I_0/I_T) \quad (\text{II. 12})$$

Où I_T est l'intensité de la lumière transmise, I_0 est l'intensité de la lumière incidente, α est le coefficient d'absorption et d est l'épaisseur de la couche. Si nous exprimons la transmittance T en fonction de l'intensité incidente et transmise, nous aurons :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (\text{II. 13})$$

Avec $T = 100 \times (I_T/I_0)$.

➤ Détermination du gap optique selon la méthode de Tauc

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [14], où E_g est relié au coefficient d'absorption par :

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{II. 14})$$

Où A est une constante, E_g est le gap optique (eV), $h\nu$ est l'énergie d'un photon (eV) et n varie selon la nature de la transition ($n = 1/2$ et 2) pour la transition directe et indirecte, respectivement. La valeur de E_g peut être obtenue en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$, et en extrapolant la partie linéaire jusqu'à l'axe des abscisses.

II.2.5.3 Spectroscopie Raman

En spectrométrie Raman, l'analyse se fait par excitation du matériau par un laser monochromatique. Les atomes du matériau vont être portés à un niveau énergétique virtuel, en réémettant par la suite une radiation qui comporte deux types de signaux. Le premier très majoritaire correspond à la diffusion Rayleigh (radiation diffusée sans changement d'énergie). Le second moins important, correspond à la diffusion Raman (radiation diffusée avec un changement d'énergie). La matière absorbe de l'énergie incidente, le photon qui a cédé une fraction de son énergie a maintenant une énergie $h\nu - \Delta E$, où ΔE représente un saut énergétique entre deux niveaux d'énergie permis (rotation, vibration ou translation). Il est caractérisé par une fréquence produisant les radiations Stokes. [2] [12]

L'apparition de raies Anti-Stokes se traduit lorsqu'une molécule est dans un état excité, ce qui est très peu probable, elle peut se désexciter en donnant de l'énergie à un photon incident. Le photon a alors l'énergie $h\nu + \Delta E$. La variation d'énergie observée sur le photon nous renseigne alors sur les niveaux énergétiques de rotations et de vibrations de la molécule. Ces niveaux ne correspondent pas à un saut entre deux niveaux énergétiques, ce sont des niveaux énergétiques virtuels. [12]

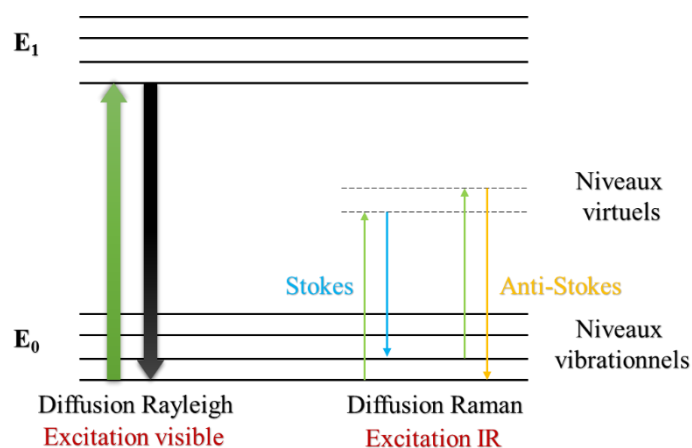


Figure II.15 : Évolution de l'énergie de vibration d'un atome.

II.3 Conclusion

Ce chapitre a été dédié au montage expérimental de l'électrodéposition par laquelle nos échantillons ont été synthétisés, tout en détaillant son principe de fonctionnement et matériels utilisés, il souligne également les conditions d'élaborations choisies. L'étude des propriétés physico-chimiques des nanostructures de Cu_2O électrodéposées par la méthode chronoampérométrie et chronocoulométrie dans le cadre de ce travail de thèse nécessite

plusieurs moyens d'analyses et de caractérisations. De ce fait, nous avons cité les différentes techniques de caractérisation adoptées dans notre étude à savoir Mott-Schottky, photo-courant et la spectroscopie d'impédance électrochimique, diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, microscope électronique à balayage, microscope à force atomique, photoluminescence et spectro-photométrie UV-Vis-NIR.

Références bibliographiques

- [1] M. D. Tolosa, J. O. Messana, A. N. Lima, R. Camaratta, M. Pascual, M. A. Fenollosa, *J. Electrochem. Soc.*, 158(11) (2011) E107–E110.
- [2] S. Laidoudi, *Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1 (Algérie)*, (2016).
- [3] H. Lahmar, F. Setifi, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, *J. Alloys Compd.* 718 (2017) 36–45.
- [4] F. Biccari, “*Defects and Doping in Cu₂O: General properties and applications*,” *Thèse de Doctorat, Université de Rome*, 2010.
- [5] L. Mentar, “*Effets des additifs organiques sur les propriétés de films*,” *Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1*, 2013.
- [6] K. L. Foo, U. Hashim, K. Muhammad, and C. H. Voon, *Nanoscale Res. Lett.*, 9(1) (2014) 429–439.
- [7] I.Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Azizi, *Solid State Sci.* 83 (2018) 161–170.
- [8] L. Mentar, O. Baka, M.R. Khelladi, A. Azizi, S. Velumani, G. Schmerber, A. Dinia, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2014) 1217–1224.
- [9] M. Adnane, S. Hamzaoui, B. Mostapha, and S. Toufik, *Journal of Semiconductors*, 37(10) (2011) 103001.
- [10] T. Mahalingam, V. Dhanasekaran, G. Ravi, S. Lee, J.P. Chu, H. Lim, *Adv. Mater.* 12 (2010) 1327–1332.
- [11] O. Baka, “*Dopage électrochimique des oxydes métalliques : Applications aux photovoltaïques*,” *Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1*, (2015).
- [12] 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).
- [13] I.Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Beniaiche, A. Azizi, *J. Electron. Mater.* 47 (2018) 2000–2008.
- [14] H. Lahmar, A. Azizi, G. Schmerber, and A. Dinia, *RSC Adv.* 6(73) (2016) 68663–68674.

III. CHAPITRE III : ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOSTRUCTURES DE n-Cu₂O

Dans ce troisième chapitre, nous allons entamer la partie expérimentale en commençant tout d'abord par une étude de l'effet de pH sur les différentes propriétés des nanostructures de Cu₂O. Ensuite, nous allons choisir le meilleur pH donnant un n-Cu₂O afin d'étudier un autre paramètre de déposition qui est la concentration du précurseur de cuivre. Cette dernière va nous permettre de voir si les nanostructures de Cu₂O ont besoin d'une faible ou d'une concentration élevée pour leur croissance. Finalement, nous allons choisir la meilleure concentration pour étudier d'autres effets tels que la température et la nature du précurseur de cuivre.

III.1 Élaboration et caractérisation des nanostructures de Cu₂O : Effet du pH

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le premier chapitre, le Cu₂O est un semi-conducteur naturellement de type-p ayant une énergie de gap comprise entre 1,9 et 2,2 eV [1]. Afin de pouvoir changer sa conductivité de type-p au type-n, nous allons dans cette première partie de ce chapitre faire une étude sur l'obtention de p-Cu₂O et n-Cu₂O à différents pH et de voir son effet sur ces propriétés électrochimiques, structurales et morphologiques.

III.1.1 Élaboration des nanostructures de Cu₂O à différents pH

Avant d'entamer le processus d'électrodéposition des nanostructures de Cu₂O à différents pH, nous commencerons tout d'abord avec une étude voltammétrique qui va nous permettre de choisir un meilleur potentiel de déposition :

- **Étude voltammétrique du substrat en absence des ions Cu²⁺** : 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.1a montre le voltamogramme du substrat FTO immergé dans un électrolyte contenant 1 M C₃H₆O₃ à un pH = 8, dans un domaine de potentiel compris entre - 1 et 1 V/ECS avec une vitesse de balayage $v_b = 20$ mV/s à une température de 60 °C. Un grand domaine de stabilité compris entre - 0,6 et 0,5 V/ECS est observé dans le voltamogramme avec la présence d'un grand courant anodique et un autre cathodique qui sont dus au dégagement de l'oxygène (O₂ : Eq.III.1) et de l'hydrogène (H₂ : Eq.III.2), respectivement.



- **Étude voltammétrique du substrat en présence des ions Cu²⁺** : La figure III.1b montre le voltamogramme du substrat immergé dans un électrolyte contenant 1 M C₃H₆O₃ + 0,025 M CuSO₄.5H₂O à un pH =8 et une température de 60 °C entre – 1 et 1 V/ECS, avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. À partir de cette figure, nous remarquons la présence de deux pics cathodiques au cours du balayage aller. Le premier pic observé aux alentours de – 0,28 V/ECS (Eq.III.3) correspond à la réduction des ions de Cu²⁺ en Cu⁺, les ions Cu⁺ vont subir une réaction chimique avec les hydroxydes OH[–] qui proviennent de l’eau distillé (H₂O) composant la solution et l’hydroxyde de sodium (NaOH) permettant ainsi le déclenchement de l’électrodéposition de Cu₂O sur le substrat FTO (Eq.III.4).



Au cours du balayage retour, la présence d’un grand pic anodique se situant aux alentours de 0,33 V/ECS dû à la dissolution du cuivre métallique et à l’oxydation de l’oxyde de cuivre en ions Cu²⁺. Un croisement de branche anodique et cathodique apparaît dans la courbe lorsque le potentiel passe dans la direction positive qui est caractéristique d’un processus de nucléation et de croissance d’une nouvelle phase à la surface du substrat [2].

À partir des résultats voltamétriques, nous avons pu choisir la valeur de – 0,28 V/ECS comme étant le potentiel de déposition à appliquer pour l’obtention des nanostructures de l’oxyde de cuivre, ces dépôts ont été élaborés par chronocoulométrie en fixant la quantité de charge à 300 mC/cm² et en utilisant la relation de Faraday. Nous tenons à mentionner que les solutions préparées avec des pH supérieures à 10 sont instables, c’est-à-dire qu’au bout d’un certain moment de préparation de ces solutions, le pH diminue jusqu’à 10 avec un changement notable dans la couleur de la solution (Figure III.1d).

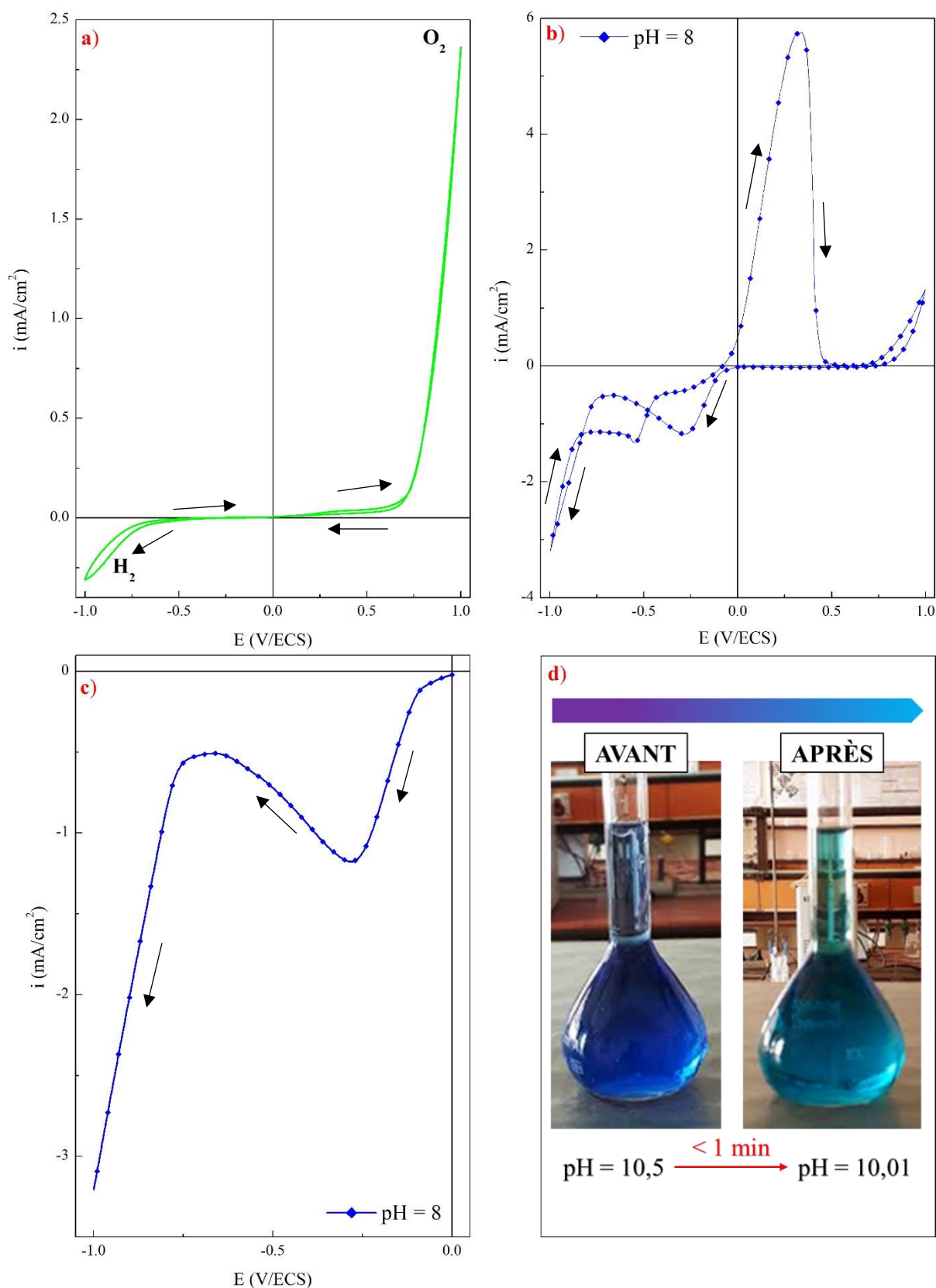


Figure III.1 : Voltamogrammes cycliques du substrat : **a)** En présence de l'agent complexant, **b)** En présence des ions Cu^{2+} . **c)** Balayage aller des voltamogrammes en présence des ions Cu^{2+} . **d)** Instabilité du pH pour des valeurs supérieures à 10.

III.1.2 Caractérisation des nanostructures de Cu₂O obtenues à différents pH

III.1.2.1 Caractérisations électrochimiques

Afin de connaître le type de conductivité, la densité des porteurs de charge ainsi que le potentiel de la bande plate des nanostructures de Cu₂O, nous avons effectué des mesures de la capacitance ($1/C^2$) en fonction du potentiel (E) en utilisant la relation de Mott-Schottky (M-S). Certainement, la figure III.2 représente les courbes M-S des nanostructures de Cu₂O obtenues en contact avec un électrolyte support contenant 0,5 M Na₂SO₄, la fréquence et l'amplitude sont fixées à 20 kHz et 10 mV, respectivement. Il est clair que la partie linéaire des courbes de la figure III.2a pour les semi-conducteurs déposés à des pH inférieurs à 8,5, présentent des pentes positives indiquant ainsi une conduction de type-n. Alors que la partie linéaire des autres courbes pour les semi-conducteurs déposés à des pH supérieurs à 8 dans la figure III.2b présente des pentes négatives indiquant une conduction de type-p. Ces résultats indiquent que l'augmentation du pH affecte bien la conductivité des semi-conducteurs de Cu₂O.

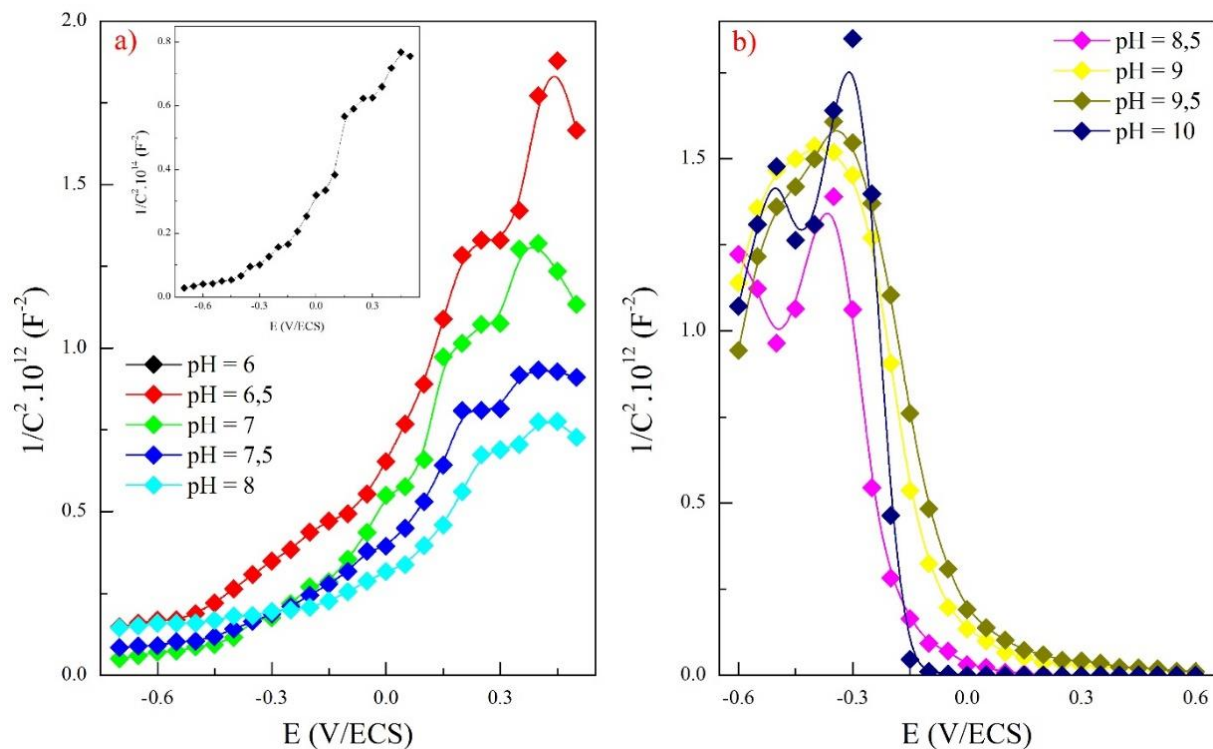


Figure III.2 : Tracé de la capacitance ($1/C^2$) en fonction du potentiel appliqué (E) des nanostructures de Cu₂O obtenues à différents pH et à $-0,28$ V/ECS

D'après la figure III.2, les valeurs des porteurs de charge et celles de la bande plate des nanostructures de Cu₂O ont été estimées et sont rassemblées dans le tableau III.1. Nous remarquons que la densité des porteurs de charge augmente de $1,82 \times 10^{15}$ à $6,61 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ puis

elle diminue jusqu'à $1,01 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour le Cu₂O déposé avec un pH = 10. La densité des porteurs de charge la plus élevée de la nanostructure de Cu₂O déposée à un pH = 6,5 signifie un transfert de charge rapide, et donc une meilleure performance photoélectrochimique. Nous remarquons que la densité des porteurs de charge de type-p augmente jusqu'à $3,07 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ pour le Cu₂O déposée à un pH = 9,5.

Tableau III-1 : Densité de porteurs de charge ($N_{D/A}$) et potentiel de la bande plate (E_{bp}) des nanostructures de Cu₂O déposées à différents pH.

pH	$N_{D/A} (\text{cm}^{-3})$	$E_{bp} (\text{V/ECS})$	Type de conductivité
6,0	$1,82 \times 10^{15}$	- 0,29	Type-n
6,5	$6,61 \times 10^{18}$	- 0,23	
7,0	$5,46 \times 10^{18}$	- 0,15	
7,5	$3,99 \times 10^{18}$	- 0,06	
8,0	$1,23 \times 10^{18}$	- 0,06	
8,5	$1,7 \times 10^{17}$	- 0,2	Type-p
9,0	$2,42 \times 10^{17}$	- 0,08	
9,5	$3,07 \times 10^{17}$	- 0,02	
10	$1,01 \times 10^{17}$	- 0,17	

Afin de confirmer la conductivité des nanostructures de Cu₂O, nous avons effectué des mesures de photo-courant comme le montre la figure III.3, en utilisant le même électrolyte support contenant 0,5 M de Na₂SO₄.

Concernant les nanostructures déposées à pH < 8,5 (Figure III.3a), nous remarquons que ces dernières génèrent un photo-courant anodique, c'est-à-dire que la zone de déplétion est chargée positivement, de sorte que sous éclairage, les électrons se déplacent vers le semi-conducteur et les trous vers l'électrolyte. Ceci indique clairement que ces nanostructures ont une conductivité de type-n. Par contre, les autres nanostructures génèrent un photo-courant cathodique (Figure III.3b) dont la zone de déplétion sera chargée négativement et que les trous vont se déplacer vers le semi-conducteur, alors que les électrons vont se déplacer vers l'électrolyte indiquant une conduction de type-p.

Ces résultats confirment bien les analyses trouvées par les mesures de M-S. Dans le cas des nanostructures de type-n, nous remarquons une diminution de la photo-activité avec l'augmentation du pH jusqu'à 8, qui atteint une valeur maximale pour le n-Cu₂O déposé avec

un pH = 6,5. Dans le cas des nanostructures de type-p, nous remarquons que p-Cu₂O déposé à pH = 9,5 donne une meilleure photo-activité par rapport aux autres. Ces résultats sont comparables aux résultats trouvés dans la littérature [3,4].

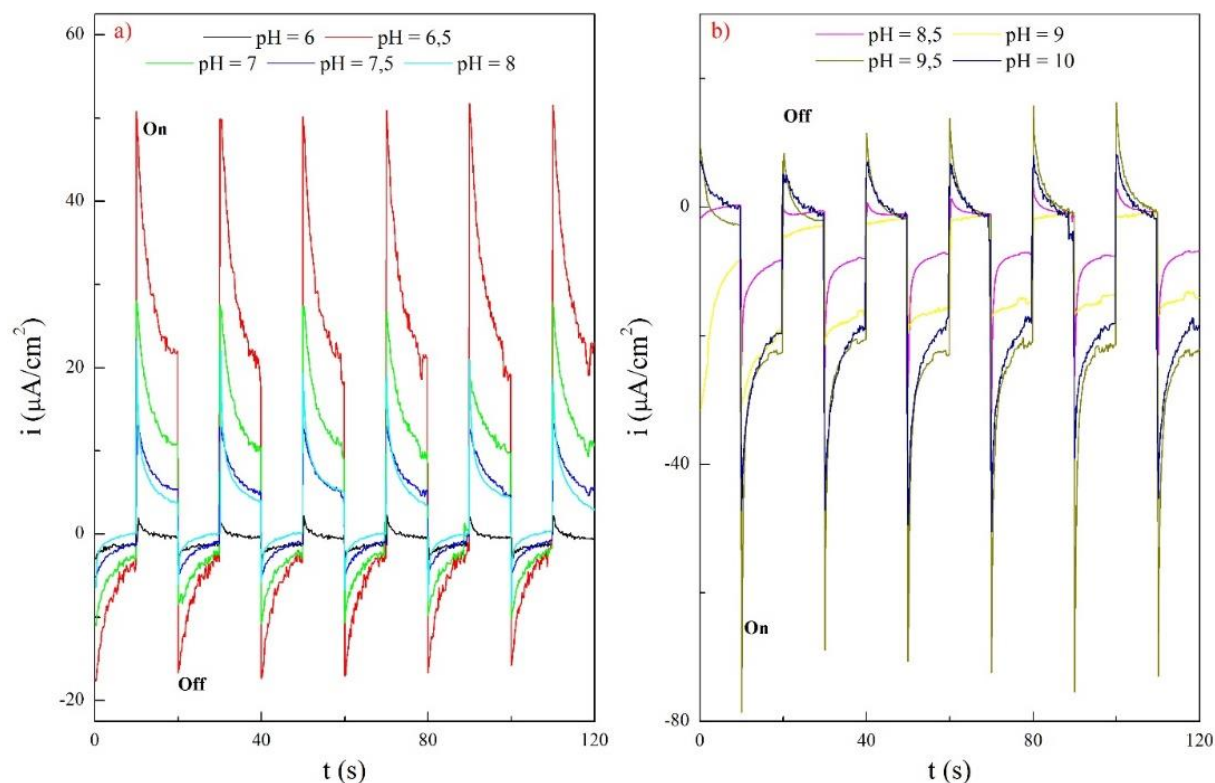


Figure III.3 : Mesures du photo-courant des nanostructures de Cu₂O obtenus à différents pH.

III.1.2.2 Caractérisations structurales par diffraction des rayons X

Pour étudier l'évolution microstructurale des nanostructures de Cu₂O ainsi que l'identification des phases existantes, des analyses par la diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées en utilisant un diffractomètre Philips XPERT-PRO (40 mA, 45 kV) avec un rayonnement CuK α_1 ($\lambda = 0,15406$ nm) en géométrie de Bragg-Brentano (2 θ) dans une gamme comprise entre 30° et 75°. Les diffractogrammes des nanostructures de Cu₂O sont représentés dans la figure III.4. Les pics de diffraction marqués par des étoiles sont attribués à la phase tétragonale du substrat FTO. Le diffractogramme de Cu₂O déposé à pH = 6 révèle l'existence de deux phases, la première phase correspond au Cu₂O selon différents plans indexés à partir de la fiche JCPDS N°. 00-005-0667, et la seconde phase correspond à celle du cuivre métallique selon le plan (111) indexé à partir de la fiche JCPDS N°. 00-004-0836. La présence du cuivre métallique dans cette couche explique la faible densité des porteurs de charge ainsi que la faible photo-réponse déterminée par les analyses de Mott-Schottky et les mesures de photo-courant. Il est clair que le pic du cuivre métallique disparaît complètement avec

l'augmentation du pH. Selon la fiche JCPDS N° 00-005-0667, nous confirmons la formation d'une seule phase pure de Cu₂O poly-cristalline pour les autres nanostructures de Cu₂O. En effet, des pics de diffraction distincts, correspondant aux plans (111), (200), (220) et (311) sont observés. Nous remarquons que le pic (111) présente une forte intensité par rapport aux autres pics indiquant la bonne cristallinité des nanostructures. À partir des diffractogrammes, nous avons enregistré une variation dans la largeur à mi-hauteur (β) des pics (111) avec l'augmentation du pH, indiquant ainsi un changement dans la taille des cristallites, et générant ainsi des modifications microstructurales dans le réseau cristallin. Ces dernières sont sous forme de dislocations et/ou de contraintes qui inversement proportionnelles à la taille de cristallites.

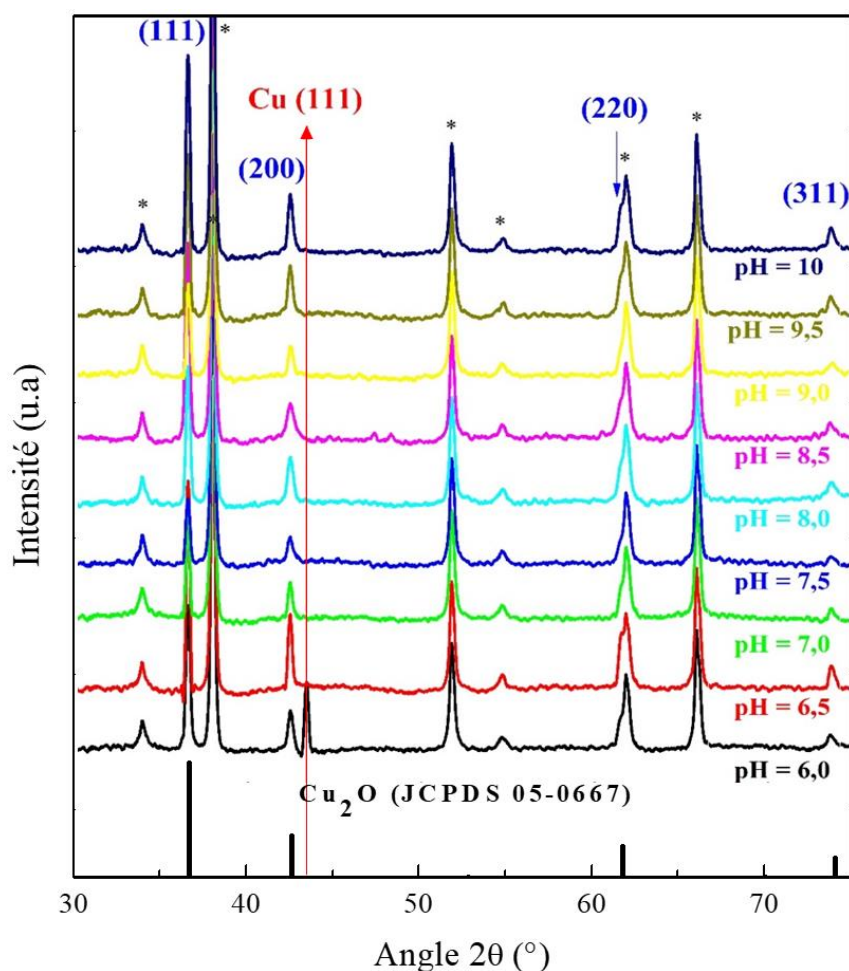


Figure III.4 : Diffractogrammes des nanostructures de Cu₂O déposées à différents pH.

L'orientation préférentielle de la croissance des grains des nanostructures déposées sur le substrat FTO indique que le pH de l'électrolyte de déposition influence fortement le processus de croissance, en raison de l'augmentation de la concentration d'oxygène dans l'électrolyte. À partir des diffractogrammes, nous avons calculé quelques paramètres structuraux selon le plan (111) qui sont représentés dans le tableau III.2.

Tableau III-2 : Quelques paramètres structuraux des nanostructures de Cu₂O calculés à partir des diffractogrammes.

pH	2θ (°)	β (°)	d _{hkl} (Å)	a (Å)	D (nm)
6,0	36,54	0,24	2,457	4,256	70,53
6,5	36,54	0,17	2,457	4,256	96,51
7,0	36,53	0,18	2,458	4,257	91,52
7,5	36,53	0,22	2,458	4,257	75,82
8,0	36,54	0,24	2,457	4,255	70,17
8,5	36,51	0,25	2,459	4,259	64,9
9,0	36,56	0,21	2,456	4,253	80,11
9,5	36,53	0,21	2,458	4,257	79,85
10	36,54	0,21	2,457	4,256	79,98

Nous remarquons une augmentation de la largeur à mi-hauteur (β) des pics de diffraction pour les échantillons purs en fonction du pH de 0,17° pour le pH = 6,5 à 0,25° pour le pH = 8,5, puis elle se stabilise pour les autres échantillons (pH > 8,5), ceci met toujours en évidence des modifications microstructurales notables dans le réseau cristallin. Le paramètre de maille des échantillons est inférieur à la valeur théorique, due aux contraintes liées à la méthode, au substrat utilisé ainsi qu'aux défauts cristallins de Cu₂O [5]. L'augmentation du pH a fait varier la taille des cristallites, ceci dépend de la vitesse de formation de Cu₂O qui est influencée par la diffusion des ions Cu²⁺ vers la surface du substrat. Nous supposons que le taux de croissance d'un plan cristallographique spécifique change avec l'augmentation du pH ainsi qu'à la densité des lacunes de cuivre et d'oxygène, car la taille des cristallites est liée à l'orientation préférentielle, qui est liée au pH de l'électrolyte.

III.1.2.3 Caractérisations morphologiques

Afin de voir l'effet du pH sur les propriétés morphologiques des différentes nanostructures de Cu₂O, des caractérisations de la topographie par l'utilisation d'un microscope à force atomique (AFM : MFP-3D Asylum Research), et de la morphologie par un microscope électronique à balayage (MEB : JEOL 6700F) ont été effectuées. La figure III.5 montre les images AFM en 2D et 3D des différentes nanostructures obtenues à différents pH électrodéposées sur FTO à E = - 0,28 V/ECS. Nous remarquons tout d'abord une distribution totale et homogène des grains sur la surface du substrat quelle que soit la valeur du pH.

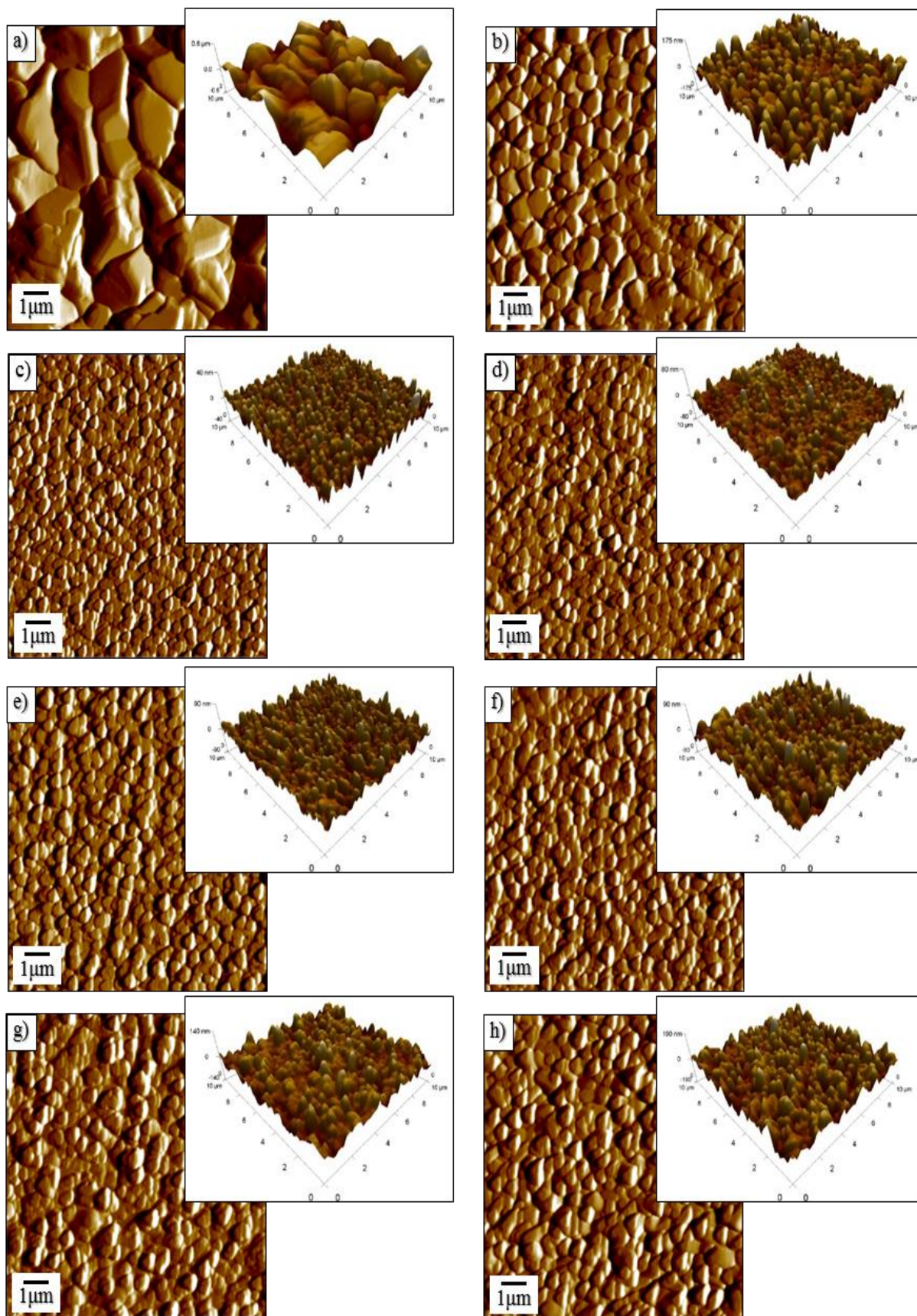


Figure III.5 : Images AFM en 2D et 3D des nanostructures de Cu₂O obtenus à différents pH :
a) pH = 6,5, b) pH = 7, c) pH = 7,5, d) pH = 8, e) pH = 8,5, f) pH = 9, g) pH = 9,5, h) pH = 10.

Une diminution notable de la taille des grains pour le Cu₂O déposé avec un pH = 7,5 est observée (Figure III.5c). Ensuite, une augmentation de la taille des grains est observée pour le Cu₂O obtenu à pH = 10 (Figure III.5h). Il est clair que la variation du pH n'affecte pas seulement la topographie des nanostructures, mais aussi la taille des grains. Les valeurs de la rugosité moyenne quadratique d'une surface connue par l'abréviation anglaise "Root Mean Square" (RMS), sont représentées dans la courbe de la figure III.6. Nous remarquons que la rugosité est forte pour la couche de Cu₂O déposée à un pH = 6,5 qui est de 136,4 nm, puis elle diminue brusquement pour le pH = 7,5 et au fur et à mesure que le pH augmente, la rugosité augmente pour atteindre 39,8 nm pour la couche déposée à pH = 10. Il est clair que l'augmentation du pH affecte considérablement la rugosité de surface des nanostructures.

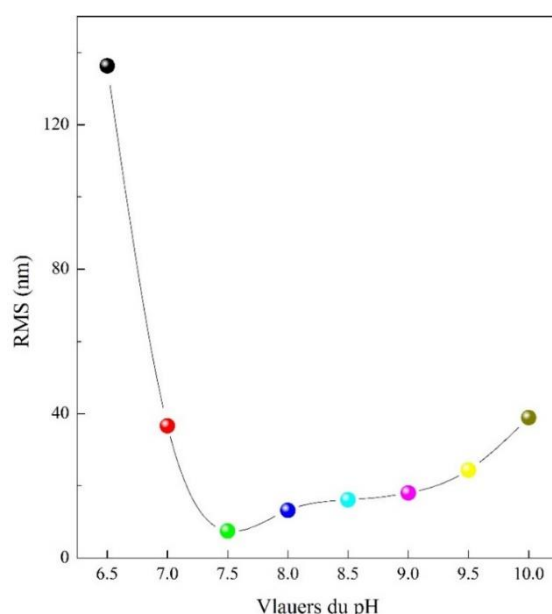


Figure III.6 : La variation de la rugosité moyenne (RMS) des surfaces.

La figure III.7 montre les images MEB des différentes nanostructures de Cu₂O obtenues à différents pH. Nous remarquons une répartition homogène des grains accompagnée par un recouvrement total du substrat. Nous observons que la taille des grains diminue avec l'augmentation du pH jusqu'à 7,5 puis elle augmente avec un changement considérable dans la morphologie de surface. Ces résultats sont en accord avec les images AFM. À partir des résultats DRX, plusieurs pics de diffraction sont présents dans les diffractogrammes, ce qui explique les différentes formes observées dans les images MEB ; des cubes, des cubes tronqués, des octaèdres tronqués, des grains sous forme de pyramides à trois faces ayant {100} comme faces latérales et {111} comme faces parallèles à la surface du substrat. Car dans la croissance cristalline, la surface cristalline ayant un taux de croissance plus lent détermine en grande partie la morphologie de surface.

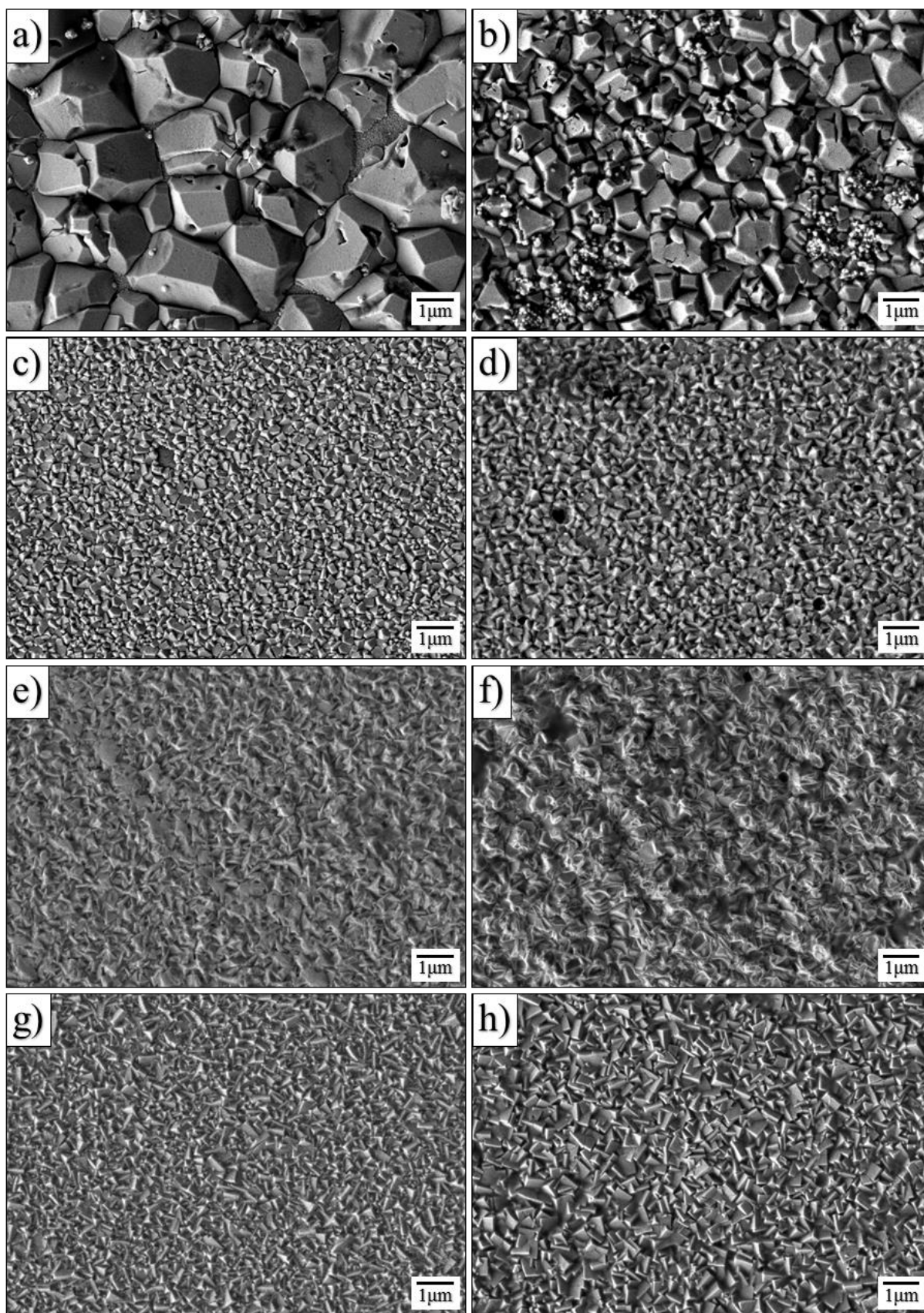


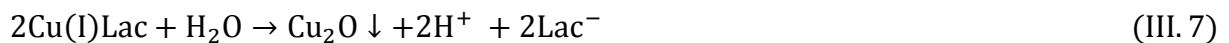
Figure III.7 : Images MEB des nanostructures de Cu₂O obtenues à différents pH : **a)** pH = 6,5, **b)** pH = 7, **c)** pH = 7,5, **d)** pH = 8, **e)** pH = 8,5, **f)** pH = 9, **g)** pH = 9,5, **h)** pH = 10.

III.2 Élaboration et caractérisation des nanostructures de n-Cu₂O

Dans cette deuxième partie de ce chapitre, nous allons élaborer des nanostructures de Cu₂O en se basant sur les résultats précédents, c'est-à-dire que l'étude précédente (effet du pH) nous a aidés à déterminer le meilleur pH donnant un Cu₂O de type-n ayant de bonnes performances. Pour cela, nous avons choisi le Cu₂O déposé à pH = 6,5 pour la suite de notre travail.

III.2.1 Élaboration des nanostructures de n-Cu₂O

Le procédé d'électrodéposition de Cu₂O est bien connu, mais il dépend fortement des paramètres de déposition tels que la concentration des précurseurs de cuivre, la nature et la concentration des acides utilisés comme agent complexant, le pH, le potentiel et la température. La première étape concernant l'électrodéposition de Cu₂O est la réduction des ions Cu²⁺ en Cu⁺ sur le substrat (cathode). La deuxième étape consiste en la réaction chimique entre les ions Cu⁺ et l'hydroxyde OH⁻ présents dans la solution. La précipitation des ions Cu⁺ en Cu₂O est due à la limitation de la solubilité des ions Cu⁺ [6]. La figure III.8a montre les voltamogrammes du substrat immergé dans cinq bains à différentes concentrations de CuSO₄ (0,01, 0,025, 0,05, 0,075 et 0,1 M) et 1 M d'acide lactique à un pH = 6,5, avec une vitesse de balayage de 20 mV/s et une température de 60 °C. Comme nous pouvons le constater à partir de la figure III.8b, il existe trois pics de réduction, le premier apparaissant lorsque le potentiel est compris entre - 0,3 et - 0,4 V/ECS, ceci est attribué à la réduction de Cu(II)Lac₂ en Cu(I)Lac (Eq.III.6). En présence de l'hydroxyde OH⁻ dans le bain de déposition, le Cu(I)Lac et le OH⁻ vont s'interagir chimiquement pour former le Cu₂O (Eq.III.7). Le second pic qui est compris entre - 0,49 et - 0,7 V/ECS indique la formation du cuivre métallique par la réduction de Cu(II)Lac₂ en Cu sur la surface du substrat (Eq.III.8). Le troisième pic qui est plus loin et d'environ - 0,9 V/ECS indique la réduction de Cu(I)Lac en Cu (Eq.III.9).



De plus, une boucle de nucléation a été observée dans la partie cathodique avec un double croisement, ce qui indique qu'une surtension est nécessaire pour initier le processus de nucléation et de croissance 3D. Dans le balayage inverse, il existe deux pics anodiques, le

premier qui le plus fort apparaît à $-0,049$ V/ECS, il est dû à l'oxydation du cuivre métallique formé auparavant et le pic à $-0,35$ V/ECS correspondant à la réduction des ions Cu^{+2} en cuivre métallique.

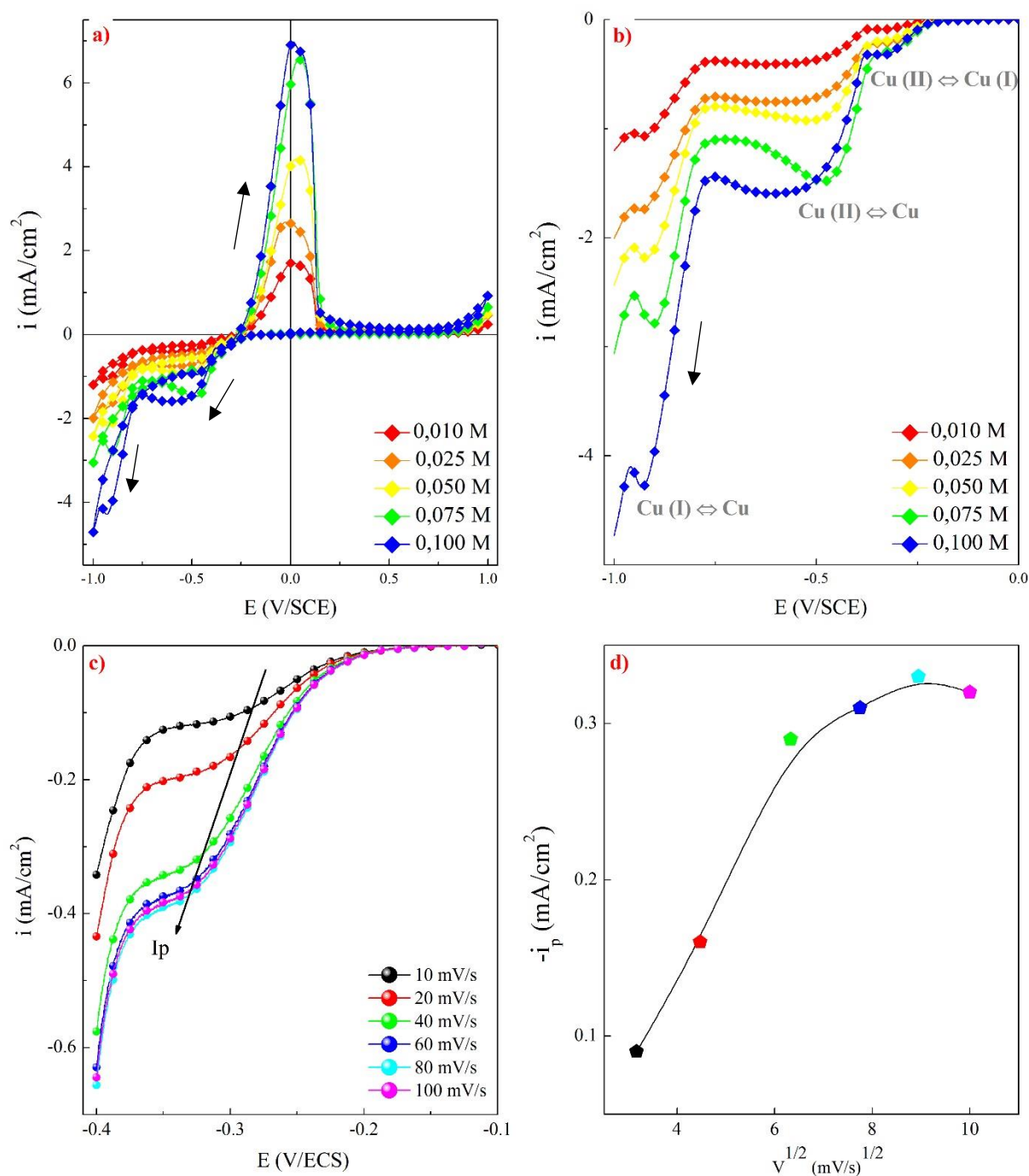


Figure III.8 : a) Voltamogrammes cycliques du substrat immergé dans les différents bains. b) Partie de la réduction des voltamogrammes. c) Voltamogrammes cycliques du 2^{ème} bain à différentes vitesses de balayage. d) Tracé de (i_p) en fonction de ($v^{1/2}$).

Pour obtenir des informations plus détaillées sur les processus de l'électrodéposition des nanostructures de Cu₂O, les quantités de charges cathodiques (Q_{cath}) et anodiques (Q_{anod}) du processus de réduction et d'oxydation, respectivement, ont été calculées en intégrant les branches de réduction et d'oxydation des voltamogrammes convertis de $I = f(E)$ à $I = f(t)$, les valeurs sont représentées dans le tableau III.3.

Il est clair que Q_{cath} augmente et Q_{anod} diminue avec l'augmentation de la concentration de Cu²⁺, et que les valeurs de Q_{cath} sont beaucoup supérieures aux valeurs de Q_{anod} pour toutes les concentrations de Cu²⁺, ceci indique que le processus de déposition de Cu₂O est irréversible. Par ailleurs, pour comprendre le déplacement du potentiel vers des valeurs négatives avec l'augmentation des ions Cu²⁺ dans les différents bains de déposition, les coefficients de transfert cathodique (α) et anodique (β) ont été calculés à l'aide des équations suivantes [4] :

$$|E_P - E_{P/2}| = 1.857 \frac{RT}{\alpha nF} \quad (\text{III. 10})$$

$$\beta = 1 - \alpha \quad (\text{III. 11})$$

Où E_P est le potentiel de réduction des ions Cu²⁺ en Cu⁺, $E_{P/2}$ est le potentiel de réduction à mi-hauteur, R est la constante des gaz parfait (8,314 J/mol.K), T est la température (60°C), F est la constante de Faraday (96500 C/mol) et n est le nombre d'électrons gagnés ou perdus dans la réaction.

Tableau III-3 : Quantité de charge (Q_{cath} et Q_{anod}) et coefficient de transfert (α et β) des différents bains de déposition.

[Cu ²⁺] (M)	Q_{cath} (mC/cm ²)	Q_{anod} (mC/ cm ²)	Coefficient (α)	Coefficient (β)
0,010	30,61	23,68	0,755	0,245
0,025	54,35	39,78	0,832	0,168
0,050	67,01	54,15	0,871	0,129
0,075	95,21	78,69	0,884	0,116
0,100	119,24	94,60	0,891	0,109

La valeur du coefficient de transfert cathodique (α) est beaucoup plus élevée que le coefficient de transfert anodique (β) pour toutes les concentrations de Cu²⁺, ceci indique que le processus de réduction de Cu²⁺ en Cu⁺ est plus facile que le processus d'oxydation, car ce dernier est très difficile à réaliser. Nous observons également que le coefficient α augmente avec l'augmentation de la concentration, ceci indique que la réduction des ions Cu²⁺ en Cu⁺ est

plus facile et rapide avec une concentration élevée, ceci explique le déplacement du potentiel d'électrodéposition vers des valeurs négative observé dans le figure III.8b.

La figure III.8c montre les voltamogrammes du substrat immergé dans une solution contenant 0,025 M de CuSO₄ et 1 M de C₃H₆O₃ à pH 6,5 à différentes vitesses de balayage dans une gamme de potentiel comprise entre 0 et -0,4 V/ECS. La figure III.8d présente le tracé de la densité de courant du pic de réduction (*i_p*) de Cu²⁺ en Cu⁺ en fonction de la racine carré de la vitesse de balayage (*v*^{1/2}). Nous remarquons que le courant cathodique augmente rapidement, indiquant que la vitesse de déposition de Cu₂O est contrôlée par la diffusion. Avec l'augmentation de la vitesse de balayage, le potentiel de réduction devient plus négatif, alors que le courant augmente progressivement. La figure insérée montre une courbe tournée vers l'axe de *v*^{1/2} indiquant que le processus de réduction suit un processus de transfert de charge couplé à une réaction chimique.

Il est bien connu que le processus de formation des nanostructures de Cu₂O implique deux étapes : la réduction des ions Cu²⁺ en Cu⁺ (transfert de charge), qui réagissent avec OH⁻ pour former le Cu₂O (réaction chimique). La réaction générale de Cu₂O à partir des ions Cu²⁺ est la suivante :



Le potentiel de réduction est décrit par l'équation de Nernst [7] :

$$E_R = E_0 - 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{Cu}_2\text{O}]}{[\text{Cu}^{2+}]^2 [\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{III. 13})$$

Où

- $E_0 = 0,159 \text{ V/ECS}$, $2,303RT/nF = 0,0305 \text{ V/ECS}$ à $T = 333.15 \text{ K}$ pour le couple redox Cu²⁺/Cu⁺=0,34V/ECS,
- $\log [\text{Cu}_2\text{O}]/[\text{H}_2\text{O}] = 0$,
- $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$.

Donc, l'équation de Nernst devient :

$$E_R = 0.159 - 0.0305 \log \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{Cu}^{2+}]^2} \quad (\text{III. 14})$$

Et par la suite, le potentiel de réduction devient :

$$E_R = 0.159 + 0.0609 \text{ pH} + 0.0609 \log[\text{Cu}^{2+}] \quad (\text{III. 15})$$

Les valeurs du potentiel de réduction (E_R) calculées sont $-0,43$, $-0,45$, $-0,47$, $-0,48$ et $-0,49$ V/ECS pour les concentrations $0,01$, $0,025$, $0,05$, $0,075$ et $0,1$ M, respectivement. Il y a une différence entre les potentiels de réduction déterminés à partir des courbes voltamétriques (E_{th}) et celles calculées à partir de l'équation III.15 (E_{exp}), cette différence est attribuée à la surtension (η) :

$$\eta = E_{th} - E_{exp} \quad (III.16)$$

La force motrice du processus de déposition peut être contrôlée en sélectionnant simplement une surtension (Eq.III.16). La surtension est l'un des facteurs les plus importants pouvant influencer la densité de nucléation de l'électrodéposition. Le potentiel de réduction peut être modifié par la concentration de Cu^{2+} comme indiquée dans l'équation de Nernst (Eq.III.13). Par conséquent, un changement systématique de la densité de nucléation peut être obtenu en modifiant la concentration des ions Cu^{2+} tout en utilisant un E_D fixe. Lorsque la concentration en Cu^{2+} augmente, E_R se déplace vers des valeurs négatives ce qui va augmenter ainsi η lorsque le potentiel appliqué est constant.

Afin de trouver le potentiel optimal pour la déposition de Cu_2O , une série de nanostructures de Cu_2O ont été déposées à partir d'un bain contenant $0,025$ M de $CuSO_4$ et 1 M de $C_3H_6O_3$ à différents potentiels de déposition. La figure III.9 montre les diffractogrammes des nanostructures de Cu_2O obtenues à différents potentiels. Différents pics de diffraction ont été observés selon les plans cristallins (111), (200), (220) et (311) et indexés selon la fiche JCPDS N°. 00-005-0667, les pics marqués par des étoiles sont attribués au substrat FTO.

Toutes les nanostructures présentent des pics indiquant une bonne cristallinité, et aucun autre pic correspondant à d'autres phases n'est visible. Nous pouvons voir clairement que lorsque le potentiel de déposition est de $-0,35$ V/ECS, le pic (111) devient plus intense avec une faible largeur à mi-hauteur par rapport aux autres nanostructures indiquant ainsi une meilleure phase cristalline pour ce dépôt.

Ainsi, le potentiel de déposition optimal que nous avons choisi est de $-0,35$ V/ECS, il correspond au potentiel que nous avons déterminé par l'étude voltamétrique, ce potentiel sera appliqué pendant 15 min pour élaborer les dépôts par chronoampérométrie.

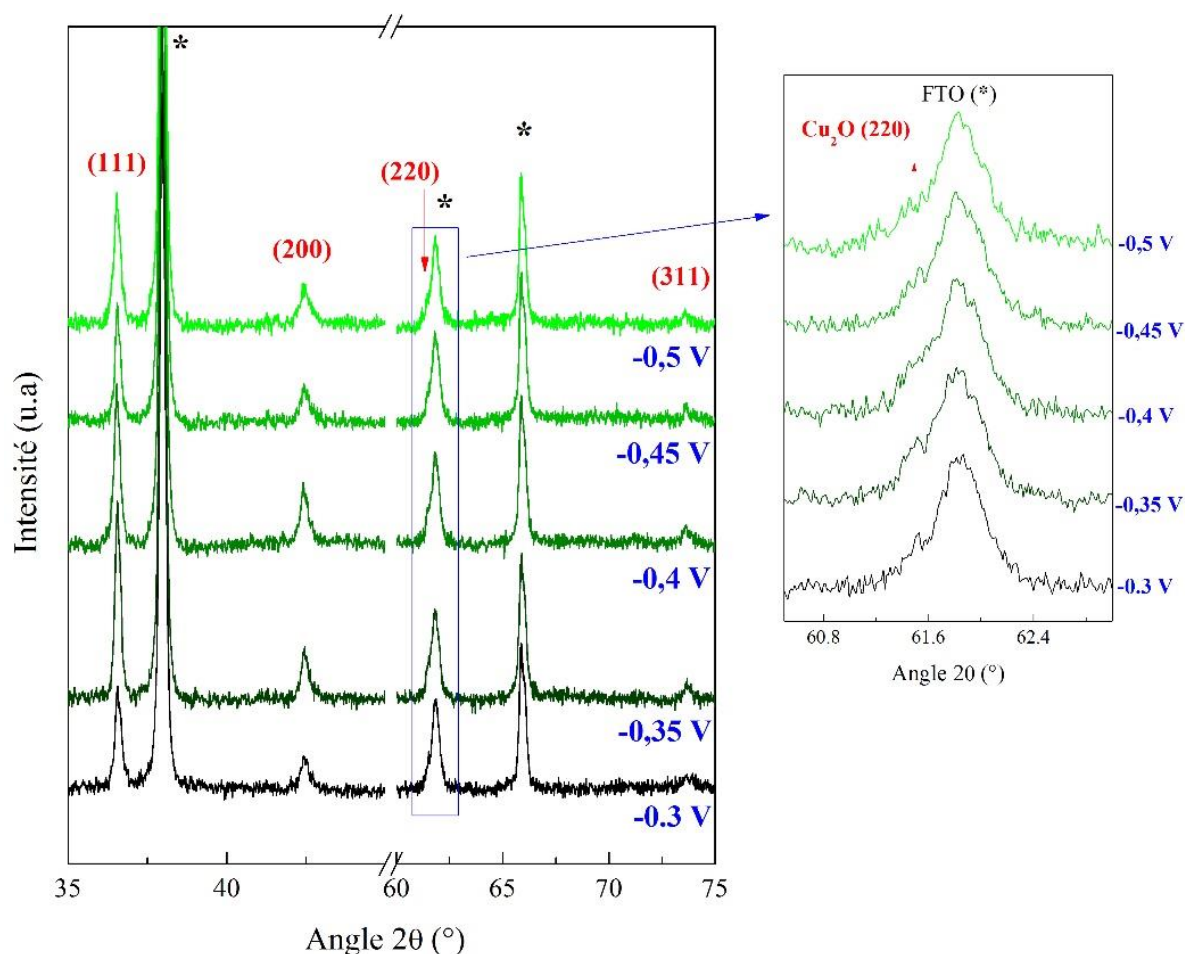


Figure III.9 : Diffractogrammes des nanostructures de Cu₂O électrodéposées à différents potentiels contenant 0,025 M de CuSO₄ et 1 M de C₃H₆O₃ à pH 6,5

La figure III.10a montre les courbes chronoampérométriques lors de la déposition de Cu₂O. Afin d'élucider le mécanisme de nucléation et croissance de Cu₂O et d'étudier la relation entre les différentes concentrations de CuSO₄ et la vitesse de nucléation ; le mécanisme de nucléation et croissance des nanostructures a été étudié. Nous pouvons voir clairement que toutes les courbes chronoampérométriques présentent une forme typique d'un processus de nucléation limitée par la diffusion. Au début, une diminution rapide de la densité de courant apparaît indiquant la charge de la double couche et la formation des premiers germes sur les sites actifs de la surface du substrat. Ces germes sont liés à l'interface FTO/électrolyte et sont nécessaires pour élucider les propriétés physicochimiques des nanostructures de Cu₂O. Ensuite, le courant augmente sous l'effet de la croissance des germes jusqu'à ce que la densité de courant atteigne un maximum du courant $i_{\max}$ pour un temps $t_{\max}$. Ensuite, la densité de courant diminue indiquant la réponse d'un système électrochimique sous contrôle diffusionnel. Ces caractéristiques sont comparables au modèle théorique de nucléation et croissance 3D suggéré par Scharifker et Hills [8].

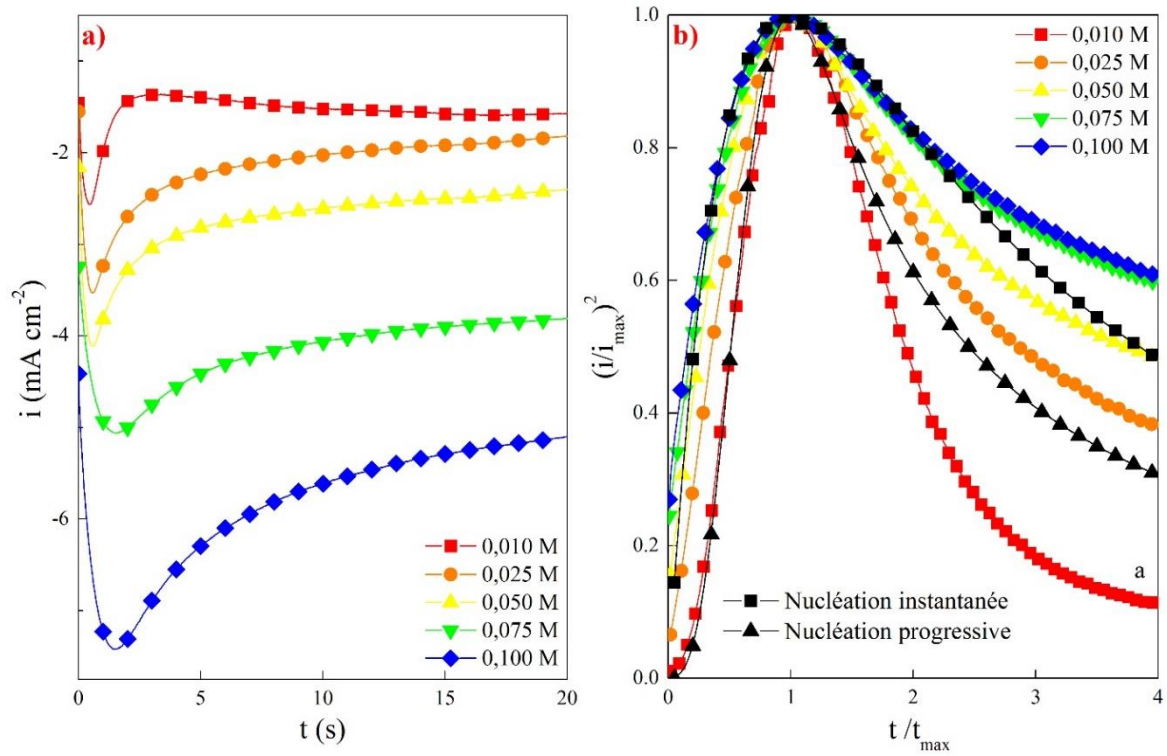


Figure III.10 : a) Courbes chronoampérométriques des nanostructures de Cu₂O obtenues à différentes concentrations. b) Modèle Scharifker Hill des chronoampérogrammes.

À partir des courbes chronoampérométriques, nous avons pu calculer le coefficient de diffusion des ions Cu²⁺ (Eq.II.3) et l'épaisseur des couches minces de Cu₂O en utilisant l'équation de Faraday [6] :

$$e = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F \cdot A} \quad (\text{III. 17})$$

Où M est la masse molaire de Cu₂O (143,09 g/mol), Q est la quantité de charge déposée qui est calculée en intégrant chaque chronoampérogramme en utilisant le programme Volta Master 4 et A est la surface de la couche déposée. Les valeurs des épaisseurs et du coefficient de diffusion sont représentées dans le tableau III.4. Afin de connaître la cinétique de nucléation et de croissance des nanostructures, des courbes non-dimensionnelles ont été tracées à partir des courbes chronoampérométriques et comparées avec le modèle de Scharifker-Hills (Figure III.10b) [8]. La courbe de Cu₂O déposée avec 0,01 M CuSO₄ suit une nucléation progressive.

Cependant, les nanostructures déposées avec 0,075 et 0,1 M suivent une nucléation instantanée. Tandis que les courbes des nanostructures déposées à 0,025 et 0,05 M indiquent que le processus de nucléation se situe entre la nucléation progressive et la nucléation instantanée. Par conséquent, nous pouvons en conclure que le mécanisme de nucléation et de croissance de Cu₂O est influencé par la concentration de Cu²⁺. Le changement du mécanisme

de nucléation peut s'expliquer comme suit : avec une faible concentration en Cu²⁺, le nombre de germes augmente avec le temps, la nucléation continue à se produire à la surface du substrat, tandis que les centres de nucléation continuent leur croissance. En augmentant la concentration de Cu²⁺, la vitesse de diffusion des ions à la surface du substrat augmente, ce qui permettra la formation de germes sur des sites énergétiquement favorables à la nucléation dans un temps très court. Le coefficient de diffusion des ions Cu²⁺ pour la nucléation progressive et instantanée peut être déterminé en utilisant les équations suivantes [8] :

$$i_{\max}^2 t_{\max} = 0.2598 (nFC)^2 D_{\text{prog}} \quad (\text{III. 18})$$

$$i_{\max}^2 t_{\max} = 0.1629 (nFC)^2 D_{\text{inst}} \quad (\text{III. 19})$$

Le modèle de nucléation 3D nous a permis de calculer approximativement les valeurs du taux de nucléation (AN₀) et de la densité de nucléation saturée N_{sat} en utilisant les équations suivantes [9] :

$$AN_0 = \frac{0.2898(8\pi CM/\rho)^{-1/2}(nFC)^2}{i_{\max}^2 t_{\max}^3} \quad (\text{III. 20})$$

$$N_{\text{sat}} = \left(\frac{AN_0}{2D_{\text{prog/inst}} k'} \right)^{1/2} \quad (\text{III. 21})$$

Où k' = (4/3) × (8πCM/ρ)^{1/2}, ρ est la densité et D_{prog/inst} est le coefficient de diffusion. Les valeurs du coefficient de diffusion, de la vitesse de nucléation et de la densité de nucléation saturée sont énumérées dans le tableau III.4.

Tableau III-4 : Quelques paramètres électrochimiques calculées à partir des courbes chronoampérométriques et du modèle de Scharifker-Hills.

[Cu ²⁺] (M)	e (nm)	10 ⁻⁶ D ₀ (cm ² /s)	10 ⁻⁷ D _(prog/inst) (cm ² /s)	10 ⁻⁶ AN ₀ (cm ⁻² s ⁻¹)	10 ⁻⁶ N _{sat} (cm ⁻²)
0,010	161,5	1,06	2,23	2,34	5,86
0,025	266,1	2,11	5,79	4,27	7,85
0,050	388,2	8,83	8,98	7,92	11,3
0,075	480,4	23,4	9,12	12,6	19,2
0,100	673,4	40,7	15,8	35,4	34,7

Il est clair que l'épaisseur et le coefficient de diffusion augmentent avec l'augmentation de la concentration de Cu²⁺. Les valeurs du coefficient de diffusion sont en accord avec les

valeurs trouvées dans la littérature [4]. L'augmentation du coefficient de diffusion conduit à une accélération dans la croissance cristalline, et par conséquent à une augmentation de l'épaisseur du film. Une augmentation du taux de nucléation (vitesse de nucléation) lorsque la concentration en Cu²⁺ augmente dans l'électrolyte est observée, ceci entraîne une augmentation de la densité de nucléation saturée (N_{sat}). La présence et l'augmentation de la concentration en Cu²⁺ entraîne une augmentation du nombre de sites actifs et du coefficient de diffusion, ce qui laisse prévoir une augmentation de la taille des grains.

III.2.2 Caractérisations des nanostructures de n-Cu₂O

III.2.2.1 Caractérisations électrochimiques

Pour déterminer la conductivité et la densité de porteurs de charge des différents semi-conducteurs de Cu₂O, des analyses de Mott-Schottky et des mesures de photo-courant ont été effectuées dans un électrolyte de Na₂SO₄ (0,5 M) comme le montre la figure III.11. La fréquence et l'amplitude sont fixées à 20 kHz et 10 mV. Les pentes des courbes de Mott-Schottky de tous les échantillons sont positives, ce qui indique une conductivité de type-n. Cette dernière est confirmée par les mesures de photo-courant où nous remarquons une photo-réponse anodique, indiquant une conductivité de type-n.

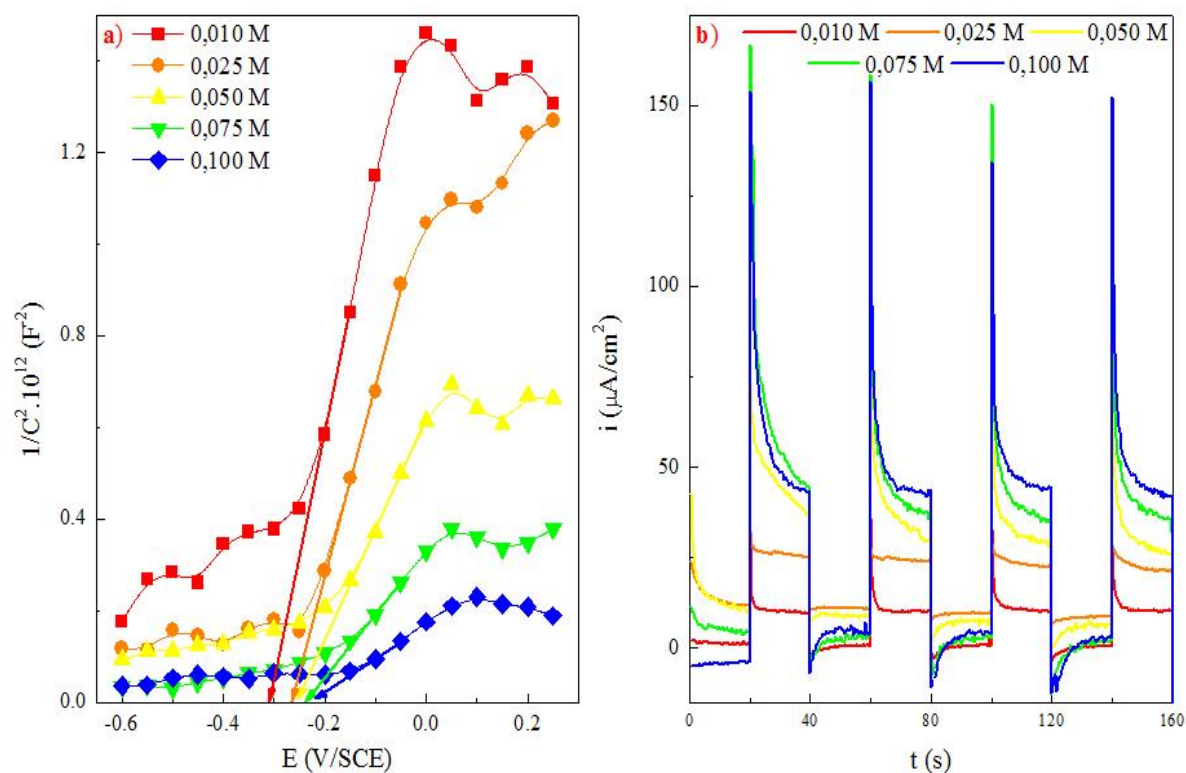


Figure III.11 : a) Analyses de Mott-Schottky et b) Mesures du photo-courant des différentes nanostructures de Cu₂O déposées à différentes concentrations de Cu²⁺ à pH 6,5 et E=-0.36V/ECS

D'après la figure III.11a, les valeurs des porteurs de charge et celles de la bande plate des nanostructures de Cu₂O ont été estimées et sont rassemblées dans le tableau III.5. Nous remarquons que la densité des porteurs de charge a augmenté considérablement de $3,96 \times 10^{18}$ à $2,02 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. La densité de porteurs de charge la plus élevée est obtenue pour les nanostructures de Cu₂O ayant une nucléation instantanée. Ceci signifie un transfert de charge rapide, et donc une meilleure performance photoélectrochimique.

Tableau III-5 : Densité de porteurs de charge (N_D) et potentiel de la bande plate (E_{bp}) des semi-conducteurs de Cu₂O.

[Cu ²⁺] (M)	$N_D \text{ (cm}^{-3}\text{)}$	$E_{bp} \text{ (V/ECS)}$
0,01	$3,96 \times 10^{18}$	– 0,31
0,025	$4,81 \times 10^{18}$	– 0,26
0,05	$7,43 \times 10^{18}$	– 0,25
0,075	$2,01 \times 10^{19}$	– 0,24
0,1	$2,02 \times 10^{19}$	– 0,22

Pour analyser le processus de transfert de charge entre l'interface semi-conducteur/électrolyte, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes en utilisant un électrolyte support de 0,5 M de Na₂SO₄ dans la gamme de fréquences allant de 10^5 à 10^{-1} Hz à un potentiel en circuit ouvert de 10 mV/SCE dans l'obscurité.

La figure III.12 montre les résultats des mesures de l'impédance électrochimique incluant le diagramme de Nyquist [$-Z_i = f(Z_r)$] (Figure III.12a), le diagramme de l'admittance [$Y_i = f(Y_r)$] (Figure III.12b), le tracé des diagrammes de Bode [$\log |Z| = f(\log f)$] (Figure III.12c) et l'angle de phase [$-\psi = f(\log f)$] (Figure III.12d) des nanostructures de Cu₂O. Le diagramme de Nyquist (Z) appelé aussi impédance, consiste en un petit demi-cercle suivi d'un grand demi-cercle dans la région des moyennes fréquences. Le premier correspond à la capacité (C_{ISE}) et à la résistance (R_{ISE}) de l'interface semi-conducteur/électrolyte, le second correspond à la capacité à la double couche (C_{dc}) et à la résistance de transfert de charge (R_{tc}). Une ligne droite dans les basses fréquences correspondant à l'impédance de Warburg (W) suit le demi-cercle à un angle 45° , indiquant un processus limité de transfert de masse. La courbe d'impédance comprend les contributions ionique et électronique. La contribution ionique est liée à la résistance de l'électrolyte (R_s) dans les pores et la résistance de la diffusion des ions

dans les petits pores [10]. Néanmoins, la contribution électronique est liée à la résistance interfaciale et à la résistance électronique intrinsèque des particules. La droite dans les basses fréquences correspond à la diffusion des ions dans la structure, indiquant un comportement capacitif idéal pour le Cu₂O.

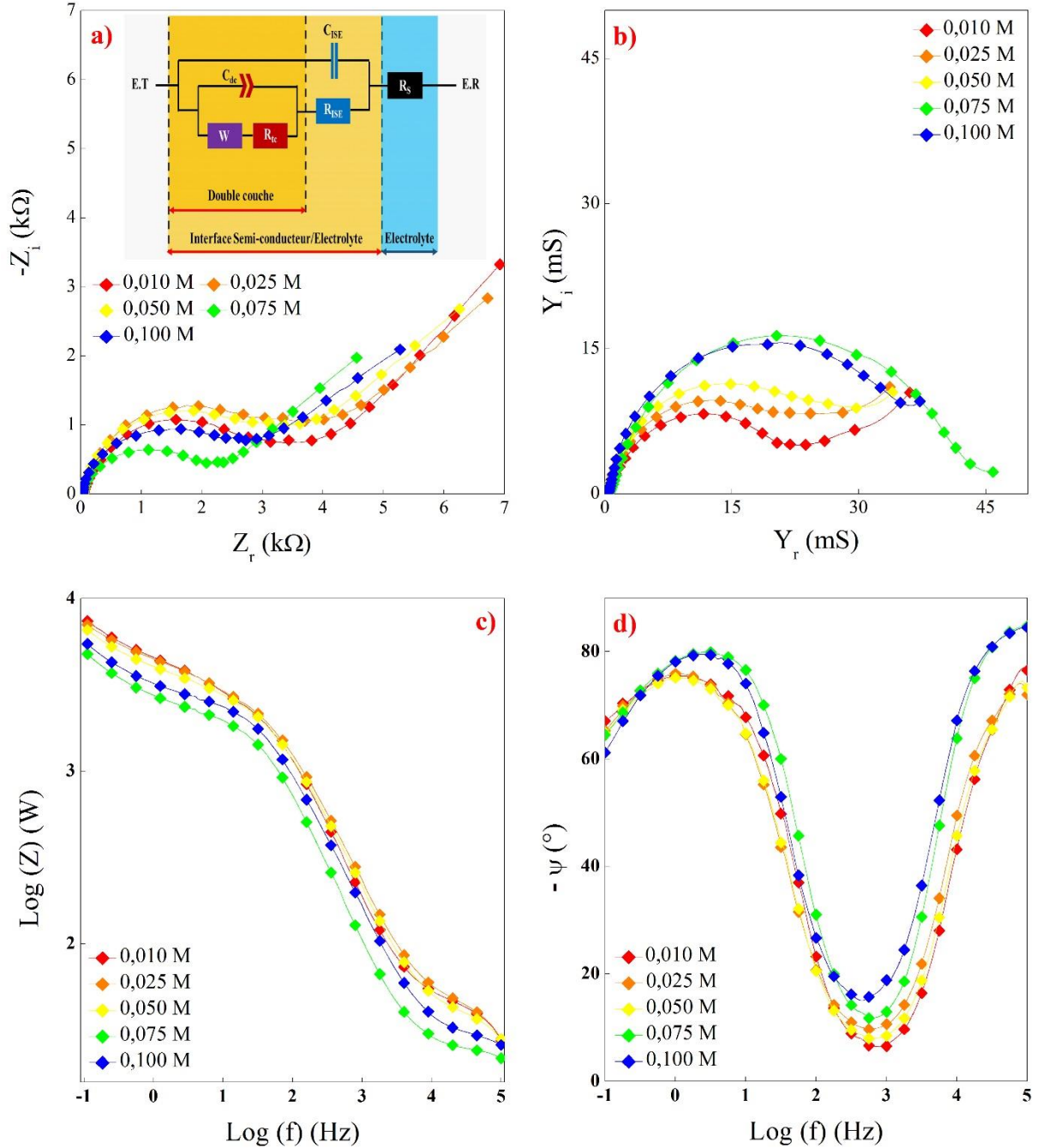


Figure III.12 : Diagramme de Nyquist : **a)** Impédance, **b)** Admittance. **c)** Module de Bode. **d)** Tracés de l'angle de phase de Bode. Le schéma inséré représente le circuit électrique équivalent.

Les diagrammes de Nyquist (Y) appelées aussi admittance sont caractérisées par une fréquence par laquelle le comportement capacitif devient très dominant par rapport au

comportement résistif. Plus cette fréquence est élevée, et plus la couche présente une faible résistance de transfert de charge [11], les valeurs de cette fréquence sont représentées dans le tableau III.6. Il est clair que les nanostructures déposées avec 0,075 et 0,1 M de CuSO₄ présentent une fréquence 89,09, 79,37Hz plus élevée par rapport aux autres nanostructures, ceci confirme que ces nanostructures ont une faible résistance de transfert de charge. Ce résultat montre que les paramètres d'impédance des nanostructures de Cu₂O sont influencés fortement par la concentration des ions Cu²⁺.

Il est connu que lorsque la pente des digrammes de Bode est inférieure à 1, les nanostructures indiquent un comportement pseudo-capacitif [12]. Dans notre cas dans la figure III.12c, nous avons constaté que les pentes des nanostructures de Cu₂O qui ont une croissance progressive (0,01, 0,025 et 0,05 M) sont supérieures à l'unité, indiquant un comportement résistif. Les nanostructures de Cu₂O ayant une croissance instantanée (0,075 et 0,1 M) ont des pentes inférieures à 1, indiquant un comportement pseudo-capacitif. Ce résultat confirme les mesures de fréquence à partir de la figure III.12b. En outre, le tracé de la figure III.12d montre la relation entre l'angle de phase et la réponse en fréquence du système, dans la région des basses fréquences, l'angle de phase des nanostructures de Cu₂O est compris entre 60 ° et 80 °, ceci est proche de l'angle de phase pour un comportement idéal d'un condensateur qui est de 90 ° [11].

Le schéma de circuit équivalent est représenté dans de la figure III.12a, où R_s est la résistance de l'électrolyte, R_{tc} est la résistance de transfert de charge de la double couche et R_{ISE} est la résistance de l'interface semi-conducteur/électrolyte. La capacité de la double couche représentée par l'élément de phase constante CPE_2 (C_{dc}), l'élément CPE_1 a été remplacée par la capacité (C_{ISE}) et l'impédance de Warburg (w) [13].

Le tableau III.6 regroupe les valeurs des différents paramètres de SIE des nanostructures de Cu₂O. Les valeurs estimées de la résistance de la solution (R_s) ont été obtenues à partir de l'interception du début du premier demi-cercle avec l'axe de l'impédance réelle (Z_r). Il a été observé que les valeurs de R_s sont presque égales pour tous les échantillons, indiquant la bonne conductivité de Cu₂O. La résistance de transfert de charge (R_{tc}) est estimée à partir du diamètre du deuxième demi-cercle dans les hautes fréquences, elle est liée aux propriétés de surface du Cu₂O.

Les nanostructures de l'oxyde de cuivre déposées avec 0,075 et 0,1 M de CuSO₄ présentent les faibles valeurs de la résistivité R_{ct} , ceci indique qu'ils ont un transfert de charge

le plus élevé. La résistance R_{ct} bloque la recombinaison de la charge et mène les électrons à se déplacer vers le semi-conducteur [4].

Tableau III-6 : Paramètres du circuit électrique équivalent des nanostructures de Cu₂O déposées à différentes concentrations de CuSO₄.

[Cu ²⁺] M	Fréquence (Hz)	R _s (Ω cm ²)	C _{ISE} (F cm ⁻²)	R _{ISE} (Ω cm ⁻²)	C _{dc} (F cm ⁻²)	R _{tc} (Ω cm ⁻²)
0,010	28,09	27,63	0,23×10 ⁻⁷	8,55	0,14×10 ⁻⁵	3,09×10 ³
0,025	50,01	26,82	0,26×10 ⁻⁷	7,63	0,15×10 ⁻⁵	3,47×10 ³
0,050	63,29	26,96	0,29×10 ⁻⁷	6,85	0,17×10 ⁻⁵	3,27×10 ³
0,075	89,28	27,77	1,03×10 ⁻⁷	1,95	0,26×10 ⁻⁵	2,69×10 ³
0,100	79,37	27,19	0,8×10 ⁻⁷	2,05	0,25×10 ⁻⁵	2,71×10 ³

III.2.2.2 Caractérisations structurales

Afin de connaître les phases composant les différents échantillons, nous avons effectué des analyses par la diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre Philips XPERT-PRO dans une gamme d'angle comprise entre 30° et 75°. Les différents diffractogrammes des nanostructures de Cu₂O sont représentés dans la figure III.13a. Les pics marqués par des étoiles sont attribués à la phase tétragonale du substrat FTO.

La figure III.13a montre les diffractogrammes des rayons X des nanostructures de Cu₂O obtenus à – 0,35 V/ECS à différentes concentrations de Cu²⁺. Les pics de diffraction ont été observés à 36,55°, 42,43°, 61,47° et 73,71° correspondant aux plans cristallographiques de Cu₂O (111), (200), (220) et (311), respectivement. Tous les pics de diffraction correspondent à la phase cubique de Cu₂O et sont indexés à partir de la fiche JCPDS N° 00-005-0667. Nous remarquons que le pic (111) présente une forte intensité par rapport aux autres pics pour tous les échantillons indiquant la bonne cristallinité des nanostructures. Le nombre d'atomes d'oxygène par unité de surface pour les plans (100), (110), (111) de Cu₂O est de 2,78, 5,89 et 8,83 nm⁻², respectivement [14].

L'électrolyte à pH fixe et une variation des ions Cu²⁺ dans l'électrolyte peut donc fournir plus d'ions Cu²⁺ et augmenter ainsi la probabilité de combinaison entre ces ions et les atomes d'oxygène. Ceci entraîne la formation du plan (111) avec une densité élevée d'atomes d'oxygène, ce qui explique l'augmentation du pic (111) avec l'augmentation des ions Cu²⁺.

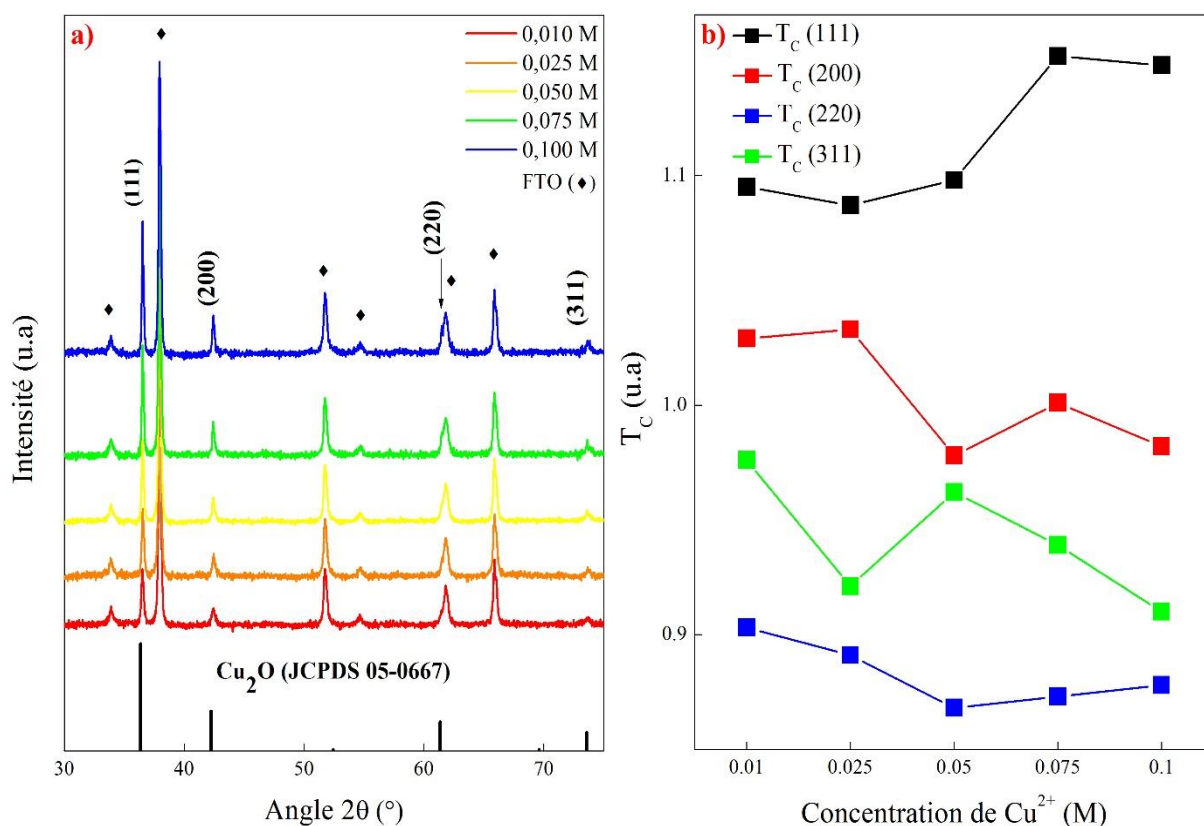


Figure III.13 : a) DRX des nanostructures de Cu₂O déposés à différentes concentrations de Cu²⁺. b) Coefficient de texture des différents plans cristallographiques de nanostructures de Cu₂O.

Le degré d'orientation préférentielle a été estimé quantitativement en calculant le coefficient de texture de Harris (Eq.II.10) [15]. Les coefficients de texture (T_C) suivant les plans cristallographiques déterminés à partir des diffractogrammes sont représentées dans la figure III.13b en fonction de la concentration des ions Cu²⁺. Le coefficient de texture T_C suivant le plan (111) présente une valeur supérieure par rapport aux autres coefficients et augmente avec l'augmentation de la concentration des ions Cu²⁺, tandis que le coefficient de texture le long des autres plans restait presque stable. Ceci indique que les nanostructures de Cu₂O sont orientées préférentiellement suivant le plan (111) de la structure cubique de Cu₂O ; ce qui signifie que la croissance des nanostructures est perpendiculaire à la face (111).

En comparant les échantillons déposés, nous observons une diminution de la largeur à mi-hauteur (FWHM), ceci va entraîner une augmentation de la taille des cristallites ainsi que la génération des modifications microstructurales dans les nanostructures de Cu₂O. La taille moyenne des cristallites a été estimée à partir du plan (111) en utilisant la relation de Scherrer; elle s'est avérée être de 73,03, 77,94, 82,93, 89,92 et 91,13 nm pour les nanostructures de Cu₂O déposées à des concentrations de 0,01, 0,025, 0,05, 0,075 et 0,1 M de CuSO₄, respectivement.

III.2.2.3 Caractérisations morphologiques

Des images morphologiques ont été enregistrées à l'aide d'un microscope électronique à balayage pour voir l'effet de la concentration des Cu²⁺ sur la morphologie de surface des nanostructures (Figure III.14). Il est clair que toutes les nanostructures présentent des structures sous différentes formes. Nous remarquons une augmentation de la taille des grains avec un léger changement dans la morphologie de surface avec l'augmentation de la concentration de CuSO₄. Ces résultats corroborent bien avec les résultats DRX.

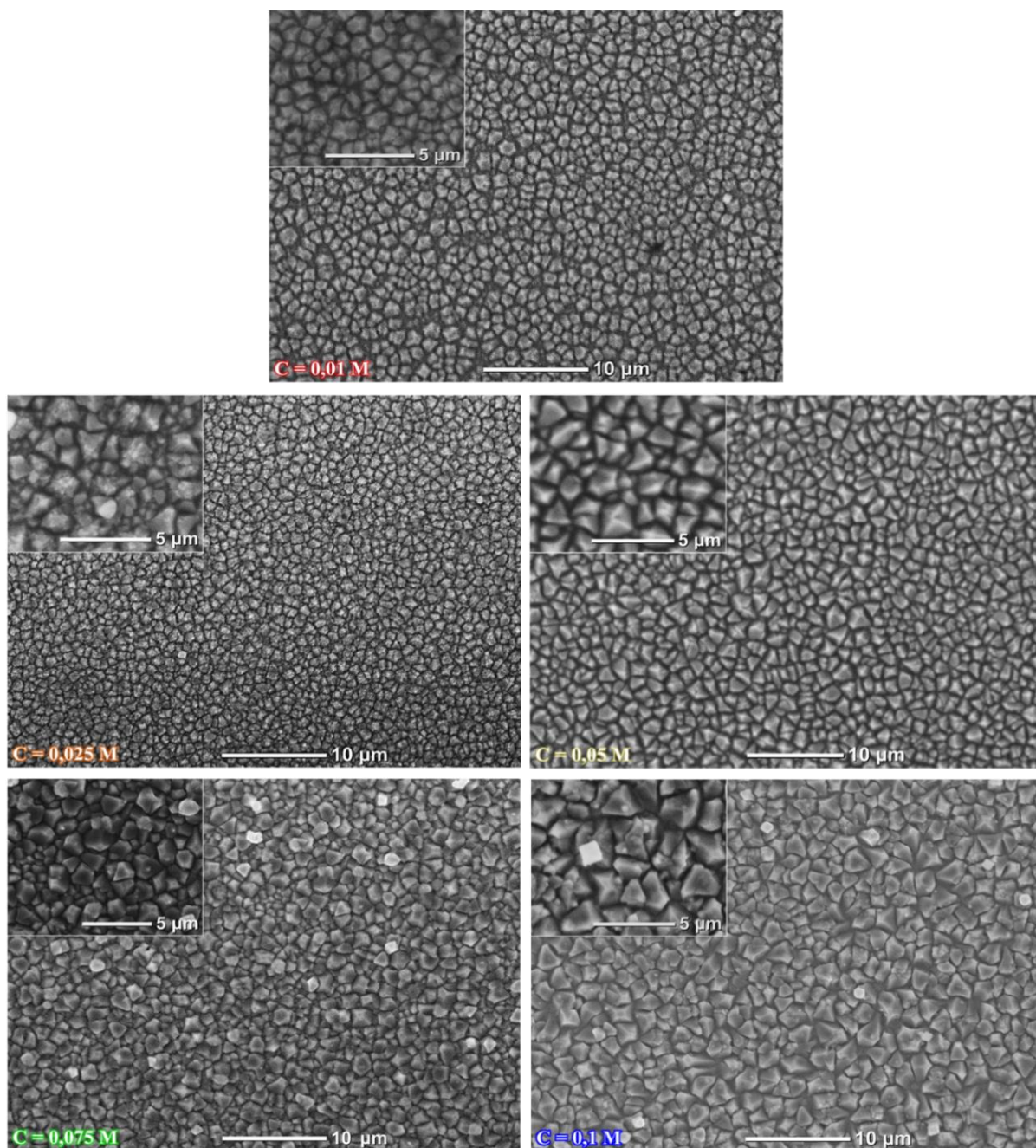


Figure III.14 : Images MEB des nanostructures de Cu₂O déposées à différentes concentrations de CuSO₄.

III.2.2.4 Caractérisations optiques

Les mesures optiques des différentes nanostructures de Cu₂O ont été réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis-NIR Perkin Elmer Lambda 950 dans une gamme spectrale allant de 300 nm jusqu'à 1100 nm. Les spectres de la transmittance des nanostructures de Cu₂O obtenues à différentes concentrations en Cu²⁺ sont représentés dans la figure III.15.

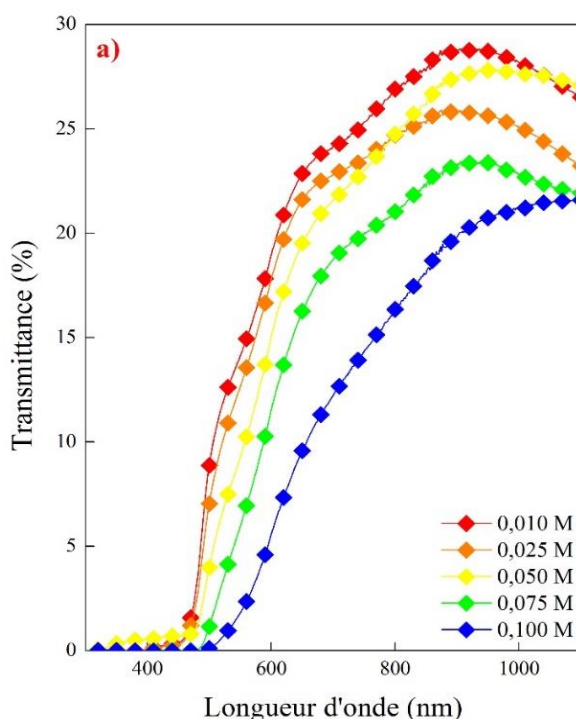


Figure III.15 : Transmittance des nanostructures de Cu₂O déposées à différentes concentrations en Cu²⁺.

À partir des spectres de la transmittance des nanostructures de Cu₂O déposées à différentes concentrations en Cu²⁺, nous pouvons constater que tous les échantillons montrent une faible transmission inférieure à 30 % dans le domaine du visible, avec un bord d'absorption net dans la région UV. Il est clair que la transmittance change et diminue avec l'augmentation de la concentration en Cu²⁺ en raison de l'augmentation d'épaisseur calculée précédemment à partir des courbes chronoampérométriques. Dans la région ultraviolette, toutes les nanostructures présentent une forte absorbance due à l'excitation et à la migration des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. L'étude de l'absorption nous aide à déterminer l'énergie de gap optique à l'aide de la relation de Tauc (Eq.II.14) [16], en traçant $(\alpha h\nu)^{1/n}$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$) ($n = 1/2$ et 2 pour la transition directe et indirecte respectivement), nous obtenons les tracés de Tauc qui sont représentées dans la figure

III.16 avec lesquelles nous pouvons estimer la valeur de l'énergie de gap (E_g) pour chaque nanostructure. La valeur de E_g est déterminée à partir de l'interception de l'extrapolation de la partie linéaire des tracés de Tauc en abscisse lorsque $\alpha = 0$. Les valeurs de l'énergie de gap des différentes nanostructures de Cu₂O déposées avec 0,01, 0,025, 0,05, 0,075 et 0,1 M de CuSO₄ sont respectivement 2,22, 2,19, 2,16, 2,12 et 2,07 eV, et donc une diminution de l'énergie de gap optique est observée. Ces valeurs sont en bon accord avec celles rapportées dans la littérature pour les nanostructures de Cu₂O [17,18].

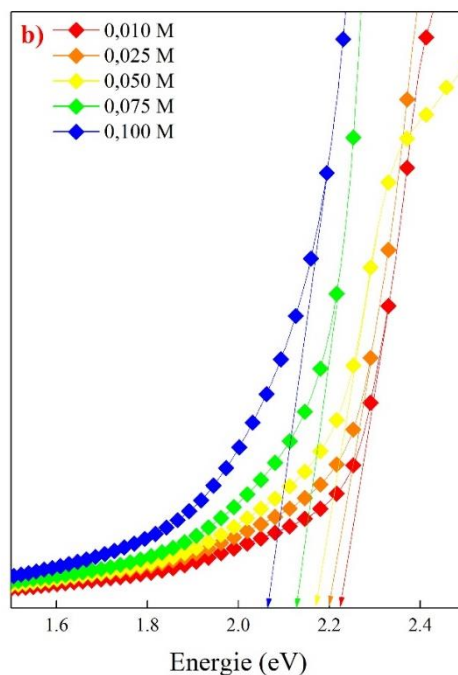


Figure III.16 : Tracés de Tauc des nanostructures de Cu₂O déposées à différentes concentrations à pH 6,5 et potentiel $E = -0.35$ V/ECS.

III.3 Nature du précurseur du cuivre et effet de la température sur les propriétés de n-Cu₂O

En se basant sur les résultats précédents, nous allons étudier dans cette partie de ce chapitre l'effet de la nature du précurseur de cuivre (CuSO₄, CuAc et CuNO₃) et la température (60 et 70 °C) sur les propriétés des nanostructures de n-Cu₂O pour les deux concentrations de 0,075 et 0,1 M ; car vu les résultats précédents, ces concentrations représentent les meilleures performances par rapport aux autres. Après la déposition de ces différentes nanostructures, nous avons tout d'abord effectué des analyses par la diffraction des rayons X suivies par des analyses de la capacitance en fonction du potentiel appliqué. Les tracés des diffractogrammes et de la capacitance en fonction du potentiel appliqué sont représentés dans la figure III.17.

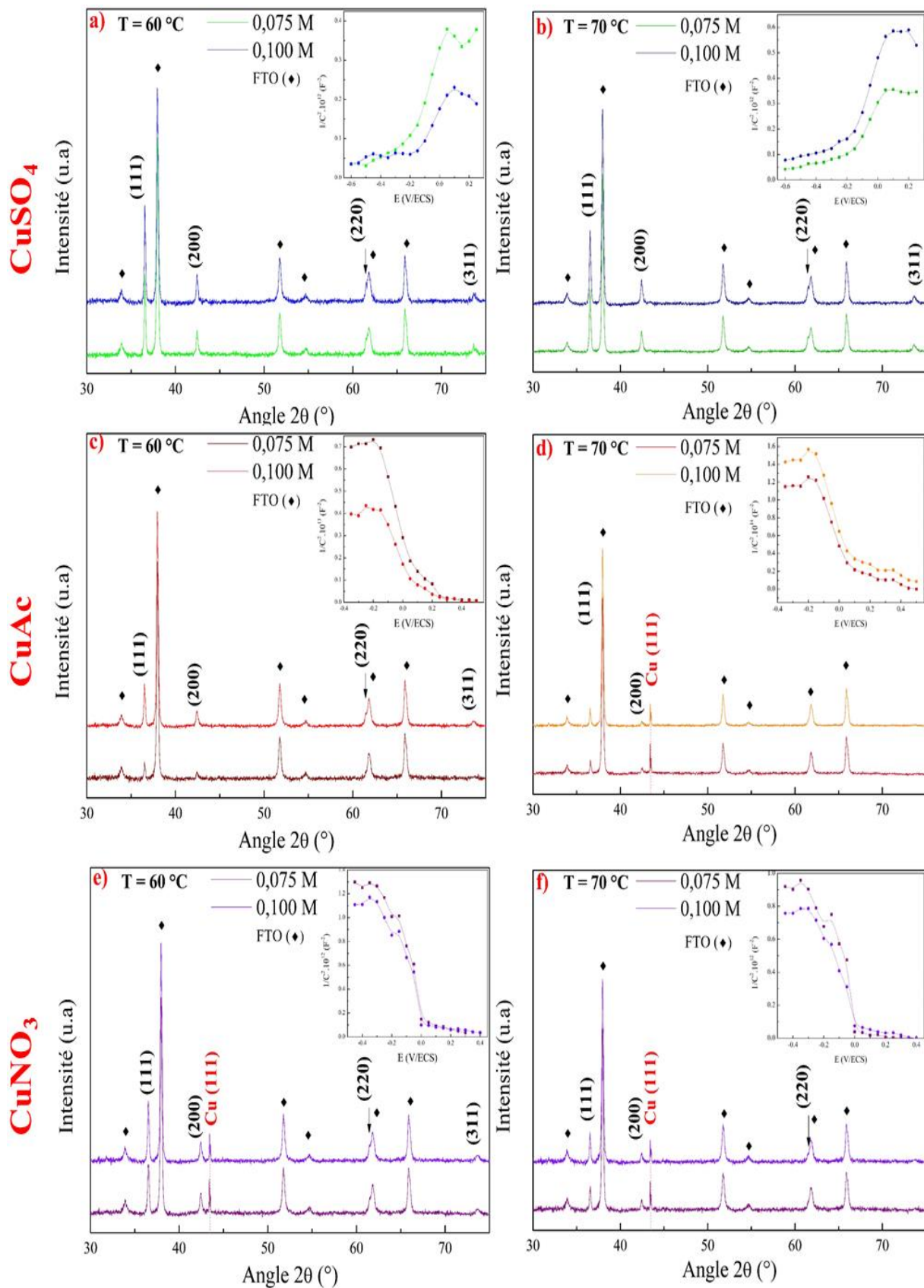


Figure III.17 : Diffractogrammes et tracés des capacitances en fonction du potentiel appliqué des nanostructures de n-Cu₂O obtenues à différents précurseurs, températures et concentrations.

En analysant les diffractogrammes des différentes nanostructures, nous remarquons que les nanostructures déposées avec le sulfate de cuivre sont pures et présentent des pics de diffractions correspondant aux plans (111), (200), (220) et (311) qui sont attribués à la phase pure de la structure cubique du Cu₂O selon la fiche JCPDS N° : 00–005–0667, et aucun autre pic correspondant au cuivre métallique ou CuO n’a été observé. Même remarque pour les nanostructures déposées avec l’acétate de cuivre mais seulement pour la température de 60 °C, mais pour la température 70 °C, nous remarquons la présence d’une autre phase correspondant au cuivre métallique selon la fiche JCPDS N°. 00–004–0836. Finalement, les nanostructures déposées avec le nitrate de cuivre révèlent la présence de deux phases aussi, la première correspond au Cu₂O selon la fiche JCPDS N°. 00–005–0667, et la seconde phase correspond à celle du cuivre métallique selon le plan (111) indexé à partir de la fiche JCPDS N°. 00–004–0836.

D’après les courbes de la capacitance, nous remarquons que les nanostructures déposées avec le sulfate de cuivre présentent des pentes positives indiquant un caractère semi-conducteur de type-n pour chaque température et chaque concentration. Par contre, les autres nanostructures déposées avec CuAc et le CuNO₃ présentent des pentes négatives, indiquant ainsi un caractère semi-conducteur de type-p. À partir de ces courbes, nous avons pu estimer le nombre de porteur de charge pour chaque nanostructure, les valeurs sont représentées dans le tableau III.7.

Tableau III-7 : Densité de porteurs de charge des différentes nanostructures de n-Cu₂O.

Précurseurs	Concentrations	T = 60 °C	T = 70 °C
CuSO₄	0,075	2,01×10 ¹⁹	7,38×10 ²⁰
	0,1	2,02×10 ¹⁹	5,49×10 ²⁰
CuAc	0,075	3,47×10 ¹⁷	4,77×10 ¹⁵
	0,1	8,36×10 ¹⁷	4,95×10 ¹⁵
CuNO₃	0,075	5,44×10 ¹⁶	7,22×10 ¹⁶
	0,1	4,13×10 ¹⁶	4,96×10 ¹⁶

Comme nous pouvons le voir dans ce tableau, seules les nanostructures déposées avec le sulfate de cuivre présentent un nombre de porteurs de charge élevé par rapport aux autres nanostructures. La présence du cuivre métallique déterminée à partir des diffractogrammes explique la faible densité des porteurs de charge estimée par les analyses de Mott-Schottky.

Nous tenons à mentionner que nous avons essayé d'augmenter la température de déposition jusqu'à 80°C, mais cette expérience a échoué, car la solution de déposition commence à changer de couleur, c'est-à-dire qu'elle devient verte au cours de la déposition des nanostructures de Cu₂O.

III.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord déposé des nanostructures à base de Cu₂O sur un substrat de FTO par voie électrochimique, et étudié l'effet du pH sur les différentes propriétés de ces nanostructures, et plus précisément l'effet sur la conduction de ces nanostructures pour obtenir des nanostructures de Cu₂O ayant une meilleure conductivité, une photo-réponse élevée à une conductivité de type-p et de type-n. Nous avons trouvé que les nanostructures déposées avec un pH (compris entre 6 et 8) ont un comportement de type-n, alors que les nanostructures déposées avec un pH supérieur à 8 ont un comportement de type-p.

Ensuite, nous avons étudié les nanostructures de n-Cu₂O (pH = 6 – 8), en changeant la concentration du précurseur de cuivre (CuSO₄), et nous avons trouvé tout d'abord que les nanostructures déposées avec une faible concentration de CuSO₄ suit une nucléation progressive, et au fur et à mesure que la concentration augmente, la nucléation des nanostructures bascule vers une nucléation instantanée. Les différentes caractérisations que nous avons effectuées nous ont révélé que la concentration du précurseur de cuivre influence considérablement toutes les propriétés des nanostructures de Cu₂O, ces résultats sont résumés dans les points suivants :

- Augmentation de l'épaisseur des nanostructures déposées,
- Augmentation de la densité des porteurs de charge,
- Diminution de la résistance de transfert de charge,
- Augmentation de la taille moyenne des cristallites,
- Augmentation de la taille des grains avec un changement notable de la morphologie,
- Diminution de la transmittance et de l'énergie de gap,

Donc, aux finales nous avons trouvé que les nanostructures qui ont suivi une nucléation instantanée donnent de meilleurs résultats comparés aux nanostructures qui ont une nucléation progressive. A partir de ces résultats, nous avons donc décidé de changer le précurseur de cuivre tout en augmentant la température de déposition, pour voir l'effet de ces derniers sur les différentes propriétés des nanostructures de Cu₂O. Finalement, le changement du précurseur

(pour les deux températures choisis 60 et 70°C) n'a abouti à rien, sauf l'apparition de la phase métallique dans nos échantillons ce qui a donc fait diminuer la densité des porteurs de charge. Par contre, l'augmentation de la température pour les nanostructures déposées avec le CuSO₄ a donnée de bons résultats, bien meilleurs que ceux déposées avec 60°C, nous avons trouvé une augmentation de la cristallinité accompagnée par une augmentation de la densité des porteurs de charge.

Références bibliographiques

- [1] X. Yu, X. Li, G. Zheng, Y. Wei, A. Zhang, B. Yao, *Appl. Surf. Sci.* 270 (2013) 340–345.
- [2] L. Mentar, M. R. Khelladi, A. Beniaiche, A. Azizi, *Int. J. Nanosci.* 12 (01) (2013) 1250038.
- [3] K.M.D.C. Jayathilaka, A.M.R. Jayasinghe, G.U. Sumanasekara, V. Kapaklis, W. Siripala, J.K.D.S. Jayanetti, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 252 (2015) 1300–1305.
- [4] X. Yu, X. Tang, J. Li, J. Zhang, S. Kou, J. Zhao, B. Yao, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) D999-D1005.
- [5] S. Laidoudi, *Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1 (Algérie)*, 2016.
- [6] I.Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Beniaiche, A. Azizi, *J. Electron. Mater.* 47 (2018) 2000–2008.
- [7] G. Li, Y. Huang, Q. Fan, M. Zhang, Q. Lan, X. Fan, Z. Zhou, C. Zhang, *Ionics (Kiel)*. 22 (2016) 2213–2223.
- [8] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochimica Acta*, 28(7) (1983) 879-889.
- [9] A. Henni, A. Merrouche, L. Telli, S. Walter, A. Azizi, N. Fenineche, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 40 (2015) 585–590.
- [10] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp, *J. Power Sources*, 157 (2006) 11–27.
- [11] A.S. Elmezayyen, S. Guan, F.M. Reicha, I.M. El-sherbiny, C. Xu, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 48(17) (2015) 175502.
- [12] D. Nkosi, J. Pillay, K.I. Ozoemena, *12* (2010) 604–613.
- [13] R. Kumar, P. Rai, A. Sharma, *RSC Adv*, 6 (2016) 3815-3822.
- [14] I.S. Brandt, C.A. Martins, V.C. Zoldan, A.D.C. Viegas, J.H. Dias Da Silva, A.A. Pasa, *Thin Solid Films.* 562 (2014) 144–151.
- [15] I.Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Azizi, *Solid State Sci.* 83 (2018) 161–170.
- [16] H. Lahmar, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, *RSC Adv*, 6(73) (2016) 68663-68674.
- [17] J.-N. Nian, C.-C. Tsai, P.-C. Lin, H. Teng, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) H567.
- [18] K.V. Rajani, S. Daniels, E. McGlynn, R.P. Gandhiraman, R. Groarke, P.J. McNally, *Mater. Lett.* 71 (2012) 160–163.

IV. CHAPITRE IV : ELABORATION ET CARACTERISATION DES NANOSTRUCTURES DE p-Cu₂O

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie, nous allons essentiellement étudier l'effet du potentiel de déposition sur les propriétés électriques et morphologiques des nanostructures de type p-Cu₂O. Dans la deuxième partie, nous allons choisir le potentiel ayant donné de bons résultats, ceci va nous permettre d'étudier l'effet des différents précurseurs (CuAc, CuSO₄ et CuNO₃), et de voir si ces derniers ont une influence sur les propriétés de p-Cu₂O comme montré dans le chapitre précédent pour les nanostructures de n-Cu₂O.

IV.1 Élaboration et caractérisation des nanostructures de p-Cu₂O : Effet du potentiel appliqué

En se basant sur les résultats du chapitre précédents, nous allons étudier dans la première partie de ce chapitre l'effet du potentiel de déposition sur les différentes propriétés des nanostructures de Cu₂O de type-p à pH = 9,5.

IV.1.1 Élaboration des nanostructures de p-Cu₂O

Avant de commencer le processus de déposition des nanostructures de Cu₂O à différents potentiels, nous devons commencer notre étude tout d'abord avec une étude voltamétrique. La figure IV.1a montre le voltamogramme du substrat immergé dans un électrolyte contenant 1 M acide lactique (C₃H₆O₃), et 0,075 M sulfate de cuivre (CuSO₄.5H₂O) à pH = 9,5 et une température de 70 °C entre -1 et 1 V/ECS, avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. D'après ce voltamogramme, nous remarquons qu'au cours du balayage aller la présence d'un grand pic cathodique situé à -0,58 V/ECS, cette valeur de potentiel peut correspondre soit à la réduction des ions Cu²⁺ en Cu⁺ (Eq.IV.1), permettant ainsi le déclenchement de l'électrodéposition de Cu₂O sur le FTO (Eq.IV.2), soit à la réduction des ions Cu²⁺ en cuivre métallique (Eq.IV.3).



Au cours du balayage retour, la présence de deux pics anodiques se situant à 0,19 et à 0,69 V/ECS sont probablement dus à la dissolution du Cu et à l'oxydation du Cu₂O en Cu²⁺, respectivement. À partir des résultats voltamétriques, nous avons choisi la gamme allant de 0,3 à 0,6 V/ECS comme potentiels de déposition des nanostructures de Cu₂O.

La figure IV.1b montre les transitoires courant-temps lors de l'électrodéposition des nanostructures de Cu₂O à différents potentiels. Il est clair que toutes les courbes présentent une forme typique d'un processus électrochimique de nucléation-croissance tridimensionnelle (3D) [1]. Aux premiers instants de déposition, la densité du courant diminue brusquement correspondant à la formation des premiers germes de nucléation sur la surface du substrat. Par la suite, le courant croît pour atteindre un maximum $i_{\max}$ pendant un temps $t_{\max}$ correspondant à la croissance de ces germes. Enfin, une diminution de la densité du courant qui est due au chevauchement des zones de diffusion autour des germes et l'empiétement des centres de croissance les uns sur les autres. Cette diminution de la densité du courant est due à la diminution de l'effet de la surface effective du substrat ainsi qu'à la diminution de la concentration des espèces électroactives à la surface de l'électrode. Nous remarquons aussi qu'en augmentant le potentiel de déposition, la densité du courant augmente, c'est-à-dire que le processus de l'électrodéposition devient plus rapide.

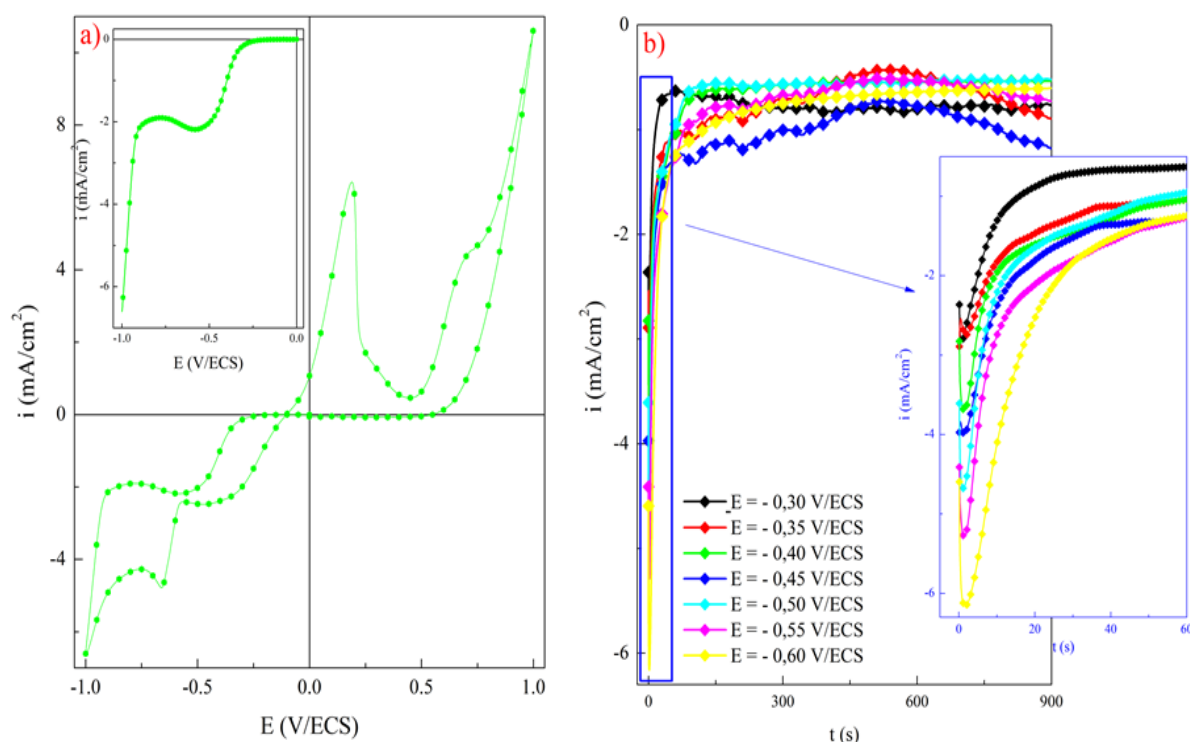


Figure IV.1 : **a)** Voltamogrammes cycliques du substrat FTO immergé dans le bain de déposition obtenu. **b)** Courbes chronoampérométrique lors de la déposition des nanostructures de Cu₂O obtenues à différents potentiels de déposition.

Le tableau IV.1 présente les valeurs du coefficient de diffusion (D_0) calculées à partir de l'équation II.3 et l'épaisseur des nanostructures calculée à partir de la relation de Faraday [2] :

$$e = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F \cdot A} \quad (\text{IV. 4})$$

Où M est la masse molaire de Cu₂O (143,09 g/mol), Q est la quantité de charge déposée qui est calculée en intégrant chaque chronoampérogramme en utilisant le programme Volta Master 4 et A est la surface de la couche déposée.

Tableau IV-1 : Valeurs de la quantité de charge et des épaisseurs des nanostructures de Cu₂O calculées électro-chimiquement.

E (V/ECS)	D ₀ (cm ² /s) 10 ⁻⁶	Q (mC/cm ²)	e (nm)
0,30	1,18	102,7	241,2
0,35	1,37	118,2	277,8
0,40	2,94	127,2	298,8
0,45	3,57	142,8	335,5
0,50	5,31	149,2	350,5
0,55	6,42	157,4	369,8
0,60	7,81	173,6	407,9

Il est clair que la densité du courant augmente d'une façon proportionnelle avec le potentiel de déposition. Ceci est attribué à l'augmentation de la vitesse de déposition ainsi qu'à l'augmentation du coefficient de diffusion des ions Cu²⁺ vers le substrat engendré par l'augmentation de l'hydroxyde OH⁻. Donc la vitesse de formation des nanostructures de Cu₂O deviendra plus rapide, ce qui va engendrer une augmentation de l'épaisseur des nanostructures.

IV.1.2 Caractérisations des nanostructures de p-Cu₂O

IV.1.2.1 Caractérisations électrochimiques

Des analyses de Mott-Schottky ont été effectuées afin de déterminer les propriétés électroniques des nanostructures de Cu₂O ; la densité des porteurs de charges (N_A), le potentiel de bande plate (E_{bp}) ainsi que la nature de la conductivité de ces semi-conducteurs. La figure IV.2 présente les courbes de Mott-Schottky des échantillons de Cu₂O obtenues à différents potentiels cathodiques en contact avec l'électrolyte support de 0,5 M Na₂SO₄, la fréquence et l'amplitude sont fixées à 20 kHz et 10 mV, respectivement.

Ces courbes présentent une partie linéaire de pente négative, ceci indique que les nanostructures de Cu₂O déposées à différents potentiels ont une conductivité de type-p.

L'origine de cette conductivité est probablement dû aux défauts d'origine accepteurs tels que les lacunes de cuivre (V_{Cu}), l'oxygène interstitiel (O_i) et/ou et les défauts anti-sites d'oxygène O_{Cu} [3]. Ces défauts permettent d'améliorer les propriétés électriques en augmentant la densité des porteurs de charges de cet oxyde par la formation ou la création des trous dans sa bande de valence [4].

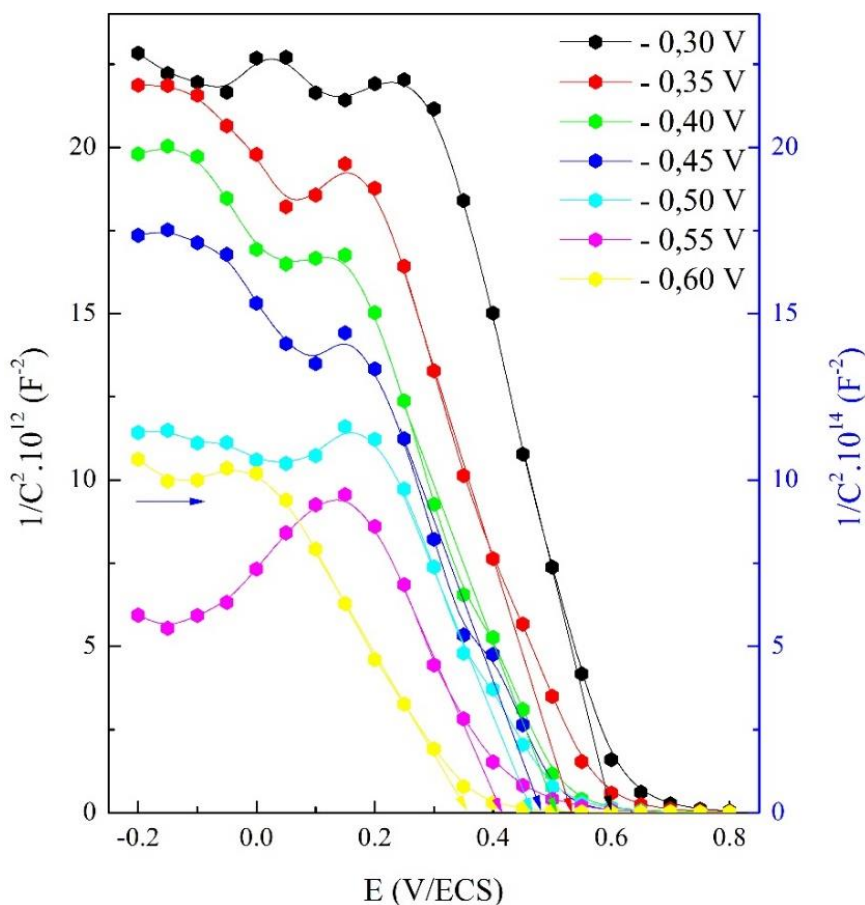


Figure IV.2 : Courbes de Mott-Schottky des nanostructures de Cu₂O électrodéposées à différents potentiels cathodiques

L'extrapolation des droites des courbes de Mott-Schottky vers l'axe des abscisses nous permettra d'estimer le potentiel de la bande plate de ces nanostructures. À partir de ces pentes, nous pouvons aussi estimer la densité des porteurs de charge accepteurs des nanostructures. Les valeurs de E_{bp} et de N_A estimées sont représentées dans le tableau IV.1.

Tableau IV-2 : Valeurs estimées de N_A et E_{bp} obtenues à différents potentiels de déposition.

E (V/ECS)	N_A (cm⁻³)	E_{bp} (V/ECS)
- 0,30	$2,67 \times 10^{17}$	0,602
- 0,35	$3,41 \times 10^{17}$	0,533
- 0,40	$4,04 \times 10^{17}$	0,506
- 0,45	$4,11 \times 10^{17}$	0,481
- 0,50	$4,43 \times 10^{17}$	0,467
- 0,55	$4,78 \times 10^{17}$	0,414
- 0,60	$6,23 \times 10^{15}$	0,352

Il est clair que la densité des porteurs de charge (N_A) augmente de $2,67 \times 10^{17}$ à $4,78 \times 10^{17}$ cm⁻³ puis elle diminue jusqu'à $6,23 \times 10^{15}$ cm⁻³ pour la couche déposée à $-0,6$ V/ECS. Avec l'augmentation du potentiel de déposition, les valeurs du potentiel de la bande plate se déplacent vers les potentiels les plus négatifs. Il est important de noter que les valeurs de N_A et E_{bp} obtenues sont en bon accord avec la littérature [1]. L'augmentation de la densité des porteurs de charges de Cu₂O en fonction du potentiel de déposition se traduit par l'augmentation du nombre de défauts dans le réseau cristallin de cet oxyde [5].

Puisque les porteurs de charges des nanostructures de Cu₂O déposées à différents potentiels sont presque identiques, nous avons effectué des mesures de photo-courant pour voir la photo-réponse de chaque couche (Figure IV.3), cette mesure nous permettra de confirmer aussi le type de conduction des nanostructures et nous donnera une idée sur la couche ayant de bonne performance électrique.

Il est clair que toutes les nanostructures présentent une réponse cathodique (inférieur à zéro) indiquant un caractère semi-conducteur de type-p, où la conduction est par les trous. Nous remarquons qu'au fur et à mesure que le potentiel de déposition augmente, la photo-réponse augmente elle aussi jusqu'à atteindre un maximum pour la couche déposée à $-0,5$ V/ECS, puis la photo-réponse rechute pour les autres nanostructures.

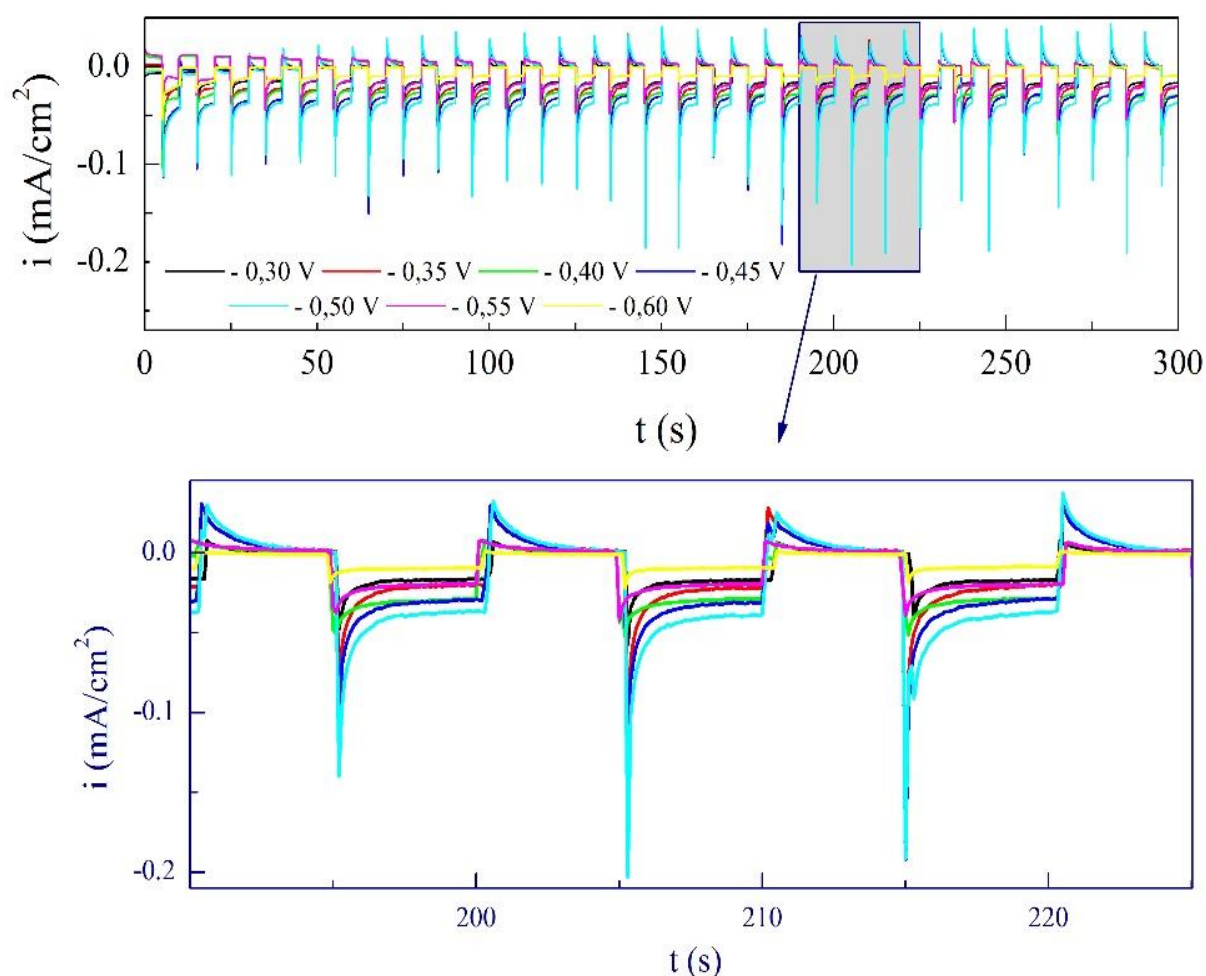


Figure IV.3 : Mesures de photo-courant des nanostructures de Cu₂O déposées à différents potentiels cathodiques.

IV.1.2.2 Caractérisations structurales

La structure cristalline des nanostructures de Cu₂O a été étudiée à l'aide d'un diffractomètre Philips XPERT-PRO. Les diffractogrammes obtenus sont représenté sur la figure IV.4. Les pics marqués par des étoiles correspondent à la phase du substrat FTO.

Tous les diffractogrammes enregistrés montrent la présence des pics aux alentours des positions suivantes $2\theta = 36,59^\circ$, $42,39^\circ$, $61,12^\circ$ et $73,56^\circ$ correspondant aux plans (111), (200), (220) et (311), respectivement, de la structure cubique de Cu₂O selon la fiche JCPDS N° 00–005–0667. En plus, aucune impureté correspondant au CuO ou au cuivre métallique n'a été observée sauf pour le dernier échantillon du Cu₂O déposé à $-0,6$ V/ECS qui présente une autre phase correspondant à celle du cuivre métallique selon le plan (111) indexé à partir de la fiche JCPDS N°. 00–004–0836. La présence du cuivre métallique dans cette couche explique la

diminution de la densité des porteurs de charge estimée par les analyses de Mott-Schottky et la photo-réponse déterminée à partir des analyses de photo-courant.

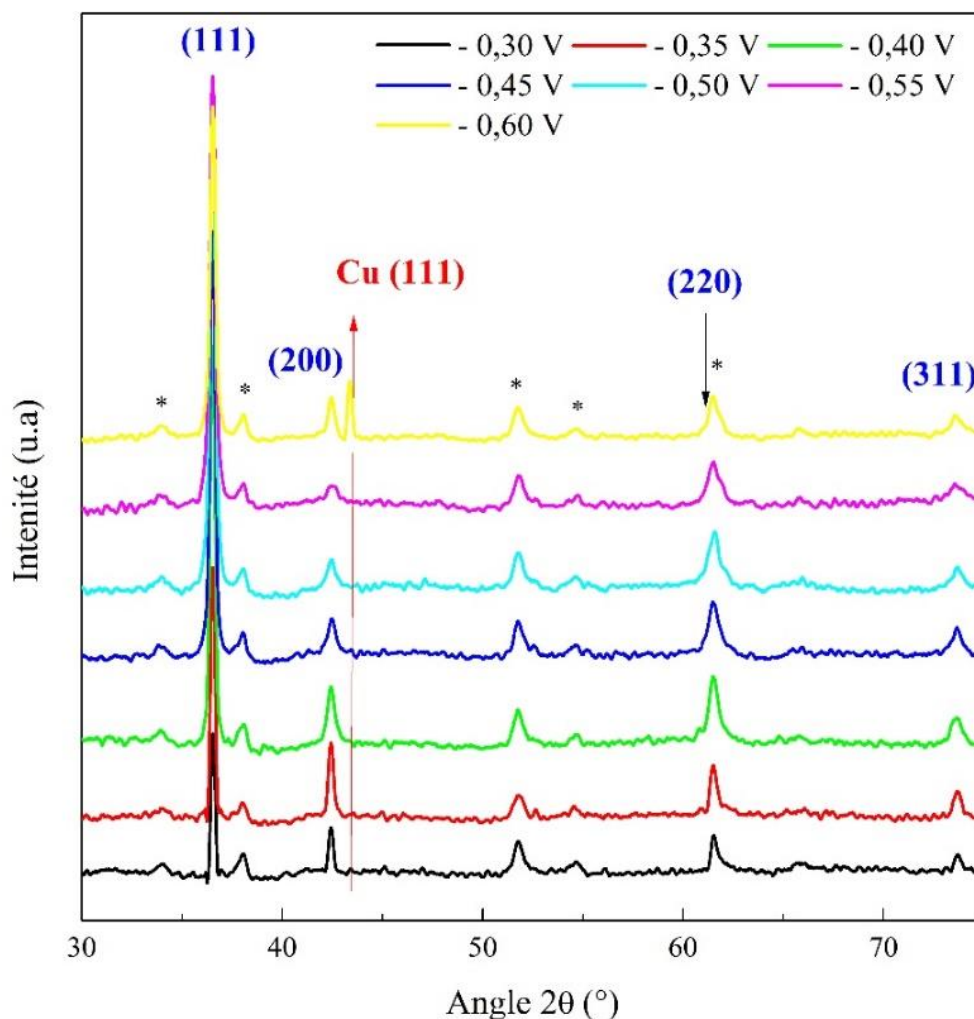


Figure IV.4 : Diffractogrammes des nanostructures de Cu₂O déposées à différents potentiels.

Comme il a été démontré par d'autres chercheurs [6-8], les nanostructures pures de Cu₂O présentent une croissance préférentielle suivant le plan (111) par rapport aux autres plans, ceci est dû à la vitesse de la croissance suivant la direction perpendiculaire à la face (111) par rapport aux autres plans. Il est clair que l'intensité du pic (111) augmente avec le potentiel de dépôt puis diminue avec l'augmentation du potentiel vers les valeurs les plus négatives. Cette diminution est due probablement à la croissance plus rapide des nanostructures de Cu₂O ainsi qu'à l'apparition de la phase métallique à partir de - 0.6 V/ECS. Ceci implique une détérioration de la cristallinité des nanostructures lorsque la limite cathodique augmente. Quelques paramètres structuraux ont été calculé et sont regroupés dans le tableau IV.2.

Tableau IV-3 : Quelques paramètres structuraux des nanostructures de Cu₂O déposées à différents potentiels

E (V/ECS)	β	2 θ (°)	d_{hkl} (Å)	A (Å)	V (Å ³)	D (nm)	σ (nm ⁻²)
Valeurs Théorique		36,41	2,465	4,27	77,85		
0,30	0,239	36,52	2,4580	4,2574	77,17	70,00	204,05
0,35	0,253	36,52	2,4580	4,2574	77,17	66,13	228,66
0,40	0,302	36,52	2,4579	4,2573	77,16	55,40	325,81
0,45	0,311	36,52	2,4581	4,2575	77,17	53,79	345,52
0,50	0,314	36,53	2,4579	4,2572	77,15	53,28	128,94
0,55	0,323	36,53	2,4579	4,2572	77,15	51,79	127,93
0,60	0,336	36,53	2,4577	4,2570	77,14	49,79	126,41

Une augmentation des pics de diffraction est observée pour tous les échantillons purs indiquant une bonne cristallinité des nanostructures déposées. Nous avons enregistré une diminution de la taille des cristallites avec l'augmentation du potentiel de déposition, ceci est dû à l'augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction. Aucun décalage de pic n'a été observé, indiquant que le réseau cristallin n'a subi ni contraction, ni dilatation lors de l'augmentation du potentiel de déposition des nanostructures.

Afin d'étudier et d'identifier les modes vibrationnels de Cu₂O déposé avec différents potentiels et de confirmer la phase pure, nous avons effectué des analyses par spectroscopie Raman en utilisant une microsonde con-focale dispersive - LabRam Aramis de Horiba Jobin-Yvon équipée d'un laser YAG ($\lambda = 532$ nm) comme source d'excitation avec une résolution inférieure à 1 cm⁻¹. La puissance appliquée sur tous les échantillons est minimisée à 10 mW pour éviter toute déformation structurale pouvant influencer ces propriétés. Les spectres Raman des nanostructures de Cu₂O sont représentés dans la figure IV.5.

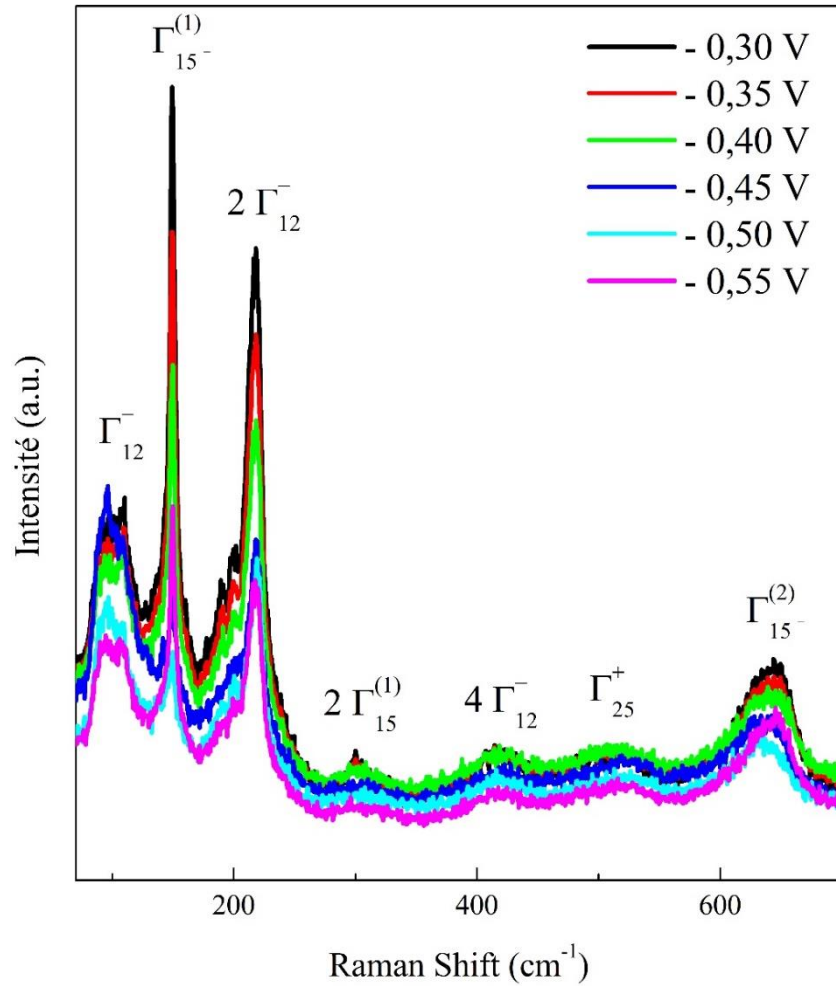


Figure IV.5 : Spectre Raman des nanostructures de Cu₂O déposées par voie électrochimique à différents potentiels de déposition.

Nous avons enregistré sept pics dans la gamme allant de 70 à 700 cm⁻¹ pour tous les échantillons. Les calculs dynamiques ioniques ont montré que les modes vibrationnels dominés par l'oxygène sont situés à des fréquences supérieures à 60 meV (484 cm⁻¹) alors que les modes situés en basse fréquence sont dominés par le cuivre [9, 10]. Les sites de cuivre présentent une vibration préférentielle dans la direction verticale de la liaison O-Cu-O. Le pic situé à 97 cm⁻¹ (Γ_{12}^-) présente l'harmonique du 1^{er} ordre du mode Raman permis, qui indique une torsion du tétraèdre (Cu₄O) autour de l'axe c et conduisant à la dilatation thermique en raison du mécanisme de tension des liaisons O-Cu-O [11]. Le pic situé à 218 cm⁻¹ ($2\Gamma_{12}^-$) provient de l'harmonique du 2^{ème} ordre du mode Raman permis des cristaux de Cu₂O indiquant l'existence d'un fort couplage électron-phonon dans les nanostructures d'oxyde de cuivre [12]. Le pic à 415 cm⁻¹ ($4\Gamma_{12}^-$) est attribué à l'harmonique du 4^{ème} ordre du mode Raman permis. Les pics à 150 cm⁻¹ ($\Gamma_{15}^{(1)-}$) et 639 cm⁻¹ ($\Gamma_{15}^{(2)-}$) sont les modes actifs en infrarouge (IR), ils sont dus à la rupture de la règle de sélection en raison de la non-stœchiométrie du cristal de Cu₂O [13]. Les pics se

trouvant à 303 et 512 cm⁻¹ sont attribués à l'harmonique du 2^{ème} ordre du mode actif en IR ($2\Gamma_{15}^{(1)-}$) et le mode Raman autorisé (Γ_{25+}), respectivement. Ce dernier est le seul mode actif en spectroscopie Raman qui est dû au mouvement relatif des deux cubes d'oxygène [14]. L'énergie des modes ($\Gamma_{15}^{(1)-}$, $2\Gamma_{15}^{(1)-}$), (Γ_{12-} , $2\Gamma_{12-}$, $4\Gamma_{12-}$), (Γ_{25+}) est principalement due aux interactions entre les ions du cuivre alors que l'énergie du mode (Γ_{25+}) est due aux interactions d'oxygène [15].

Lorsque le potentiel de déposition augmente, la vitesse de déposition et de la formation de Cu₂O va croître progressivement avec le potentiel ce qui va engendrer une diminution de l'intensité des pics [16], ceci explique la diminution de la taille des cristallites. Nous avons constaté que la position des pics est très proche de celle des vibrations typiques des phonons pour le Cu₂O [9], confirmant ainsi la formation de la phase pure de Cu₂O [13, 17]. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par les analyses de DRX.

IV.1.2.3 Caractérisations morphologiques

Afin de voir l'effet du potentiel de déposition sur les propriétés morphologiques des différentes nanostructures de Cu₂O, des caractérisations de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées.

Les images morphologiques des différentes nanostructures de Cu₂O sont représentées dans la figure IV.6. Nous remarquons que la morphologie des nanostructures dépend du potentiel appliqué. Il est clair que les nanostructures de Cu₂O sont entièrement recouvertes par des grains avec des formes différents distribués uniformément sur la surface du substrat. Nous remarquons que la morphologie de surface change avec l'augmentation du potentiel de déposition, en commençant par des grains qui se chevauchent donnant une morphologie indéterminée ; c'est-à-dire qu'aucune forme bien définie n'a été observée. Ensuite, les grains deviennent plus ou moins nets, avec une morphologie pyramidale. Cette morphologie commence à changer avec l'augmentation du potentiel pour donner de gros grains sous forme pyramidale composée de faces inclinées. La forme des grains de Cu₂O est en accord avec les propriétés intrinsèques de la structure cristalline. D'après les résultats obtenus par AFM et MEB, nous pouvons conclure que le potentiel de déposition a conduit à un changement morphologique notable des nanostructures, ce qui peut influencer les propriétés de ces nanostructures.

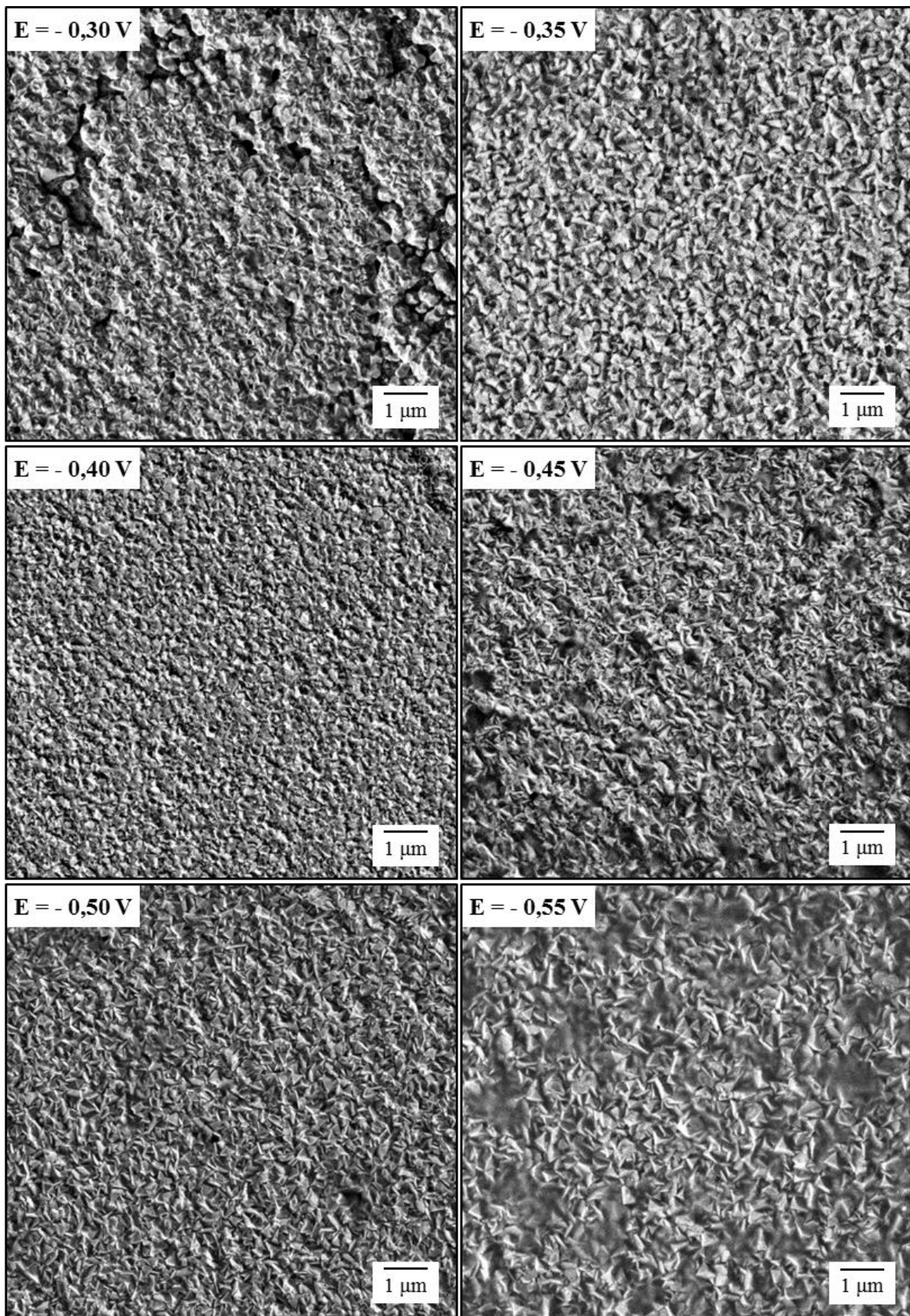


Figure IV.6 : Images MEB des nanostructures de Cu₂O obtenues à différents potentiels de déposition.

IV.1.2.4 Caractérisations optiques

L'absorption et la transmission optique des nanostructures de Cu₂O ont été caractérisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis-NIR (UV-2401 SHIMADZU) à température ambiante, travaillant dans la gamme spectrale allant de 300 à 2000 nm. Les spectres d'absorption optique obtenus à différents potentiels de déposition sont représentés sur la figure IV.7.

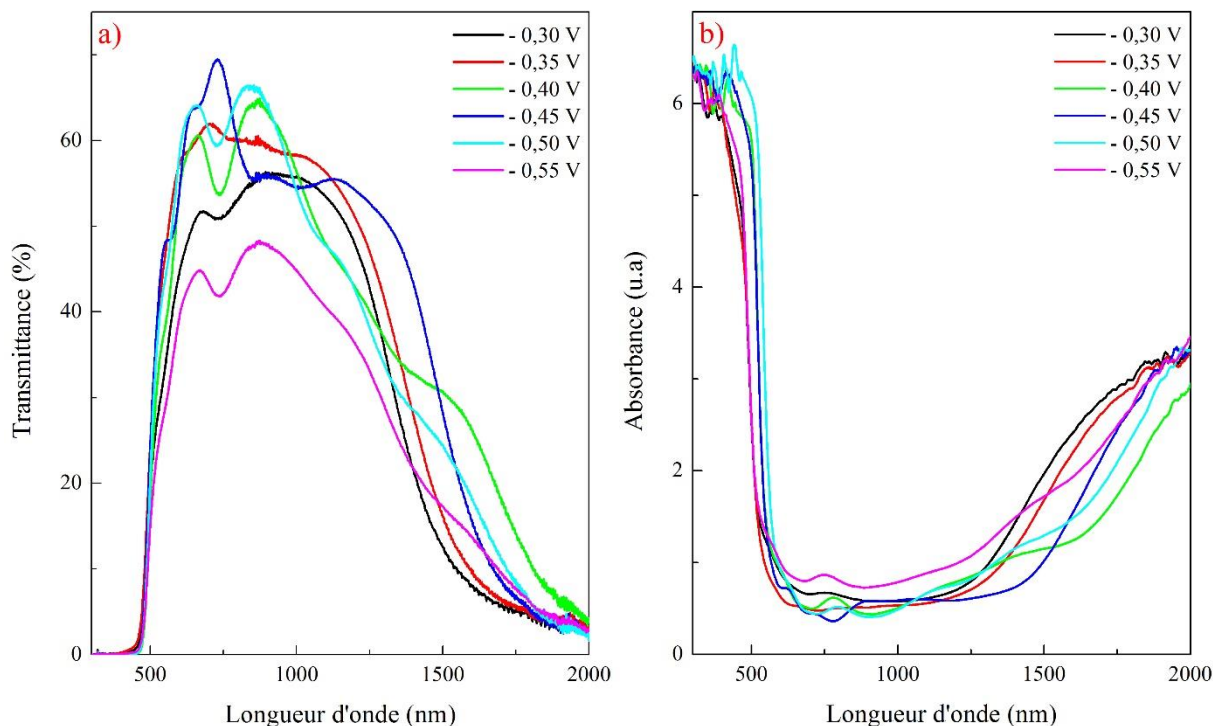


Figure IV.7 : a) Transmittance et b) absorbance des nanostructures de Cu₂O déposées à différents potentiels.

La figure IV.7a montre les spectres de la transmission des nanostructures de Cu₂O en fonction de la longueur d'onde. Nous remarquons tout d'abord que l'ensemble des spectres présente une allure identique avec quelques ondulations indiquant l'existence des franges d'interférences dues aux réflexions multiples à l'intérieur des nanostructures analysées. Il est clair que la transmittance des nanostructures augmente légèrement avec l'augmentation du potentiel de déposition, puis pour la couche déposée avec un potentiel de - 0,55 V/ECS, la transmittance diminue largement, ceci est dû à la détérioration de la cristallinité de cette couche déterminée par les analyses DRX et l'image MEB.

La figure IV.7b montre l'absorbance des nanostructures de Cu₂O en fonction de la longueur d'onde. Nous observons une forte absorbance des nanostructures pour les longueurs d'ondes inférieures à 500 nm due à la transition électronique inter-bande entre la bande de

valence et la bande de conduction. L'apparition de deux pics à 324 et 409 nm est expliquée par la présence des défauts ponctuels dans la structure de Cu₂O [18].

Un autre paramètre optique important a été estimé, à savoir l'énergie de gap optique. Effectivement, la détermination de l'énergie de gap optique a été basée sur le modèle proposé par Tauc [19], où E_g est relié au coefficient d'absorption α (Eq.II.15). La figure IV.8 Montre le tracé de Tauc de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $h\nu$ (eV) des différentes nanostructures de Cu₂O.

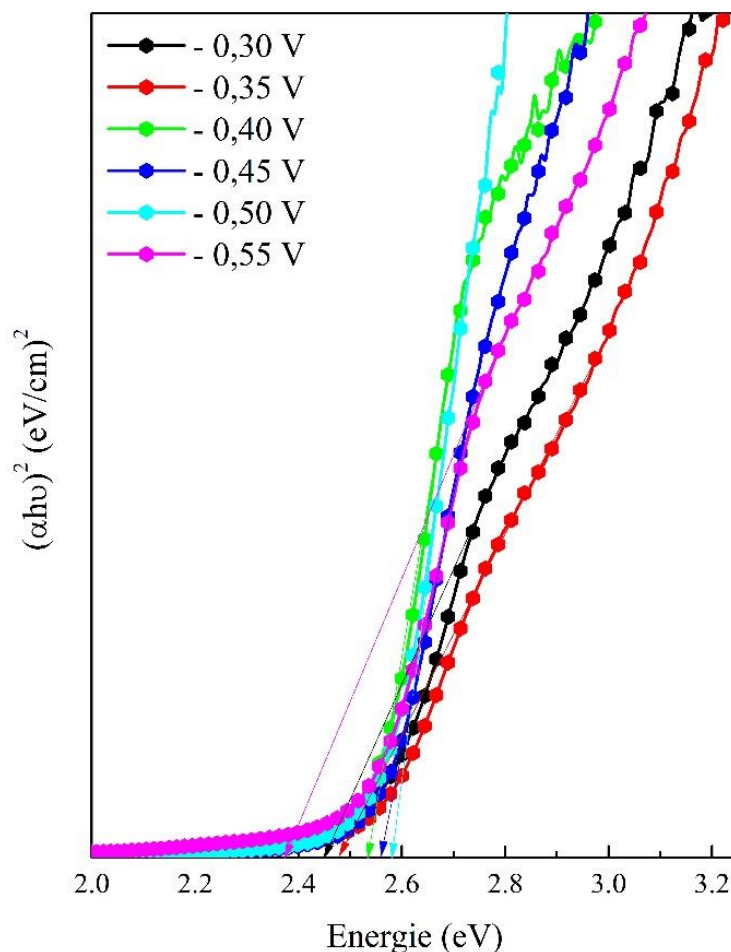


Figure IV.8 : Tracé de Tauc des semi-conducteurs de Cu₂O déposés sur FTO par voie électrochimique à différents potentiels de dépôt.

Nous remarquons que l'énergie de gap optique augmente avec l'augmentation du potentiel de dépôt jusqu'à 2,58 eV pour la couche déposée à 0,5 V/ECS, mais au-delà de ce potentiel, le gap optique diminue, cette diminution est due à la détérioration de la cristallinité des nanostructures. Par contre, l'augmentation de l'énergie de gap optique est due à l'effet du confinement quantique causé par la faible taille des cristallites comme nous l'avons trouvé par les analyses DRX.

IV.2 Caractérisation des nanostructures de p-Cu₂O : Effet des précurseurs du cuivre

Dans cette partie de ce chapitre, nous allons étudier l'effet de la nature du précurseur de cuivre en utilisant trois types de précurseurs différents (Sulfate de cuivre CuSO₄.5H₂O, Acétate de cuivre Cu(CH₃COO)₂.H₂O et le nitrate de cuivre CuNO₃) en se basant sur les résultats précédents. Donc, nous allons déposer des nanostructures de Cu₂O à différents précurseurs à partir des bains contenant 0,075 M du précurseur de cuivre, 1 M de l'acide lactique à un pH = 9,5 et une température de 70 °C. Ces nanostructures vont être déposées par chrono-coulométrie à - 0,5 V/ECS.

IV.2.1 Caractérisations électrochimiques

Pour déterminer la conductivité des nanostructures déposées à différents précurseurs, nous avons effectué des mesures de Mott-Schottky dans une cellule à trois électrodes contenant 0,5 M de Na₂SO₄ reliée au VoltaLab (PGZ301). Les échantillons préparés sont utilisés comme électrode de travail, une plaque de platine comme contre-électrode et une électrode au calomel saturé comme électrode de référence. La fréquence et l'amplitude sont toujours fixées à 20 kHz et 10 mV, respectivement.

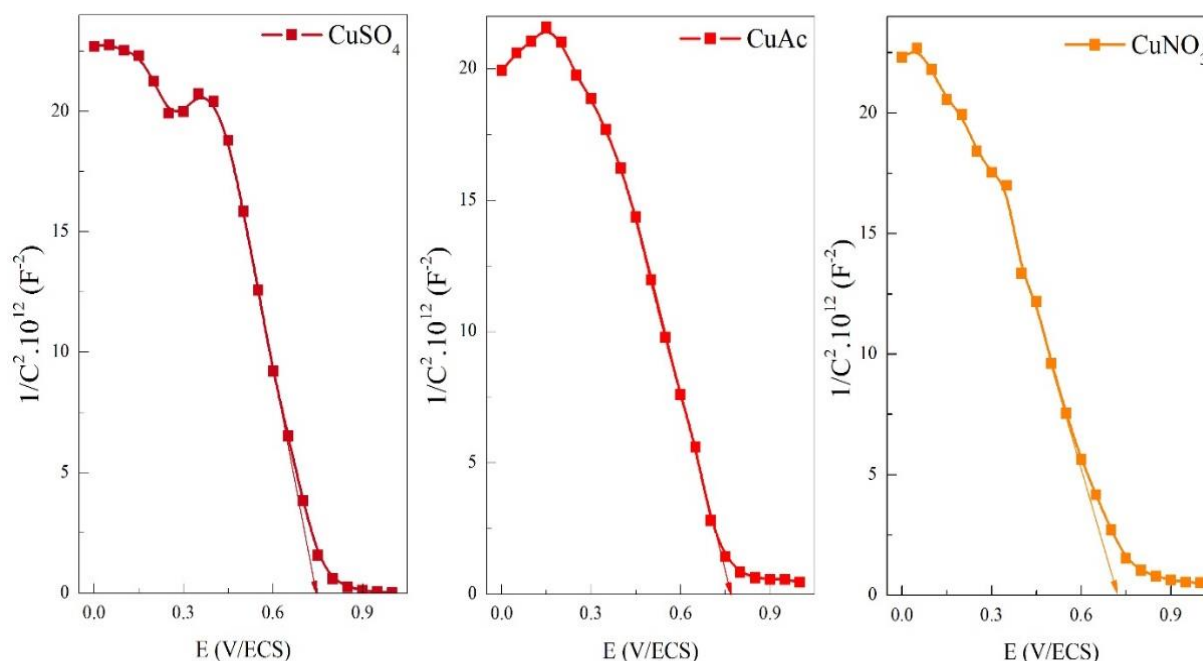


Figure IV.9 : Tracé de la capacitance en fonction du potentiel appliqué pour les semi-conducteurs déposés avec trois types de précurseurs.

La figure IV.9 montre la variation de la capacitance en fonction du potentiel appliqué. À partir de ces courbes, nous avons pu affirmer la conductivité des différents semi-conducteurs, c'est-à-dire que tous les semi-conducteurs déposés avec les trois types de précurseurs sont de

type-p. La densité des porteurs de charge et le potentiel de la bande plate des semi-conducteurs sont regroupés dans le tableau IV.3.

Tableau IV-4 : Quelques paramètres électriques des différents semi-conducteurs

Précurseurs	N _A (cm ⁻³)	E _{bp} (V/ECS)
CuSO ₄	4,49 10 ¹⁷	0,44
CuAc	4,41 10 ¹⁷	0,46
CuNO ₃	5,37 10 ¹⁷	0,42

Comme nous pouvons le voir, la densité des porteurs de charge est élevée pour le Cu₂O déposé avec le nitrate de cuivre. Afin de confirmer que cette couche présente de meilleure performance électronique, nous avons effectué des mesures de photo-courant afin de comparer la photo-réponse pour chaque couche. La figure IV.10 montre les mesures de photo-courant des différentes nanostructures de Cu₂O obtenues avec différent précurseurs, les mesures en été effectuées dans une cellule électrochimique à trois électrodes en utilisant le même électrolyte support que pour M-S.

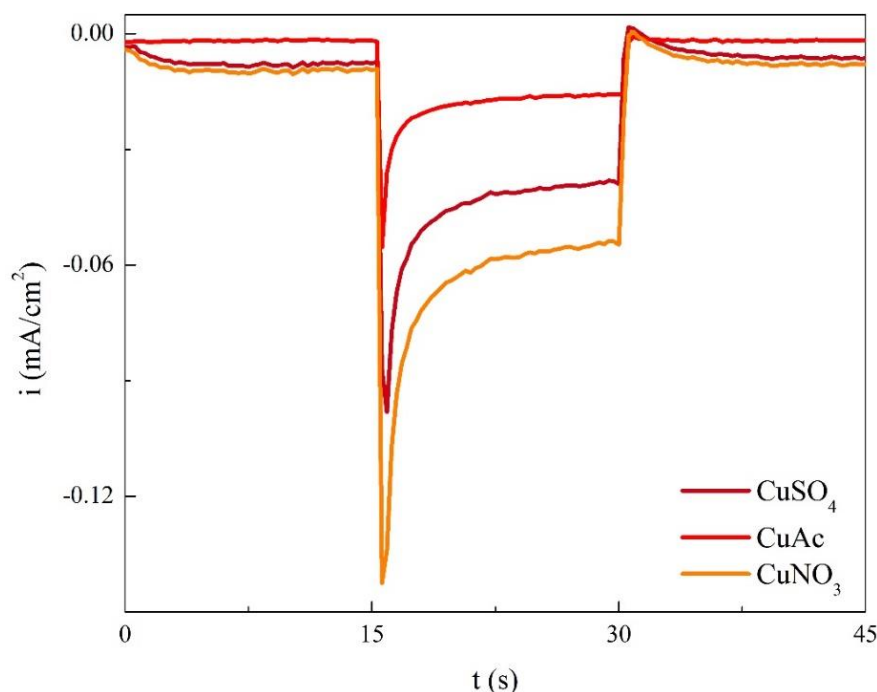


Figure IV.10 : Mesure de photo-courant des nanostructures de Cu₂O déposées avec trois types de précurseurs de cuivre.

À partir de cette figure, nous confirment tout d'abord la conductivité de type-p de ces nanostructures par la réponse cathodique sous illumination. Nous pouvons voir clairement que

la couche déposée avec le nitrate de cuivre présente un photo-courant plus élevé que les deux autres nanostructures, ceci confirme bien les mesures de Mott-Schottky.

IV.2.2 Caractérisations structurales

Afin de confirmer la pureté de nos échantillons, nous avons effectué des analyses par diffraction des rayons X. Les résultats sont représentés dans la figure IV.11. Les pics marqués par des étoiles correspondent aux pics de diffraction du substrat FTO.

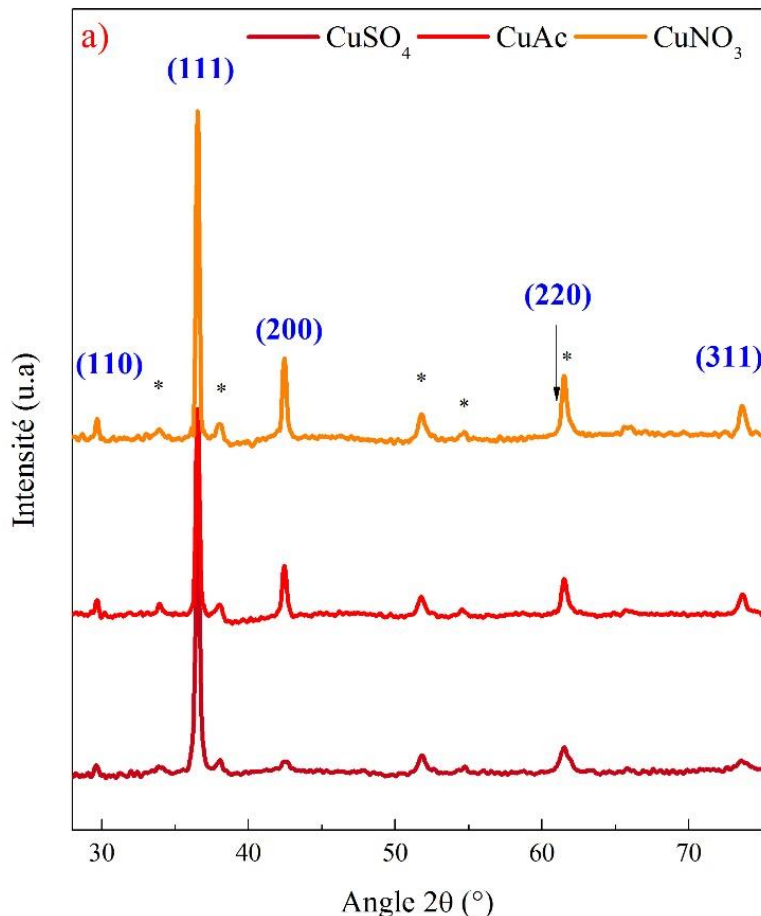


Figure IV.11 : a) Diffractogrammes des nanostructures de Cu₂O déposées avec trois types de précurseurs de cuivre.

Les nanostructures que nous avons déposées à différents précurseurs de cuivre révèlent une seule phase pure attribuée à la phase de la structure cubique du Cu₂O selon la fiche JCPDS N° : 00-005-0667, et aucun autre phase ou impureté n'a été observée. Les nanostructures de Cu₂O sont poly-cristallines indiquant la présence de plusieurs plans de diffraction. Nous remarquons que les pics de diffraction correspondant aux plans (111) et (200) présentent une forte intensité par rapport aux autres pics pour tous les échantillons purs.

Afin d'identifier l'orientation préférentielle de la croissance de ces nanostructures, nous avons tracé le rapport des intensités $I_{(111)}/I_{(200)}$ pour ces deux pics (Figure IV.12). Les valeurs relatives de $I_{(111)}$ et $I_{(200)}$ correspondent aux valeurs selon la fiche JCPDS N° 00-005-0667 du Cu₂O. La valeur de ce rapport correspondant à un échantillon de Cu₂O pur poly-cristallin sans orientation préférentielle est indiquée par une ligne horizontale ayant une valeur de 2,7. Au-dessus de cette valeur, les nanostructures de Cu₂O sont formées suivant le plan (111), tandis que si ce rapport est inférieur à 2,7 ; les échantillons révèlent une texture suivant le plan (200) [20]. Le rapport d'intensité pour les nanostructures de Cu₂O montre que les cristaux de Cu₂O sont orientés préférentiellement suivant le plan (111). À partir des diffractogrammes, nous avons calculé quelques paramètres structuraux selon le plan (111) qui sont représentés dans le tableau IV.4 pour ces nanostructures.

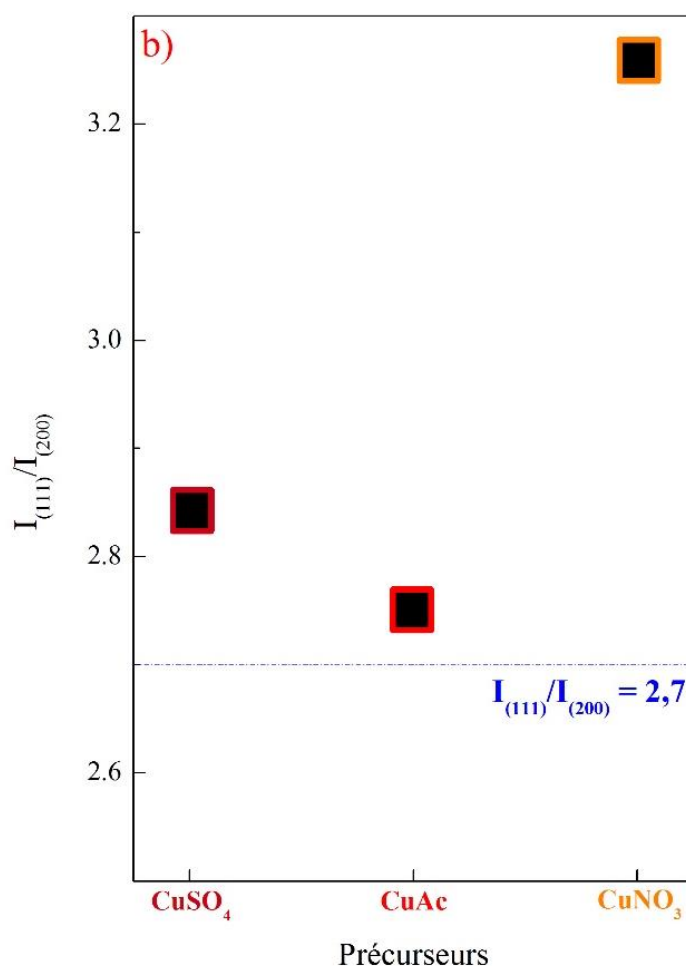


Figure IV.12 : Tracé du rapport de l'intensité $I_{(111)}/I_{(200)}$ des nanostructures de Cu₂O obtenues à partir des trois types de précurseurs.

Tableau IV-5 : Quelques paramètres structuraux des nanostructures p-Cu₂O déposée avec différents précurseurs de cuivre.

Précurseurs	β	2 θ (°)	d_{hkl} (Å)	a (Å)	V (Å ³)	D (nm)
Théorique		36,41	2,465	4,27	77,85	
CuSO₄	0,314	36,53	2,4579	4,2572	77,15	53,28
CuAc	0,316	36,52	2,4585	4,2582	77,21	52,94
CuNO₃	0,298	36,53	2,4578	4,2571	77,15	56,14

Nous remarquons une différence entre les valeurs de la largeur à mi-hauteur (β) pour chaque échantillon, ce qui met en évidence des modifications microstructurales notables dans le réseau cristallin. Les valeurs du paramètre de maille des échantillons sont inférieures à la valeur théorique. Cette différence est due probablement aux contraintes résiduelles liées à la méthode d'élaboration, au substrat utilisé ainsi qu'à la présence de défauts dans le réseau de Cu₂O [21]. Nous remarquons que le changement de précurseur à influencer la taille des cristallites ; cette variation est attribuée à la vitesse de formation de Cu₂O sur la surface du substrat.

IV.2.3 Caractérisations morphologiques

La figure IV.13a montre les images MEB des différentes nanostructures de Cu₂O à différents précurseurs de cuivre. Un recouvrement homogène des structures est observé pour tous les échantillons. Il est évident que la morphologie de la surface dépend fortement du précurseur de cuivre utilisé. Pour le Cu₂O déposé avec le sulfate de cuivre, nous remarquons une distribution totale des structures pyramidales. Le Cu₂O déposé avec l'acétate de cuivre ne révèle aucune forme bien définit. Par contre, le Cu₂O déposé avec le nitrate de cuivre indique une formation de structures pyramidales à trois faces se chevauchant les uns les autres.

La figure IV.13b montre les images AFM en 2D et 3D des nanostructures de Cu₂O, une répartition homogène totale est observée. Il n'y a pas un grand changement dans la topographie de surface. Les images AFM montrent un bon recouvrement de la surface avec des formes granulaires plus ou moins réparties sur toute la surface du substrat pour chaque échantillon. Nous remarquons que la rugosité de surface est faible pour la couche de Cu₂O déposée avec l'acétate de cuivre et plus élevé pour le Cu₂O déposé avec le sulfate de cuivre.

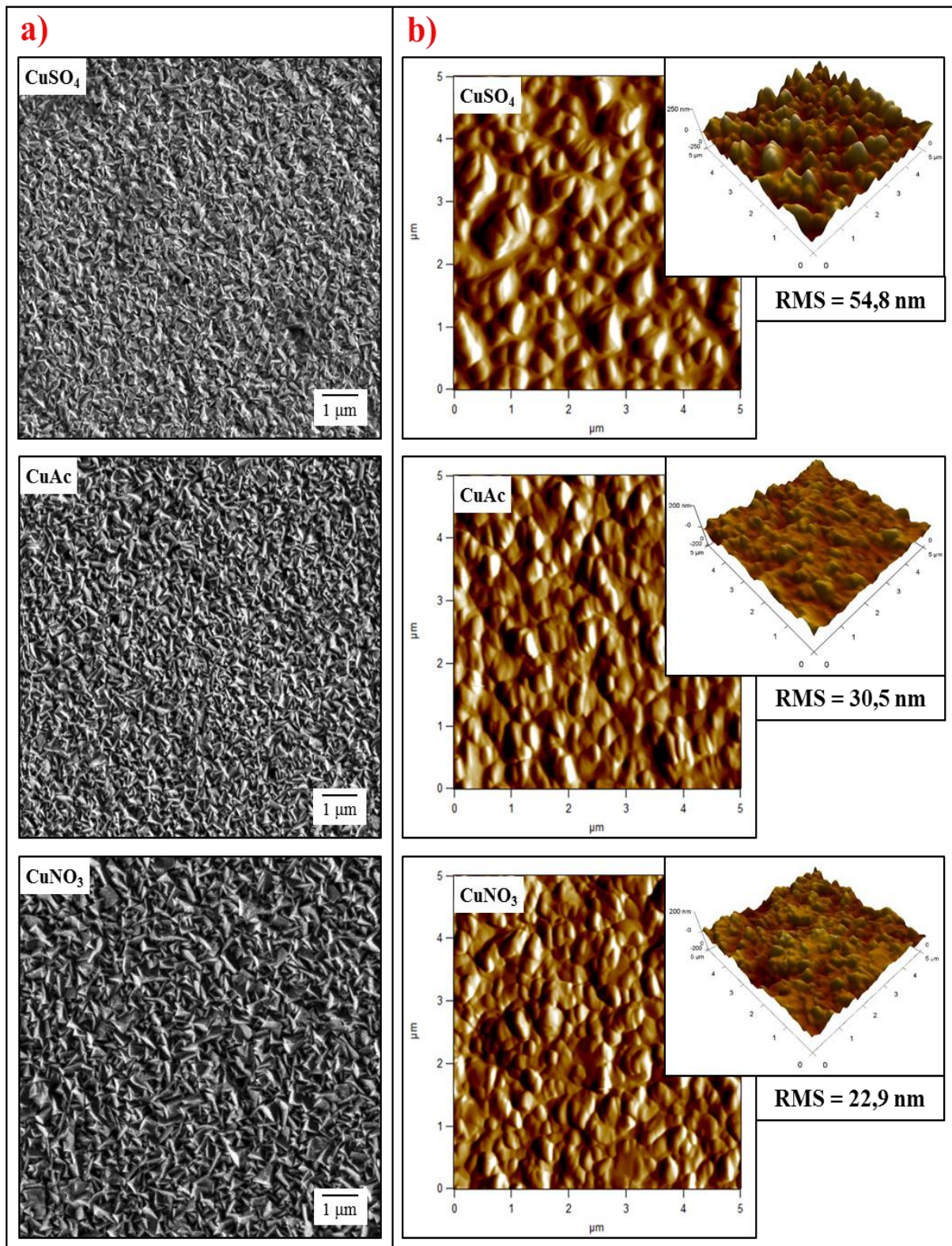


Figure IV.13 : a) Images MEB et b) image AFM des nanostructures de Cu₂O déposés avec trois types de précurseurs.

IV.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons utilisé les résultats du chapitre précédent, c'est-à-dire que nous avons fixé quelques conditions, telles que la concentration du précurseur du cuivre (CuSO₄), la température de déposition (70 °C) et le pH des bains de déposition qui est égal à 9,5. Donc, nous avons dans ce chapitre étudié les nanostructures de Cu₂O ayant une conductivité de type-p. Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet du potentiel de déposition sur les différentes propriétés des nanostructures de Cu₂O, et nous avons montré une :

- Augmentation de l'épaisseur des nanostructures,
- Augmentation de la densité des porteurs de charge ainsi que la photo-réponse,
- Diminution de la taille moyenne des cristallites,
- Augmentation de l'énergie de gap optique,

Dans un deuxième temps, nous avons par la suite choisi le potentiel de déposition donnant de bonne performance pour étudier l'effet du précurseur. Donc, nous avons changé le précurseur de cuivre par l'acétate de cuivre et le nitrate de cuivre. Nous avons trouvé cette fois ci que le Cu₂O déposé avec le CuNO₃ donne de bonne performance, bien meilleur que le CuSO₄.

Références bibliographiques

- [1] I.Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Azizi, *Solid State Sci.* 83 (2018) 161–170.
- [2] A. Paracchino, J.C. Brauer, J.E. Moser, E. Thimsen, M. Graetzel, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 7341–7350.
- [3] A. Soon, X.Y. Cui, B. Delley, S.H. Wei, C. Stampfl, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79(3) (2009) 035205.
- [4] A. Musa, T. Akomolafe, M. Carter, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 51 (1998) 305–316.
- [5] S. Laidoudi, A.Y. Bioud, A. Azizi, G. Schmerber, J. Bartringer, S. Barre, A. Dinia, *Semicond. Sci. Technol.* 28(11) 115005.
- [6] S. Shyamal, P. Hajra, H. Mandal, A. Bera, D. Sariket, A.K. Satpati, S. Kundu, C. Bhattacharya, *J. Mater. Chem. A.* 4 (2016) 9244–9252.
- [7] C. Wang, J. Xu, S. Shi, Y. Zhang, Z. Liu, X. Zhang, S. Yin, L. Li, *RSC Adv.* 6 (2016) 4422–4428.
- [8] Y. Ying, H. Juan, N. Xiaohui, T. Hongsheng, *Sol. Hydrog. Nanotechnol.* 9560 (2015) 95600W.
- [9] R. Mittal, S.L. Chaplot, S.K. Mishra, P.P. Bose, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 75(17) (2007) 174303.
- [10] K.P. Bohnen, R. Heid, L. Pintschovius, A. Soon, C. Stampfl, *Phys. Rev. B.* 80 (2009) 134304.
- [11] A. Sanson, *Solid State Commun.* 151 (2011) 1452–1454.
- [12] N.A. Mohemmed Shanid, M. Abdul Khadar, V.G. Sathe, *J. Raman Spectrosc.* 42 (2011) 1769–1773.
- [13] W.L. Yu, Y.Z. Lin, X.W. Zhu, Z.G. Hu, M.J. Han, S.S. Cai, L.L. Chen, H.H. Shao, *J. Appl. Phys.* 117(4) (2015) 045701.
- [14] M. Ivanda, D. Waasmaier, A. Endriss, J. Ihringer, A. Kirfel, W. Kiefer, *J. Raman Spectrosc.* 28 (1997) 487–493.
- [15] M. Balkanski, M.A. Nusimovici, J. Reydellet, *Solid State Commun.* 7 (1969) 815–818.
- [16] S. Haller, J. Jung, J. Rousset, D. Lincot, *Electrochim. Acta.* 82 (2012) 402–407.
- [17] Y. Mao, J. He, X. Sun, W. Li, X. Lu, J. Gan, Z. Liu, L. Gong, J. Chen, P. Liu, Y, *Electrochim. Acta.* 62 (2012) 1–7.
- [18] K.S. Song, *Phys. Der Kondens. Mater.* 3 (1965) 200–217.
- [19] I.Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Beniaiche, A. Azizi, *J. Electron. Mater.* 47 (2018) 2000–2008.

[20] Y. Zhou, J.A. Switzer, *Scr. Mater.* 38 (1998) 1731–1738.

[21] I.Y. Bouderbala, *Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1 (Algérie)*, 2019.

V. CHAPITRE V : EFFET DE L'ACIDE ACETIQUE ET DU DODECYL SULFATE DE SODIUM SUR LES PROPRIETES DES NANOSTRUCTURES DE Cu₂O

Ce chapitre est divisé en deux parties, la première partie est consacrée à une étude de l'effet de l'acide acétique, nous allons procéder tout d'abord à une confrontation des différentes méthodes d'analyse électrochimiques afin d'établir une corrélation sur les différents résultats obtenus par ces techniques, suivi par une étude des différentes propriétés physico-chimiques de nos échantillons. Puis, dans une deuxième partie, concernera l'effet de l'additif (Sodium Dodécyl Sulfate ; SDS). L'objectif de cette démarche est d'obtenir une idée claire de l'effet du SDS sur les nanostructures élaborées de Cu₂O ainsi que les propriétés morphologiques, structurales, et optiques.

V.1 Effet de la concentration de l'acide acétique**V.1.1 Élaboration des nanostructures de Cu₂O**

Le procédé d'électrodéposition de l'oxyde de cuivre (Cu₂O) est bien connu comme nous l'avons expliqué dans le chapitre III. Tout d'abord, les ions Cu²⁺ qui sont présents dans la solution vont se réduire en ions Cu⁺ qui seront adsorbé à la surface du substrat. Ces derniers vont subir une interaction avec les ions hydroxyde OH⁻ formant l'hydroxyde de cuivre CuOH. Après déshydratation de ces hydroxydes et par réarrangement à l'aide de la température élevée, le Cu₂O va se former à la surface du substrat. Ce mécanisme d'électrodéposition est décrit comme suit :



Selon ce mécanisme, la vitesse de déposition de Cu₂O est donc influencée par le potentiel appliqué, la concentration des ions Cu²⁺, la concentration de l'agent complexant utiliser (acide acétique), le pH et la température de déposition. Dans notre cas, le potentiel appliqué a été fixé à - 0,15 V/ECS, [Cu²⁺] = 0,02 M, et le pH = 4,98, la température de déposition est fixée à 60°C, et nous avons cette fois ci utilisé différentes concentrations de l'acide acétique qui sont comprise entre 0,02 M à 0,16 M afin de voir son effet sur les propriétés des nanostructures déposées.

Afin de voir l'effet de l'acide acétique sur le comportement électrochimique du substrat, des analyses voltamétriques ont été effectuées à partir de différentes solutions contenant différentes concentrations d'acide acétique. La figure V.1 montre le voltamogramme réalisé dans une plage de potentiel allant de 0 à -0,8 V/ECS pour des substrats FTO immergés dans différentes solutions aqueuses avec différentes concentrations en acide acétique (0,02 à 0,16 M), 0,02 M CuAc, à une température de 60 ° C, un pH = 4,98 et une vitesse de balayage de 20 mV/s.

À partir des voltamogrammes, nous observons clairement deux réactions de réduction dans cette plage du potentiel, l'une réduisant les ions Cu²⁺ en ions Cu⁺ correspondant à l'Eq V.3, et apparaissant autour de -0,15 V/SCE. L'autre réaction de réduction indique la réduction des ions Cu²⁺ obtenus à partir de l'Eq V.1 en cuivre métallique (Cu), se produisant aux alentours de -0,7 V. Lorsque le potentiel appliqué est d'environ -0,15 V, les ions OH⁻ réagissent avec les ions Cu⁺ présents à la surface du substrat pour former du Cu₂O (Eq V.4).

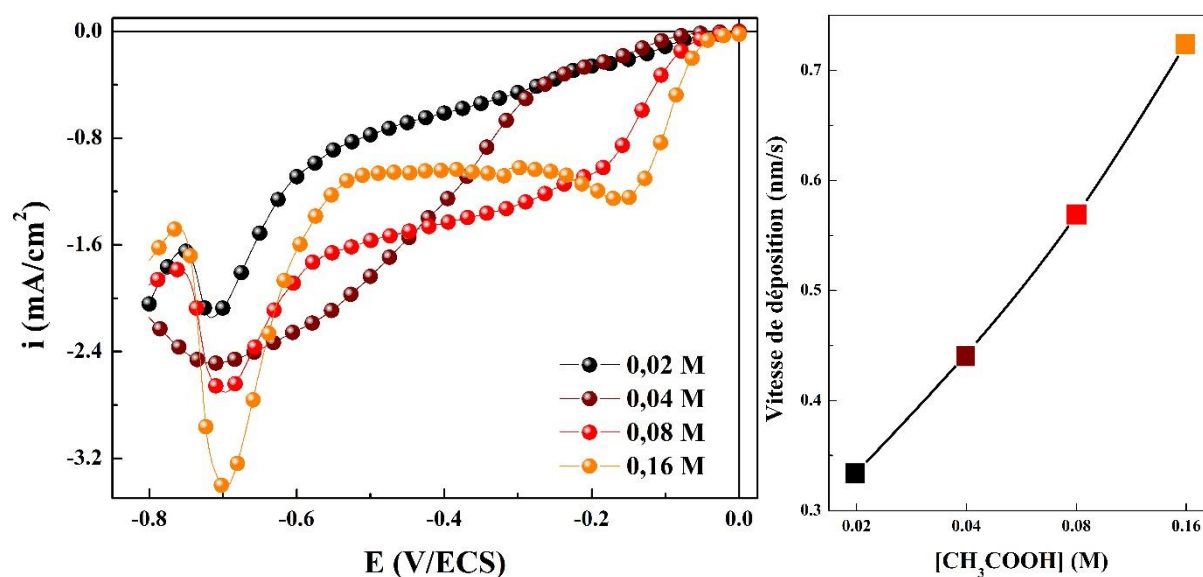


Figure V.1 : a) Voltamogrammes cycliques du substrat FTO immergé dans les différents bains de déposition préparé à pH = 4,98 à différentes concentrations d'acide acétique. **b)** Vitesse de croissance des nanostructures de Cu₂O en fonction de la concentration en acide acétique dans les différents bains de déposition

D'après les résultats voltamétriques, la variation de la concentration en acide acétique influence considérablement sur la réduction électrochimique des ions Cu²⁺ en Cu⁺, ce qui permettra d'augmenter davantage la vitesse de croissance des nanostructures de Cu₂O sur le substrat, comme le montre la figure V.1b. Nous pouvons observer une augmentation de la vitesse de croissance lorsque la concentration en acide acétique augmente. Ce résultat révèle

que la vitesse de dépôt des nanostructures de Cu₂O peut être contrôlée en ajustant la concentration en acide acétique et que le processus de déposition peut devenir trop rapide pour maintenir une croissance uniforme des nanostructures.

La nucléation et la croissance de Cu₂O sur le substrat FTO ont été étudiées par voie chronoampérométrie pendant une durée de 15 min en appliquant un potentiel de déposition chois à partir des résultats voltamétriques qui est de $-0,15$ V. Les épaisseurs des nanostructures déposées ont été calculées en utilisant la loi de Faraday [1]. L'épaisseur calculée des nanostructures de Cu₂O déposées à $-0,15$ V pendant 15 min s'est révélée être respectivement égale à 301,2, 398,17, 511,63 et 652,14 nm pour 0,02, 0,04, 0,08 et 0,16 M d'acide acétique, ce qui indique que les paramètres d'électrodéposition peuvent être contrôlés pour obtenir des nanostructures d'oxyde cuivreux plus épaisses.

V.1.2 Caractérisation des nanostructures de Cu₂O

V.1.2.1 Caractérisation structurale

Afin de confirmer la pureté et de déterminer l'orientation préférentielle des cristaux de Cu₂O, des mesures par la diffraction des rayons X ont été effectuées en utilisant un diffractomètre Philips XPERT-PRO (40 mA, 45 kV CuK _{α 1} – $\lambda = 0,15406$ nm) en géométrie de Bragg-Brentano (2θ) dans une gamme comprise entre 35° et 75° . Les diffractogrammes des nanostructures de Cu₂O obtenues à différentes concentrations d'acide acétique à un potentiel de $-0,15$ V sont présentés dans la figure V.2. Les pics marqués par des étoiles sont attribués à la phase tétragonale du substrat SnO₂: F (FTO).

Les diffractogrammes des nanostructures de Cu₂O déposées à différentes concentrations d'acide acétique révèlent la présence d'une seule phase pure correspond au Cu₂O selon les plans (110), (111), (200), (220) et (311) indexés à partir de la fiche JCPDS N°. 00–005–0667 (groupe d'espace Pn-3m, $a = 4.269$ Å). Aucun pic supplémentaire correspondant aux autres phases ou impuretés n'a été détecté, ceci indique la pureté et la qualité poly-cristallinité de nos échantillons. Nous remarquons que les pics sont intenses, ceci indique bien que ces nanostructures ont une bonne cristallinité. Nous remarquons également que le pic suivant le plan (111) est plus intense par rapport aux autres pics, ce qui signifie que la croissance des nanostructures est fortement perpendiculaire à la face (111). Il est clair que la couche déposée avec 0,04 M de l'acide acétique présente des pics de diffraction plus intenses par rapport aux autres échantillons. C'est-à-dire que pour une concentration de 0,04 M d'acide acétique, le pic (111) devient plus intense par rapport aux autres dépôts, indiquant ainsi une bonne cristallinité.

À partir de ces diffractogrammes, nous observons que la largeur à mi-hauteur (β) de ce pic diminue indiquant ainsi une augmentation de la taille moyenne des cristallites, et générant des modifications microstructurales dans le réseau cristallin. Ces dernières sont sous forme de dislocations et/ou de contraintes qui diminuent avec l'augmentation de la taille moyenne des cristallites.

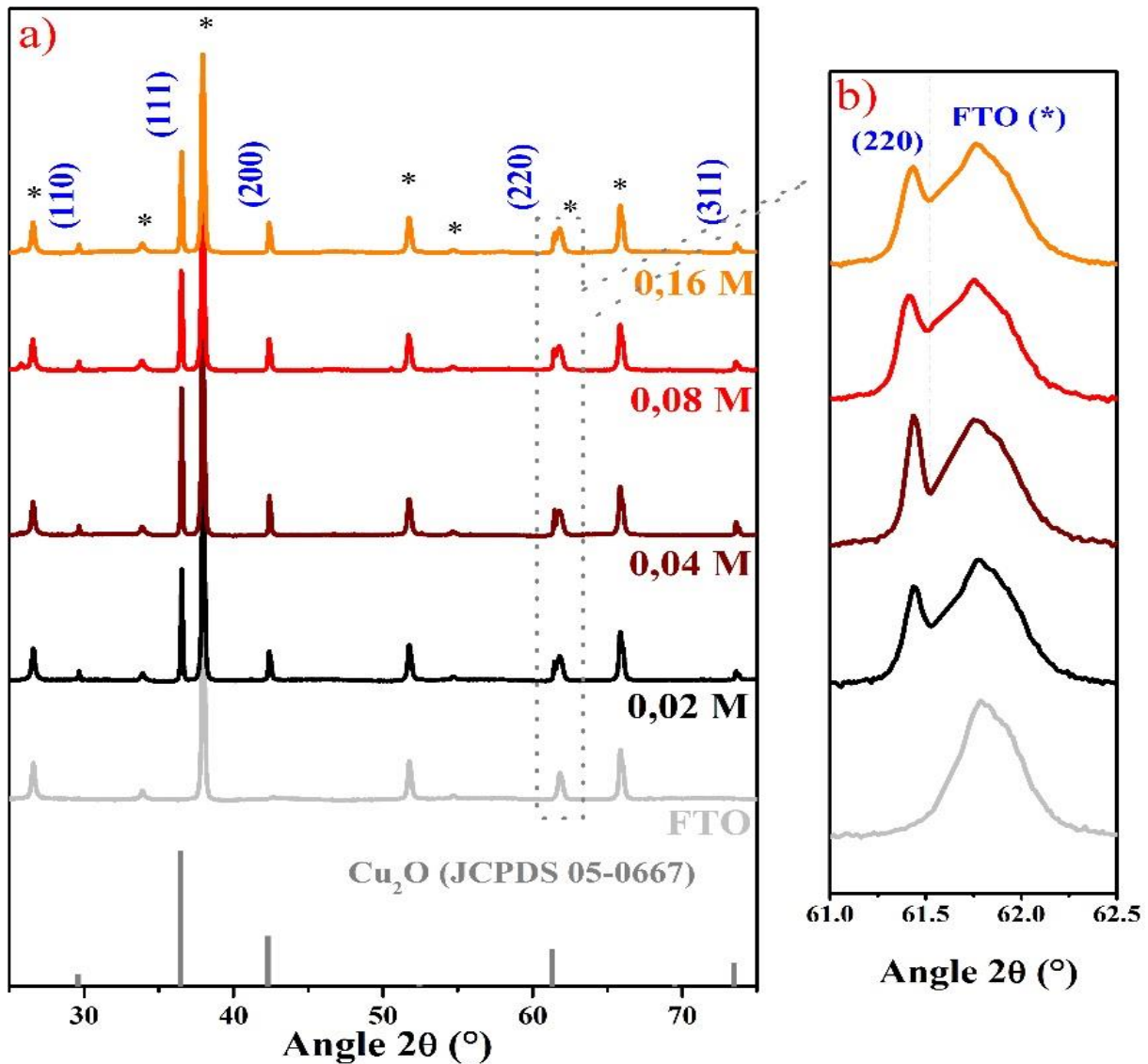


Figure V.2 : Diffractogrammes DRX des nanostructures de Cu₂O élaborées à différentes concentrations en acide acétique.

Il est bien connu que la forme cristalline des nanostructures de Cu₂O est fortement liée à sa texture. Le taux d'orientation préférentielle a été estimé quantitativement en calculant le coefficient de texture de Harris (T_C) [2] suivant les plans les plus intenses [$T_{C(111)}$ et $T_{C(200)}$]. Comme nous pouvons le voir sur la figure V.3, le coefficient de texture suivant l'orientation (111) augmente de 1,29 à 1,59 lorsque la concentration en acide acétique passe de 0,02 M à

0,04 M, puis il diminue pour les autres concentrations (0,08 M et 0,16 M). Sur la base de ces résultats, la structure ayant de bonne propriété cristalline est obtenue pour l'échantillon déposé avec 0,04 M d'acide acétique. Cette caractéristique est également confirmée par le diagramme de rayons X présenté à la figure V.2.

Ainsi, l'étude DRX montre clairement que l'orientation préférentielle pour la croissance des nanostructures de Cu_2O peut être facilement contrôlée en ajustant uniquement la concentration en agent complexant (acide acétique), et nous pouvons dire que l'orientation préférentielle des cristaux de Cu_2O pour toutes les nanostructures est suivant le plan (111).

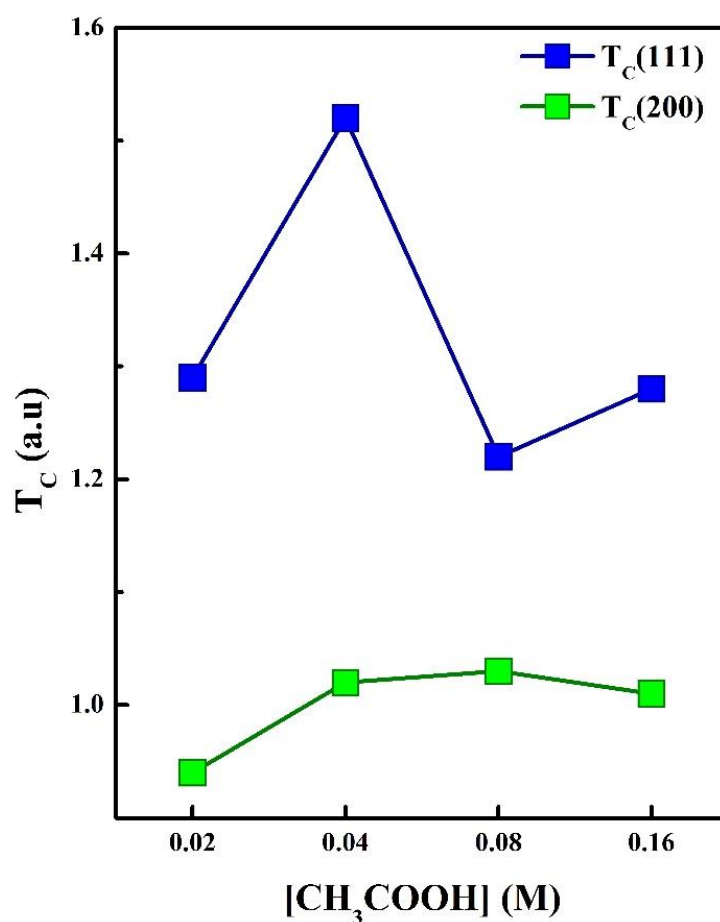


Figure V.3 : Variation du coefficient de texture (T_c) pour les plans (111) et (200) des nanostructures de Cu_2O obtenues à différentes concentrations en acide acétique.

Afin d'identifier la structure cristalline des nanostructures de Cu_2O , les valeurs de l'espace interatomique selon le pic (111) des nanostructures de Cu_2O déposées à différentes concentrations d'acide acétique ont été comparées aux valeurs rapportées à partir de la fiche JCPDS représentée dans le tableau V.1. En effet, le tableau V.1 montre quelques paramètres microstructuraux calculés à partir des diffractogrammes de la figure V.2. Donc, en comparant

la valeur théorique de la distance interatomique (d_{hkl}) par rapport aux valeurs expérimentales de Cu₂O, nous remarquons une légère différence qui est due à la présence des contraintes liées à la méthode de déposition [3]. La largeur à mi-hauteur (β) a été obtenue en simulant le pic (111) avec une courbe gaussienne, tandis que la taille moyenne des cristallites a été calculée à l'aide de la relation de Scherrer [4].

Lorsque la concentration de l'acide augmente, la largeur à mi-hauteur du pic (111) diminue et devient légèrement plus large, ce qui entraîne une augmentation de la taille moyenne des cristallites des nanostructures de Cu₂O avec une génération des modifications microstructurales de la structure. En utilisant ces valeurs, la densité de dislocation est calculée. Il est clair que les nanostructures de Cu₂O déposées avec 0,04 M d'acide acétique ont une densité de dislocations moindre, ce qui conduit à une amélioration des propriétés structurales de cette couche. Les valeurs obtenues de la densité de dislocations sont comparables aux valeurs rapportées dans la littérature [5].

Tableau V-1 : Quelques paramètres microstructuraux des nanostructures de Cu₂O calculés à partir des diffractogrammes.

[Acide Acétique] (M)	2 θ (°)	β (°)	d_{hkl} (Å)	D (nm)	σ (μm^{-2})
0,02	36,54	0,164	2,457	101,99	96,14
0,04	36,53	0,149	2,458	112,01	79,31
0,08	36,52	0,165	2,459	100,94	98,17
0,16	36,53	0,167	2,458	99,9	100,2

V.1.2.2 Caractérisation électronique

Afin de connaître le type de la conductivité, la densité des porteurs de charge (N) ainsi que le potentiel de la bande plate (E_{bp}) des nanostructures de Cu₂O déposées à différentes concentrations en acide acétique, des mesures de la capacitance ($1/C^2$) en fonction du potentiel (E) en utilisant la relation de Mott-Schottky (M-S) a été effectuée [6]. Effectivement, la figure V.4 représente les courbes de M-S des nanostructures de Cu₂O obtenus en contact avec un électrolyte support contenant 0,5 M Na₂SO₄, la fréquence et l'amplitude sont fixées à 20 kHz et 10 mV, respectivement.

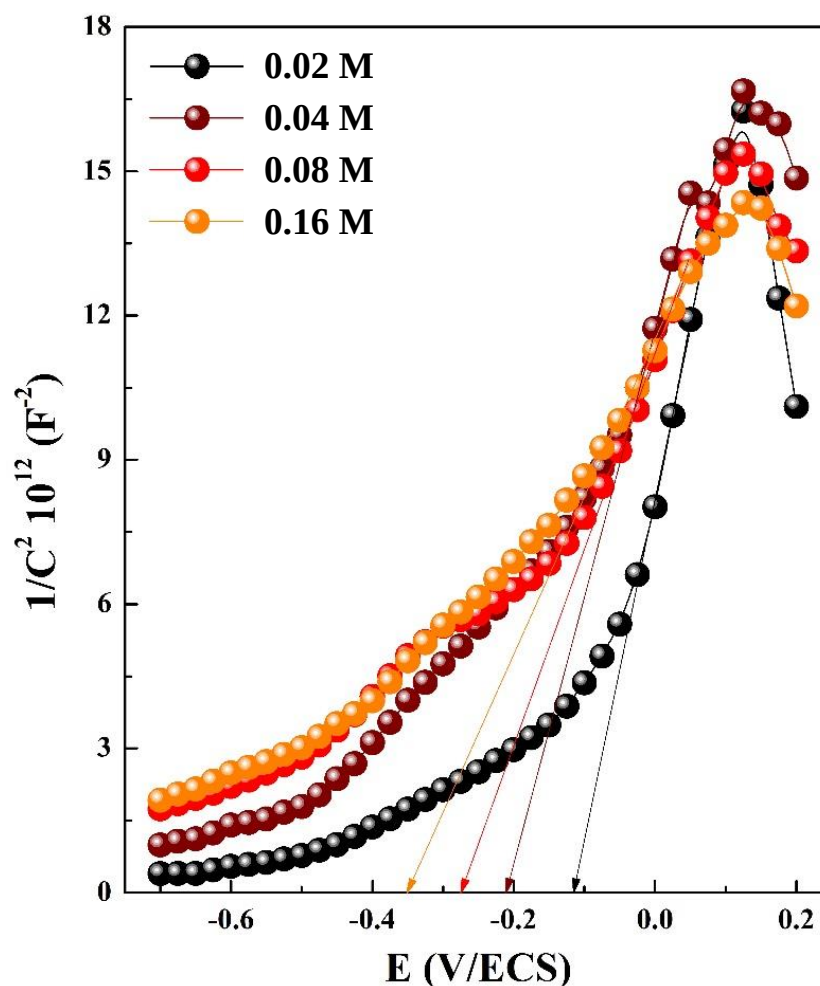


Figure V.4 : Courbes de Mott-Schottky des nanostructures de Cu₂O déposées avec différentes concentrations en acide acétique.

Il est montré que les pentes des différentes courbes de tous les échantillons sont positives, indiquant que toutes ces nanostructures de Cu₂O sont des semi-conducteurs de type n. Selon les diagrammes de M-S, la densité de porteurs de charge pour les nanostructures de Cu₂O a été estimée, elle augmente de $2,51 \times 10^{17}$ à $7,25 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Ces valeurs sont en accord avec celles trouvées par Ying et al [7].

Nous observons également une diminution de la bande plate de $-0,11$ à $-0,35 \text{ V/ECS}$. L'augmentation de la densité de porteurs est due à la concentration des ions OH⁻ présent dans la solution, ces ions contrôlent la concentration en oxygène, c'est à dire les défauts ponctuels intrinsèques créaient lors de la croissance des nanostructures de Cu₂O. La conduction de type-n des couches minces de Cu₂O est généralement interprétée par la présence des lacunes d'oxygène (V_O) dans le réseau cristallin du Cu₂O. Lorsque la concentration en acide acétique augmente, il y aura une augmentation des lacunes d'oxygène dans le réseau, qui est due à

l'augmentation de la quantité de Cu₂O déposée entraînant une augmentation de la densité de porteurs de charge.

Le type de la conduction des nanostructures de Cu₂O a été confirmé, nous avons effectué des mesures de photo-électrochimiques (PEC) comme le montre la figure V.5, en utilisant le même électrolyte support (0,5 M de Na₂SO₄). Donc, la figure V.5 montre les courbes de photo-courant mesurées en fonction du temps en utilisant un système standard à trois électrodes.

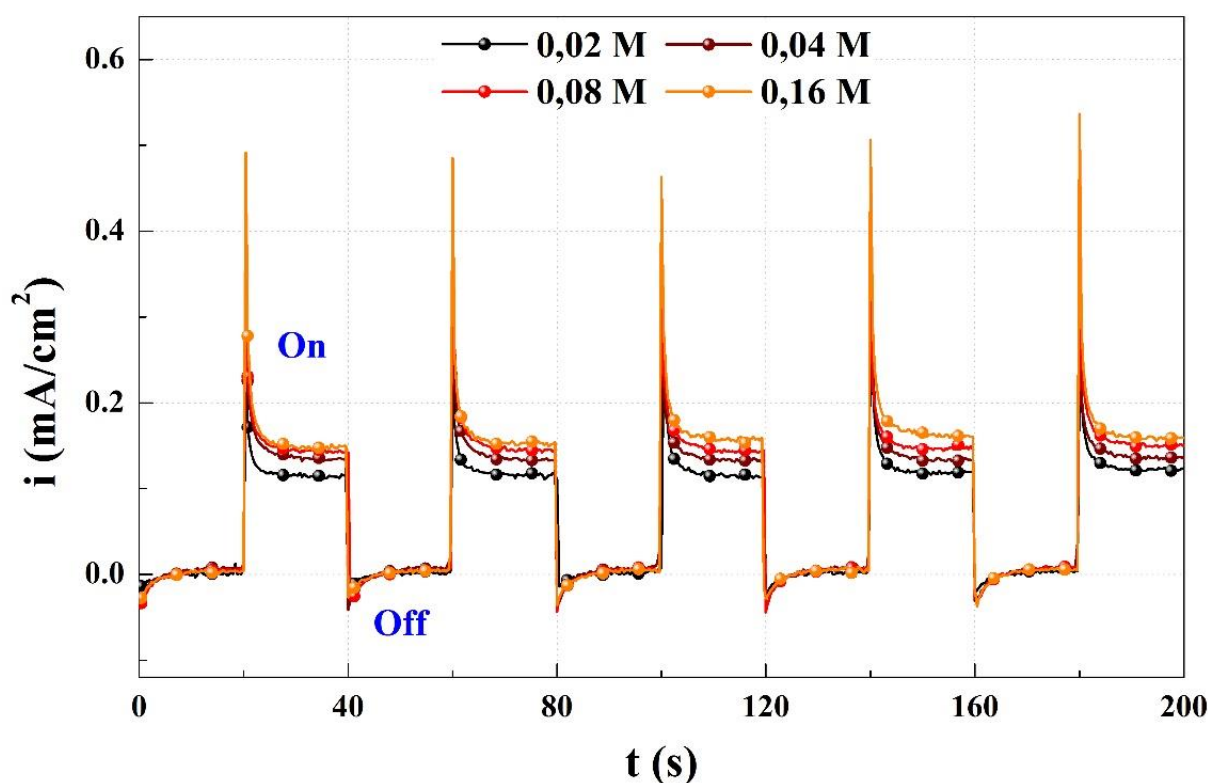


Figure V.5 : Mesures photoélectrochimiques des nanostructures de Cu₂O déposées à différentes concentrations en acide acétique.

Nous remarquons que tous les échantillons présentent des courbes ayant la même allure. Lors de l'éclairage des couches, ces dernières génèrent un courant anodique, c'est-à-dire que la zone de déplétion est chargée positivement, de sorte que sous éclairage, les trous se déplacent vers l'électrolyte et les électrons vers la couche semi-conductrice, ceci indique clairement que toutes ces structures ont une conductivité de type-n.

V.1.2.3 Caractérisations morphologiques et optique

Il est établi que l'électrodéposition des nanostructures de Cu₂O est une méthode de croissance polyvalente et que de nombreuses nanostructures peuvent être facilement créées par cette technique. La morphologie de surface des couches de Cu₂O déposées sur des substrats

FTO à différentes concentrations en acide acétique ont été observées par microscopie à force atomique (AFM). La figure V.6 montre les images AFM des nanostructures de Cu₂O obtenus pour quatre concentrations d'acide acétique électrodéposées par chronoampérométrie à - 0,15 V/ECS, 60 °C et pH = 4,98 pendant une durée de 15 min.

Il a été constaté que les nanostructures de Cu₂O croissent avec une structure microcristalline. Pour tous les échantillons, le substrat est totalement recouvert, les films sont poly-cristallins avec une morphologie homogène correspondant bien aux cristaux de Cu₂O. La couche obtenue avec 0,02 M d'acide acétique montre des grains plus petits que les autres échantillons. Nous remarquons que la taille des grains augmente apparemment avec l'augmentation de la concentration en acide acétique dans les bains de déposition. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par les analyses DRX présentées précédemment.

Comme nous pouvons le constater aussi, la morphologie de surface de ces nanostructures est différente, nous pouvons voir clairement qu'il y a des faces triangulaires, rectangulaires et hexagonales. Il est clair que l'ajout de l'agent complexant à différentes concentrations modifie et change complètement la topographie de surface des structures, en particulier la taille des grains. Cela peut s'expliquer par la diffusion des ions Cu²⁺ qui dépend fortement de l'agent complexant présent dans la solution de déposition et de sa concentration ; ainsi, lorsque la concentration en acide acétique augmente, la conduction dans la solution augmente également, ce qui implique que la diffusion des ions Cu²⁺ vers la surface du substrat FTO devient rapide. Et donc, les grains vont grossir pour une concentration plus élevée en acide acétique.

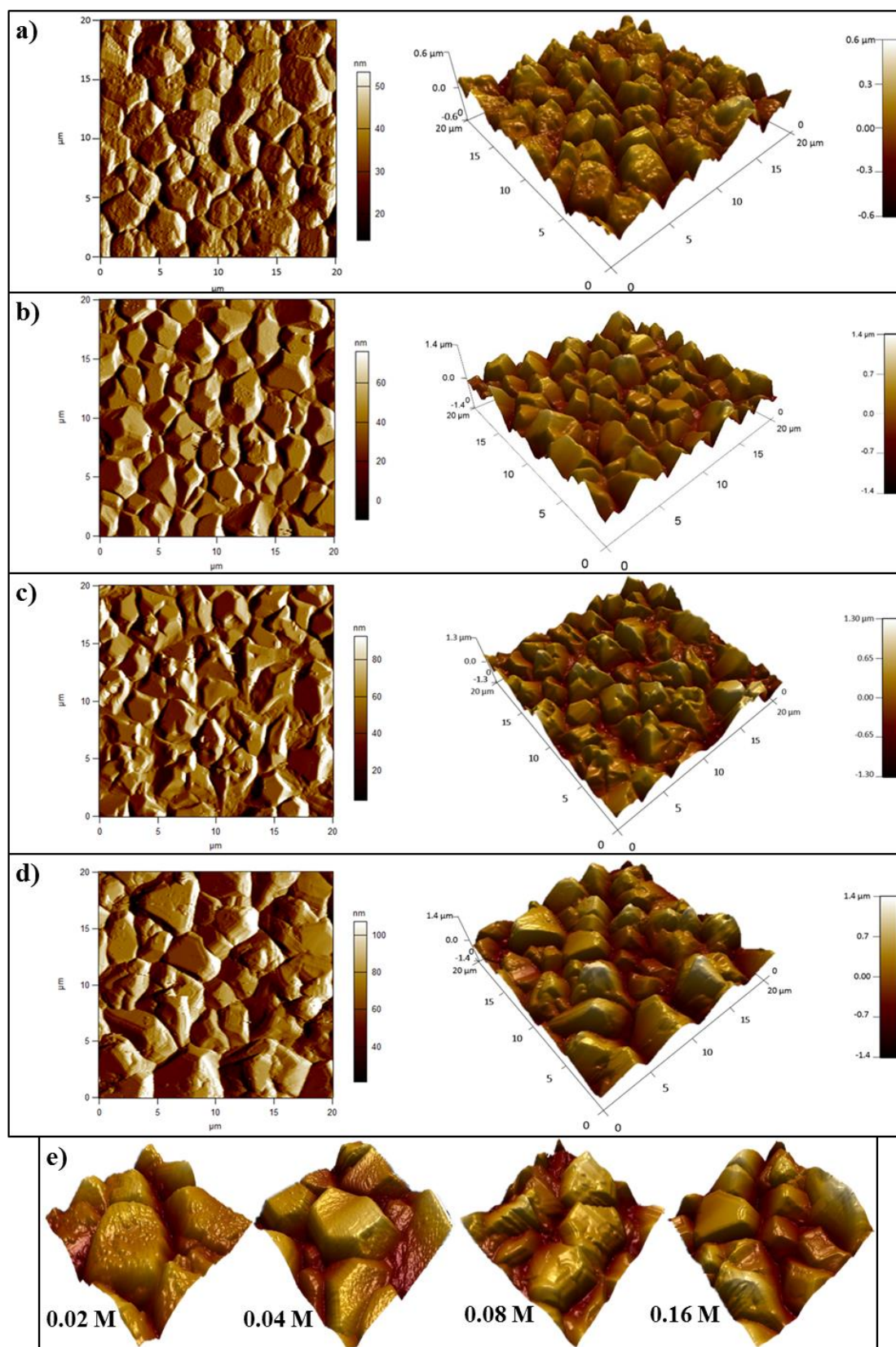


Figure V.6 : Images AFM 2D et 3D de nanostructures de Cu_2O électrodéposées sur un substrat FTO à différentes concentrations en acide acétique : a) 0,02 M, b) 0,04 M, c) 0,08 M, d) 0,16 M, et e) Zoom des images 3D des différentes nanostructures.

V.1.2.4 Caractérisation optique

Il est bien connu que les niveaux énergétiques présents dans la bande interdite d'un semi-conducteur sont associés aux défauts et aux impuretés existantes dans le matériau. Pour connaître les niveaux énergétiques présents dans le Cu₂O, nous avons effectué des analyses par photoluminescence (PL) en utilisant un laser Nd-YAG (Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet) émettant une longueur d'onde de 355 nm (3,5 eV) comme source excitatrice ; les signaux ont été acquis à l'aide d'une caméra CCD pendant une durée d'acquisition de 800 ms.

Les différents spectres de photoluminescence des nanostructures de Cu₂O sont représentés dans la figure V.7.

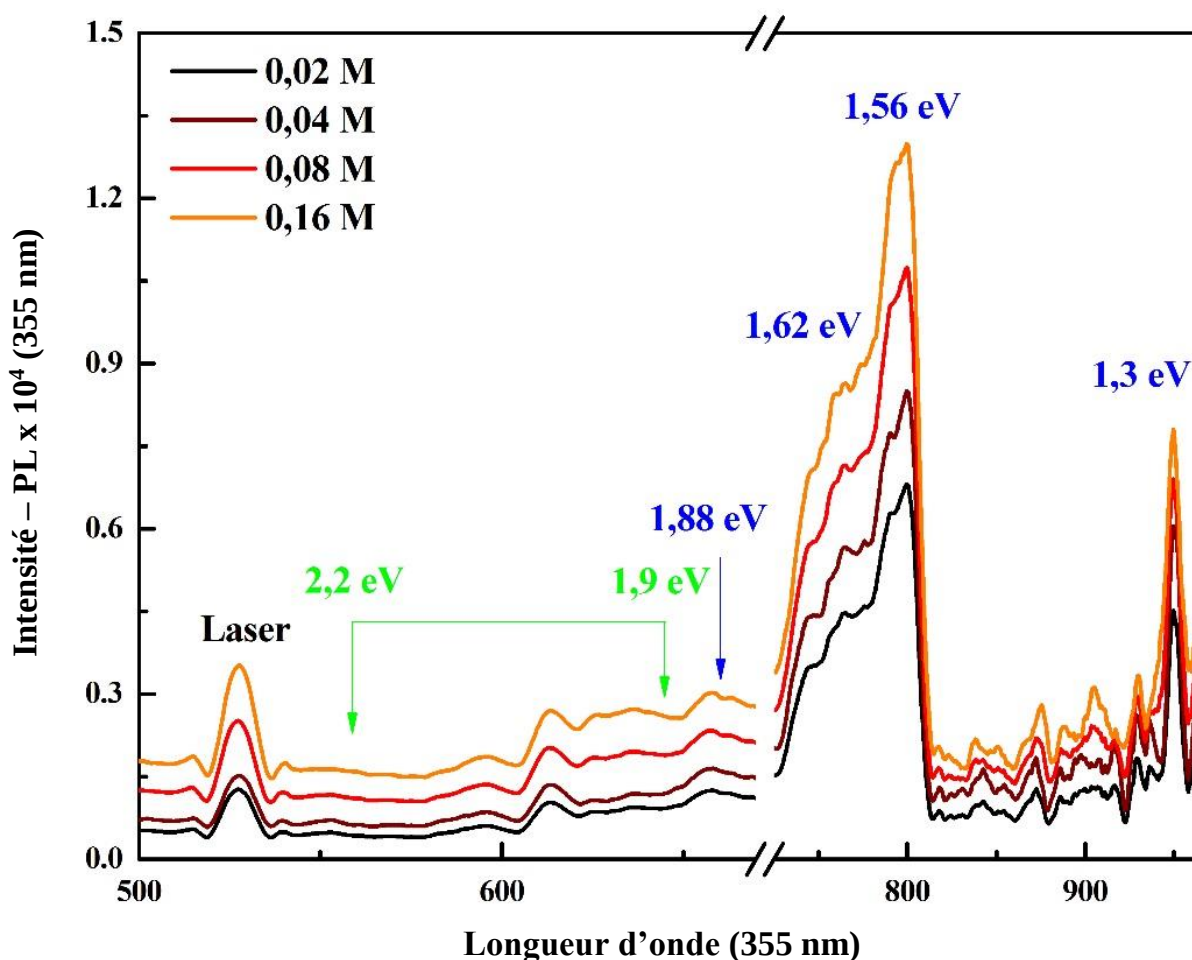


Figure V.7 : Spectres de photoluminescence des nanostructures de n_{pH} -Cu₂O déposées sur substrat FTO excité avec un laser Nd-YAG (355 nm).

En photoluminescence, deux phénomènes ont été identifiés, la transition bande-à-bande donne une information sur la séparation des charges photo-générées, elle s'étend de 2,76 eV

(449 nm) jusqu'à 1,91 eV (649 nm), et la transition des excitons correspondant à la relaxation des excitons au niveau des lacunes de cuivre et d'oxygène, elle s'étend de 1,97 eV (629 nm) à 1,03 eV (1203 nm) [8].

À partir de la figure V.7, nous remarquons que l'intensité des spectres PL augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide acétique dans le bain de déposition, cette augmentation est attribuée à l'augmentation de la densité des porteurs de charge des différents dépôts de Cu₂O déjà vu par les mesures de Mott-Schottky. Nous avons enregistré plusieurs pics situés à différentes énergies.

Les bandes observées dans la région proche infrarouge de Cu₂O à 1,3 eV (953 nm) et 1,56 eV (795 nm) sont attribuées aux niveaux profonds des lacunes de cuivre (V_{Cu}) et aux lacunes d'oxygène (V_O^+), respectivement [9]. Le pic d'émission situé à 1,62 eV (765 nm) est attribué aux défauts métastables de la phase Cu_xO_y [10]. Le pic situé à 1,87 eV (657 nm) indique la présence de défauts inconnus dans le réseau Cu₂O. L'énergie de gap de Cu₂O est comprise entre 1,9 eV et 2,2 eV, les pics d'émission situés dans cette intervalle sont attribués à la recombinaison des excitons assistés par les phonons et à la transition électronique près du bord de la bande entre la bande de valence (VB) et la bande de conduction (CB) [11].

Par la suite, nous avons effectué d'autres mesures optiques des différentes nanostructures de Cu₂O en utilisant un spectrophotomètre ultraviolet-visible-infrarouge UV-Vis-NIR (SHIMADZU-2410) dans une gamme spectrale allant de 300 nm jusqu'à 1100 nm. Les spectres de la transmittance des nanostructures de Cu₂O obtenues à différentes concentrations en acide acétique sont représentés dans la figure V.8.

Nous pouvons voir clairement que toutes les nanostructures de Cu₂O présentent une faible transmittance (inférieure à 20 %), avec un bord d'absorption observé entre 300 et 400 nm. Par conséquent, cette forte adsorption est l'une des caractéristiques de Cu₂O. Guntali et al., [12] ont obtenu un résultat similaire avec une faible transmission inférieure à 15 %.

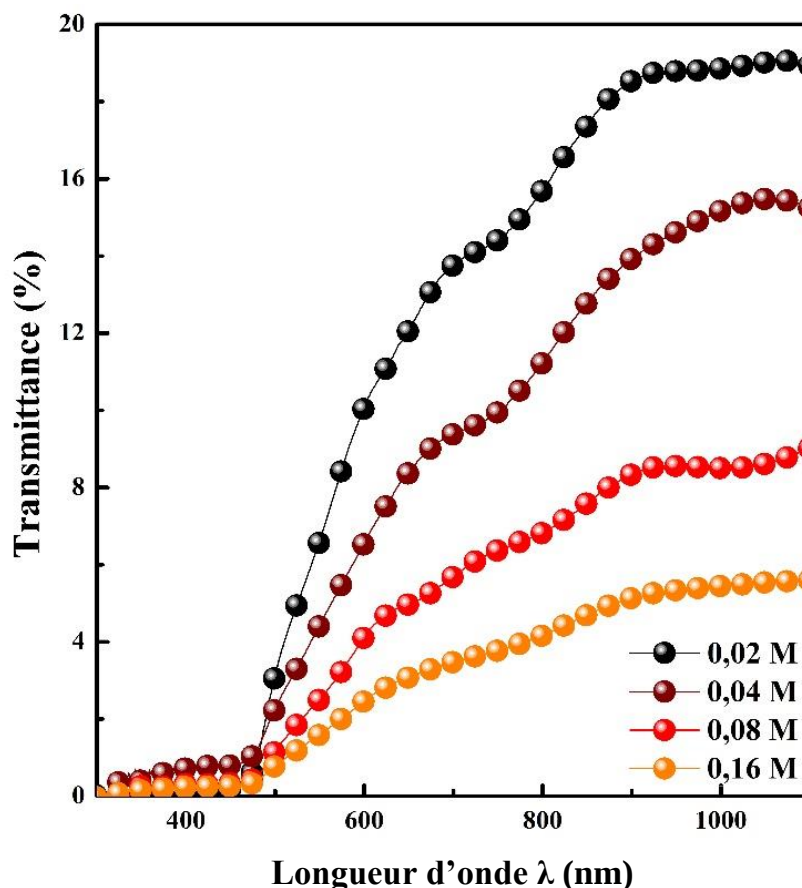


Figure V.8 : Spectre de la transmittance des nanostructures de Cu₂O déposées avec différentes concentrations en acide acétique.

Un autre paramètre optique important a été estimé, à savoir l'énergie de gap optique (E_g). Effectivement, la détermination de l'énergie de gap optique a été basée sur le modèle proposé par Tauc, où E_g est relié au coefficient d'absorption α (Eq.II.15). La figure V.9 présente le tracé de Tauc de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $h\nu$ (eV) des différentes nanostructures de Cu₂O déposées à différentes concentrations en acide acétique.

La valeur de E_g est déterminée à partir de l'intersection de la partie linéaire de la droite des courbes de Tauc lorsque $\alpha = 0$. En extrapolant la partie linéaire des courbes, les valeurs de l'énergie de gap optique ont été estimées et sont proches de 1,97, 1,86, 1,83 et 1,8 eV pour 0,02, 0,04, 0,08 et 0,16 M, respectivement. Sur la base de ces résultats, l'énergie de gap optique trouvée se situe dans la plage de la bande interdite de l'oxyde de cuivre [13].

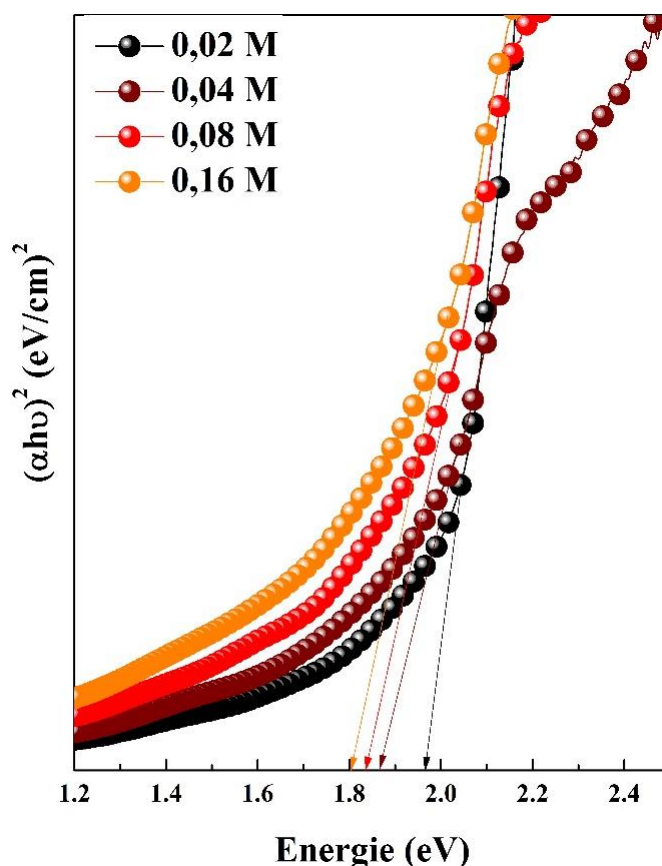


Figure V.9 : Tracé de Tauc pour la détermination de l'énergie de gap optique des nanostructures de Cu₂O

Nous avons trouvé que l'énergie de gap optique diminue avec l'augmentation de la concentration en acide acétique. Ceci est attribué à la création de niveaux d'énergie supplémentaires (niveau de donneur) en raison de l'augmentation de la densité de porteurs de charge, due à la formation de lacunes en oxygène (V_O). L'apparition de ces bandes supplémentaires s'accompagne par une diminution de la bande interdite. Cet effet est connu sous le nom d'effet de normalisation de la bande interdite [14].

V.2 Effet de l'ajout du sodium Dodécyl Sulfate (SDS)

V.2.1 Élaboration des nanostructures de Cu₂O

Avant de commencer le processus d'élaboration des structures de Cu₂O à différentes valeurs du pH, nous devons tout d'abord étudier le comportement du substrat FTO avec les différents bains de déposition par l'utilisation de la voltamétrie cyclique. La figure V.10 montre la dépendance des courbes voltamétriques avec les différentes concentration en SDS des différents bains de déposition obtenues à partir de 0,04 M acide acétique, (CH₃COOH) et 0,02 M acétate de cuivre (Cu(CH₃COO)₂.H₂O), avec pH = 4,98, T = 60 °C, v_b = 20 mV/s à différents

concentration en SDS (0,5, 1, 1,5, 2 mM). Deux pics cathodiques sont observés aux alentours de $E = -0,15$ et $E = -0,7$ V/ECS pour les différents bains. À partir de la figure V.10, nous remarquons que le potentiel de pic de réduction des ions Cu^{2+} en Cu^+ reste inchangé. En effet, l'ajout du SDS augmente considérablement la densité du courant cathodique et par conséquent la vitesse de réduction des ions Cu^{2+} en Cu^+ (accélération de la réduction). Il est clair que la présence du SDS affecte le processus d'électrodéposition.

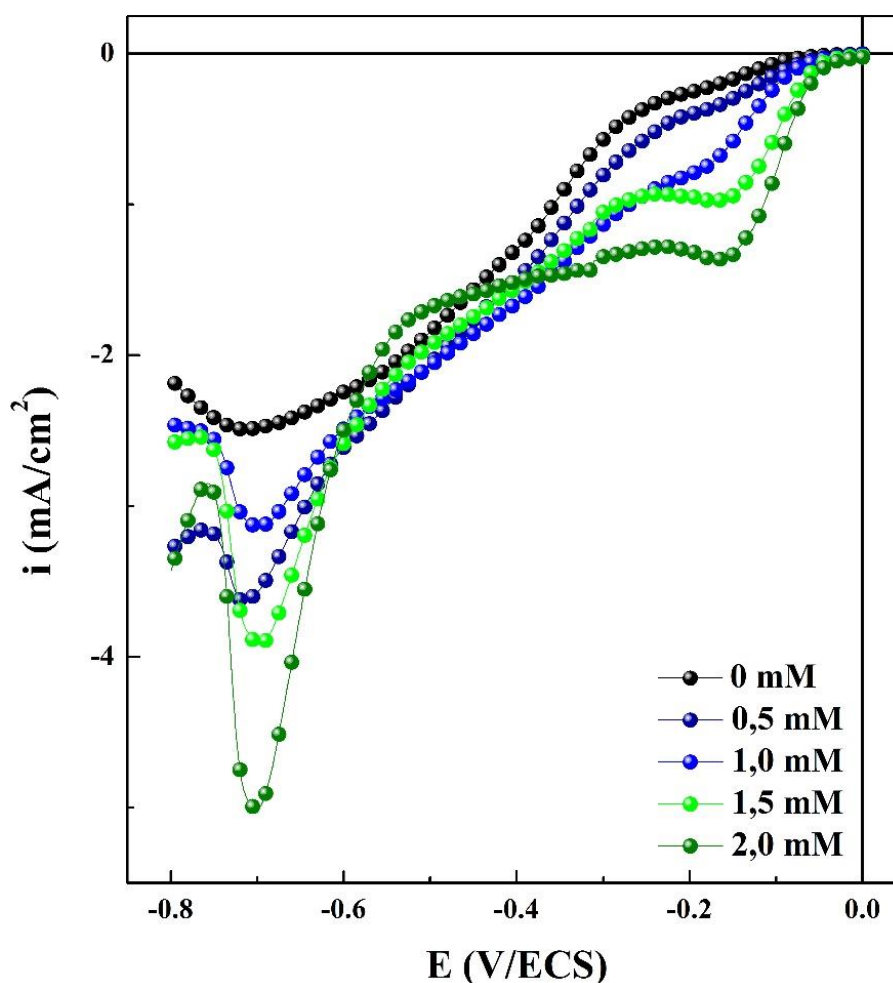


Figure V.10 : Voltamogrammes cycliques du substrat à différentes concentrations du SDS.

En exploitant les résultats voltamétriques, nous avons pu fixer le potentiel de déposition à appliquer pour élaborer des dépôts de Cu_2O avec une bonne adhérence en appliquant un potentiel $E = -0,15$ V/ECS. Donc, les nanostructures de Cu_2O ont été électrodéposées à différentes concentrations du SDS en mode potentiostatique pendant une durée de 15 minutes.

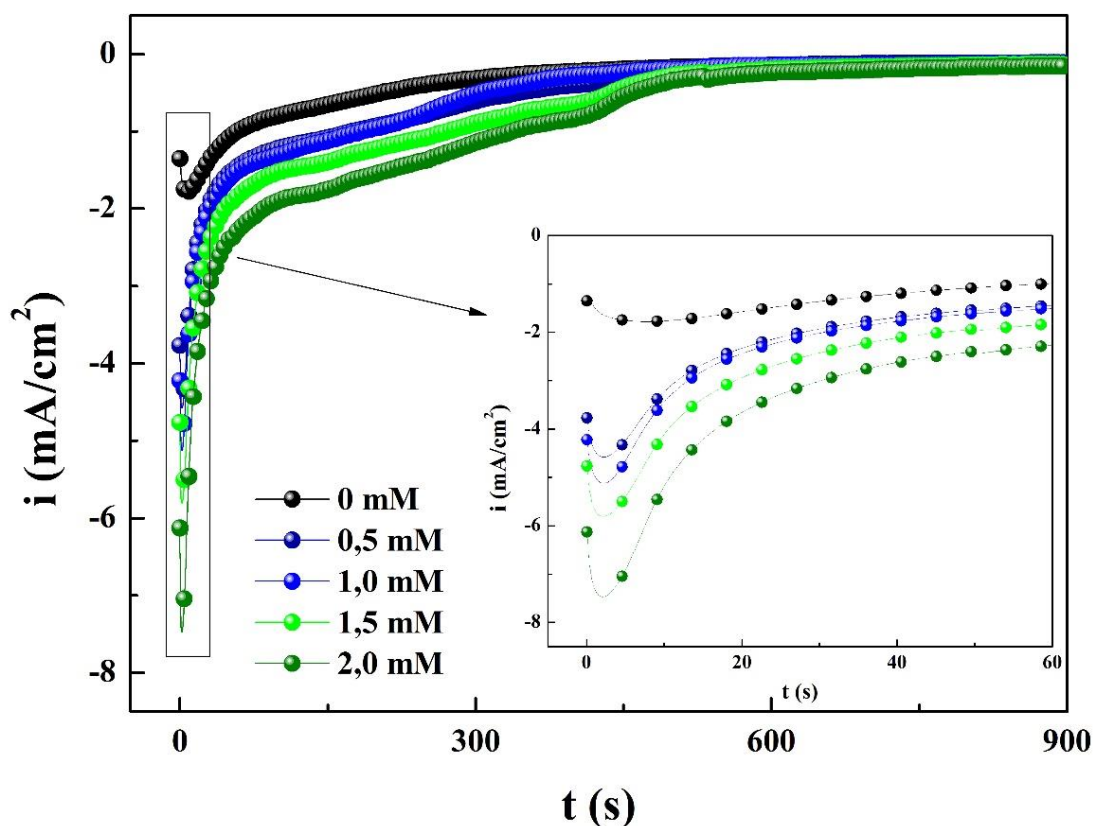


Figure V.11 : Courbes chronoampérométriques obtenues pendant l'électrodéposition de Cu₂O à différentes concentrations en SDS.

La figure V.11 montre les courbes chronoampérométriques lors de l'électrodéposition des nanostructures de Cu₂O. Ces courbes ont une allure identique. Nous remarquons une augmentation de la densité du courant en augmentant la concentration en SDS. Ces courbes sont caractérisées par une diminution brusque du courant qui n'est pas visible correspondant à la charge de la double couche à l'interface FTO/électrolyte. Ensuite, le courant augmente jusqu'à atteindre un maximum $i_{\max}$ pendant un temps $t_{\max}$. Ceci est dû à la croissance de ces germes et leurs recouvrements [15]. Et enfin, une fois que les bords des germes de Cu₂O se contactent pour former un film couvrant toute la surface, l'augmentation de la densité du courant tend à être modérée. À partir des courbes précédentes, nous avons pu calculer l'épaisseur des nanostructures en utilisant la loi de Faraday, et les valeurs sont représentées dans le tableau V.2.

Tableau V-2 : Épaisseur des nanostructures de Cu₂O en fonction des concentrations en SDS.

[SDS] (mM)	0	0,5	1	1,5	2
Epaisseurs (nm)	398,2	412,7	433,1	445,8	461,7

Nous remarquons une augmentation de l'épaisseur des films de Cu₂O avec l'augmentation de la concentration en SDS dans les différents bains de déposition, ceci est dû certainement à l'augmentation de la vitesse de déposition par l'ajout de SDS.

V.2.2 Caractérisation des nanostructures de Cu₂O

V.2.2.1 Caractérisation électrochimique

Pour déterminer la conductivité et la densité de porteurs de charge des différentes nanostructures de Cu₂O, des analyses de Mott-Schottky et des mesures de photo-courant ont été effectuées dans un électrolyte de Na₂SO₄ (0,5 M) comme le montre la figure V.12.

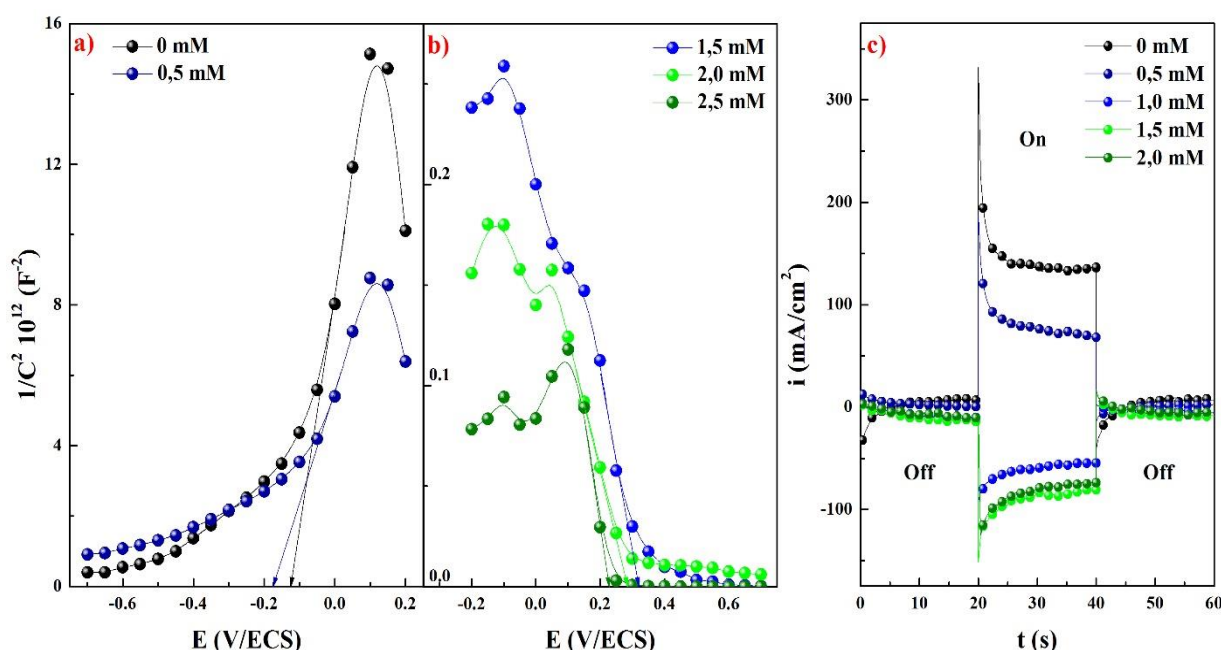


Figure V.12 : a) et b) Mesure de photo-courant et c) analyses de Mott-Schottky des nanostructures de Cu₂O déposées à différentes concentrations en SDS.

La figure V.12 montre les mesures du photo-courant et celle de Mott-Schottky des nanostructures de Cu₂O déposées à différentes concentrations en SDS. Comme nous pouvons le constater, le Cu₂O sans SDS et celui déposé avec 0,5 mM de SDS présentent une photo-réponse cathodique (mesure de photo-courant) avec une pente négative (courbe de Mott-Schottky) indiquant un semi-conducteur de type n. Toutefois, lorsque le SDS dépasse 0,5 mM, le type de conduction change de type-n au type-p, comme le montrent les mesures de photo-courant et les courbes de Mott-Schottky. Ces nanostructures semi-conductrices génèrent une réponse anodique et présentent une pente négative, respectivement. Ce changement de type de conduction peut aussi s'expliquer ; en cas de faible concentration de SDS, une faible quantité

de SDS s'adsorbe à la surface du substrat (FTO), de sorte qu'un grand nombre d'ions Cu²⁺ sera réduit à la surface du substrat avec un taux de réduction élevé ce qui conduit les ions Cu²⁺ à occuper les sites vacants de cuivre (lacune de cuivre V_{Cu}). En conséquence, le nombre des lacunes d'oxygène (V_O) sera plus élevé que celui des lacunes de cuivre (V_{Cu}) conduisant ainsi à une conduction de type-n. Avec l'augmentation de la concentration du SDS, un nombre beaucoup plus grand de SDS va s'adsorber à la surface du substrat, donc une grande partie des ions Cu²⁺ seront capturés par les micelles de SDS, ceci va diminuer la diffusion des ions Cu²⁺ vers la surface du substrat, ce qui va créer donc un nombre important des lacunes de cuivre dans le réseau cristallin du Cu₂O. Ceci va permettre de changer la conduction de type-n au type-p. À partir des courbes de Mott-Schottky, nous avons pu estimer les valeurs de la densité de charge et le potentiel de la bande plate pour les différentes nanostructures, et sont énumérés dans le tableau V.3.

Tableau V-3 : Les valeurs de N_D, N_A et E_{bp} obtenues à partir des courbes de Mott-Schottky

Type	[SDS] (M)	N _d et N _A (cm ⁻³)	E _{bp} (V/ECS)
Type-n	0 mM	4,37×10 ¹⁷	- 0,13
	0,5 mM	1,95×10 ¹⁷	- 0,17
Type-p	1,0 mM	2,08×10 ¹⁷	0,31
	1,5 mM	2,61×10 ¹⁷	0,28
	2,0 mM	3,14×10 ¹⁷	0,22

Il est clair que la densité des porteurs de charge (N_A) diminue légèrement de 4,37×10¹⁷ à 1,95×10¹⁷ cm⁻³ (pour le Cu₂O de type n), puis ça augmente jusqu'à 3,14×10¹⁷ cm⁻³ (pour le Cu₂O de type p) avec l'augmentation de la concentration du SDS. Il est important de noter que les valeurs de N_d et N_A et E_{bp} obtenues sont en bon accord avec les valeurs de la littérature [16]. Nous pouvons expliquer les valeurs de densité des porteurs de charge des différentes nanostructures de Cu₂O obtenues comme suit :

- La densité des donneurs des nanostructures de Cu₂O de type-n diminue, et cela est dû à la diminution des lacunes d'oxygène (V_O) dans le réseau cristallin pour les concentrations de SDS (0,5 mM).
- La densité des accepteurs des nanostructures de Cu₂O de type-p augmente pour les concentrations supérieures à 0,5 mM, qui est dû à l'adsorption des molécules de SDS sur la surface du substrat, ce qui a bloqué la diffusion des ions Cu²⁺ par les micelles SDS présente

dans l'électrolyte. Ceci a provoqué une formation des lacunes de cuivre (V_{Cu}) accompagnée par une diminution des lacunes d'oxygène (V_O) dans le réseau cristallin [16].

V.2.2.2 Caractérisations structurales

La structure cristalline des nanostructures de Cu₂O a été étudiée à l'aide d'un diffractomètre XPERT-PRO en utilisant la radiation CuK α 1 (45 kV, 40 mA, $\lambda = 0.15406$ nm), les différents diffractogrammes obtenus sont représentés sur la figure V.13. Les différents pics présentés par des étoiles correspondent à la phase tétragonale du substrat FTO.

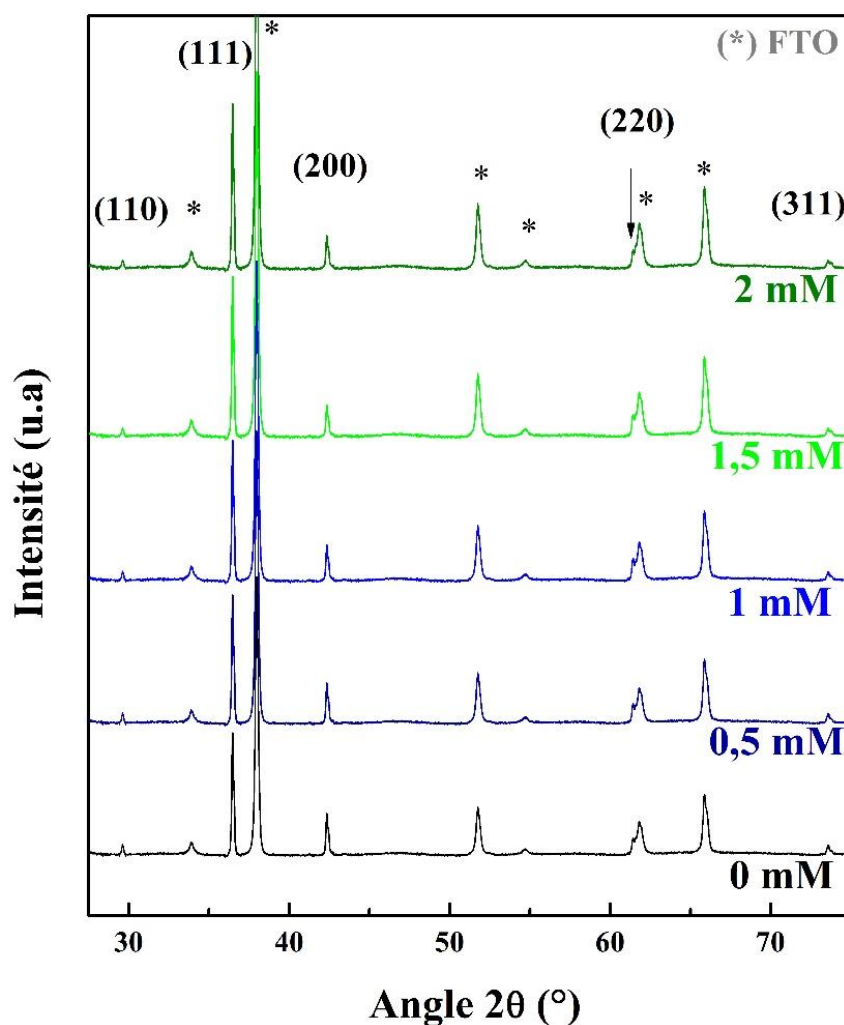


Figure V.13 : Diffractogrammes des nanostructures de Cu₂O électrodéposées sur un substrat de FTO à différentes concentrations en SDS.

À partir des diffractogrammes, nous pouvons constater l'apparition de plusieurs pics dans les positions suivantes : $2\theta = 29,72^\circ, 36,47^\circ, 42,35^\circ, 61,43^\circ$ et $73,64^\circ$. L'indexation de ces pics a été faite à l'aide de la fiche JCPDS N° 00-005-0667. Selon cette dernière, ces pics correspondent respectivement aux plans (110), (111), (200) et (311) de la structure cubique de

Cu_2O . De plus, aucun autre pic relatif au cuivre métallique ou au CuO n'a été observé dans les nanostructures obtenues. Nous pouvons déduire donc que toutes les nanostructures obtenues sont poly-cristallines, et ne contiennent aucune impureté et présentent une structure cubique de Cu_2O , comme il a été démontré par d'autres chercheurs [17]. L'allure des pics de diffraction observée pour tous les dépôts indiquent une bonne cristallinité des nanostructures déposées.

Afin de vérifier l'orientation préférentielle et la texture des nanostructures de Cu_2O , nous avons tracé le coefficient de texture T_C (hkl), comme le montre la figure V.14.

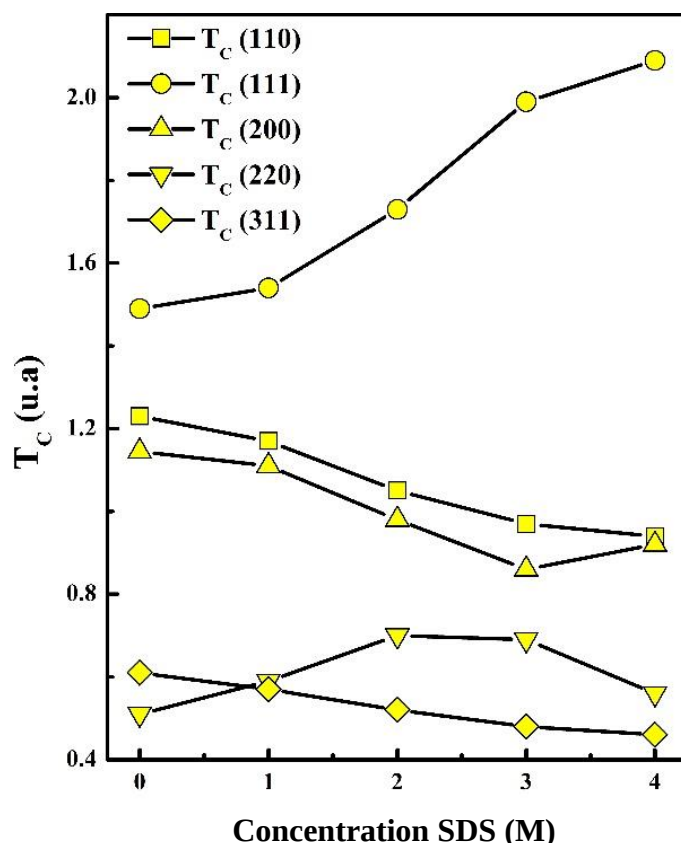


Figure V.14 : Coefficient de texture des différents plans de diffractions pour les différentes nanostructures de Cu_2O .

Il est clair que les valeurs du coefficient de texture suivant le plan (111) sont plus élevées que les autres plans. En outre, le coefficient de texture suivant le plan (111) augmente avec l'augmentation de la concentration en SDS, tandis que le coefficient de texture suivant les autres plans diminue. Ceci indique clairement que les molécules SDS sont préférentiellement adsorbées sur les plans (110), (200) et (311) et favorisent la croissance des cristaux suivant le plan (111). Cela peut être attribué à l'adsorption sélective des molécules de l'SDS sur les faces du cristal ayant une forte énergie de surface (à savoir les faces (200), (110) et (311)), ce qui

conduit à la croissance préférentielle des faces à faible énergie de surface (111) le long du substrat FTO [18].

Les couches de Cu₂O présentent une croissance préférentielle suivant le plan (111) par rapport aux autres plans attribuées au Cu₂O, donc la vitesse de la croissance suivant la direction perpendiculaire à la face (111) est plus élevée que celle correspondant aux autres directions de croissance. Quelques paramètres structuraux ont été calculés, et sont regroupés dans le tableau V.4.

Tableau V-4 : Valeurs des paramètres structuraux des nanostructures de Cu₂O déposées à différentes concentrations en SDS.

[SDS] (mM)	2θ (°)	β (nm)	d (Å)	a (Å)	D (nm)	ε (%)
Valeurs théoriques			2,465	4.2696		
0	36,53	0,149	2,4578	4,257	112,01	0,445
0,5	36,531	0,148	2,4577	4,257	113,04	0,445
1	36,529	0,146	2,4579	4,257	114,59	0,436
1,5	36,532	0,145	2,4577	4,256	115,39	0,433
2	36,518	0,145	2,4586	4,258	115,38	0,433

Nous pouvons voir clairement que les valeurs de la largeur à mi-hauteur (β) des différentes couches sont proches les unes des autres. De même pour les valeurs du paramètre de maille des échantillons déterminés à partir des diagrammes précédents, ceci indique clairement que le SDS n'a pas une influence sur la structure cristalline, car il s'adsorbe juste sur la surface sans être incorporé dans le réseau cristallin. Ces valeurs sont légèrement inférieures à la valeur du paramètre de maille à l'état massif de Cu₂O. L'origine de cet écart n'est pas encore bien comprise, il peut résulter des contraintes résiduelles liées à la méthode d'élaboration, au substrat utilisé, comme il peut provenir de la présence des défauts ponctuels et/ou de dislocations.

➤ Mécanisme de contrôle de la conductivité par l'ajout de l'SDS

Le SDS joue un rôle important qui peut affecter la conductivité, la morphologie et la cristallinité des films de Cu₂O pendant l'électrodéposition, on peut dire que :

- L'adsorption des molécules de SDS sur la surface du substrat occupant les sites de dépôt des ions Cu²⁺.

- Les ions SDS chargés négativement sont assemblés et forment des micelles sphériques, qui encapsulent des graines de Cu_2O . Cette encapsulation limite l'accès des ions cuivre aux grains Cu_2O .

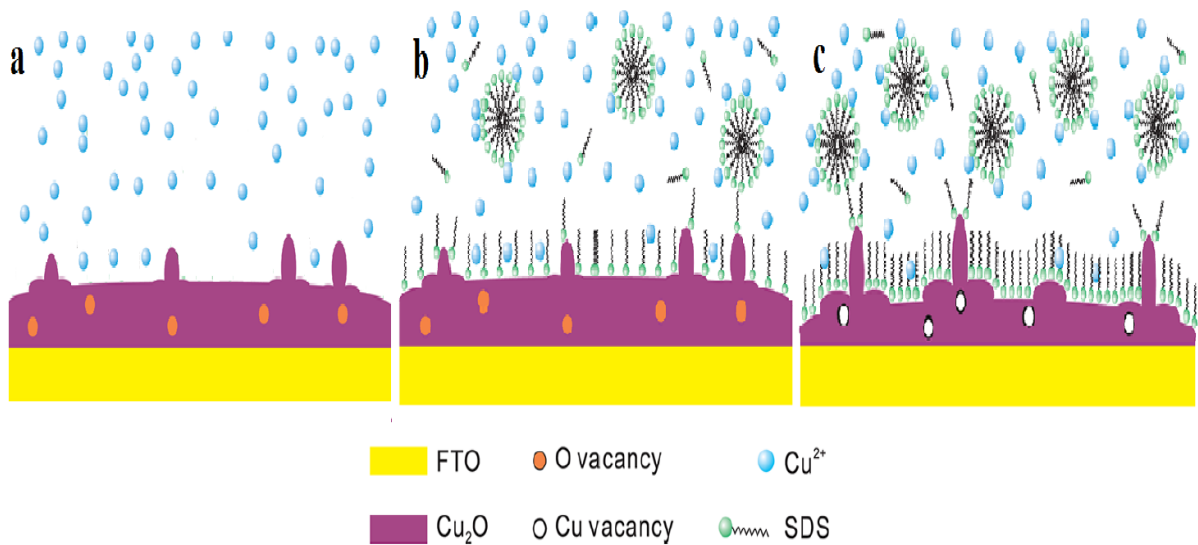


Figure V.15 : Mécanisme de contrôle de la conductivité et de la morphologie des nanostructures Cu_2O par l'ajoute de SDS : **a)** Sans SDS. **b)** Faible concentration en SDS. **c)** Concentration élevée en SDS

1- Dans le cas d'une faible concentration en SDS (Figure V.15b)

Un petit nombre de SDS existe sur les surfaces du substrat où il encapsule les ions Cu^{2+} dans l'électrolyte, donc un grand nombre d'ions Cu^{2+} va se réduire sur la surface du substrat avec un taux de réduction élevé et une vitesse de déposition rapide (la mobilité des atomes est importante) ce qui conduit les atomes à occuper les lacunes de la structure. La nucléation et la croissance sont aussi rapides, donc, la concentration des nucléus (nucléons) est grande, par conséquent, leur rapide juxtaposition limite leur élargissement ce qui conduit à une diminution de la taille des cristallites. Par conséquent, de nombreuses lacunes d'oxygène sont formées dans le réseau cristallin du Cu_2O , expliquant ainsi la conductivité de type-n.

2- Dans le cas d'une concentration de SDS élevée (Figure V.15c)

Les molécules SDS occupent plus de surface sur la surface du substrat et adsorbent plus d'ions Cu^{2+} dans l'électrolyte, ce qui empêche la mise en contact des ions Cu^{2+} avec la surface de l'électrode entraînant ainsi une faible réduction des ions Cu^{2+} . Ainsi, des lacunes de cuivre vont se former lors du processus de réduction, ce qui va permettre au Cu_2O de revenir à son état

naturel de conduction de type-p. Les nucléus ont suffisamment le temps pour s'élargir avant de se coaliser ce qui conduit à de gros grains [19].

V.2.2.3 Caractérisation morphologique

Afin de voir l'effet de la concentration de l'agent complexant sur les propriétés morphologiques des différentes nanostructures de Cu_2O , des caractérisations de la morphologie par un microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées.

La figure V.16 montre les images MEB des couches de Cu_2O électrodéposée sur un substrat de FTO à différentes concentrations en SDS (0,5 à 2 mM). A première vue, nous avons constaté que la morphologie des nanostructures de Cu_2O est très sensible à la variation de la concentration en SDS dans les différents bains de déposition. Également, une distribution totale et homogène des dépôts sur la surface des substrats avec un mode de nucléation instantané et de croissance tridimensionnel a été remarqué quelle que soit la quantité de la concentration ajoutée. Ceci est dû au faible désaccord paramétrique entre les atomes du substrat et les atomes de la couche déposée. Sur les images MEB, nous observons que l'échantillon déposé sans SDS a une forme granulaire avec des surfaces plus ou moins carrés. Les grains sont répartis uniformément sur toute la surface du substrat, ils sont de l'ordre micrométrique qui deviennent de plus en plus importante lorsque la concentration du SDS augmente, et avec une taille importante lorsque la concentration en SDS devient plus élevée. En effet, lorsque nous ajoutons du SDS, nous remarquons l'apparition de différentes formes (cône, cube tronqué, pyramide). Ceci est dû à la croissance préférentielle des faces (111) de la phase Cu_2O , car il existe suffisamment de molécules SDS adsorbées sur les faces (200), (110) et (311) des nanostructures de Cu_2O conduisant à une croissance préférentielle des faces à faible énergie (111) de surface ce qui est en accord avec les résultats obtenus par DRX. [13]. Et lorsque la concentration en SDS devient 2 mM, nous remarquons la présence de forme dendritique avec des branches.

Nous pouvons dire que l'ajout de la concentration en SDS a fait changer la morphologie de surface progressivement de grain plus ou moins cubique jusqu'à une forme dendritique avec des branches.

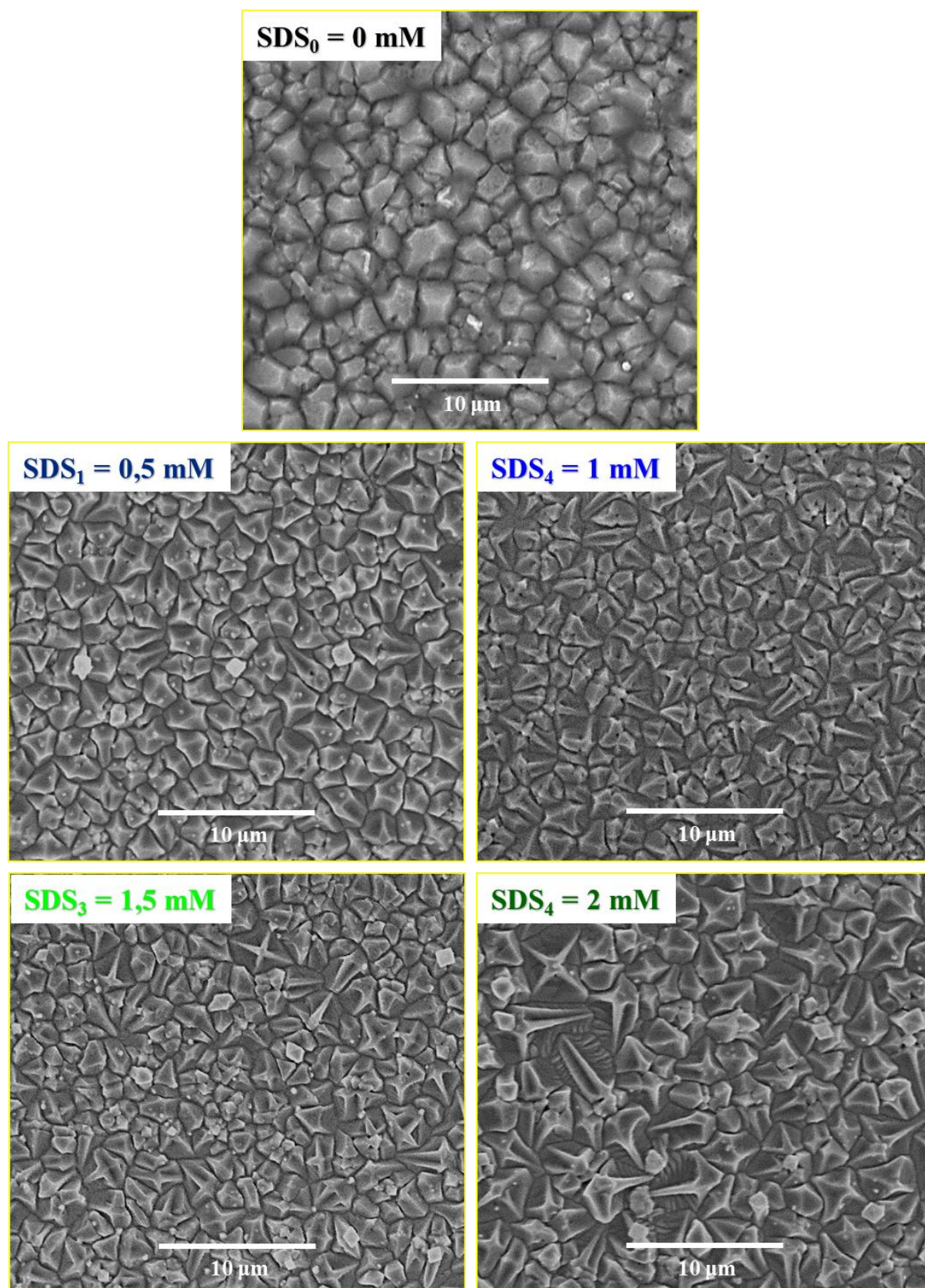


Figure V.16 : Images MEB des nanostructures de Cu_2O déposées à différentes concentrations en SDS.

V.2.2.4 Caractérisation optique

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le premier chapitre, l'oxyde de cuivre présente des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications. Dans cette partie, nous allons voir l'effet de SDS sur les propriétés optiques de nos échantillons. A l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible-NIR de type (UV-2401 PC-SHIMADZU) et à température ambiante, nous avons pu faire une caractérisation optique de nos échantillons (absorption et transmission) dans une gamme spectrale allant de 300 nm jusqu'à 1100 nm. Les spectres de transmissions obtenus à différentes concentrations en SDS sont représentés sur la figure V.17.

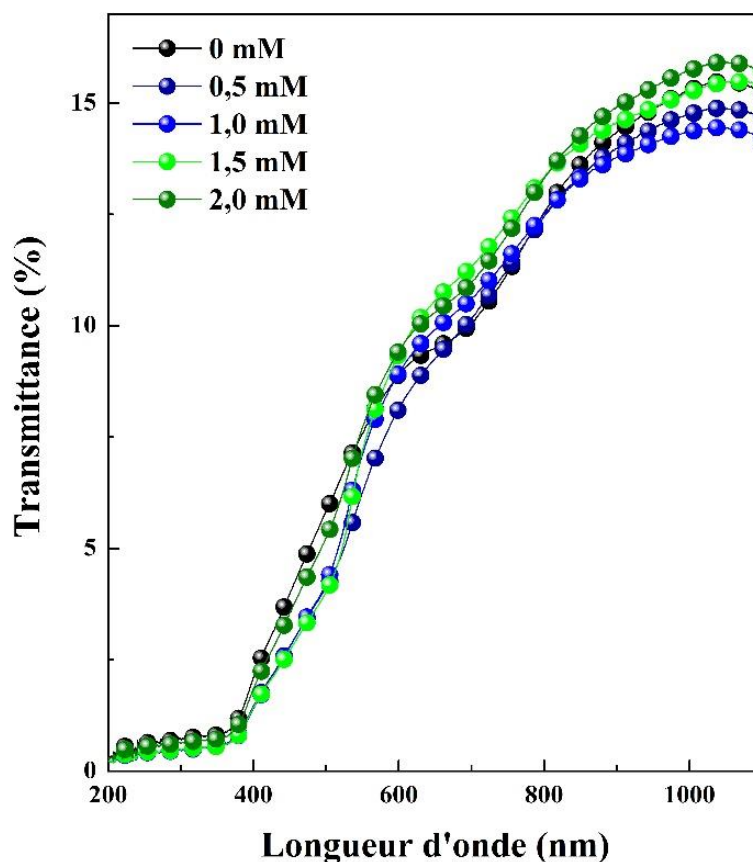


Figure V.17 : Spectre de transmittance des nanostructures de Cu₂O électrodéposées sur un substrat FTO à différentes concentrations en SDS.

La figure V.17 montre le spectre de transmittance des nanostructures de Cu₂O dans une plage de longueur d'onde allant de 300 à 1100 nm. Il est clair que l'allure générale des spectres est identique. Toutes les nanostructures sont très peu transparentes dans la gamme du visible (entre 580 et 800 nm) et l'infra-rouge proche (800-1100 nm) du spectre électromagnétique avec des valeurs de transmittance très faibles 10 % - 15 %. Cette faible transparence est l'une des propriétés des nanostructures d'oxyde de cuivre déposées dans des bains avec un pH relativement faible.

Une forte chute de la transmittance est observée aux alentours de ~ 550 nm pour les dépôts élaborés avec et sans SDS, due à la transition entre la bande de valence et la bande de conduction. Cela indique que les nanostructures du Cu₂O absorbent la lumière à des longueurs d'onde inférieures à cette valeur qui est proche du gap optique du Cu₂O à température ambiante. Donc nous pouvons dire que le rayonnement vert est partiellement transmis alors que le rayonnement bleu est absorbé.

Pour plus d'éclaircissement, et puisque la transmittance et l'absorbance sont en relation directe, nous avons pu tracer l'allure de cette dernière en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de UV-Visible-NIR comme le montre la figure V.18.

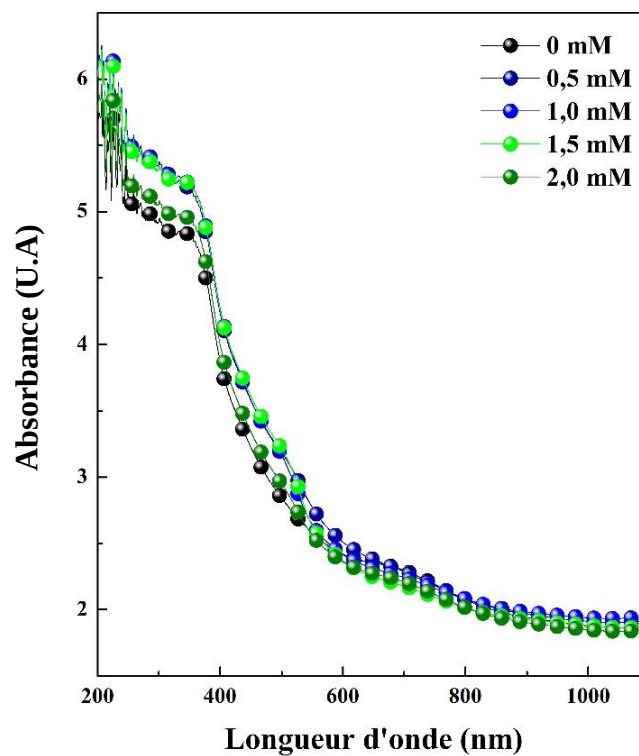


Figure V.18 : Spectres d'absorption des nanostructures de Cu₂O électrodéposées sur un substrat FTO à différentes concentrations en SDS.

Nous observons une forte absorbance pour tous les dépôts de Cu₂O dans l'intervalle où $\lambda < 500$ nm due à l'excitation et à la migration des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

➤ Détermination de la largeur de la bande interdite

À partir du spectre de la transmittance, nous pouvons calculer le coefficient d'absorption α du matériau en utilisant la relation de Bouguer-Lambert-Beer [4] :

$$I_t = I_0 e^{-\alpha d} \quad (V.5)$$

Où d est l'épaisseur de la couche. Si nous exprimons la transmittance T , en (%), le coefficient d'absorption sera donné par :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T(\%)} \right) \quad (\text{V. 6})$$

Il faut noter que ce calcul sous-entend que $(1-T)$ est l'absorption de la couche, alors qu'en fait une partie de la lumière incidente n'est ni absorbée, ni transmise mais elle est réfléchiée. Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du Cu₂O, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon le modèle proposé par Tauc. En balayant tout le domaine d'énergie en traçant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon ($h\nu$) et qu'en prolongeant la partie linéaire des courbes jusqu'à l'axe des abscisses, nous pouvons donc estimer la valeur de l'énergie de gap optique des différents échantillons comme le montre la figure V.19.

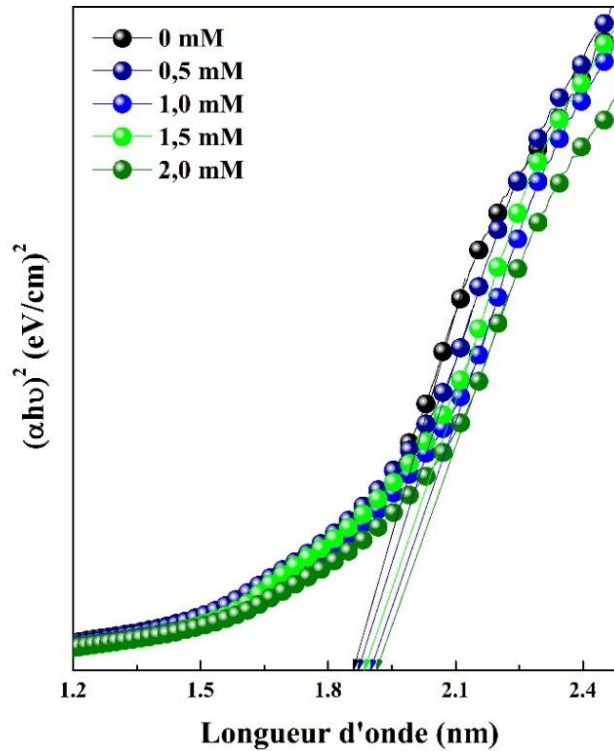


Figure V.19 : Tracé de modèle de Tauc des nanostructures de Cu₂O électrodéposées sur FTO à différentes concentrations du SDS.

Nous pouvons voir qu'il y a un décalage vers des valeurs supérieures à E_g (Cu₂O déposé sans SDS) avec l'augmentation de la concentration en SDS, c'est-à-dire une augmentation de l'énergie de gap optique jusqu'à 1,91 eV pour la concentration 2 mM. Mais les valeurs des énergies de gap restent toujours proche les unes des autres et dans la gamme de celles des couches de Cu₂O [20].

V.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord étudié l'effet de la concentration de l'agent complexant sur les différentes propriétés des nanostructures de Cu₂O de type n déposées pendant 15 min. Les nanostructures de Cu₂O ont été électrodéposées à partir d'un bain contenant de l'acétate de cuivre 0,02 M (pH = 4,98) à différentes concentrations de l'acide acétique (agent complexant). La diffraction des rayons X a révélé que toutes les nanostructures croissent préférentiellement suivant le plan (111) et que la couche de Cu₂O déposée avec 0,04 M d'acide acétique est plus cristalline que les autres nanostructures. La photo-réponse et la densité des porteurs de charge des nanostructures augmentent avec l'augmentation de la concentration en acide acétique et atteignent un maximum de 0,51 mA/cm² et $7,25 \times 10^{17}$ cm⁻³, respectivement. L'ajout de la concentration à différentes concentrations, a une grande influence sur les propriétés morphologiques où nous avons enregistré différentes structures pour toutes les nanostructures accompagnées par une variation de l'énergie de gap optique comprise entre 1,97 et 1,8 eV déterminées à partir de l'analyse de la transmittance.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons étudié l'effet des additifs, où nous avons changé la concentration de l'additif (SDS : Sodium Dodécyl Sulfate) dans les différents bains de dépositions. Nous avons trouvé tout d'abord que les nanostructures déposées avec une faible concentration en SDS présentent une conduction de type-n, et au fur et à mesure que la concentration augmente, les nanostructures de Cu₂O reviennent à leur état naturel de conduction de type-p. Les différentes caractérisations que nous avons effectuées nous ont révélé que la concentration en SDS influence considérablement toutes les propriétés des nanostructures de Cu₂O, ces résultats sont résumés comme suit :

- Augmentation de l'épaisseur des nanostructures,
- Diminution de la densité des porteurs de charge pour les nanostructures de type-n, et une augmentation pour les nanostructures de type-p,
- Augmentation de la taille moyenne des cristallites,
- Augmentation de la taille des grains avec un changement considérable de la morphologie,
- Diminution de l'énergie du gap,

En conclusion, nous avons pu démontrer que le changement de la concentration de l'agent complexant ou de l'additif (SDS) a un effet prépondérant sur les propriétés des nanostructures de Cu₂O.

Références bibliographiques

- [1] A. Paracchino, J.C. Brauer, J.E. Moser, E. Thimsen, M. Graetzel, *J. Phys. Chem. C.* 116 (2012) 7341–7350.
- [2] T. Shinagawa, Y. Ida, K. Mizuno, S. Watase, M. Watanabe, M. Inaba, A. Tasaka, M. Izaki, *Cryst. Growth Des.* 13 (2013) 52–58.
- [3] S. Laidoudi, *Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1 (Algérie)*, (2016).
- [4] I.Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Beniaiche, A. Azizi, *J. Electron. Mater.* 47 (2018) 2000–2008.
- [5] S. Laidoudi, A. Y. Bioud, A. Azizi, G. Schmerber, J. Bartringer, S. Barre, and A. Dinia, *Semicond. Sci. Technol.* 28(11) (2013) 115005.
- [6] H. Lahmar, A. Azizi, G. Schmerber, and A. Dinia, *RSC Adv*, 6(73) (2016) 68663–68674.
- [7] Y. Yang, J. Han, X. Ning, W. Cao, W. Xu, L. Guo, *ACS Appl. Mater interfaces*, 6(24) (2014) 22534–22543.
- [8] I. Mukherjee, S. Chatterjee, N.A. Kulkarni, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 1077–1082.
- [9] W.L. Yu, Y.Z. Lin, X.W. Zhu, Z.G. Hu, M.J. Han, S.S. Cai, L.L. Chen, H.H. Shao, *J. Appl. Phys.* 117(4) (2015) 045701.
- [10] B.K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, B. Kramm, P.J. Klar, T. Sander, C. Reindl, C. Heiliger, M. Heinemann, C. Müller, C. Ronning, *Semicond. Semimetals*. 88 (2013) 201–226.
- [11] H. Lahmar, F. Setifi, A. Azizi, G. Schmerber, A. Dinia, *J. Alloys Compd.* 718 (2017) 36–45.
- [12] G. Li, Y. Huang, Q. Fan, M. Zhang, Q. Lan, X. Fan, Z. Zhou, C. Zhang, *Ionics (Kiel)*. 22 (2016) 2213–2223.
- [13] N. binti Mohamad Arifin, F. Mohamad, C. Hui Ling, N. binti Zinal, A.S. binti Mohd Hanif, N.H. Muhd Nor, M. Izaki, *Mater. Sci. Forum.* 890 (2017) 303–307.
- [14] J. Xie, C. Guoab, C. M. Li, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 15 (2013) 15905.
- [15] S. Bijani, L. Martínez, M. Gabás, E.A. Dalchiele, J.R. Ramos-Barrado, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 19482–19487.
- [16] Y. Yang, J. Han, X. Ning, J. Su, J. Shi, W. Cao, W. Xu, *ACS Appl. Mater interfaces*, 6(24) (2014) 22534–22543.
- [17] W. Septina, S. Ikeda, M.A. Khan, T. Hirai, T. Harada, M. Matsumura, L.M. Peter, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 4882–4888.
- [18] Y. Ying, H. Juan, N. Xiaohui, T. Hongsheng, *Solar Hydrogen and Nanotechnology X*.

International Society for Optics and Photonics, 9560 (2015) 95600W.

[19] W. Wang, D. Wu, Q. Zhang, L. Wang, M. Tao, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 12–15.

[20] I.Y. Bouderbala, *Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1 (Algérie), (2019).*

VI. CHAPITRE VI : APPLICATION A L'HOMO-JONCTION A BASE DES NANOSTRUCTURES DE Cu₂O

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une modeste application, c'est-à-dire que nous avons fabriqué des différentes homo-jonctions à partir des résultats précédents. Vu que nous avons trouvé différentes conditions pour l'élaboration des nanostructures de Cu₂O avec différentes conduction (type-n et type-p), nous avons donc décidé de fabriquer 4 homo-jonctions à partir de ces nanostructures.

VI.1 Élaboration des différentes homo-jonctions p-Cu₂O/n-Cu₂O

Avant de commencer l'élaboration de ces homo-jonctions, nous tenons à noter que les conditions d'élaboration n'ont pas été changées. Nous avons tout d'abord déposée 300 nm d'épaisseur des nanostructures de n-Cu₂O, suivi par la déposition de 500 nm d'épaisseur des nanostructures de p-Cu₂O que nous avons obtenu, en utilisant bien sûr les meilleures conditions. Nous tenons à mentionner que les homo-jonctions élaborées seront mentionnées comme suit :

- p_{Lactique}-Cu₂O/n_{Lactique}-Cu₂O/FTO ≡ **PN1**
- p_{Lactique}-Cu₂O/n_{Acétique}-Cu₂O/FTO ≡ **PN2**
- p_{SDS}-Cu₂O/n_{Lactique}-Cu₂O/FTO ≡ **PN3**
- p_{SDS}-Cu₂O/n_{Acétique}-Cu₂O/FTO ≡ **PN4**

Avec :

- n_{Lactique}-Cu₂O : est le Cu₂O de type-n obtenu avec l'acide lactique (Chapitre III)
- p_{Lactique}-Cu₂O : est le Cu₂O de type-p obtenu avec l'acide lactique (Chapitre IV)
- n_{Acétique}-Cu₂O : est le Cu₂O de type-n obtenu avec l'acide acétique (Chapitre V)
- p_{SDS}-Cu₂O : est le Cu₂O de type-p obtenu avec l'ajout de l' SDS (Chapitre V)

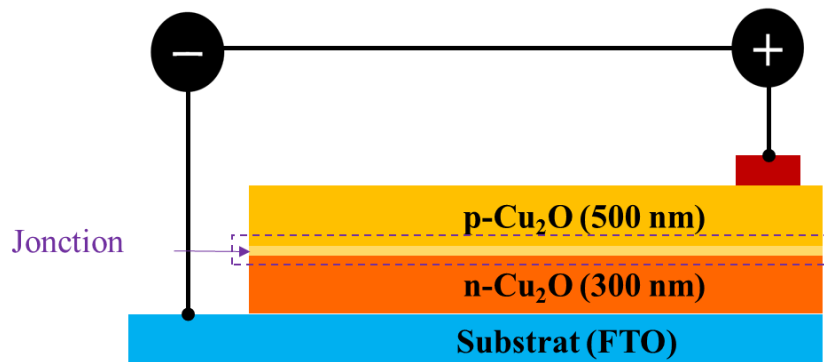


Figure VI.1 : Représentation schématique des homo-jonctions p-Cu₂O/n-Cu₂O.

L'épaisseur des nanostructures déposées a été contrôlée lors de l'électrodéposition en utilisant la méthode de chronocoulométrie, qui présente la variation de la quantité de charge déposée (Q) en fonction du temps. À partir des valeurs de la quantité de charge, nous pouvons remonter à l'épaisseur de la couche en utilisant la loi de Faraday (Eq.IV.4).

VI.2 Caractérisations des homo-jonctions

VI.2.1 Caractérisation structurale

A l'aide d'un diffractomètre Philips XPERT-PRO (40 mA, 45 kV) ayant un rayonnement CuK α_1 ($\lambda = 0,15406$ nm) en géométrie de Bragg-Brentano (2 θ), nous avons pu étudier tout d'abord les propriétés structurales des différentes homo-jonctions. La figure VI.2 présente les diffractogrammes des différentes homo-jonctions. Les pics marqués par des étoiles correspondent aux pics de diffraction du substrat FTO.

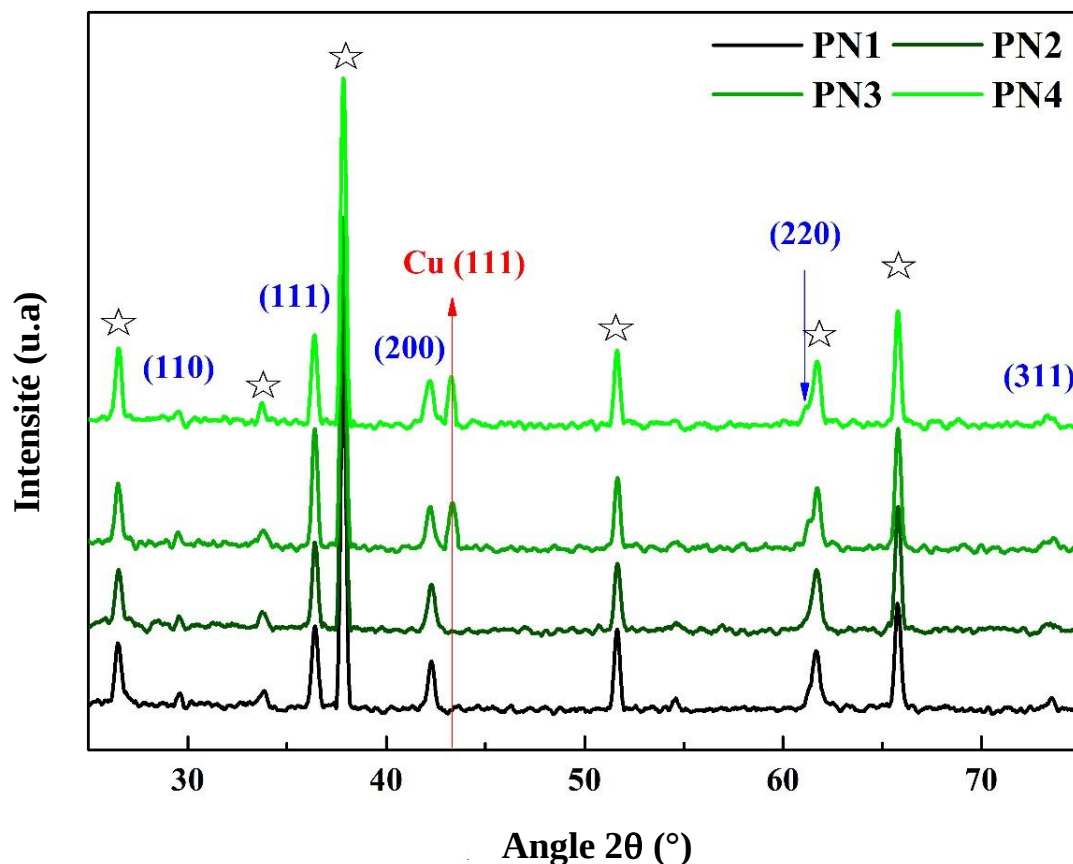


Figure VI.2 : Diffractogrammes des homo-jonctions PN1, PN2, PN3 et PN4.

Tous les diffractogrammes enregistrés montrent la présence de plusieurs pics de diffractions. Les diffractogrammes des homo-jonctions de Cu₂O déposées avec le pSDS-Cu₂O (PN3 et PN4) révèlent la présence de deux phases différentes, la première phase correspond au

Cu₂O indexés à partir de la fiche JCPDS N °. 00–005–0667, et la seconde correspond à celle du cuivre métallique selon la fiche JCPDS N °. 00–004–0836.

Nous remarquons que les diffractogrammes des homo-jonctions PN1 et PN2 (déposées avec p_{Lactique}-Cu₂O) présentent des pics de diffractions correspondant à la phase de la structure cubique du Cu₂O selon la fiche JCPDS N° : 00–005–0667. Ces deux homo-jonctions sont pures, et aucun autre pic correspondant au Cu ou CuO n'a été observé.

Dans la suite de ce chapitre, nous ne nous intéresserons qu'aux deux homo-jonctions PN1 et PN2, qui présentent une phase pure de Cu₂O.

VI.2.2 Caractérisation électrique

Afin d'étudier la caractéristique densité de courant-tension (I-V) des homo-jonctions à base de Cu₂O obtenues à différentes conditions, le cuivre métallique a été déposé par évaporation sous vide sur la couche de p-Cu₂O qui sera utilisée comme une électrode supérieure alors que le FTO sera utilisé comme une électrode inférieure pour toutes les deux homo-jonctions présentant une phase pure (PN1 et PN2).

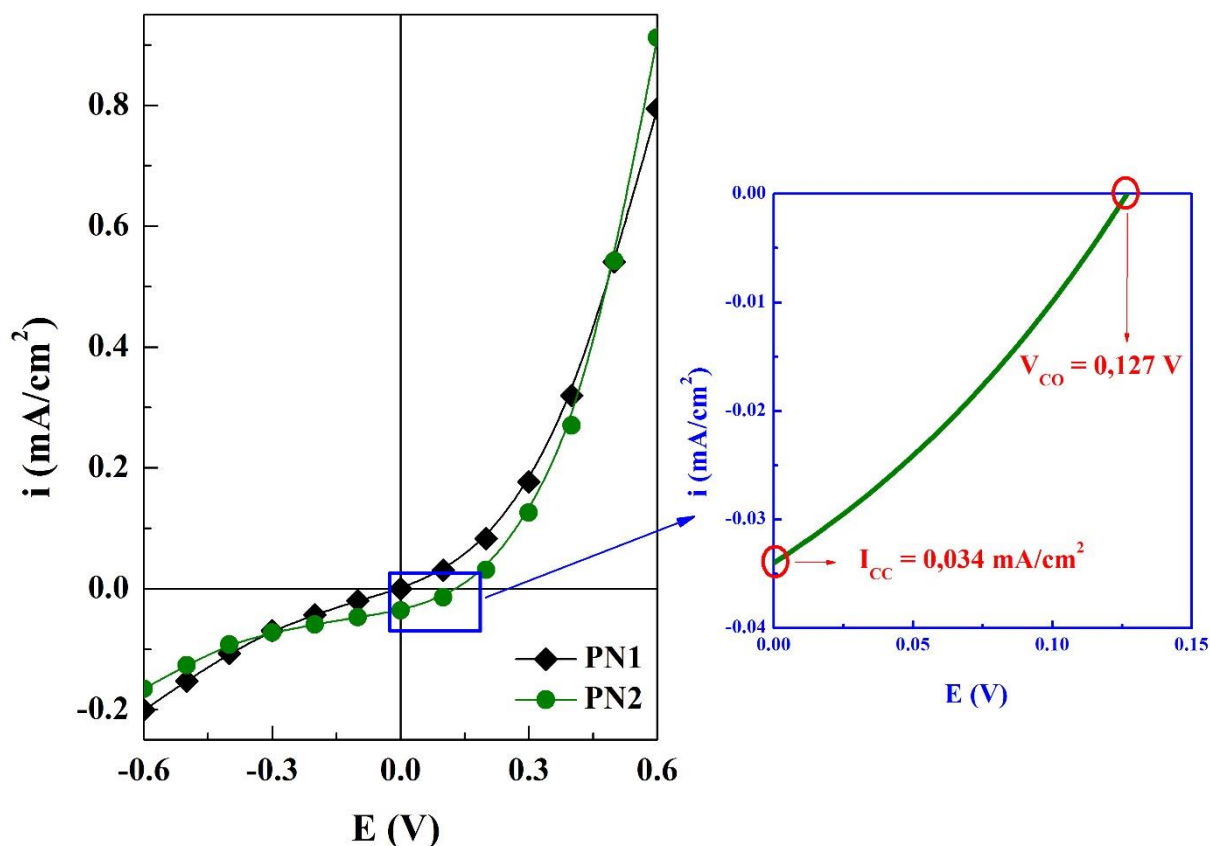


Figure VI.3 : Courbes I-V des homo-jonctions PN1 et PN2 de Cu₂O sous un éclairage.

Les caractéristiques I-V des homo-jonctions ont été mesurées à l'aide d'un simulateur solaire fabriqué au sein de notre laboratoire (LCIMN) par utilisation d'une source lumineuse standard AM 1,5G (100 mW/cm^2) relié à un AutoLab (AUT50135) piloté par ordinateur qui permettra l'acquisition des données. Les courbes enregistrées sont représentées dans la figure VI.3. Un comportement rectificateur a été observé pour ces deux homo-jonctions, ce qui indique la réussite d'élaboration des homo-jonctions à base de Cu_2O par voie électrochimique par l'utilisation de deux bains de déposition différents.

Il est important de noter que l'homo-jonction PN1 présente un comportement rectificateur, mais sans aucun rendement de conversion électrique. L'absence du rendement pour cette homo-jonction est due probablement aux pertes de la lumière causée par le potentiel de diffusion qui est très faible.

Concernant l'homo-jonctions PN2, nous remarquons un comportement rectificateur avec un rendement de conversion très faible qui est égal à 0,133 %. Cette homo-jonction présente les meilleures performances photovoltaïques dans notre travail jusqu'à présent, et les paramètres électriques correspondants sont énumérés dans le tableau VI.1. L'explication la plus plausible que nous pouvons apporter pour cette homo-jonction d'avoir donné un rendement de conversion est que ; l'orientation cristalline suivant le plan (200) et la forme des grains de Cu_2O de la surface de l'homo-jonction ont un impact sur la croissance cristalline, la structure de la bande d'énergie ainsi qu'à l'absorption de la lumière par les nanostructures de Cu_2O . Les plans cristallins de Cu_2O présentent tous une structure cubique avec différentes orientations préférentielles ce qui va augmenter les défauts à l'interface et par conséquent diminuer le transfert de charge. En plus de tout ça, le potentiel de diffusion étant faible, l'efficacité de séparation des charges sera faible.

Les différents paramètres caractérisant la jonction PN2, extraits de la courbe de la figure VI.3 sont les suivants [1, 2] :

- La densité du courant de court-circuit (I_{CC} en mA/cm^2) : C'est le point d'intersection de la courbe I (V) avec l'axe des ordonnées. Elle correspond au photo-courant lorsque la diode est court-circuitée.
- La tension en circuit ouvert (V_{CO} en V) : C'est le point d'intersection de la courbe I (V) avec l'axe des abscisses. Elle correspond à la tension de polarisation de la jonction pour laquelle le photo-courant (allant de n vers p) compense le courant thermiquement activé (allant de p vers n).

- V_{pmax} , I_{pmax} : C'est le point de fonctionnement pour lequel la puissance délivrée par la cellule est maximal.
- Le facteur de forme (FF) : C'est le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance maximale de la cellule. Il est défini par :

$$FF = \frac{I_{pmax} V_{pmax}}{I_{cc} V_{co}} \quad (VI. 1)$$

- Le rendement de la cellule (η , en %) : C'est le rapport entre la puissance électrique maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente (P_{lum}) :

$$\eta = \frac{I_{pmax} V_{pmax}}{P_{lum}} = \frac{I_{cc} V_{oc} FF}{P_{lum}} \quad (VI. 2)$$

Tableau VI-1 : Propriétés photovoltaïques de l'homo-jonctions PN2.

Homo-jonction	PN2
I_{cc}	0,034 mA/cm ²
V_{co}	0,127 V
FF	0,308
PCE	0,133 %

VI.3 Conclusion

Dans ce chapitre, des homo-jonctions à base de Cu₂O ont été synthétisées électrochimiquement en mode potentiostatique dans des conditions optimales.

Généralement, une bonne conductivité d'une couche nécessite une bonne cristallinité. Les caractéristiques de la densité de courant courant-tension (I-V) des homo-jonctions présentent un comportement de redressement bien défini pour l'homo-jonctions PN1. Mais seulement l'homo-jonction PN2 présentait un rendement de conversion photovoltaïque qui était égal à 0,133 %.

Par conséquent, cette étude propose une stratégie simple et peu coûteuse pour améliorer les propriétés des nanostructures de Cu₂O, ce qui représente un bon point de départ pour le développement des homo-jonctions à base de Cu₂O.

Références bibliographiques

- [1] I.Y. Bouderbala, *Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1 (Algérie), 2019.*
- [2] A. Duchatelet, *Thèse de Doctorat, Université Lille 1 (France), 2012.*

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation des nanostructures à base de Cu_2O obtenues par voie électrochimique. L'objectif était de trouver des conditions optimales pour réaliser des nanostructures de Cu_2O ayant une conductivité de type-p et de type-n. Au début, nous nous sommes intéressés à l'optimisation des propriétés physico-chimiques des nanostructures de n- Cu_2O élaborées par voie électrochimique en utilisant un bain lactate avec des pH faibles. Ensuite, nous avons augmenté la valeur du pH des bains de déposition en gardant toujours le bain lactate. Finalement, nous avons effectué une étude dédiée entièrement au contrôle de la conductivité des nanostructures en jouant sur le pH du bain de déposition et sur la concentration de l'additif SDS (Sodium Dodécyl Sulfate). Plusieurs techniques d'analyses ont été utilisées pour la caractérisation des divers échantillons. Les nanostructures de Cu_2O optimisées ont été destinées à la conception de différentes homo-jonctions pour une architecture des cellules solaires photovoltaïques en nanostructures.

Les différentes propriétés de toutes les nanostructures à base de Cu_2O ont été étudiées et les résultats obtenus sont représentés comme suit :

Commençant tout d'abord avec les nanostructures de Cu_2O ayant une conduction de type-n obtenue à partir d'un bain lactate déposées sur un substrat FTO présentées dans le chapitre III. Nous avons étudié l'effet du pH de déposition pour voir son influence sur la conductivité des nanostructures de Cu_2O . Nous avons trouvé que les nanostructures obtenues à des pH inférieurs à 8,5 présentent une conduction de type-n, alors que les nanostructures déposées à un pH supérieurs à 8 présentent une conduction de type-p. Ensuite nous avons étudié l'effet de la concentration du précurseur de cuivre sur les propriétés des nanostructures ayant une conduction de type-n. nous avons trouvé que les nanostructures déposées avec une concentration élevée ont suivi une nucléation instantanée. Les résultats indiquent clairement que l'augmentation de la concentration de déposition de ces nanostructures affecte considérablement les propriétés structurales, morphologiques, optiques et électriques. Nous avons montré par la suite que l'augmentation de la température de déposition et le changement de la nature du précurseur de cuivre ont détérioré les différentes propriétés des nanostructures de Cu_2O .

Pour les nanostructures de Cu_2O déposées à partir d'un bain lactate à des pH supérieurs à 8 présentées dans le chapitre IV, nous avons pour ces dépôts-là choisi la concentration ayant donnée les meilleurs résultats, puis nous avons étudié l'effet de potentiel de déposition. Nous avons enregistré une influence considérable du potentiel de déposition sur les propriétés des nanostructures. Ensuite, et après avoir déterminé le meilleur potentiel de déposition, nous avons changé le précurseur de cuivre utilisé, et nous avons que le nitrate de cuivre donne de meilleur résultat que le sulfate de cuivre ou l'acétate de cuivre.

Après avoir étudié différents paramètres de déposition sur les propriétés des nanostructures de Cu_2O déposées à partir d'un bain lactate, nous avons décidé de déposer des nanostructures de Cu_2O en utilisant un bain acétate comme présenté dans le chapitre V. Nous avons tout d'abord étudié l'effet de la concentration de l'agent complexant (acide acétique), et nous avons trouvé que pour une concentration bien spécifique, les nanostructures ont de bonnes performances. Ensuite, nous avons fait une étude de la concentration en SDS, et nous avons pu obtenir des nanostructures de Cu_2O ayant une conduction de type-p à partir d'un bain acide dont le pH = 4,98.

Après avoir trouvé ces différents résultats, nous avons réalisé une modeste application, nous avons fabriqué des homo-jonctions p- Cu_2O /n- Cu_2O /FTO. Nous avons trouvé que les homo-jonctions déposées avec $\text{p}_{\text{SDS}}\text{-Cu}_2\text{O}$ présentent deux phases différentes, celle de l'oxyde de cuivre et celle du cuivre métallique. Mais les homo-jonctions déposées $\text{p}_{\text{Lactique}}\text{-Cu}_2\text{O}$ présentent une phase pure de Cu_2O avec un comportement rectificateur électrique. Mais seule l'homo-jonction $\text{p}_{\text{Lactique}}\text{-Cu}_2\text{O}/\text{n}_{\text{Acétique}}\text{-Cu}_2\text{O}/\text{FTO}$ nous a donné un rendement de conversion électrique qui égale à 0,133 %.

L'ensemble des résultats obtenus constitue une contribution intéressante à l'optimisation des nanostructures de Cu_2O , et pouvant être utilisées dans la fabrication d'une meilleure homo-jonction, ou d'être utilisées pour l'amélioration des performances électriques des hétérojonctions ou d'autres application telle que la photo-catalyse.

Productions scientifiques

➤ Publications dans des revues internationales

- ❖ I. Y. Bouderbala, **A. Herbadji**, L. Mentar, A. Beniaiche, and A. Azizi, “Optical Properties of Cu₂O Electrodeposited on FTO Substrates: Effects of Cl Concentration,” J. Electron. Mater, vol. 47, no. 3, 2000–2008, 2018.
- ❖ I. Y. Bouderbala, **A. Herbadji**, L. Mentar, and A. Azizi, “Optical, structural, and photoelectrochemical properties of nanostructured Cl-doped Cu₂O via electrochemical deposition,” Solid State Sci, vol. 83, 161–170, 2018.
- ❖ **A. Herbadji**, I. Y. Bouderbala, L. Mentar, M. R. Khelladi, and A. Azizi, “The Concentration Effect of Complexing Agent on the Morphology and Optoelectronic Properties of Electrochemically Deposited n-type Cu₂O Thin Films,” J. Electron. Mater, vol. 48, no. 8, 4830–4839, 2019.
- ❖ **A. Herbadji**, I. Y. Bouderbala, L. Mentar, and A. Azizi, “Effect of Copper Sulfate Concentration on the Electrochemical Nucleation Process, Growth and Properties of n-Type Cu₂O Thin Films,” Russ. J. Electrochem., vol. 55, no. 12, 1336–1349, 2019.

➤ Communications nationales

- “Characterization of nanocrystalline cuprous oxide semiconductors electrodeposited on FTO substrate” ; **1^{ère} Ecole d’Automne sur les Matériaux Emergents (EAME)**, Sétif, le 27–28 Novembre (2017).
- “Optical and photo-electrochemical characterization of nanostructures deposited on FTO substrate” ; **Séminaire National sur le Laser Solaire et Matériaux**, El-Oued, le 5–6 Février (2018).
- “Electrochemical deposition of inorganic semiconductor: Copper precursor effect” ; **9^{ème} congrès national de la Société Algérienne de Chimie**, Alger, le 8–10 Mai (2018).

➤ Communications internationales

- “Electrochemical deposition of Cu₂O thin films for solar cell application”; **International Conference on Advances in Science (ICAS)**, Istanbul, **Turquie** le 13–15 Septembre (2017).
- “Nanostructured cuprous oxide n-type semiconductors by electrochemical deposition for photovoltaic application”; **The 3rd African Conference on Research in Chemistry Education (ACRICE)**, Sétif, **Algérie** le 8–11 Octobre (2017).

- “Acidic bath deposition effect on properties of cuprous oxide nanostructures for optoelectronic application”; **International Symposium on Materials Chemistry**, Boumerdes, **Algérie** le 19–21 Mars (2018).
- “Electrodeposition of semiconductors for optoelectronic devices: Results on Cu₂O thin films”; **International Conference on Materials Science (ICMS)**, Sétif, **Algérie** le 12–14 Septembre (2018).
- “Nucleation and growth mechanism of Cu₂O-n thin films onto FTO electrode using the electrochemical deposition process”; **The 1st International Conference on Electrochemical Science and Technology (ICEST)**, Sétif, **Algérie** le 27–28 Novembre (2018).

Résumé

Il est bien admis que le développement de nouveaux matériaux photovoltaïques à rendements de conversion élevé, à coûts peu onéreux et non toxiques utilisant des procédés économes en énergie est indispensable. Notre choix a été porté sur l'oxyde de cuivre (Cu_2O) qui est un matériau prometteur dans le domaine photovoltaïque possédant des propriétés physico-chimiques très intéressantes. L'objectif principal de ce travail de thèse est d'élaborer des couches minces de Cu_2O avec différentes conditions d'élaboration pour en les utiliser ensuite dans les homo-jonctions. Les différentes couches minces ont été élaborées avec différents bains (lactate, acétate) en utilisant différents précurseurs de cuivre (CuSO_4 , CuAc , CuNO_3), avec différents pH, potentiel de déposition, températures, additifs (SDS). Quatre homo-jonctions à base de Cu_2O ont été élaborées électro-chimiquement par une déposition consécutive de n- Cu_2O suivie par p- Cu_2O sur un substrat transparent conducteur, ces homo-jonctions ont été analysées par diverses techniques de caractérisations structurales et électriques. Les meilleures performances sont attribuées à l'homo-jonction PN2 présentant un rendement de conversion de 0,033 %. Ces résultats représentent un bon point de départ pour le développement de cellules solaires à faible coût.

Mots clés : Couche minces, Electrodeposition, Homo-jonction, Cu_2O ,

Abstract

It is well recognized that the development of new photovoltaic materials with high conversion efficiencies, inexpensive and non-toxic costs using energy efficient processes is essential. Our choice was focused on cuprous oxide (Cu_2O) which is a promising material in the photovoltaic field with very interesting physicochemical properties. The main objective of this thesis work is to elaborate Cu_2O thin films with different conditions for the fabrication of homojunction. Thin films were deposited by using different bath (lactat, acetate), different copper precursor (CuSO_4 , CuAc , CuNO_3), with different pH, deposition potential, temperature, additive (SDS). Four homo-junctions based on Cu_2O were electrodeposited consecutively starting by n- Cu_2O , and followed by p- Cu_2O on a transparent conductive substrate, these homo-junctions were analyzed by structural and electrical characterization. The best performance was attributed to homo-junction PN2 with a conversion efficiency of 0.033%, These results represent a good starting point for the development of low cost solar cells devices.

Key words: Thin films, Electrodeposition, Homojunction, Cu_2O

ملخص

يشكل تركيب وتطوير أنظمة الميكرو والنانو تحديًا كبيرًا على المستوى الصناعي، حيث أنه يوجد تنافس كبير من أجل تصغير هذه الأنظمة. ومن المعروف أيضًا أن تطوير مواد كهروضوئية جديدة ذات مردود عالي، بتكاليف رخيصة ومواد غير سامة باستخدام عمليات تموضع اقتصادية أمر ضروري. ارتكز خيارنا على أكسيد النحاس (Cu_2O) الذي يعد مادة واعدة في المجال الكهروضوئي حيث أنه يمتلك خصائص فيزيوكيميائية مثيرة. الهدف الرئيسي من هذه الرسالة هو تصنيع طبقات نافذة من نوع Cu_2O عن طريق ضبط عوامل التموضع الكهروكيميائي والحصول على عوامل مثالية لتصنيع خلايا شمسية. تم صنع 4 وصلات متجانسة كهروكيميائية بواسطة ترسب ل-n- Cu_2O متبوعا ب-p- Cu_2O ، تم تحليل هذه الوصلات بواسطة تقنيات بنيوية وكهربائية مختلفة. أفضل كفاءة حصلنا عليها هي PN2 مع مردود وصل إلى 0.033 %. النتائج المتحصل عليها في هذه الرسالة تمثل نقطة انطلاق جيدة لتطوير الخلايا الشمسية منخفضة التكلفة.

الكلمات المفتاحية: الطبقات الرقيقة، التموضع الكهروكيميائي، وصلات متجانسة، Cu_2O

