



UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES TECHNOLOGIE SANTE (547)

# THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : CHIMIE

Spécialité : Electrochimie

Présentée et soutenue publiquement par

## **Manel BENAISSA**

Le 9 décembre 2016

## ÉLABORATION D'OXYDES DOPÉS DE TYPE DMS

## PAR ÉLECTRODÉPOSITION SOUS CHAMP MAGNÉTIQUE

Thèse dirigée par Jean-Paul CHOPART

### JURY



« Dans la vie on ne regrette que ce qu'on n'a pas fait » (Jean Cocteau)

à mes Parents

# Remerciements

Le travail de synthèse que nécessite la rédaction d'une thèse est difficile, mais à présent que je me retrouve face à mes remerciements, et je me sens toute aussi impuissante.

Je remercie les membres du jury M. Jean-François Pierson, Professeur à l'institut Jean Lamour Mines (Nancy), et M. Kacem ZELLAMA, Professeur à l'Université de Picardie Jules Verne (Amiens), d'avoir accepté la charge de rapporteur.

Je voudrais tout d'abord remercier vivement mes directeurs de thèse, Jean Paul CHO-PART, Professeur à l'Université de Reims Champagne-Ardenne et directeur du laboratoire LISM et Anne-Lise DALTIN Maître de conférence à l'Université de Reims Champagne-Ardenne, pour leur grande disponibilité, pour toute leur aide, leur savoir, leurs encouragements, leurs multiples conseils et pour toutes les heures consacrées à diriger cette recherche. Je vous remercie pour la confiance que vous m'avez accordée en m'acceptant comme la candidate pour la réalisation de ce travail de thèse.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers les fonds FEDER, la région Champagne-Ardenne pour le financement de cette thèse.

Je remercie l'école doctorale et en particulier Nathalie LE BARCH, Estelle ODINOT et Perrine RAFFLIN pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Un grand merci à Ivan SKORVANEK et Jozef KOVAC (SLOVAQUIE), Jean-François PIERSON (Nancy), pour leur collaboration à ce travail.

J'adresse également mes remerciements à tous les membres du laboratoire LISM (Martine NOEL, Sébastien RONDOT, Rezak AYAD, Hicham BENHAYOUNE, Jacques DOUGLADE, Omar JBARA, Frédéric BOHR, Abdelilah BENMAROUANE, Jean-Marc PATAT), où ce travail de thèse a été développé, pour l'accueil au sein de ce laboratoire et pour l'ambiance de travail agréable qui a régné tout au long de mes années de thèse (salle conviviale et salle de manip).

Je tiens à exprimer mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont aidée dans la réalisation des études expérimentales présentées dans ce travail de thèse, Patrick BAUDART technicien du LISM pour son aide dans la préparation des échantillons, à Mickael GILLIOT

maître de conférence à l'URCA pour avoir passé mes TRÈS nombreux échantillons en AFM et éllipsométrie.

Je tiens à remercier également Samuel CREQUY, pour son aide avec la diffraction des Rayons X et le microscope électronique à balayage, pour ses conseils sur la rédaction en Latex.

Pour mes premiers pas dans l'enseignement à l'IUT et à l'URCA, je remercie Aomar HADJADJ et Ahmed TARA. Je remercie également Aomar HADJADJ pour son aide dans les mesures optiques, ses relectures et son soutien.

Merci aux VIP du LISM à toi Céline ROUSSE, à toi "BiBi" Patrick FRICOTEAUX, à toi "Sam" Samuel CREQUY, à toi Valérie MANCIER pour votre amitié, votre disponibilité, et surtout votre soutien pendant les derniers mois de ma thèse.

Je remercie également tous les doctorants que j'ai rencontrés pendant cette période au sein du laboratoire, LISM, GRESPI et GSMA (Agnieszka, Dany, Marcela, Thomas, Georges.C, Nyman, Carmen, Clarisse, Georges.H, Abhina). Merci pour tous les moments qu'on a partagés ensemble à l'intérieur et à l'extérieur du monde des laboratoires (les courses du jeudi, les semi-marathons, les pauses café, les surprises et plein d'autres belles choses) que je garderai toujours dans mon cœur. Maintenant vous êtes devenus des amis.

Mes remerciements s'adressent enfin à mes amis de près comme de loin, qui ont toujours été présents pour moi dans les bons comme dans les plus douloureux moments (Mohand B, Amokrane B, Patricia A, Malek N, Zineb M, Yacine M).

J'adresse mes sincères remerciements à Mme Brigitte MUTEL, Professeur à l'Université de Lille et responsable du Master TREV'MAT pour m'avoir soutenue professionnellement et humainement et pour son intérêt et sa bienveillance envers mon avenir professionnel. Tout comme mes tuteurs de stage à l'ENSAM de Lille et chez NEXANS, Mr Denis NEJJAR et Mr Rodrigue SUMERA, pour leurs conseils qui m'ont aidée à progresser dans mon parcours professionnel dans le domaine de la recherche.

On finit toujours par le meilleur ... alors merci à mes chers parents, à mes sœurs (Amira et Sofia). Je n'aurais rien fait de tout cela sans votre amour, vos encouragements, votre aide et votre soutien.

# Résumé

Nos travaux concernent la synthèse et la caractérisation d'oxydes dopés par la méthode d'électrodéposition sous champ magnétique. L'enjeu d'une telle recherche est double puisqu'il associe une étude de synthèses électrochimiques et l'obtention de matériaux associant des propriétés semi-conductrices et magnétiques. Les oxydes étudiés sont l'oxyde de cuivre (I) dopé par le manganèse ou par le cobalt, et l'oxyde de zinc dopé par le cuivre.

Notre objectif est l'élaboration sous champ magnétique d'oxydes de type DMS (semiconducteurs magnétiques dilués), et leurs caractérisations physiques et chimiques. En effet, l'addition du dopage et celui du champ magnétique appliqué pendant l'électrodéposition génèrent des effets sur les matériaux électrodéposés. Nous avons ainsi mis en évidence des modifications au niveau de la morphologie, de la texture, de la composition, et des propriétés optiques ou magnétiques des matériaux obtenus.

Mots clés : Magnétoélectrodéposition, champ magnétique, oxydes dopés, semiconducteurs magnétiques dilués, oxyde de cuivre, oxyde de zinc.

# Abstract

Our work focuses on the synthesis and characterization of doped oxides by electrodeposition method under magnetic field superimposition. The goal of this research presents two challenges, because it combines a study of electrochemical synthesis and obtaining materials with optical and magnetic properties. The materials which have been studied are manganese or cobalt doped copper (I) oxide on the one hand, and the copper doped zinc oxide in the other hand.

Our goal is the elaboration of diluted magnetic oxides, and the study of their physical and chemical characterizations. Indeed, the effects of doping and of the magnetic field applied during the electrodeposition can provide interesting changes in morphology, texture, composition and optical and magnetic properties of the obtained materials.

Keywords : Magnetoelectrodeposition, magnetic field, doped oxides, diluted magnetic semiconductors, copper oxide, zinc oxide.

# Sommaire

sum		III
ostra	t	IV
ste d	es figures	VIII
ste d	es tableaux	XVII
otatio	ns	XIX
trodu	ction générale	1
SYN	THÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	3
1.1 1.2 1.3	Les Semi-conducteurs Magnetiques Diffues (DMS)	$3 \\ 3 \\ 5 \\ 7 \\ 10 \\ 11 \\ 13 \\ 14 \\ 15 \\ 17 \\ 20$
<b>Oxy</b> 2.1 2.2 2.3	de de Zinc : ZnO électrodéposé    Introduction    Méthode expérimentale et mise en place des paramètres d'électrodéposition    2.2.1  Procédé d'électrodéposition    2.2.2  Choix d'un bain électrolytique    2.2.3  Influence de la durée de dépôt    2.2.4  Le mode pulsé    2.2.5  Conclusion    Cristallites d'oxyde de zinc ZnO    2.3.1  Influence du champ magnétique B	<b>23</b> 23 26 26 29 34 37 40 41 41
	esumé ostrac ostrac oste de otatio crodu 1.1 1.2 1.3 <b>Oxyc</b> 2.1 2.2 2.3	sstract    ste des figures    ste des tableaux    stations    croduction générale    SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE    1.1 Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)    1.1.1 Les semi-conducteurs    1.1.2 Le dopage des semi-conducteurs    1.1.3 Les propriétés magnétiques des semi-conducteurs magnétiques    1.2 Les méthodes d'élaboration des (DMS)s    1.2.1 Méthodes chimiques de dépôt    1.2.2 Méthodes chimiques de dépôt    1.3 La magnéto-électrodéposition    1.3.1 Forces magnéto-induites (MHD)    1.3.2 Effets convectifs en solution    1.3.3 Effets sur les dépôts    2.1 Introduction    2.2 Méthode expérimentale et mise en place des paramètres d'électrodéposition    2.2.1 Procédé d'électrodéposition    2.2.2 Choix d'un bain électrolytique    2.2.3 Influence de la durée de dépôt    2.2.4 Le mode pulsé    2.2.5 Conclusion    2.3.1 Influence du champ magnétique B    2.3.2 Influence du champ magnétique B    2.3.1 Influence du champ magnétique B

		2.3.3 Effets croisés de l'application d'un champ magnétique B et de l'addition	17
			47
	9.4	2.3.4 Conclusion	00 E 1
	Z.4	Phill continu d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc	51
		2.4.1 Influence du champ magnetique B	51
		2.4.2 Influence du dopage au cuivre	58
		2.4.3 Effets croisés du champ magnétique et du dopage au cuivre	63
	2.5	2.4.4 Conclusion	70
		droxychlorure de zinc	71
		2.5.1 Éléments de la théorie du magnétisme	71
		2.5.2 Effet du dopage au cuivre	73
		2.5.3 Effet croisé du champ magnétique appliqué B et du dopage au cuivre	81
	2.6	Conclusion	83
3	Оху	vde de Cuivre : $Cu_2O$ électrodéposé	84
	3.1	Introduction	84
	3.2	Méthode expérimentale et mise en place des paramètres d'électrodéposition.	86
		3.2.1 Bain électrolytique et conditions d'électrolyse	88
		3.2.2 Influence du potentiel appliqué	94
		3.2.3 Influence de la température de l'électrolyte	99
		3.2.4 Influence de la durée de dépôt	100
		3.2.5 Conclusion	103
	3.3	$Cu_2O$ électrodéposé : cristallites	104
		3.3.1 Influence du dopage au Manganèse	105
		3.3.2 Influence du champ magnétique B sur les cristallites d'oxyde de cuivre	
		(I) dopées et non dopées au manganèse $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$ $\ldots$	110
		3.3.3 Caractérisation physico-chimique des cristallites d'oxyde de cuivre (I)	117
		3.3.4 Conclusion	120
	3.4	$Cu_2O$ électrodéposé : films continus	121
		3.4.1 Effet du dopage au Manganèse	121
		3.4.2 Effets croisés du champ magnétique appliqué lors du dépôt des films	
		d'oxyde de cuivre (I) dopés au manganèse	126
		3.4.3 Effet du dopage au Cobalt	130
		3.4.4 Effets croisés du champ magnétique appliqué sur les films d'oxyde de	
		cuivre (I) dopés au cobalt	133
	3.5	Propriétés Optiques des films continus d'oxyde de cuivre (I)	138
		3.5.1 Dispositif expérimental	138
		3.5.2 Oxyde de cuivre non dopé	140
		3.5.3 Oxyde de cuivre (I) dopé au cobalt	145
		3.5.4 Oxyde de cuivre (I) dopé au manganèse	152
	3.6	Conclusion	$152 \\ 153$
С	onclu	sion générale et Perspectives	154

## Conclusion générale et Perspectives

Références bibliographiques	156
Annexe : Production Scientifique	172

# Table des figures

1.1 1 2	Structure de bande d'un semi-conducteur	4
1.2	des paires électron-trou	5
1.3	Schéma d'un semi-conducteur non magnétique et d'un semi-conducteur dopé	0
	magnétique.	6
1.4	Force de Lorentz et convection magnétohydrodynamique.	18
1.5	Flux latéral au niveau de la couche de diffusion sous champ magnétique B parallèle à la surface de l'électrode, (sans prendre en compte les effets de bord).	18
2.1	Images MEB des dépôts d'oxyde de zinc réalisés par électrodéposition sur ITO, (a) de type nanofils [107], (b) de type nanofeuillets [74], (c) de type film mince sur verre recouvert de Cr (10 nm) et Au (45 nm) [128], et (d) de type nanocristaux par voie hydrothermique sur acier de type nanocristal [181]	94
22	Structure cristalline de l'ovude de zinc (wurtzite) d'après [113]	$\frac{24}{25}$
$\frac{2.2}{2.3}$	Photographie du montage d'électrodéposition	$\frac{20}{26}$
2.4	Schéma de la cellule d'électrodéposition.	$\frac{20}{27}$
2.5	Le substrat ITO sur verre.	27
2.6	Courbe I(E) transitoire lors de l'électronucléation d'oxyde de zinc obtenue sur	
	ITO en milieu chlorure. V = 50 mV. $s^{-1}$ , T = 80° C et pH = 6	30
2.7	Courbes chronoampérométriques i (t) des dépôts d'oxyde de zinc électrodé-	
	posés en milieu chlorure à $0,2$ ; 5; 10; et 25 $mmol.L^{-1}$ en $[ZnCl_2]$ , E= -	
	1, $05V_{(Ag/AgCl)}$ pendant t = 9000 s, à T = 80°C.	32
2.8	Diffractogrammes RX des dépôts d'oxyde de zinc formés avec l'électrolyte à	
	0,2 (a) et (b) 5, 10 et 25 mmol.L <sup>-1</sup> en $[ZnCl_2]$ , E = -1,05 V/ <sub>Ag/AgCl</sub> et T =	
	80° C, pendant 9000 s. Les pics correspondant à l'11O sont indiques par $(\Box)$ ,	าก
2.0	et ceux du zinc metallique par $(\bigcirc)$	32
2.9	$mmol \ L^{-1}$ (b) 5 $mmol \ L^{-1}$ (c) 10 $mmol \ L^{-1}$ ot (d) 25 $mmol \ L^{-1}$ on $[ZnCl_2]$	
	sous $E = -1.05V_{A/A/C}$ pendant $t = 9000$ s (grossissement x 1000 et x 20000)	33
2.10	Sous $E = -1,000 \text{ Ag/AgCl}$ pendant $t = 50000 \text{ S}, (grossissement x 1000 \text{ ct x 20000}).$ Courbes chronoampérométriques de dépôts d'oxyde de zinc à $[ZnCl_2] = 25$	00
2.10	$mmol.L^{-1}$ sous E = -1,05V/ $_{Ag/AgCl}$ , pendant 300 s à T = 80° C	35
2.11	Courbes chronoampérométriques de dépôts d'oxyde de zinc à $[ZnCl_2] = 25$	
	$mmol.L^{-1}$ sous $E = -1,05V/_{Aq/AqCl}$ , pendant 600 s à $T = 80^{\circ}$ C.	35
2.12	Courbes chronoampérométriques de dépôts d'oxyde de zinc à $[ZnCl_2] = 25$	
	$mmol.L^{-1}$ sous E = -1,05V/ <sub>Ag/AgCl</sub> , pendant 1200 s à T = 80° C	36

2.13	Courbes chronoampérométriques de dépôts d'oxyde de zinc à $[ZnCl_2] = 25$ mmol $L^{-1}$ sous $\mathbf{E} = -1.05V/4$ (4 cr. pendant 6000 s à $\mathbf{T} = 80^{\circ}$ C	36
2.14	Courbes chronoampérométriques de dépôts d'oxyde de zinc à $[ZnCl_2] = 25$	00
	$mmol.L^{-1}$ sous E = -1,05 $V/_{Ag/AgCl}$ , pendant 9000 s à T = 80° C	37
2.15	Schéma du mode pulsé en chronoampérométrie	38
2.16	Courbe chronoampérométrique i (t) en mode pulsé de l'oxyde de zinc non dopé	
	à $B = 0$ T, (a) courant capacitif et (b) courant faradique	38
2.17	Schéma de croissance en mode pulsé pendant le temps de pulsation t et le	
	temps de pause t'	39
2.18	Diffractogramme RX d'un dépôt formé dans l'électrolyte à 10 $mmol.L^{-1}$ en	
	ions zinc (II), avec potentiel pulsé de - 1,05 à -0,5 V/ $_{Ag/AgCl}$ et T = 80° C,	10
0.10	pendant 9000 s. Les pics correspondant à l'ITO sont indiqués par $(\Box)$	40
2.19	Courbes i(t) des cristallites d'oxyde de zinc a $E = -1,05V_{Ag/AgCl}$ pendant 9000	11
<u>າ າ</u> ∩	Sous $I = 80$ C, avec (a) $B = 0$ I et (b) $B = 1$ I	41
2.20	mages MED des depots d'oxyde de zinc realises a $E = -1, 0.5 v_{Ag/AgCl}$ pendant 9000 s sous T = $80^{\circ}$ C avec (a) B = 0 T et (b) B = 1 T (grossissement v 5000)	42
2.21	Diagrammes de diffraction rayons X des dépôts d'oxyde de zinc réalisés avec	74
	$E = 1.05V_{Ag/AgC}$ pendant 9000 s sous $T = 80^{\circ}C$ . (a) $B = 0$ T. (b) $B = 1$	
	T. Tous les pics sont normalisés par rapport au pic le plus intense ITO (222)	
	en 2 theta (x) et intensité (y). Les indices des pics correspondent à la phase	
	Wurtzite d'oxyde de zinc.	43
2.22	Courbes chronoampérométriques i (t) des cristallites d'oxyde de zinc à pH =	
	6 non dopé, dopé (A) à 3 $\mu$ mol. $L^{-1}$ (A) et (B) à 6 $\mu$ mol. $L^{-1}$ en ions cuivre	
	(II) sous (a) $B = 0$ T	44
2.23	Diffractogrammes X des cristallites d'oxyde de zinc électrodéposés sous $E =$	
	$-1,05V_{Ag/AgCl}$ V, $T = 80^{\circ}$ C, t = 9000 s non dope, et dope a (A) 3 $\mu$ mol.L <sup>1</sup>	
	$et(B) \circ \mu \text{mol}.L$ en lons curvie (m) sous (a) $B = 0$ 1 a $\mu \text{m} = 0$ . Tous les pics	15
2.24	Diffractogrammes X des cristallites d'oxyde de zinc électrodéposés sous $E =$	40
2.21	$-1.05V_{Ac}/Acci, T = 80^{\circ}C, t = 9000 \text{ s non dopé, et dopé à (A) 3 \mumol L^{-1}$	
	et(B) 6 $\mu$ mol. $L^{-1}$ en ions cuivre (II) sous (a) B = 0 T à pH = 6. Tous les pics	
	sont normalisés en x et en y par rapport au pic (222) du substrat ITO.	46
2.25	Courbes chronoampérométriques i(t) des cristallites d'oxyde de zinc dopés à	
	(A) 3 $\mu$ mol. $L^{-1}$ , (B) 6 $\mu$ mol. $L^{-1}$ en ions cuivre (II) sous (1) B = 0 T et (2)	
	$B = 1 T. \dots $	47
2.26	Images MEB des cristallites d'oxyde de zinc électrodéposés sur substrat ITO	
	$E = -1,05V_{Ag/AgCl}$ sous $T = 80^{\circ}C$ pendant $t = 9000$ s, à (1) 3 $\mu$ mol. $L^{-1}$ , (2) 6	
	$\mu$ mol.L <sup>-1</sup> en ions cuivre (II) sous (a) $B = 0$ T, et (b) $B = 1$ T, (grossissement = 20000)	10
0.07	X 20000)	48
2.21	$E = 1.05V_{e}$ (a group $T = 80^{\circ}C$ pendent $t = 0000$ s $\geq (1).0$ (mol $I^{-1}$ (2).6	
	$\mu$ mol. $L^{-1}$ en jons cujvre (II) sous (a) $B = 0$ T. et (b) $B = 1$ T (grossissement	
	x 50000)	49
	,	-

2.28	Schéma de croissance de cristallites d'oxyde de zinc non dopé sous l'effet du	
	champ magnétique. La longueur des flèches est proportionnelle à la vitesse de	
	croissance	50
2.29	Courbes chronoampérométriques i(t) en mode pulsé des films d'oxyde et d'hy-	
	droxychlorure de zinc non dopé électrodéposés à potentiel pulsé de - 1,05 à -	
	$0.5 V_{Ag/AgCl}, T = 80^{\circ}C$ pendant t = 9000 s, sous B = 0; 0.5 et 1 T	52
2.30	Courbes chronoampérométriques i(t) en mode pulsé des films d'oxyde et d'hy-	
	droxychlorure de zinc non dopé électrodéposés à potentiel pulse de - 1,05 à -	
	$0.5 V_{Ag/AgCl}$ sous $T = 80^{\circ}$ C pendant $t = 9000$ s, sous (1) $B = 0$ T, (2) $B = 0.5 T_{Ag/AgCl}$	50
0.91	0.5 T et (3) $B = 1$ T avec effet zoom (a) jusqu'a $t = 1000$ s, jusqu'a $t = 100$ s.	53
2.31	Courbes chronoamperometriques $I(t)$ en mode pulse (a) aux premiers instants (da 0 à 1000 c) et (b) cours deraises instants (da 2000 à 0000 c) des films d'arrede	
	(de 0 a 1000 s) et (b) aux dermers instants (de 8000 a 9000 s), des inns d'oxyde	
	et a hydroxychiofure de zinc non dope electrodeposes a potentier puise de - 1.05 à $0.5$ V $_{\rm eff}$ = 80°C pondant t = 0000 g goug (1) R = 0; (2) R	
	$1,05 \text{ a} - 0,5  V_{Ag/AgCl}$ sous $1 - 60 \text{ C}$ pendant $t - 9000 \text{ s}$ sous $(1)  D - 0, (2)  D$ - 0.5 et (3) $ \text{B} - 1   \text{T}$	53
2.32	Image MEB des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc non doné réalisé	00
2.02	sous $T = 80^{\circ}C$ avec potentiel pulsé de - 1.05 à - 0.5 $V_{Ag/AgCL}$ , sous (a) $B = 0$	
	T. (b) B = 0.5 T et (c) B = 1 T. (échelle 5 et 10 $\mu$ m).	54
2.33	Image AFM des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc non dopé réalisés	
	sous T = 80°C avec potentiel pulsé de - 1,05 à - 0,5 $V_{Aq/AqCl}$ , sous (a) B = 0	
	T, (b) $B = 0.5$ T et (c) $B = 1$ T.	55
2.34	Diffractogrammes de RX des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc non	
	dopé réalisés sous T = 80°C avec potentiel pulsé de - 1,05 à - 0,5 $V_{Ag/AgCl}$ ,	
	sous (a) $B = 0$ T, (b) $B = 0.5$ T et (c) $B = 1$ T. Les trois diffractogrammes	-
0.0 <b>r</b>	sont normalisés par rapport au pic le plus intense (222) de l'ITO	56
2.35	Extraits des diffractogrammes de RX des films d'oxyde et d'hydroxychlorure	
	de zinc non dope realises sous $I = 80^{\circ}$ C avec potentiel puise de - 1,05 a - 0.5 V avec la cours (a) P a T (b) P a C T at (c) P 1 T Les trais	
	$V_{Ag/AgCl}$ , sous (a) $B = 0$ 1, (b) $B = 0.5$ 1 et (c) $B = 1$ 1. Les trois diffractogrammes cont normalisés par rapport au pie le plus intense (222) de	
	l'ITO	57
2.36	Courbes chronoampérométriques i(t) de films d'oxyde et d'hydroxychlorure de	01
2.00	zinc non dopé, et dopé à différentes concentrations atomiques 1 (A), 5 (B), et	
	6 (C) %.	58
2.37	Zoom des courbes chronoampérométriques i(t) de films d'oxyde et d'hydroxy-	
	chlorure de zinc non dopé, et dopé à différentes concentrations atomiques 1	
	(A), 5 (B), et 6 (C) %, entre (4000 et 6000 s). $\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	59
2.38	Zoom des courbes chronoampérométriques i(t) de films d'oxyde et d'hydroxy-	
	chlorure de zinc non dopé, et dopé à différentes concentrations atomiques 1	
	(A), 5 (B), et 6 (C) % at, aux environs de $4200 \text{ s}$ (1), de $4500 \text{ s}$ (2) et de $5500$	00
0.00	s(3)	60
2.39	Diffractogrammes des KX des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc élec-	
	trodeposes a pri = 0, et dopes a differentes concentrations atomiques 1 (A), 5 (D) at 6 (C) at 7 aque $P = 0$ T. Les differentes representes cont particulations differentes for the second se	
	J(D), et $U(C)$ at $/0$ sous $D = 0$ 1. Les diffractogrammes sont normalisés par report au pic (222) de l'ITO	61
	$\operatorname{rapport} au \operatorname{pre} (222) \operatorname{uc}(1110) \ldots \ldots$	01

2.40	Image MEB de films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc obtenus à différentes concentrations atomiques $1 (A) - 5 (B)$ et $6 (C)$ at% en cuivre (échelle 5 $\mu$ m)	62
2.41	Courbes chronoampérométriques i(t) des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc dopé à 3 $\mu$ mol.L <sup>-1</sup> réalisé en mode pulsé, pour un potentiel variant	02
2.42	de - 1,05 à - 0,5 $V_{Ag/AgCl}$ à différentes amplitudes de B = 0; 0,5 et 1 T Courbes chronoampérométriques i(t) des films d'oxyde et d'hydroxychlorure	63
	de zinc dopé à 6 $\mu$ mol. $L^{-1}$ réalisé en mode pulsé, pour un potentiel variant de - 1,05 à - 0,5 $V_{Aq/AqCl}$ à différentes amplitudes de B = 0; 0,5 et 1 T	64
2.43	Courbes chronoampérométriques $i(t)$ des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc dopé à 12 $\mu$ mol. $L^{-1}$ réalisé en mode pulsé, pour un potentiel variant	
2.44	de - 1,05 à - 0,5 $V_{Ag/AgCl}$ à différentes amplitudes de B = 0; 0,5 et 1 T Zoom des courbes chronoampérométriques i(t) des films d'oxyde et d'hydroxy- chlorure de zinc dopé à 12 $\mu$ mol. $L^{-1}$ réalisé en mode pulsé, pour un potentiel variant de 1,05 à 0,5 V, $\mu$ mol $L^{-1}$ réalisé amplitudes de B = 0; 0,5 et 1 T.	65
	variant de - 1,05 a - 0,5 $V_{Ag/AgCl}$ a differences amplitudes de $B = 0, 0,5$ et 1 1, aux environs de 1000 s (1), aux environs de 4000 s (2), aux environs de 6000 s (3) et aux environs de 8000 s (4)	66
2.45	Images MEB de dépôts de films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc dopés à (1) 3, (2) 6 et (3) 12 $\mu$ mol.L <sup>-1</sup> , réalisés sous T = 80°C avec E variant de - 1,05 à - 0,5 $V_{Ag/AgCl}$ , sous (a) B = 0 T, (b) B = 0,5 T et (c) B = 1 T, (échelle	00
2 46	$10 \ \mu \text{m}$ )	67
2.10	6 et (3) 12 $\mu$ mol.L <sup>-1</sup> , réalisés sous T = 80°C avec E variant de - 1,05 à - 0,5 $V_{4g/4gCl}$ , sous (a) B = 0 T, (b) B = 0.5 T et (c) B = 1 T.	68
2.47	Diffractogrammes des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc non dopé (1) sous $B = 0$ T et dopé à (3) 12 $\mu$ mol.L <sup>-1</sup> sous $B = 1$ T, réalisés sous T =	
	80°C avec E variant de - 1,05 à - 0,5 $V_{Ag/AgCl}$ .	69
2.48	Cycle d'hystérésis : courbe aimantation-champ magnétique extérieur	73
2.49	Courbes (aimantation-champ) du substrat ITO et du dépôt non dopé (a), dopé à (b) 1 (c) 5 et (d) 6 % at, à $T = 5$ et 300 K.	74
2.50	Courbes (aimantation-champ) avec soustraction du bruit de fond du substrat	
	ITO pour le dépôt non dopé (a), dopé à (b) 1 (c) 5 et (d) 6 % at, à $T = 5$ K.	75
2.51	Courbes (aimantation-champ) avec soustraction du bruit de fond du substrat	
0.50	ITO pour le dépôt non dopé (a), dopé à (b) 1 (c) 5 et (d) 6 % at, à $T = 300$ K.	76
2.52	Zoom des courbes (aimantation-champ) du composé non dopé (a), du composé $(a, b, b, c, b) \in \mathbb{R}^{n}$	
	dope a (b) 1 (c) 5 et (d) 6 % at, a $1 = 5$ K, apres soustraction du bruit de fond du substract ITO	77
2 53	Courbos (aimentation tompérature) sans soustraction du bruit de fond de	11
2.00	l'ITO du dépôt non dopé (a), dopé à (b) 1 (c) 5 et (d) 6 % at, sous champ	
0 E 4	extérieur appliqué de 1000 Oe	79
2.34	Courses (annantation-temperature) avec soustraction du bruit de fond de l'ITO du dépât non doné (a) doné à (b) 1 (c) 5 et (d) 6 $\%$ at sous champ	
	extérieur appliqué de 1000 Qe	80
		00

2.55	Courbes (aimantation-champ) avec soustraction du bruit de fond du substrat ITO et des composites non dopé, de l'oxyde de zinc dopé à (a) $3 \ \mu \text{mol}.L^{-1}$ (b) $6 \ \mu \text{mol}.L^{-1}$ et (c) $12 \ \mu \text{mol}.L^{-1}$ en ions cuivre (II), à T = 5 K, avec B = 0; 0,5 et 1 T	81
3.1	La cuprite (a) à l'état naturel sur chrysocolle Mine de Mashamba, Zaïre (Vue 3 cm), (b) sous forme de poudre cristalline rouge brique de l'oxyde cuivreux (I) $Cu_2O$ [75], (c) MRAM Toshiba [1], (d) image à la binoculaire d'un échantillon $Cu_2O$ électrodéposé sur ITO, (e) image MEB vue générale d'un dépôt d'oxyde de cuivre (I) électrodéposé,(f) image MEB de cristallites d'oxyde de cuivre (I)	
	électrodéposé	85
3.2	Structure cristallographique de la cuprite de l'oxyde de cuivre (I) $Cu_2O$ .	86
3.3	Diffractogrammes Rayon- X des films d'oxyde de cuivre (I) à pH (a) non ajusté $(1)$ $(1)$ $(1)$ $(1)$ $(2)$ $(2)$ $(2)$ $(3)$ $(2)$ $(3)$	00
3.4	et (b) pH ajuste a 10 sous $E = -200 mV/_{Ag/AgCl}$ et a $T = 60^{\circ}C$ Photographies MEB de dépôts d'oxyde de cuivre (I) électrodéposé bain électrolytique table (3.2) à (a, c) pH = 6 et (b, d) pH = 10, sous $T = 60^{\circ}C$ sous potential constant (a, b) $E = -200 mV/_{Ag/AgCl}$ et (a, d) $E = -400 mV/_{Ag/AgCl}$	89
	potentier constant (a,b) $\mathbf{E} = -200mv/_{Ag/AgCl}$ et (c, u) $\mathbf{E} = -400mv/_{Ag/AgCl}$ , (grossissement x 5000)	QA
35	Diffractogramme BX de l'oxyde de cuivre (I) orienté (111) électrodéposé sur	30
0.0	ITO à 0.2 mol. $L^{-1}$ pendant t = 10 min sous $E = -400mV/_{Ag/Ag/L}$	92
3.6	Difffractogramme RX de l'oxyde de cuivre (I) orienté préférentiellement (200)	0 -
	électrodéposé sur ITO à 0,4 mol. $L^{-1}$ , à différents temps sous $E = -500 mV/_{Ag/Ag}$	$\gamma_l$ .
	Seuls les pics de l'oxyde de cuivre (I) sont indexés.	93
3.7	Photographies MEB de l'oxyde de cuivre (I) électrodéposé sur ITO, (a) orienté	
	(111), et (b) orienté préférentiellement (200) (grossissement x 10000 et x 20000).	94
3.8	Courbe voltampérométrique i (E) par balayage linéaire entre 0 et - 1200 $$	
	$mV/_{Ag/AgCl}$ , dans l'électrolyte à 0,4 $mol.L^{-1}$ en cuivre (II) milieu sulfate et 3	
	$mol.L^{-1}$ acide lactique, à pH = 10, sous T = 60°C	95
3.9	Photographies MEB de films électrodéposés à $T = 60^{\circ}C$ , pH ajusté à 10 à	
	différentes valeurs de potentiels, (grossissement x 5000)	96
3.10	Diffractogramme RX des dépôts d'oxyde de cuivre (1) non dopé dans l'électro-	
	lyte à pH = 10, sous B = 0 T electrodeposé de E = - 200 à -700 $mV/_{Ag/AgCl}$	07
0.11	et a $60^{\circ}C$ , pour t = $600$ s	97
3.11	valeur moyenne 1 (E) durant le depot de $Cu_2O$ sur $Cu_2O$ predepose a E =	
	- 400 $mV/Ag/Ag/l$ sous $I = 70$ C, dans l'electrolyte a 0, 4 $mol.L$ - en cuivre (II) miliou gulfata at 2 mol $L^{-1}$ agida lactique à pH = 10	00
2 19	(ii) influe suffate et 5 <i>mol</i> .L acide factique, a $pH = 10$	90
0.12	mages MED de mins d'oxyde de curve obtends a potentiel constant (a, b) E = 200  mV/s (c, d) E $= 400  mV/s$ (c, e) of T	
	= -200  mv/Ag/AgCl, (c, u) = -400  mv/Ag/AgCl, sous  1 = 00  C (a, c),  et  1 $= -70^{\circ}C \text{ (b d)} \text{ (grossissement x 5000)}$	100
3 13	Images MEB de films d'oxyde de cuivre (I) électrodéposé sous $E = -400$	100
5.10	$mV/_{A_{c}/A_{c}C_{c}}$ et T = 70°C, à (a) t = 50 s. (b) t = 100 s. (c) t = 200 s. (d) t =	
	400  s, (grossissement x  5000).	101
3.14	Évolution de la composition de l'oxyde de cuivre (I) au cours de la croissance	
	à - 400 $mV/_{Ag/AgCl}$ et à 70°C.	102

3.15	Diffractogramme RX des cristallites de l'oxyde de cuivre (I) non dopé sous $B = 0$ T électrodéposé à $E = -200 \ mV/_{Aq/AqCl}$ et à $60^{\circ}C$ , pour $Q = -1$ C,	
	dans l'électrolyte à $0.4 \ mol.L^{-1}$ en cuivre (II) milieu sulfate et $3 \ mol.L^{-1}$ acide	104
9.10	lactique, à $pH = 10$ .	104
3.10	Images MEB des cristallites de l'oxyde de cuivre (1) non dope dans l'electrolyte table $\binom{2}{2}$ à pH = 10 agus B = 0 T électrodépagé à E = 200 mV/	
0.17	table (5.2) a pH = 10, sous B = 0 1 electrodepose a E = - 200 $m_V/_{Ag/AgCl}$ et à 60°C, pour Q = -1 C, (grossissement x 10000, x 20000 et x 100000)	105
3.17	Courbes I(t) de depots de cristalités d'oxyde de cuivre (1) realisés à potentiel constant $E = -200 \ mV/_{Ag/AgCl}$ et sous $T = 60^{\circ}C$ à différentes concentrations	
	en ions manganese (II) (a) 0 $mmol.L^{-1}$ , (b) 5 $mmol.L^{-1}$ , et (c) 10 $mmol.L^{-1}$ , avec Q = -1 C	106
3.18	Photographies MEB de dépôts de cristallites d'oxyde de cuivre (I) réalisés sous	
	$E = -200 \ mV/_{Ag/AgCl}$ et à T = 60°C, avec (a) 0 mmol.L <sup>-1</sup> , (b) 5 mmol.L <sup>-1</sup>	
	et (c) 10 $mmol.L^{-1}$ en ions manganèse (II), (grossissement x 5000 et x 10000).	107
3.19	Diffractogrammes RX de films d'oxyde de cuivre (I) non dopé (a) et dopé à 5	
	$mmol.L^{-1}$ (b), 10 $mmol.L^{-1}$ (c) obtenus sous E = - 200 $mV/_{Ag/AgCl}$ et T =	100
2 20	$00^{\circ}$ C pour Q = -1 C	109
5.20	trations on ions mangapòso (II) à 0. 5 et 10 mmol $L^{-1}$	110
3 21	Courbes chronoamperométriques $i(t)$ de cristallites d'oxyde de cuivre (I) élec-	110
0.21	trodéposés à potentiel constant E = - 200 $mV/_{Ac}/AcCI$ pour Q = - 1 C, et à T	
	$= 60^{\circ}C$ , à différentes concentrations en ions manganèse (II) à (a) $0 \text{ mmol}.L^{-1}$ .	
	(b) 5 mmol. $L^{-1}$ et (c) 10 mmol. $L^{-1}$ sous B = 0/1 T	111
3.22	Histogramme des valeurs de n calculées à 0 et 10 m $mol.L^{-1}$ en ions manganèse	
	(II), avec la variation du champ magnétique $B = 0$ et 1 T	112
3.23	Images MEB de cristallites d'oxyde de cuivre (I) non dopé (1), obtenu sous E	
	= $-200 \ mV/_{Ag/AgCl}$ , Q = $-1 \ C$ , et T = $60^{\circ}C$ sous (a) B = 0 T et (b) B = 1	
2.24	T, (grossissement x 1000 et x 5000). $\dots \dots \dots$	114
3.24	Images MEB de cristallites d'oxyde de cuivre (I) sous $E = -200 \ mV/_{Ag/AgCl}$ ,	
	$Q = -1$ C, et $I = 60^{\circ}$ C sous (a) $B = 0$ I et (b) $B = 1$ I, dope a (2) 5	115
3 95	Imagos MEB do cristallitos d'oxydo do cuivro (I) sous $\mathbf{E} = -200 \ mV/c$ (correction).	110
0.20	$O = -1 C \text{ et } T = 60^{\circ}C \text{ sous (a) } B = 0 T \text{ et (b) } B = 1 T \text{ dopé à (2) 5}$	
	$Q = 1^{-1} C$ , $C = 0^{-1} C$ sous (a) $B = 0^{-1} C C$ (b) $B = 1^{-1} C$ , uppe a (2) $0^{-1} C$ mmol. $L^{-1}$ et (3) 10 mmol. $L^{-1}$ en jons manganèse (II). (grossissement x 5000).	115
3.26	Représentation du pic (111) des dépôts d'oxyde de cuivre (I) pour (a) non	
	dopé (b) 5 mmol. $L^{-1}$ et (c) 10 mmol. $L^{-1}$ en ions manganèse (II), sous $B = 0$	
	et 1 T	116
3.27	Spectre Raman de cristallites d'oxyde de cuivre (I) dopé à 1 $mmol.L^{-1}$ en ions	
	manganèse (II) avec et sans champ magnétique, électrodéposé sous E = - 200 $$	
	$mV/_{(Ag/AgCl)}$ , et T = 60°C, pour Q = -1 C, (grossissement x 5000)	118
3.28	Spectre Raman de cristallites de $Cu_2O$ dopé à 10 mmol. $L^{-1}$ en en ions man-	
	ganese (11) avec et sans champ magnétique, électrodéposé sous $E = -200$	110
	mV/(Ag/AgCl), et $T = 60$ °C, pour Q = -1 C, (grossissement x 5000)	118

3.29	Spectre UV de cristallites d'oxyde de cuivre (I) dopé à 1 $mmol.L^{-1}$ et 10 $mmol.L^{-1}$ en jons manganèse (II) avec et sans champ magnétique électrodé-	
	posé sous E = - 200 $mV/_{(Ag/AgCl)}$ , et T = 60°C, pour Q = -1 C	119
3.30	Photographies MEB en vue transversale à différents points (a, b et c) d'un film d'ouvde de quivre (I) non depé $B = 0$ T. $E = -400 \text{ mV}/(c_{10} \text{ m} \text{ m})$	
	This is a converse of the con	121
3.31	Courbes chronoamérométriques i(t) de films continus d'oxyde de cuivre (I)	
	électrodéposés à E = - 400 $mV/_{(Ag/AgCl)}$ et à T = 70°C, à différentes concen- trations en ions manganèse (II) 0 : 5 : 10 et 16 mm el $L^{-1}$	100
3.32	Images MEB des films continus d'oxyde de cuivre (I) électrodéposés à $E =$	122
	- 400 $mV/_{(Ag/AgCl)}$ et T = 70°C, dopés à différentes concentrations en ions	
იიი	manganèse (II) (a) 0, (b) 5, (c) 10 et (d) 16 $mmol.L^{-1}$ , (grossissement x 5000).	123
ა.აა	Diffractogrammes des KX de mins d'oxyde de cuivre (1) electrodeposes sous potentiel constant $E = -400 \ mV/(A_0/A_0/C_0)$ , à $T = 70^{\circ}C$ , dopés à différentes	
	concentrations en ions manganèse (II), (a) de 20 à 80° en 2 $\theta$ et (b) pic (111).	124
3.34	Courbes représentatives en fonction de la concentration en solution du man-	
	ganese sur la composition des nims d'oxyde de cuivre dopes $(\bullet)$ , et sur le paramètre de maille 'a' en fonction de la concentrations en jons manganèse	
	$(II) (\oplus). \dots \dots$	125
3.35	Images MEB des films d'oxyde de cuivre (I) électrodéposés à $E = -400$	
	$mv/_{(Ag/AgCl)}$ , et $T = 70$ C, a differences concentrations en ions manganese (II), (1) 5 $mmol.L^{-1}$ , (2) 10 $mmol.L^{-1}$ , et (3) 16 $mmol.L^{-1}$ , sous (a) B = 0	
	T et (b) $B = 1$ T, (grossissement x 5000)	127
3.36	Schéma des treize points de mesure sur un échantillon d'oxyde de cuivre (I)	198
3.37	Diagrammes pieuvre sur la répartition de la quantité en (% at) du manganèse	120
	en fonction de l'amplitude du champ magnétique pour une concentration en	
	ions manganèse (II) (a) 5 $mmol.L^{-1}$ , (b) 10 $mmol.L^{-1}$ , et (c) 16 $mmol.L^{-1}$ des films d'oxyde de cuivre (I) dopés	120
3.38	Courbes chronoampérométriques i(t) de films d'oxyde de cuivre (I) électrodé-	120
	posés à potentiel constant $E = -400 \ mV/_{(Ag/AgCl)}$ et $T = 70^{\circ}C$ sous $B = 0 \ T$ ,	100
3.39	dopes a 0, 8, 16 et 24 <i>mmol.L</i> <sup>-1</sup> en ions cobalt (II)	130
	férentes concentrations en ions cobalt (II) à (b) 8 $mmol.L^{-1}$ , (c) 16 $mmol.L^{-1}$	
2 10	et (d) 24 $mmol.L^{-1}$ à B = 0 T, (grossissement x 1000)	131
0.40	férentes concentrations en ions cobalt (II) à (b) 8 $mmol.L^{-1}$ , (c) 16 $mmol.L^{-1}$	
	et (d) 24 $mmol.L^{-1}$ à B = 0 T, (grossissement x 5000)	132
3.41	Courbes i(t) de films d'oxyde de cuivre (I) dopés pour différentes concentra- tions en ions cobalt (II) dans le bain (a) 8 mmel $I^{-1}$ (b) 16 mmel $I^{-1}$ et (c)	
	24 mmol. $L^{-1}$ avec B = 0 T, et 1 T	134
3.42	Images MEB des films d'oxyde de cuivre (I) dopés à (1) 8 $mmol.L^{-1}$ , (2) 16	
	$mmol.L^{-1}$ , et (3) 24 $mmol.L^{-1}$ en $[Co^{+2}]$ , sous (a) B = 0 T, et (b) B = 1 T, (grossissement x 5000)	135
	(2. composition v cooo)	100

3.43	Photographies MEB des dépôts d'oxyde de cuivre (I) dopés à (1) 8 $mmol.L^{-1}$	
	en ions cobalt (II), sous (a) $B = 0$ T, (b) $B = 0.5$ T et (c) $B = 1$ T, (grossis-	
	sement x 20000). $\ldots$	136
3.44	Diffractogrammes RX des dépôts d'oxyde de cuivre (I) dopés à (1) 8 $mmol.L^{-1}$	
	en ions cobalt (II), sous (a) $B = 0$ T, (b) $B = 0.5$ T et (c) $B = 1$ T	137
3.45	Diffractogrammes RX des dépôts d'oxyde de cuivre (I) dopés à (1) 8 $mmol.L^{-1}$	
	en ions cobalt (II), sous (a) $B = 0$ T, (b) $B = 0.5$ T et (c) $B = 1$ T	137
3.46	Représentation schématique du montage expérimental de l'éllipsomètre UVI-	
	SEL à modulation de phase	138
3.47	Résultats expérimentaux d'ellipsométrie des films d'oxyde de cuivre (I) non	
	dopé à (a) $B = 0$ T, et (b) $B = 1$ T (à deux points de mesures e0 et e1)	141
3.48	Spectres $\langle \varepsilon 1(E) \rangle$ (a) et $\langle \varepsilon 2(E) \rangle$ (b) d'une couche d'oxyde de cuivre (I)	
	électrodéposé sur un substrat de verre recouvert d'ITO en l'absence (0 T) et	
0.40	en présence d'un champ magnétique (1 T) sur ITO.	141
3.49	Schéma du modèle optique de la constitution d'un film d'oxyde de cuivre (1)	1.10
2 50	électrodéposé sur ITO, utilisé pour ajuster les mesures d'ellipsométrie	142
3.50	Ajustement des spectres expérimentaux et courbes calculées modélisées $\langle \varepsilon \rangle$	
	d'une couche d'oxyde de cuivre (1) électrodéposée en l'absence (0 T) et en $(1,T)$ $U$	1 4 0
0 51	presence (1 1) d'un champ magnetique.	143
3.51	Epaisseur de la couche d'interface avec l'11O, de la couche de volume de l'oxyde	
	de cuivre (1), de la rugosite de surface et de de la couche totale electrodeposee, l'al $(0, T)$ et $(1, T)$ l'al	1 1 1
2 59	en l'absence $(0 \ 1)$ et en presence $(1 \ 1)$ d'un champ magnetique	144
3.02	mages MED des depois d'oxyde de cuivre (1) non dope (1), obtenu sous $E = 400 \text{ mV}/(100 \text{ mV})$ of $T = 70^{\circ}C$ goug (a) $P = 0$ T at (b) $P = 1$ T	
	- 400 $mv/_{Ag/AgCl}$ , Q = -1 C, et 1 = 70 C sous (a) D = 0 1 et (b) D = 1 1, (prossissement x 100)	111
2 52	(grossissement x 100)	144
0.00	T) et en présence $(1 \text{ T})$ d'un champ magnétique, comparés à ceux d'un cristal	
	de cuivre (I) [80]	145
3.54	Indice de réfraction de couches d'oxyde de cuivre (I) dopées au cobalt et élec-	1 10
0.01	trodéposées sur un substrat d'ITO en l'absence (a) et en présence (b) d'un	
	champ magnétique.	146
3.55	Évolution de l'épaisseur totale (a) et de la rugosité de surface (b) d'une couche	
	d'oxyde de cuivre (I), électrodéposée sur un substrat d'ITO en l'absence (0 T)	
	et en présence (1 T) d'un champ magnétique, en fonction du dopage au cobalt.	146
3.56	Coefficient d'absorption $\alpha$ de l'oxyde de cuivre (I) électrodéposé sur un sub-	
	strat d'ITO, en l'absence $(B = 0 T)$ et en présence $(B = 1 T)$ d'un champ	
	magnétique en fonction de la longueur d'onde du photon ( $\lambda$ ). Les valeurs de	
	l'énergie $(E_{05})$ correspondante à un coefficient d'absorption $\alpha = 10^5 \ cm^{-1}$ sont	
	indiquées sur la figure.	148
3.57	Coefficient d'absorption $\alpha$ de l'oxyde de cuivre (I) dopé au cobalt, électrodé-	
	posé sur un substrat d'ITO, en l'absence $(B = 0 T)$ et en présence $(B = 1 T)$	
	d'un champ magnétique en fonction de la longueur d'onde du photon	149
3.58	Évolution du niveau d'absorption $E_{05}$ (gap optique) de l'oxyde de cuivre (I),	
	électrodéposé sur un substrat d'ITO en l'absence (B = 0 T) et en présence (B	
	= 1 T) d'un champ magnétique, en fonction du dopage en ions de cobalt (II).	150

3.59	Indice de réfraction aux grandes longueurs d'onde (faibles énergies) de l'oxyde	
	de cuivre (I) dopé aux ions de cobalt (II), électrodéposée sur un substrat d'ITO,	
	en l'absence $(B = 0 T)$ et en présence $(B = 1 T)$ d'un champ magnétique en	
	fonction de la longueur d'onde du photon.	151
3.60	Indice de réfraction de couches d'oxyde de cuivre (I) dopées au manganèse et	
	électrodéposées sur un substrat d'ITO en l'absence (a) et en présence (b) d'un	
	champ magnétique.	152

# Liste des tableaux

1.1	Les trois séries de métaux de transition.	6
2.1	Les caractéristiques structurales de l'oxyde de zinc : ZnO	25
2.2	Conditions expérimentales des paramètres d'électrodéposition d'oxyde de zinc en milieu chlorure à différentes concentrations en ions zinc (II)	31
2.3	Conditions expérimentales d'électrodéposition de films d'oxyde de zinc ZnO à différents temps	34
2.4	Conditions expérimentales de cristallites d'oxyde de zinc non dopé avec et sans	04
2.5	application de B	41 44
2.6	Résultats des angles $(2\theta)$ suivant l'orientation cristallographique des pics les plus représentatifs de la zincite	46
2.7	Résultats des paramètres de maille calculés à partir des positions des pics (100) et (002).	40 47
2.8	Conditions expérimentales de dépôts de films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc à $pH = 6$	51
2.9	La densité de courant faradique au cours du processus cathodique de films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc à $(1) B = 0$ , $(2) B = 0.5$ et $(3) B = 1$ T.	52
2.10	Résultats EDX de la quantité en cuivre des dépôts d'oxyde et d'hydroxychlo- rure de zinc dopé	60
2.11	Conditions expérimentales des dépôts d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc dopés à différentes concentration en jons cuivre (II).	71
2.12	Valeurs de l'aimantation et du champ coercitif mesurées de l'oxyde de zinc dopé à différentes concentrations à $T = 5 K$	77
2.13	Résultats EDX de la quantité en cuivre $Cu^*$ (at %) des films d'oxyde et d'hy- droxychlorure de zinc sous champ magnétique	81
3.1	Caractéristiques structurales de la cuprite : oxyde de cuivre (I) : $Cu_2O$	85
3.2	Composition du bain électrolytique pour la réalisation de l'oxyde de cuivre (I) non dopé	88
3.3	Conditions expérimentales de films d'oxyde de cuivre (I) non dopé à deux pH différente	00
3.4	Conditions d'électrodéposition des dépôts d'oxyde de cuivre (I) orienté (a) [111] et (b) [200]	89 92

3.5	Conditions expérimentales de films d'oxyde de cuivre (I) non dopé à différentes valeurs de potentiels.	95
3.6	Conditions expérimentales de films d'oxyde de cuivre (I) non dopé à deux températures différentes pour $E = -200 \ mV/_{Ag/AgCl}$ et $E = -400 \ mV/_{Ag/AgCl}$ , pain table (2.2)	00
3.7	Conditions expérimentales des dépôts d'oxyde de cuivre non dopé à différents temps d'électrodéposition, bain table (3.2).	99 101
3.8	Résultats EDX des échantillons d'oxyde de cuivre (I) sur ITO formés à différents temps d'électrodéposition.	102
3.9	Conditions de déposition de films d'oxyde de cuivre (I) réalisés à $E = -200$ $mV/_{Ag/AgCl}$ et sous $T = 60^{\circ}C$ à différentes concentrations en ions manganèse (II) (a) 0 mmol $L^{-1}$ (b) 5 mmol $L^{-1}$ et (c) 10 mmol $L^{-1}$	106
3.10	Résultats EDX en élément chimique des dépôts d'oxyde de cuivre (I) élec- trodéposés sous $E = -200 \ mV/_{Ag/AgCl}$ et $T = 60^{\circ}C$ à 10 mmol.L <sup>-1</sup> en ions	100
3.11	manganèse (II), avec $B = 0$ , pour $Q = -1 C$ Variation de la valeur de n suivant le type de nucléation pour une croissance	108
3.12	3D par électrodéposition [48]	112
	trodéposés sous E = - 200 $mV/_{Ag/AgCl}$ et T = 60°C à 10 $mmol.L^{-1}$ en ions manganèse (II), avec B = 0 et B = 1 T, pour Q = - 1 C	113
3.13	Conditions expérimentales de cristallites d'oxyde de cuivre (I) dopé au man- ganèse, bain électrolytique table (3.2), avec et sans surimposition d'un champ	
3.14	magnétique	117
9 15	ferentes concentrations en ions manganese (II) dans l'electrolyte table (3.2) sans présence de champ magnétique ( $B = 0$ T)	122
0.10	manganèse en pourcent atomique des films d'oxyde de cuivre (I) formés à différentes concentrations en ions manganèse (II) dans l'électrolyte	125
3.16	Conditions de travail des dépôts d'oxyde de cuivre (I) obtenus à différentes concentrations en ions manganèse (II) dans l'électrolyte sous champ magnétique	126
3.17	Conditions d'électrodéposition des films continus d'oxyde de cuivre (I) réalisés à différentes concentrations en jons cobalt (II)	130
3.18	Conditions d'électrodéposition des dépôts d'oxyde de cuivre (I) réalisés à dif- férentes concentrations en jons cobalt (II) dans l'électrolyte sous champ ma-	100
3.19	gnétique	133
2 90	d'après la composition électrolytique table (3.2)	140 145
3.20 3.21	Conditions d'électrodéposition des dépôts d'oxyde de cuivre (I) dopé au cobait Conditions d'électrodéposition des dépôts d'oxyde de cuivre (I) dopé au man-	. 140
	ganèse	152

# Notations et Abréviations

AFM : Microscope à force atomique CE : Contre-Électrode ddp : différence de potentiel DMO : Oxyde Magnétique Dilué DMS : Semi-conducteur Magnétique Dilué DRX : Diffraction des Rayons X EDS : Analyse Dispersive en Energie EJM : Epitaxie par Jet Moléculaire ET : Electrode de travail ITO : Indium Tin Oxide (Oxyde d'Indium dopé à l'Etain) MEB : Microscopie Electronique à balayage MHD : Magnétohydrodynamique MRAM : Magnetic Random Access Memory (mémoire vive magnétique) MT : Métaux de Transition PLD : Déposition par ablation laser RAM : Random Access Memory (mémoire vive ou mémoire système) **REF** : Electrode de référence

B : Champ magnétique

- c : Concentration
- E : Potentiel d'électrodéposition
- $E_m$ : Energie magnétique
- $F_b$ : Force du gradient du champ magnétique
- $F_L$ : Force de Lorentz
- $F_p$ : Force paramagnétique
- i : Intensité du courant
- j : Densité de courant
- M : la Magnétisation
- q : Charge électrique
- T : Température
- $\chi$ : Moment magnétique
- $\chi_m$ : Susceptibilité magnétique
- $\mu_m$ : Perméabilité magnétique du matériau
- $\mu_0$ : Perméabilité du vide

# Introduction générale

Dans les années 70, le domaine des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS), et des oxydes magnétiques dilués a émergé. Ces matériaux comme l'arséniure de gallium (GaAs), le nitrure d'aluminium (AlN), ou l'antimoniure d'indium (InSb) sont des semi-conducteurs devenus ferromagnétiques (FM) une fois dopés avec des ions des métaux de transition (TM) comme le manganèse (Mn), le fer (Fe), le cobalt (Co), ou le cuivre (Cu). Puis un autre domaine connu des (DMS) s'est développé, il s'agit de celui des oxydes magnétiques dilués (DMO) comme l'oxyde de zinc, l'oxyde de cuivre (I), l'oxyde d'étain (IV), ou le dioxyde de titane dopés.

Le challenge actuel auquel s'intéressent divers auteurs, tant sur le plan théorique qu'expérimental, est l'observation du comportement ferromagnétique à température ambiante de ces composés. En effet certains de ces oxydes ont montré un comportement ferromagnétique au delà de 300 K [29], [88].

Ces matériaux offrent un potentiel intéressant dans le domaine de la spintronique. Des centaines d'articles sur les propriétés magnétiques des oxydes dopés sont publiés, ce qui montre l'intérêt apporté à l'étude du sujet.

Pour préparer l'oxyde de cuivre (I) ou l'oxyde de zinc, sous forme de poudre, film mince, nanotubes, ou encore sous forme de cristallites, plusieurs procédés et méthodes ont été utilisés tels la voie sol/gel, l'ablation laser ou la pulvérisation cathodique. Chaque procédé présente des avantages justifiant ainsi le choix de la méthode utilisée; dépôt stœchiométrique, multicouches, production de défauts, modifications cristallographiques, ou morphologiques. Ces méthodes permettent d'améliorer aussi les propriétés physiques et le mode de nucléation.

Dans le contexte des méthodes de dépôt, l'électrodéposition offre l'avantage principal de moduler la structure, la texture ou la morphologie des matériaux produits en modifiant les paramètres tels le potentiel, la quantité de charge imposée, la température ou le pH de la solution électrolytique, et de les relier ensuite à leurs propriétés. De plus la surimposition d'un champ magnétique lors de la synthèse électrochimique apporte des opportunités nouvelles.

Ce travail de thèse s'inscrit dans cet objectif. Nous avons ainsi décidé d'étudier la synthèse de l'oxyde de cuivre (I), et de l'oxyde de zinc par magnétoélectrodéposition, en déterminant

les paramètres expérimentaux de composition et de température de la solution électrolytique, et les paramètres électrochimiques.

Nous avons réalisé des expériences en appliquant un champ magnétique et/ou en ajoutant des espèces dopantes dans la solution électrolytique initiale. Puis nous avons étudié les principales caractéristiques des différents films d'oxydes électrodéposés et déterminé les principales influences du champ magnétique et du dopage, pour finalement discuter les propriétés optiques et/ou magnétiques de ces oxydes.

Des interprétations seront apportées pour étayer la compréhension théorique des phénomènes électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode comme la cinétique des réactions, le transport des espèces en solution, des phénomènes de nucléation et de croissance des dépôts avec l'application du champ magnétique et l'addition des éléments dopants, ainsi que leurs effets sur les propriétés optiques et magnétiques.

La thèse est organisée suivant trois chapitres :

Le premier chapitre a pour objectif de contextualiser le sujet avec des explications sur le passage des semi-conducteurs aux semi-conducteurs magnétiques dilués. Puis sont présentés les concepts du champ magnétique et de l'électrochimie, avant d'introduire une description des effets sur les dépôts formés, lors de l'imposition d'un champ magnétique pendant l'électrodéposition

Le chapitre deux concerne l'étude de la synthèse de l'oxyde de zinc dopé au cuivre et de ses propriétés magnétiques. Nous y définissons également le système expérimental étudié, et nous verrons qu'il est alors possible de contrôler la morphologie du dépôt en ajustant un certain nombre de paramètres expérimentaux. La caractérisation physico-chimique nous a permis de discuter l'aspect des dépôts obtenus, l'étude des propriétés magnétiques celui de l'addition du dopage et de l'intérêt d'effectuer l'électrodéposition sous champ magnétique.

Enfin le chapitre trois est consacré à la synthèse de l'oxyde de cuivre (I) où deux éléments dopants ont été utilisés, le manganèse puis le cobalt. La caractérisation physico-chimique et l'étude des propriétés optiques des dépôts ont été effectuées pour évaluer les effets du champ magnétique et du dopage.

Une conclusion générale termine ce travail.

# Chapitre 1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

## 1.1 Les Semi-conducteurs Magnétiques Dilués (DMS)

Un semi-conducteur magnétique peut être obtenu par dopage. Cette classe de matériaux découverte dans les années 70 connue sous le nom de Semi-conducteurs Magnétiques Dilués, concerne des composés légèrement dopés par des ions d'éléments de transition [49], [172].

Le dopage en faible concentration a ouvert un large domaine d'applications. L'électronique conventionnelle est basée sur la manipulation de la charge électronique. Une alternative intéressante est le domaine de la spintronique, où la manipulation du spin électronique dans les semi-conducteurs permet de lire et d'écrire des informations non volatiles grâce au magnétisme créé [41], [116], [131]. Le domaine de la photocatalyse a révélé que lorsqu'un oxyde est dopé (dans le cas du dioxyde de titane par exemple), il aide à maintenir un niveau d'activité photocatalytique élevé même après calcination, et à des températures élevées [118]. Dans la détection de gaz toxiques, le dopage de l'oxyde de zinc a montré une excellente réponse de détection par rapport à l'acétaldéhyde, mais aussi une haute sensibilité et une sélectivité élevée comparé à l'oxyde non dopé [111].

L'intérêt actuel porté sur les DMS consiste à améliorer leurs propriétés magnétiques, et ainsi à trouver des semi-conducteurs ferromagnétiques à température ambiante. La concentration en ions dopant et la nature du dopant affectent aussi les propriétés électriques du film, comme le niveau de Fermi.

## 1.1.1 Les semi-conducteurs

Il existe deux classes de matériaux qui se distinguent par leur conductivité électrique. Parmi les isolants, qui à des températures suffisamment élevées conduisent l'électricité, ce sont les semi-conducteurs qui se différencient par la largeur de leur bande interdite  $E_g$ , séparant la bande de valence de la bande de conduction comme représenté sur la figure (1.1).



FIGURE 1.1 – Structure de bande d'un semi-conducteur.

Cette énergie  $E_g$  définie comme l'énergie minimale pour créer une paire électron-trou, correspond à l'énergie nécessaire pour qu'un électron puisse passer de la bande de valence vers la bande de conduction. La probabilité de passage étant d'autant plus élevée que cette énergie est faible.

Si une liaison de valence est brisée, l'électron devient mobile et laisse un excès de charge positive appelé 'trou' comme décrit dans la figure (1.2).

Ces porteurs de charge peuvent se déplacer dans le solide, notamment sous l'effet d'un champ électrique, et l'on obtient donc un conducteur à faible nombre de porteurs par unité de volume, d'où l'appellation de 'semi-conducteur'. La cassure des liaisons covalentes due à l'excitation thermique permet la création simultanée d'électrons et de trous, on parle d'ionisation thermique et la conductivité d'un semi-conducteur augmente quand la température croît.

« Il y a une différence essentielle entre un semi-conducteur comme le germanium et un bon conducteur comme l'argent... La résistance d'un bon conducteur décroît rapidement lorsque



FIGURE 1.2 – Structure électronique d'un semi-conducteur à température élevée, formation des paires électron-trou.

la température décroît, tandis que celle d'un mauvais conducteur augmente et devient très importante quand la température approche du zéro absolu ».

### A. H. Wilson

Nous pouvons également créer des porteurs négatifs (électrons) ou positifs (trous dans la bande de valence) par dopage, et obtenir ainsi une conduction dite de type n 'négative' assurée par des électrons, ou de type p 'positive' assurée par des trous.

### 1.1.2 Le dopage des semi-conducteurs

Les propriétés des semi-conducteurs sont modifiées et améliorées par l'insertion d'impuretés. Nous distinguons deux types de dopage à l'intérieur du matériau semi-conducteur déjà évoqués précédemment, le dopage de type n pour semi-conducteurs intrinsèques et le dopage de type p pour des semi-conducteurs extrinsèques afin de contrôler les propriétés électriques. Ce dopage augmente la densité des porteurs à l'intérieur du matériau semi-conducteur.

Ce type (p ou n) de modification des propriétés de conductivité par dopage agit au niveau de la structure de bande des semi-conducteurs au sein de la matrice, dans le réseau cristallin de ces matériaux. Il provoque l'apparition de nouveaux niveaux accepteurs et donneurs d'électrons dans la structure de bandes du matériau dopé. Ces niveaux apparaissent dans le gap (entre la bande de conduction et la bande de valence).

Dans le cas du silicium (Si), le dopage de type n consiste à créer un excès d'électrons, ce qui le qualifie de donneur. Sont donc introduits dans la matrice des atomes d'impuretés pentavalents, c'est à dire des atomes ayant cinq électrons de valence (comme ceux de la colonne V du tableau périodique), tels que le phosphore (P), l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb). Le dopage de type p consiste à augmenter le nombre de trous, et correspond à l'énergie nécessaire à fournir aux électrons pour passer sur ce niveau accepteur qui est faible, par exemple pour la matrice de (Si), une impureté trivalente (colonne III de la table périodique) comme le bore (B), le gallium (Ga), ou l'indium (In), est introduite dans le réseau.

Il existe un autre type de dopage par insertion d'éléments de transition, en général il s'agit des métaux de transition caractérisés par la sous-couche (3d) ou par la sous-couche (4f) (les terres rares). Dans ce cas les ions des éléments de transition vont occuper les positions cationiques dans le cristal, localiser le spin et agir comme accepteur (1.3). Le but est d'associer à la conductivité des semi-conducteurs un comportement magnétique, en constituant donc la famille des semi-conducteurs magnétiques.



FIGURE 1.3 – Schéma d'un semi-conducteur non magnétique et d'un semi-conducteur dopé magnétique.

Les métaux de transition présentés dans le tableau (1.1), forment une famille importante par leurs applications. C'est parmi eux que nous trouvons les métaux les plus réfractaires (tungstène, rhénium, platine, tantale) et les plus rigides. Les métaux de transition avec leurs sous niveaux (nd) incomplets possèdent des propriétés magnétiques. Par ailleurs, les éléments de la triade du fer (fer, cobalt, nickel) ont des propriétés magnétiques remarquables, utilisées industriellement.

TABLE 1.1 – Les trois séries de métaux de transition.

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	$\operatorname{Sc}$	Ti	V	$\operatorname{Cr}$	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
2	Υ	$\operatorname{Zr}$	Nb	Mo	Tc	Ru	$\mathbf{R}\mathbf{h}$	$\operatorname{Pd}$	Ag	$\operatorname{Cd}$
3	La	Hf	Ta	W	Re	Os	$\operatorname{Ir}$	$\operatorname{Pt}$	Au	Hg

Les propriétés magnétiques des MT, spin élevé ou spin faible sont dues respectivement au respect ou au non respect de la règle de Hund, pour le remplissage des niveaux d'énergie par les électrons du cation seul. Si les orbitales sont pleines, aucune transition d-d ne peut être observée.

## 1.1.3 Les propriétés magnétiques des semi-conducteurs magnétiques

Les propriétés magnétiques des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) sont obtenues en dopant les matériaux semi-conducteurs à de faibles concentrations en métaux de transition, de façon à ce que propriétés semi-conductrices et ferromagnétiques coexistent. Cependant les DMS sont sujets à une forte sensibilité face au champ magnétique et à la température. Le problème majeur pour les applications des DMS est que généralement la température de Curie n'est pas suffisamment élevée, et le matériau perd son aimantation à température ambiante.

Jusqu'aux années 70 tous les phénomènes de magnétisme ont été étudiés avec les alliages métalliques de type II-VI. Le dopage donne naissance à des composés de type X-VI où X est l'ion du métal de transition, conduisant à de nouvelles impuretés. Ces éléments de transition présentent une sous-couche (3d) incomplète, et par conséquent des moments magnétiques localisés. Dans le cas des oxydes, les interactions produites sont essentiellement de type 'double échange' de Zener.

ZENER et *al* ont proposé un mécanisme, appelé 'double échange' [184], qui est un échange magnétique qui pourrait surgir entre les ions à différents états d'oxydation. Cette théorie prédit la facilité relative avec laquelle un électron peut être échangé entre deux espèces et a des implications importantes pour savoir si le matériau sera ferromagnétique, antiferromagnétique, ou aucun des deux.

L'origine du ferromagnétisme a permis de classer les DMS en deux classes suivant leur différentes propriétés : un système contenant des électrons délocalisés, et un système par insertion d'impuretés [41]. DEDERISHS et *al* [41] ont discuté la structure électronique des DMS et l'étude des propriétés magnétiques, en particulier le ferromagnétisme. Il se sont donc intéressés aux interactions entre les ions des métaux de transition, et les interactions magnétiques entre les ions des métaux de transition et les porteurs de charge (électron, trou).

### Le dopage au manganèse

Le dopage des semi-conducteurs a montré de réelles modifications et améliorations de leurs propriétés optiques mais aussi magnétiques, dans des conditions bien définies telles que le choix du dopant et sa concentration.

Parmi les DMS contenant du manganèse les plus étudiés, on trouve  $Cd_{1-x} Mn_x$  Te, obtenu à partir du tellure de cadmium de type (II.VI) dopé au manganèse sur une structure zinc. Pour ce composé, il est essentiel de mentionner que la quantité en dopant est importante. D'après FURDYNA et al [60], les ions manganèse (II) occupent les sites du cadmium dans la structure, et la concentration en manganèse devient la condition limite si cette dernière dépasse une concentration donnée. Par exemple pour x < 0.75 le matériau existe sous une forme cubique, mais au delà de cette limite on obtient différentes phases. La structure cristallographique est modifiée par la variation de la concentration en manganèse. KRENN et al [96] donnent l'exemple de semi-conducteurs de type p  $Hg_{1-x}$   $Mn_x$  Te où x est compris entre 0,07 et 0,12. Ils observent l'effet de la photomagnétisation, magnétisation induite par la diffusion de la lumière dans le cas du dopage au manganèse. Ils montrent que l'aimantation est la conséquence de l'orientation des moments du manganèse suite au transfert de spin par le transport des électrons. L'effet fournit des informations directes sur la relaxation de l'aimantation dans les semi-conducteurs magnétiques dilués. Dans le cas du séléniure de zinc [86], est obtenue une variation du paramètre de maille et de la largeur de la bande interdite. L'auteur en déduit que la variation du paramètre de maille dans le cas du dopage au fer est réduite d'un facteur deux par rapport à celle observée avec le dopage au manganèse, alors que pour une quantité importante en fer 0,30< x <0,82 en pourcent atomique, les propriétés deviennent similaires.

Dans le cas du dopage des oxydes métalliques, le manganèse révèle un comportement paramagnétique à des températures variant de 5 à 300 K. Cependant un faible ferromagnétisme est observé à une température proche de 5 K [136]. IVILL et *al* [81], constatent que le comportement ferromagnétique n'est pas toujours évident à observer dans le cas de l'oxyde de cuivre (I) dopé au manganèse. Toutefois cette propriété apparait si les films d'oxyde de cuivre sont associés avec des phases secondaires de l'oxyde de manganèse (III). Pour ZHANG et *al* [186], le ferromagnétisme ne peut pas être observé pour une quantité inférieure à 11 (% at) en manganèse. Mais à de faibles températures (5 K), les dépôts formés possèdent tout de même un ensemble de propriétés magnétiques dépendant de la concentration en dopant.

La distance entre les impuretés qui sont les atomes du manganèse à différentes concentrations (3, 6 et 9 %) a été calculée, afin de discuter et mieux comprendre les propriétés de transport [53]. LI et *al* exposent les résultats de l'étude en indiquant la position des éléments dopants des métaux de transition, et les lacunes anioniques et cationiques à l'origine d'une forte influence sur le ferromagnétisme [101].

La nature des défauts a un impact et joue sur les propriétés magnétiques dans le cas de l'oxyde de cuivre (I). Le comportement ferromagnétique dépend de la concentration en dopant, et augmente avec celle-ci [3]. Mais, à partir d'une certaine quantité en manganèse, la propriété de ferromagnétisme peut se dégrader [105]. L'oxyde de cuivre (I) dopé au manganèse est ferromagnétique par la présence d'atomes de manganèse interstitiels. Les défauts sont responsables de la forte interaction d'échange. La baisse de la température de Curie est interprétée par l'apparition de super-échange (couplage entre deux cations et un anion voisin) anti-ferromagnétique entre les atomes de manganèse et d'oxygène [20]. WEI et *al* [166] observent aussi le ferromagnétisme dans l'oxyde de cuivre dopé au manganèse. Ils montrent que le paramètre de maille de la matrice augmente avec l'incorporation des atomes de manganèse.

#### Le dopage au Cuivre

Le cuivre est tout aussi intéressant comme dopant dans l'objectif d'augmenter les chances d'élaborer des DMS, ainsi plusieurs auteurs ont rapporté l'intérêt que peut apporter le dopage au cuivre sur les propriétés du dépôt formé en fonction de la quantité utilisée. Les propriétés magnétiques dans le cas des oxydes métalliques sont modifiées, parfois améliorées avec la quantité en ions cuivre ainsi incorporée. Des exemples sont discutés ci-dessous.

Pour une valeur inférieure à 0,75 mol % en cuivre, l'oxyde de zinc est paramagnétique, et devient ferromagnétique pour une quantité en dopant supérieure à 1 mol % [91]. Le comportement ferromagnétique est détecté pour une valeur de 1 à 3 mol % en cuivre. Puis cette propriété est dégradée pour 5 mol % en cuivre à cause de l'augmentation des couplages de spins anti-ferromagnétiques suite à la formation de clusters d'oxyde de cuivre (I), de cuivre, et de la diminution de la distance entre les ions cuivre, ce qui rend le matériau diamagnétique [89]. Dans les travaux de XING et *al* [174], le ferromagnétisme à température ambiante dans le cas de l'oxyde de zinc dopé au cuivre est obtenu. Ils démontrent sans ambiguïté que l'addition du dopant, modifie les propriétés magnétiques par une structure plutôt hétérogène. Les analyses de structure indiquent que les ions de cuivre (II) sont substitués aux ions zinc (II) sans changer la structure du système cristallin hexagonal. L'interprétation du ferromagnétisme à température ambiante dans le cas de l'oxyde de zinc est fortement intéressante compte tenu des nombreux résultats qui présentent ce comportement [91], [104].

Le dopage est un moyen puissant pour améliorer la séparation de porteurs de charge des semi-conducteurs dans le domaine de la photocatalyse par exemple, par modification du niveau de Fermi. Certains éléments comme le cuivre, le fer et le manganèse ont été utilisés pour améliorer l'efficacité de la photocatalyse. Le cuivre constitue l'un des dopants les plus efficaces [59] pour améliorer l'activité de la photocatalyse de l'oxyde de zinc sous l'irradiation de la lumière dans le domaine du visible [169].

La conductivité électrique la plus prometteuse est celle de l'oxyde de zinc ferromagnétique dopé au cuivre [91]. Quand la concentration en ions cuivre (II) augmente, l'énergie transportée par une onde augmente du fait de la diminution de la taille de grain. Ceci est expliqué par l'effet 'pinning', qui intervient dans la recristallisation et la croissance de joints de grain. Le dopage de l'oxyde de zinc au cuivre apporte des modifications de structure. Le paramètre de maille de la structure hexagonale observée change quand les ions zinc (II) sont remplacés par ceux du cuivre [85]. Cet effet est confirmé par les mesures optiques qui montrent une légère diminution de l'énergie de bande interdite de l'oxyde de zinc avec la quantité du cuivre.

### Le dopage au cobalt

L'origine du ferromagnétisme dans le cas du dopage au cobalt, réside dans l'occupation des niveaux précédemment inoccupés. RAEBIGER et *al* [142] expliquent les principes de calculs du mécanisme, et supposent que les paires d'interaction ferromagnétique dans les semi-conducteurs peuvent être produites par l'occupation de niveaux inoccupés, suite à une forte interaction de fractionnement. Le couplage ne dépend pas des porteurs de charge, et prend place chez le voisin le plus proche des paires Co-Co dans la structure de l'oxyde de cuivre (I), conduisant ainsi à la formation de groupes de cobalt ferromagnétiques compacts.

Il y a très peu de cas, où le ferromagnétisme est observé à température ambiante [14]. BRANDT et *al* décrivent dans leurs travaux, les propriétés magnétiques des films d'oxyde de cuivre (I) dopés au cobalt à très faible quantité obtenus par électrodéposition.

SIEBERER et *al* trouvent que pour le système oxyde de cuivre (I) dopé au cobalt, des interactions ferromagnétiques pour des atomes de cobalt sont attendues et sont stabilisées par la formation de lacunes. Le comportement magnétique observé est le résultat des atomes de cobalt incorporés suite aux défauts générés. De plus la température de Curie observée à 550 K est supposée comme une indication d'un dopage réussi [147].

Le dopage dilué au cobalt améliore la qualité du dépôt formé, ainsi l'oxyde de manganèse  $MnO_x$  dopé au cobalt a une meilleure capacité (99 F. $g^{-1}$ ) comparé au non dopé (47 F. $g^{-1}$ ) pour une valeur de 3 % en dopant cobalt, et le film formé atteint la charge électrique la plus élevée [179].

## 1.2 Les méthodes d'élaboration des (DMS)s

On peut constater un progrès assez lent dans le domaine de la spintronique en raison de la difficulté de doper un semi-conducteur. Ce dopage a conduit de nombreuses équipes à contourner l'obstacle en essayant de jouer sur les méthodes d'élaboration des semi-conducteurs magnétiques dilués. En conséquence de nombreux travaux depuis les années 90, se sont intéressés à l'élaboration des semi-conducteurs dopés, et à la croissance des cristaux de cette classe de matériaux. En 1989 la première méthode utilisée pour le dopage par le manganèse, fut l'épitaxie par jet moléculaire (Molecular Beam Epitaxy). Cette technique fut appliquée dès le début à la croissance de matériaux semi-conducteurs de type (III-V) tels que GaAs, avec des résultats très modestes sans dopage. Cependant cette méthode a rapidement fait ses preuves, permettant de déposer des couches épitaxiales sur un substrat mono-cristallin.

Depuis les oxydes magnétiques dilués connus sous le nom de DMO et de façon générale les DMS, peuvent être synthétisés par plusieurs méthodes physiques et chimiques développées ci-dessous.

## 1.2.1 Méthodes physiques de dépôt

Les méthodes physiques de dépôt les plus utilisées pour la fabrication d'une couche mince, sont basées sur le principe de dépôt sous vide. Le matériau à déposer est sublimé, ou fondu puis vaporisé, pour se condenser sur le substrat. Il existe différents modes de vaporisation des matériaux de base, par exemple l'évaporation par effet Joule appliquée dans l'industrie en général, l'ablation laser et l'épitaxie par jet moléculaire. Quant à la pulvérisation, il s'agit de l'éjection de particules de la surface d'un solide par bombardement de particules énergétiques comme le dépôt assisté par faisceaux d'ions (ION PLATING), et la pulvérisation cathodique, où pratiquement tous les matériaux inorganiques peuvent être déposés.

A la fin des années 60 naissait aux États-Unis une technique d'évaporation sous vide et condensation de produits sources appelée Epitaxie par Jet Moléculaire (Molecular Beam Epitaxy : MBE). Elle est utilisée pour préparer des couches ou des multicouches de matériaux aussi divers que les semi-conducteurs, les métaux ou les isolants. En 1973 un premier laboratoire français a développé cette méthode qui consiste à faire interagir dans une enceinte à très basse pression ( $< 10^{-10}$  Torr), des flux atomiques ou moléculaires. Ces flux sont orientés sur un substrat généralement monocristallin porté à une température convenable. Il s'agit d'une technique où la croissance peut se faire à basse température, avec un très bon contrôle des épaisseurs et des compositions. De plus, c'est une technique rendant possible le changement de composition et de profil de dopage avec des mécanismes de croissance conduisant à des surfaces planes à faible rugosité. Mais cette technique 'physique' est peu adaptée à l'épitaxie de matériaux contenant des éléments volatils, et nécessite une maintenance ultra vide, donc un matériel spécifique, sophistiqué et cher.

Le principe de la méthode de dépôt par ablation laser (PLD) est basée sur l'interaction laser-matière. Lorsqu'un faisceau laser est focalisé à la surface d'un matériau solide (voire liquide), celui-ci est alors un milieu absorbant pour l'onde électromagnétique. Une partie du rayonnement est absorbée et la seconde est réfléchie. L'utilisation de cette méthode permet un transfert stœchiométrique du matériau cible vers le substrat. Même dans les cas à stœ-

chiométrie complexe, le plus connu étant l'oxyde mixte de baryum de cuivre et d'yttrium (YBaCuO) évaporé, les films obtenus présentent une composition identique ou très proche de celle de la cible ablatée. Elle permet l'obtention d'espèces énergétiques utiles pour la formation du film, augmente la diffusion de surface et active les réactions chimiques [106]. De plus l'énergie cinétique des ions a un effet sur la densité, la taille de grain ou bien l'orientation cristallographique [144]. C'est grâce à ces espèces énergétiques que la croissance de films de carbone amorphe par exemple a été réalisée [30]. L'un des avantages du procédé (PLD) dans la préparation des matériaux est la facilité du contrôle des phases, des micro-structures, et de la stœchiométrie souhaitée [179]. Mais les désavantages sont nombreux comme une réelle difficulté dans la reproductibilité, la formation de gouttelettes sur les dépôts, la perte des espèces volatiles dans le transport de la cible vers le substrat comme l'oxygène dans le cas de l'oxyde mixte de baryum de cuivre et d'yttrium. Le premier désavantage reconnu est la production de particules de style agrégats lors de l'ablation de la cible. Existe également le problème des petites surfaces de dépôts et l'homogénéité d'épaisseur des couches, qui constitue une des limites du procédé, sachant que chaque dépôt amène à des conditions d'expériences différentes. [81] [89] [168].

Enfin, la pulvérisation cathodique qui a été inventée par GROVE au milieu du  $XIX^e$ siècle, puis développée plus tard par PLÜCKER en étudiant les tubes fluorescents ou à décharge (tube néon). En 1877 WRIGMT a proposé l'utilisation de la pulvérisation cathodique pour les dépôts métalliques en couches minces, mais sans applications prévues à l'époque du fait de la faible vitesse de dépôt et de la contamination fréquente des films. La pulvérisation cathodique a été développée grâce à l'évaporation sous vide, c'est une méthode intéressante pour déposer des couches minces de métaux réfractaires comme le tungstène ou le tantale. Le processus se déroule toujours dans une chambre à vide, la cible et le substrat sont toujours placés à une pression d'un vide secondaire. Les ions de bombardement sont en général créés à partir d'une source telle que l'argon (le moins cher), mais d'autres gaz peuvent être utilisés suivant les résultats recherchés. Le gaz est introduit dans la chambre à une pression du vide primaire. La création d'une décharge luminescente à basse pression crée le plasma, et provoque l'accélération des ions dans le champ électrique. Le bombardement de la cible par les ions du plasma conduit à la pulvérisation des atomes de la cible. Ces particules pulvérisées sont diffusées dans toute l'enceinte dont une partie sur le substrat. Il existe plusieurs systèmes de pulvérisation cathodique, magnétron, radiofréquence, ou réactive en fonction de la tension, du gaz ou du faisceau d'ions utilisé pour pulvériser la cible [91], [136], [163], [168], [179], [186].

C'est une technique qui offre de nombreux avantages, comme la possibilité de déposer de nombreux composés complexes à partir de cibles métalliques relativement simples à préparer, et l'obtention de dépôts de couches à compositions variables en faisant varier le gaz réactif. Mais le principal inconvénient en plus de la complexité de la méthode, qui fait intervenir plusieurs paramètres qui ne sont pas toujours faciles à contrôler, en particulier la composition, est dû aux réactions produites au sein même de la surface de la cible.

## 1.2.2 Méthodes chimiques de dépôt

Le principe du dépôt chimique en phase vapeur consiste à élaborer sur un substrat une couche mince, à partir de précurseurs gazeux composés des éléments du dépôt, et de réactions chimiques, avec l'utilisation d'un ou de plusieurs gaz qui réagissent sur une surface chauffée pour former un composé défini. Il faut une réaction chimique avec un apport d'énergie, pour déposer avec une très grande pureté, une bonne adhérence, une vitesse de dépôt élevée, un contrôle de la stœchiométrie, des couches épitaxiques, et/ou des matériaux composites avec des pièces de forme complexe.

La méthode de dépôt chimique en phase vapeur est basée sur le fait que la température du substrat fournit l'énergie d'activation nécessaire au déclenchement de la réaction chimique, et favorise ainsi la diffusion des atomes du flux gazeux injecté. Une telle réaction peut être décomposée en une suite de processus élémentaires. Les principaux phénomènes sont tout d'abord le transport des espèces réactives de la phase gazeuse vers le substrat (convection libre ou forcée), puis l'adsorption des réactifs à la surface du substrat, la diffusion en surface, et les réactions de formation et de croissance du film. Enfin la désorption des produits secondaires de réaction et le transport de ces produits du substrat vers la phase gazeuse et leur évacuation ont lieu. Cette méthode permet le recouvrement de pièces à géométrie complexe. Mais les inconvénients de cette méthode sont les limites d'utilisation comme des temps de réaction qui sont parfois longs, et l'uniformité qui est parfois difficile à contrôler. Des températures élevées modifient la structure et déforment les pièces, voire rendent impossible l'utilisation de certains substrats. Ainsi travailler sur les polymères et les alliages sans les déformer n'est possible qu'à condition que la température soit faible durant le processus de dépôt. D'où la tendance à développer des procédés permettant de diminuer la température de dépôt.

Il faut également citer le procédé sol-gel, qui est l'un des procédés des technologies de revêtement de films minces. Il s'agit d'une méthode très simple et facile à appliquer qui ne nécessite pas de matériel coûteux et convient à de nombreuses applications industrielles. Ce procédé présente de nombreux avantages tels que la possibilité de réaliser des dépôts sur une seule face ou sur une double face, et à différentes températures afin de répondre aux exigences de propriétés particulières. Le film formé peut être préparé selon différentes formes géométriques. Le processus est rapide, flexible et peut être appliqué à de nombreux matériaux [59], [85], [104]. Mais, les inconvénients de ce procédé sont le coût des précurseurs alcoxydes

élevé, une maîtrise délicate du procédé et les temps de processus longs.

Enfin l'électrodéposition est une technique de préparation par voie électrochimique, de traitement et de revêtement de surface des matériaux. C'est une méthode bon marché et intéressante par son utilisation simple et pratique mais qui nécessite le contrôle strict des paramètres d'électrodéposition. L'électrodéposition permet l'élaboration de films de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur. Les matériaux ainsi obtenus sont généralement des métaux, des alliages ou des oxydes aux caractéristiques et aux propriétés spécifiques [100], [115], [152]. On trouve aussi des travaux qui concernent l'oxyde de cuivre [11], [14], [71], [105], [178], et l'oxyde de zinc [51], [108], [169], [177], [191] dopé et non dopé.

## 1.3 La magnétoélectrodéposition

L'éléctrodéposition sous champ magnétique est appelée la magnétoélectrodéposition. Elle est définie comme la formation de dépôt par électrolyse avec la surimposition d'un champ magnétique sur la cellule d'électrolyse. C'est un exemple de recherche qui mêle expérimentation et théorie (physique et électrochimie), mais où les résultats expérimentaux obtenus et discutés l'emportent sur la profondeur de l'interprétation théorique.

Les effets du champ magnétique sont nombreux sur la cinétique électrochimique, la morphologie mais aussi sur les propriétés du dépôt formé. Ces effets prouvés sont pour certains sources de discussion quant à leurs explications.

La littérature a montré que le premier effet du champ magnétique étudié, était l'effet HALL observé au niveau des fluides. Puis la curiosité des chercheurs [6], [7], [8] principalement portée sur les phénomènes convectifs générés par les forces de Lorentz et de Laplace, a atteint le domaine des dépôts métalliques [26], [45], [58]. De nouvelles pistes à propos de l'étude de ces effets dans le cas des alliages électrodéposés ont donc été exploitées [57], mais très peu d'études ont été réalisées concernant les oxydes [32], [33].

L'application d'un champ magnétique lors de la synthèse des cristallites et films d'oxyde dopés dans notre étude a un double objectif. Le premier consiste à apporter des modifications de morphologie, de structure cristallographique, et de composition du dépôt formé, le second est de déterminer les effets sur les propriétés optiques et/ou magnétiques des oxydes en question.
# 1.3.1 Forces magnéto-induites (MHD)

La force de Lorentz existe lors de l'interaction champ magnétique/courant électrique,  $(\vec{B} \text{ et } \vec{E})$  pour champ magnétique et champ électrique respectivement. Pour une charge ponctuelle q, qui se déplace à la vitesse v par rapport à un référentiel galiléen, la force de Lorentz d'équation (1.1), est constituée de deux termes, un indépendant de la vitesse : la force dite électrique et appelée la force de Coulomb d'équation (1.2), et l'autre force liée au déplacement de la charge dans le référentiel d'étude, est dite magnétique d'équation (1.3). Elle agit sur la particule se déplaçant à la vitesse v dans le champ magnétique B.

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B}) \tag{1.1}$$

$$\vec{Fe} = q\vec{E} \tag{1.2}$$

$$\vec{Fm} = q(\vec{v} \wedge \vec{B}) \tag{1.3}$$

La force générée par l'action couplée d'un courant électrique et d'un champ magnétique, est une force de type Lorentz-Laplace dont l'expression s'écrit (1.4), où  $\vec{j}$  représente la densité de courant.

$$\vec{F_L} = (\vec{j} \wedge \vec{B}) \tag{1.4}$$

Sous champ magnétique, différentes forces [28] existent qui peuvent être à l'origine des effets observés sur la cristallographie et la cinétique discutés par la suite. Deux d'entre elles dépendant des propriétés magnétiques de l'électrolyte sont décrites ci-dessous, les autres sont en relation avec le mouvement de la charge de la particule.

L'énergie magnétique de l'électrolyte sous champ magnétique s'écrit sous la forme (1.5),

où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide et M la magnétisation induite par le champ magnétique  $\vec{B}$ .

$$E_m = -\frac{1}{2}M.B/\mu_0$$
 (1.5)

M est définie par l'équation (1.6), où  $\chi_M$  est la susceptibilité molaire de l'espèce présente en solution de concentration c.

$$M = \chi_M.c.B \tag{1.6}$$

L'expression de  $E_m$  s'écrit alors suivant (1.7).

$$E_m = -\frac{1}{2}\chi_M.c.B^2/\mu_0 \tag{1.7}$$

Comme la force magnétique est égale à  $-\nabla E_m$ , de l'expression de l'équation (1.7) on en déduit que cette force se décompose suivant deux termes : le premier correspond à la force paramagnétique  $\vec{F_p}$  d'après l'équation (1.8), dont l'origine est la variation de la susceptibilité magnétique dans la couche de diffusion due au gradient de concentration en ions.

$$\vec{F_p} = \frac{\chi_M B^2 \vec{\bigtriangledown} c}{2\mu_0} \tag{1.8}$$

Le second terme  $\vec{F_B}$ , d'après l'équation (1.9), correspond à la force du gradient de champ magnétique dans la solution quand le champ magnétique est non uniforme.

$$\vec{F_B} = \frac{\chi_M c B \vec{\nabla} B}{\mu_0} \tag{1.9}$$

# **1.3.2** Effets convectifs en solution

Lorsqu'un champ magnétique B est imposé sur une cellule électrolytique, plusieurs interactions peuvent intervenir suivant la géométrie (direction du champ parallèle ou perpendiculaire à la surface réactive), et l'uniformité du champ magnétique B imposé. La solution électrolytique peut être le siège de plusieurs forces, d'origine électromagnétique ( $F_L$ ), ou d'origine purement magnétique ( $F_p$ , $F_B$ ), qui font intervenir la nature physique des espèces présentes en solution.

En plus des effets que peut avoir un champ magnétique par son amplitude, l'orientation de ce dernier a permis d'approfondir l'étude des modifications apportées au sein du dépôt formé. Les auteurs sont partagés sur les explications des effets engendrés par le champ magnétique. Quand le champ magnétique appliqué est perpendiculaire à la surface de la cathode, les lignes de courant sont parallèles au champ magnétique et la force de Lorentz  $F_L$  est donc nulle. Dans le cas contraire, c'est à dire lorsque le champ est parallèle à la cathode, cette force existe et des effets peuvent en découler. La relation entre l'orientation du champ magnétique et ses effets est examinée par plusieurs auteurs, qui ont montré que les effets du champ magnétique sont loin d'être négligeables, le champ magnétique modifie les lignes de courants, agit sur la nucléation, la croissance, la composition, la texture des dépôts formés au cours de l'élaboration. Ces modifications sont dues à l'effet convectif appelé magnétohydrodynamique (MHD).

Quand la surface n'est pas complètement plane et horizontale par rapport à la direction du champ, les lignes de courants sont déviées, alors le champ magnétique ne jouant pas le même rôle laisse place à la micro-convection comme illustré d'après la figure(1.4), contrairement à ce qui peut être considéré dans le cas d'une électrode parfaitement plane figure (1.5), confirmé en grande partie par les résultats expérimentaux.

AOGAKI dans tous ses travaux depuis 1975 explique et interprète les effets de la convection magnétique. Ses premières études portaient sur l'influence de l'effet magnétohydrodynamique sur la réaction électrochimique [7]. Les effets de micro-MHD dûs à la non de uniformité de l'électrode, sont discutés par des modèles mathématiques proposés par lui et ses collaborateurs [8]. Leur théorie est basée sur l'hypothèse, que dans le cas où il existerait une variation de la concentration, et de la densité de courant en interaction avec la gravité, il y a formation de tourbillons microscopiques, comme des mouvements en rotation parallèlement à la surface de l'électrode. Mais ce gradient de concentration à l'origine des variations de densité de courant, n'est pas prédominant au niveau des électrodes verticales et peut être négligé. Il montre que la convection MHD agit sur le procédé de transfert de masse, quant à la micro-MHD l'effet a lieu au niveau du flux à l'intérieur de la couche de diffusion. Une réaction électrochimique peut être décomposée en une suite de processus : le transport des espèces réactives



FIGURE 1.4 – Force de Lorentz et convection magnétohydrodynamique.



FIGURE 1.5 – Flux latéral au niveau de la couche de diffusion sous champ magnétique B parallèle à la surface de l'électrode, (sans prendre en compte les effets de bord).

vers le substrat où agit la convection libre ou forcée, l'adsorption des réactifs à la surface avec la réaction des espèces en solution. La croissance du film débute suite aux réactions de formations, suivie de la désorption de produits secondaires de réaction.

Un dispositif expérimental d'analyse des effets convectifs induits par le champ magnétique a été réalisé par CHOPART et al [27]. Le champ magnétique joue souvent sur l'intensité du courant appliqué selon FRICOTEAUX et al [58], et l'intensité du courant limite augmente avec l'intensité du champ magnétique. LEE et al [98] considèrent que le comportement de l'intensité du courant au cours du temps sous champ magnétique est similaire que ce dernier soit parallèle ou perpendiculaire à la surface de l'électro<br/>de. Mais dans le cas où  $\vec{B}$  est parallèle, le temps nécessaire au courant pour atteindre son maximum diminue quand  $\vec{B}$  augmente, et il a tendance à se stabiliser plus rapidement par rapport à un champ magnétique perpendiculaire. Il considère également que les résultats sont la conséquence évidente de la convection magnétique par la force de Lorentz, qui agit sur les ions dans l'électrolyte. Ces effets cinétiques liés à la force de Lorentz quand elle existe, agissent sur le transport et la circulation des ions cuivre (II) [24]. D'après MATSUSHIMA et al la convection MHD engendrée par l'application du champ magnétique peut améliorer le taux de transfert de masse des ions hydrogène  $H^+$  vers la surface de la cathode. Dans une étude sur l'électrodépositon du cuivre sous champ magnétique, il a été montré que la concentration en ions cuivre (II) augmente, et est maintenue par la convection MHD, alors que celle en ions hydrogène  $H^+$  aqueux diminue [114]. En 2008 MATSUSHIMA et al analysent de près les effets aux premiers stades du procédé d'électrodéposion. La convection micro-MHD décélère la vitesse de nucléation, qu'il suppose inhibée par le champ magnétique [115]. DALTIN et al discutent l'influence du champ magnétique sur la cinétique des oxydes élaborés par électrodéposition, et concluent que le champ magnétique parallèle à l'électrode modifie l'électrocristallisation, et que la constante de vitesse de nucléation ne dépend pas de l'amplitude du champ magnétique [33]. L'effet de la convection durant le processus de dépôt sur le transfert de masse est aussi étudié par TSCHULIK et al, qui démontrent que l'effet ne peut dépendre uniquement de l'action de  $F_L$ , mais d'une force de gradient de concentration en ions cuivre (II) [158], [159]. Ceci peut être expliqué par une force de convection qui dépend du gradient de concentration.

En revanche DEVOS et *al* dans leur recherche sur l'effet que peut engendrer le champ magnétique à la surface de l'électrode, ont montré qu'un champ magnétique parallèle à l'électrode et d'amplitude B = 1 T, ne modifie en rien le transfert de charge lors du procédé électrochimique d'électrodéposition. Les résultats aboutissent à la conclusion qu'il n'existe pas d'effets observés sur le coefficient de transfert de charge lorsque le champ magnétique est appliqué [45], [42]. CHOPART et *al* montrent aussi [26] que le champ magnétique ne modifie pas le coefficient de transfert. Le champ magnétique agit sur les réactions électrolytiques, en augmentant le courant à potentiel constant, sachant que l'intensité du courant dépend de la concentration de l'électrolyte [73]. HINDS et al [73] effectuent une comparaison théorique des effets en fonction de toutes les forces lors de l'application d'un champ magnétique. D'après eux la force d'amortissement magnétique notée  $F_M$  est considérée comme négligeable en raison de la faible conductivité de la solution électrolytique. La force éléctrocinétique  $F_E$  et la force de Lorentz  $F_L$  jouent un même rôle par la convection créée. La force paramagnétique  $F_P$  absente dans le cas d'un champ magnétique parallèle à la surface de l'électrode, ne peut exercer aucune influence sur le transport de masse. Elle est considérée comme négligeable comparée à la force de diffusion  $F_D$ . Il est finalement important de noter que le phénomène des effets et des forces engendrées par  $\vec{B}$  en fonction de sa direction n'est pas encore parfaitement éclairci à ce jour.

KRAUS et al [95] d'après l'analyse des courbes chronoampérométriques, concluent indépendamment de la direction du champ magnétique qu'il existe des effets sur la cinétique, et au niveau des gradients de concentration lors de dépôts métalliques (de cobalt, de nickel et de cuivre). Il rapporte que lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à la surface de la cathode, la force de Lorentz étant supposée nulle, et donc l'effet MHD étant absent, c'est la force paramagnétique qui domine, et que la quantité de métal déposée diminue avec l'augmentation de l'amplitude de  $\vec{B}$ . Ils en déduisent que les effets ne sont donc pas toujours liés à la convection MHD, ni à la micro-MHD, puisque quand cette dernière existe, le taux de dépôt augmente sous champ magnétique [99]. La présence de cette force paramagnétique mise en évidence par RABAH et al [141], qui a démontré que pour les mêmes conditions expérimentales lorsque la direction du champ magnétique est perpendiculaire à la surface de l'électrode de travail, les effets engendrés par B sont observés en présence d'espèces paramagnétiques et absents dans le cas des espèces diamagnétiques. Et conclut qu'il est envisageable de parler de la convection paramagnétique.

## 1.3.3 Effets sur les dépôts

Dès les années 50, les premiers effets d'un champ magnétique sur la structure cristallographique des dépôts formés sont observés. En présence d'un champ magnétique, qu'il soit parallèle ou perpendiculaire à l'électrode de travail, les effets sur l'orientation cristallographique des dépôts métalliques électrodéposés dans le cas du fer, du nickel, et du cobalt sont absents [180]. En revanche lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à la cathode, la surface des dépôts métalliques est très rugueuse et des protubérances apparaissent dans la direction du champ magnétique. MIYAZAWA [121] indique que le champ magnétique perpendiculaire, surtout lorsque le champ est intense, apporte des modifications sur les cristallites d'oxyde de niobate de lithium et de dioxyde de titane obtenus par solidification par la méthode CZOCHRALSKI. Il rapporte qu'en présence de champ magnétique il est possible d'obtenir une distribution d'impuretés uniforme dans le cristal. Les effets du champ magnétique se confirment avec les résultats de GODDARD et *al*, qui expliquent qu'un champ  $\vec{B}$ peut influencer la structure cristallographique du dépôt de cobalt métallique électrodéposé sur un substrat de cuivre, mais que les effets semblent être indépendants de l'orientation du champ magnétique. Ils supposent que la croissance du dépôt est favorisée si les conditions initiales de pH à la surface de l'électrode sont ajustées. Ils évoquent l'exemple de l'énergie de liaison à la surface qui est réduite efficacement grâce au champ magnétique, à l'origine de la propagation de défauts ou d'imperfections lors de la formation du dépôt de cobalt [64].

CHIBA et al [24] trouvent que les orientations cristallines sont affectées par le champ magnétique mais jusqu'à une valeur fixe à partir de laquelle les effets demeurent constants. Ils suggèrent que  $\vec{B}$  peut être un facteur important pour influencer le coefficient de texture des dépôts de nickel réalisés par électrodéposition, et considèrent que les orientations résultent des différences entre les coefficients de magnétisation de chaque axe. En 1994, ces mêmes auteurs [23] confirment que le champ magnétique parallèle à la cathode, crée une tendance d'alignement dans l'évolution de la structure du dépôt, le taux du dépôt augmente sous l'effet du champ magnétique. OHNO et al ont observé dans leur étude sur les alliages fer-nickel, que la morphologie du dépôt variait avec la direction du champ magnétique. Ils sont parmi les premiers à constater que les effets sur les courbes intensité/ potentiel sont plus importants dans le cas où le champ magnétique est parallèle à l'électrode de travail, c'est à dire un champ magnétique perpendiculaire aux lignes de courant, supposant l'existence d'une autre explication qui peut être à l'origine des effets observés [130]. Cependant l'existence de la force de Lorentz dans certains cas inhibe la croissance et favorise une nucléation aléatoire au niveau de la surface de l'électrode. MATSUSHIMA et al [114] déduisent qu'avec le champ magnétique la morphologie de la surface est modifiée, le grain s'affine et sa taille rétrécit, mais qu'il n'existerait pas d'influence remarquable sur l'orientation cristalline. BUND et al [17] remarquent, dans le cas où le champ magnétique imposé est parallèle à la cathode, une forte influence constatée au niveau de la taille des grains des dépôts. Avec la formation d'une structure à plus faible grain en présence de  $\vec{B}$ , ces effets structurels du champ magnétique ont été aussi expliqués par l'effet de la convection MHD. D'autres comme CHIBA et HINDS concluent que les effets sur la morphologie et la texture de la surface existent à partir d'une amplitude donnée (B = 0.5 T), et qu'en dessous de cette valeur il n'y a pas d'effets significatifs. Le champ magnétique peut induire une modification de la morphologie et de la direction de croissance préférentielle des grains de dépôts de nickel d'après DEVOS et al [44]. L'influence d'un champ parallèle à la surface de l'électrode de travail sur la morphologie des films électrodéposés cobalt-nickel a été étudiée [100]. LI et al expliquent que l'effet du champ

magnétique conduit à une augmentation du rapport atomique cobalt / nickel des dépôts. Ils ont aussi montré dans cette étude que la taille des grains et la rugosité de surface augmentent pour (0-9 T) et ensuite diminuent pour (9-12 T). Ceci peut être expliqué par le chevauchement des effets de la force de Lorentz et de la force paramagnétique sur le transport de masse durant le processus cathodique.

MORISUE et al [124] ont étudié les effets du champ magnétique parallèle ou perpendiculaire à la cathode sur la morphologie de surface d'oxyde de zinc électrodéposé en milieu non aqueux. Ils ont établi que le contrôle du transfert de masse, l'augmentation de l'intensité du courant, et la morphologie sont fortement modifiés avec la direction du champ magnétique. Dans le cas de l'oxyde de manganèse, la densité des cristaux devient plus importante et plus compacte lorsque le champ magnétique appliqué est parallèle au substrat et la surface est moins rugueuse et plus uniforme sous un champ perpendiculaire [98]. KOZA et al [94] analysent le comportement du courant au cours du temps, et les courbes chronoampérométriques révèlent qu'en imposant un champ magnétique parallèle à la surface de la cathode, la vitesse de nucléation est réduite d'où la diminution du nombre de germes sous l'effet du champ. Ce dernier imposé perpendiculairement peut avoir un effet au niveau des différents stades lors de la croissance du film comme démontré dans cet article.

D'autres auteurs relient les effets du champ magnétique à d'autres conditions de préparation de l'électrolyte comme le pH [56], où les effets d'un champ magnétique parallèle à la cathode existent pour une valeur de pH donnée. Ils sont effectifs sur la morphologie, la rugosité et l'orientation cristallographique des dépôts de cobalt. L'influence d'un champ magnétique intense pendant le post-traitement de recuit des films cobalt-nickel électrodéposé est étudié par ZHAO et *al* [188]. Il est montré que la diffusion des atomes entre le film cobalt et le film nickel est nettement augmentée sous champ magnétique intense pendant le recuit.

L'ensemble de la bibliographie montre clairement que le champ magnétique apporte des effets sur la morphologie et la cristallographie du dépôt, qui sont dépendants de la direction du champ magnétique, et qu'ainsi un champ magnétique imposé sur une cellule d'électrodéposition peut permettre d'orienter les propriétés des dépôts réalisés par électrodéposition. C'est ceci qui justifie les études que nous avons entreprises sur les oxydes de zinc et de cuivre (I) et leur dopage.

L'originalité de notre travail est d'étudier les effets croisés du champ magnétique et du dopage sur les propriétés magnétiques et optiques des oxydes dopés par électrodéposition. En effet, à ce jour aucune publication ne porte sur l'électrodéposition et la caractérisation d'oxyde dopé sous champ magnétique

# Chapitre 2

# Oxyde de Zinc : ZnO électrodéposé

# 2.1 Introduction

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type n non magnétique connu pour ses propriétés électriques, optiques et catalytiques, utilisé pour ses multiples applications dans l'industrie électronique comme filtre, résonateur dans les traitements d'images par exemple. Il a largement été étudié en raison de sa bande interdite de grande largeur (3,2 eV), avec une forte énergie de liaison de l'exciton (60 meV) à température ambiante, [62], [125], [173].

Dans le contexte des semi-conducteurs magnétiques dilués, la perspective de combiner les propriétés magnétiques aux propriétés semi-conductrices a attiré l'attention des chercheurs depuis une décennie. Cette perspective est considérée comme une voie prometteuse dans le développement des oxydes magnétiques dilués. Parmi les oxydes synthétisés, l'oxyde de zinc dopé peut présenter sous certaines conditions des propriétés magnétiques, telles que le ferromagnétisme observé à température ambiante.

Généralement les ions zinc (II) sont substitués par des ions des métaux de transition (3d). Le cuivre est un métal de transition dopant non magnétique, avec les ions cuivre (II) paramagnétiques et les ions cuivre (I) diamagnétiques. Nous supposons qu'une substitution des ions cuivre (II) aux sites zinc (II) a lieu suite à l'addition d'une faible quantité en cuivre de l'ordre de quelques micromoles par litre dans la solution utilisée pour l'électrodéposition. Le comportement ferromagnétique est une des propriétés principalement recherchée, celle-ci dépend de la concentration en ions de l'élément dopant incorporé dans le cristal. Des études théoriques et expérimentales ont confirmé la possibilité d'obtenir un état ferromagnétique à température ambiante en dopant l'oxyde de zinc avec le cuivre [62].

Plusieurs hypothèses ont été développées justifiant l'intérêt du dopant cuivre. En plus des propriétés magnétiques, il a été montré [97] que le choix de l'élément cuivre permet une haute résistivité électrique (supérieure à  $10^{10} \Omega$ cm) pour les dispositifs à ondes acoustiques

de surface.

Les performances de cet oxyde sont aussi remarquables dans le contexte industriel. La nature du dépôt réalisé ainsi que sa morphologie sont tout aussi importantes et intéressent sans cesse les chercheurs. Par exemple une forte porosité, des nanofils ordonnés ou un film mince homogène présentent des qualités comme le renforcement de la capacité de la diffusion de la lumière, permettant d'obtenir des capteurs de gaz plus performants, et des activités photocatalytiques améliorées [74], [107], [128], [181].

L'oxyde de zinc peut être obtenu par différentes méthodes et présenter différentes morphologies figure (2.1); par exemple des nanofils (2.1.a), des nanofeuillets (2.1.b), de type film mince (2.1.c), et de type nanocristaux (2.1.d).



FIGURE 2.1 – Images MEB des dépôts d'oxyde de zinc réalisés par électrodéposition sur ITO, (a) de type nanofils [107], (b) de type nanofeuillets [74], (c) de type film mince sur verre recouvert de Cr (10 nm) et Au (45 nm) [128], et (d) de type nanocristaux par voie hydrothermique sur acier de type nanocristal [181].

Dans notre cas, la méthode choisie pour la synthèse de l'oxyde de zinc est l'électrodéposition.

A température ambiante et pression atmosphérique, l'oxyde de zinc cristallise dans un système hexagonal de type wurtzite dont la structure est présentée figure (2.2). La structure wurtzite est une succession de plans d'oxygène et de zinc empilés alternativement le long de l'axe c. Chaque cation  $Zn^{2+}$  est en coordination tétraédrique avec quatre anions  $O^{2-}$  aux sommets du tétraèdre et vice versa. Les paramètres sont décrits dans la table (2.1).



FIGURE 2.2 – Structure cristalline de l'oxyde de zinc (wurtzite) d'après [113].

TABLE 2.1 – Les caractéristiques structurales de l'oxyde de zinc : ZnO.

	ZnO
groupe d'espace	$P6_3mc$
paramètre de maille a (nm)	0,32475 < a < 0,32501
paramètre de maille c (nm)	0,52042 < c < 0,52075
rapport c/a	1,593 < c/a < 1,6035
facteur u	0,375 < u < 0,383
volume de maille $(nm)^3$	0,14284

Dans ce chapitre nous allons aborder l'aspect expérimental de la synthèse électrochimique pour élaborer l'oxyde de zinc sous différentes formes : cristallites et films continus. Les facteurs affectant ou pouvant modifier la cinétique, la morphologie ou la nature du dépôt d'oxyde de zinc électrodéposé seront discutés dans une seconde partie. Nous détaillerons de près les effets du dopage par l'élément cuivre sur la texture, la morphologie et ceux engendrés par le champ magnétique surimposé au cours du dépôt.

# 2.2 Méthode expérimentale et mise en place des paramètres d'électrodéposition

Les paramètres habituels d'électrodéposition (pH, densité de courant, température) ont une grande influence sur la quantité de matière électrodéposée et sa répartition sur le substrat. Néanmoins, les relations ne sont pas simples et dépendent fortement de la nature du bain électrolytique, de ses constituants, et de leur concentration. Les épaisseurs de films électrodéposés peuvent varier de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres. Les résultats obtenus sont ensuite discutés.

# 2.2.1 Procédé d'électrodéposition

Le matériel utilisé pour l'électrodéposition est présenté ci-dessous figure (2.3).



FIGURE 2.3 – Photographie du montage d'électrodéposition.

Il est composé d'une cellule d'électrodéposition thermostatée à double paroi en verre placé dans l'entrefer d'un électroaimant (DRUSLH EAM20G). Celui-ci permet de délivrer

un champ magnétique contrôlé horizontal et uniforme sur tout le volume de la cellule électrochimique ( $B_{max} = 1$  T). Un montage à trois électrodes représenté figure (2.4) est utilisé.



FIGURE 2.4 – Schéma de la cellule d'électrodéposition.

L'électrode de travail (ET) est constituée d'oxyde d'indium et d'étain ITO (Indium Tin Oxide) déposé sur une lame de verre, la contre électrode (CE) est en platine (Pt), et l'électrode de référence est une électrode (Ag/ AgCl).



FIGURE 2.5 – Le substrat ITO sur verre.

Concernant le substrat figure (2.5), il s'agit d'une couche conductrice d'oxyde d'indium dopé à l'étain de formule  $(In_{1,88} Sn_{0,12})O_3$  (fiche ICDD : 01-089-4598) de 80 nm déposée sur

verre. Choisi pour sa transparence (transmission : 82-86 % dans la gamme de longueurs d'onde 400-800 nm), et sa résistivité (25-35  $\Omega$ cm). L'ITO est utilisé pour assurer une reproductibilité dans la synthèse d'oxydes pour des applications dans le domaine de la conversion d'énergie par exemple [134].

En mode potentiostatique, un potentiel E correspondant à la différence de potentiel (ddp) entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est appliqué. Le montage à trois électrodes présente l'avantage de contrôler cette valeur de ddp. Si on fait passer un courant dans le système en imposant un potentiel E, une réaction contrôlée par cette valeur de ddp se déroule à la cathode.

L'oxyde de zinc électrodéposé sur le substrat d'ITO a été obtenu sous polarisation cathodique pour générer des ions  $OH^-$  par la réduction de l'eau ou du dioxygène dissous, conduisant finalement à la formation de l'oxyde de zinc à la surface de l'ITO avec les ions zinc (II) présents en solution.

Dans le cas de l'oxyde de zinc, plusieurs auteurs discutent de l'intérêt d'un barbotage d'argon ou d'azote pour éliminer le dioxygène dissous dans la solution électrolytique. Ce barbotage aux gaz inertes permet de contrôler la concentration en dioxygène et/ ou de l'éliminer [139]. D'autres au contraire, saturent l'électrolyte en dioxygène [107] qui par réduction génère davantage d'ions hydroxydes. D'après LUPAN et *al* [107], le barbotage de dioxygène est nécessaire avant le déclenchement de la réaction, et durant le processus de croissance.

Dans les conditions expérimentales de température égale à 80°C et de pH = 6, les mesures de courant en fonction de potentiels variant de 0 à - 300 mV ont été réalisées avec et sans barbotage d'azote, et une vitesse de balayage de 10 mV.  $s^{-1}$ .

Les tests ont prouvé que les dépôts d'oxyde de zinc sont formés avec ou sans présence de dioxygène dans la solution électrolytique. Nous pouvons en conclure que le dégazage à l'azote a montré que le barbotage de dioxygène n'est pas indispensable, et que les ions  $OH^$ nécessaires à la réduction cathodique proviennent essentiellement de la réduction de l'eau. Tout de même le dioxygène peut être réduit sans barbotage, et dans ce cas nous pouvons supposer que les ions  $OH^-$  sont générés suite à deux réactions produites, initialement suite à la réduction de l'eau d'après l'équation (2.1), et/ ou celle de la réduction de l'oxygène suivant l'équation (2.2).

Une fois produits, les ions  $OH^-$  s'accumulent à la surface de l'électrode ce qui augmente le pH local, les ions zinc (II) présents dans la solution réagissent sur la cathode pour précipiter sous forme d'hydroxyde de zinc. Celui-ci est instable et donne par la suite l'oxyde de zinc comme produit final. La réaction responsable de la formation de l'oxyde de zinc se traduit par la réaction (2.3).

$$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^- \tag{2.1}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^- \tag{2.2}$$

$$Zn^{2+} + 2OH^{-} \rightleftharpoons Zn(OH)_2 \rightleftharpoons ZnO + H_2O \tag{2.3}$$

La structure cristallographique des dépôts d'oxyde de zinc électrodéposés sur ITO a été analysée par Diffraction des Rayons X (BRUKER D8 ADVANCE), en utilisant la raie  $CuK_{\alpha}$ comme source de radiation. La morphologie des échantillons a été caractérisée par Microscopie Électronique à Balayage (JEOL 6460 LV équipé d'une sonde EDX).

# 2.2.2 Choix d'un bain électrolytique

#### Influence de la composition du bain électrolytique

L'avantage de l'électrodéposition est la polyvalence de la technique qui permet des changements dans les conditions de dépôt comme la composition électrolytique, ce qui offre une préparation de l'oxyde de zinc avec les caractéristiques souhaitées [139], [140].

L'obtention de dépôts d'oxyde de zinc sur substrat ITO peut être obtenue à partir de la solution électrolytique constituée par :  $Zn(NO_3)_2$  à 0,1  $mol.L^{-1}$ , et  $KNO_3$  à 0,1  $mol.L^{-1}$ [74].

Certains auteurs [128] [183] rapportent qu'en milieu nitrate la formation de l'oxyde de zinc est produite par précipitation des ions zinc (II) (2.3), avec les ions  $OH^-$  qui proviennent de la réduction des nitrates suivant la réaction d'équation (2.4), de la réduction de l'eau (2.1) et de l'oxygène dissous (2.2).

$$NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$$
 (2.4)

Nous avons testé cette solution par la réalisation de courbes volto ampérométriques afin de déterminer les conditions électrochimiques de formation de l'oxy de de zinc. La courbe de polarisation potentiocinétique a été obtenue avec une vites se de balayage de 50 mV. $s^{-1}$  sous T = 80° C et pH = 6.

Nous avons constaté que les essais qui ont été conduits, ont montré qu'il était difficile de déposer de l'oxyde de zinc sur ITO à partir de ces conditions de température de pH.

De ce fait nous avons fait le choix de réaliser les dépôts d'oxyde de zinc sur substrat ITO à partir de chlorure de zinc  $ZnCl_2$  à 5  $mmol.L^{-1}$ , et KCl à 0,1  $mol.L^{-1}$  comme sel de fond [108].



FIGURE 2.6 – Courbe I(E) transitoire lors de l'électronucléation d'oxyde de zinc obtenue sur ITO en milieu chlorure. V = 50 mV. $s^{-1}$ , T = 80° C et pH = 6.

La courbe intensité-potentiel I(E) enregistrée figure (2.6), nous a permis de définir l'intervalle de potentiel d'électrodéposition entre (- 0,8 V et - 1,6 V) de l'oxyde de zinc sur ITO en milieu chlorure. La densité de courant est très faible, puis le courant augmente rapidement pour des valeurs de potentiels très négatives (- 1,9 V), lorsque l'électrolyse de l'eau devient très rapide avec un dégagement gazeux trop important pour obtenir un dépôt adhérent.

Le dépôt cathodique d'oxyde de zinc en milieu chlorure est obtenu par différentes réactions. Celles-ci ont été présentées précédemment à partir des réactions d'équation (2.1) et (2.2) conduisant à (2.3).

Des variations de courant cathodique obtenues par rapport à la nature des ions dans la solution ont été observées [51] dans le cas des nanofils d'oxyde de zinc. Dans son étude l'auteur explique que les différences d'intensités et puis de morphologies de surface observées sont dues à la différence d'adsorption des différents anions à la surface de la cathode. Ceci agit sur le taux de production des ions  $OH^-$ , ainsi le rapport entre le taux des ions  $OH^$ générés et les ions zinc (II) diffusés à la cathode est un paramètre majeur dans la formation du dépôt d'oxyde de zinc électrodéposé, qui semble être favorisé en milieu chlorure.

#### Influence de la concentration du bain électrolytique

Plusieurs concentrations en chlorure de zinc ont été testées de 0,2 à 25  $mmol.L^{-1}$ . Les conditions de travail sont décrites dans le tableau (2.2);

TABLE 2.2 – Conditions expérimentales des paramètres d'électrodéposition d'oxyde de zinc en milieu chlorure à différentes concentrations en ions zinc (II).

échantillon	$[ZnCl_2]$	[KCl]	Ε	Т	$\mathbf{t}$	pН
	$(mmol.L^{-1})$	$(mol.L^{-1})$	$(mV)/_{Ag/AgCl}$	$(^{\circ}C)$	(s)	
ZnO non dopé $(1)$	0,2	$_{0,1}$	- 1050	80	9000	6
ZnO non dopé $(2)$	5	$^{0,1}$	- 1050	80	9000	6
ZnO non dopé $(3)$	10	$^{0,1}$	- 1050	80	9000	6
ZnO non dopé $(4)$	25	$0,\!1$	- 1050	80	9000	6

Les courbes chronoampérométriques représentées figure (2.7), montrent l'évolution de l'intensité du courant au cours du temps. Après le phénomène de charge de la double couche électrochimique, qui conduit à un courant élevé initialement puis rapidement décroissant, le courant évolue lors de la germination des cristallites pour atteindre une valeur plus ou moins stationnaire dépendante de la concentration d'une façon non linéaire.

Nous pouvons constater que la densité de courant augmente avec la concentration en ions zinc (II) présents en solution, ceci est lié à la co-déposition métal/ oxyde. Les diffractogrammes figure (2.8) présentent des pics correspondant à l'oxyde de zinc (Fiche ICDD : 00-036-1451), à l'ITO (Fiche ICDD : 01-089-4598), pour la plus faible concentration en ions zinc (II) c'est à dire  $0.2 \text{ mmol.}L^{-1}$  figure (2.8.a), mais à partir d'une concentration de 5  $\text{mmol.}L^{-1}$  figure (2.8.b) des pics correspondant au zinc métallique (Fiche ICDD : 00-004-0831) apparaissent. Ceci est lié à un rapport plus élevé des ions Zn (II)/ aux ions hydroxydes à la surface de la cathode.

Ces dépôts électrochimiques d'oxyde de zinc formés sont analysés au MEB figure (2.9). Les dépôts présentent une morphologie de surface très différente d'un dépôt à l'autre, en fonction



FIGURE 2.7 – Courbes chronoampérométriques i (t) des dépôts d'oxyde de zinc électrodéposés en milieu chlorure à 0,2; 5; 10; et 25  $mmol.L^{-1}$  en  $[ZnCl_2]$ ,  $E= -1,05V_{(Ag/AgCl)}$  pendant t = 9000 s, à T = 80°C.



FIGURE 2.8 – Diffractogrammes RX des dépôts d'oxyde de zinc formés avec l'électrolyte à 0,2 (a) et (b) 5, 10 et 25  $mmol.L^{-1}$  en  $[ZnCl_2]$ ,  $E = -1,05 V/_{Ag/AgCl}$  et  $T = 80^{\circ}$  C, pendant 9000 s. Les pics correspondant à l'ITO sont indiqués par ( $\Box$ ), et ceux du zinc métallique par ( $\bigcirc$ ).

de la concentration en ions zinc (II) de la solution électrolytique. Avec l'augmentation de la concentration en ions zinc, les dépôts obtenus forment sur l'ITO un film plus uniforme mais

avec le risque de favoriser la formation du zinc métallique.

Pour un même temps de dépôt, et à très faible concentration la nature de l'oxyde de zinc électrodéposé est sous forme de cristallites figure (2.9.a). Puis à partir de 5  $mmol.L^{-1}$  les cristallites d'oxyde de zinc évoluent vers un ensemble d'agrégats plus denses figure (2.9.b). A forte concentration figures ((2.9.c) et (2.9.d)) le film formé s'homogénéise sur toute la surface de l'ITO.



FIGURE 2.9 – Observation microscopique MEB des dépôts d'oxyde de zinc formés (a) 0,2 mmol. $L^{-1}$  (b) 5 mmol. $L^{-1}$  (c) 10 mmol. $L^{-1}$  et (d) 25 mmol. $L^{-1}$  en [ZnCl<sub>2</sub>], sous E = -1,05V<sub>Ag/AgCl</sub> pendant t = 9000 s, (grossissement x 1000 et x 20000).

L'électrolyte retenu pour les dépôts d'oxyde de zinc est constitué de chlorure de zinc. Dans le cas des cristallites d'oxyde de zinc nous retenons les conditions de température 80°C, et un pH de la solution égal à 6, pour un durée d'électrodéposition de 9000 s, avec une concentration de  $0.2 \text{ mmol.}L^{-1}$ .

# 2.2.3 Influence de la durée de dépôt

Une fois les conditions d'élaboration de cristallites d'oxyde de zinc définies, et afin d'élaborer des films continus et uniformes recouvrant la totalité de la surface du substrat ITO, nous avons choisi de tester la concentration la plus élevée  $[ZnCl_2] = 25 \ mmol.L^{-1}$  à différents temps afin d'optimiser la durée de dépôt et éviter la co-déposition métal-oxyde (zinc/ oxyde de zinc). Les conditions d'électrodéposition sont détaillées dans le tableau (2.3).

échantillon	$[ZnCl_2]$	$[Cu^{2+}]$	${ m E}$	Т	$_{\mathrm{pH}}$	$\mathbf{t}$	В
	$(mmol.L^{-1})$	$(\mu \text{mol.} L^{-1})$	$(mV)_{Ag/AgCl}$	$(^{\circ}C)$		(s)	(T)
ZnO non dopé	<b>25</b>	0	- 1050	80	6	300	0
ZnO non dopé	25	0	- 1050	80	6	600	0
ZnO non dopé	25	0	- 1050	80	6	1200	0
ZnO non dopé	25	0	- 1050	80	6	3300	0
ZnO non dopé	25	0	- 1050	80	6	6000	0
ZnO non dopé	25	0	- 1050	80	6	9000	0

TABLE 2.3 – Conditions expérimentales d'électrodéposition de films d'oxyde de zinc ZnO à différents temps.

La figures (2.10), (2.11), (2.12), (2.13) et (2.14), représentent des courbes chronoampérométriques i (t) obtenues pendant la réaction cathodique. Des images MEB (grossissement x 5000) ont été insérées dans chaque figure pour illustrer les modifications sur la morphologie et l'état de surface aux différents temps d'électrodéposition.

Au déclenchement de la réaction (2.10) le courant chute, puis il est maintenu aux environs des - 200, - 150  $\mu$ A. Mais ce qu'il faut retenir c'est que pendant 300 s et dans les conditions décrites précédemment d'après la table (2.3), l'oxyde de zinc ne se dépose pas sur ITO.

Entre 300 et 600 s d'après la figure (2.11) les premiers germes apparaissent sur la surface du substrat, et croissent figure (2.12) jusqu'à former un dépôt au bout de 1200 s avec une augmentation continue de la densité de courant.

A 6000 s d'après la figure (2.13) le film obtenu est plus dense puisque l'épaisseur du film augmente avec la durée de déposition, mais ce dernier est poreux et non uniforme.

De 6000 s à 9000 s d'après figure (2.14) le film formé est continu et plus homogène, mais la composition ne correspond pas à celle de l'oxyde de zinc, en effet le diffractogramme du dépôt obtenu pour l'électrolyte avec une composition de 25  $mmol.L^{-1}$  en ions zinc (II), pendant 9000 s, figure (2.8.b), présente des pics correspondant à l'oxyde de zinc (Fiche ICDD : 00-036-1451), à l'ITO (Fiche ICDD : 01-089-4598), mais aussi au zinc métallique (Fiche ICDD : 00-004-0831).

Nous pouvons en déduire qu'avec une concentration égale à 25  $mmol.L^{-1}$  en  $ZnCl_2$  nous ne pouvons pas obtenir un film d'oxyde de zinc en appliquant un potentiel constant de - 1,05



FIGURE 2.10 – Courbes chronoampérométriques de dépôts d'oxyde de zinc à  $[ZnCl_2] = 25 mmol.L^{-1}$  sous E = - 1,05V/<sub>Ag/AgCl</sub>, pendant 300 s à T = 80° C.



FIGURE 2.11 – Courbes chronoampérométriques de dépôts d'oxyde de zinc à  $[ZnCl_2] = 25 mmol.L^{-1}$  sous E = - 1,05V/<sub>Ag/AgCl</sub>, pendant 600 s à T = 80° C.



FIGURE 2.12 – Courbes chronoampérométriques de dépôts d'oxyde de zinc à  $[ZnCl_2] = 25 mmol.L^{-1}$  sous E = - 1,05V/<sub>Ag/AgCl</sub>, pendant 1200 s à T = 80° C.



FIGURE 2.13 – Courbes chronoampérométriques de dépôts d'oxyde de zinc à  $[ZnCl_2] = 25 mmol.L^{-1}$  sous E = - 1,05V/<sub>Ag/AgCl</sub>, pendant 6000 s à T = 80° C.

 $V/_{Ag/AgCl}$  pendant un temps court, et lorsque la durée est suffisamment longue pour que le dépôt recouvre toute la surface du substrat, la formation du zinc métallique est inévitable.



FIGURE 2.14 – Courbes chronoampérométriques de dépôts d'oxyde de zinc à  $[ZnCl_2] = 25 mmol.L^{-1}$  sous E = - 1,05V/<sub>Ag/AgCl</sub>, pendant 9000 s à T = 80° C.

# 2.2.4 Le mode pulsé

Nous avons donc choisi une concentration intermédiaire (10  $mmol.L^{-1}$ ) en  $ZnCl_2$ , mais les essais ont également montré une impossibilité d'obtenir des films ne contenant pas de zinc métallique. De ce fait nous avons opté pour une déposition en mode potentiostatique pulsé comme illustré figure (2.15). Le potentiel imposé est alternativement égal à une valeur de (- $1,05V/_{Ag/AgCl}$ ) correspondant à un dépôt cathodique (courant négatif) et une valeur de (- $0,5V/_{Ag/AgCl}$ ) pour laquelle il y a un phénomène anodique (courant positif), établi pendant les impulsions de courant, en alternant pulsation (t :  $t_{ON}$ ) et temps de pause (t' :  $t_{OFF}$ ) figure (2.16). La synthèse électrochimique en mode pulsé offre des dépôts plus uniformes.

Le dépôt formé au potentiel -  $1,05V/_{Ag/AgCl}$  correspond d'une part à la réaction d'une partie des ions zinc (II) avec les ions  $OH^-$  provenant de la réduction de l'eau et de l'oxygène dissous (2.1) à (2.3), tandis que des ions zinc (II) sont réduits pour former du zinc métallique. En imposant un temps  $(t_{OFF})$  à -  $0,5V/_{Ag/AgCl}$ , la réaction (2.5) intervient pour former l'oxyde de zinc, et une partie du zinc déposé précédemment peut être oxydé suivant (2.6) participant ainsi au courant anodique figure (2.16).

$$Zn + H_2O \rightleftharpoons ZnO + H_2 \tag{2.5}$$



FIGURE 2.15 – Schéma du mode pulsé en chronoampérométrie



FIGURE 2.16 – Courbe chronoampérométrique i (t) en mode pulsé de l'oxyde de zinc non dopé à B = 0 T, (a) courant capacitif et (b) courant faradique.

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^{-} \tag{2.6}$$

Durant (t :  $t_{ON}$ ), la réaction suivante (2.7) est également possible compte tenu de la concentration élevée en chlorure, donnant un film composite constitué d'oxyde de zinc et d'hydroxychlorure de zinc (simonkolleite).

$$5Zn^{2+} + 8OH^- + 2Cl^- \rightleftharpoons Zn_5(OH)_8Cl_2 \tag{2.7}$$

Ainsi le zinc métallique sera éliminé, et l'oxyde de zinc et l'hydroxychlorure de zinc sont formés sur ITO. Par conséquent la nature du dépôt formé dépendra des étapes des réactions produites au cours de processus de déposition décrites par un schéma comme l'indique la figure (2.17).



FIGURE 2.17 – Schéma de croissance en mode pulsé pendant le temps de pulsation t et le temps de pause t'.

Les conditions électrochimiques retenus ont conduits à la formation de films continus constitués d'oxyde de zinc et de simonkolleite, diffractogramme figure (2.18). L'intérêt de la

simonkolleite est sa morphologie en forme de plaque qui favorise une surface spécifique élevée. Celle-ci peut être transformée en oxyde de zinc par un recuit si nécessaire.



FIGURE 2.18 – Diffractogramme RX d'un dépôt formé dans l'électrolyte à 10  $mmol.L^{-1}$  en ions zinc (II), avec potentiel pulsé de - 1,05 à -0,5 V/<sub>Ag/AgCl</sub> et T = 80° C, pendant 9000 s. Les pics correspondant à l'ITO sont indiqués par ( $\Box$ ).

# 2.2.5 Conclusion

Différentes concentrations en chlorure de zinc dans l'électrolyte à pH égal à 6 ont permis l'obtention de dépôts sous forme de cristallites ou de films continus. Pour une faible concentration des cristallites d'oxyde de zinc sont électrodéposés à 80° C. Tandis qu'à une concentration plus élevée et par électrodéposition en mode pulsé un composite constitué de simonkolleite et d'oxyde de zinc est synthétisé sous forme de film uniforme.

# 2.3 Cristallites d'oxyde de zinc ZnO

Comme nous l'avons établi, les conditions expérimentales retenues pour la synthèse de cristallites d'oxyde de zinc non dopé sont décrites dans la table (2.4).

TABLE 2.4 – Conditions expérimentales de cristallites d'oxyde de zinc non dopé avec et sans application de B.

échantillon	$[ZnCl_2]$	$[Cu^{2+}]$	Ε	Т	pН	$\mathbf{t}$	В
	$(mmol.L^{-1})$	$(\mu \text{mol.} L^{-1})$	$(mV)_{Ag/AgCl}$	$^{\circ}C$		(s)	(T)
ZnO non dopé	0,2	0	- 1050	80	6	9000	0
ZnO non dopé	0,2	0	- 1050	80	6	9000	1

## 2.3.1 Influence du champ magnétique B

Les courbes chnonoampérométriques i(t) enregistrées lors des dépôts d'oxyde de zinc à potentiel constant -  $1,05V_{Ag/AgCl}$  avec et sans surimposition de champ magnétique, pour une durée totale de 9000 s sont représentées figure (2.19).



FIGURE 2.19 – Courbes i(t) des cristallites d'oxyde de zinc à  $E = -1,05V_{Ag/AgCl}$  pendant 9000 s sous  $T = 80^{\circ}C$ , avec (a) B = 0 T et (b) B = 1 T.

Sur ces deux courbes, nous pouvons voir que le courant diminue dès le début du processus, un phénomène identique déjà observé lors de l'électrodéposition du nickel [45], où la diminution du courant est liée à la convection classique du champ magnétique, qui provoque une augmentation des espèces pouvant s'adsorber à la surface de l'électrode. Ainsi la surimposition du champ magnétique dans notre cas régule l'intensité du courant et le stabilise, pendant le dépôt de l'oxyde de zinc.

La figure (2.20) montre des images MEB de cristallites d'oxyde de zinc électrodéposés sans et avec application de champ magnétique. Nous observons qu'à B = 0 T (2.20 a), les cristallites sont sous la forme de nanobâtonnets plus au moins gros, distribués sur la surface de l'ITO sur verre et forment des dépôts homocentriques. Le dépôt d'oxyde de zinc sous champ magnétique (2.20 b), présente des cristallites dont la taille est plus large et dont le nombre augmente comparé à ceux élaborés en l'absence de champ B.



FIGURE 2.20 – Images MEB des dépôts d'oxyde de zinc réalisés à  $E = -1, 05V_{Ag/AgCl}$  pendant 9000 s sous  $T = 80^{\circ}$ C, avec (a) B = 0 T et (b) B = 1 T, (grossissement x 5000).

Comme cité précédemment le champ magnétique n'a pas d'effet convectif sur la réduction de l'eau mais plus sur les espèces formées comme les ions  $OH^-$  formés à la surface de la cathode. Il peut donc s'agir d'un effet sur la rétrodiffusion des ions  $OH^-$  comme ceci avait été prouvé par DEVOS et al [43]. La convection générée par le champ magnétique facilite la diffusion des ions  $OH^-$  formés à l'électrode vers la solution, et seuls ceux peu adsorbés sont affectés. De plus elle augmente la vitesse de diffusion des ions  $Zn^{2+}$  vers l'électrode, aussi la précipitation des espèces  $Zn(OH)_2$  étant favorisée sur les germes préexistants ceuxci croissent davantage, d'où une taille plus importante des cristallites formées en présence de champ magnétique.

Les diffractogrammes des cristallites d'oxyde de zinc figure (2.21), montrent qu'il s'agit bien de la phase wurtzite hexagonale compacte (fiche ICDD : 00- 036-1451) qui est identifiée. De plus une nette différence existe avec l'utilisation d'un champ magnétique (B = 1 T).



FIGURE 2.21 – Diagrammes de diffraction rayons X des dépôts d'oxyde de zinc réalisés avec  $E = 1,05V_{Ag/AgCl}$  pendant 9000 s sous T = 80°C, (a) B = 0 T, (b) B = 1 T. Tous les pics sont normalisés par rapport au pic le plus intense ITO (222) en 2 theta (x) et intensité (y). Les indices des pics correspondent à la phase Wurtzite d'oxyde de zinc.

Nous avons choisi d'étudier l'intervalle des pics les plus représentatifs de l'oxyde de zinc.

Pour l'oxyde de zinc électrodéposé à B = 0 T, le pic (100) est le plus intense tout comme à B = 1 T, mais avec l'apparition des deux pics (002) et (101) dans ce dernier cas. A noter qu'il n'existe pas de changement de paramètres de maille sous champ magnétique de 1 T.

En conclusion, la croissance est affectée par l'effet du champ magnétique. Cet effet est attribué à la convection micro-MHD agissant sur les ions produits pendant la réaction cathodique. Le champ magnétique diminue et régule le courant en favorisant ainsi une croissance constante des germes, et il modifie la texture conduisant à un dépôt moins texturé.

# 2.3.2 Influence du dopage au cuivre

Après l'étude de l'effet du champ magnétique appliqué, nous avons évalué l'effet de l'addition de l'élément dopant. Les conditions expérimentales initiales des dépôts des cristallites d'oxyde de zinc, avec addition dans l'électrolyte de cuivre à différentes concentrations sont données dans le tableau (2.5).

TABLE 2.5 – Conditions expérimentales de cristallites d'oxyde de zinc à pH = 6 et B = 0 T, à différentes concentrations en ions cuivre (II).

échantillon	$[ZnCl_2]$	$[Cu^{2+}]$	Ε	Т	рΗ	t	В
	$(mmol.L^{-1})$	$(\mu \text{mol.} L^{-1})$	$(mV)_{Ag/AgCl}$	$(^{\circ}C)$		(s)	(T)
ZnO non dopé	0,2	0	- 1050	80	6	9000	0/1
ZnO dopé (A)	0,2	3	- 1050	80	6	9000	0/1
ZnO dopé (B)	0,2	6	- 1050	80	6	9000	0/1



FIGURE 2.22 – Courbes chronoampérométriques i (t) des cristallites d'oxyde de zinc à pH = 6 non dopé, dopé (A) à 3  $\mu$ mol.  $L^{-1}$  (A) et (B) à 6  $\mu$  mol. $L^{-1}$  en ions cuivre (II) sous (a) B = 0 T.

Les courbes chronoampérométriques de croissance des cristallites en présence d'ions cuivre (II) en solution sont reportées figure (2.22). Il est difficile de pouvoir expliquer les modifications des courants par la présence ou non du cuivre, les écarts étant plus certainement provoqués par le dégagement du dihydrogène que par un effet important des ions ajoutés en faible quantité même si comme nous le verrons par la suite des phénomènes d'adsorption doivent avoir lieu.

Même si l'ajout de l'élément dopant en ions cuivre (II) perturbe la cinétique de croissance des cristallites d'oxyde de zinc, en modifiant le courant au cours du processus cathodique, les expériences réalisées ne permettent pas d'expliquer les effets du dopage réalisé avec une faible quantité d'ions cuivre.



FIGURE 2.23 – Diffractogrammes X des cristallites d'oxyde de zinc électrodéposés sous  $E = -1,05V_{Ag/AgCl}$  V, T = 80°C, t = 9000 s non dopé, et dopé à (A) 3  $\mu$ mol. $L^{-1}$  et(B) 6  $\mu$ mol. $L^{-1}$  en ions cuivre (II) sous (a) B = 0 T à pH = 6. Tous les pics sont normalisés en x et en y par rapport au pic (222) du substrat ITO.

D'après la figure (2.23), les diagrammes de diffraction RX montrent les trois pics les plus représentatifs de l'oxyde de zinc. Le pic le plus intense correspond au plan (100). Ici le dopage au cuivre a un effet identique à celui du champ magnétique discuté précédemment. Nous constatons que le dopage apporte des modifications sans que l'on puisse noter un effet proportionnel à la concentration. De plus le dopage provoque un effet sur la texturation puisque deux nouveaux pics (002) et (101) apparaissent.

D'autre part ces diffractogrammes présentent une variation des angles  $(2\theta)$  par la présence de décalages observés avec le dopage, entre l'oxyde de zinc non dopé et l'oxyde de zinc dopé (A, B), comme reproduit figure (2.24). Les mesures d'angles  $(2\theta)$  effectuées sont indiquées en détail dans le tableau (2.6), avec la quantité en cuivre en pourcent atomique contenue dans le dépôt électrodéposé d'après les mesures d'EDX.

A noter que les teneurs en oxygène intègrent l'oxygène présent dans le substrat. De ce fait la quantité du cuivre en pourcentage atomique a été recalculé par rapport à celle du zinc



FIGURE 2.24 – Diffractogrammes X des cristallites d'oxyde de zinc électrodéposés sous  $E = -1,05V_{Ag/AgCl}$ , T = 80°C, t = 9000 s non dopé, et dopé à (A) 3  $\mu$ mol. $L^{-1}$  et(B) 6  $\mu$ mol. $L^{-1}$  en ions cuivre (II) sous (a) B = 0 T à pH = 6. Tous les pics sont normalisés en x et en y par rapport au pic (222) du substrat ITO.

TABLE 2.6 – Résultats des angles  $(2\theta)$  suivant l'orientation cristallographique des pics les plus représentatifs de la zincite.

	$Cu^*$ (at%)	$2\theta$ (o) (100)	$2\theta$ (o)(002)	$2\theta$ (o)(101)
fiche ICDD Zincite	-	31,770	34,422	$36,\!253$
ZnO non dopé	0	31,788	-	$36,\!298$
ZnO dopé Cu (A)	$0,\!5$	$31,\!806$	34,460	$36,\!306$
ZnO dopé Cu (B)	1	$31,\!820$	$34,\!453$	36,303

d'après (2.8) et une moyenne de trois mesures effectuées.

$$Cu^{*}(at(\%)) = \frac{Cu(at(\%))}{Cu(at(\%)) + Zn(at(\%))}$$
(2.8)

Le dopage ne modifie pas la structure de l'oxyde de zinc. Cependant le léger déplacement des pics vers la droite par rapport aux pics de l'oxyde de zinc non dopé est lié à l'effet de la substitution du cuivre dans la structure de l'oxyde de zinc. Cet effet étant plus important pour une teneur en cuivre plus élevée. Cette décroissance dans le paramètre de maille a calculé à partir des positions des pics (100) et (002) présenté tableau (2.7), devrait être liée au fait que  $Cu^{2+}$  a un rayon ionique plus petit que  $Zn^{2+}$  [108]. L'augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics avec la teneur en ions cuivre (II) laisse supposer une diminution de la taille des cristallites avec une augmentation de la concentration en ions cuivre (II).

TABLE 2.7 - Résultats des paramètres de maille calculés à partir des positions des pics (100) et (002).

Échantillon	a(nm)	c(nm)	$vol(nm^3)$
fiche ICDD Zincite	0,3250	0,5207	0,047618
ZnO non dopé	0,3248	-	-
ZnO dopé Cu (A)	0,3246	0,5201	0,047462
ZnO dopé Cu (B)	0,3245	0,5202	$0,\!047431$

# 2.3.3 Effets croisés de l'application d'un champ magnétique B et de l'addition du cuivre

Dans cette partie nous avons étudié l'effet couplé du champ magnétique appliqué et du dopage, sur la cinétique et la morphologie des dépôts de cristallites d'oxyde de zinc dopé à 3 et 6  $\mu$ mol. $L^{-1}$  et sous champ magnétique.

Les courbes de l'évolution de l'intensité du courant au cours de la réaction cathodique à différentes concentrations en ions cuivre (II) sont représentées figure (2.25).



FIGURE 2.25 – Courbes chronoampérométriques i(t) des cristallites d'oxyde de zinc dopés à (A) 3  $\mu$ mol. $L^{-1}$ , (B) 6  $\mu$ mol.  $L^{-1}$  en ions cuivre (II) sous (1) B = 0 T et (2) B = 1 T.

Nous pouvons constater que le courant d'électrodéposition sous champ magnétique est plus régulier pour 3 et 6  $\mu$ mol. $L^{-1}$  en dopant. Le champ magnétique stabilise le courant et donne une régularité comme expliqué précédemment, dans le cas du non dopé. De plus sous 1 T, le courant stationnaire augmente avec la concentration en ions cuivre (II).

Les photos MEB des dépôts réalisés avec l'addition du cuivre montrent une morphologie différente quand le champ magnétique est appliqué. Ainsi figure (2.26), nous constatons que les cristallites d'oxyde de zinc se regroupent pour former des amas homocentriques sous l'influence du champ magnétique. Nous constatons aussi que la taille de ces amas et leur diamètre augmentent avec le dopage.



FIGURE 2.26 – Images MEB des cristallites d'oxyde de zinc électrodéposés sur substrat ITO  $E = -1,05V_{Ag/AgCl}$  sous  $T = 80^{\circ}C$  pendant t = 9000 s, à (1) 3  $\mu$ mol. $L^{-1}$ , (2) 6  $\mu$ mol. $L^{-1}$  en ions cuivre (II) sous (a) B = 0 T, et (b) B = 1 T, (grossissement x 20000).

Sur la figure (2.27) nous présentons l'effet du champ magnétique sur des cristallittes d'oxyde de zinc non dopé et dopé avec la quantité la plus élevée en cuivre. Le champ magnétique augmente la taille des cristallites d'oxyde de zinc non dopé avec un diamètre supérieur et une structure hexagonale bien définie. Il favorise la croissance de cristallites obélisques hexagonales d'oxyde de zinc dopé.

Lorsque les deux effets sont couplés, c'est à dire celui du champ magnétique et de l'addition



FIGURE 2.27 – Images MEB des cristallites d'oxyde de zinc électrodéposés sur substrat ITO  $E = -1,05V_{Ag/AgCl}$  sous  $T = 80^{\circ}C$  pendant t = 9000 s, à (1) 0  $\mu$ mol. $L^{-1}$ , (2) 6  $\mu$ mol. $L^{-1}$  en ions cuivre (II) sous (a) B = 0 T, et (b) B = 1 T, (grossissement x 50000).

du dopant, la section hexagonale transversale diminue sur la longueur (d'environ 400 nm à la base à 250 nm à l'extrémité supérieure), et s'entoure de structures plus fines qui poussent latéralement à partir de la base. Il s'agit de pyramides hémimorphes avec individus maclés sur la base. Cette modification correspond à une modification du mécanisme de croissance figure (2.27) et figure (2.28). Nous supposons que le mouvement des ions au voisinage des cristallites pendant leur croissance et leur adsorption en surface sous l'effet couplé du champ magnétique et du dopage, sont à l'origine de cette modification de morphologie.

La morphologie des cristallites est liée à l'adsorption des ions  $Cl^-$  qui se fait préférentiellement sur les plans [0001] [51]. Ces plans polaires sont inhérents à la structure de type wurtzite de l'oxyde de zinc qui alterne suivant l'axe c des plans constitués de  $Zn^{2+}$  et des plans constitués de  $O^{2-}$ . Cette adsorption entrave la fixation des ions permettant la croissance de l'oxyde de zinc selon l'axe c [83]. La forme des cristallites est également fonction du rapport  $[OH^-]/[Zn^{2+}]$  dépendant des vitesses relatives de formation des ions  $OH^-$  et de la



FIGURE 2.28 – Schéma de croissance de cristallites d'oxyde de zinc non dopé sous l'effet du champ magnétique. La longueur des flèches est proportionnelle à la vitesse de croissance.

diffusion des ions  $Zn^{2+}$  vers la cathode. Par conséquent ce rapport qui diminue avec le champ magnétique est à l'origine de l'épaississement des bâtonnets. La convection MHD joue donc sur la variation de ce rapport  $[OH^-]/[Zn^{2+}]$  et sur la concentration  $[Cl^-]$  qui induisent des modifications de croissance des cristallites d'oxyde de zinc. Aussi les amas homocentriques obtenus sous champ magnétique résultent de la croissance des branches sur les germes initiaux favorisés par la convection micro-MHD.

## 2.3.4 Conclusion

Pour résumer, les cristallites d'oxyde de zinc non dopé électrodéposés sur ITO ont une forme de bâtonnets qui augmentent de taille avec l'application du champ magnétique (1 T). En l'absence de ce dernier (0 T), la morphologie des cristaux est aussi modifiée avec l'incorporation des ions cuivre (II). La croissance des cristallites tend vers des nanostructures à section hexagonale plus marquée et plus dense. Les nanostructures s'organisent en faisceaux homocentriques en présence de champ magnétique alors qu'elles sont réparties de façon aléatoire en l'absence d'un champ magnétique. Les deux effets couplés apportent des modifications doubles, par la modification de la taille, de la forme et du nombre des cristallites d'oxyde de zinc.
#### 2.4 Film continu d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc

Les conditions expérimentales des dépôts d'oxyde de zinc sous forme de films minces dopés à 3, 6 et 12  $\mu$ mol. $L^{-1}$  en ions cuivre (II) sont décrites dans la table (2.8), où la concentration en ions zinc (II) est cinquante fois plus élevée que celle utilisée pour les cristallites, sachant que le dépôt cathodique est réalisé en mode potentiostatique pulsé, dans le but d'obtenir un recouvrement total de la surface.

TABLE 2.8 – Conditions expérimentales de dépôts de films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc à pH = 6.

échantillon	$[ZnCl_2]$	$[Cu^{2+}]$	Е	Т	pН	t	В
	$(\text{mmol}.L^{-1})$	$(\mu \text{mol.} L^{-1})$	$(mV)_{Ag/AgCl}$	$(^{\circ}C)$		(s)	(T)
Film non dopé	10	0	- 1050	80	6	9000	0/0,5/1
Film dopé $(A)$	10	3	- 1050	80	6	9000	0/0, 5/1
Film dopé $(B)$	10	6	- 1050	80	6	9000	0/0, 5/1
Film dopé $(C)$	10	12	- 1050	80	6	9000	0/0,5/1

#### 2.4.1 Influence du champ magnétique B

Les courbes chronoampérométriques correspondantes aux dépôts de films minces sont reportées figure (2.29). Le courant est mesuré pour un potentiel appliqué en mode pulsé qui prend les valeurs - 1,05  $V_{Ag/AgCl}$  et à - 0,5  $V_{Ag/AgCl}$  pendant des temps égaux à 120 et 60 secondes respectivement pour chaque cycle, durant le dépôt de films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc pour chaque valeur de champ magnétique. Un agrandissement de l'abscisse et de l'ordonnée de ces courbes chronoampérométriques figure (2.30) montre une augmentation du courant avec l'amplitude du champ magnétique.

Dans l'intérêt d'approfondir l'effet du champ magnétique, et pour déterminer la nature du régime hydrodynamique généré par la convection magnéto-induite en présence de champ magnétique, des mesures du courant stationnaire ont été réalisées figure (2.30). Nous avons donc relevé les courants cathodiques stationnaires comme le montre un agrandissement de l'abscisse de ces courbes (courant-temps) au début de la réaction, quand la surface du substrat est recouverte sans qu'il y ait une variation importante de la surface. Nous avons calculé la valeur du coefficient de transport de masse  $\alpha$  pour une microélectrode, qui peut être déduite de la relation d'équation (2.9), grâce aux valeurs des courants limites moyens table (2.9), et nous en déduisons une valeur de  $\alpha$  proche de la valeur connue ( $\alpha : 1/3$ ) [132].

$$i = kB^{\alpha} \tag{2.9}$$



FIGURE 2.29 – Courbes chronoampérométriques i(t) en mode pulsé des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc non dopé électrodéposés à potentiel pulsé de - 1,05 à - 0,5  $V_{Ag/AgCl}$ , T = 80°C pendant t = 9000 s, sous B = 0; 0,5 et 1 T.

TABLE 2.9 – La densité de courant faradique au cours du processus cathodique de films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc à (1) B = 0, (2) B = 0.5 et (3) B = 1 T.

échantillon	B(T)	$i_{min}$ (mA)	$\alpha$
Film non dopé $(1)$	0	-	-
Film non dopé $(2)$	$^{0,5}$	6	-
Film non dopé $(3)$	1	$^{7,5}$	$0,\!32$

Si le courant sous champ magnétique (B  $\leq$  1 T) est proportionnel à  $B^{1/3}$ , ceci témoigne de la présence de la convection MHD. Ce phénomène de convection classique a déjà été observé par divers auteurs [2] et [42] sur l'étude de l'électrodéposition du cuivre.

Si nous regardons de près les zooms des courbes chronoampérométriques, nous remar-



FIGURE 2.30 – Courbes chronoampérométriques i(t) en mode pulsé des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc non dopé électrodéposés à potentiel pulsé de - 1,05 à - 0,5  $V_{Ag/AgCl}$  sous T = 80°C pendant t = 9000 s, sous (1) B = 0 T, (2) B = 0,5 T et (3) B = 1 T avec effet zoom (a) jusqu'à t = 1000 s, jusqu'à t = 100 s.

quons figure (2.31) l'apparition d'un phénomène oscillant en fin de dépôt (entre 8000 et 9000 s) pour des valeurs de courant négatives (réduction). Quand la durée de dépôt augmente, l'épaisseur du film formé augmente tout comme la résistance de la couche formée. De ce fait le système devient isolant, et les oscillations peuvent provenir des phénomènes de croissance et dissolution alternées caractéristiques de phénomènes de passivation.



FIGURE 2.31 – Courbes chronoampérométriques i(t) en mode pulsé (a) aux premiers instants (de 0 à 1000 s) et (b) aux derniers instants (de 8000 à 9000 s), des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc non dopé électrodéposés à potentiel pulsé de - 1,05 à - 0,5  $V_{Ag/AgCl}$  sous T = 80°C pendant t = 9000 s sous (1) B = 0; (2) B = 0,5 et (3) B = 1 T.

La croissance en plaques ou matrice de nanofeuilles sur la figure (2.32) diminue en taille et en épaisseur lorsque le champ magnétique est appliqué. Le processus de croissance est lié à l'adsorption préférentielle des ions chlorure sur les plans (0001) positivement chargés des ions zinc (II), ce qui favorise la croissance suivant les directions [1010] et conduit à la formation



FIGURE 2.32 – Image MEB des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc non dopé réalisé sous T = 80°C avec potentiel pulsé de - 1,05 à - 0,5  $V_{Ag/AgCl}$ , sous (a) B = 0 T, (b) B = 0,5 T et (c) B = 1 T, (échelle 5 et 10  $\mu$ m).

d'oxyde de zinc sous forme de plaques hexagonales et de nanofeuillets de simonkolleite [175] de dimension 2D orientées verticalement par rapport au substrat ITO, et qui peut être converti en oxyde de zinc sans modifier la forme des feuillets par traitement thermique dans l'air à une température supérieure à 350°C [123].

Nous pouvons également observer que ces plaques d'oxyde de zinc croissent les unes sur les autres pour former une structure réticulaire. L'analyse des photographies MEB des films d'oxyde de zinc sans dopage, montre un léger effet sur la morphologie des dépôts dépendant de l'amplitude du champ magnétique.

Les images AFM des films d'oxyde de zinc électrodéposés figure (2.33) montrent bien la couche d'oxyde de zinc formée et les plaquettes électrodéposées verticalement dans les trois cas correspondant à 0 T (a); 0,5 T (b) et 1 T (c). Les surfaces des échantillons obtenus en mode pulsé confirment la présence de plaques hexagonales décrites précédemment.

Nous constatons que la morphologie du dépôt obtenu en mode pulsé est modifiée par le



FIGURE 2.33 – Image AFM des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc non dopé réalisés sous T = 80°C avec potentiel pulsé de - 1,05 à - 0,5  $V_{Ag/AgCl}$ , sous (a) B = 0 T, (b) B = 0,5 T et (c) B = 1 T.

champ magnétique appliqué, qui provoque la diminution du nombre des plaques hexagonales et réduit leur taille. La formation des bulles d'hydrogène liée à la réduction de l'eau (2.1), et leur libération sont fortement influencées par le champ magnétique, or ces bulles obturent la surface de l'électrode et déforment la densité de courant locale [94],[45]. Sous B = 1 T, la morphologie est modifiée aussi par la formation de cristallites en surface de forme modulaire. Ce type de morphologie rappelle ce qui a déjà été montré [50], et qui peut être expliqué par l'effet du champ magnétique dans notre cas sur le dégagement d'hydrogène et par conséquent sur le pH local [42]. De ce fait la vitesse de production des  $OH^-$  est modifiée ainsi que le rapport  $[OH^-]/[Zn^{2+}]$ .

Les diffractogrammes des films non dopés obtenus par électrodéposition en mode pulsé, confirment la présence de l'oxyde de zinc et de la simonkolleite (hydroxychlorure de zinc) figure (2.34). Il n'existe pas de pics apparents correspondant à l'élément zinc métallique. Les principaux pics d'oxyde de zinc sont reportés figure (2.35), et le calcul des ratios d'intensité



FIGURE 2.34 – Diffractogrammes de RX des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc non dopé réalisés sous T = 80°C avec potentiel pulsé de - 1,05 à - 0,5  $V_{Ag/AgCl}$ , sous (a) B = 0 T, (b) B = 0,5 T et (c) B = 1 T. Les trois diffractogrammes sont normalisés par rapport au pic le plus intense (222) de l'ITO.

de chaque pic relativement au plus intense est indiqué pour chaque valeur de champ.

Nous constatons une variation d'intensité des pics d'oxyde de zinc les plus représentatifs en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué. A 0 T et à 0,5 T, le pic (002) est le plus intense, tandis qu'à 1 T le pic (101) suivi du pic (100) le deviennent comparé au pic (002).

A noter une évolution notamment des pics de la simonkolleite avec le champ magnétique figure (2.34), où l'intensité du pic (110) diminue avec le champ magnétique.



FIGURE 2.35 – Extraits des diffractogrammes de RX des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc non dopé réalisés sous T = 80°C avec potentiel pulsé de - 1,05 à - 0,5  $V_{Ag/AgCl}$ , sous (a) B = 0 T, (b) B = 0,5 T et (c) B = 1 T. Les trois diffractogrammes sont normalisés par rapport au pic le plus intense (222) de l'ITO.

#### 2.4.2 Influence du dopage au cuivre

Dans cette partie nous étudierons l'effet du dopage au cuivre sur les dépôts de films d'oxyde de zinc sans l'application d'un champ magnétique B.

Il est difficile d'établir une hypothèse sur la variation de la densité de courant au cours du processus de dépôt des films continus d'oxyde de zinc et d'hydroxychlorure en mode pulsé d'après les figures (2.36) et (2.37).



FIGURE 2.36 – Courbes chronoampérométriques i(t) de films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc non dopé, et dopé à différentes concentrations atomiques 1 (A), 5 (B), et 6 (C) %.

Un autre zoom plus important de la figure (2.37), en prenant trois intervalles (1, 2 et 3) est présenté figure (2.38). Ce que nous pouvons remarquer c'est que le courant varie peu en fonction de la concentration en ions cuivre (II) et à nouveau de façon non linéaire.

Une fois de plus les diffractogrammes RX des films révèlent bien la structure cristallographique de l'oxyde de zinc avec la présence de simonkolleite (fiche ICDD : 07-155) [175] d'après la figure (2.39). Cette dernière est habituellement produite quand la concentration en ions zinc (II) est supérieur à  $10^{-2} mol.L^{-1}$  [140], et sa structure est constituée de plaquettes



FIGURE 2.37 – Zoom des courbes chronoampérométriques i(t) de films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc non dopé, et dopé à différentes concentrations atomiques 1 (A), 5 (B), et 6 (C) %, entre (4000 et 6000 s).

hexagonales.

Nous pouvons constater que l'intensité des pics des films non dopé et dopés aux concentrations 3, 6 et 12  $\mu$  mol. $L^{-1}$  est nettement supérieure à celle des pics de l'ITO. Ceci revient à dire que les films obtenus sont denses et recouvrent donc presque toute la surface. Si nous considérons le pic (002) de l'oxyde de zinc, l'intensité de ce dernier diminue avec la concentration en cuivre ajoutée dans l'électrolyte.

Les images MEB des films obtenus figure (2.40), montrent que l'ajout des ions cuivre (II) dans la solution électrolytique, induit une diminution de ces plaques hexagonales de simokolleite en nombre et en épaisseur.

A noter que les teneurs en oxygène intègrent l'oxygène présent dans le substrat. De ce fait la quantité du cuivre en pourcentage atomique a été recalculé par rapport à celle du zinc d'après (2.10) et une moyenne de trois mesures effectuées,



FIGURE 2.38 – Zoom des courbes chronoampérométriques i(t) de films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc non dopé, et dopé à différentes concentrations atomiques 1 (A), 5 (B), et 6 (C) %at, aux environs de 4200 s (1), de 4500 s (2) et de 5500 s (3).

$$Cu^{*}(at(\%)) = \frac{Cu(at(\%))}{Cu(at(\%)) + Zn(at(\%))}$$
(2.10)

TABLE 2.10 – Résultats EDX de la quantité en cuivre des dépôts d'oxy de et d'hydroxy chlorure de zinc dopé.

échantillon	$Cu(II)(\mu mol.L^{-1})$	Cu (at %)	$Cu^*$ (at %)
Film non dopé	0	0	0
Film dopé $(A)$	3	$0,86 \simeq 1$	$1,3 \simeq 1$
Film dopé $(B)$	6	$1,96 \simeq 2$	$5,3 \simeq 5$
Film dopé $(C)$	12	$3,19\simeq 3$	$5,8 \simeq 6$



FIGURE 2.39 – Diffractogrammes des RX des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc électrodéposés à pH = 6, et dopés à différentes concentrations atomiques 1 (A), 5 (B), et 6 (C) at% sous B = 0 T. Les diffractogrammes sont normalisés par rapport au pic (222) de l'ITO.



FIGURE 2.40 – Image MEB de films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc obtenus à différentes concentrations atomiques 1 (A), 5 (B), et 6 (C) at% en cuivre, (échelle 5  $\mu$ m).

#### 2.4.3 Effets croisés du champ magnétique et du dopage au cuivre

Les films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc dopé à différentes concentrations en ions cuivre (II) et différentes amplitudes de champ magnétique, sont obtenus de la même façon que précédemment en mode potentiométrique pulsé pour une température de 80°C, et des valeurs de potentiels variant de - 1,05 à - 0,5  $V_{Aq/AqCl}$ .



FIGURE 2.41 – Courbes chronoampérométriques i(t) des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc dopé à 3  $\mu$  mol. $L^{-1}$  réalisé en mode pulsé, pour un potentiel variant de - 1,05 à - 0,5  $V_{Ag/AgCl}$  à différentes amplitudes de B = 0; 0,5 et 1 T.

D'après les figures (2.41), (2.42), (2.43) et (2.44), il est visible que le courant pendant les périodes de dépôt est variable suivant les valeurs de concentration en cuivre, l'amplitude du champ et de l'instant considéré entre 0 et 9000 s (temps maximal de dépôt), et que les variations ne peuvent pas être corrélées avec ces différents facteurs.

Pour l'électrolyte contenant 12  $\mu$ mol. $L^{-1}$  d'après la figure (2.43) le comportement du courant varie suivant un phénomène d'oscillations avec l'application du champ magnétique. Des extraits d'agrandissement (2.44) à différents temps ne nous permettent pas de conclure sur l'effet du champ magnétique à cette concentration en ions cuivre (II).



FIGURE 2.42 – Courbes chronoampérométriques i(t) des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc dopé à 6  $\mu$  mol. $L^{-1}$  réalisé en mode pulsé, pour un potentiel variant de - 1,05 à - 0,5  $V_{Aq/AqCl}$  à différentes amplitudes de B = 0; 0,5 et 1 T.

Les images MEB et AFM des dépôts de films d'oxyde de zinc dopé et de simonkolleite à  $12 \ \mu \ mol.L^{-1}$  à différentes amplitudes de B = 0; 0,5 et 1 T sont données figures (2.45), et (2.46), respectivement.

Nous avons vu précédemment que l'application d'un champ magnétique a un effet sur la morphologie des dépôts d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc réalisés, celui de la diminution avec B de l'épaisseur des plaques hexagonales de simonkolleite qui croissent sur une couche déjà formée sur ITO.

L'addition du dopant en ions cuivre (II) en l'absence d'un champ magnétique a montré une réduction en nombre de ces plaques, de ce fait la morphologie de la première couche formée sur ITO est apparente.

Les photographies MEB figure (2.45) montrent une croissance des plaquettes hexagonales (2D) qui peut s'expliquer par la présence du composé  $Zn_5(OH)_8$   $Cl_2.H_2O$ . En combinant  $Zn_5(OH)_8$   $Cl_2.H_2O$  et ZnO, CHEN et *al* montrent qu'il est possible de synthétiser une pho-



FIGURE 2.43 – Courbes chronoampérométriques i(t) des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc dopé à 12  $\mu$  mol. $L^{-1}$  réalisé en mode pulsé, pour un potentiel variant de - 1,05 à - 0,5  $V_{Ag/AgCl}$  à différentes amplitudes de B = 0; 0,5 et 1 T.

toélectrode composite permettant une augmentation considérable des rendements de conversion des boîtes quantiques photovoltaïques (QDSCs) à 1,92% pour des contre-électrodes  $Cu_2S$ contre 1,53% avec ZnO et  $Cu_2S$ . Ce type de morphologie a déjà été reporté par XU et *al* [175].

En revanche lorsque nous réalisons des dépôts d'oxyde de zinc dopé et sous champ magnétique, même s'il est difficile d'analyser finement les effets cumulés du dopage et du champ magnétique, il est clair que le champ magnétique et le dopage ont un effet sensible sur la croissance du film en diminuant fortement l'apparition des plaques, voir en les faisant quasi totalement disparaître pour donner un dépôt plus homogène. Par exemple pour une concentration en ions cuivre (II) de 12  $\mu$  mol.L<sup>-1</sup>, un champ magnétique de 1 T fait disparaître quasi-totalement les plaques, et nous obtenons ainsi un dépôt plus homogène de type nodulaire avec une morphologie plus fine et plus uniforme figures (2.45), et (2.46).

Un changement de morphologie important est observé sur les images AFM (2.46) comme



FIGURE 2.44 – Zoom des courbes chronoampérométriques i(t) des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc dopé à 12  $\mu$  mol. $L^{-1}$  réalisé en mode pulsé, pour un potentiel variant de - 1,05 à - 0,5  $V_{Ag/AgCl}$  à différentes amplitudes de B = 0; 0,5 et 1 T, aux environs de 1000 s (1), aux environs de 4000 s (2), aux environs de 6000 s (3), et aux environs de 8000 s (4).

le contour hexagonal des plaquettes qui n'a pas été détecté par les images MEB mais apparait sur les images AFM. Des films obtenus sont composés de cristaux nodulaires, d'où l'allure d'une surface plus lisse.

Les diffractogrammes RX des deux cas extrêmes sont représentés figure (2.47), sur lesquels nous pouvons constater une légère augmentation des intensités relatives des pics (101) et (100) pour le cas du dépôt obtenu avec le champ magnétique et le dopage maximum. La simonkolleite est toujours présente dans ces conditions.



FIGURE 2.45 – Images MEB de dépôts de films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc dopés à (1) 3, (2) 6 et (3) 12  $\mu$  mol. $L^{-1}$ , réalisés sous T = 80°C avec E variant de - 1,05 à - 0,5  $V_{Ag/AgCl}$ , sous (a) B = 0 T, (b) B = 0,5 T et (c) B = 1 T, (échelle 10  $\mu$ m).



FIGURE 2.46 – Image AFM des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc dopé à (1) 3, (2) 6 et (3) 12  $\mu$  mol. $L^{-1}$ , réalisés sous T = 80°C avec E variant de - 1,05 à - 0,5  $V_{Ag/AgCl}$ , sous (a) B = 0 T, (b) B = 0,5 T et (c) B = 1 T.



FIGURE 2.47 – Diffractogrammes des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc non dopé (1) sous B = 0 T et dopé à (3) 12  $\mu$  mol.L<sup>-1</sup> sous B = 1 T, réalisés sous T = 80°C avec E variant de - 1,05 à - 0,5  $V_{Ag/AgCl}$ .

#### 2.4.4 Conclusion

Nous avons réalisé l'électrodéposition des films continus d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc suivi en chronoampérométrie contrôlée par un mode pulsé, en milieu chlorure dans un bain plus concentré à 10 mmol. $L^{-1}$ , et pour une température égale à 80°C. Choisir de travailler en mode pulsé dans le but de préparer des films continus permet d'éviter la formation de zinc métallique et d'optimiser la qualité du dépôt pour rendre possible l'étude des propriétés magnétiques qui nécessite des dépôts plus homogènes.

Le dopage en ions cuivre (II) à forte concentration  $(12\mu \ mol.L^{-1})$  des dépôts réalisés avec surimposition d'un champ magnétique (B = 1 T), a permis d'obtenir des films uniformes et homogènes.

# 2.5 Étude des Propriétés magnétiques des films de composites d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc

L'étude des propriétés magnétiques de films composites  $\text{ZnO-}Zn_5 \ (OH)_8 \ Cl_2.H_2O$  dopés élaborés par électrodéposition sous champ magnétique n'a à notre connaissance jamais fait l'objet de publications.

Les propriétés magnétiques des dépôts dopés au cuivre à différentes concentrations et réalisés dans les conditions décrites table (2.11), sont étudiées dans cette partie.

TABLE 2.11 – Conditions expérimentales des dépôts d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc dopés à différentes concentration en ions cuivre (II).

échantillon	$[CuCl_2]$	Е	Т	t	В
	$(\mu \text{mol}.L^{-1})$	$(mV)_{Ag/AgCl}$	$(^{\circ}C)$	(s)	(T)
ZnO- $Zn_5 (OH)_8 Cl_2 H_2O$ non dopé	0	- 1050/ -0.5	80	9000	0/0,5/1
ZnO- $Zn_5 (OH)_8 Cl_2 H_2O$ dopé (A)	3	- 1050/ -0.5	80	9000	0/ 0, 5/ 1
ZnO- $Zn_5 (OH)_8 Cl_2 H_2O$ dopé (B)	6	- 1050/ -0.5	80	9000	0/ 0, 5/ 1
ZnO- $Zn_5 (OH)_8 Cl_2 H_2O$ dopé (C)	12	- $1050/$ -0.5	80	9000	0/ 0, 5/ 1

#### 2.5.1 Éléments de la théorie du magnétisme

La réaction d'un matériau à l'application d'un champ magnétique extérieur d'intensité H est caractérisée par l'induction magnétique B. L'induction magnétique est définie d'après l'expression (2.11), où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide, celle de la substance  $\mu$ , et M le moment magnétique par unité de volume de la substance considérée, et  $\chi_m$  la susceptibilité magnétique de la substance.

$$B = \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \chi_m)H = \mu H$$
(2.11)

La valeur de la perméabilité magnétique relative ( $\mu_r = \mu/\mu_0$ ) a permis de classer les matériaux en trois groupes : les dia-magnétiques avec ( $\mu_r < 1$ ), les paramagnétiques avec ( $\mu_r > 1$ ), et les ferromagnétiques avec ( $\mu_r > > > 1$ ).

Le paramagnétisme désigne le comportement d'un matériau qui ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, acquiert une aimantation dirigée dans le même sens que le champ d'excitation. Le dia-magnétisme conduit le matériau déjà sous champ magnétique à générer un autre champ magnétique opposé. Le ferromagnétisme est la propriété qu'ont certains corps à s'aimanter très fortement sous l'effet du champ magnétique extérieur, et pour certains de garder une aimantation importante même après la disparition du champ extérieur. On dit qu'un corps ferromagnétique a un moment magnétique spontané, dû au fait que les spins électroniques et les moments magnétiques sont arrangés de façon régulière. L'ordre n'est pas forcément simple, sauf dans le cas de l'antiferromagnétisme où les arrangements ont un moment magnétique spontané , appelé généralement moment de saturation. Avant d'aborder la particularité de cette classe des 'ferromagnétiques', on définit le paramètre  $T_c$  appelé température de Curie, qui est définie par la température à partir de laquelle le matériau perd son aimantation. Au delà de la température de Curie, nous observons un comportement avec une susceptibilité  $\chi$  inversement proportionnelle à la différence entre la température T et la température de Curie  $T_c$  d'après la formule (2.12).

$$\chi_m = \frac{C}{(T - T_c)} \tag{2.12}$$

Pour qu'un corps soit ferromagnétique, il faut d'abord que le moment magnétique atomique ( $\mu_B$ ) soit non nul, condition satisfaite lorsque les sous-couches (d) et (f) sont partiellement remplies. De ce fait on remarque que le cuivre ne peut pas être ferromagnétique, car soit son moment magnétique est nul, soit tous les électrons (3 d) sont appariés. Le mécanisme du ferromagnétisme qui est très important pour ses applications technologiques, repose sur la notion d'échange, et se traduit par l'interaction forte des moments magnétiques atomiques.

$$\chi_m = \frac{N\mu_0 P_m^2}{3kT} \tag{2.13}$$

La susceptibilité de la substance  $\chi_m$  est donnée par la formule (2.13), où N représente le nombre de molécules par unité de volume,  $P_m$  le moment magnétique par atome, k est la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Il est important de rappeler que la susceptibilité magnétique  $\chi_m$  joue un rôle très important dans les métaux de transition, on distingue les métaux des groupes (I.A) et (II.A) qui pour la plupart ont une susceptibilité positive ( $\chi > 0$ ), car le paramagnétisme de bande l'emporte sur les contributions dia-magnétiques. Puis les métaux et les semi-conducteurs des groupes (I.B) à (IV.B) avec une susceptibilité magnétique négative ( $\chi_m < 0$ ). Et les métaux de transition qui ont une susceptibilité magnétique positive et forte, leur susceptibilité est de l'ordre de  $(10^{-4}cm^3.mole^{-1})$  et dépend peu de la température. Le moment magnétique par atome est  $P_m$ .



FIGURE 2.48 – Cycle d'hystérésis : courbe aimantation-champ magnétique extérieur.

Un certain nombre de métaux, ou d'oxydes présentent le phénomène de ferromagnétisme. Ces matériaux possèdent une aimantation spontanée  $(M_s)$  à température inférieure à la température de Curie  $(T_c)$ . Cette aimantation spontanée augmente régulièrement lorsque la température décroit [31]. Les courbes (aimantation-champ) sont appelées cycle d'hystérésis figure (2.48), elles sont une caractéristique importante d'un matériau.

#### 2.5.2 Effet du dopage au cuivre

Les résultats des analyses magnétiques des dépôts composites électrodéposés, dont les conditions ont été décrites précédemment sont présentées sur la figure (2.49). Les courbes (aimantation-champ) des dépôts mesurées à 5 et 300 K sont reportées pour les composites non dopés et dopés à partir d'électrolyte comportant 3, 6 et 12  $\mu$  mol.L<sup>-1</sup> en ions cuivre (II), sans soustraire le bruit de fond du substrat ITO sur verre.

Ce que nous constatons avant de procéder à la soustraction du bruit de fond, c'est qu'il y a une inversion de signe de la susceptibilité magnétique  $(\chi_m)$  entre le dépôt d'oxyde et

d'hydroxychlorure de zinc non dopé (a) et le composite dopé à différentes concentrations (b,c et d). Ainsi grâce au dopage le composite électrodéposé passe d'un comportement diamagnétique à un comportement ferromagnétique à 5 K. De plus l'aimantation à saturation augmente avec la quantité en ions cuivre (II) incorporée dans le dépôt.



FIGURE 2.49 – Courbes (aimantation-champ) du substrat ITO et du dépôt non dopé (a), dopé à (b) 1 (c) 5 et (d) 6 % at, à T = 5 et 300 K.

Après soustraction de la composante magnétique du substrat ITO, qui consiste à soustraire l'enregistrement des valeurs mesurées du substrat ITO, les courbes indiquent le ferromagnétisme ou le paramagnétisme, comme représenté sur la figure (2.50) pour 5 K et figure (2.51) à 300 K.

La figure (2.50) montre les courbes de l'aimantation magnétique sous champ magnétique extérieur (10000 Oe), du composite dopé et non dopé à 5 K. Comme indiqué précédemment dans la partie expérimentale du dépôt de films continus, la présence du cuivre métallique lors du dopage par des ions de cuivre (II) est exclue.

Le dopage est ainsi réussi sans modifier la structure cristallographique des composés ZnO



FIGURE 2.50 – Courbes (aimantation-champ) avec soustraction du bruit de fond du substrat ITO pour le dépôt non dopé (a), dopé à (b) 1 (c) 5 et (d) 6 % at, à T = 5 K.

et  $Zn_5 (OH)_8 Cl_2 H_2O$ . De ce fait nous pouvons en déduire que le ferromagnétisme des films continus dopés au cuivre (a, b et c) est intrinsèque, grâce aux ions cuivre substitués aux sites de zinc (II) dans l'oxyde de zinc [104]. La forme des courbes d'hystérésis indique le comportement ferromagnétique. Nous avons vu précédemment l'effet de l'addition du dopant et de sa concentration sur la morphologie et les propriétés structurales des films composites électrodéposés. Le ferromagnétisme dépend aussi du dopage et de sa quantité.

Ici plus la quantité en dopant est grande, plus le comportement ferromagnétique est important. Ce changement de comportement magnétique au dopage par le cuivre a déjà été observé pour l'oxyde de zinc [89]. Cependant pour KARAMAT et *al*, il est indiqué que la courbe d'aimantation présente un faible signal ferromagnétique pour 1 à 3 % en cuivre, mais que l'échantillon de film mince dopé à 5 % retrouve un comportement diamagnétique.

Dans notre cas le dopage et l'augmentation de la quantité en ions de cuivre (II) favorisent le ferromagnétisme. Le ferromagnétisme est dû à la présence de défauts lacunaires en oxygène,



FIGURE 2.51 – Courbes (aimantation-champ) avec soustraction du bruit de fond du substrat ITO pour le dépôt non dopé (a), dopé à (b) 1 (c) 5 et (d) 6 % at, à T = 300 K.

qui existent dans l'oxyde de zinc dopé au cuivre. L'origine du ferromagnétisme à température ambiante est attribuée à l'interaction d'échange (s-d) entre les moments de spin localisé résultant des lacunes d'oxygène et d'électrons des ions de cuivre (II).

A température ambiante (300 K), les dépôts d'oxyde de zinc présentent un comportement diamagnétique, puis paramagnétique ou ferromagnétique pour les oxydes dopés, d'après les courbes (M-H) figure (2.51). Le ferromagnétisme à température ambiante a déjà été observé dans de nombreuses études, dans le cas des nanotubes d'oxyde de zinc dopé au cuivre (4,17 % atomique) sur substrat de silicium par pulvérisation cathodique [171]. Bien que ce dopage au cuivre seul de l'oxyde de zinc montre un comportement ferromagnétique à température ambiante, ceci n'est possible dans certains cas qu'en codopage cuivre-cobalt par exemple [155].

A T = 5 K nous avons pu relever différentes grandeurs caractéristiques du magnétisme comme indiqué dans la table (2.12) d'après la figure (2.52).



FIGURE 2.52 – Zoom des courbes (aimantation-champ) du composé non dopé (a), du composé dopé à (b) 1 (c) 5 et (d) 6 % at, à T = 5 K, après soustraction du bruit de fond du substrat ITO.

TABLE 2.12 – Valeurs de l'aimantation et du champ coercitif mesurées de l'oxyde de zinc dopé à différentes concentrations à T = 5 K.

échantillon	$Cu^*(\%at)$	$H_c$ (Oe)	- $H_c$ (Oe)	$M_s(\text{emu/g})$	$\chi$ (emu/g. Oe)
Film non dopé	0	-430	-430	10m	$-1.10^{-9}$
Film dopé (A)	1	680	465	25m	$3.10^{-7}$
Film dopé (B)	5	100	50	28m	$4.10^{-7}$
Film dopé (C)	6	420	300	36m	$5.10^{-7}$

L'aimantation à saturation (Ms) est plus élevée avec le dopage. Cela semble s'expliquer par l'existence d'une couche sans contribution ferromagnétique en surface qui disparaîtrait avec le dopage, et du fait comme nous l'avons vu précédemment que le dopage participe à la diminution des plaques hexagonales présentes en surface (2.45).

Afin d'identifier le comportement magnétique qu'il soit paramagnétique ou ferromagné-

tique, nous avons procédé au calcul de la susceptibilité magnétique ( $\chi$ ) définie par le coefficient de proportionnalité entre l'aimantation et le champ magnétique extérieur appliqué d'après la relation d'équation (2.11).

Le signal magnétique est assez faible et est comparable au signal provenant du substrat. Le rapport masse du film sur la masse du substrat est obtenu par approximation. Les données obtenues après soustraction du substrat peuvent donc contenir des erreurs non négligeables et déplacer les boucles d'hystérésis en abscisse et en ordonnée. C'est pourquoi les données extraites Hc et Ms ont été calculées par la moyenne des valeurs positives et négatives (2.12).

D'après les figures (2.53) et (2.54), les courbes d'aimantation magnétique en fonction de la température sans, et avec soustraction du bruit de fond du substrat ITO montrent respectivement que la valeur de l'aimantation magnétique et de la température de Curie sont plus élevées dans le cas des composites dopés.

La modélisation théorique du système de l'oxyde de zinc dopé au cuivre indique que l'emplacement de l'atome cuivre et de sa liaison avec d'autres atomes peuvent fortement affecter les propriétés magnétiques du système [138], [146], [25].



FIGURE 2.53 – Courbes (aimantation-température) sans soustraction du bruit de fond de l'ITO du dépôt non dopé (a), dopé à (b) 1 (c) 5 et (d) 6 % at, sous champ extérieur appliqué de 1000 Oe.



FIGURE 2.54 – Courbes (aimantation-température) avec soustraction du bruit de fond de l'ITO du dépôt non dopé (a), dopé à (b) 1 (c) 5 et (d) 6 % at, sous champ extérieur appliqué de 1000 Oe.

## 2.5.3 Effet croisé du champ magnétique appliqué B et du dopage au cuivre

Les courbes (M-H) indiquent l'influence du champ magnétique surimposé pendant le processus de déposition des films d'oxyde de zinc non dopé et dopés figure (2.55).

TABLE 2.13 – Résultats EDX de la quantité en cuivre  $Cu^*$  (at %) des films d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc sous champ magnétique.



FIGURE 2.55 – Courbes (aimantation-champ) avec soustraction du bruit de fond du substrat ITO et des composites non dopé, de l'oxyde de zinc dopé à (a) 3  $\mu$ mol. $L^{-1}$  (b) 6  $\mu$ mol. $L^{-1}$  et (c) 12  $\mu$ mol. $L^{-1}$  en ions cuivre (II), à T = 5 K, avec B = 0; 0,5 et 1 T.

Dans le cas du composite non dopé qui est diamagnétique lorsqu'il est obtenu sans application d'un champ magnétique pendant son électrodéposition, celui-ci devient ferromagnétique lorsqu'un champ magnétique est surimposé pendant son élaboration, le caractère ferromagnétique étant d'autant plus important que le champ appliqué est important.

L'application d'un champ magnétique parallèle à la cathode durant l'électrodéposition, modifie son aimantation dans le cas des 3  $\mu$ mol. $L^{-1}$  et 6  $\mu$ mol. $L^{-1}$  en ions cuivre (II). A 12  $\mu$ mol. $L^{-1}$  l'aimantation diminue à nouveau par rapport au 0 T pour retrouver un comportement diamagnétique sous 1 T.

### 2.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons procédé à l'élaboration de dépôts d'oxyde de zinc sous forme de cristallites, et de composite ZnO- $Zn_5$   $(OH)_8$   $Cl_2$ . $H_2O$  sous forme de films par électrodéposition en mode potentiostatique et potentiostatique pulsé respectivement. La spécificité de nos travaux est le dopage des composés sous ces deux formes à différentes concentrations de dopant de cuivre, et la surimposition d'un champ magnétique durant la réalisation de ces dépôts dopés et non dopés.

Dans un premier temps une partie a été consacrée à la mise en place des paramètres d'électrodéposition spécifiques pour chaque type de dépôt. La composition du bain électrolytique (son pH et sa concentration), la valeur du potentiel appliqué, et la durée d'électrodéposition ont été sélectionnées. Puis une étude cinétique a été menée par l'analyse des courbes chronoampérométriques (intensité-temps) obtenues pour un potentiel appliqué à la cathode. Ainsi la détermination de la morphologie (MEB, AFM), et des propriétés structurales (DRX) ont été réalisées dans le but de caractériser les dépôts formés sur substrat ITO, afin de repérer les effets s'ils existent du dopage et du champ magnétique.

Des résultats ont prouvé que le dopage en ions cuivre (II) des dépôts d'oxyde de zinc sous forme de cristallites ou de composites en films continus, génère des effets sur la cinétique et la morphologie. De plus l'étude des propriétés magnétiques des films a révélé une augmentation de la valeur de l'aimantation à 5 K avec la quantité en ions cuivre (II), cependant le ferromagnétisme n'est toujours pas détecté à température ambiante.

Le champ magnétique apporte des modifications par ses effets convectifs sur la cinétique, la cristallographie et la morphologie associées au dopage en ions cuivre (II), par l'augmentation du nombre de cristallites avec une croissance en fleurs favorisée, et par une surface homogène et continue dans le cas des films d'oxyde de zinc. Des résultats sur les propriétés magnétiques ont aussi été observés, suite aux effets croisés de l'addition des ions dopants et des effets de convection induits par le champ magnétique.

Il faut noter que les travaux réalisés ont montré des résultats des effets couplés du champ magnétique et du dopage qui restent difficile à analyser de façon détaillée car n'étant pas simplement proportionnels aux quantités de dopant ou à l'intensité du champ magnétique imposé, ils nécessitent des études ultérieures, notamment des recuits pour transformer la simonkolleite en oxyde de zinc afin d'analyser les propriétés magnétiques de ce dernier et une étude du composite ZnO- $Zn_5$  (OH)<sub>8</sub>  $Cl_2$ . $H_2O$  pour ses applications dans le photovoltaïque.

## Chapitre 3

# Oxyde de Cuivre : $Cu_2O$ électrodéposé

### 3.1 Introduction

L'oxyde de cuivre (I)  $Cu_2O$ ; connu sous le nom de cuprite à l'état naturel, est un oxyde de cuivre à l'état d'oxydation (I). Il est caractérisé par sa non-toxicité et son faible coût de production. Cet oxyde a fait l'objet de plusieurs études. C'est un matériau très utilisé dans la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique, dans les détecteurs de gaz toxiques, dans les batteries Lithium-ion, ou dans le domaine de la spintronique pour une technologie future de modernisation des supports de stockage comme la mémoire RAM de type magnétique (MRAM) figure (3.1). Il peut aussi être utilisé comme agent antimicrobien, en étant électrodéposé sur béton armé dans le but de contrôler la corrosion microbienne dans les égouts [122].

Pour une bonne performance de ces diverses applications, il est fondamental de pouvoir contrôler les paramètres du procédé d'élaboration des dépôts de cet oxyde. Les conditions de préparation agissent sur les propriétés obtenues telles l'indice de réfraction, la largeur de bande interdite, la densité de défauts ou l'orientation cristallographique. Par exemple les lacunes de cuivre, et les défauts dans le cristal de cet oxyde sont à l'origine du caractère semi-conducteur de type p de cet oxyde de cuivre [142]. RAEBIGER et *al* [142], ont aussi montré que l'oxyde de cuivre est un semi-conducteur intrinsèque suite à la formation des lacunes de cuivre.

La structure de l'oxyde de cuivre est cubique avec comme paramètre de maille une valeur égale à 0,427 nm. L'oxyde de cuivre (I) monovalent ou cuprite cristallisée appartient au groupe d'espace Pn3m. Les caractéristiques structurales de l'oxyde de cuivre sont reportées dans le tableau (3.1).

Les ions oxygène définissent un réseau cubique centré dans lequel les ions cuivreux occupent le centre de la moitié des cubes d'arête (a/2) d'après la figure (3.2).





FIGURE 3.1 – La cuprite (a) à l'état naturel sur chrysocolle Mine de Mashamba, Zaïre (Vue 3 cm), (b) sous forme de poudre cristalline rouge brique de l'oxyde cuivreux (I)  $Cu_2O$  [75], (c) MRAM Toshiba [1], (d) image à la binoculaire d'un échantillon  $Cu_2O$  électrodéposé sur ITO, (e) image MEB vue générale d'un dépôt d'oxyde de cuivre (I) électrodéposé,(f) image MEB de cristallites d'oxyde de cuivre (I) électrodéposé.

TABLE 3.1 – Caractéristiques structurales de la cuprite : oxyde de cuivre (I) :  $Cu_2O$ .

	$Cu_2O$
groupe	pn3m
paramètre de maille (nm)	$0,\!42696$
volume de maille $(nm^3)$	0,7783

Pour ce qui est de ses propriétés, l'oxyde de cuivre (I) présente des caractères prometteurs par ses comportements diélectriques étudiés par divers auteurs [103], [150], [161]. C'est un semi-conducteur de type p avec une résistivité qui varie de quelques  $\Omega.cm$  à 10<sup>14</sup>  $\Omega.cm$ , ayant une largeur de bande interdite de 1,9 à 2,2 eV et possédant une mobilité de trous de 100  $cm^2/V/s$  à température ambiante [81]. Cette conductivité de type p est liée à l'existence de lacunes de cuivre introduisant un niveau accepteur au dessus de la bande de valence. L'oxyde de cuivre (I) est généralement de nature paramagnétique, et des résultats intéressants en propriétés magnétiques ont été obtenus, tel le ferromagnétisme à température ambiante. Enfin il possède une température de Curie élevée dans le système des semi-conducteurs lorsqu'il est dopé [20]. Un exemple de ferromagnétisme à température ambiante dans le cas de l'oxyde de cuivre (I) a été observé grâce au dopage par les ions fer (II) [3].



FIGURE 3.2 – Structure cristallographique de la cuprite de l'oxyde de cuivre (I)  $Cu_2O$ .

Les propriétés de l'oxyde de cuivre (I) dépendent fortement des conditions de préparation. Plusieurs méthodes et techniques d'élaboration ont été utilisées pour sa synthèse. C'est l'un des rares oxydes qui peut être préparé par voie électrolytique, autrement dit par la réduction des ions métalliques en solution. Comme évoqué dans le chapitre précédent, l'électrochimie est une technique très attractive pour la synthèse des matériaux. Cette méthode simple et peu coûteuse permet la maitrise des paramètres, le contrôle de la nature et de l'épaisseur du film que l'on souhaite obtenir. De plus l'oxyde de cuivre a souvent été déposé sur différents substrats : platine, or, cuivre, acier inoxydable ou couche conductrice déposée sur verre [33], [38], [67], [77].

## 3.2 Méthode expérimentale et mise en place des paramètres d'électrodéposition

Plusieurs auteurs ont étudié l'élaboration de l'oxyde de cuivre (I) par électrodéposition, ainsi que l'influence des paramètres de cette méthode par voie électrochimique [13], [38], [79], [145], [162].

BRANDT et al [15] ont élaboré l'oxyde de cuivre (I) par électrodéposition sur différents types de substrat nickel/ silicium (100), or/ silicium (100), et silicium (100), à température ambiante, avec une solution de concentration  $0.4 \ mol.L^{-1}$  en sulfate de cuivre et  $3 \ mol.L^{-1}$
d'acide lactique, le pH étant ajusté à 10 par de l'hydroxyde de sodium. Il ont montré que la nature du substrat, ainsi que la valeur du pH ont une forte influence sur l'orientation de l'oxyde de cuivre formé.

MODARESI et al [122] ont réalisé le même dépôt pour des concentrations en ions cuivre (II) de 0,4 et 0,6  $mol.L^{-1}$ , puis de 0,1  $mol.L^{-1}$  pour des concentrations en acide lactique à 3  $mol.L^{-1}$  pour les deux premières concentrations en cuivre (II) et 0,75  $mol.L^{-1}$  pour la dernière. Les résultats ont montré la formation de particules d'oxyde de cuivre (I) sur le substrat en béton armé. L'étude des différentes durées d'électrodéposition sur la pureté de l'oxyde de cuivre a révélé que l'augmentation du temps de dépôt électrolytique provoque l'épuisement des espèces réactives à proximité de l'électrode de travail, d'où la formation de co-dépôt d'oxyde de cuivre (II) ou de cuivre métallique avec celle de l'oxyde de cuivre (I).

ELMEZAYYEN et al [52] ont rapporté dans leur étude que les films minces d'oxyde de cuivre (I) ont pu être électrodéposés à partir d'une solution contenant  $0,02 \ mol.L^{-1}$  d'acétate de cuivre (II) ( $Cu(OAc)_2$ ) et  $0,1 \ mol.L^{-1}$  d'acétate de sodium (NaOAc) ajusté à pH 5-6 avec de l'acide acétique. Le système choisi est composé de trois électrodes de travail conductrices différentes, mais dont la résistance est identique. La première est l'oxyde d'indium dopé à l'étain sur verre (ITO / verre), la deuxième est l'oxyde d'indium dopé au fluor sur verre (FTO / verre), et la dernière est l'oxyde d'indium dopé à l'étain sur polyéthylène téréphtalate (ITO / PET). Il ont montré que le choix du substrat joue un rôle crucial dans la croissance du matériau d'oxyde de cuivre (I).

Nous présentons dans ce chapitre la technique électrochimique pour la synthèse des films d'oxyde de cuivre (I), et la mise en place des paramètres tels que la température, le pH du bain électrolytique ou le potentiel appliqué. Cette partie est focalisée sur l'étude de chaque paramètre d'électrodéposition et leur influence sur le dépôt réalisé. Pour cela seul l'oxyde de cuivre (I) non dopé sera étudié dans une première étape afin de fixer les conditions initiales de travail, sans addition de dopant et sans surimposition d'un champ magnétique.

Le montage de la cellule à trois électrodes est identique à celui illustré dans le chapitre précédent (oxyde de zinc) d'après les figures (2.3) et (2.4). Le système à trois électrodes comprend la contre électrode qui est en platine (Pt), élaborée à partir d'un fil de platine de diamètre 1 mm. L'électrode de référence est une électrode au chlorure d'argent saturée à 3  $mol.L^{-1}$  en chlorure de potassium. L'électrode de travail constitue le substrat sur lequel les dépôts électrochimiques d'oxyde de cuivre seront formés. Il s'agit également d'ITO sur verre.

Le procédé de formation de l'oxyde de cuivre (I) commence après la réduction des ions cuivre (II) en cuivre (I). Ce procédé d'électrolyse se fait en deux étapes, suivant les réactions (3.1) et (3.2)

$$Cu^{2+} + 1e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+} \tag{3.1}$$

$$2Cu^+ + 2OH^- \rightleftharpoons Cu_2O + H_2O \tag{3.2}$$

#### 3.2.1 Bain électrolytique et conditions d'électrolyse

#### Oxyde de cuivre (I) polycristallin

Pour réaliser le dépôt d'oxyde de cuivre (I), nous avons utilisé la composition du bain définie par LIU et al [105]. Elle est donnée table (3.2).

TABLE 3.2 – Composition du bain électrolytique pour la réalisation de l'oxyde de cuivre (I) non dopé.

composition	$[CuSO_4]$	$\begin{bmatrix} C_3 \ H_6 \ O_3 \end{bmatrix}$
$Cu_2O$ non dopé	$0,4 \ mol.L^{-1}$	$3 mol.L^{-1}$

Des études bibliographiques citent suivant les conditions utilisées pour l'élaboration de l'oxyde de cuivre (I), l'ajustement ou pas du pH électrolytique.

Des études ont montré que, lorsque le pH est dans la plage basique (de 7,5 à 12), et à faible potentiel seule la cuprite est identifiée, et le film formé est l'oxyde de cuivre (I) seul [162].

Pour plus de précision, plusieurs auteurs ont étudié de près cet effet du pH. Si le pH est compris entre 7 et 8, les cristaux de cuivre sont formés à haute densité de courant, alors que pour un pH compris entre 9 et 12 seule la structure cristallographique de l'oxyde de cuivre (I) peut être formée [13], [38], [65]. A un pH plus élevé supérieur ou égal à 13, le film est poreux avec des cristaux formés largement isolés. D'après SANTRA et *al* le pH optimal pour réaliser des dépôts doit se situer à 9,2-9,3 [145].

D'autre part des auteurs [98], [162] se sont intéressés aux effets du pH sur les orientations cristallographiques de la cuprite. Ainsi l'orientation (100) est favorisée à pH = 9 et l'orientation (111) à pH = 12.

Des essais ont été réalisés dans le but de confirmer l'importance de l'ajustement du pH de l'électrolyte à un pH basique dans notre étude. Par conséquent la comparaison se fera entre un oxyde de cuivre (I) formé à pH non ajusté égal à 6, et un oxyde de cuivre (I) électrodéposé à pH égal à 10 ajusté avec de l'hydroxyde de sodium.

TABLE 3.3 – Conditions expérimentales de films d'oxyde de cuivre (I) non dopé à deux pH différents.

échantillon	$E(mV)/_{Ag/AgCl}$	Q(C)	$T(^{\circ}C)$	B(T)	рН
a	- 200	- 1	60	0	6
b	- 200	- 1	60	0	10

A potentiel constant E = -200 mV, et en imposant une quantité de charge identique Q = -1 C, sous  $60^{\circ}C$ , deux dépôts ont été réalisés dont les conditions citées sont décrites dans la table (3.3). Les deux dépôts réalisés sont analysés en Diffraction des Rayons X (DRX), puis par Microscopie Électronique à Balayage (MEB).



FIGURE 3.3 – Diffractogrammes Rayon- X des films d'oxyde de cuivre (I) à pH (a) non ajusté et (b) pH ajusté à 10 sous  $E = -200 mV/_{Ag/AgCl}$  et à  $T = 60^{\circ}C$ .

La structure de la cuprite (fiche ICDD : 00-005-0667) est bien identifiée par DRX, et les deux dépôts analysés sont polycristallins. Les pics les plus représentatifs (100), (110) et (111) dominent dans les deux diffractogrammes représentés. Par contre sur le diffractogramme pour lequel le pH est égal à 6, des pics de cuivre sont apparents. Le diffractogramme obtenu sur

le dépôt à pH égal à 10 révèle uniquement la structure de l'oxyde de cuivre (I) comme nous pouvons l'observer sur la figure (3.3).

Les images MEB figure (3.4) confirment l'influence du pH de la solution électrolytique sur la morphologie des dépôts réalisés. Deux bains de même composition mais à différentes valeurs de pH (ajusté et non ajusté) sont testés.



FIGURE 3.4 – Photographies MEB de dépôts d'oxyde de cuivre (I) électrodéposé bain électrolytique table (3.2) à (a, c) pH = 6 et (b, d) pH = 10, sous T = 60°C sous potentiel constant (a,b) E = -  $200mV/_{Ag/AgCl}$  et (c, d) E = -  $400mV/_{Ag/AgCl}$ , (grossissement x 5000).

Lorsque le pH n'est pas ajusté (pH = 6), la morphologie du dépôt obtenu présente des fleurs figure (3.4.a). Avec l'augmentation de la valeur du pH, ajusté au pH basique (pH = 10), la morphologie de l'oxyde de cuivre (I) est radicalement modifiée : d'une forme "étoile" à une forme octaédrique (3.4.b). Ceci est expliqué par la formation de l'oxyde de cuivre (I) accompagné (a) ou non (b) de celle du cuivre métallique.

D'après les auteurs DEJONGH et *al* [38], le processus de nucléation est fortement influencé par le pH électrolytique. Plus la valeur du pH est élevée plus la nucléation est rapide. Ces effets du pH dépendent aussi du potentiel appliqué comme cela a déjà été relevé [162]. Un test a été réalisé à E = -400 mV dans les mêmes conditions que celles citées précédemment, montrant que l'effet du pH est toujours présent figure (3.4.c) et (3.4.d) entre pH = 6 (c) et pH = 10 ajusté (d), malgré une croissance plus rapide des cristaux, mais de tailles inférieures aux cristaux synthétisés à - 200 mV.

Nous pouvons donc confirmer que, dans notre étude et avec la composition électrolytique choisie, la morphologie ainsi que la composition des films d'oxyde de cuivre électrodéposés dépendent de la valeur du pH, d'où l'intérêt de l'ajustement de ce paramètre électrolytique (pH = 10), afin de favoriser le dépôt de l'oxyde de cuivre (I) seul. Par conséquent le pH de la solution sera toujours ajusté à un pH basique pour la suite des tests expérimentaux par l'addition d'hydroxyde de sodium pour former uniquement des dépôts d'oxyde de cuivre (I).

#### Oxyde de cuivre (I) orienté

Dans le cadre d'une collaboration avec l'**Institut Jean Lamour de Nancy**, l'élaboration d'un dépôt d'oxyde de cuivre (I) orienté (111), et orienté (200) par la méthode d'électrodéposition a été l'objectif de cette partie. Une étude récente a montré que l'orientation du film d'oxyde de cuivre (I) provoque une différence du gap du semi-conducteur du fait de l'anisotropie du cristal [170].

L'orientation cristallographique du film d'oxyde de cuivre (I) élaboré, est affectée par la composition du bain électrolytique, sa concentration ou son pH, mais dépend aussi de la durée de dépôt [98].

La croissance orientée de la couche microcristalline de l'oxyde de cuivre (I) par électrodéposition, a été étudiée en utilisant trois agents complexants : l'acide lactique, l'acide citrique et l'EDTA, ajoutés pour obtenir la formation d'un film d'oxyde de cuivre (I) sur substrat ITO [187]. Par diffraction des RX et microscopie électronique à balayage, les auteurs ont conclu que le plan (111) de l'oxyde de cuivre (I) déposé par électrolyse avec de l'acide lactique comme agent domine par rapport aux autres pics de la cuprite. Tandis que l'orientation préférentielle du dépôt de l'oxyde de cuivre (I) en utilisant de l'acide citrique ou de l'EDTA est suivant l'orientation (200).

Il a été montré que l'orientation du film électrodéposé peut dépendre aussi de celle du substrat sur lequel ce dépôt est formé [82]. Izaki explique dans son étude que l'oxyde de cuivre (I) orienté (111) électrodéposé, a été préparé dans une solution aqueuse basique sur substrat (or/ silicium) déjà orienté (111). Ces films électrodéposés possèdent les caractéristiques atomiques du réseau de la cuprite, et sont composés de grains triangulaires dont l'orientation dépend de celle de la surface du substrat sur laquelle croit le dépôt (phénomène d'épitaxie).

Les films d'oxyde de cuivre (I) électrodéposés pour des orientations (111), ou (200) ont été réalisés d'après les conditions présentées dans le tableau (3.4), et les figures (3.5) et (3.6) représentent les diffractogrammes de ces dépôts d'oxyde de cuivre (I).

TABLE 3.4 – Conditions d'électrodéposition des dépôts d'oxyde de cuivre (I) orienté (a) [111] et (b) [200].

échantillon	Acétate de Cuivre	Acide Lactique	рН	Е	Т	t
				$(mV)/_{Ag/AgCl}$	$(^{\circ}C)$	$(\min)$
$Cu_2O$ (111) (a)	$0,2 \ mol.L^{-1}$	$3 mol.L^{-1}$	12	- 400	55	10
$Cu_2O$ (200) (b)	$0,4 \ mol.L^{-1}$	$3 \ mol.L^{-1}$	9	- 500	55	270



FIGURE 3.5 – Diffractogramme RX de l'oxyde de cuivre (I) orienté (111) électrodéposé sur ITO à 0,2 mol.L<sup>-1</sup> pendant t = 10 min sous  $E = -400 mV/_{Ag/AgCl}$ .

Les images MEB de ces dépôts sont présentées figure (3.7).

L'oxyde de cuivre (I) suivant (a), réalisé dans les conditions de température (55°C), à potentiel constant (- 400 mV), dans l'électrolyte contenant 0,2  $mol.L^{-1}$  en cuivre (II) en milieu acétate, à pH = 12, pendant 10 minutes, est bien orienté suivant la direction (111). Le film obtenu est composé de cristaux à face triangulaire qui croissent dans la direction perpendiculaire à la surface du substrat (ITO), comme montré figures (3.5) et (3.7.a), et



FIGURE 3.6 – Diffractogramme RX de l'oxyde de cuivre (I) orienté préférentiellement (200) électrodéposé sur ITO à 0,4  $mol.L^{-1}$ , à différents temps sous  $E = -500 mV/_{Ag/AgCl}$ . Seuls les pics de l'oxyde de cuivre (I) sont indexés.

comme déjà évoqué dans des études précédentes [65], ces facettes triangulaires correspondant au plan (111) des cristaux pyramidaux d'oxyde de cuivre (I) [82].

Quant à l'oxyde de cuivre (I) suivant (b), réalisé dans les conditions de température  $(55^{\circ}C)$ , où le potentiel a été fixé à une valeur plus cathodique (- 500 mV), dans un bain électrolytique plus concentré  $(0,4 \ mol.L^{-1})$  en cuivre (II) en milieu acétate, et dont le pH a été cette fois-ci ajusté à 9, est polycristallin. En modifiant les paramètres des tests d'électrodéposition, nous n'avons pas réussi à élaborer un dépôt d'oxyde de cuivre (I) orienté (200), mais seulement avec une orientation préférentielle suivant la direction (200). La morphologie de ce dépôt montre une surface à cristaux cubiques, qui poussent perpendiculairement à la surface du substrat ITO (3.6) et (3.7.b).

De plus la taille des grains du dépôt d'oxyde de cuivre (I) orienté préférentiellement (200) est plus importante que celle des grains d'oxyde de cuivre orienté (111), résultat déjà observé [162].



FIGURE 3.7 – Photographies MEB de l'oxyde de cuivre (I) électrodéposé sur ITO, (a) orienté (111), et (b) orienté préférentiellement (200) (grossissement x 10000 et x 20000).

## 3.2.2 Influence du potentiel appliqué

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'effet de l'application du potentiel d'électrodéposition. La courbe intensité/ potentiel i (E) tracée à l'aide d'un potentiostat et présentée sur la figure (3.8) a permis l'étude du comportement d'un dépôt réalisé sur substrat ITO, dans le milieu considéré table (3.2) par balayage du potentiel entre 0 et - 1200  $mV/_{Ag/AgCl}$ .

Première remarque, la réaction débute aux environs d'une valeur de - 200  $mV/_{Ag/AgCl}$ . De ce fait et dans le but de comprendre ce qui se passe d'un point de vue expérimental, le choix de l'intervalle de potentiel d'électrodéposition à partir de - 200  $mV/_{Ag/AgCl}$  sera déterminé d'après l'étude des effets sur les dépôts réalisés. Plusieurs valeurs de potentiel variant de - 200  $mV/_{Ag/AgCl}$  à - 700  $mV/_{Ag/AgCl}$  ont été testées. Les conditions de travail sont décrites dans la table (3.5).

Les images MEB des échantillons analysés sont représentées figure 3.9. Nous observons que les films électrodéposés entre - 200 mV et - 500 mV ont une forme régulière, avec une rugosité



FIGURE 3.8 – Courbe voltampérométrique i (E) par balayage linéaire entre 0 et - 1200  $mV_{Ag/AgCl}$ , dans l'électrolyte à 0,4  $mol.L^{-1}$  en cuivre (II) milieu sulfate et 3  $mol.L^{-1}$  acide lactique, à pH = 10, sous T = 60°C.

TABLE 3.5 – Conditions expérimentales de films d'oxyde de cuivre (I) non dopé à différentes valeurs de potentiels.

$E(mV)/_{Ag/AgCl}$	t(min)	$T(^{\circ}C)$	B(T)	рН
- 200	20	60	0	10
- 250	20	60	0	10
- 300	20	60	0	10
- 400	20	60	0	10
- 500	20	60	0	10
- 600	20	60	0	10
- 700	20	60	0	10

de plus en plus faible en fonction du potentiel appliqué. A potentiel élevé (- 600 mV et à -700 mV), l'oxyde de cuivre présente une forme sphérique en apparence avec une morphologie de type chou-fleur. Afin d'expliquer cette différence de morphologie, les difractogrammes figure 3.10 et les résultats EDX réalisés ont révélé une importante teneur en cuivre (81,665 % at), et la présence de pics correspondant au cuivre métallique dans le cas des potentiels les plus élevés comme dans la référence [167].



FIGURE 3.9 – Photographies MEB de films électrodéposés à  $T = 60^{\circ}C$ , pH ajusté à 10 à différentes valeurs de potentiels, (grossissement x 5000).

Des explications ont été proposés par DEJONGH et *al* [38], qui constatent que si la densité de courant est très élevée, le potentiel d'électrodéposition étant négatif commence à osciller. Sachant que pendant ces oscillations, il n'y aura pas que la formation de l'oxyde de cuivre (I), mais également celle du cuivre métallique. De ce fait la densité de courant choisie est très basse afin d'éviter la formation des cristaux de cuivre métallique.

Afin d'étudier à nouveau la relation i(E) cette fois-ci entre [- 200, - 400  $mV/_{Ag/AgCl}$ ] choisi par la précédente étude expérimentale. Nous avons relevé les valeurs moyennes de potentiel et de courant lors du dépôt du film d'oxyde de cuivre (I) sur un prédépôt d'oxyde de cuivre (I) sur substrat (ITO/ verre) figure (3.11).



FIGURE 3.10 – Diffractogramme RX des dépôts d'oxyde de cuivre (I) non dopé dans l'électrolyte à pH = 10, sous B = 0 T électrodéposé de E = - 200 à -700  $mV/_{Ag/AgCl}$  et à 60°C, pour t = 600 s.

Le dépôt d'oxyde de cuivre (I) dans ces conditions a eu lieu entre - 200 et - 400  $mV/_{Ag/AgCl}$ , suivant les réactions chimiques déjà citées précédemment par les réactions (3.1) et (3.2).

Une étude de la relation entre le courant I et le potentiel E de l'électrode figure (3.11), donne une relation de la forme (3.3). Le modèle de régression linéaire de type y = a exp (-b x), donne une valeur de  $R^2 = 0.9974$ , avec a = 40  $\mu$ A et b = 0.012.

$$i = i_0 exp^{-bE} \tag{3.3}$$

Cette relation est déduite de la relation générale (3.4), où le terme  $I_0$  s'écrit sous la forme (3.5).

$$i = nFAk_0Ce^{-\alpha n(E-E_0')\frac{F}{RT}}$$

$$(3.4)$$



FIGURE 3.11 – Valeur moyenne i (E) durant le dépôt de  $Cu_2O$  sur  $Cu_2O$  prédéposé à E = -400  $mV/_{Ag/AgCl}$  sous T = 70°C, dans l'électrolyte à 0, 4  $mol.L^{-1}$  en cuivre (II) milieu sulfate et 3  $mol.L^{-1}$  acide lactique, à pH = 10.

$$i_0 = nFAk_0Ce^{\alpha nE_0'\frac{F}{RT}} \tag{3.5}$$

Cette relation est appelée la relation de Tafel pour les grandes valeurs de  $\eta$  définie par (3.6).

$$\eta = E - E_{eq} \tag{3.6}$$

Elle est valable pour un indice de cinétique totalement irréversible, et ne s'applique qu'en l'absence de transport de masse, où A représente la surface de la cathode (A = 2  $cm^2$ ), n le nombre d'électrons impliqués dans la réaction (n = 1), F le nombre de Faraday (F = 96 500

C.mol<sup>-1</sup>), C la concentration en ions cuivre (II) avec (C = 0,4 mol.L<sup>-1</sup>), R la constante des gaz parfaits (R = 8,314 JK<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>), et T la température (T = 343 K).

$$b = n \frac{F}{RT} \alpha \tag{3.7}$$

Nous en déduisons le coefficient de charge  $\alpha = 0,35$ , d'après la valeur de b et l'équation (3.7). Nous aurions pu déduire la constante apparente de vitesse k mais nous ne disposons pas du potentiel standard apparent  $E'^{\circ}$  du système redox ( $Cu^+/Cu$ ) dans la solution utilisée.

#### 3.2.3 Influence de la température de l'électrolyte

Les échantillons d'oxyde de cuivre (I) sont réalisés dans les conditions suivantes d'après la table (3.6);

TABLE 3.6 – Conditions expérimentales de films d'oxyde de cuivre (I) non dopé à deux températures différentes pour E = - 200  $mV/_{Ag/AgCl}$  et E = - 400  $mV/_{Ag/AgCl}$ , bain table (3.2).

échantillon	$E(mV)/_{Ag/AgCl}$	Q(C)	$T(^{\circ}C)$	B(T)	рН
a	- 200	-1	60	0	10
b	- 200	-1	70	0	10
с	- 400	-1	60	0	10
d	- 400	-1	70	0	10

En faisant varier la température pour chaque valeur de potentiel imposé, dans l'intervalle [- 200, - 400  $mV/_{Ag/AgCl}$ ] déduit de la partie précédente, et retenu pour les futurs tests d'élaboration de l'oxyde de cuivre (I), nous avons la possibilité de modifier la morphologie du dépôt d'oxyde de cuivre (I). En comparant les dépôts formés à deux potentiels, (E = -200  $mV/_{Ag/AgCl}$  ou E = - 400  $mV/_{Ag/AgCl}$ , et pour deux températures (60°C, ou 70°C), nous constatons des morphologies différentes et plus particulièrement des tailles de grains variables figure (3.12); cette taille de grain augmente avec la température (3.12.a) et (3.12.b) sous E = - 200  $mV/_{Ag/AgCl}$ . La morphologie de la surface obtenue à E = - 400  $mV/_{Ag/AgCl}$  est plus uniforme, et le film recouvre davantage la surface du substrat ITO. La température étant un paramètre cinétique, l'effet de cette dernière est lié à la vitesse de croissance. L'augmentation de la température du bain a un effet favorable sur l'épaisseur des films [67]. De ce fait nous utiliserons l'effet de ce paramètre cinétique dans l'élaboration de films continus d'oxyde de cuivre (I).



FIGURE 3.12 – Images MEB de films d'oxyde de cuivre obtenus à potentiel constant (a, b) E = - 200  $mV/_{Ag/AgCl}$ , (c, d) E = - 400  $mV/_{Ag/AgCl}$ , sous T = 60°C (a, c), et T = 70°C (b, d), (grossissement x 5000).

### 3.2.4 Influence de la durée de dépôt

Un dernier paramètre a également été étudié dans le but de réaliser un film d'oxyde de cuivre (I) plus uniforme, tout en contrôlant sa composition chimique correspondante au  $Cu_2O$ . Pour cela nous avons choisi de travailler dans les conditions de température (70°C), et à potentiel constant (- 400  $mV/_{Ag/AgCl}$ ).

Des essais sur l'étude de l'influence de la durée d'électrodéposition sur les films élaborés sont réalisés dans des conditions données par le tableau (3.7), pour voir comment le temps de déposition agît sur la croissance du film d'oxyde de cuivre.

Les images MEB présentées figure (3.13) des dépôts formés à 70°C et sous  $E = -400 mV/_{Ag/AgCl}$  ont révélé des films continus. La surface de ces derniers montre des cristaux à facettes régulières. Le film est plus homogène avec l'augmentation de la durée de dépôt, et la morphologie de la surface observée est plus compacte.

Cependant à un potentiel égal à E = - 400  $mV/_{Ag/AgCl}$ , si la durée de dépôt est très

TABLE 3.7 – Conditions expérimentales des dépôts d'oxyde de cuivre non dopé à différents temps d'électrodéposition, bain table (3.2).

échantillon	$E(mV)/_{Ag/AgCl}$	t(s)	$T(^{\circ}C)$	B(T)	pН
a	- 400	50	70	0	10
b	- 400	100	70	0	10
с	- 400	200	70	0	10
d	- 400	400	70	0	10



FIGURE 3.13 – Images MEB de films d'oxyde de cuivre (I) électrodéposé sous  $E = -400 mV/_{Ag/AgCl}$  et  $T = 70^{\circ}C$ , à (a) t = 50 s, (b) t = 100 s (c) t = 200 s (d) t = 400 s, (grossissement x 5000).

importante la réduction des ions de cuivre (II) en cuivre métallique est favorisée, par une co-déposition métal/ oxyde.

Les analyses EDX reportées table (3.8), indiquent les modifications de la composition du film élaboré sur ITO.

Pour les temps courts, la quantité en oxygène observée correspond à celle du dépôt mais aussi à celle de l'ITO non recouvert.

échantillon	t(s)	Cu(% At)	O(% At)
a	50	54.28	45.72
b	100	64.69	35.31
с	200	77.57	22.43
d	400	80	20

TABLE 3.8 – Résultats EDX des échantillons d'oxyde de cuivre (I) sur ITO formés à différents temps d'électrodéposition.

Une quantité importante en cuivre est détectée à un temps plus long t = 400 due à la présence du cuivre métallique dans le dépôt figure (3.14).

Donc dans le but d'assurer la reproductibilité d'élaboration des films d'oxyde de cuivre (I) avec la bonne composition, nous avons choisi de travailler en mode potentiostatique en imposant une quantité de charge identique.



FIGURE 3.14 – Évolution de la composition de l'oxyde de cuivre (I) au cours de la croissance à - 400  $mV_{Ag/AgCl}$  et à 70°C.

## 3.2.5 Conclusion

Les conditions à mettre en œuvre pour obtenir des dépôts d'oxyde de cuivre (I) par électrodéposition, ont été déterminées expérimentalement pour permettre la synthèse de l'oxyde de cuivre (I) sur substrat ITO sous forme de cristallites, et film continu.

Pour cela le pH du bain électrolytique est ajusté avant chaque essai au pH basique, et le potentiel appliqué s'inscrit dans l'intervalle [- 200, - 400  $mV/_{Ag/AgCl}$ ]. Un potentiel cathodique plus élevé conduit à la formation de cuivre métallique.

La température de l'électrolyte variant de 60 à  $70^{\circ}C$  exerce une forte influence au niveau de la morphologie de l'oxyde de cuivre (I) et la taille des cristaux du film formé. Elle sera donc fixée à  $60^{\circ}C$  ou à  $70^{\circ}C$  en fonction de la nature du film souhaité.

Nous avons décidé de procéder à l'application d'une quantité de charge identique en mode chronoampérométrique, plutôt que de fixer une durée d'électrodéposition afin de déposer une même quantité de matière.

Enfin il est important de noter que tous les paramètres ont été étudiés afin d'éviter la réduction des ions cuivre (II) en cuivre, et donc la co-déposition d'un film de type métal/oxyde.

## **3.3** $Cu_2O$ électrodéposé : cristallites

Actuellement peu d'études de la littérature concernant l'électrodéposition sous champ magnétique de l'oxyde de cuivre (I) ont été rapportées [32], [33], il en est de même pour le dopage [20], [105], [189].

Nous étudierons l'effet du dopage des cristallites d'oxyde de cuivre (I), et celui de l'application d'un champ magnétique parallèle à l'électrode de travail pendant le processus de déposition. Puis nous déterminerons les caractéristiques physicochimiques, morphologiques et optiques des dépôts réalisés.

Avant la présentation des résultats obtenus, nous présentons un dépôt de cristallites d'oxyde de cuivre (I), non dopé et sans champ magnétique dans les conditions étudiées précédemment à partir du bain électrolytique table (3.2) à pH égal à 10, pour conduire à une compréhension globale, ceci nous servira de référence par la suite dans les interprétations des effets engendrés.



FIGURE 3.15 – Diffractogramme RX des cristallites de l'oxyde de cuivre (I) non dopé sous B = 0 T électrodéposé à E = - 200  $mV/_{Ag/AgCl}$  et à 60°C, pour Q = - 1 C, dans l'électrolyte à 0,4  $mol.L^{-1}$  en cuivre (II) milieu sulfate et 3  $mol.L^{-1}$  acide lactique, à pH = 10.

D'après les figues 3.15, et 3.16, la structure cristallographique de l'oxyde de cuivre (I)  $Cu_2O$ , à orientation préférentielle suivant la direction (111) est confirmée par les pics corres-



FIGURE 3.16 – Images MEB des cristallites de l'oxyde de cuivre (I) non dopé dans l'électrolyte table (3.2) à pH = 10, sous B = 0 T électrodéposé à E = - 200  $mV/_{Ag/AgCl}$  et à 60°C, pour Q = - 1 C, (grossissement x 10000, x 20000 et x 100000).

pondants à la cuprite sur le diffractogramme d'une part, et par la structure octaédrique des cristaux d'après les images MEB d'autre part.

## 3.3.1 Influence du dopage au Manganèse

Nous avons réalisé trois dépôts électrochimiques d'oxyde de cuivre (I) non dopé (a), et dopés avec des concentrations en sulfate de manganèse égales respectivement à 5  $mmol.L^{-1}$ (b) et 10  $mmol.L^{-1}$  (c) sur ITO à partir de l'électrolyte présenté en table (3.2). Les conditions sont décrites dans le tableau (3.9);

Le dépôt a été suivi par chronoampérométrie figure (3.17).

L'allure des trois courbes indique le mécanisme de germination et de croissance des trois dépôts. L'effet du dopage à 5  $mmol.L^{-1}$  est considéré comme négligeable, car si nous comparons l'évolution de la courbe (a) et (b), il n'existe pas de réelles modifications par rapport à

TABLE 3.9 – Conditions de déposition de films d'oxyde de cuivre (I) réalisés à  $E = -200 mV/_{Ag/AgCl}$  et sous  $T = 60^{\circ}C$  à différentes concentrations en ions manganèse (II) (a)  $0 mmol.L^{-1}$ , (b)  $5 mmol.L^{-1}$ , et (c)  $10 mmol.L^{-1}$ .

échantillon	$[MnSO_4](mmol.L^{-1})$	рН	$E(mV)/_{Ag/AgCl}$	$T(^{\circ}C)$	B(T)	Q(C)
$Cu_2O$ non dopé (a)	0	10	- 200	60	0	- 1
$Cu_2O$ dopé (b)	5	10	- 200	60	0	- 1
$Cu_2O$ dopé (c)	10	10	- 200	60	0	- 1



FIGURE 3.17 – Courbes i(t) de dépôts de cristallites d'oxyde de cuivre (I) réalisés à potentiel constant  $E = -200 \ mV/_{Ag/AgCl}$  et sous  $T = 60^{\circ}C$  à différentes concentrations en ions manganèse (II) (a)  $0 \ mmol.L^{-1}$ , (b)  $5 \ mmol.L^{-1}$ , et (c)  $10 \ mmol.L^{-1}$ , avec  $Q = -1 \ C$ .

l'oxyde de cuivre non dopé. Quant à la courbe (c) dans le cas du dopage à 10  $mmol.L^{-1}$ , une fois les premiers germes apparus sur ITO, l'addition du manganèse ralentit la croissance, manifestée par une diminution du courant par rapport au dépôt non dopé. Le manganèse jouant le rôle d'inhibiteur et défavorisant la surface en bloquant la germination sur ITO lorsque sa concentration est suffisamment importante. En revanche cet élément dopant favorise ensuite une regermination sur l'oxyde de cuivre (I) déjà formé d'où l'augmentation progressive du courant pour un temps long (courbe c). Ce phénomène est visible sur les photographies





FIGURE 3.18 – Photographies MEB de dépôts de cristallites d'oxyde de cuivre (I) réalisés sous  $E = -200 \ mV/_{Ag/AgCl}$  et à  $T = 60^{\circ}C$ , avec (a)  $0 \ mmol.L^{-1}$ , (b)  $5 \ mmol.L^{-1}$  et (c)  $10 \ mmol.L^{-1}$  en ions manganèse (II), (grossissement x 5000 et x 10000).

L'ajout du manganèse a modifié la cinétique de formation des dépôts d'oxyde de cuivre (I) comme vu précédemment, mais aussi leur morphologie. L'oxyde de cuivre (I) non dopé réalisé est un dépôt où petits et grands cristaux sont formés (3.18.a). Ici la croissance des premiers germes et la regermination ont lieu sur la surface de l'ITO. Avec l'addition de 5  $mmol.L^{-1}$  de manganèse dans l'électrolyte, les cristaux sont plus gros et plus réguliers. Tandis qu'à une concentration plus élevée à 10  $mmol.L^{-1}$ , on constate l'apparition de nouveaux petits cristaux sur des cristaux d'oxyde de cuivre (I) déjà formés comme une renucléation.

La table (3.12) résume les résultats de la composition des cristallites d'oxyde de cuivre

(I) dopé au manganèse en pourcentage atomique. Ces données obtenues par une moyenne de trois mesures, confirment bien l'insertion du manganèse dans la structure cuprite. A noter que les teneurs en oxygène intègrent l'oxygène présent dans le substrat. De ce fait la quantité du manganèse en pourcentage atomique a été recalculée par rapport à celle du cuivre d'après (3.8) et une moyenne de trois mesures effectuées,

$$Mn^{*}(at(\%)) = \frac{Mn(at(\%))}{Mn(at(\%)) + Cu(at(\%))}$$
(3.8)

Les cristallites d'oxyde de cuivre (I) obtenus avec la solution à 5  $mmol.L^{-1}$  en Mn (II) ne contiennent pas de manganèse, ou, la teneur n'est pas détectable par des mesures d'EDX (0 % atomique), ce qui explique les constatations faites précédemment sur les courbes I(t) et les résultats MEB.

TABLE 3.10 – Résultats EDX en élément chimique des dépôts d'oxyde de cuivre (I) électrodéposés sous E = - 200  $mV/_{Ag/AgCl}$  et T = 60°C à 10  $mmol.L^{-1}$  en ions manganèse (II), avec B = 0, pour Q = - 1 C.

échantillon	B(T)	Cu (at%)	O (at%)	$Mn^*$ (at%)
$Cu_2O$ dopé (c)	0	65,2	31,6	0,3

Les diffractogrammes des cristallites d'oxyde de cuivre (I) non dopés et dopés au manganèse sont reportés figure (3.19).

Seule la phase de la cuprite (fiche ICDD : 05-667) a été détectée pour les cristallites d'oxyde de cuivre (I) obtenus à partir des électrolytes contenant 0; 5 et 10  $mmol.L^{-1}$  en ions manganèse (II). Le pic le plus intense est suivant la direction (111) dans les trois cas. De plus il n'existe pas de pic apparent de manganèse métallique ou d'un oxyde de manganèse. Ceci confirme la non réaction des ions manganèse (II) ajoutés pour le dopage. Nous en déduisons que les ions manganèse (II) présents en solution ne peuvent pas se déposer ou réagir sur ITO directement mais peuvent être incorporés dans l'oxyde de cuivre (I).

Les taux de cristallisation  $(T_c)$  ont été déterminés par l'équation (3.9), où I (hkl) est l'intensité du pic de diffraction du plan (hkl) de l'échantillon, et  $\sum$  I (hkl) est la somme des intensités de tous les pics de diffraction de l'oxyde de cuivre pris en compte pour l'échantillon étudié. Ces coefficients montrent qu'il n'y a pas de texturation forte des dépôts puisque tous ces coefficients ont une valeur inférieure à (50 %).

L'indice  $I_0$  correspond aux pics relatifs à la fiche ICDD de la cuprite (05-667) qui est prise comme référence pour nos calculs.



FIGURE 3.19 – Diffractogrammes RX de films d'oxyde de cuivre (I) non dopé (a) et dopé à 5  $mmol.L^{-1}$  (b), 10  $mmol.L^{-1}$  (c) obtenus sous E = - 200  $mV/_{Ag/AgCl}$  et T = 60°C pour Q = - 1 C.

$$T_c(hkl)(\%) = \frac{[I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}]}{[\sum_{n=1}^n I_{(hkl)}/\sum_{n=1}^n I_{0(hkl)}]} \times 100$$
(3.9)

Nous pouvons donc admettre que l'ajout du manganèse dans nos conditions de dépôt n'a pas d'influence sur la structure de l'oxyde figure (3.20), mais a cependant une légère influence sur sa texture. L'ajout de manganèse provoque une diminution du coefficient de texture du pic (200) et une forte augmentation de celui du pic (310). Nous pouvons ainsi signaler un état polycrisatllin plus important avec l'apparition du pic (310) qui apparait avec le dopage en manganèse, et une diminution sensible pour le pic (200), phénomènes obtenus mêmes avec la faible concentration en ions manganèse (5  $mmol.L^{-1}$ ) en solution alors que les mesures EDX ne permettent pas de détecter la présence de manganèse dans le dépôt.



FIGURE 3.20 – Histogramme du taux de  $T_c$  des pics de la cuprite  $Cu_2O$ , pour les trois concentrations en ions manganèse (II) à 0, 5 et 10  $mmol.L^{-1}$ .

# 3.3.2 Influence du champ magnétique B sur les cristallites d'oxyde de cuivre (I) dopées et non dopées au manganèse

Les résultats montrent que pendant la formation des cristallites d'oxyde de cuivre (I) l'intensité du courant varie avec le champ magnétique figure (3.21), quelque soit la quantité de manganèse ajoutée dans la solution.

Les courbes chronoampérométriques présentées dans la figure (3.21), montrent une valeur de l'intensité I plus faible sous B = 1 T (a, b et c), au cours de la formation des dépôts d'oxyde de cuivre (I) quelque soit la concentration en ions manganèse (II). Ce phénomène de modification des courants sous l'action d'un champ magnétique est largement connu [42].

Dans notre cas, nous pouvons émettre l'hypothèse que cette diminution significative de l'intensité du courant sous champ magnétique observée dans cette étude, est due à la plus faible surface développée du dépôt qui peut faire baisser le courant à la surface de l'électrode. D'autres auteurs ont évoqué le terme de la convection micro-MHD, qui est responsable de la baisse de la vitesse de croissance des germes supposée ralentie par l'effet du champ magnétique [45], [115].

Les résultats expérimentaux à travers l'analyse des courbes chronoampérométriques des cristallites d'oxyde de cuivre (I) sur ITO et des photos MEB nous donnent des informations sur les dépôts formés une fois la réaction terminée, ce qui ne nous renseigne pas sur les



FIGURE 3.21 – Courbes chronoamperométriques i(t) de cristallites d'oxyde de cuivre (I) électrodéposés à potentiel constant  $E = -200 \ mV/_{Ag/AgCl}$  pour  $Q = -1 \ C$ , et à  $T = 60^{\circ}C$ , à différentes concentrations en ions manganèse (II) à (a) 0 mmol. $L^{-1}$ , (b) 5 mmol. $L^{-1}$  et (c) 10 mmol. $L^{-1}$  sous  $B = 0/1 \ T$ 

phénomènes de nucléation au déclenchement de la réaction. De ce fait, nous avons réalisés une étude pour les premiers instants par une méthode qui consiste à interpréter par un modèle théorique, les courbes courant-temps, en posant des hypothèses sur la nucléation et la croissance[55], [154]. Ces modèles permettent d'exploiter les courbes chronoampérométriques par le calcul du coefficient 'n' défini par l'équation (3.10), qui varie suivant les paramètres gouvernant la nucléation et selon les modalités de croissance des germes.

$$n = \frac{\partial Ln(i)}{\partial Ln(t)} \tag{3.10}$$

Une table indicative (3.11) des valeurs de n suivant le type de nucléation est reportée ci-après, dans le cas d'une croissance tridimensionnelle ce qui correspond à notre étude.

n	Type de Nucléation	Régime
2	instantané	cinétique
3	$\operatorname{progressif}$	cinétique
1/2	instantané	diffusion
3/2	progressif	diffusion

TABLE 3.11 – Variation de la valeur de n suivant le type de nucléation pour une croissance 3D par électrodéposition [48].

Le calcul des valeurs de n d'après les courbes chronoampérométriques i(t) obtenues à B = 0 T et B = 1 T, et avec les deux concentrations 0 et 10 mmol.L<sup>-1</sup> en ions manganèse (II), s'effectue aux premiers instants, lorsque les premiers germes se forment.

La figure (3.22) représente un histogramme des valeurs de n calculées d'après l'équation (3.10), suivant le champ magnétique et l'addition du manganèse.



FIGURE 3.22 – Histogramme des valeurs de n calculées à 0 et 10 mmol. $L^{-1}$  en ions manganèse (II), avec la variation du champ magnétique B = 0 et 1 T.

Le système est mixte entre un régime de croissance 3D contrôlée par la cinétique et par la diffusion, où n diminue avec la surimposition du champ magnétique et augmente avec l'addition en ions manganèse (II).

Lorsque le manganèse est ajouté, la valeur de n augmente de 1,6 à 1,9 à B = 0 T, et de 1,2 à 1,5 à B = 1 T. Il favorise donc le mode de germination progressif en accord avec l'inhibition de la germination sur ITO déjà expliqué, par un phénomène de germination bloquée à la surface de l'ITO, mais favorisée sur les germes d'oxyde de cuivre (I) déjà formés.

Sous champ magnétique, l'effet est contraire et la valeur de n diminue de 1,6 à 1,2 dans le cas de l'oxyde de cuivre (I) non dopé, et de 1,9 à 1,5 pour l'oxyde dopé. Le type de nucléation évolue du progressif vers l'instantané.

Ces déductions coïncident avec les résultats trouvés dans [33], [34], où la valeur de n passe de (0,87 sous B = 0 T à 0,27 sous B = 1 T). La diffusion étant favorisée par le champ magnétique d'où une croissance plus rapide des germes. L'effet du champ magnétique est convectif sur les espèces en solution, et les premiers germes sont favorisés par la convection MHD et la micro-MHD. Le champ magnétique permet un transport de masse accéléré, permettant ainsi la croissance de cristaux de taille supérieure comparés à ceux formés en l'absence de champ magnétique contrairement à ce qui a été démontré dans [190].

La table (3.12) résume les résultats de la composition des cristallites d'oxyde de cuivre (I) dopé au manganèse en pourcentage atomique, d'après (3.8) avec et sans champ magnétique.

TABLE 3.12 – Résultats EDX en élément chimique des dépôts d'oxyde de cuivre (I) électrodéposés sous E = - 200  $mV/_{Ag/AgCl}$  et T = 60°C à 10  $mmol.L^{-1}$  en ions manganèse (II), avec B = 0 et B = 1 T, pour Q = - 1 C.

échantillon	B(T)	Cu (at%)	O (at%)	$Mn^*$ (at%)
$Cu_2O$ dopé (c)	0	65,2	$31,\!6$	0,31
$Cu_2O$ dopé (c)	1	62,9	36,9	0,29

Les images MEB d'après les figures (3.23) et (3.24) des cristallites d'oxyde de cuivre (I) dopés, illustrent des morphologies modifiées par l'effet du champ magnétique liées aux variations de la cinétique déjà discutée précédemment.

Dans le cas (1) (3.23) du dépôt obtenu sans manganèse en solution et sous champ magnétique (b), de nombreux petits germes occupent la surface du substrat ITO, ils résultent d'une croissance favorisée dès les premiers instants.

Avec l'addition de l'élément manganèse figure (3.24), et zoom figure (3.25), la croissance des films d'oxyde de cuivre subit les mêmes modifications sous l'effet du champ magnétique. Dans le cas (2) d'une solution à 5  $mmol.L^{-1}$  en ions manganèse (II), nous constatons que le processus de déposition sous champ magnétique est plus lent que celui sans champ magnétique. La quantité imposée étant la même, celle déposée sous B = 1 T ne recouvre pas toute la surface. De plus par une croissance lente, la formation de cristaux de plus grande taille est favorisée. Dans le cas (3) à 10  $mmol.L^{-1}$  en ions manganèse (II), l'effet de l'ajout d'une quantité importante en ions manganèse (II) est plus visible que celui du champ magnétique, par l'apparition d'une seconde germination sur les germes d'oxyde de cuivre (I) déjà formés sur ITO.



FIGURE 3.23 – Images MEB de cristallites d'oxyde de cuivre (I) non dopé (1), obtenu sous E = - 200  $mV/_{Ag/AgCl}$ , Q = - 1 C, et T = 60°C sous (a) B = 0 T et (b) B = 1 T, (grossissement x 1000 et x 5000).

Les diffractogrammes RX des dépôts réalisés sous  $E = -200 \ mV/_{Ag/AgCl}$ , et sous  $60^{\circ}C$ , à différentes concentrations et sous champ magnétique ont été analysés. Les analyses confirment bien la présence de la phase cuprite (fiche ICDD 05-667) sous forme polycristalline. Nous avons choisi de mettre en avant et d'étudier uniquement le pic (111) des dépôts d'oxyde de cuivre (I) (a) non dopé, (b) dopé à 5  $mmol.L^{-1}$  et (c) dopé à 10  $mmol.L^{-1}$  avec la variation du champ magnétique représenté d'après la figure (3.26). Nous pouvons remarquer que ce pic (111) est plus intense en présence du champ magnétique sans ajout de dopant, et qu'il diminue en intensité avec l'effet couplé du dopage et du champ magnétique.

Contrairement à ce que nous observerons pour les dépôts en couche mince, il n'est pas possible d'effectuer une analyse fine des décalages trop faibles sur ce pic (111) dus au dopage ou au champ magnétique.



FIGURE 3.24 – Images MEB de cristallites d'oxyde de cuivre (I) sous  $E = -200 \ mV/_{Ag/AgCl}$ ,  $Q = -1 \ C$ , et  $T = 60^{\circ}C$  sous (a)  $B = 0 \ T$  et (b)  $B = 1 \ T$ , dopé à (2) 5  $mmol.L^{-1}$  et (3) 10  $mmol.L^{-1}$  en ions manganèse (II), (grossissement x 1000).



FIGURE 3.25 – Images MEB de cristallites d'oxyde de cuivre (I) sous  $E = -200 \ mV/_{Ag/AgCl}$ ,  $Q = -1 \ C$ , et  $T = 60^{\circ}C$  sous (a)  $B = 0 \ T$  et (b)  $B = 1 \ T$ , dopé à (2) 5  $mmol.L^{-1}$  et (3) 10  $mmol.L^{-1}$  en ions manganèse (II), (grossissement x 5000).



FIGURE 3.26 – Représentation du pic (111) des dépôts d'oxyde de cuivre (I) pour (a) non dopé (b) 5  $mmol.L^{-1}$  et (c) 10  $mmol.L^{-1}$  en ions manganèse (II), sous B = 0 et 1 T.

# 3.3.3 Caractérisation physico-chimique des cristallites d'oxyde de cuivre (I)

Afin de confirmer la composition chimique de la cuprite des dépôts de cristallites d'oxyde de cuivre (I) dont nous rappelons dans le tableau ci-dessous les conditions électrochimiques de déposition, nous avons procédé aux analyses de caractérisation Raman et par Spectrométrie UV visible.

Étant donné que l'analyse des propriétés optiques et caractérisation physico-chimique de l'oxyde de cuivre (I) ne se font pas au sein de notre unité de recherche à Reims, nous souhaitons rappeler que dans certains cas seul les cas extrêmes ont été étudiés pour l'avancée de cette étude préliminaire et purement expérimentale.

TABLE 3.13 – Conditions expérimentales de cristallites d'oxyde de cuivre (I) dopé au manganèse, bain électrolytique table (3.2), avec et sans surimposition d'un champ magnétique.

échantillon	$[MnSO_4](mmol.L^{-1})$	$E (mV_{Ag/AgCl})$	$T(^{\circ}C)$	Q(C)	B(T)
$Cu_2O$ dopé (A)	1	- 200	60	- 1	0
$Cu_2O$ dopé (A)	1	- 200	60	- 1	1
$Cu_2O$ dopé (B)	10	- 200	60	- 1	0
$Cu_2O$ dopé (B)	10	- 200	60	- 1	1

#### Analyse Raman

Les cristallites d'oxyde de cuivre (I) ont été caractérisées par Spectrométrie Raman en utilisant un **spectromètre LabRAM HR** avec un laser à 532 nm (30 mW).

Les spectres Raman ainsi que les photos MEB des dépôt analysés de cristallites d'oxyde de cuivre (I) dopé à 1  $mmol.L^{-1}$  et à 10  $mmol.L^{-1}$  en ions manganèse (II), sont présentés figures (3.27) et (3.28) respectivement, avec et sans champ magnétique.

Nous retrouvons un signal Raman caractéristique de la cuprite, et aucune bande d'oxyde cuivrique (CuO) n'est observée. En général une seule raie Raman est active pour cette nature de matériau vers 500  $cm^{-1}$ , mais d'autres raies sont obtenues à cause des défauts dans la structure [40]. Ceci est conforme à ce qui est habituellement observé pour l'oxyde de cuivre (I)  $Cu_2O$  [112].

Cependant dans les deux cas c'est à dire pour les deux dépôts d'oxyde de cuivre (I) dopé à différentes concentrations, l'effet du champ magnétique se manifeste par une différence d'intensité de pics. L'intensité est plus élevée en absence du champ magnétique. Plus l'intensité relative de ces raies est élevée, plus les cristallites présentent des défauts structuraux, par conséquent l'application de B participe à la diminution de ces défauts.



FIGURE 3.27 – Spectre Raman de cristallites d'oxyde de cuivre (I) dopé à 1  $mmol.L^{-1}$  en ions manganèse (II) avec et sans champ magnétique, électrodéposé sous  $E = -200 \ mV/_{(Ag/AgCl)}$ , et  $T = 60^{\circ}$ C, pour Q = -1 C, (grossissement x 5000).



FIGURE 3.28 – Spectre Raman de cristallites de  $Cu_2O$  dopé à 10  $mmol.L^{-1}$  en en ions manganèse (II) avec et sans champ magnétique, électrodéposé sous  $E = -200 \ mV/_{(Ag/AgCl)}$ , et  $T = 60^{\circ}C$ , pour Q = -1 C, (grossissement x 5000).

#### Analyse par Spectrométrie UV visible

Des analyses ont été réalisées avec un **spectrophotomètre Varian Cary 5000** à double faisceau. Le substrat ITO a été utilisé comme témoin pour obtenir la ligne de base du spectre. Ainsi, les courbes de transmittance présentées ci-après (3.29) ne correspondent qu'à la couche de la cuprite : oxyde de cuivre (I).



FIGURE 3.29 – Spectre UV de cristallites d'oxyde de cuivre (I) dopé à 1  $mmol.L^{-1}$  et 10  $mmol.L^{-1}$  en ions manganèse (II) avec et sans champ magnétique, électrodéposé sous E = - 200  $mV/_{(Ag/AgCl)}$ , et T = 60°C, pour Q = - 1 C.

Ces résultats obtenus par spectrométrie UV-visible sont différents de ceux déjà obtenus sur des travaux sur l'oxyde de cuivre (I) réalisés par méthode PVD [164]. Ce qui semble logique car la nature des dépôts réalisés est différente. Les films obtenus par la méthode PVD sont généralement uniformes et homogènes, alors qu'ici dans les conditions citées (E = - 200  $mV/_{Ag/AgCl}$  et T = 60°C), les dépôts obtenus sont des cristallites. De plus, les quatre dépôts ne montrent aucun seuil d'absorption (3.29), ceci est dû au fait que le dépôt formé sur le substrat ITO ne semble pas totalement couvrant.

Nous pouvons constater aussi qu'il existe des différences de transmittances qui sont toujours plus grandes avec le champ magnétique pour les cristallites d'oxyde de cuivre (I) dopés à 1 et à 10  $mmol.L^{-1}$ .

## 3.3.4 Conclusion

Nous avons discuté dans cette partie de la synthèse de cristallites d'oxyde de cuivre (I) dopé électrodéposés sans et en présence d'un champ magnétique B surimposé. Lors du dopage par addition des ions manganèse (II), il y a bien adsorption des ions manganèse (II) qui modifient la cinétique, à partir d'une certaine concentration et par conséquent la morphologie et la cristallographie des dépôts réalisés même pour une quantité faible en dopant.

Quant à l'effet du champ magnétique, la superimposition de B ralentit la croissance des cristallites d'oxyde de cuivre (I) et réduit la surface développée formée par la convection induite. Nous avons vu aussi qu'avec ou sans dopage, l'application d'un champ magnétique favorise la formation de cristallites d'oxyde de cuivre (I) de plus grande taille qui se traduit par une diminution de l'intensité du courant. De plus la caractérisation par spectroscopie Raman a montré que les défauts produits sont moins présents sous l'effet de la convection magnéto-induite.

# **3.4** $Cu_2O$ électrodéposé : films continus

Les films réalisés dans cette partie sont des films d'oxyde de cuivre (I)  $Cu_2O$  continus, sous potentiel constant à E = - 400  $mV/_{(Ag/AgCl)}$  et T = 70°C, obtenus à partir de l'électrolyte présenté dans la table (3.2). L'objectif est de réaliser un film recouvrant toute la surface du substrat ITO, afin d'approfondir les analyses de propriétés optiques et magnétiques.

Par la loi de courant faradique, nous avons prévu une estimation de l'ordre du micromètre pour l'épaisseur du film élaboré d'oxyde de cuivre (I) non dopé. Les épaisseurs réelles ont été mesurées d'après les images MEB obtenues en coupe transversale comme figuré dans (3.30).



FIGURE 3.30 – Photographies MEB en vue transversale à différents points (a, b et c) d'un film d'oxyde de cuivre (I) non dopé, B = 0 T,  $E = -400 \ mV/_{(Ag/AgCl)}$ ,  $T = 70^{\circ}C$ , Q = -1 C, (grossissement (a, b) x 10000 et (c) x 20000).

### 3.4.1 Effet du dopage au Manganèse

Les nouvelles conditions de dépôts d'oxyde de cuivre (I) sans champ magnétique et à différentes concentrations en ions manganèse (II), sont décrites dans le tableau (3.14).

Les courbes chronoampérométriques en fonction de la concentration en manganèse enregistrées figure (3.31), indiquent des variations du courant qui ne sont pas régulières.

TABLE 3.14 – Conditions d'électrodéposition des dépôts d'oxyde de cuivre (I) réalisés à différentes concentrations en ions manganèse (II) dans l'électrolyte table (3.2) sans présence de champ magnétique (B = 0 T).

échantillon	$[MnSO_4]$	pН	Е	Т	В	Q
	$(mmol.L^{-1})$		$(mV)/_{Ag/AgCl}$	$(^{\circ}C)$	(T)	(C)
$Cu_2O$ non dopé (a	L) 0	10,2	- 400	70	0	- 1
$Cu_2O$ dopé (b)	5	$9,\!85$	- 400	70	0	- 1
$Cu_2O$ dopé (c)	10	10,2	- 400	70	0	- 1
$Cu_2O$ dopé (d)	16	10,3	- 400	70	0	- 1
$ \begin{array}{c} -0,001 \\ -0,002 \\ -0,003 \\ \hline -0,004 \\ -0,005 \\ -0,006 \\ -0,007 \\ \hline 0 \end{array} $		200		u <sub>2</sub> O no u <sub>2</sub> O do u <sub>2</sub> O do u <sub>2</sub> O do	n dop pé 5 r pé 10 pé 16	é mM mM
Temps (s)						

FIGURE 3.31 – Courbes chronoamérométriques i(t) de films continus d'oxyde de cuivre (I) électrodéposés à E = - 400  $mV/_{(Ag/AgCl)}$  et à T = 70°C, à différentes concentrations en ions manganèse (II) 0; 5; 10 et 16  $mmol.L^{-1}$ .

La densité de courant pour l'oxyde de cuivre (I) non dopé reste plus importante par rapport à celle des films dopés, cependant nos résultats ne permettent pas en l'état de comprendre l'effet réel de l'addition des ions manganèse (II) sur ces valeurs pour les films continus, même si nous pouvons supposer un effet inhibiteur des ions manganèse (II) sur la croissance des films.

Les images MEB (3.32) des films continus réalisés sous  $E = -400 \ mV/_{(Ag/AgCl)}$  et  $T = 70^{\circ}C$  montrent des films uniformes pour les faibles concentrations en ions manganèse (II),


FIGURE 3.32 – Images MEB des films continus d'oxyde de cuivre (I) électrodéposés à E =  $400 \ mV/_{(Ag/AgCl)}$  et T = 70°C, dopés à différentes concentrations en ions manganèse (II) (a) 0, (b) 5, (c) 10 et (d) 16 mmol.L<sup>-1</sup>, (grossissement x 5000).

et dont la taille des cristaux augmente également avec le dopage. La rugosité de ces dépôts augmente avec la concentration en dopant.

Les diffractogrammes RX des films d'oxyde de cuivre (I) dopé à 0, 5, 10 et 16  $mmol.L^{-1}$  figurent en (3.33.a). L'orientation (111) sur les quatres diffractogrammes, correspond à une morphologie des dépôts de type octaédrique dont les faces de type (111) sont parallèles aux substrats. Et seule la phase cubique de la cuprite est présente.

L'analyse par diffraction de rayons X montre des décalages nets pour le pic (111) figure (3.33.b), ce qui a conduit après calculs aux paramètres de maille reportés table (3.15).

Une représentation graphique figure (3.34) indique la variation du paramètre cristallin calculé, et la quantité en manganèse dans les films continus d'oxyde de cuivre (I) électrodéposé sous  $E = -400 \ mV/_{(Ag/AgCl)}$  et  $T = 70^{\circ}$  C.

Les résultats en EDX montrent bien que la proportion en manganèse dans les dépôts d'oxyde de cuivre (I) augmente avec la concentration en ions manganèse (II).

Quant au paramètre de maille, il augmente avec l'ajout de manganèse dans la solution par rapport au film d'oxyde de cuivre (I) non dopé. Cette augmentation du paramètre de



FIGURE 3.33 – Diffractogrammes des RX de films d'oxyde de cuivre (I) électrodéposés sous potentiel constant E = - 400  $mV/_{(Ag/AgCl)}$ , à T = 70°C, dopés à différentes concentrations en ions manganèse (II), (a) de 20 à 80° en 2  $\theta$  et (b) pic (111).

TABLE 3.15 – Valeurs du paramètre de maille calculé 'a' et valeurs de la composition en manganèse en pourcent atomique des films d'oxyde de cuivre (I) formés à différentes concentrations en ions manganèse (II) dans l'électrolyte.

$\boxed{[MnSO_4](mmol.L^{-1})}$	$Mn^{*}(at\%)(3.8)$	a(Å)
0	0	4,260
5	$0,\!10$	4,262
10	$0,\!53$	4,262
16	0.29	4.269



FIGURE 3.34 – Courbes représentatives en fonction de la concentration en solution du manganèse sur la composition des films d'oxyde de cuivre dopés ( $\bullet$ ), et sur le paramètre de maille 'a' en fonction de la concentrations en ions manganèse (II) ( $\oplus$ ).

maille peut être expliquée par l'effet de la substitution des ions manganèse (II) dans la maille de l'oxyde de cuivre (I), celui-ci ayant un rayon ionique égal à 0,066 nm, comparé à celui de l'ion  $(Cu^+)$  qui vaut 0,046 nm.

## 3.4.2 Effets croisés du champ magnétique appliqué lors du dépôt des films d'oxyde de cuivre (I) dopés au manganèse

Dans cette partie nous étudions l'effet du champ magnétique sur les films d'oxyde de cuivre (I) dopé au manganèse, et qui sont réalisés suivant les conditions citées tableau (3.16) et la table (3.2).

échantillon	$[MnSO_4]$	$\mathrm{pH}$	${ m E}$	Т	В	Q
	$(mmol.L^{-1})$		$(mV)/_{Ag/AgCl}$	$(^{\circ}C)$	(T)	(C)
$Cu_2O$ non dopé (a)	0	10	- 400	70	0/1	- 1
$Cu_2O$ dopé (b)	5	10	- 400	70	$0/\ 1$	- 1
$Cu_2O$ dopé (c)	10	10	- 400	70	$0/\ 1$	- 1
$Cu_2O$ dopé (d)	16	10	- 400	70	$0/\ 1$	- 1

TABLE 3.16 – Conditions de travail des dépôts d'oxyde de cuivre (I) obtenus à différentes concentrations en ions manganèse (II) dans l'électrolyte sous champ magnétique.

Toutes les observations MEB avec ou sans champ magnétique révèlent des films continus uniformes et compacts figure (3.35). En présence d'un champ magnétique parallèle à la surface de l'électrode, la rugosité des films diminue et les grains s'affinent sous (B = 1 T) avec la concentration en dopant.

Dans cette partie nous nous sommes intéressés à l'étude de l'homogénéité du manganèse (% atomique) dans les films d'oxyde de cuivre (II) dopé au manganèse, formés à partir d'électrolytes ayant une concentration de 5, 10 et 16  $mmol.L^{-1}$ .

Son influence sur le dépôt sera interprétée par une analyse statistique en fonction de l'amplitude du champ magnétique appliqué. Après une analyse MEB-EDX, la composition du film est estimée selon treize points, et leur répartition est schématisée sur la figure (3.36).

La figure (3.37) représente les diagrammes pieuvre sur la teneur et la répartition du manganèse dans les dépôts obtenus à trois amplitudes de champ magnétique pour trois électrolytes de concentrations en ions manganèse (II) différentes. Nous pouvons constater que la répartition en dopant n'est pas homogène quelles que soient la concentration en manganèse et l'intensité du champ, mais la teneur en manganèse augmente avec l'amplitude de B pour les concentrations en ions manganèse (II) dans l'électrolyte de 5 et 10  $mmol.L^{-1}$ , effet qui n'est plus visible pour une concentration élevée en ions manganèse.

Ceci peut être expliqué par un transfert d'ions manganèse (II) plus rapide à la cathode sous convection due au champ magnétique, et qui favorise l'incorporation des ions manganèse (II) dans l'oxyde de cuivre.



FIGURE 3.35 – Images MEB des films d'oxyde de cuivre (I) électrodéposés à  $E = -400 mV/_{(Ag/AgCl)}$ , et T = 70°C, à différentes concentrations en ions manganèse (II), (1) 5  $mmol.L^{-1}$ , (2) 10  $mmol.L^{-1}$ , et (3) 16  $mmol.L^{-1}$ , sous (a) B = 0 T et (b) B = 1 T, (grossissement x 5000).



FIGURE 3.36 – Schéma des treize points de mesure sur un échantillon d'oxy de de cuivre (I) dopé au manganèse.



FIGURE 3.37 – Diagrammes pieuvre sur la répartition de la quantité en (% at) du manganèse en fonction de l'amplitude du champ magnétique pour une concentration en ions manganèse (II) (a) 5  $mmol.L^{-1}$ , (b) 10  $mmol.L^{-1}$ , et (c) 16  $mmol.L^{-1}$  des films d'oxyde de cuivre (I) dopés.

#### 3.4.3 Effet du dopage au Cobalt

Les conditions de travail pour l'élaboration des films continus d'oxyde de cuivre (I) dopé cette fois avec un autre élément dopant, le cobalt, sont détaillées dans les tables (3.17) et (3.2).

TABLE 3.17 – Conditions d'électrodéposition des films continus d'oxyde de cuivre (I) réalisés à différentes concentrations en ions cobalt (II).

échantillon	$[CoSO_4]$	$\mathrm{pH}$	Ε	Т	В	Q
	$(mmol.L^{-1})$		$(mV)/_{Ag/AgCl}$	$(^{\circ}C)$	(T)	(C)
$Cu_2O$ non dopé (a)	0	10	- 400	70	0	- 1
$Cu_2O$ dopé (b)	8	10	- 400	70	0	- 1
$Cu_2O$ dopé (c)	16	10	- 400	70	0	- 1
$Cu_2O$ dopé (d)	24	10	- 400	70	0	- 1



FIGURE 3.38 – Courbes chronoampérométriques i(t) de films d'oxyde de cuivre (I) électrodéposés à potentiel constant  $E = -400 \ mV/_{(Ag/AgCl)}$  et  $T = 70^{\circ}C$  sous B = 0 T, dopés à 0, 8, 16 et 24 mmol. $L^{-1}$  en ions cobalt (II).

Les courbes chronoampérométriques i(t) représentées la figure (3.38), nous renseignent sur les variations du courant cathodique lors de la formation des films d'oxyde de cuivre (II) dopé au cobalt. L'intensité est diminuée par l'ajout du cobalt dans l'électrolyte comme dans le cas du dopage au manganèse aussi bien pour les cristallites que pour des films continus. Comme précédemment nos résultats avec le dopant cobalt ne nous permettent pas de relier simplement la valeur du courant à la concentration en ions cobalt (II).

Les images MEB figurant dans (3.39) et (3.40) montrent des films continus d'oxyde de cuivre (I), ayant une surface moins rugueuse avec l'addition en ions cobalt (II). Ces deux effets pourraient être, comme pour le manganèse, expliqués par un effet inhibiteur des ions cobalt (II).

En revanche aucun effet n'a été détecté sur les diffractogramme RX en fonction de la concentration du cobalt. Tous les diffractogrammes des dépôts obtenus sans champ magnétique sont identiques à celui reporté figure (3.44) pour B = 0 T.



FIGURE 3.39 – Photographies MEB de films d'oxyde de cuivre (I) (a) non dopé, et dopé à différentes concentrations en ions cobalt (II) à (b) 8  $mmol.L^{-1}$ , (c) 16  $mmol.L^{-1}$  et (d) 24  $mmol.L^{-1}$  à B = 0 T, (grossissement x 1000).



FIGURE 3.40 – Photographies MEB de films d'oxyde de cuivre (I) (a) non dopé, et dopé à différentes concentrations en ions cobalt (II) à (b) 8  $mmol.L^{-1}$ , (c) 16  $mmol.L^{-1}$  et (d) 24  $mmol.L^{-1}$  à B = 0 T, (grossissement x 5000).

### 3.4.4 Effets croisés du champ magnétique appliqué sur les films d'oxyde de cuivre (I) dopés au cobalt

Les résultats suivants concernent les dépôts d'oxyde de cuivre (I) dopés au cobalt en présence de champ magnétique, obtenus avec les conditions présentées table (3.18). L'influence du champ magnétique est également très nette.

TABLE 3.18 – Conditions d'électrodéposition des dépôts d'oxyde de cuivre (I) réalisés à différentes concentrations en ions cobalt (II) dans l'électrolyte sous champ magnétique.

échantillon	$[CoSO_4]$	рН	Е	Т	В	Q
	$(mmol.L^{-1})$		$(mV)/_{Ag/AgCl}$	$(^{\circ}C)$	(T)	(C)
$Cu_2O$ non dopé (a)	0	10	- 400	70	0/0,5/1	- 1
$Cu_2O$ dopé (b)	8	10	- 400	70	0/ 0, 5/ 1	- 1
$Cu_2O$ dopé (c)	16	10	- 400	70	0/ 0, 5/ 1	- 1
$Cu_2O$ dopé (d)	24	10	- 400	70	0/ 0, 5/ 1	- 1

Les courbes chronoampérométriques figure (3.41) montrent une diminution systématique du courant avec le champ magnétique quelle que soit la concentration en ions cobalt (II) dans la solution.

Cet effet peut être comparé à celui mis en évidence par [43], où la convection MHD favorisant l'apport d'espèces inhibitrices à la surface conduisait à une diminution du courant lors du dépôt de nickel. Ici, les ions cobalt (II) incorporés progressivement dans le dépôt ont un rôle d'inhibiteur de la croissance de l'oxyde de cuivre.

Ces mêmes films analysés au MEB, ont été réalisés en présence d'un champ magnétique, et à différentes concentrations en dopant (1, 2 et 3) pour 8, 16 et 24  $mmol.L^{-1}$  en ions cobalt (II) respectivement d'après la figure (3.42).

Un cas particulier a été étudié celui du dépôt d'oxyde de cuivre (I) dopé à 8  $mmol.L^{-1}$ en ions cobalt (II), où l'effet du champ est remarquable. Pour cela les images MEB figure (3.43) où la taille de grain augmente avec le champ magnétique, et les diffractogrammes RX figure (3.44) et (3.45) montrent que l'intensité du pic le plus intense suivant la direction (111) correspond à l'amplitude de B la plus élevée, quant au pic (200) il diminue avec l'amplitude de B.



FIGURE 3.41 – Courbes i(t) de films d'oxyde de cuivre (I) dopés pour différentes concentrations en ions cobalt (II) dans le bain (a) 8 mmol. $L^{-1}$ , (b) 16 mmol. $L^{-1}$  et (c) 24 mmol. $L^{-1}$ avec B = 0 T, et 1 T.



FIGURE 3.42 – Images MEB des films d'oxyde de cuivre (I) dopés à (1) 8  $mmol.L^{-1}$ , (2) 16  $mmol.L^{-1}$ , et (3) 24  $mmol.L^{-1}$  en  $[Co^{+2}]$ , sous (a) B = 0 T, et (b) B = 1 T, (grossissement x 5000).



FIGURE 3.43 – Photographies MEB des dépôts d'oxyde de cuivre (I) dopés à (1) 8  $mmol.L^{-1}$  en ions cobalt (II), sous (a) B = 0 T, (b) B = 0,5 T et (c) B = 1 T, (grossissement x 20000).



FIGURE 3.44 – Diffractogrammes RX des dépôts d'oxyde de cuivre (I) dopés à (1) 8  $mmol.L^{-1}$  en ions cobalt (II), sous (a) B = 0 T, (b) B = 0,5 T et (c) B = 1 T.



FIGURE 3.45 – Diffractogrammes RX des dépôts d'oxyde de cuivre (I) dopés à (1) 8  $mmol.L^{-1}$  en ions cobalt (II), sous (a) B = 0 T, (b) B = 0,5 T et (c) B = 1 T.

## 3.5 Propriétés Optiques des films continus d'oxyde de cuivre (I)

Pour étudier les propriétés optiques des films d'oxyde de cuivre (I), nous avons utilisé la technique ellipsométrique UV-visible [9], [21], [70], [137]. L'ellipsométrie est une technique optique basée sur la mesure du changement d'état de polarisation de la lumière après sa réflexion sur la surface d'un matériau. Cette technique non destructive permet, d'une façon indirecte et à l'aide d'un modèle optique approprié, de déterminer les propriétés optiques et structurales d'un matériau. Sa grande sensibilité aux phénomènes de surface et sa rapidité d'acquisition ont permis son développement pour la caractérisation des matériaux en couches minces [185].

#### 3.5.1 Dispositif expérimental

Notre ellipsomètre est un UVISELL visible proche UV fonctionnant dans le domaine spectral 210-880 nm. Son schéma de principe est représenté figure (3.46).



FIGURE 3.46 – Représentation schématique du montage expérimental de l'éllipsomètre UVI-SEL à modulation de phase. La lumière, issue d'une source UV-visible (lampe à arc Xenon de 125 W), est linéairement polarisée par un polariseur à + 45° avec un modulateur photoélastique. Le modulateur photoélastique, introduit un déphasage  $\delta$  entre la composante, parallèle au plan d'incidence du champ électrique de la lumière ( $E_p$ ) et sa composante perpendiculaire ( $E_s$ ), de la forme (3.11), où  $A_m$  et  $\omega/2\pi = 50$  kHz sont respectivement l'amplitude et la fréquence de modulation.

$$\delta(t) = A_m \sin(\omega t) \tag{3.11}$$

La lumière modulée arrive sur la surface de l'échantillon sous un angle d'incidence  $\phi_0$  de 70°. Après réflexion, l'état de polarisation (elliptique en général) obtenu est analysé par un analyseur orienté à  $-45^{\circ}$ . La lumière réfléchie est ensuite filtrée par un monochromateur et son intensité mesurée par un photomultiplicateur (3.12), où  $\lambda$  représente la longueur d'onde et  $I_0$  est la composante non modulée de l'intensité lumineuse.

$$I(\lambda, t) = I_0 + I_s sin\delta(t) + I_c cos\delta(t)$$
(3.12)

Par analyse de Fourier on peut accéder directement aux valeurs des composantes  $I_s$  et  $I_c$ de l'intensité qui sont reliées aux angles ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$  par les relations suivantes (3.13) et (3.14) d'après [18] :

$$I_s = \sin(2\psi)\sin\Delta \tag{3.13}$$

$$I_c = \sin(2\psi)\cos\Delta \tag{3.14}$$

La mesure ellipsométrique fournit simultanément les deux angles ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$ en fonction de la longueur d'onde. Ces deux grandeurs sont directement reliées aux coefficients de réflexion de Fresnel ( $r_p$  et  $r_s$ ) et donc à la fonction diélectrique (ou indice complexe) du milieu étudié. Il est d'usage d'exprimer cette relation à l'aide du rapport  $\rho$  des coefficients de réflexion (3.15) :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = tan\psi \, e^{i\Delta} \tag{3.15}$$

Pour chaque énergie de photon (E), les angles ellipsométriques  $\psi$  et  $\Delta$  déterminés expérimentalement sont convertis en pseudo-fonction diélectrique  $\langle \varepsilon \rangle$  par l'intermédiaire de l'équation (3.16) d'un système ne représentant qu'une seule interface [185].

$$\varepsilon = \sin^2 \theta_0 (1 + (\frac{1-\rho}{1+\rho})^2 tan^2 \theta_0)$$
 (3.16)

La pseudo-fonction diélectrique  $\langle \varepsilon \rangle$  traduit la réponse optique de l'ensemble du système (couche + substrat) qui a réfléchi la lumière. Elle devient la fonction diélectrique  $\varepsilon$  du matériau dans le cas d'une couche d'épaisseur infinie et parfaitement lisse (sans rugosité de surface).

#### 3.5.2 Oxyde de cuivre non dopé

Nous avons réussi à déterminer l'indice de réfraction, et l'épaisseur du dépôt dont une estimation théorique et expérimentale a été donnée comme vu précédemment.

TABLE 3.19 – Conditions d'électrodéposition des dépôts d'oxyde de cuivre (I) non dopé, d'après la composition électrolytique table (3.2).

échantillon	рН	$E(mV)/_{(Ag/AgCl)}$	$T(^{\circ}C)$	B(T)	Q(C)
$Cu_2O$ non dopé (a)	10	- 400	70	0	- 1
$Cu_2O$ non dopé (b)	10	- 400	70	1	- 1

Nous présentons dans un premier temps les résultats expérimentaux bruts par caractérisation ellipsométrique (UVISEL de JOBIN-YVON), des dépôts d'oxyde de de cuivre (I) dans les conditions de présence ou pas de champ magnétique présenté dans la figure (3.47). La courbe à gauche donne des informations sur l'indice de réfraction, et celles à droite sur le coefficient d'extinction en fonction de l'énergie du photon.

Sur la figure (3.48) sont représentés les spectres des parties réelle  $\langle \varepsilon 1 \rangle$  et imaginaire  $\langle \varepsilon 2 \rangle$  de la pseudo-fonction diélectrique d'une couche d'oxyde de cuivre (I) électrodéposée sur un substrat d'ITO sur verre avec et sans champ magnétique.

La profondeur de pénétration du photon décroît avec son énergie, la partie basse énergie (1,5 à 2,5 eV) du spectre est plutôt sensible à l'épaisseur totale de la couche, tandis que



FIGURE 3.47 – Résultats expérimentaux d'ellipsométrie des films d'oxyde de cuivre (I) non dopé à (a) B = 0 T, et (b) B = 1 T (à deux points de mesures e0 et e1).



FIGURE 3.48 – Spectres  $\langle \varepsilon 1(E) \rangle$  (a) et  $\langle \varepsilon 2(E) \rangle$  (b) d'une couche d'oxyde de cuivre (I) électrodéposé sur un substrat de verre recouvert d'ITO en l'absence (0 T) et en présence d'un champ magnétique (1 T) sur ITO.

la partie haute énergie est plus sensible la surface du matériau. Entre (2,5 et 5 eV), les spectres de la figure 3.47 montrent la présence d'au moins trois pics. De plus, la présence du champ magnétique produit une amplitude plus faible de la pseudo-fonction diélectrique. La réponse optique d'un système traduit à la fois ses propriétés de volume et de surface [69]. La diminution de l'amplitude de la fonction diélectrique peut être due à une augmentation de la porosité (effet de volume), à une augmentation de la rugosité de surface ou aux deux effets à la fois [68].

Pour une exploitation plus quantitative des mesures ellipsométriques nous avons utilisé le modèle optique schématiquement représenté figure (3.49a). La couche d'oxyde de cuivre (I) électrodéposée est représentée par une couche de volume (100 % d'oxyde de cuivre (I)) et une couche superficielle représentant la rugosité de surface contenant un certain taux de vide (fV)

de l'ordre de 50 %. Le matériau dans la couche de rugosité de surface peut être un mélange de cuivre (I) et de cuivre (II) suite à l'oxydation de l'échantillon à l'air [119]. Le substrat d'ITO n'étant pas parfaitement lisse, une couche d'interface composée de 50 % d'oxyde de cuivre (I) et 50 % d'ITO s'avère nécessaire. Une mesure expérimentale a été effectuée sur un substrat d'ITO nu pour accéder à la fonction diélectrique de l'ITO.



FIGURE 3.49 – Schéma du modèle optique de la constitution d'un film d'oxyde de cuivre (I) électrodéposé sur ITO, utilisé pour ajuster les mesures d'ellipsométrie.

La mesure ellipsométrique donne la pseudo-fonction diélectrique  $\langle \varepsilon \rangle$  de cet empilement de trois couches en y ajoutant le substrat d'ITO. Pour l'ITO, nous avons utilisé la fonction diélectrique extraite à partir d'une mesure effectuée sur un substrat nu. La présence de plusieurs pics dans le spectre de la pseudo-fonction diélectrique des couches électrodéposées figure (3.49.b) nous a amenés à exprimer la fonction diélectrique (ou l'indice complexe) du bulk de l'oxyde de cuivre (I), non dopé ou dopé. Cette fonction  $\varepsilon(\omega)$  est représentée par un ensemble de quatre oscillateurs, donnée par l'équation (3.17), ayant chacun une fréquence propre ( $\omega_j$ ), une force d'oscillateur ( $f_j$ ), et une constante d'amortissement ( $\gamma_j$ ).  $\varepsilon(\infty)$  correspond à la constante diélectrique du matériau aux hautes fréquences. Rappelons que n et k sont, respectivement, l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction du matériau et représentent les parties réelle et imaginaire de l'indice complexe du matériau. Ce modèle n'est qu'une généralisation du modèle de l'oscillateur de Lorentz [165].

$$\overline{\varepsilon(\omega)} = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = [n(\omega) + ik(\omega)]^2 = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^4 \frac{f_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\gamma_j \omega_j}$$
(3.17)

L'ajustement des spectres  $\langle \varepsilon \rangle$  expérimentaux avec ceux calculées à partir du modèle optique (3.49a) fournit les treize paramètres de la fonction diélectrique de l'oxyde de cuivre (I), ainsi que les épaisseurs des trois couches (interface, volume et rugosité de surface) constituant la couche électrodéposée (3.50).



FIGURE 3.50 – Ajustement des spectres expérimentaux et courbes calculées modélisées  $\langle \varepsilon \rangle$ d'une couche d'oxyde de cuivre (I) électrodéposée en l'absence (0 T) et en présence (1 T) d'un champ magnétique.

La figure (3.51) montre qu'avec ou sans champ magnétique, l'épaisseur totale du dépôt d'oxyde de cuivre (I) électrodéposée en l'absence (669  $\pm$  62 nm) ou en présence d'un champ magnétique (683  $\pm$  36 nm) est la même aux incertitudes prés. Cependant, on note une épaisseur de la couche d'interface avec le substrat d'ITO et une épaisseur de rugosité de surface de 50 % plus élevées lorsque l'électrodéposition est réalisée sous champ magnétique (1 T). L'effet du champ magnétique qui ralentit la germination, a été montré a travers l'étude des courbes chronoampérométriques par la diminution du courant cathodique lors de l'électrodéposition des films continus d'oxyde de cuivre (I.) Cette baisse liée à une surface développée plus grande est en accord avec une rugosité supérieure (3.51) et (3.52).

Les spectres  $\varepsilon 1$  (a) et  $\varepsilon 2$  (b) de l'oxyde de cuivre (I) en l'absence et en présence de champ magnétique, déduits des ajustements des spectres de la figure (3.48), ont été reportés dans la figure (3.53). Ces spectres sont comparés à ceux d'un cristal d'oxyde de cuivre (I) obtenu par oxydation du cuivre monocristallin suivi d'un post-traitement de polissage dans le but de supprimer la rugosité de surface [80].

Le spectre  $\varepsilon 2$  du cristal de cuivre (I) exhibe deux pics situés au voisinage de (2,5 eV et 4,2 eV) respectivement. Le spectre du cuivre (I) obtenu en présence d'un champ magnétique présente également deux pics bien définis, même si le second se situe plutôt vers 3,5 eV. En absence de champ magnétique on note l'absence du premier pic à 2,5 eV. Le seul pic présent se positionne également à 3,5 eV. Ces constations nous amènent à conclure que le champ magnétique favoriserait la cristallisation du matériau.



FIGURE 3.51 – Épaisseur de la couche d'interface avec l'ITO, de la couche de volume de l'oxyde de cuivre (I), de la rugosité de surface et de la couche totale électrodéposée, en l'absence (0 T) et en présence (1 T) d'un champ magnétique.



FIGURE 3.52 – Images MEB des dépôts d'oxyde de cuivre (I) non dopé (1), obtenu sous E =  $-400 \ mV/_{Ag/AgCl}$ , Q =  $-1 \ C$ , et T =  $70^{\circ}C$  sous (a) B =  $0 \ T$  et (b) B =  $1 \ T$ , (grossissement x 100).



FIGURE 3.53 – Spectres  $\varepsilon 1$  (a) et  $\varepsilon$  (b) de l'oxyde de cuivre (I) électrodéposé en l'absence (0 T) et en présence (1 T) d'un champ magnétique, comparés à ceux d'un cristal de cuivre (I) [80].

#### 3.5.3 Oxyde de cuivre (I) dopé au cobalt

TABLE 3.20 – Conditions d'électrodéposition des dépôts d'oxyde de cuivre (I) dopé au cobalt.

échantillon	$[Co^{2+}](mmol.L^{-1})$	рН	$E(mV)/_{(Ag/AgCl)}$	$T(^{\circ}C)$	B(T)	Q(C)
$Cu_2O$ non dopé (a)	0	10	- 400	70	0/1	- 1
$Cu_2O$ dopé (b)	8	10	- 400	70	$0/\ 1$	- 1
$Cu_2O$ dopé (c)	16	10	- 400	70	$0/\ 1$	- 1
$Cu_2O$ dopé (d)	24	10	- 400	70	0/1	- 1

Sur la figure (3.54), nous avons tracé les spectres de l'indice de réfraction de la couche d'oxyde de cuivre (I) électrodéposée sur substrat ITO et dopée à différentes concentrations en ions cobalt (II), sans (a) et sous (b) champ magnétique (1 T). Les spectres montrent une allure similaire, indiquant que l'ajout de cobalt ne modifie pas radicalement la structure du matériau d'oxyde de cuivre (I). Cependant, on note une diminution de l'indice de réfraction avec l'incorporation des ions cobalt (II) ce qui est synonyme d'un matériau moins dense. Il faut noter le comportement particulier pour une concentration en ions cobalt (II) à 16  $mmol.L^{-1}$  pour laquelle l'indice augmente. De plus un cas particulier a aussi été noté à cette concentration au niveau de la cinétique par l'analyse des courbes chronoampérométriques i(t) figure (3.38). Cependant en présence d'un champ magnétique, l'indice du matériau a tendance à augmenter par rapport au matériau non dopé, signe d'une densification de la matrice.

Sur la figure (3.55) sont représentées l'épaisseur totale et la rugosité de surface de l'oxyde de cuivre (I) dopé en fonction de la concentration en ions cobalt (II). En règle générale, le dopage a pour effet de diminuer l'épaisseur totale de la couche. Cette diminution atteint 40 %



FIGURE 3.54 – Indice de réfraction de couches d'oxyde de cuivre (I) dopées au cobalt et électrodéposées sur un substrat d'ITO en l'absence (a) et en présence (b) d'un champ magnétique.

à la concentration en ions cobalt (II) à 8  $mmol.L^{-1}$ . La présence du champ magnétique réduit cette diminution à un peu plus de 30 %. En l'absence du champ magnétique, la rugosité de surface décroît quasi-linéairement avec le niveau de dopage en cobalt. En présence du champ magnétique, sa décroissance est moins régulière. L'évolution de la rugosité de surface en fonction du dopage au cobalt est cohérente avec les résultats des images MEB de la figure (3.42).



FIGURE 3.55 – Évolution de l'épaisseur totale (a) et de la rugosité de surface (b) d'une couche d'oxyde de cuivre (I), électrodéposée sur un substrat d'ITO en l'absence (0 T) et en présence (1 T) d'un champ magnétique, en fonction du dopage au cobalt.

Afin d'étudier l'influence du dopage et du champ magnétique sur le gap optique du semiconducteur, nous avons utilisé les spectres d'absorption ( $\alpha$ ) pour en extraire le gap de Tauc [153]. Le gap de Tauc ( $E_g$ ) du matériau est une des différentes manières pour estimer le bord d'absorption à partir du coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) en fonction de l'énergie (E). Le coefficient d'absorption ( $\alpha$ ) du matériau est relié à son coefficient d'extinction ou à la partie imaginaire de la fonction diélectrique d'après l'équation (3.18).

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = \frac{2\pi\varepsilon_0}{n\lambda} \tag{3.18}$$

L'évolution de l'absorption optique avec l'énergie des photons, dépend de la nature des transitions électroniques mises en jeu dans le semi-conducteur. Elle suit, en général, une relation du type;

$$\alpha E^{1/n} = A(E - E_q) \tag{3.19}$$

où A est une constante de proportionnalité,  $E_g$  un seuil d'absorption et n un exposant qui dépend de la nature des transitions électroniques :

n = 1/2 pour des transitions directes autorisées n = 3/2 pour des transitions directes interdites n = 2 pour des transitions indirectes autorisées n = 3 pour des transitions indirectes interdites

L'extrapolation linéaire de la courbe  $(\alpha. E)^{1/n}$  jusqu'à son intersection avec l'axe des énergies (E), donne la valeur du gap de Tauc  $E_g$  [153]. Bien qu'il soit bien admis que  $Cu_2O$ est un semiconducteur à gap direct, sa courbe d'absorption ne suit la relation (3.19) que sur un étroit domaine d'énergie, du fait de la présence de bandes d'absorption dues aux excitons. Cette situation rend difficile une extraction précise d'un gap de Tauc. De plus, la valeur n = 1/2 pour le type de transitions optiques ne fait pas l'unanimité [110].

Des relations (3.20) de type;

$$\alpha = A(E - E_g)^m \tag{3.20}$$

avec m = 0,4; 0,5; 0,6; ...

ont été également proposées pour déterminer le gap de Tauc de l'oxyde de cuivre (I) [12].

Étant donné la difficulté à déterminer avec précision le gap de Tauc du matériau, nous avons opté, pour nos mesures optiques, de caractériser le seuil d'absorption (ou le gap optique) par l'énergie  $E_05$  à laquelle le coefficient d'absorption atteint la valeur de  $\alpha = 10^5 \ cm^{-1}$  [120].

Dans la figure (3.56) nous avons reporté le coefficient d'absorption de l'oxyde de cuivre (I) déduit de l'ajustement des spectres d'ellipsométrie de la figure (3.54), utilisant le modèle optique présenté dans la figure (3.49). La présence du champ magnétique produit les effets suivants :

\* un décalage du spectre d'absorption vers les faibles énergies (ou fortes valeurs de la longueur d'onde),

\* l'apparition d'une bande d'absorption entre 400 et 500 nm,

\* le lissage du spectre d'absorption aux fortes énergies ( $\lambda < 350$  nm).



FIGURE 3.56 – Coefficient d'absorption  $\alpha$  de l'oxyde de cuivre (I) électrodéposé sur un substrat d'ITO, en l'absence (B = 0 T) et en présence (B = 1 T) d'un champ magnétique en fonction de la longueur d'onde du photon ( $\lambda$ ). Les valeurs de l'énergie ( $E_{05}$ ) correspondante à un coefficient d'absorption  $\alpha = 10^5 \ cm^{-1}$  sont indiquées sur la figure.

En l'absence de champ magnétique (B = 0 T), la valeur  $E_{05} = 2,32$  eV de l'oxyde de cuivre (I) est en accord avec les valeurs du gap optique que trouvent d'autres auteurs dans le cas de l'oxyde de cuivre (I) électrodéposé [15], [80], [119], [153], [165], ou obtenu chimiquement par procédé d'enduction par trempage (Dip Coating en anglais) [126]. La présence du champ magnétique (B = 0 T) conduit à une valeur $E_{05} = 2,11$  eV plus faible.

Dans la figure (3.57) sont reportés les spectres d'absorption de l'oxyde de cuivre (I) à différents niveaux de dopage au cobalt et électrodéposé en l'absence (B = 0 T) et en présence (B = 1 T) du champ magnétique. De ces spectres sont déterminées les valeurs de  $E_{05}$  reportées sur la figure (3.58).



FIGURE 3.57 – Coefficient d'absorption  $\alpha$  de l'oxyde de cuivre (I) dopé au cobalt, électrodéposé sur un substrat d'ITO, en l'absence (B = 0 T) et en présence (B = 1 T) d'un champ magnétique en fonction de la longueur d'onde du photon.

En l'absence de champ magnétique (B = 0 T), le dopage au cobalt modifie le spectre d'absorption du matériau et plus particulièrement aux faibles énergies. De plus, cette modification est différente de part et d'autre de la concentration de 16  $mmol.L^{-1}$  en ions cobalt (II). Dans le cas du matériau déposé sous champ magnétique (B = 1 T), les modifications du spectre d'absorption par les ions cobalt (II) semblent plus régulières en fonction du niveau de dopage.

La figure (3.58) montre l'évolution de  $E_{05}$  (et donc du gap optique) de l'oxyde de cuivre (I) en fonction du dopage au cobalt. Avec ou sans champ magnétique, l'évolution du gap optique avec le dopage montre que l'incorporation des ions cobalt (II) a pour effet un net élargissement du gap optique du matériau jusqu'à une concentration de 16 mmol. $L^{-1}$ . Cet effet a été également observé par d'autres auteurs [46]. De plus, le matériau déposé en présence du champ magnétique (B = 1 T) exhibe un gap optique plus faible de 0,04 à 0,2 eV, selon le niveau de dopage en ions cobalt (II).

Au-delà d'une concentration de 16  $mmol.L^{-1}$  en ions cobalt (II), le gap optique reste constant en présence d'un champ magnétique, alors qu'un rétrécissement important de près de 0,55 eV est observé pour le matériau déposé sans champ magnétique. Cette diminution du gap s'accompagne de l'apparition d'une bande d'absorption supplémentaire en 500 et 600 nm.



FIGURE 3.58 – Évolution du niveau d'absorption  $E_{05}$  (gap optique) de l'oxyde de cuivre (I), électrodéposé sur un substrat d'ITO en l'absence (B = 0 T) et en présence (B = 1 T) d'un champ magnétique, en fonction du dopage en ions de cobalt (II).

L'évolution du gap optique avec le dopage résulte des modifications de structure apportées par l'incorporation des ions cobalt (II) dans la matrice d'oxyde de cuivre (I). Ces modifications peuvent être de différents types et parmi les paramètres qui peuvent affecter le gap optique d'un matériau on peut citer :

\* La modification de la cristallinité du matériau. Il est bien connu que le gap d'un semiconducteur décroît avec le diamètre D des cristallites selon une loi en  $1/D^2$  [72]. Ainsi, l'accroissement de la taille des cristallites de l'oxyde de cuivre (I) dopé à 8 mmol. $L^{-1}$  en ions cobalt (II) lorsque le champ magnétique augmente est clairement mis en évidence par les images MEB de la figure (3.43) et les diffractogrammes RX des figures (3.44) et (3.45).

\* La structure du réseau cristallin : Il est également établi que le gap optique d'un semiconducteur décroît avec le paramètre de maille a du réseau cristallin selon une relation en  $1/a^2$  [36]. Les photographies MEB des figures (3.39), (3.40) et (3.42) montrent également les effets du dopage en ions cobalt (II) sur la microstructure de l'oxyde de cuivre (I).

Ces deux effets peuvent se conjuguer lors de la croissance de la couche d'oxyde de cuivre (I) dopé au cobalt, produisant les effets de porosité et de rugosité révélés par les images MEB. En effet, d'après les images MEB de la figure (3.39), en l'absence du champ magnétique la porosité du matériau augmente jusqu'à un dopage de 16  $mmol.L^{-1}$  en ions cobalt (II). Au-



FIGURE 3.59 – Indice de réfraction aux grandes longueurs d'onde (faibles énergies) de l'oxyde de cuivre (I) dopé aux ions de cobalt (II), électrodéposée sur un substrat d'ITO, en l'absence (B = 0 T) et en présence (B = 1 T) d'un champ magnétique en fonction de la longueur d'onde du photon.

delà de ce dopage, le matériau présente un aspect plus dense. Ces observations semblent concorder avec l'évolution du gap optique de la figure (3.58) et celle de l'indice de réfraction du matériau aux grandes longueurs d'onde (ou aux faibles énergies) de la figure (3.59). En effet, dans le domaine d'énergie où le matériau est transparent, l'indice de réfraction est directement lié à la densité du matériau [127]. Ces évolutions peuvent être liées aux modes d'incorporation du cobalt. En effet, aux faibles dopages, l'incorporation du cobalt se fait plutôt par substitution, alors qu'aux forts dopages le cobalt se loge dans les interstices du réseau. En plus de son effet sur la taille des cristallites, la présence du champ magnétique doit également influencer le mode d'incorporation du cobalt dans la matrice d'oxyde cuivre (I), ce qui pourrait expliquer la saturation du gap optique au-delà d'un niveau de dopage en ions cobalt (II) de 8  $mmol.L^{-1}$ .

#### 3.5.4 Oxyde de cuivre (I) dopé au manganèse

TABLE 3.21 – Conditions d'électrodéposition des dépôts d'oxyde de cuivre (I) dopé au manganèse.

échantillon	$[Mn^{2+}](mmol.L^{-1})$	рН	$E(mV)/_{(Ag/AgCl)}$	$T(^{\circ}C)$	B(T)	Q(C)
$Cu_2O$ non dopé (a)	0	10	- 400	70	$0/\ 1$	- 1
$Cu_2O$ non dopé (b)	5	10	- 400	70	$0/\ 1$	- 1
$Cu_2O$ non dopé (c)	10	10	- 400	70	$0/\ 1$	- 1
$Cu_2O$ non dopé (d)	16	10	- 400	70	$0/\ 1$	- 1

Les couches de cuivre (I) dopées au manganèse ont été également caractérisées par éllipsométrie. La figure (3.60), représente l'évolution du spectre de l'indice de réfraction en fonction du niveau de dopage en manganèse de la couche, en l'absence (a) et en présence (b) d'un champ magnétique de 1 T. Comme dans le cas du dopage au cobalt, l'allure des spectres reste similaire, particulièrement aux hautes énergies (E > 2,5 eV). La diminution de la valeur de l'indice de réfraction avec l'incorporation du manganèse, en l'absence du champ magnétique, indique un matériau moins dense quelque soit le niveau de dopage. En présence du champ magnétique l'indice du matériau est plutôt renforcé sauf à la concentration en ions manganèse (II) à 10 mmol.L<sup>-1</sup> à laquelle l'indice diminue par rapport au matériau non dopé. Ce comportement particulier à ce niveau de dopage est également à rapprocher de l'allure particulière de la courbe chronoampérométrique i(t) de la figure (3.31) à cette même concentration en ions manganèse (II) proche de la courbe de l'oxyde non dopé, qui ne permet pas de supposer que le courant augmente avec la concentration en dopant. L'exploitation plus quantitative de ces mesures ellipsométriques doit être poursuivie.



FIGURE 3.60 – Indice de réfraction de couches d'oxyde de cuivre (I) dopées au manganèse et électrodéposées sur un substrat d'ITO en l'absence (a) et en présence (b) d'un champ magnétique.

### 3.6 Conclusion

Le dépôt électrolytique d'oxyde de cuivre (I) dopé sur ITO est une technique appropriée pour produire des matériaux de type semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS). Nous avons aussi réussi l'élaboration de cristallites et de films continus orientés ou polycristallins d'oxyde de cuivre (I)  $Cu_2O$ .

De nombreux paramètres expérimentaux interviennent et influencent le processus de déposition. Parmi eux, le pH électrolytique ajusté au pH basique dans le but d'éviter la formation du cuivre métallique. Pour cette même raison le potentiel appliqué s'inscrit dans l'intervalle [- 200, - 400  $mV/_{Ag/AgCl}$ ], et nous avons fait varier la température entre 60 et 70° C. Tous ces paramètres semblent être les plus fondamentaux, afin d'obtenir l'oxyde de cuivre (I) par électrodéposition.

Nos résultats ont prouvé que le dopage en ions manganèse (II) ou en ions cobalt (II) d'oxyde de cuivre sous forme de cristallites ou de films continus par électrodéposition est possible, et nous avons étudié les effets induits sur la cinétique, la morphologie et sur les propriétés optiques.

Le champ magnétique apporte des modifications par ses effets convectifs sur la cinétique, la cristallographie, la morphologie, et la composition en dopant dans le cas du dopage en ions cobalt (II) et manganèse (II).

Notre travail original a montré des résultats liés aux effets croisés de l'addition des ions dopants et des effets induits par le champ magnétique.

Les analyses des propriétés optiques et semi-conductrices des films continus d'oxyde de cuivre (I) ont confirmé l'hypothèse de la rugosité due à l'application du champ magnétique qui se traduit par une baisse de l'intensité du courant, déjà émise dans le cas des cristallites d'oxyde de cuivre (I). Nous avons pu exploiter les mesures des films continus d'oxyde de cuivre (I) dopé au cobalt, par lesquelles nous avons déduit que le dopage a pour effet de réduire le gap optique ou de l'augmenter quand le dépôt est réalisé sous champ magnétique.

Cependant comme pour notre étude sur l'oxyde de zinc, beaucoup d'effets ne sont pas simplement explicables avec les résultats obtenus jusqu'à présent. Si certains sont directement dépendants de la concentration en dopant ou de l'amplitude du champ magnétique, il est nécessaire d'entreprendre des analyses complémentaires.

## Conclusion générale et perspectives

L'objectif de nos travaux était l'élaboration de matériaux de type semi-conducteurs magnétiques dilués, l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre dopés en faible teneur dans le but de combiner leurs propriétés semi-conductrices et leurs propriétés magnétiques si elles existent. Pour cela nous avons choisi une méthode par voie électrochimique, technique permettant d'obtenir des matériaux dopés par l'addition d'éléments dopants dans la solution électrolytique initiale, mais aussi des matériaux de structures variées selon les conditions opératoires d'électrodéposition. Ces expériences ont été réalisées en présence d'un champ magnétique d'une amplitude allant jusque 1 Tesla, appliqué parallèlement à la surface de la cathode afin d'apporter des modifications sur la composition, la texture et la morphologie des dépôts et par la suite sur leurs propriétés magnétiques ou optiques.

Dans un premier temps l'obtention de cristallites d'oxyde dopé a permis l'étude des effets du champ magnétique et du dopage. L'obtention de films continus a permis l'analyse des propriétés optiques et magnétiques. L'élaboration de ces matériaux de type oxyde, a nécessité l'étude des paramètres d'électrodéposition comme le potentiel appliqué, la température, la quantité de charge, la durée de déposition ou la composition du bain électrolytique et son pH. Par conséquent cette première étude a permis d'écarter le risque de co-déposition métallique et de permettre la formation de l'oxyde de cuivre (I) dopé ou non dopé, et le dépôt d'un composite d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc.

L'objectif de ces travaux est aussi de mettre en évidence l'influence de l'application d'un champ magnétique, et de la convection induite par celui-ci notamment liée à la force de Lorentz dans le cas où B est parallèle à la surface. Ces effets croisés de la force magnétique et de l'addition des ions dopants présentent dans les deux cas particuliers de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de cuivre (I) des intérêts applicatifs importants.

Les propriétés magnétiques des films contenant l'oxyde de zinc sont modifiées par l'addition des ions cuivre permettant le passage du comportement diamagnétique au comportement ferromagnétique ou paramagnétique à 5 K et 300 K respectivement, et l'augmentation de la température de Curie avec la concentration en ions cuivre (II). Dans le cas du non dopé le champ magnétique a montré un effet important, le dépôt devient ferromagnétique et son aimantation augmente avec l'amplitude du champ magnétique. Quand les deux effets sont combinés les travaux illustrent des résultats intéressants qui nécessitent des travaux ultérieurs pour comprendre l'origine des phénomènes.

Les caractéristiques optiques des couches minces d'oxyde de cuivre (I) sont modifiées par le dopage et le champ magnétique. L'indice de réfraction et les coefficients d'absorption et d'extinction diminuent avec le champ magnétique et avec l'épaisseur du dépôt. Ce résultat est lié à la variation de la compacité du matériau. La diminution de la largeur de la bande interdite avec le dopage au cobalt suggère l'apparition de défauts et d'impuretés.

Au terme de cette étude, nous pouvons dire que l'électrodéposition est une technique bien adaptée à l'élaboration de cristallites et films continus d'oxyde de cuivre (I) dopé et de composite d'oxyde et d'hydroxychlorure de zinc dopé sur ITO. Cette technique peu coûteuse est transposable sur le plan industriel, ce qui offre la possibilité de réaliser des dépôts avec contrôle des paramètres.

Des travaux sont à poursuivre et feront l'objet de prochaines études comme le recuit pour transformer l'hydroxychlorure de zinc en oxyde de zinc, et les propriétés magnétiques de ces dépôts qui doivent être analysés. De plus tenter une méthode permettant la formation d'un film continu d'oxyde de cuivre (I) plus épais sans le rendre isolant.

Ce qu'il faut retenir dans le domaine des semi-conducteurs magnétiques dilués « *absence of evidence is not evidence of absence* ».

Carl Sagan

# Bibliographie

- [1] www.extremetech.com.
- [2] O. Aaboubi, J. Chopart, J. Douglade, A. Olivier, C. Gabrielli, and B. Tribollet. Magnetic field effects on mass transport. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(6) :1796– 1804, 1990.
- [3] A. Ahmed, N. S. Gajbhiye, and S. Kurian. Structural and magnetic properties of self assembled fe-doped cu<sub>2</sub>o nanorods. Journal of Solid State Chemistry, 183(9) :2248– 2251, 2010.
- [4] A. Ahmed, N. S. Gajbhiye, and S. Kurian. Structural and magnetic properties of self assembled fe-doped cu<sub>2</sub>o nanorods. Journal of Solid State Chemistry, 183(9) :2248– 2251, 2010.
- [5] N. A. Ahmed, H. Hammache, L. Makhloufi, M. Eyraud, S. Sam, A. Keffous, and N. Gabouze. Effect of electrodeposition duration on the morphological and structural modification of the flower-like nanostructured zno. *Vacuum*, 2015.
- [6] A. Alemany and J.-P. Chopart. An outline of magnetoelectrochemistry. In *Magneto-hydrodynamics*, pages 391–407. Springer, 2007.
- [7] R. Aogaki, K. Fueki, and T. Mukaibo. Application of magnetohydrodynamic effect to the analysis of electrochemical reactions. 2. diffusion process in mhd forced flow of electrolyte solution. *Denki kagaku*, 43(9) :509–514, 1975.
- [8] R. Aogaki, R. Morimoto, and M. Asanuma. Nonequilibrium fluctuations in micromhd effects on electrodeposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(9):1664–1668, 2010.
- [9] R. M. Azzam and N. M. Bashara. *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland. sole distributors for the USA and Canada, Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1987.
- B. Babakhani and D. G. Ivey. Investigation of electrochemical behavior of mn-co doped oxide electrodes for electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 56(13):4753-4762, 2011.

- [11] M. Bao, D. Wang, S. Liu, L. Kuang, J. Sun, F. Wang, and Y. Wen. Electrodeposition and electrocatalytic activity of cu<sub>2</sub>o film on stainless steel substrate. *Applied Surface Science*, 258(20) :8008–8014, 2012.
- [12] P. W. Baumeister. Optical absorption of cuprous oxide. *Physical Review*, 121(2) :359, 1961.
- [13] S. Bijani, L. Martinez, M. Gabás, E. Dalchiele, and J.-R. Ramos-Barrado. Lowtemperature electrodeposition of cu<sub>2</sub>o thin films : modulation of micro-nanostructure by modifying the applied potential and electrolytic bath ph. The Journal of Physical Chemistry C, 113(45) :19482–19487, 2009.
- [14] I. S. Brandt, E. Lima, M. A. Tumelero, J. J. Acuña, A. D. Viegas, R. D. Zysler, and A. A. Pasa. Magnetic characterization of co doped cuo layers. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 47(10) :2640–2642, 2011.
- [15] I. S. Brandt, C. A. Martins, V. C. Zoldan, A. D. Viegas, J. H. D. da Silva, and A. A. Pasa. Structural and optical properties of cu<sub>2</sub>o crystalline electrodeposited films. *Thin Solid Films*, 562 :144–151, 2014.
- [16] A. Bund and A. Ispas. Influence of a static magnetic field on nickel electrodeposition studied using an electrochemical quartz crystal microbalance, atomic force microscopy and vibrating sample magnetometry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 575(2):221–228, 2005.
- [17] A. Bund, S. Koehler, H. Kuehnlein, and W. Plieth. Magnetic field effects in electrochemical reactions. *Electrochimica Acta*, 49(1):147–152, 2003.
- [18] M. Cardona and E. Burstein. Atomic structure and properties of solids. Academic Press, New York, 1972.
- [19] M. Chakraborty, A. Ghosh, and R. Thangavel. Experimental and theoretical investigations of structural and optical properties of copper doped zno nanorods. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 74(3) :756–764, 2015.
- [20] G. Chang, E. Kurmaev, D. Boukhvalov, A. Moewes, L. Finkelstein, M. Wei, and J. MacManus-Driscoll. Defect-induced ferromagnetism in mn-doped cu<sub>2</sub>o. Journal of Physics : Condensed Matter, 20(21) :215216, 2008.
- [21] A. Chapelle. Élaboration et caractérisation de films minces nanocomposites obtenus par pulvérisation cathodique radiofréquence en vue de leur application dans le domaine des capteurs de CO<sub>2</sub>. PhD thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2012.
- [22] T. Chen, J. Dutrizac, K. Haque, W. Wyslouzil, and S. Kashyap. The relative transparency of minerals to microwave radiation. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2013.

- [23] A. Chiba, K. Kawazu, O. Nakano, T. Tamura, S. Yoshihara, and E. Sato. The effects of magnetic fields on the corrosion of aluminum foil in sodium chloride solutions. *Corrosion science*, 36(3):539–543, 1994.
- [24] A. Chiba, K. Kitamura, and T. Ogawa. Magnetic field effects on the electrodeposition of nickel from a high ph watt's bath. Surface and Coatings Technology, 27(1):83–88, 1986.
- [25] C.-H. Chien, S. H. Chiou, G. Guo, and Y.-D. Yao. Electronic structure and magnetic moments of 3d transition metal-doped zno. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 282 :275–278, 2004.
- [26] J. Chopart, J. Douglade, P. Fricoteaux, and A. Olivier. Electrodeposition and electrodissolution of copper with a magnetic field : dynamic and stationary investigations. *Electrochimica acta*, 36(3) :459–463, 1991.
- [27] J. P. Chopart. Thèse d'état. Reims, 1998.
- [28] J. Coey and G. Hinds. Magnetic electrodeposition. Journal of alloys and compounds, 326(1):238–245, 2001.
- [29] J. Coey, M. Venkatesan, and C. Fitzgerald. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. *Nature materials*, 4(2) :173–179, 2005.
- [30] C. Collins and F. Davanloo. Pulsed laser deposition of thin films, edited by db chrisey and gk hubler, 1994.
- [31] B. D. Cullity and C. D. Graham. Introduction to magnetic materials. John Wiley & Sons, 2011.
- [32] A.-L. Daltin, A. Addad, P. Baudart, and J.-P. Chopart. Morphology of magnetoelectrodeposited *cu<sub>2</sub>o* microcrystals. *CrystEngComm*, 13(10) :3373–3377, 2011.
- [33] A.-L. Daltin, F. Bohr, and J.-P. Chopart. Kinetics of cu<sub>2</sub>o electrocrystallization under magnetic fields. *Electrochimica Acta*, 54(24) :5813–5817, 2009.
- [34] A.-L. Daltin and J.-P. Chopart. The effect of magnetic fields on cuprous oxide electrodeposition. Proceeding of the 15th Riga and 6th PAMIR conference on fundamental and applied MHD, 2:179–182, 2005.
- [35] A.-L. Daltin and J.-P. Chopart. Microcrystals electrodeposited in a high magnetic field. Crystal Growth & Design, 10(5) :2267–2271, 2010.
- [36] R. Dalven. Empirical relation between energy gap and lattice constant in cubic semiconductors. *Physical Review B*, 8(12):6033, 1973.
- [37] K. Das, S. N. Sharma, M. Kumar, and S. De. Luminescence properties of the solvothermally synthesized blue light emitting mn doped cu<sub>2</sub>o nanoparticles. Journal of Applied Physics, 107(2) :024316–024316, 2010.
- [38] P. De Jongh, D. Vanmaekelbergh, and J. Kelly.  $cu_2o$ : electrodeposition and characterization. *Chemistry of materials*, 11(12):3512–3517, 1999.
- [39] A. De Kienlin, M. Kornetzki, and H. Rabl. Ferrites à cycle d'hystérésis modifié par traitement thermique dans un champ magnétique faible. J. Phys. Radium, 20(2-3) :247– 250, 1959.
- [40] L. Debbichi, M. Marco de Lucas, J. Pierson, and P. Kruger. Vibrational properties of cuo and cu4o3 from first-principles calculations, and raman and infrared spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(18) :10232–10237, 2012.
- [41] P. H. Dederichs, K. Sato, and H. Katayama-Yoshida. Dilute magnetic semiconductors. *Phase Transitions*, 78(9-11) :851–867, 2005.
- [42] O. Devos, O. Aaboubi, J.-P. Chopart, E. Merienne, A. Olivier, and J. Amblard. Magnetic field effects on nickel electrodeposition ii. a steady-state and dynamic electrochemical study. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(12) :4135–4139, 1998.
- [43] O. Devos, O. Aaboubi, J. P. Chopart, E. Merienne, A. Olivier, C. Gabrielli, and B. Tribollet. Eis investigation of zinc electrodeposition in basic media at low mass transfer rates induced by a magnetic field. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(3) :496– 501, 1999.
- [44] O. Devos, O. Aaboubi, J.-P. Chopart, A. Olivier, C. Gabrielli, and B. Tribollet. Is there a magnetic field effect on electrochemical kinetics? *The Journal of Physical Chemistry* A, 104(7) :1544–1548, 2000.
- [45] O. Devos, A. Olivier, J. Chopart, O. Aaboubi, and G. Maurin. Magnetic field effects on nickel electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(2):401–405, 1998.
- [46] K. Dhanabalan, A. Ravichandran, K. Ravichandran, S. Valanarasu, and S. Mantha. Effect of co doped material on the structural, optical and magnetic properties of cu<sub>2</sub>o thin films by silar technique. Journal of Materials Science : Materials in Electronics, pages 1–9.
- [47] T. Dietl. Dilute magnetic semiconductors : Functional ferromagnets. Nature Materials, 2(10) :646–648, 2003.
- [48] A. Dutra and T. O'keefe. Copper nucleation on titanium for thin film applications. Journal of applied electrochemistry, 29(10) :1217–1227, 1999.

- [49] I. Dzyub. Cluster theory of spin excitations of mixed antiferromagnets. application to mncco1- cf2 and kmncco1- cf3. physica status solidi (b), 66(1) :339–347, 1974.
- [50] J. Elias, M. Parlinska-Wojtan, R. Erni, C. Niederberger, F. Sauvage, M. Thevenin, J. Michler, and L. Philippe. Passing the limit of electrodeposition :'gas template'h 2 nanobubbles for growing highly crystalline nanoporous zno. *Nano Energy*, 1(5) :742– 750, 2012.
- [51] J. Elias, R. Tena-Zaera, and C. Lévy-Clément. Effect of the chemical nature of the anions on the electrodeposition of zno nanowire arrays. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(15) :5736–5741, 2008.
- [52] A. S. ELmezayyen, S. Guan, F. M. Reicha, I. M. El-Sherbiny, C. Xu, et al. Effect of conductive substrate (working electrode) on the morphology of electrodeposited cu<sub>2</sub>o. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 48(17) :175502, 2015.
- [53] C. Fan, Y. Zhang, X. Zhao, H. Qiu, L. Qin, M. Xu, F. Wang, and L. Pan. Fabrication and transport properties of mn doped  $cu_2o$  thin films.
- [54] C. G. Fink and M. A. Coler. Electrolytic processes in the magnetic field. *Transactions* of *The Electrochemical Society*, 72(1) :247–280, 1937.
- [55] M. Fleischmann, H. Thirsk, P. Delahay, and C. Tobias. Advances in electrochemistry and electrochemical engineering. Vol. 3Interscience, New York, page 123, 1963.
- [56] A. Franczak, A. Levesque, F. Bohr, J. Douglade, and J.-P. Chopart. Structural and morphological modifications of the co-thin films caused by magnetic field and ph variation. *Applied Surface Science*, 258(22) :8683–8688, 2012.
- [57] A. Franczak, A. Levesque, P. Zabinski, D. Li, M. Czapkiewicz, R. Kowalik, F. Bohr, Q. Wang, and J.-P. Chopart. Growth and magnetic properties dependence of the co-cu/cu films electrodeposited under high magnetic fields. *Materials Chemistry and Physics*, 162 :222–228, 2015.
- [58] P. Fricoteaux, B. Jonvel, and J.-P. Chopart. Magnetic effect during copper electrodeposition : Diffusion process considerations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(35) :9459–9464, 2003.
- [59] M. Fu, Y. Li, P. Lu, J. Liu, F. Dong, et al. Sol–gel preparation and enhanced photocatalytic performance of cu-doped zno nanoparticles. *Applied Surface Science*, 258(4):1587– 1591, 2011.
- [60] J. K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors. Journal of Applied Physics, 64(4):R29–R64, 1988.
- [61] V. Ganesh, D. Vijayaraghavan, and V. Lakshminarayanan. Applied surface science, 240(1):286–295, 2005.

- [62] D. Gao, D. Xue, Y. Xu, Z. Yan, and Z. Zhang. Synthesis and magnetic properties of cu-doped zno nanowire arrays. *Electrochimica Acta*, 54(8) :2392–2395, 2009.
- [63] W. Gao, S. Yang, S. Yang, L. Lv, and Y. Du. Synthesis and magnetic properties of mn doped cuo nanowires. *Physics Letters A*, 375(2) :180–182, 2010.
- [64] J. Goddard and J. Wright. The effect of solution ph and applied magnetic field on the electrodeposition of thin single-crystal films of cobalt. *British journal of applied physics*, 15(7) :807, 1964.
- [65] T. D. Golden, M. G. Shumsky, Y. Zhou, R. A. VanderWerf, R. A. Van Leeuwen, and J. A. Switzer. Electrochemical deposition of copper (i) oxide films. *Chemistry of Materials*, 8(10) :2499–2504, 1996.
- [66] A. Goux, T. Pauporté, J. Chivot, and D. Lincot. Temperature effects on zno electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 50(11) :2239–2248, 2005.
- [67] P. Grez, F. Herrera, G. Riveros, A. Ramírez, R. Henríquez, E. Dalchiele, and R. Schrebler. Morphological, structural, and photoelectrochemical characterization of n-type cu<sub>2</sub>o thin films obtained by electrodeposition. physica status solidi (a), 209(12) :2470– 2475, 2012.
- [68] A. Hadjadj, N. Pham, P. R. i Cabarrocas, O. Jbara, and G. Djellouli. Ellipsometry investigation of the amorphous-to-microcrystalline transition in a-si : H under hydrogenplasma treatment. *Journal of Applied Physics*, 107(8) :083509, 2010.
- [69] A. Hadjadj, P. St'ahel, P. Roca i Cabarrocas, V. Paret, Y. Bounouh, and J. Martin. Optimum doping level in a-si : H and a-sic : H materials. *Journal of applied physics*, 83 :830–836, 1998.
- [70] F. Haidu, M. Fronk, O. D. Gordan, C. Scarlat, G. Salvan, and D. R. Zahn. Dielectric function and magneto-optical voigt constant of cu<sub>2</sub>o : A combined spectroscopic ellipsometry and polar magneto-optical kerr spectroscopy study. *Physical Review B*, 84(19) :195203, 2011.
- [71] S. Haller, J. Jung, J. Rousset, and D. Lincot. Effect of electrodeposition parameters and addition of chloride ions on the structural and optoelectronic properties of  $cu_2o$ . *Electrochimica Acta*, 82 :402–407, 2012.
- [72] H. Hao, X. Yao, and M. Wang. Preparation and optical characteristics of znse nanocrystals doped glass by sol-gel in situ crystallization method. *Optical Materials*, 29(5):573–577, 2007.
- [73] G. Hinds, J. Coey, and M. Lyons. Influence of magnetic forces on electrochemical mass transport. *Electrochemistry communications*, 3(5):215–218, 2001.

- [74] Q. Hou, L. Zhu, H. Chen, H. Liu, and W. Li. Growth of porous zno nanosheets by electrodeposition with the addition of kbr in nitrate electrolyte. *Materials Letters*, 89:283–286, 2012.
- [75] https://fr.wikipedia.org/wiki/Cuprite.
- [76] J. Hu, C. Dong, X. Li, and K. Xiao. Effects of applied magnetic field on corrosion of beryllium copper in nacl solution. *Journal of Materials Science & Technology*, 26(4):355– 361, 2010.
- [77] Y. Hwang, H. Ahn, M. Kang, and Y. Um. The effects of thermally-induced biaxial stress on the structural, electrical, and optical properties of  $cu_2o$  thin films. *Current Applied Physics*, 2015.
- [78] B. Illy, B. Shollock, J. MacManus-Driscoll, and M. Ryan. Electrochemical growth of zno nanoplates. *Nanotechnology*, 16(2):320, 2005.
- [79] R. Inguanta, S. Piazza, and C. Sunseri. Template electrosynthesis of aligned cu<sub>2</sub>o nanowires : Part i. fabrication and characterization. *Electrochimica Acta*, 53(22):6504– 6512, 2008.
- [80] T. Ito, T. Kawashima, H. Yamaguchi, T. Masumi, and S. Adachi. Optical properties of cu<sub>2</sub>o studied by spectroscopic ellipsometry. *Journal of the Physical Society of Japan*, 67(6) :2125–2131, 1998.
- [81] M. Ivill, M. Overberg, C. Abernathy, D. Norton, A. Hebard, N. Theodoropoulou, and J. Budai. Properties of mn-doped *cu<sub>2</sub>o* semiconducting thin films grown by pulsed-laser deposition. *Solid-State Electronics*, 47(12) :2215–2220, 2003.
- [82] M. Izaki, S. Sasaki, F. B. Mohamad, T. Shinagawa, T. Ohta, S. Watase, and J. Sasano. Effects of preparation temperature on optical and electrical characteristics of (111)oriented cu<sub>2</sub>o films electrodeposited on (111)-au film. Thin Solid Films, 520(6) :1779– 1783, 2012.
- [83] S. Jiao, K. Zhang, S. Bai, H. Li, S. Gao, H. Li, J. Wang, Q. Yu, F. Guo, and L. Zhao. Controlled morphology evolution of zno nanostructures in the electrochemical deposition : From the point of view of chloride ions. *Electrochimica Acta*, 111 :64–70, 2013.
- [84] B. Johs, C. Herzinger, J. Dinan, A. Cornfeld, and J. Benson. Development of a parametric optical constant model for hg 1- x cd x te for control of composition by spectroscopic ellipsometry during mbe growth. *Thin Solid Films*, 313 :137–142, 1998.
- [85] P. Jongnavakit, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, and N. Ndiege. Preparation and photocatalytic activity of cu-doped zno thin films prepared by the sol-gel method. *Applied Surface Science*, 258(20) :8192–8198, 2012.

- [86] B. Jonker, J. Krebs, S. Qadri, and G. Prinz. Molecular beam epitaxial growth and characterization of the dilute magnetic semiconductor zn(1- x) fe(x) se. *Applied physics letters*, 50(13) :848–850, 1987.
- [87] S. Kale, S. Ogale, S. Shinde, M. Sahasrabuddhe, V. Kulkarni, R. Greene, and T. Venkatesan. Magnetism in cobalt-doped cu<sub>2</sub>o thin films without and with al, v, or zn codopants. Applied physics letters, 82(13) :2100–2102, 2003.
- [88] C. Kang, H. Cai, X. Zhang, J. Tang, P. Xu, M. Li, and H. Zong. The study of high curie temperature ferromagnetism properties in mn-doped sic thin film. *Results in Physics*, 5 :178–181, 2015.
- [89] S. Karamat, R. Rawat, T. Tan, P. Lee, S. Springham, R. Chen, H. Sun, et al. Exciting dilute magnetic semiconductor : Copper-doped zno. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 26(1) :187–195, 2013.
- [90] M. Kasuga, T. Takano, S. Akiyama, K. Hiroshima, K. Yano, and K. Kishio. Growth of zno films by mocvd in high magnetic field. *Journal of Crystal Growth*, 275(1) :e1545– e1550, 2005.
- [91] C. O. Kim, S. Kim, H. T. Oh, S.-H. Choi, Y. Shon, S. Lee, H. N. Hwang, and C.-C. Hwang. Effect of electrical conduction properties on magnetic behaviors of cu-doped zno thin films. *Physica B : Condensed Matter*, 405(22) :4678–4681, 2010.
- [92] N. Klochko, K. Klepikova, I. Tyukhov, Y. Myagchenko, E. Melnychuk, V. Kopach, G. Khrypunov, V. Lyubov, A. Kopach, V. Starikov, et al. Zinc oxide–nickel cermet selective coatings obtained by sequential electrodeposition. *Solar Energy*, 117 :1–9, 2015.
- [93] J. Kondo et al.  $cu_{20}$  as a photocatalyst for overall water splitting under visible light irradiation. *Chemical Communications*, (3):357–358, 1998.
- [94] J. A. Koza, I. Mogi, K. Tschulik, M. Uhlemann, C. Mickel, A. Gebert, and L. Schultz. Electrocrystallisation of metallic films under the influence of an external homogeneous magnetic field—early stages of the layer growth. *Electrochimica Acta*, 55(22) :6533– 6541, 2010.
- [95] A. Krause, J. Koza, A. Ispas, M. Uhlemann, A. Gebert, and A. Bund. Magnetic field induced micro-convective phenomena inside the diffusion layer during the electrodeposition of co, ni and cu. *Electrochimica acta*, 52(22) :6338–6345, 2007.
- [96] H. Krenn, W. Zawadzki, and G. Bauer. Optically induced magnetization in a dilute magnetic semiconductor :  $hg_{1-x} mn_x$  te. *Physical review letters*, 55(14) :1510, 1985.

- [97] J.-B. Lee, H.-J. Lee, S.-H. Seo, and J.-S. Park. Characterization of undoped and cudoped zno films for surface acoustic wave applications. *Thin Solid Films*, 398 :641–646, 2001.
- [98] Y.-H. Lee, C. Leu, C.-L. Liao, and K.-Z. Fung. The structural evolution and electrochemical properties of the textured cu<sub>2</sub>o thin films. Journal of alloys and compounds, 436(1):241–246, 2007.
- [99] N. Leventis and A. Dass. Demonstration of the elusive concentration-gradient paramagnetic force. *Journal of the American Chemical Society*, 127(14) :4988–4989, 2005.
- [100] D. Li, A. Levesque, A. Franczak, Q. Wang, J. He, and J.-P. Chopart. Evolution of morphology in electrodeposited nanocrystalline co-ni films by in-situ high magnetic field application. *Talanta*, 110 :66–70, 2013.
- [101] L. Li, Y. Cheng, W. Wang, S. Ren, Y. Yang, X. Luo, and H. Liu. Effects of copper and oxygen vacancies on the ferromagnetism of mn-and co-doped cu<sub>2</sub>o. Solid State Communications, 151(21) :1583–1587, 2011.
- [102] L. Lin, N. Tabatabaie, J. Wernick, G. Hull, and B. Meagher. Optical, electronic and magnetic properties of the dilute magnetic semiconductor mn : *cuinte<sub>2</sub>*. Journal of electronic materials, 17(4) :321–325, 1988.
- [103] C. Liu, F. Li, L.-P. Ma, and H.-M. Cheng. Advanced materials for energy storage. Advanced materials, 22(8), 2010.
- [104] H. Liu, J. Yang, Z. Hua, Y. Zhang, L. Yang, L. Xiao, and Z. Xie. The structure and magnetic properties of cu-doped zno prepared by sol-gel method. *Applied Surface Science*, 256(13) :4162–4165, 2010.
- [105] Y. Liu, S. Harrington, K. Yates, M. Wei, M. Blamire, J. MacManus-Driscoll, and Y. Liu. Epitaxial, ferromagnetic cu 2- x mn x o films on (001) si by near-room-temperature electrodeposition. *Applied Physics Letters*, 87(22) :222108, 2005.
- [106] J. G. Lunney. Pulsed laser deposition of metal and metal multilayer films. Applied surface science, 86(1):79–85, 1995.
- [107] O. Lupan, T. Pauporté, L. Chow, B. Viana, F. Pellé, L. Ono, B. R. Cuenya, and H. Heinrich. Effects of annealing on properties of zno thin films prepared by electrochemical deposition in chloride medium. *Applied Surface Science*, 256(6) :1895–1907, 2010.
- [108] O. Lupan, T. Pauporté, B. Viana, and P. Aschehoug. Electrodeposition of cu-doped zno nanowire arrays and heterojunction formation with p-gan for color tunable light emitting diode applications. *Electrochimica Acta*, 56(28) :10543–10549, 2011.

- [109] C. Lupo, M. Stumpp, and D. Schlettwein. Diffusion-controlled electrochemical growth of porous zinc oxide on microstructured electrode band arrays. *Journal of Applied Electrochemistry*, 45(1):105–113, 2015.
- [110] C. Malerba, F. Biccari, C. L. A. Ricardo, M. D'Incau, P. Scardi, and A. Mittiga. Absorption coefficient of bulk and thin film cu<sub>2</sub>o. Solar energy materials and solar cells, 95(10) :2848–2854, 2011.
- [111] G. K. Mani and J. B. B. Rayappan. Zno nanoarchitectures : Ultrahigh sensitive room temperature acetaldehyde sensor. Sensors and Actuators B : Chemical, 223 :343–351, 2016.
- [112] Y. Mao, J. He, X. Sun, W. Li, X. Lu, J. Gan, Z. Liu, L. Gong, J. Chen, P. Liu, et al. Electrochemical synthesis of hierarchical cu<sub>2</sub>o stars with enhanced photoelectrochemical properties. *Electrochimica Acta*, 62 :1–7, 2012.
- [113] N. L. Marana, J. R. Sambrano, and A. R. de Souza. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do zno. *Química Nova*, 33 :810–815, 2010.
- [114] H. Matsushima, A. Bund, W. Plieth, S. Kikuchi, and Y. Fukunaka. Copper electrodeposition in a magnetic field. *Electrochimica Acta*, 53(1) :161–166, 2007.
- [115] H. Matsushima, A. Ispas, A. Bund, and B. Bozzini. Magnetic field effects on the initial stages of electrodeposition processes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 615(2):191–196, 2008.
- [116] A. Mauger and D. Mills. Magnetic excitations in ferromagnetic semiconductors : Application to euo. *Physical Review B*, 28(11) :6553, 1983.
- [117] C. M. McShane and K.-S. Choi. Photocurrent enhancement of n-type cu<sub>2</sub>o electrodes achieved by controlling dendritic branching growth. *Journal of the American Chemical Society*, 131(7) :2561–2569, 2009.
- [118] M. Meksi, A. Turki, H. Kochkar, L. Bousselmi, C. Guillard, and G. Berhault. The role of lanthanum in the enhancement of photocatalytic properties of *tio*<sub>2</sub> nanomaterials obtained by calcination of hydrogenotitanate nanotubes. *Applied Catalysis B : Environmental*, 181 :651–660, 2016.
- [119] O. Messaoudi, H. Makhlouf, A. Souissi, A. Bardaoui, M. Oueslati, R. Chtourou, et al. Correlation between optical and structural properties of copper oxide electrodeposited on ito glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 611 :142–148, 2014.
- [120] B. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, et al. Binary copper oxide semiconductors : from materials towards devices. *physica status solidi* (b), 249(8) :1487–1509, 2012.

- [121] Y. Miyazawa. Effect of magnetic field on melt flow and crystal growth of oxide crystals. Progress in crystal growth and characterization of materials, 38(1):261–272, 1999.
- [122] Z. K. Modaresi, F. Bakhtiari, E. Darezereshki, and S. A. Ataei. Electrodeposition of cu<sub>2</sub>o particles on reinforced concrete substrate. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 24 :140–147, 2015.
- [123] A. Moezzi, M. Cortie, and A. McDonagh. Transformation of zinc hydroxide chloride monohydrate to crystalline zinc oxide. *Dalton Transactions*, 45(17):7385–7390, 2016.
- [124] M. Morisue, M. Nambu, H. Osaki, and Y. Fukunaka. Zno thin films electrodeposited in propylene carbonate under a magnetic field. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 11(6) :719–726, 2007.
- [125] T. Mouet, T. Devers, A. Telia, Z. Messai, V. Harel, K. Konstantinov, I. Kante, and M. Ta. Growth and characterization of thin zno films deposited on glass substrates by electrodeposition technique. *Applied Surface Science*, 256(13) :4114–4120, 2010.
- [126] M. Nair, L. Guerrero, O. L. Arenas, and P. Nair. Chemically deposited copper oxide thin films : structural, optical and electrical characteristics. *Applied Surface Science*, 150(1) :143–151, 1999.
- [127] R. E. Newnham. Magnetic materials. In Structure-Property Relations, pages 144–172. Springer, 1975.
- [128] M. Nobial, O. Devos, and B. Tribollet. Electrochemical and in situ optical investigations of zno deposition. *Journal of Crystal Growth*, 327(1):173–181, 2011.
- [129] M. Nolan and S. D. Elliott. Tuning the transparency of  $cu_2o$  with substitutional cation doping. *Chemistry of Materials*, 20(17):5522–5531, 2008.
- [130] I. Ohno and M. Mukai. The effect of a magnetic field on the electrodeposition of iron-nickel alloy. *Electrodeposition and Surface Treatment*, 3(3):213–218, 1975.
- [131] Y. Ohno, D. Young, B. a. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D. Awschalom. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. *Nature*, 402(6763) :790–792, 1999.
- [132] A. Olivier, J. Chopart, J. Douglade, and C. Gabrielli. Investigation of magnetic effects on mass transport at the electrode/electrolyte interface by impedance techniques. Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry, 217(2):443–452, 1987.
- [133] S. Olvera, E. A. Estrada, J. Sanchez-Marcos, F. Palomares, L. Vazquez, and P. Herrasti. Effect of the low magnetic field on the electrodeposition of co x ni 100- x alloys. *Materials Characterization*, 105 :136–143, 2015.

- [134] A. Osherov, C. Zhu, and M. J. Panzer. Influence of ito electrode surface composition on the growth and optoelectronic properties of electrodeposited *cu<sub>2</sub>o* thin films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(47) :24937–24942, 2013.
- [135] T. Özdal, R. Taktakoğlu, H. Özdamar, M. Esen, D. K. Takçı, and H. Kavak. Crystallinity improvement of zno nanorods by optimization of low-cost electrodeposition technique. *Thin Solid Films*, 592 :143–149, 2015.
- [136] L. Pan, H. Zhu, C. Fan, W. Wang, Y. Zhang, and J. Q. Xiao. Mn-doped cu<sub>2</sub>o thin films grown by rf magnetron sputtering. *Journal of applied physics*, 97(10) :10D318–10D318, 2005.
- [137] J.-W. Park, H. Jang, S. Kim, S.-H. Choi, H. Lee, J. Kang, and S.-H. Wei. Microstructure, optical property, and electronic band structure of cuprous oxide thin films. *Journal of Applied Physics*, 110(10) :103503, 2011.
- [138] M. S. Park and B. Min. Ferromagnetism in zno codoped with transition metals : Zn 1x (feco) x o and zn 1- x (fecu) x o. *Physical Review B*, 68(22) :224436, 2003.
- [139] S. Peulon and D. Lincot. Cathodic electrodeposition from aqueous solution of dense or open-structured zinc oxide films. Advanced Materials, 8(2) :166–170, 1996.
- [140] S. Peulon and D. Lincot. Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions. *Journal* of the Electrochemical Society, 145(3) :864–874, 1998.
- [141] K. Rabah, J.-P. Chopart, H. Schloerb, S. Saulnier, O. Aaboubi, M. Uhlemann, D. Elmi, and J. Amblard. Analysis of the magnetic force effect on paramagnetic species. *Journal* of Electroanalytical Chemistry, 571(1):85–91, 2004.
- [142] H. Raebiger, S. Lany, and A. Zunger. Origins of the p-type nature and cation deficiency in  $cu_2o$  and related materials. *Physical Review B*, 76(4) :045209, 2007.
- [143] P. Richardson, M. L. Perdigoto, W. Wang, and R. J. Lopes. Retracted : Manganeseand copper-doped titania nanocomposites for the photocatalytic reduction of carbon dioxide into methanol. *Applied Catalysis B : Environmental*, 126 :200–207, 2012.
- [144] K. Saenger. Time-resolved optical emission during laser ablation of cu, cuo, and hightc superconductors : Bi1. 7sr1. 3ca2cu3ox and y1ba1. 7cu2. 7oy. Journal of applied physics, 66(9) :4435–4440, 1989.
- [145] K. Santra, P. Chatterjee, and S. S. Gupta. Powder profile studies in electrodeposited cuprous oxide films. *Solar energy materials and solar cells*, 57(4) :345–358, 1999.
- [146] K. Sato and H. Katayama-Yoshida. Material design for transparent ferromagnets with zno-based magnetic semiconductors. Japanese Journal of Applied Physics, 39(6B) :L555, 2000.

- [147] M. Sieberer, J. Redinger, and P. Mohn. Electronic and magnetic structure of cuprous oxide cu<sub>2</sub>o doped with mn, fe, co, and ni : A density-functional theory study. *Physical Review B*, 75(3) :035203, 2007.
- [148] M. Sima, I. Enculescu, M. N. Grecu, M. Secu, M. Sima, E. Matei, and V. Vasile. Luminescence and epr study of zno : Mn : Cu nanowire array. *Physica E : Low*dimensional Systems and Nanostructures, 40(7) :2494–2498, 2008.
- [149] A. Simimol, A. A. Anappara, S. Greulich-Weber, P. Chowdhury, and H. C. Barshilia. Enhanced room temperature ferromagnetism in electrodeposited co-doped zno nanostructured thin films by controlling the oxygen vacancy defects. *Journal of Applied Physics*, 117(21) :214310, 2015.
- [150] P. Simon and Y. Gogotsi. Materials for electrochemical capacitors. Nature materials, 7(11) :845–854, 2008.
- [151] D. Snoke. Coherent exciton waves. SCIENCE-NEW YORK THEN WASHINGTON-, pages 1351–1351, 1996.
- [152] B. H. Suryanto, C. A. Gunawan, X. Lu, and C. Zhao. Tuning the electrodeposition parameters of silver to yield micro/nano structures from room temperature protic ionic liquids. *Electrochimica Acta*, 81 :98–105, 2012.
- [153] J. Tauc and A. Menth. States in the gap. Journal of Non-Crystalline Solids, 8:569–585, 1972.
- [154] H. R. Thirsk and J. A. Harrison. A guide to the study of electrode kinetics. Academic Press, 1972.
- [155] N. Tiwari, S. Doke, A. Lohar, S. Mahamuni, C. Kamal, A. Chakrabarti, R. Choudhary, P. Mondal, S. Jha, and D. Bhattacharyya. Local structure investigation of (co, cu) co-doped zno nanocrystals and its correlation with magnetic properties. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 90 :100–113, 2016.
- [156] E. Tronel-Peyroz and A. Olivier. Application of the boltzman equation to the study of electrolytic solution in the presence of electric and magnetic fields. *Physico-Chemical Hydrodynamics*, 3 :251–265, 1982.
- [157] E. Tronel-Peyroz, A. Olivier, T. Fahidy, and D. Laforgue-Kantzer. Effet thermomagnetoelectrique en solutions aqueuses electrolytiques—ii. *Electrochimica Acta*, 25(4):441–446, 1980.
- [158] K. Tschulik, J. A. Koza, M. Uhlemann, A. Gebert, and L. Schultz. Effects of well-defined magnetic field gradients on the electrodeposition of copper and bismuth. *Electrochemistry Communications*, 11(11) :2241–2244, 2009.

- [159] K. Tschulik, R. Sueptitz, J. Koza, M. Uhlemann, G. Mutschke, T. Weier, A. Gebert, and L. Schultz. Studies on the patterning effect of copper deposits in magnetic gradient fields. *Electrochimica Acta*, 56(1) :297–304, 2010.
- [160] C. Van der Burgt. Ferrites for magnetic and piezomagnetic filter elements with temperature-independent permeability and elasticity. *Proceedings of the IEE-Part B : Radio and Electronic Engineering*, 104(7S) :550–557, 1957.
- [161] G. Wang, L. Zhang, and J. Zhang. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 41(2):797–828, 2012.
- [162] L. Wang, N. De Tacconi, C. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, and M. Tao. Electrodeposited copper oxide films : Effect of bath ph on grain orientation and orientationdependent interfacial behavior. *Thin Solid Films*, 515(5) :3090–3095, 2007.
- [163] Y. Wang, J. Lu, X. Bie, Z. Ye, X. Li, D. Song, X. Zhao, and W. Ye. Transparent conductive and near-infrared reflective cu-based al-doped zno multilayer films grown by magnetron sputtering at room temperature. *Applied Surface Science*, 257(14):5966– 5971, 2011.
- [164] Y. Wang, P. Miska, D. Pilloud, D. Horwat, F. Mücklich, and J. Pierson. Transmittance enhancement and optical band gap widening of cu<sub>2</sub>o thin films after air annealing. *Journal of Applied Physics*, 115(7) :073505, 2014.
- [165] L. Weber and L. Gomez-Agustina. Investigation into the application of an acoustic metamaterial for sound attenuation with air-flow.
- [166] M. Wei, N. Braddon, D. Zhi, P. Midgley, S. Chen, M. Blamire, and J. MacManus-Driscoll. Room temperature ferromagnetism in bulk mn-doped cu<sub>2</sub>o. Applied Physics Letters, 86(7) :072514–072514, 2005.
- [167] R. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, and W. Siripala. Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited cu<sub>2</sub>o and cu thin films. *Thin Solid Films*, 500(1) :241–246, 2006.
- [168] L. Wong, S. Wang, and W. Chim. Comparative study of aluminium-doped zinc oxide and ruthenium-aluminium co-doped zinc oxide by magnetron co-sputtering. *Thin Solid Films*, 518(24) :e93–e97, 2010.
- [169] C. Wu, L. Shen, H. Yu, Y.-C. Zhang, and Q. Huang. Solvothermal synthesis of cudoped zno nanowires with visible light-driven photocatalytic activity. *Materials Letters*, 74 :236–238, 2012.
- [170] W. Wu, K. Feng, B. Shan, and N. Zhang. Orientation and grain shape control of  $cu_2o$  film and the related properties. *Electrochimica Acta*, 176:59–64, 2015.

- [171] Z. Wu, K. Cheng, F. Zhang, R. Guan, X. Wu, and L. Zhuge. Effect of al co-doping on the electrical and magnetic properties of cu-doped zno nanorods. *Journal of Alloys* and Compounds, 615:521–525, 2014.
- [172] A. Wyatt. 3d transition elements in tunnel junctions. Journal of Physics C : Solid State Physics, 7(7) :1303, 1974.
- [173] G. Xing, Y. Lu, Y. Tian, J. Yi, C. Lim, Y. Li, G. Li, D. Wang, B. Yao, J. Ding, et al. Defect-induced magnetism in undoped wide band gap oxides : Zinc vacancies in zno as an example. *AIP Advances*, 1(2) :022152, 2011.
- [174] G. Z. Xing, J. B. Yi, J. G. Tao, T. Liu, L. M. Wong, Z. Zhang, G. P. Li, S. J. Wang, J. Ding, T. C. Sum, et al. Comparative study of room-temperature ferromagnetism in cu-doped zno nanowires enhanced by structural inhomogeneity. *Advanced Materials*, 20(18) :3521–3527, 2008.
- [175] F. Xu, M. Dai, Y. Lu, and L. Sun. Hierarchical zno nanowire- nanosheet architectures for high power conversion efficiency in dye-sensitized solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(6) :2776–2782, 2010.
- [176] H. Y. Xu, C. Chen, L. Xu, and J. K. Dong. Direct growth and shape control of  $cu_2o$  film via one-step chemical bath deposition. *Thin Solid Films*, 527 :76–80, 2013.
- [177] L. Xu, Y. Guo, Q. Liao, J. Zhang, and D. Xu. Morphological control of zno nanostructures by electrodeposition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(28) :13519–13522, 2005.
- [178] T. Xue, L. S. Loo, X. Wang, S. K. Kwak, and J.-M. Lee. Electrodeposition of mesoporous bilayers of polyaniline supported cu<sub>2</sub>o semiconductor films from lyotropic liquid crystalline phase. *Chemical Engineering Science*, 80 :452–459, 2012.
- [179] D. Yang. Pulsed laser deposition of cobalt-doped manganese oxide thin films for supercapacitor applications. *Journal of Power Sources*, 198 :416–422, 2012.
- [180] L. Yang. Effect of rapid cathode rotation and magnetic fields on crystal orientation in electrodeposited metals. *Journal of The Electrochemical Society*, 101(9) :456–460, 1954.
- [181] T. Yang, Y. Li, M. Zhu, Y. Li, J. Huang, H. Jin, and Y. Hu. Room-temperature ferromagnetic mn-doped zno nanocrystal synthesized by hydrothermal method under high magnetic field. *Materials Science and Engineering* : B, 170(1) :129–132, 2010.
- [182] B. Yuan, C. Wang, L. Li, and S. Chen. Investigation of the effects of the magnetic field on the anodic dissolution of copper in nacl solutions with holography. *Corrosion Science*, 58 :69–78, 2012.

- [183] K. Zarębska, M. Kwiatkowski, M. Gniadek, and M. Skompska. Electrodeposition of  $zn(oh)_2$ , zno thin films and nanosheet-like zn seed layers and influence of their morphology on the growth of zno nanorods. *Electrochimica Acta*, 98:255–262, 2013.
- [184] C. Zener. Interaction between the d-shells in the transition metals. iii. calculation of the weiss factors in fe, co, and ni. *Physical Review*, 83(2) :299, 1951.
- [185] J.-T. Zettler. Characterization of epitaxial semiconductor growth by reflectance anisotropy spectroscopy and ellipsometry. *Progress in crystal growth and characterization* of materials, 35(1):27–98, 1997.
- [186] Y. Zhang, L. Pan, H. Zhu, H. Qiu, J. Yin, Y. Li, F. Zhao, X. Zhao, and J. Q. Xiao. Fabrication and characterization of mn-doped cu<sub>2</sub>o thin films grown by rf magnetron sputtering. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 320(23):3303–3306, 2008.
- [187] Z. Zhang, W. Hu, Y. Deng, C. Zhong, H. Wang, Y. Wu, and L. Liu. The effect of complexing agents on the oriented growth of electrodeposited microcrystalline cuprous oxide film. *Materials Research Bulletin*, 47(9) :2561–2565, 2012.
- [188] Y. Zhao, D. Li, K. Wang, Q. Wang, A. Franczak, A. Levesque, J.-P. Chopart, and J. He. The accelerating effect of high magnetic field annealing on the interdiffusion behavior of co/ni films. *Materials Letters*, 106 :190–192, 2013.
- [189] C. Zhu and M. J. Panzer. Synthesis of  $zn : cu_2o$  thin films using a single step electrodeposition for photovoltaic applications. ACS applied materials & interfaces, 7(10):5624– 5628, 2015.
- [190] M. Zieliński. Effects of constant magnetic field on the electrodeposition reactions and cobalt-tungsten alloy structure. *Materials Chemistry and Physics*, 141(1) :370–377, 2013.
- [191] C. Zou, L. Shao, L. Guo, D. Fu, and T. Kang. Ferromagnetism and ferroelectric properties of (mn, li) co-doped zno nanorods arrays deposited by electrodeposition. *Journal of Crystal Growth*, 331(1):44–48, 2011.

## Listes des publications

## Communications internationales avec actes

- Manel Benaissa, Anne-Lise Daltin, Jean-Paul Chopart, Magneto-induced effect during Mndoped Cu<sub>2</sub>O electrocrystallization, 9<sup>th</sup> Pamir International Conference, (Fundamental and applied MHD, Thermo Acoustics and Space Technologies), June, 16-20, june, Riga, Latvia.
- Anne-Lise Daltin, Manel Benaissa, Jean-Paul Chopart, Oxide synthesis electrodeposition, 9<sup>th</sup> Pamir International Conference - Fundamental and applied MHD - Thermo Acoustics and Space Technologies, June, 16-20, 2014, Riga, Latvia.
- Manel Benaissa, Anne-Lise Daltin, Jean-Paul Chopart, Influence du champ magnétique sur l'électrocristallisation de l'oxyde de cuivre dopé Mn, Conférence pluridisciplinaire sur les matériaux, 24-28 novembre, 2014, Montpellier, France.
- Manel Benaissa, Anne-Lise Daltin, Jean-Paul Chopart, Magnétoélectrodéposition de l'oxyde de zinc dopé Cu, Conférence pluridisciplinaire sur les matériaux, 24-28 novembre, 2014, Montpellier, France.
- Manel Benaissa, Anne-Lise Daltin, Mickael Gilliot, Jean-Paul Chopart, Cu-doped ZnO deposits obtained by magnetoelectrodeposition, 9<sup>th</sup> International Conference on Electromagnetic Processing of Materials, October, 12-16, 2015 Cannes, France.
- Manel Benaissa, Anne-Lise Daltin, Jean-Paul Chopart, Co doped  $Cu_2O$  film electrodeposited under magnetic field, 9<sup>th</sup> International Conference on Electromagnetic Processing of Materials, October, 12-16, 2015 Cannes, France.
- Manel Benaissa, Anne-Lise Daltin, Mickael Gilliot, Aomar Hadjadj, Jean-Paul Chopart, Doped oxide magnetoelectrodeposition, International Conference on Magneto-

science (ICMS2015), October 27-31, 2015, Matsumoto, Japan.

- Manel Benaissa, Anne-Lise Daltin, Mickael Gilliot, Aomar Hadjadj, Jean-Paul Chopart, Jozef Kovac, Ivan Skorvanek, Doped oxide properties monitored by magnetoelectrodeposition, 10<sup>th</sup> PAMIR International Conference - Fundamental and Applied MHD, June 20–24, 2016, Cagliari, Italy.
- Anne-Lise Daltin, Manel Benaissa, Mickael Gilliot, Aomar Hadjadj, Jean-Paul Chopart, Jozef Kovac, Ivan Skorvanek, Semiconductor electrodeposition under magnetic field, Smart Grid Technologies Meeting, Energy Materials Nanotechnology, August, 16-20, 2016, Berlin, Germany.

## Revues avec comité de lecture

— Manel Benaissa, Anne-Lise Daltin, Jean-Paul Chopart. 2016. Magneto- induced effect on Mn- doped  $Cu_2O$  electrocrystallization.

Annexe : production scientifique

# Magneto-induced effect during Mn-doped Cu<sub>2</sub>O electrocrystallization.

Manel Benaissa, Anne-Lise Daltin, Jean-Paul Chopart

LISM, EA4695, URCA, B.P. 1039, 51687 Reims Cedex 2, France.

Up to now, the origin of the high  $T_c$  ferromagnetism in Cu<sub>2</sub>O base dilute semiconductors (DMSs) is not well understood. In this paper Mn-doped Cu<sub>2</sub>O has been studied for the promising defect-induced ferromagnetism. Defects and therefore synthesis mode are responsible for these magnetic properties. Previous results on  $Cu_2O_{-x}Mn_x O$  electrodeposition have been reported [1-3]. On the other hand, it has been shown that magnetic field brings modification on the electrocrystallization of Cu<sub>2</sub>O [4-5]. Therefore the electrodeposition of copper oxide (with or without Mn doping) is reported with various Mn concentrations under 1T magnetic field superimposition. Comparison is made with electrodeposition realized without magnetic field. Transient current curves can be drastically modified with Mn<sup>2+</sup> electrolyte concentration and magnetic field superimposition [Fig]. In addition grain size and crystallite morphology are changed depending on the electrodeposition conditions.



Fig. Current curve of Mn- doped Cu<sub>2</sub>O electrodeposition at -200mV/ Ag\_AgCl and Q=-1C with: [MnSO<sub>4</sub>] at 10<sup>-3</sup> M, under magnetic field superposition B: (1) 0T and (2) 1T.

[1] Y. L. Liu, S. Harrington, K. A. Yates, M. Wei, M. G. Blamire, J. L. MacManus-Driscoll and Y. C. Liu, Epitaxial ferromagnetic  $Cu_{2x}Mn_x O$  films on (001) Si by near-room-temperature electrodeposition. Appl. Phys. Lett. 87, (22), art.no. 222108, 1-3, (2005).

[2] G S Chang, E Z Kurmaev, D W Boukhvalov, A Moewes, L D Finkelstein, M Wei and J L MacManus-Driscoll, Defect-induced ferromagnetism in Mn-doped Cu<sub>2</sub>O. J. Phys. Codens. Matter 20, (21), art.no. 215216, (2008).

[3] L. Li, Y. Cheng, W. Wang, S. Ren, Y. Yang, X. Luo, H. Liu, Effects of copper and oxygen vacancies on the ferromagnetism of Mn- and Co-doped Cu<sub>2</sub>O. Solid State Communications 151(21), 1583-1587, (2011).

[4] A. L. Daltin, A. Addad, P. Baudart and J. P. Chopart, Morphology of magneto-electrodeposited Cu<sub>2</sub>O microcrystals. CrysEngComm, 13 (10), 3373-3377 (2011).

[5] A. L. Daltin, F. Bohr, J. P. Chopart, Kinetics of Cu<sub>2</sub>O electrocrystallization under magnetic fields. Electrochimica Acta, volume 54 (24), 5813-5817 (2009).

### **OXIDE SYNTHESIS BY MAGNETOELECTRODEPOSITON**

## DALTIN A.L., BENAISSA M., CHOPART J.P. LISM, EA4695, URCA, B.P. 1039 - 51687 Reims Cedex 2 - France. al.daltin@univ-reims.fr

Abstract : Electrodeposition under superimposition of uniform magnetic field is appearing as a new method for the synthesis of oxides and doped-oxides. In this study, copper-doped ZnO and manganese-doped  $Cu_2O$  deposits were prepared and magneto-induced effects on electrocrystallization have been investigated. Comparison was made with electrodeposition obtained without magnetic field. The electrochemical behaviour, the morphology, the chemical composition and the structure of the deposits were discussed. Modifying oxide growth and final morphology with magnetohydrodynamic effects were observed.

## 1. Introduction

Magnetoelectrodeposition, i.e., electrodeposition under the superimposition of a magnetic field on the electrochemical cell, is largely used in the case of metal or alloy thin films synthesis, but up to now, very few papers concerned oxide deposits [1-6]. The effects of magnetic field on electrodeposition have been underlined by several authors [7-9] and could generate very promising potential applications [10]. These effects include modifications of electrocrystallization kinetics [3], growth process [5], morphology [6], texture, composition and smoothness of the deposit [10 and references therein]. These modifications, due to magnetically induced convective effect called magnetohydrodynamic (MHD) effect, take place at the cathode-electrolyte interface and could modify electrochemical reactions. Also microscopic minute vortexes, called micro-MHD flow could undergo [11]. Depending on the orientation of the cathode relative to the magnetic field orientation and the species in presence, some forces can be created such as the Lorentz force ( $F_L$ ), the magnetic gradient force ( $F_B$ ) and the paramagnetic force ( $F_P$ ) (this later force, if paramagnetic species are under mass transport control).

Cathodic electrolytic deposition has been used in the past until today for the synthesis of numerous oxides reviewed in different papers [12-15]. The interest of the electrochemical synthesis of oxides in a one-step process at low temperature lies in fast and low-cost production.

In this paper Mn-doped Cu<sub>2</sub>O has been studied for the promising defect-induced ferromagnetism. Up to now, the origin of the high T<sub>c</sub> ferromagnetism in Cu<sub>2</sub>O base dilute semiconductors (DMSs) is not well understood. Defects and therefore synthesis modes are responsible for these magnetic properties. It has been shown that both the positions of the doping transition-metals (substitutional or interstitial Mn atoms) and the vacancies have strong influences on the ferromagnetism of the doped Cu<sub>2</sub>O [16-17]. Previous results on  $Cu_{2-x}Mn_xO$  electrodeposition have been reported [18], indicating that the ferromagnetic properties can be tuned simply by controlling electrochemical growth conditions. On the other hand, it has been shown that magnetic field brings modification on the electrocrystallization of Cu<sub>2</sub>O [5-6]. Here the electrodeposition of copper oxide (with or without Mn doping) is reported with various Mn concentrations under 1T magnetic field superimposition. This paper reports also on the growth of Cu-doped ZnO nanostructures by magnetoelectrolysis. ZnO has been extensively studied because of its large band gap (3.2 eV) with large exciton binding energy (60 meV) at room temperature and its wide applicability in functional devices [19-21].

Among doped ZnO materials, some of them can provide dilute magnetic properties such as room temperature ferromagnetism observed in Cu- doped ZnO [22].

## 2. Experimental section

Here oxides and doped-oxide were electrodeposited on an indium tin oxide (ITO) covered glass using a three electrode set-up. The working electrodes (WE) of about 1 x 2 cm were cleaned before deposition by immersion in an ethanol solution, followed by drying in air. The counter electrode was a Pt wound wire and the reference electrode, the Ag/AgCl one. A glass double-wall cell was used to maintain a constant temperature for all experiments. This cell was put inside the gap of a Drusch EAM 20G electromagnet. A constant and homogeneous magnetic field with amplitude up to 1T, oriented parallel to the horizontal upward electrode surface was applied during experiments with superimposed magnetic field. The electrolytes of this study were prepared from deionised water and analytical grade chemicals. The cathodic depositions of the ZnO and copper-doped ZnO were performed at 80°C from chloride electrolytes with the compositions and conditions listed in table 1. The cathodic depositions of the Cu<sub>2</sub>0 were performed at 60°C from sulfate electrolytes with the compositions listed in table 2. The depositions were carried out in a potentiostat-galvanostat PGZ 300 Radiometer Analytical.

Table 1 Electrolytes compositions and conditions of ZnO and Cu-doped ZnO depositions

	[ZnCl <sub>2</sub> ]	[KCl]	[CuCl <sub>2</sub> ]	Т	pН	<b>-</b> E	t	В
	М	Μ	М	°C	-	V/AgAgCl	S	Т
ZnO	$5.10^{-3}$	0.1	0	80±2	5.7±0.3	1.05	9000	0-1
Cu-doped ZnO - A	$5.10^{-3}$	0.1	3.10-6	80±2	5.7±0.3	1.05	9000	0-1
Cu-doped ZnO - B	5.10-3	0.1	6.10 <sup>-6</sup>	80±2	5.7±0.3	1.05	9000	0-1

	[CuSO <sub>4</sub> ]	$[C_3H_6O_3]$	[MnSO <sub>4</sub> ]	Т	pН	-E	-Q	В
	М	Μ	М	°C	-	$mV_{/AgAgCl} \\$	C	Т
Cu <sub>2</sub> 0	0.4	3	0	60±2	10±0.3	200	1	0-1
Mn-doped Cu <sub>2</sub> O - A	0.4	3	10-3	60±2	10±0.3	200	1	0-1
Mn-doped Cu <sub>2</sub> O - B	0.4	3	10 <sup>-2</sup>	60±2	10±0.3	200	1	0-1

Table 2 Electrolytes compositions and conditions of Cu<sub>2</sub>0 and Mn-doped Cu<sub>2</sub>O depositions

The deposits were examined by employing a scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM 6460LA and chemical compositions were determined by an EDS JEL 1300 Microprobe coupled with the SEM. The crystalline structure was determined by X-ray diffraction (XRD) using a BRUKER D8 ADVANCE X-ray diffractometer coupled with a copper anticathode ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5056$  Å).

## 3. Results and discussion

Figure 1 A shows the variation of the current as a function of the deposition time recorded during the deposition of the deposits conducted with conditions of table 1. The steady-state

current decreases with magnetic field superimposition. Under B = 1 T, the steady state current increases with CuCl<sub>2</sub> concentration. XRD diffractograms of ZnO and doped-ZnO in figure 1B confirm the ZnO zincite structures (ICDD 36-1451) of the deposits obtained under 1T magnetic field as for deposits electrodeposited without magnetic field superimposition. This phase belongs to hexagonal crystal system. The diffraction peaks intensities of ZnO (100) decrease with CuCl<sub>2</sub> concentration. The highest intensities are for planes (100) and (101) as it has already shown for ZnO flower-like structures [23]. Figures 2 present some SEM top views of the different deposits obtained with or without a 1 Tesla magnetic field amplitude superimposition for respectively 0, 3  $\mu$ M and 6  $\mu$ M of doping concentration of copper chloride in the solution at different magnifications. These micrographs show that when magnetic field is superimposed on the electrochemical cell during ZnO electrodeposition, the nanostructures arrange themselves into homocentric bundles, which is not the case without magnetic field superimposition. When copper is introduced in the electrolyte solution, the growth mechanism changes.



Figure 1: A: Current time (I-t) curve of ZnO deposits from electrolytes with 0 (a,d), 3μM (b,e) and 6μM [CuCl<sub>2</sub>] (c,f) under 0T (a-c) or 1T (d-f). B. XRD diffractogram of ZnO deposits from electrolytes with (a) 0,(b) 3 and (c) 6 μM [CuCl<sub>2</sub>] under 1T.



Figure 2: SEM images of Cu-doped ZnO nanostructures obtained by electrodeposition at a potential E = -1.05V/AgAgCl with different CuCl<sub>2</sub> electrolyte concentrations: (a,d) 0  $\mu$ M, (b,e) 3 $\mu$ M, (c,f) 6 $\mu$ M, under magnetic field superimposition: (a-c) B = 0 T and (d-f) B = 1 T at a magnification of X 5000.



Figure 3: Current time (I-t) curve of  $Cu_2O$  deposits from electrolytes with 0 (a),  $10^{-3}$  M (b) and  $10^{-2}$  M [MnSO<sub>4</sub>] (c) under 0T or 1T.



Figure 4. XRD diffractogram of Mn-doped  $Cu_2O$  deposits from electrolytes with  $10^{-2}$  M [MnSO<sub>4</sub>] for 0 and 1T magnetic field supeimposition.



Figure 5: SEM images of Mn-doped Cu<sub>2</sub>O electrodeposited at a potential E = -1.05V/AgAgCl with different MnSO<sub>4</sub> electrolyte concentrations: (a,d) 0 M, (b,e)  $10^{-3}$  M, (c,f)  $10^{-2}$  M, under magnetic field superimposition: (a-c) B = 0 T and (d-f) B = 1 T at a magnification of X 5000.

The mechanism for the electroprecipitation of the ZnO nanorods is given in the following equations

$$O_2 + 2 H_2O + 4e^- \rightarrow 4 OH^-$$
(1)

$$Zn^{2+} + 2 OH^{-} \rightarrow ZnO + H_2O$$
<sup>(2)</sup>

Also the shape of ZnO deposited in baths of chloride could be hexagonal pillar or obelisk, due to the adsorption of Cl<sup>-</sup> on the {0110} planes more easily than on (0001) plane [24]. The MHD convection promotes the growth of larger nanorods due to a higher concentration of  $Zn^{2+}$  near the external surface, and a higher aspect ratio due to the higher chloride concentration. Moreover, the shape of ZnO particles changes from needle to hexagonal obelisk nanorods with magnetic field superimposition. Homocentric bundles corresponding to

multipod structures obtained under magnetic field result from initial nucleation followed by the growth of the obelisk shaped ZnO around these nuclei. The  $\mu$ MHD convection could be responsible for the growth of branches on the initial nuclei giving homocentric bundles. For deposits with high copper chloride concentration, these branches at the base of the central pillar are finer than the latter. Figure 3 shows chronoamperometric curves of Cu<sub>2</sub>O (a) and Mn-doped Cu<sub>2</sub>O (b-c). Also here the current intensities decrease with magnetic field superimposition for the three electrolyte compositions. As these deposits were obtained in the coulometric mode, the time is increased when the electrodeposition is made under magnetic field. XRD patterns (Figure 4) of the deposits indicate that the cuprite (ICDD 05-667) is the only phase present in all cases. (110) and (111) are more intense under magnetic field than without. Here, octahedral crystals, bigger under B = 1T, were synthesized and do not completely covered the ITO substrates (Figure 5). With Mn incorporation, smaller crystallites with higher Mn concentration under magnetic field appear.

## 4.Conclusion

The various studies presented in this paper illustrate the challenge of tuning morphology or composition by applying magnetic field on electrodeposition of oxide and doped-oxide. Both magnetohydrodynamic convection and micro-MHD effect induce modifications from the beginning of the growth process.

Acknowledgements : Authors thank the Champagne-Ardenne council for financial support.

## 4. References

[1] Lee, J. D. Kim, H. S., Jeong, S. Y. Kim, K. H., Lee, J. J., Ahn, B.Y., Kim, S. I., J. of the Korean Phys. Soc. 51, 3 (2007) pp. 1109-1112.

- [2] Morisue M., Nambu, M., Osaki, H., Fukunaka, Y., J. of Solid State Electrochem 11 (2007) pp. 719-726.
- [3] Daltin, A. L., Bohr, F., Chopart, J. P., Electrochim. Acta 54, 24 (2009) pp. 5813-5817.
- [4] Mogi, I., Watanabe, K. Journal of Physics: Conference Series 156 (2009) 012027.
- [5] Daltin, A. L., Chopart, J. P. Crystal Growth and Design 10,5 (2010) pp. 2267-2271.
- [6] Daltin, A. L., Addad, A., Baudart, P., Chopart, J. P., CrystEngComm 13, 10 (2011) pp. 3373-3377
- [7] Fahidy, T. Z. Progress in Surface Science, 68, 4-6 (2001) pp. 155-188.
- [8] Bund, A., Koehler, S., Kuehnlein, H.H., Plieth, W., Electrochemica Acta 49 (2003) pp.147-152.
- [9] Monzon L. M. A., Coey J.M.D., Electrochem. Comm.42 (2014) 38-41.

[10] Alemany, A.; Chopart, J.P. In Fluid Mechanics and its Application; Molokov, S., Moreau, R., Moffatt, H.

- K., Eds.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2007; Vol. 80, pp. 391-407.
- [11] Aogaki, R., Morimoto, R., Asanuma, M., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322, 9-12 (2010) pp. 1664-1668.
- [12] Therese, G.H.A., Kamath, P.V., Chemistry of metals, 12,5(2000) pp1195-1204.
- [13] Zitomirsky, Adv. In Colloïd and Interface Sc., 97,1-3 (2002)pp. 279-317.
- [14] Pauporté, Th., Goux, A., Kahn-Harari, A., De Tacconi, N., Chenthamarakshan, C.R., Rajeshwar, K., Lincot,
- D., Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64, 9-10 (2003) pp. 1737-1742.
- [15] Lincot, D., Thin Solid Films, 487, 1-2 (2005) pp. 40-48.

[16] Liu Y.L., Harrington, S., Yates, K.A., Wei, M., Blamire, M.G., MacManus-Driscoll, J. L. and Liu, Y. C., Appl. Phys. Lett. 87, (22), art.no. 222108, 1-3, (2005).

[17] Chang, G.S., Kurmaev, E.Z., Boukhvalov, D.W., Moewes, A., Finkelstein, L.D., Wie, L., and MacManus-Driscoll, J.L., J. Phys. Codens. Matter 20, (21), art.no. 215216, (2008).

[18] Li, L., Cheng, Y., Wang, W., Ren, S., Yang, Y., Luo, X., Liu, H., Solid State Communications 151, 21(2011) pp. 1583-1587.

- [19] Gao, D., Xu, Y., Zhang, Z., Gao, H., Xue, D., J. Appl. Phys. 105, 063903 (2009).
- [20] Mouet, T., Devers, T., Applied Surface Science 256, 4114-4120 (2010).
- [21] Xing, G.Z., Lu, Y.H., AIP ADVANCES 1, 022152 (2011).
- [22] Jeong, Y.E., Park, S., Current Applied. Physics. V14.1 (2014).
- [23] Frade, T., Melo Jorge, M.E., Gomes, A., Materials Letters 82 (2012) pp 13-15.
- [24] Elias, J., Tena-Zaera, R., Lévy-Clément, C., J. of Electroanal. Chem. 621, 2, (2008) pp 171-177.

## #00880 Influence du champ magnétique sur l'électrocristallisation de l'oxyde de cuivre(I) dopé Mn.

M. Benaissa, A.L. Daltin, J.P. Chopart. LISM - URCA - Reims (France).

L'objectif de cette étude porte sur la synthèse de Cu<sub>2</sub>O dopé Mn par magnéto-électrochimie (électrochimie réalisée sous champ magnétique imposé sur l'ensemble de la cellule électrochimique).

Les premiers semi-conducteurs à base de  $Cu_2O$  présentant des températures de Curie élevées ont été obtenus par co-dopage Al et Co [1], ainsi que par dopage au Mn sur des films synthétisés par électrodéposition [2] et par pulvérisation cathodique magnétron [3].

Les propriétés des semi-conducteurs dopés ou non dépendent fortement de la densité des défauts critiques (lacunes interstitielles). Les méthodes employées généralement (à haute température) ne permettent pas un contrôle suffisamment sévère pour obtenir de façon reproductible des matériaux aux propriétés spécifiques. L'électrodéposition qui se fait à température relativement basse (proche de la température ambiante) permettra une meilleure maîtrise des propriétés des composés, il a de plus été montré que le champ magnétique apporte des modifications de l'électrodéposition de Cu<sub>2</sub>O [4].

Les dépôts réalisés sur ITO pour une même quantité d'électricité (Q = 1C) à potentiel constant, montrent des morphologies et des tailles de grain différentes suivant la concentration en ion manganèse présent dans l'électrolyte et l'intensité du champ magnétique surimposé. De plus les courbes chronoampérométriques peuvent être considérablement modifiées avec ces mêmes paramètres montrant ainsi un effèt important de ces paramètres sur la cinétique d'électrocristallisation.

Références :

1 S.N. Kale et al., Appl. Phys. Lett. 82 (2003), pp. 2100-2102.

2 Liu Y L, Harrington S, Yates K A, Wei M, Blamire M G, MacManus-Driscoll J L and Liu Y C, Appl. Phys. Lett.87 (2005) 222108.

3 Pan L Q, Zhu H, Fan C F, Wang W G, Zhang Y and Xiao J Q, J. Appl. Phys. 97 (2005) 10D318.

4 A. L. Daltin, A. Addad, P. Baudart and J. P. Chopart, Morphology of magnetoelectrodeposited Cu2O microcrystals. CrysEngComm, 13 (10), (2011) 3373-3377.

#### #00946 Magnétoélectrodéposition de ZnO dopé Cu

M. Benaissa<sup>1</sup>, A.L. Daltin<sup>2</sup>, J.P. Chopart<sup>3</sup>. <sup>1</sup>benaissamanel@gmail.com - REIMS (France), <sup>2</sup>anne-lise.daltin@univ-reims.fr - REIMS (France), <sup>3</sup>jean-paul.chopart@univ-reims.fr - REIMS (France).

Les propriétés magnétiques, catalytiques et optiques de ZnO peuvent être modifiées par dopage en cuivre [1-3]. Ce travail présente la synthèse de nanostructures d'oxyde de zinc dopé Cu par magnétoélectrolyse (éléctrochimie réalisée en présence d'un champ magnétique surimposé sur la cellule d'électrolyse). Les résultats montrent que lorsqu'un champ magnétique est superposé à la cellule électrochimique durant le dépôt, les nanostructures s'organisent en faisceaux homocentriques, alors qu'elles sont réparties aléatoirement en l'absence d'un champ magnétique. Quand les ions de Cu (II) sont introduits dans l'électrolyte, le mécanisme de croissance change. Ce phénomène est généré par des effets de convection magnétohydrodynamique dûs au champ magnétique externe. Les études du mécanisme de croissance des cristaux sont présentés.

[1] S. Karamat, R.S. Rawat, T.L. Tan, P. lee, Exciting Dilute Magnetic Semiconductor: copperdoped ZnO, J Supercond Nov Magn (2013) 26: 187-195.

[2] P. jongnavakit, P. Amornpitoksuk, S. Suwanboon, N. Ndiege, Preparation and photocatalytic activity of Cu-doped ZnO thin films prepared by the sol-gel method, Applied Surface Science 258 (2012) 8192-8198.

[3] O, Lupan, T. Pauporté, B. Viana, P. Aschehoug, Electrodeposition of Cu-doped ZnO nanowire arrays and heterojunction formation with p-GaN for tunable light emitting diode applications, Electrochimica Acta 56 (2011) 10543-10549.

#### Cu-doped ZnO deposits obtained by magnetoelectrodeposition

## M. Benaissa, A.L. Daltin, M. Gilliot and J.P. Chopart

#### LISM. Université de Reims, Moulin de la Housse, B.P. 1039, 51687 Reims Cedex 02, France

Corresponding author: jp.chopart@univ-reims.fr

#### Abstract

In our study, ZnO electrodeposits with or without Cu-doping (up to 12  $\mu$ mol/L in the electrolytic bath) have been elaborated on ITO substrate by pulsed potentiostatic mode without or with magnetic field superimposition (up to 1T). The deposits have been analyzed by XRD, SEM and EDX. Magnetic field superimposition has modified the deposit morphology. A huge morphology change is obtained with the highest magnetic field intensity and Cu concentration.

Key words: Magneto-electrochemistry, Dilute Magnetic Semiconductors, Zinc oxide,

#### Introduction

Dilute Magnetic Semiconductors consist in an interesting class of materials combining semiconductive and magnetic properties. In this class, ZnO has attracted considerable interest due to its optical and electronic properties [1]. With the addition of transition elements such as copper, ferromagnetism behavior can be observed at room temperature [2]. Many studies have been reported on the electrodeposition of ZnO and doped ZnO due to the fact that electrochemical deposition is a cheap method which can be easily managed [3-7].

It has been proved that magnetic fields applied on an electrochemical cell during materials electrodeposition can modify the electrochemical processes and induce huge changes in morphology, texture and composition of deposits. These results are due to magnetic forces that are efficient during the electrolysis. With a constant and uniform magnetic field, the most important one is the Lorentz force that is responsible for MagnetoHydroDynamics (MHD) effects [8]. Depending on the magnetic field direction towards the electrical current lines, some micro MHD effects are created in the very vicinity of the deposit and are responsible for the changes in the growth process because of changing the electrolytic flow and the gradient concentrations.

We have undertaken some experiments on the electrodeposition of undoped and Cu-doped ZnO with magnetic field superimposition. If no magnetic field effect on the composition has been detected, the morphology of the deposit was depending on both the magnetic field and the copper concentration.

#### **Experimental conditions**

The electrolytic bath used to prepare the zinc oxide was composed of 0.2 M zinc chloride (ZnCl<sub>2</sub>), 0.1 M potassium chloride (KCl) and copper(II) chloride (CuCl<sub>2</sub>) with a concentration up to 12  $\mu$ M. The pH of the bath was adjusted to 6  $\pm$  0.3. The temperature was maintained constant at 80°C during the deposition process.



Fig.1. Experimental apparatus

A classical three-electrode apparatus (Fig.1) was used, the reference electrode was a Ag/AgCl electrode, the counter electrode was a platinum sheet and the zinc oxide deposit was obtained on an indium-tin-oxide (ITO) electrode. The electrochemical reaction is the reduction of  $H_2O$  that induces the deposition of ZnO by the successive reactions:

$$2 \operatorname{H}_{2}O + 2 \operatorname{e}^{-} \rightarrow \operatorname{H}_{2} + 2 \operatorname{OH}^{-} \qquad (eq.1)$$
  
$$Zn^{2+} + 2 \operatorname{OH}^{-} \rightarrow ZnO + \operatorname{H}_{2}O \qquad (eq.2)$$

We have obtained thin films of ZnO by electrodeposition in a pulsed potentiostatic mode which allows getting a uniform deposit. The pulsed potential was applied during 150 min with alternative steps (Fig.2). During the 2 min-steps at -1.05 V versus reference electrode, the deposition took place. The application of a higher potential (-0.5 V) during 1 minute was made to avoid zinc deposition that arrived when the -1.05 V as applied for a long time.

Due to the reaction (eq.1), hydrogen can be included in the deposit or be adsorbed at the surface and can react with the zinc oxide (eq. 3)

$$ZnO + H_2 \rightarrow Zn + H_2O$$
 (eq. 3)

When the potential is equal to -0.5 V, no water reduction takes place and the hydrogen can be desorbed or released of the surface and no zinc is obtained.



Fig.2.Pulse potentiostatic mode during the electrodeposition of ZnO

#### **Experimental results**

The electrochemical cell was put in the gap of an electromagnet which can impose a constant and uniform horizontal magnetic field with amplitude up to 1 T. The substrate surface was horizontal, upward and parallel to the magnetic field. In this configuration Lorentz force is active during the electrodeposition and MHD effects are expected.

The SEM analyses that have been undertaken have shown that the composition of the thin films was not depending on the superimposed magnetic field up to 1 tesla. The ratios of copper versus zinc in the thin films were respectively 1.4; 5.6 and 6.7 for a concentration of copper(II) ions in the electrolytic bath respectively equal to 3; 6 and 12  $\mu$ M.

Concerning the XRD diffractograms of the ZnO films which have been obtained the (002) peak was the most intense for all the deposits and once more no visible effect of the magnetic field intensity neither of the copper concentration in the electrolyte could be highlighted and no specific texture has been induced by magnetic field or copper doping. Examples of these XRD diffractograms are given below (Fig.3) for undoped ZnO deposits, it can be noticed that no peak of zinc exists



Fig.3. XRD diffractograms of ZnO deposit on ITO substrate. The ITO peaks have been normalized to the same value.

In contrast, SEM analyses have shown a hudge effect of the magnetic field on the growth process of the films for the most copper concentrated electrolyte. The plate-shaped crystallites that are formed with no magnetic field superimposition disappear when a 1T-magnetic field is applied on the electrolytic cell and the film has a smooth surface.



Fig.4. SEM images of ZnO deposited on ITO substrate. without Cu (a) and (b); with Cu 12  $\mu$ mol/L (c) and (d). Without magnetic field superimposition (a) and (c). With magnetic field (B = 1T) superimposition (b) and (d).



Fig.5. AFM images of Cu-doped ZnO ([Cu] = 12 μM/L in the electrolyte) electrodeposited (a) no magnetic field superimposition B = 0T.
(b) under B = 1T magnetic field parallel to the ITO substrate.

These images confirm the change of morphology of Cu-doped ZnO electrodeposit with the magnetic field from plateshaped crystallites to cabbage-shaped array. For the first one the plate-shaped crystallites are due to a preferential adsorption of chloride ions onto (0001) plane that slows down the growth of this plane and allows a better growth in the (1010) direction. This lead to the formation of plate shaped-ZnO as illustrated in SEM and AFM images.

Some investigations have to be undertaken to analyze the weak brightener effect of copper ion but the effect of the magnetic field can be analyzed as it has been done in previous works where the MHD action on hydrogen and brightener evolutions has explained the high smoothness of the surface [9,10].

#### Conclusion

Thin films of zinc oxide with or without copper doping have been electrodeposited with or without magnetic field superimposition. No difference on composition and texture of the electrodeposited materials has been noticed but MHD effect on hydrogen and copper ion adsorption can be assumed to explain the brightener effect and the modification of the deposit morphology.

#### Acknowledgment

Financial supports from Champagne-Ardenne Council and FEDER funding are gratefully acknowledged.

#### References

[1] D. Gao, Y. Xu, Z. Zhang, H. Gao, D. Xue (2009)., J. Appl. Phys. 105, 063903 1-4.

[2] Y. E. Jeong, S. Park (2014)., Current Applied. Physics. 14, 30-33.

[3] M. Skompska, K. Zarębska (2014), Electrochimica Acta 127, 467-488.

[4] O. Lupan, V.M. Guérin, I.M. Tiginyanu, V.V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich, T. Pauporté (2010), Journal of

Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 211, 65-73.

[5] K. Zarebska, M. Kwiatkowski, M. Gniadek, M. Skompska (2013), Electrochimica Acta, 255-262.

[6] O. Lupan, T. Pauporté, B. Viana, P. Aschehoug (2011), Electrochimica Acta 56, 10543-10549.

[7] T. Mouet, T. Devers, A. Telia, Z. Messai, V. Harel, K. Konstantinov, I. Kante, M.T. Ta (2010), Applied Surface Science, 256, 4114-4120.

[8] O. Aaboubi, J.P. Chopart, J. Douglade, A. Olivier, C. Gabrielli, B. Tribollet (1990), Journal of the Electrochemical Society, 137, 1796-1804.

[9] O. Devos, A. Olivier, J.P. Chopart, O. Aaboubi, G. Maurin (1998), Journal of the Electrochemical Society, 145, 401-405.

[10] O. Devos, O. Aaboubi, J.P. Chopart, E. Merienne, A. Olivier, J. Amblard (1998), Journal of the Electrochemical Society, 145, 4135-4139.

#### Co-doped Cu<sub>2</sub>O film electrodeposited under magnetic field

M. Benaissa <sup>a</sup>, A.L. Daltin<sup>b</sup> and J.P. Chopart<sup>c</sup>

LISM. Université de Reims Champagne Ardenne, B.P. 1039, 51687 Reims Cedex 02, France.

<sup>a</sup> manelbenaissa@etudiant.univ-reims.fr, <sup>b</sup> al.daltin@univ-reims.fr, <sup>c</sup>jp.chopart@univ-reims.fr.

This study presents a doped cuprous oxide thin film elaboration by magnetoelectrodeposition on ITO substrate obtained with several concentrations of cobalt ion in the electrolytic bath. These materials are used in spintronic applications due to magnetic properties [1]. The conditions of the electrochemical method which assures mastery of settings with good reproducibility have been modified in regards to previous study [2], to obtain continuous film which covers the whole ITO surface. The chronoamperometric curves I(t) that have been obtained for the same applied potential are strongly modified depending on magnetic field superimposition and cobalt ion concentration. The modification of the concentration of the doping agent Co and the magnetic field superimposition lead to large crystallographic changes [Fig. 1]. The electrodeposited cuprous oxide analyzed by XRD has a polycrystalline texture but the intensities of the (111) and (200) peaks and the ratio I (200) / I (111) vary with the cobalt ion concentration and the magnetic field superimposition, these results are discussed in regards to these both parameters.



**Fig.1**. XRD Cu<sub>2</sub>O deposited on ITO substrate with several additions of Co dopant with (-) or without (-) magnetic field superimposition.

#### References

- 1. I. S. Brandt, E. Lima, M. A. Tumelero. IEE Transactions on magnetic, Vol. 47. N°.10 (2011).
- 2. M. Benaissa, AL Daltin, JP Chopart. 9th Pamir International Conference 177, (2014).

## Doped oxide magnetoelectrodeposition

M. Benaissa<sup>1</sup>, A.L. Daltin<sup>1</sup>, M. Gilliot<sup>1</sup>, A Hadjadj<sup>1</sup>, and <u>J.P. Chopart</u><sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>LISM.URCA, B.P.1039, 51687ReimsCedex02, France \*Corresponding author: jp.chopart@univ-reims.fr

The electrodeposition of materials under magnetic field superimposition (*i.e.*Magnetoelectrodeposition) is a method that is efficient to change the gradient concentration and the flow of the electrolyte in the vicinity of the electrode by MHD (MagnetoHydroDynamics) effects. These effects caninduce some modifications of electrodeposition kinetics, materials growth process, composition, texture and morphology of the deposits and therefore physical and chemical properties of the electrodeposited materials [1].

Deposits of ZnO and  $Cu_2O$  undoped and doped with different metallic species have been obtained by electrodeposition without or with magnetic field superimposition. The substrate was ITO (Indium Tin oxide) horizontal plate, the magnetic field up to 1 tesla was horizontal, constant and uniform.

In the case of Cu-doped ZnO, the electrolytic bath used to prepare the deposit was composed of 0.2 M ZnCl<sub>2</sub>, 0.1 M KCl and CuCl<sub>2</sub> with a concentration up to 12  $\mu$ M. The pH was equal to 6 ± 0.3 and a double-wall cell was keeping the constant temperature at 80°C. The magnetic field has not induced modification of composition and texture but a huge brightening effect was obtained (Fig.1).



Fig.1.SEMimagesofZnOdepositedonITOsubstrate.
WithoutCu(a)and(b);withCu12µmol/L(c)and(d).
Withoutmagneticfieldsuperimposition(a)and(c).
Withmagneticfield(B = 1T)superimposition(b)and(d).

For the Cu<sub>2</sub>O oxide, two dopants have been used, for the first one, *i.e.* Mn, the preparation of electrolytic bath was elaborated by dissolving the Cu (II) sulfate solution (0.4 M Cu (II)), and 3 M lactic acid added in deionized water, then addition of Mn (II) concentration was made. Finally the bath pH was adjusted to 9-10 by addition of NaOH pellets. The solution was stirred 24 hours, and after the bath pH was adjusted to its final value 10 with further addition of NaOH. The bath temperature was maintained at 70°C. In this case some effects have been noticed on the morphology of crystallites (Fig.2), on the transient current-time curves obtained during the germination of the deposits and kinetics of the growth process [2].



Fig.2. SEM images of Cu<sub>2</sub>O thin films deposited on ITO Without (1) and with  $10^{-2}$ M Mn(II) ion in the electrolyte (2). Without magnetic field (a) and with 1T magnetic field (b).

When cobalt has been used as doping agent no visible effect was detectable on the deposit but by ellipsometry measurements it can be highlighted that the optical properties were depending of the concentration of the cobalt but also of the magnetic field applied during the electrodeposition (Fig.3).



Fig. 3. Refraction index (n) and extinction coefficient (k) of Cu<sub>2</sub>O obtained without Co and with Co doping without and with 1T magnetic field.

For all the oxides undoped and doped that we have obtained, the magnetic field applied during the deposition could induce some modifications which were depending on nature and concentration of the doping agent.

 L.M.A. Monzon, J.M.D. Coey, Electrochemistry Communications 42 (2014) 38.
 A.L. Daltin, M. Benaissa, J.P. Chopart, 9th International PAMIR Conference, 16-20/06/2014 Riga, Latvia



## DOPED OXIDE PROPERTIES MONITORED BY MAGNETOELECTRODEPOSITION

M. BENAISSA<sup>1</sup>, A.L. DALTIN<sup>1\*</sup>, M. GILLIOT<sup>1</sup>, A. HADJADJ<sup>1</sup>, J.P. CHOPART<sup>1</sup>, J. KOVÁČ<sup>2</sup>, I. ŠKORVÁNEK<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Engineering and Materials Science (LISM - EA 4695), URCA, B.P. 1039, 51687 Reims Cedex 2, France.

<sup>2</sup>Laboratory of Nanomaterials and Applied Magnetism, Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 47, 040 01 Košice, Slovakia.

\*Corresponding author: al.daltin@univ-reims.fr

**Abstract**: Thin film preparation of undoped and doped oxides (Cu<sub>2</sub>O and ZnO) was performed by magneto-electrodeposition on indium-tin-oxide (ITO) substrates. The horizontal applied magnetic field was uniform, constant and parallel to the substrate surface. The film composition as well as their structural, optical and magnetic properties were analyzed. While the composition and the texture of the films are not significantly affected by the magnetic field, the surface morphology is largely modified. The superimposed magnetic field during the electrodeposition process is responsible for modifications of the magnetic properties of both undoped and doped oxides. Thereby a diamagnetic ZnO oxide obtained without magnetic field can become ferromagnetic when electrodeposited in the presence of a superimposed magnetic field.

*Key words*: Cuprous oxide, Dilute Magnetic Semiconductors, Magnetic property, Magneto-electrochemistry, Zinc Oxide

1. Introduction Due to their very numerous physical and chemical properties that can be easily managed, the undoped and doped oxides of zinc and copper have been extensively studied. Their properties are depending on the composition, texture and morphology of the oxides and therefore on the mode of synthesis that is used for their preparation [1-4]. Magnetic fields electrodeposition has shown effects on mass transport [5] or on metals and alloys deposits properties [6-7] and also on oxide one [6-7].

In this work, electrodeposition of undoped and doped ZnO and  $Cu_2O$  was performed without or with magnetic field superimposition and some effects on composition, morphology, texture and magnetic or optical and semi-conducting properties are described.

**2. Experimental** To superimpose magnetic field during deposition, the electrochemical cell was put into the gap of a Drusch EAM 20G electromagnet (fig. 1a). The substrate was an Indium Tin oxide (ITO) covered glass horizontally exposed to a horizontal, constant and uniform magnetic field up to 1 tesla. The counter electrode (CE) was a Platinium wire and the reference electrode an Ag/AgCl one. ZnO or Cu-doped ZnO were deposited from an electrolytic bath containing  $10.10^{-3}$  M of ZnCl<sub>2</sub> and CuCl<sub>2</sub> with a concentration of 0, 3, 6 or



Figure 1: (a) Schematic electrochemical apparatus under horizontal constant magnetic field (B magnetic field direction, G gravitational direction, J electrolytic current density direction, REF Ag/AgCl reference electrode, ⊠ pole tips of an electromagnet), (b) Applied pulse potential vs time for ZnO and doped ZnO films electrodeposition.

12  $\mu$ M. The pH was equal to 6 ± 0.3 and a double-wall cell was keeping the constant temperature at 80±1°C. To obtain more homogeneous films and avoid Zn deposit, ZnO and doped ZnO deposits were obtain by pulsed potentiostatic electrodeposition as indicated in Fig. 1b for a total time of 9000 s.

In the case of Cu<sub>2</sub>O oxide, two dopants were used. For Mn or Co doping, the preparation of electrolytic bath was elaborated by dissolving the Cu (II) sulfate solution (0.4 M Cu (II)), and 3 M lactic acid added in deionized water, then addition of 5, 10 and 16 mM of MnSO<sub>4</sub> or 8, 16 and 24 mM of CoSO<sub>4</sub> were made. Finally the bath pH was adjusted to 9-10 by addition of NaOH pellets. The solution was stirred 24 hours, and after the bath pH was adjusted to its final value 10.1±0.3 with further addition of NaOH. The bath temperature was maintained at  $70\pm1^{\circ}$ C. Deposits were realized at -0.4 V<sub>/AgAgCl</sub> for a total of -1C charge quantity.

Phases and textures of the as-prepared films were determined by X-ray diffraction (XRD) using a BRUKER D8 ADVANCE X-ray diffractometer coupled with a copper anticathode ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5056$  Å). The surface morphology of the films were studied by scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM 6460LA and by atomic force microscopy (AFM) Digital Instruments nanoscope III in tapping mode. Their chemical compositions were determined by an EDS JEOL 1300 Microprobe coupled with the SEM. The magnetization versus magnetic field (M–H) curves were recorded using MPMS Quantum Design XL-5 system based on superconducting quantum interference device (SQUID). These curves and magnetization versus temperature (M-T) curves under an applied field of 10 kOe were presented after subtracting the substrate background signal. The thickness and the optical properties were determined by spectroscopic ellipsometry (SE) (Jobin-Yvon Uvisel automatic phase modulated instrument) within 1.5–5 eV spectral range at an incident angle of 70°.

**3. Results and discussion** The magnetic field did not induce modification on the Cu-doped ZnO film composition but a huge brightening effect was obtained (fig. 2.a-d). Without magnetic field, 2D hexagonal plates perpendicularly oriented versus the substrate are shown by AFM (fig. 3a). This growth type is due to the preferential adsorption of Cl<sup>-</sup> on  $\{0002\}$  planes, leading to preferential growth on  $\{10\overline{10}\}$  planes. With magnetic field the morphology is tuned in "cauliflower" structures on smaller hexagonal planes preferentially



Figure 2: SEM micrographs of undoped ZnO under 0 T (a), under 1 T (b) and of doped ZnO with 12 μmol/L of copper(II) ion in the electrolyte under 0 T (c) and 1 T (d); M–H hysteresis curves at 5 K for ZnO on ITO: (e) undoped; (f), and (g) doped with respectively 3 and 12 μmol/L of copper(II) ion in the electrolyte under the surimposition of 0, 0.5 or 1 T magnetic field amplitude.



**Figure 3:** AFM images of Cu-doped ZnO ( $12 \mu$ M Cu<sup>2+</sup> in the electrolyte) under 0 T (a) 0,5 T (b) and 1 T (d-f) magnetic field amplitude.

parallelly oriented to the substrate (fig. 3c). In the presence of a superimposed magnetic field and for Cu-doped ZnO, the morphology drastically changes. The presence of copper ions acts as inhibiting species, and the increase of the diffusion flux of these inhibiting species toward the cathode could be promoted by the MHD forces generated by the magnetic field. In that case, smoother surface is obtained (fig. 2d). Also the magnetic properties were dramatically modified. The diamagnetic ZnO obtained without magnetic field superimposition can be modified in ferromagnetic compound when a magnetic field is applied on the electrochemical cell during the electrodeposition (fig. 2.e) and this magnetic property is depending on the magnetic field intensity and the amount of copper in the deposit (fig. 2.f-g). In this case some



**Figure 4:** Optical properties of Co-doped Cu<sub>2</sub>O films prepared under 0 and 1 T magnetic field amplitude. (a) the absorption coefficient  $\alpha$  of the film versus wavelength  $\lambda$  without magnetic field. (b) the absorption coefficient  $\alpha$  versus the wavelength  $\lambda$  of the photon in the presence of a magnetic field of 1 T. (c) Tauc plot  $(\alpha E)^{1/2}$  versus the photon energy *E* for the determination of the optical bandgap energy  $E_g$  in the case of  $[CoSO_4] = 16 \text{ mmol.L}^{-1}$ . Evolution of of the optical bandgap  $E_g$  with the Codoping.

effects have been observed on the transient current-time curves obtained during the germination of the deposits and kinetics of the growth process is modified.

When cobalt was used as doping agent of cuprous oxide, no visible effect was detectable on the deposit morphology. XRD measurements show that Cu<sub>2</sub>O (111) peak increases with the different Co additions when films are obtained under 1T magnetic field amplitude, whereas Cu<sub>2</sub>O (200) decreases. By ellipsometry measurements, it has been shown that the optical properties depend on the cobalt content, but also the magnetic field applied during the electrodeposition. The copper oxide doped with cobalt has semiconducting properties such as characteristic optical bandgap energy  $E_g$  which are dependent on both the imposed magnetic field and the amount of dopant introduced into the electrolytic solution synthesis (fig. 4). For the non-doped oxide,  $E_g$  decreases with the magnetic field surperimposition during electrodeposition, and without magnetic field, it decreases with the doping but if the oxide is synthesized under a 1 T magnetic field amplitude, the presence of cobalt ion leads to an increase of this magnitude  $E_g$ .

When  $Cu_2O$  was doped with manganese, characterization by ellipsometry shows a decrease in the value of the refractive index with the incorporation of Mn, this in the absence of superimposed magnetic field. In the presence of a 1T field, the refractive index is rather strengthened except for the concentration of 10 mM for which the index decreases relative to the undoped material.

4. **Conclusions** Our results illustrate the challenge of tuning morphology, texture or physical properties by applying magnetic field during electrodeposition of oxide and doped-oxide. Composition, texture, morphology and physical properties are depending on the nature and the doping agent content in the deposit, amplitude of the superimposed magnetic field, time deposition in a complex mode which needs to be deeply analysed.

**Acknowledgments** The authors thank the European Regional Development Fund (ERDF) and the Regional Council of Champagne Ardenne (France) for their financial support under the Emergence Programme "EMEMI" 2012–2015.

## REFERENCES

- [1] Ü. ÖZGÜR, I. ALIVOV, C. LIU, A. TEKE, M. A. RESHCHIKOV, S. DOĞAN, V. AVRUTIN, S.-J. CHO, AND H. MORKOÇ. A comprehensive review of ZnO materials and devices. J. Appl. Phys. 98 (2005) 041301, 1-103.
- [2] F. PAN, C. SONG, X.J. LIU, Y.C. YANG, F. ZENG. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. *Materials Science and Engineering R* 62 (2008), 1-35.
- [3] B. K. MEYER, A. POLITY, D. REPPIN, M. BECKER, P. HERING, P. J. KLAR, TH. SANDER, C. REINDL, J. BENZ, M. EICKHOFF, C. HEILIGER, M. HEINEMANN, J. BLÄSING, A. KROST, S. SHOKOVETS, C. MÜLLER, AND C. RONNING, Binary copper oxide semiconductors: From materials towards devices. *Phys. Status Solidi B* 249, 8(2012) 1487–1509.
- [4] I.S. BRANDT, C.A. MARTINS, V.C. ZOLDAN, A.D.C. VIEGAS, J.H. DIAS DA SILVA, A.A. PASAN. Structural and optical properties of Cu<sub>2</sub>O crystalline electrodeposited films. *Thin Solid Films* 562 (2014) 144–151.
- [5] O. AABOUBI, J. P. CHOPART, J. DOUGLADE, A. OLIVIER, C. GABRIELLI, B. TRIBOLLET, Magnetic field effects on mass transport, *J.Electrochem.Soc.* 137, 6 (1990) 1796-1804.
- [6] T. Z. FAHIDY, Characteristics of surfaces produced via magnetoelectrolytic deposition, *Progress in Surface Science*, 68, 4-6, (2001) 155-188.
- [7] A. ALEMANY, J.P. CHOPART, An Outline of Magnetoelectrochemistry, *In Fluid Mechanics and its Application*; S. MOLOKOV, R. MOREAU, H.K. MOFFATT, Eds.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2007; Vol. 80, pp391-407.
- [8] J. D. LEE, H. S. KIM, S. Y. JEONG, K. H. KIM, J. J. LEE, B. Y. AHN, S. I. KIM. Magnetic field effects on the surface morphology of Mn-oxide films grown on ITO glass by using pulsed electrodeposition. *J. the Korean Phys. Soc.* 51, 3 (2007) 1109-1112.
- [9] M. MORISUE M. NAMBU, H. OSAKI, Y. FUKUNAKA. ZnO thin films electrodeposited in propylene carbonate under a magnetic field. *J. of Solid State Electrochem*. 11 (2007) 719-726.
- [10] A.L. DALTIN, F. BOHR, J. P. CHOPART. Kinetics of Cu2O electrocrystallization under magnetic fields. *Electrochim. Acta* 54, 24 (2009) 5813-5817.
- [11] I. MOGI, K. WATANABE. Chiral electrode behavior of magneto-electrodeposited Cu-Cu<sub>2</sub>O films *Journal of Physics: Conference Series* 156 (2009) 012027.
- [12] A.L. DALTIN, J.P. CHOPART. Microcrystals Electrodeposited in a High Magnetic Field. *Crystal Growth and Design* 10, 5 (2010) 2267-2271.
- [13] A.L. DALTIN, A. ADDAD, P. BAUDART, J.P. CHOPART. Morphology of magnetoelectrodeposited Cu2O microcrystals. *CrystEngComm* 13, 10 (2011) 3373-3377.
#### Semiconductor electrodeposition under magnetic field

<u>Anne-Lise Daltin</u><sup>1</sup>, Manel Benaissa<sup>1</sup>, Mickael Gilliot<sup>1</sup>, Aomar Hadjadj<sup>1</sup>, Jean-Paul Chopart<sup>1</sup>, Jozef Kováč<sup>2</sup>, Ivan Škorvánek<sup>2</sup>

<sup>1</sup>LISM, URCA, B.P. 1039, 51687 Reims Cedex 2, France Email:al.daltin@univ-reims.fr

<sup>2</sup>Laboratory of Nanomaterials and Applied Magnetism, Institute of Experimental Physics, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 47, 040 01 Košice, Slovakia

Si was the first semiconductor prepared by electrodeposition from a NaAlCl<sub>4</sub>-Si molten salt solution in 1854. [1] Since the electrodeposition of CdTe binary compound in 1978 [2], a large variety of semiconducting inorganic materials such as chalcogenides or oxides have been elaborated by electrochemical synthesis which is now a usual low cost method to obtain these materials.

Electrodeposition under magnetic field or magnetoelectrodeposition has increased significantly since 1998 mainly to develop metal or metallic alloy due to the possibility of improving the deposit quality and the deposit rate. Magnetic field applied onto an electrochemical cell generates forces that depend on the orientation of magnetic field versus the working electrode surface. These forces could generate modifications of the deposit due to magnetically induced convective effect "magnetohydrodynamic (MHD) effect" and also microscopic minute vortexes "micro-MHD flow". The main effect is the intensification of the mass transfert generated by the convection induced by the Lorentz force. The first paper on electrodeposition of semiconductor realized with a magnetic superimposed onto the electrochemical cell dates from 2007 and refers to Mn-oxide. [3] In this case a low magnetic field amplitude less than 0,5 T was used to control the mass transport near the substrate during pulsed-electrodeposition and has transformed crystallographic structure. The magnetic field can act at the very beginning of the deposition as it has been shown for cuprous oxide [4], and could modify growth process [5] and morphology, acting for example on the branching growth without modifying the crystal habit. [6]

Results concerning magnetoelectrodeposition of undoped and doped cuprous and zinc oxide and their properties are presented in this study. These materials were chosen for their potential applications in electronic devices. All deposits were obtained by the cathodic base electrogeneration approach under different magnetic field amplitude. For both oxides interesting effects on morphology (example in Fig.1), crystallography and magnetic or optical properties have been shown.



Fig1. SEM images of Cu-doped ZnO electrodeposited under a surimposed magnetic field parallely to the ITO substrate.

- 1. H.S.C. Deville, Ann. Chim. Phys. 43, 31 (1854).
- 2. M. P. R. Panicker, M. Knaster, F. A. Kroger, J. Electrochem. Soc., 125, 4, 566 (1978).
- 3. J. D. Lee, H. S. Kim, S. Y. Jeong, K. H. Kim, J. J. Lee, B. Y. Ahn, S. I. Kim, K.-W. Park and Y. W. Shin, j. kor. phys. soc, **51**, 3, 1109 (2007).
- 4. A. L. Daltin, F. Bohr, J. P. Chopart, Electrochimica Acta, 54, 5813 (2009).
- 5. A. L. Daltin, J. P. Chopart. Crystal Growth & Design, 10, 2267 (2010).
- 6. A. L. Daltin, A. Addad, P. Baudart, J.P. Chopart, CrystEngComm, 13, 3373 (2011).

The authors thank the European Regional Development Fund (ERDF) and the Regional Council of Champagne Ardenne (France) for their financial support under the Emergence Program "EMEMI" 2012–2015.

Presentation Method (Poster/ Invited Oral 15/20/25/30minutes): Invited Oral

#### Magneto- induced effect on Mn-doped Cu<sub>2</sub>O electrocrystallization.

Manel Benaissa\*, Anne-Lise Daltin, Jean-Paul Chopart.

LISM, EA4695, URCA, B. P 1039, 51687 Reims Cedex 2, France.

#### ABSTRACT

In the context of microelectronic studies, the ferromagnetic behavior at room temperature for Dilute Magnetic Semiconductors (DMSs) is a very important goal. These materials combine semiconductor and magnetic properties, and their syntheses are widely studied. Up to now, the origin of the high Curie temperature ( $T_C$ ) in Cu<sub>2</sub>O base (DMS) is not well understood, and only few cases of ferromagnetism at room temperature have been observed. Doping copper oxide by the addition of transition metals as Mn has induced other effects on morphology, crystalline structure films and kinetic behavior.

In this paper the elaboration of Mn doped  $Cu_2O$  by magneto-electrodeposition has been studied. Copper oxide is one of the oxides which can be prepared by electrodeposition, a very attractive technique for materials synthesis. Therefore the electrodeposition of copper oxide (with or without dopant) is reported under 1T magnetic field superimposition. The comparison has been made with electrodeposition realized without magnetic field.

Transient current curves can be drastically modified with Mn ion concentration in the electrolyte, and with magnetic field superimposition. In addition grain size and crystallite morphology are changed depending on the electrodeposition conditions.

All results led to the conclusion that manganese doping at 1% in Mn (II), or superposition of a homogeneous magnetic field up to 1 T and parallel to the ITO electrode surface, had some effects on electrodeposition kinetics and morphology of deposited copper oxide.

#### 1. Introduction

Extensive studies of Dilute Magnetic Semiconductors (DMSs) started in 1970s. Semiconductor materials, coupling both semiconductor and magnetic properties, have processed traditional electronic [1]. Spintronic technology based on the study of spin allows various applications. These materials can be doped with transition metals when dopant element ions come to substitute metallic ions of oxides. Magnetic properties depend of several factors as dopant quantity [2], anionic and cationic vacancies presence [3]. Change in concentration of dopant element affect Curie temperature and ferromagnetic properties [4-5].Cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) is one of the most studied Dilute Magnetic Semiconductor (DMS), for its optical and semi-conductor properties, with a band gap between 1.9 and 2.2 eV, and a high absorption coefficient in the visible region [6-7]. It is studied for its magnetic properties as its high Curie temperature  $(T_c)$  and ferromagnetic properties, due to the doping with (3d) transition elements [8]. Copper oxide is a non-magnetic material but doped  $Cu_2O$  can present interesting behavior from the point of view of magnetic properties and thereby it is very used as host material in (DMSs) applications [9]. Manganese ion Mn (II) has been used for substitution [10]. The ferromagnetic property is perplexed, and could not be observed in all system. Only few cases where ferromagnetism behavior was observed [11] seem to be correlated to the position of the doping transition- metals and the vacancies [12]. However in the Co doped  $Cu_2O$  system, magnetic behavior was detected [13]. The origin of ferromagnetism in the case of Cobalt (Co) element lies in the occupation of unoccupied levels [14]. For copper oxide materials, compounds were obtained with (Co at 5% or Al at 0.5%) [15] and low concentration of manganese (Mn at 3%) [16].

The magnetic properties depend strongly on preparation conditions. Many techniques have been explored to elaborate cuprous oxide, such as magnetron sputtering, sol-gel, or pulsed-laser [17-19]. Cathodic electrodeposition has been studied in the past until now for the synthesis of numerous oxides [20-23]. The main interest of the electrochemical synthesis of oxides is that method is a fast and low temperature one-step process and a low-cost production technique with a possible control of all electrodeposition parameters.

Moreover the superimposition of a homogenous magnetic field during electrodeposition of cuprous oxide films on ITO, positioned parallely to the electrode surface configuration is at the origin of the Lorentz force Eq. (1) in which J is the current density and B the magnetic induction [24-25]. This force is responsible for convective process called

magnetohydrodynamics (MHD) which takes place at the electrode-electrolyte interface and leads to modification of electrodeposition process. Many reports have shown that the effects of a magnetic field are far to be negligible, magnetic field can be responsible for modification of nucleation [26] growth nuclei, morphology, texture and composition [27-33] of different nature of deposits [34-35]. Due to non-plane electrode, some microscopic minute vortexes, called micro-MHD flow could undergo [36-38].

The present work is focused on synthesis of Mn doped Cu<sub>2</sub>O by magneto-electrodeposition, and this study analyses the effects of doping and magnetic field superimposition.

#### 2. Experimental section

The electrolytic bath has been elaborated by dissolving Cu (II) sulfate (CuSO<sub>4</sub>, 5H<sub>2</sub>O 0.4 mol/L) and lactic acid (3 mol/L) in deionized water, for electrodeposition of doped Cu<sub>2</sub>O, addition of Mn (II) sulfate (MnSO<sub>4</sub> 0.01 mol. L<sup>-1</sup>) was made. Finally the bath pH was adjusted (9- 10) by addition of NaOH pellets. The solution was stirred during 24 hours and finally the bath pH was adjusted with further addition of NaOH to obtain a final value equal to 10. By use of a double- wall cell, during the electrodeposition processes, the temperature of the bath was maintained at 60°C for crystallite (sample A) deposition, or 70°C for continuous film (samples B). All the experimental conditions are given in Table. 1.

We have used a classical three-electrode system. The working electrode (WE) was an Indium Tin Oxide (ITO) covered glass with an active surface about 1 cm<sup>2</sup>. It was cleaned with ethanol and then rinsed with deionized water. The counter electrode was a platinum foil, and the reference electrode (ref) was an Ag/AgCl electrode in a 3 mol.  $L^{-1}$  KCl electrolyte.

A constant potential E = -200 mV or -400 mV/ref was imposed during the deposition time necessary for a total charge quantity equal to 1 C. A potentiostat-galvanostat (PGZ 300 Radiometer Analytical) has been used to obtained chrono-amperometric curves during the deposition. A magnetic field can be applied over the whole electrochemical cell up to 1T by means of an electromagnet (Drusch EAM 20G). The horizontal steady magnetic field is homogeneous. The up-ward faced working electrode was positioned horizontally and therefore the magnetic field was perpendicular to the current lines during the deposition process. All parameter conditions are reported in Table. 1.

The crystal structures of the samples have been characterized by X- ray diffraction (XRD) using a BRUKER D8 ADVANCE X-ray diffractometer coupled with a copper anticathode ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1.5056$  Å). The surface morphologies have been determinated by use of a scanning electron microscope (SEM) JEOL JSM 6460LA equipped with an EDS JEL 1300 Microprobe for chemical composition determination.

#### 3. Results and Discussions

The electrodeposition of Cu<sub>2</sub>O by reduction of copper (II) ion on ITO occurs in two steps:

$$Cu^{2+} + 1e^{-} \rightarrow Cu^{+}$$
 (eq. 1)

$$2Cu^{+} + 2OH^{-} \rightarrow Cu_2O + H_2O \qquad (eq. 2)$$

and it can be possible to obtain copper (I) oxide in the potential range - 0.2 to - 0.4 V/ ref where only ITO and Cu<sub>2</sub>O peaks can be detected on the XRD pattern without any copper peak by Fig. 1. For more cathodic potential X-Ray Diffraction measurements have proved the presence of copper metal and copper (I) oxide in the deposit. In the appropriated potential domain between - 0.2 and - 0.4 V/ ref the kinetics is controlled by a tafelian regime Fig. 2 and for a bath temperature equal to 70 °C, the current-potential relationship obtained during the deposition process of Cu<sub>2</sub>O is:

$$Ln (I) = -3.08 - 11.1 E$$
 (eq. 3)

With a regression coefficient  $R^2 = 0.982$ 

Where I is the current in (mA) and E the applied potential in V/ ref. This relationship is a piece of evidence that in this case, the deposition rate of  $Cu_2O$  on  $Cu_2O$  is controlled by the reduction of copper (II) ion even if the hydroxide ions are under diffusion regime.

The current-potential relationship is given by:

$$i = nfAk^0C_0 \cdot e^{-\alpha n\frac{F}{RT}(E-E^0)} \qquad (eq. 4)$$

Where A is the area surface (A = 2 cm<sup>2</sup>), n the number of electron involved in the reaction (n = 1), F the Faraday number (F = 96500 C.mol<sup>-1</sup>), C the copper (II) ion concentration (C = 0.4 mol.L<sup>-1</sup>), R the ideal gas constant (R = 8.314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>), T the temperature (T = 343 K), E<sup> $\circ$ </sup>

the standard potential of the redox system  $Cu^{2+}/Cu^+$  (E° = -0.047 V/ ref),  $\alpha$  the transfer coefficient and k° the rate constant.

The equation Eq. (3) leads to a cathodic transfer coefficient for the copper (II) ion reduction equal to 0.33 and a rate constant  $k^{\circ} = 1.0 \ 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$ .

#### 3.1 Effect of manganese addition.

SEM photographs of Cu<sub>2</sub>O deposits are reported in Fig. 3 for two applied potentials (- 200 and - 400 mV/ ref) with or without Mn (II) ion presence in the electrolyte and the same electrical charge for all the experiments (1 C). The highest cathodic overpotential (- 400 mV/ ref) leads to a thin film with small crystallites compared to the octahedral shaped nuclei which are obtained for - 200 mV/ ref Fig. 3. This is due to a nucleation process on the ITO substrate which is favored by a more cathodic applied potential. The manganese concentrations (at %) in the deposits have been determined by energy dispersive spectroscopy and both values are similar for both experimental conditions. The effect of manganese doping on morphology can be seen on Fig. 3. For the lowest overpotential (**3a** and **3b**) it is obvious that the manganese favors a secondary nucleation process on large Cu<sub>2</sub>O crystallites compared to the progressive nucleation process on ITO substrate that can be highlighted without manganese. For higher cathodic potential, the deposit obtained without manganese doping has a smoother surface with smaller grains; this fact can be explained by a similar effect of the manganese ion leading to a growth process favored on preexisting Cu<sub>2</sub>O crystallites.

The crystal structure and the orientation of the films have been investigated by using X-Ray Diffraction (Bruker D8 Advance X-ray Diffractometer) and results of Cu<sub>2</sub>O deposits are illustrated in Fig. 5. No manganese containing compound peak can be detected. The intensities of (111) peaks are more intense and stronger than those of other peaks which is in agreement with the octahedral structure shown previously in Fig. 3. A peak shift can be observed between un-doped and doped oxide by Fig. 5, but calculation of the lattice parameters does not show effective modification of these parameters Table. 2, just as the determination of texturing rate Tc indicated by the Harris formula Eq. (5), where I (hkl) and I<sub>0</sub> (hkl) are measured intensities and relative intensity given in ICDD file of the corresponding plane respectively, n is the number of diffraction peaks. However the Harris texture index is a semiquantitative method, used for comparing of the preferred orientation of samples. The

calculated results are listed in Table. 3, which does not show significant effect of manganese doping.

$$Tc (hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{1/n \sum_{n=1}^{n} \frac{I(hkl)}{I_0(khl)}}$$
(eq. 5)

.....

During the electrodeposition of  $Cu_2O$  on ITO, the chronoamperometric curves Fig. 4 exhibit a classical shape of a nucleation-growth process. If the overall shapes of the transient curves are not modified by manganese addition, it is clear that the kinetics of the reaction is changed by manganese ions in the electrolyte, the current is lower at the beginning of the electrodeposition process but steady state current which is reached at the end of the nucleation is higher. This fact can be explained by an inhibition effect of manganese on the nucleation process on ITO and a "catalytic" process on crystallite growth on Mn-doped copper oxide which is in a good agreement with the SEM photographs in Fig. 3.

Furthermore an analysis of the first moments of the nucleation-growth process under - 200 mV/ ref overpotential by determination of the value of  $\mathbf{n} = \partial \mathbf{ln} (\mathbf{I})/\partial \mathbf{ln} (\mathbf{t})$ , where I is the current and t the deposition time, leads to exhibit a weak increase of this value induced by manganese addition; from 1.6 without manganese, this value is equal to 1.9 when manganese is added. Due to the fact that the electrogermination process is controlled by a mixed regime (charge transfer for copper (II) ion reduction and diffusion for hydroxide ion), the n value does not obey the Scharifker and Hills' model [37] but this increase can be explained by an increase of the gradual nature of the 3D growth type of the copper oxide has it can be exhibited by SEM photographs. This is in accordance with the inhibition of the nucleation on ITO induced by manganese.

#### 3.2 Effect of magnetic field

Once more, the XRD patterns of the thin films deposited on the ITO substrates with two manganese ion concentration under magnetic field reveal that all the deposited thin films were polycrystalline cuprite (ICDD 05-667) without apparition of copper metal or CuO peaks. On XRD diagrams of the octahedral crystals, no noticeable modification can be observed due to the magnetic field.

When the electrodeposition of copper (I) oxide is managed under 1 T magnetic field superimposition, the chronoamperometric curves exhibit the same overall shape than without magnetic field superimposition.

No magnetohydramics (MHD) effect can be detected on the steady current values which are not depending on the magnetic field when the film growth is over. That means that no macroconvective effect is efficient during the electrodeposition process, this result is coherent with the fact that current obeys a Tafel relationship Eq. (3). An analysis of the first moments similar to what has been done for the experiments without magnetic field, leads to n values which are lower than without magnetic field, when no manganese is added, the n value decrease from 1.6 to 1.2 and when manganese is added this value decreases from 1.9 to 1.5. Such results are similar to those that have been reported in [38] and can be explained by  $\mu$ MHD effect during the very first moments of the nuclei electrocrystallization when the diffusion process can be more efficient.

#### 1. Conclusion

The synthesis of copper oxide and doped copper oxide is possible by electrodeposition. Superimposition of magnetic field and incorporation of Mn dopant have a different effect depending of applied potential. There is no effect of B or Mn doping on lattice parameters and texture. Manganese addition in the oxide and magnetic field superimposition during the nucleation process modify the kinetics of the electrochemical process in opposite way. Manganese addition inhibits the nucleation process of the oxide onto ITO substrate and favors the re-nuleation on the copper oxide crystallites when  $\mu$ MHD enhances the rate of the nucleus growth during the very first moments of the nucleation process.

#### Acknowledgements

Authors thank the Champagne- Ardennes council for financial support.

#### References

[1] Dielt. T Volume 5: spintronics and magnetoelectronics. (2007) John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-02217-7.

[2] Ahmed, A and Gajbhiye, N. S. (2010). Room temperature ferromagnetism in Mn, Ni and Co ions doped Cu<sub>2</sub>O nanorods. Journal of Solid StateChemistry, 183(12): 3100–3104.

[3] Li, L., Cheng, Y., Wang, W., Ren, S., Yang, Y., Luo, X., and Liu, H. (2011). Effects of copper and oxygen vacancies on the ferromagnetism of Mn- and Co- doped Cu<sub>2</sub>O. Solid State Communications, 151(21): 1583–1587.

[4] Iuri S. Brandt, Enio Lima, Jr., Milton A. Tumelero, José J. S. Acuna, Alexandre D. C. Viegas, Roberto D. Zysler, and André A. Pasa. IEEE Transactions on magnetics, 10 October 2011, Vol. 47, No. 10.

[5] Sieberer M, Redinger J and Mohn P. 2007 Phys.3 Rev. B 75 035 203.

[6] Colleen M, Mc Shane and K Young, Shin choi, Jacs articles, 02 04 2009.

[7] G S Chang, E Z Kurmaev, D W Boukhvalov, A Moewes, L D Finkelstein, M Wei and J L MacManus-Driscoll, Defect-induced ferromagnetism in Mn-doped Cu<sub>2</sub>O. J. Phys. Codens. Matter 20, (21), art.no. 215216, (2008).

[8] Dietl T, Ohno H, Matsukura M, Cibert J and Ferrand D 2000, Science 287-1019.

[9] Chang, G., Kurmaev, E., Boukhvalov, D., Moewes, A., Finkelstein, L.,Wei, M., and MacManus-Driscoll, J. (2008). Defect-induced- ferromagnetism in mn-doped Cu2O. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(21):215216.

[10] Jonker, B., Krebs, J., Qadri, S., and Prinz, G. (1987). Molecular beam epitaxial growth and characterization of the dilute magnetic semiconductor ( $Zn_{1-x}$  Fe  $_x$  Se), Applied physics letters, 50(13): 848–850.

[11] Yaping Zhang, Liqing Pan, Hao Zhu, Hongmei Qiu, Jinghua Yin, Yang Li, Fan Zhao, Xuedan Zhao, John Q. Xiao, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 320, (2008), 3303- 3006.

[12] Luyan Li, Yahui Cheng, Weihua Wang, Shiwei Reb, Yitong Yang, Xiaoguang Luo, Hui Liu, Solid State Communications 151 (2011), 1583-1587.

[13] Sieberer M, Redinger J and Mohn P. 2007 Phys.3 Rev. B 75 035 203.

[14] Raebiger, H., Lany, S., and Zunger, A. Impurity clustering and ferromagnetic interactions that are not carrier induced in dilute magnetic semiconductors: The case of Co doped Cu<sub>2</sub>O), journal=Physical review letters, volume=99, number=16, pages=167203, year (2007), publisher APS.

[15] S. N. Kale, S. B. Ogale, S. R. Shinde, Applied physics letters.

[16] Y. L. Liu, S. Harrington, K. A. Yates, M. Wei, M. G. Blamire, J. L. MacManus-Driscoll and Y. C. Liu., Appl. Phys. Lett. 87, (22), art, no. 222108, 1-3, (2005).

[17] J. P. Zielinger, F. L. Weichamn, M. Zouaghi and E. Fortin, Revue de physique appliquée. (juin 1968), tome 3, page 143.

[18] Dietl T, Ohno H, Matsukura M, Cibert J and Ferrand D 2000, Science 287-1019.

[19] Asar Ahmed, Namdeo S. Gajbhiye, Journal of Solid State Chemistry 183 (2010), 3100-3104.

[20] Therese, G.H.A., Kamath, P.V., Chemistry of metals, 12, 5(2000) pp1195-1204.

[21] Zitomirsky, Adv. In Colloïd and Interface Sc., 97, 1-3 (2002) pp. 279-317.

[22] Pauporté, Th., Goux, A., Kahn-Harari, A., De Tacconi, N., Chenthamarakshan, C.R., Rajeshwar, K., Lincot, D, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64, 9-10 (2003) pp. 1737-1742.

[23] Lincot, D., Thin Solid Films, 487, 1-2 (2005) pp. 40-48.

[24] Jakub Adam Koza, Iwao Mogi, Kristina Tschulik, Margitta Uhlemann, Christine Mickel, Annett Gebert, Ludwing Schultz. Electrochimica Acta 55 (2010) 6533 - 6541.

[25] Hisayoshi Matsushima, Andreas Bund, Waldfried Plieth, Shiomo Kikuchi, Yasuhiro Fukunaka. Electrochimica Acta 53 (2007) 161 - 166.

[26] Scharifker, B., & Hills, G. (1983). Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. Electrochimica Acta, 28(7), 879-889.

[27] Goddard, J. and Wright, J. (1964). The effect of solution ph and applied magnetic field on the electrodeposition of thin single- crystal films of cobalt. British journal of applied physics, 15(7): 807.

[28] Miyazawa, Y. (1999). Effect of magnetic field on melt flow and crystal growth of oxides crystals. Progress in crystal growth and characterization of materials, 38(1): 261–272.

[29] Lee, J., Kim, H., Jeong, S., Kim, K., Lee, J., Ahn, B., Kim, S., Park, K.-W., and Shin, Y. (2007). Magnetic field effects on the surface morphology of Mn- oxide films grown on ITO glass by using pulsed electrodeposition. Journal of Korean Physical Society, 51: 1109.

[30] Daltin. A-L, Addad, A., Baudart, P, and Chopart, J- P. (2011). Morphology of magnetoelectrodeposited Cu<sub>2</sub>O microcrystals. CrystEngComm, 13(10): 3373–3377.

[31] Marek Zielinski, Materials Chemistry and Physics, 141 (2013), 370 - 377.

[32] Koza, J. A., Mogi, I., Tschulik, K., Uhlemann, M., Mickel, C., Gebert, A., and Schultz, L. (2010). Electrocrystallisation of metallic films under the influence of an external homogeneous magnetic field early stages of the layer growth. ElectrochimicaActa, 55(22): 6533–6541.

[33] Daltin. A- L and Chopart. J- P (2010). Microcrystals electrodeposited in a high magnetic field. Crystal Growth & Design, 10(5): 2267–2271.

[34] Ohno, I. and Mukai, M. (1975). The effect of a magnetic field on the electrodeposition of iron-nickel alloy. Electrodeposition and Surface Treatment, 3(3) : 213–218.

[35] Devos, O., Olivier, A., Chopart, J. P., Aaboubi, O., & Maurin, G. (1998). Magnetic field effects on nickel electrodeposition. Journal of The Electrochemical Society, 145(2), 401-405.

[36] Aogaki, R., Morimoto, R., Asanuma, M., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 322, 9-12 (2010) pp. 1664-1668.

[37] Matsushima, H. Ispas, A., Bund. A and Bozzini. B, (2008). Magnetic field effects on the initial stages of electrodeposition process. Journal of ElectroanalyticalChemistry, 615(2): 191–196.

[38] Daltin, A.-L., Bohr, F., and Chopart, J.-P. (2009). Kinetics of Cu<sub>2</sub>O electrocrystallization under magnetic fields. Electrochimica Acta, 54(24):5813–5817.

## Table 1

Sample	[CuSO <sub>4</sub> ]	[C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub> ]	[MnSO <sub>4</sub> ]	Т	pН	Ε	Q	В
	mol. L <sup>-1</sup>	mol. L <sup>-1</sup>	mol. L <sup>-1</sup>	(°C)		(mV)/ Ag_AgCl	(C)	(T)
Cu <sub>2</sub> O (A)	0 ,4	3	0	60± 2	10± 0,3	- 200	- 1	0/1
Cu <sub>2</sub> O (B)	0,4	3	0	70± 2	10± 0,3	- 400	- 1	0/1
Mn-doped Cu <sub>2</sub> O (A)	0,4	3	10 <sup>-2</sup>	60± 2	10± 0,3	- 200	- 1	0/1
Mn-doped Cu <sub>2</sub> O (B)	0,4	3	10 <sup>-2</sup>	70±2	10± 0,3	- 400	- 1	0/1
Mn-doped Cu <sub>2</sub> O (B)	0,4	3	10 <sup>-2</sup>	70±2	10± 0,3	- 400	- 1	0/1

Experimental parameters for electrodeposition of  $Cu_2O$  crystallites (A) and films (B).

## Table 2

Values of lattice parameters for doped and un- doped  $Cu_2O$  crystallites (A) and films (B) without magnetic field.

	a (nm)	$V(nm)^3$
Cu <sub>2</sub> O (A)	0.4272	0.0780
Cu <sub>2</sub> O (B)	0.4261	0.0774
Mn doped Cu <sub>2</sub> O (A)	0.4267	0.0777
Mn doped Cu <sub>2</sub> O (B)	0.4257	0.0772

## Table 3

Tc (%) values of  $Cu_2O$  crystallites (A) and films (B).

	110	111	200	211	220	310	311	22
Cu <sub>2</sub> O- A_0T	9.48	11.43	20.61	24.84	12.74	0	12.25	8.6
Cu <sub>2</sub> O- A_1T	9.74	18.18	17.39	5.54	15.87	1.27	21.56	10.
Mn doped Cu <sub>2</sub> O- A_0T	7.48	10.86	9.48	28.08	9.33	10.03	12.57	12.
Mn doped Cu <sub>2</sub> O- A_1T	8.14	13.65	12.82	23.16	11.63	0	15.21	15.
Cu <sub>2</sub> O- B_0T	15,14	32,29	17,25	0,00	15,89	0,00	19,43	12,
Cu <sub>2</sub> O- B_1T	21,89	27,96	28,21	0,00	10,82	0,00	11,11	0,0
Mn doped Cu <sub>2</sub> O- B_0T	23,96	29,40	24,38	0,00	13,11	0,00	9,15	8,6
Mn doped Cu <sub>2</sub> O- B_1T	17,47	15,00	42,33	0,00	13,85	0,00	11,35	0,0
								-



Figure 1. X-Ray diffractograms of copper oxide (I) crystallites electrodeposited on ITO substrate at pH equal to 10, and constant potential – 200 mV/ ref, at 60 °C for Q = -1 C without magnetic field applied.



**Figure 2.** Current- potential curve for reduction of copper (II) ion on  $Cu_2O$ , measured in 0.4 mol. L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub> and 3 mol. L<sup>-1</sup> lactic acid solutions.



**Figure 3.** SEM images of Cu<sub>2</sub>O thin films at E = -200 mV/ ref and T = 60 °C (a, b), E = -400 mV/ ref and 70 °C (c, d) for the same current charge (-1 C) deposited on ITO substrate without manganese (a, c), and with manganese addition (b, d).



Figure 4. Chronoamperometric curves during  $Cu_2O$  electrodeposition with or without addition of manganese dopant. (a, c) B = 0 T; (b, d) B = 1 T. Applied potential versus reference electrode: (a, b) - 200 mV/ ref; (c, d) - 400 mV/ ref.



**Figure 5.** X-Ray Diffraction patterns of  $Cu_2O$  and Mn- doped  $Cu_2O$  deposited on ITO without magnetic field. Crystallite film (a), continuous film (b). Peaks generated by the ITO substrate are indicated by ( $\star$ ).



**Figure 6.** SEM images of Cu<sub>2</sub>O thin films deposited at E = -200 mV/ ref on the ITO in the electrolyte without (1) at (x 1000 and x 10000 magnification), and with  $10^{-2} \text{ mol/L}$  manganese ion concentration (2) at (x 1000 and x 10000 magnification), without (a) and with 1 T magnetic field (b).

#### ÉLABORATION D'OXYDES DOPÉS PAR ÉLECTRODÉPOSITION SOUS CHAMP MAGNÉTIQUE

Nos travaux concernent la synthèse et la caractérisation d'oxydes dopés par la méthode d'électrodéposition sous champ magnétique.

L'enjeu d'une telle recherche est double puisqu'il associe une étude de synthèses électrochimiques et l'obtention de matériaux associant des propriétés semi-conductrices et magnétiques.

Les oxydes étudiés sont l'oxyde de cuivre (I) dopé par le manganèse ou par le cobalt, et l'oxyde de zinc dopé par le cuivre. Notre objectif est l'élaboration sous champ magnétique d'oxydes de type DMS (semi-conducteurs magnétiques dilués), et leurs caractérisations physiques et chimiques.

En effet, l'addition du dopage et celui du champ magnétique appliqué pendant l'électrodéposition génèrent des effets sur les matériaux électrodéposés.

Nous avons ainsi mis en évidence des modifications au niveau de la morphologie, de la texture, de la composition, et des propriétés optiques ou magnétiques des matériaux obtenus.

#### Magnétoélectrodéposition, champ magnétique, oxydes dopés, semi-conducteurs magnétiques dilués, oxyde de cuivre, oxyde de zinc. DOPED OXIDE OBTAINED BY MAGNETOELECTRODEPOSITION

Our work focuses on the synthesis and characterization of doped oxides by electrodeposition method under magnetic field superimposition. The goal of this research presents two challenges, because it combines a study of electrochemical synthesis and obtaining materials with optical and magnetic properties.

The materials which have been studied are manganese or cobalt doped copper (I) oxide on the one hand, and the copper doped zinc oxide in the other hand.

Our goal is the elaboration of diluted magnetic oxides, and the study of their physical and chemical characterizations.

Indeed, the effects of doping and of the magnetic field applied during the electrodeposition can provide interesting changes in morphology, texture, composition and optical and magnetic properties of the obtained materials.

Magnetoelectrodeposition, magnetic field, doped oxides, diluted magnetic semiconductors, copper oxide, zinc oxide. **Discipline: CHIMIE** 

# Spécialité: Electrochimie UFR Sciences Exactes et Naturelles LISM – EA 4695 Moulin de la Housse – 51687 REIMS CEDEX 2