



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

PRESENTE EN VUE DE L'OPTENTION

DU DIPLOME DE : **Master**

Filière : Chimie

Option : Chimie des matériaux

THEME :

**Synthèse électrochimique, caractérisation et application d'oxyde
de cuivre CuO de type « p »**

Préparé par :

NOUIOUA RIMA

Soutenu le : 12/10/2020

Devant le jury :

Président :	S. Tabti	MCA	Université Mohammed El Bachir El Ibrahimi-BBA
Rapporteur 1 :	M.R. Khelladi	MCA	Université Mohammed El Bachir El Ibrahimi-BBA
Rapporteur 2 :	A. Azzoug	Doctorante	Université Mohammed El Bachir El Ibrahimi-BBA
Examineur :	Y. Messaoudi	MCB	Université Mohammed El Bachir El Ibrahimi-BBA

Remerciement

*Mes remerciements vont d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux pour m'avoir donné la volonté et le courage pour
Accomplir nos études*

Mes parents sont la source de ma réussite et de ma fierté. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma reconnaissance et de mon grand amour

Mon grand respect et ma gratitude vont au premier lieu au M.R.Khalladi (MCA) le directeur de mon mémoire, et A.Azzoug (Doctorante) la Co-encadrante de mon mémoire, qui m'ont dirigé, soutenus, encouragés et accompagnés durant tout le long de mon travail.

Que les membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger mon travail, trouvent ici, l'expression de notre reconnaissance et de mes remerciements anticipés.

Je remercie tous nos enseignants pour les connaissances que nous ont fournies durant ces deux années.

Dédicaces

« Louange à ALLAH, le seul et unique »

Je tiens à dédier ce modeste Tavant à :

*A Mes très chers parents qui m'ont toujours encouragé et soutenue
durant les 20 années de mes études et leurs sacrifices pour m'offrir un
climat de travail agréable.*

A Mes très chers frères : Haitham. Yasser

A Mes très chers sœurs : Amel .Amira. Bouthaina

A tous mes amies : Imene. Asma....

A Mon professeur : M.R. Khalladi

*A tous ceux qui mon apporté leur aide dans la réalisation de ce
mémoire.*

A moi-même.

Sommaire

Table des matières

Introduction	(1)
Chapitre I : Etude bibliographique	
I.1 Généralité sur les TCO	(3)
I.1.1 Type de TCO	(4)
I.2 Electrodeposition	(4)
I.2.1 Principe fondamentaux de l'électrodeposition	(4)
I.2.1.1 Transfert de masse	(6)
I.2.1.2 Transfert de charge	(6)
I.2.1.3 La cristallisation (la germination et la croissance)	(6)
I.2.2. Mécanisme d'électrodeposition de l'oxyde de cuivre	(7)
I.3 Généralisation sur l'oxyde de cuivre (cuprite) (Cu₂O)	(8)
I.4 La propriété de l'oxyde de cuivre (Cu₂O)	(9)
I.4.1 Propriété cristallographique	(9)
I.4.2 Propriété physique	(10)
I.4.3 Propriété optique	(11)
I.4.4 Propriété électronique	(12)
I.4.5 Propriété électrique	(13)
1.5 Propriété d'oxyde cuivrique CuO	(13)
I.5.1 Propriété cristallographiques et physique	(13)
I.5.2 Propriété électriques	(14)
I.5.3 Propriété optique	(14)
I.6 Formation de l'oxyde de cuivre	(15)
I.6.1 Oxydation de cuivre en Cu₂O	(15)
I.6.2 L'oxydation du Cu₂O en CuO	(16)
I.6.3 Technique d'élaboration de la couche mince deCuO	(17)

Table des matières

I.6.4	Application de CuO.....	(17)
Chapitre II : Techniques expérimentales		
II.1	Dispositifs expérimental électrochimique.....	(19)
II.1.1	Montage et l'appairage électrochimique.....	(20)
II.1.2	Préparation de substrat.....	(21)
II.1.3	Bain d'électrodéposition.....	(22)
II.2	Technique et dispositif électrochimique.....	(23)
II.2.1	Voltampérométrie cyclique (VC).....	(23)
II.2.2	Mesures de mott-Schottky.....	(24)
II.3	Technique de caractérisation.....	(25)
II.3.1	Diffraction des rayons X (RDX).....	(25)
II.3.1.1	Principe.....	(26)
II.3.1.2	Détermination de la taille moyenne de cristallite.....	(27)
II.3.2	Microscopie à force atomique (AFM).....	(27)
II.3.3	Spectroscopie ultraviolet-visible.....	(29)
II.3.3.1	Principe.....	(29)
II.3.3.2	Absorbance.....	(30)
II.3.3.3	Loi de beer-lombert.....	(31)
II.3.3.4	Spectromètre UV-visible.....	(31)
Chapitre III : Résultat expérimental et discussions		
III.1	Caractérisations électrochimiques.....	(32)
III.1.1	Mesure de Mott-Schottky.....	(32)
III.1.2	Mesures photoélectrochimique.....	(33)
III.2	Caractérisation structural, morphologique et optique.....	(34)
III.2.1	Structural par diffraction de rayons X (DRX).....	(34)
III.2.2	Morphologique par microscopie à force atomique (AFM).....	(36)

Table des matières

III.2.3 Optique par spectroscopie UV-Visible.....	(38)
III.3 Réponse électrochimique de l'électrode CuO/ FTO en présence de glucose	(40)
Conclusion.....	(42)
Références bibliographiques.....	(44)

Listes des figures :

Figure	Titre	page
Chapitre I		
Figure 1	Nombre de publications concernant les travaux scientifiques sur les TCO (selon la source Web of Science)	3
Figure 2	Exemple d'un procédé d'électrodéposition de cuivre	5
Figure 3	Mécanisme de formation des couches minces de Cu ₂ O obtenues par voie Electrochimique	7
Figure 4	Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxygène (O), du cuivre (Cu), et de l'oxyde de cuivre (Cu ₂ O)	9
Figure 5	Energie de formation des défauts intrinsèques de Cu ₂ O de type p dans les conditions : a) Riche en Cu- pauvre en O, b) Pauvre en Cu-riche en O. Les points Pleins	12
Figure 6	Représentation schématique de la maille élémentaire de (CuO)	13
Figure 7	Diagramme de l'enthalpie libres linéarisées en fonction de la température	16
Chapitre II		
Figure 1	Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des nanostructures de Cu ₂ O	20
Figure 2	Les électrodes utilisées dans la cellule électrochimique	21
Figure 3	Etapas utilisées pour le nettoyage des substrats	22
Figure 4	Allure typique d'un voltamogramme cyclique lors de la formation de Cu ₂ O	24
Figure 5	Courbe de Mott-schottky dans les deux cas de semi-conducteur	25
Figure 6	Schéma de Comportement d'un faisceau de rayons X dans un cristal selon la loi de Bragg	27
Figure 7	Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM)	29
Figure 8	Schéma d'une transition électronique	30
Figure 9	Mesure de l'absorbance	30
Figure 10	Schéma représente le principe de spectromètre UV-Visible	31
Chapitre III		
Figure 1	Courbes de Mott-Schottky des nanostructures d'oxyde de cuivre obtenus à différents températures de recuit	33
Figure 2	Repense photoélectrochimique de Cu ₂ O traité à différentes Températures de recuit	34

Liste des figures

Figure 3	Spectres des rayons X pour les dépôts du Cu ₂ O électrodéposés sur FTO à - 0.5 V/ECS et traités obtenus à différentes températures (T= 300, 400, et 500 °C)	35
Figure 4	Image AFM (2D) des nanostructures de Cu ₂ O obtenu par l'électrodéposition : a) sans recuit, et traité à b) 300 C°, c) 400 C°, d) 500C°	37
Figure 5	Spectres de transmission optique des nanostructures de Cu ₂ O électrodéposées sur FTO à différents température de recuit	38
Figure 6	Variation de l'énergie du gap optique de Cu ₂ O et CuO en fonction de la température de recuit	39
Figure 7	La variation de la réponse de l'électrode CuO/FTO suite à l'injection progressive de différentes concentrations de glucose dans un 0.1 M de NaOH	41

Liste des tableaux :

Tableau	Titre	Page
Chapitre I		
Tableau 1	Données paramètre cristallographique de la cuprite Cu ₂ O	10
Tableau 2	Propriété physique et cristallographiques de l'oxyde de cuivre.	11
Tableau 3	Propriétés physiques de CuO	14
Chapitre II		
tableau 1	Composition de bain électrique et conditions expérimentale	23
Chapitre III		
Tableau 1	Variation de la rugosité des nanostructures de Cu ₂ O obtenus sur un substrat de FTO à différente température de recuit.	38

Introduction

Introduction

Les matériaux nanostructures connaissent un intérêt grandissant dans vastes domaines technologique et particulièrement celui des nanotechnologies, parmi ces nanostructures, les oxydes transparents conducteurs (TCO) de type n reçoivent beaucoup d'attention du fait de leurs applications diverses grâce à l'existence de leur double propriété, conductivité électrique et transparence dans le visible grâce à leur gap optique supérieur à 3eV [1.2], en outre, la découverte d'une conductivité électrique de type p dans ces TCO, ouvre de nouvelles perspectives d'applications nécessitent donc le développement de nouveaux TCO aussi bien de type n que de type p, parmi ces matériaux, nous avons choisi les deux types de l'oxyde de cuivre Cu_2O et l'oxyde cuivrique CuO pour l'élaboration.

L'oxyde de cuivre Cu_2O présente une bande interdite de largeur étroite (1.9-2.1 eV) et un grand coefficient d'absorption [3.4]. D'autre part, la ténoite CuO présente aussi une grande absorption dans le visible avec une bande interdite qui peut varier suivant le mode de préparation de 1 à 2 eV [5].

L'oxyde de cuivreux (Cu_2O) possède des propriétés de conversion photoélectrique sont suffisamment élevées pour permettre son utilisation dans la fabrication de cellules solaires avec une efficacité maximale théorique possible de 13% [6]. Le Cu_2O est couramment utilisé comme pigment rouge dans les émaux et les verres, comme fongicide, comme ingrédient de certains lubrifiants et comme agent antisalissure pour les peintures marines.

Parmi les TCO de type p est l'oxyde de cuivre CuO présente des propriétés très intéressantes similaires à celles de Cu_2O supraconducteur à haute température, mais n'est composé que de liaisons Cu-O matériaux semi-conducteur est antiferromagnétique, présente des propriétés ferroélectrique avec un moment magnétique local par maille unitaire de 0.60 μB . Ces propriétés ont permis d'introduire le CuO dans différents domaines d'application tels que les capteurs des gaz, les revêtements électrochimiques, les cellules photovoltaïques, les électrodes conducteurs transparents de type p [7.8], et aussi dans des différents secteurs industriels, médicaux, pharmaceutiques et chimiques et biologiquesEtc.

Plusieurs méthodes d'élaboration des couches minces se sont développées parmi lesquelles, nous pouvons citer les méthodes classiques comme PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition), mais ces méthodes exigent des équipements sophistiqués et coûteux de par le vide très poussé et/ou la température élevées qu'elles

Introduction

nécessitent, par contre, la déposition par voie électrochimique (électrodéposition) est une méthode alternative simple et moins onéreuse à mettre en œuvre [9], c'est de plus, une technique couramment utilisée dans l'industrie.

Ce travail est une contribution au développement de nouveaux matériaux TCO appliqué à l'électrochimie analytique, il s'agit de développer de nouvelles électrodes modifiées par dépôt de couche mince électroactive à base d'oxyde de cuivre CuO de type p déposé sur un substrat semi-conducteur d'FTO, la caractérisation des matériaux ainsi élaborés a pour objectif d'envisager leur utilisation comme un capteur électrochimique dédiés à la détection de glucose.

Ce travail est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre présente une étude bibliographique mettant en évidence les oxydes transparents conducteurs (TCO) en précisant leurs performances et leur type et leur caractéristique, par la suite la définition d'électrodéposition et leur principe après on a focaliserons notre attention sur l'oxyde de cuivre en tant que semi-conducteur de type p, en particulier sur ses propriétés et surtout la méthode de formation de Cu_2O et CuO et leurs différentes applications.

Dans le second chapitre est dédié entièrement aux différentes techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration et la caractérisation mises en œuvre des couches minces de CuO obtenus par traitement thermique.

Le troisième chapitre de ce mémoire rapporte sur la présentation et la discussion des résultats obtenus au cours de l'étude des couches minces de CuO électrodéposé sur un substrat d'FTO, en vue de la détection voltammétrique de glucose à différentes concentrations.

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

Chapitre I

Chapitre I : Etude bibliographiques.

I.1 Généralité sur les TCO.

I.1.1 Type de TCO.

I.2 Electrodéposition.

I.2.1 Principe fondamentaux de l'électrodéposition.

I.2.1.1 Transfert de masse.

I.2.1.2 Transfert de charge.

I.2.1.3 La cristallisation (la germination et la croissance).

I.2.2. Mécanisme d'électrodéposition de l'oxyde de cuivre.

I.3 Généralisation sur l'oxyde de cuivre (cuprite) (Cu₂O).

I.4 La propriété de l'oxyde de cuivre (Cu₂O)

I.4.1 Propriété cristallographique.

I.4.2 Propriété physique.

I.4.3 Propriété optique.

I.4.4 Propriété électronique.

I.4.5 Propriété électrique.

1.5 Propriété d'oxyde cuivrique CuO

I.5.1 Propriété structurale.

I.5.2 Propriété physique

I.6 Formation de l'oxyde de cuivre.

I.6.1 Oxydation de cuivre en Cu₂O.

I.6.2 L'oxydation du Cu₂O.

I.6.3 Technique d'élaboration de la couche mince de CuO.

I.6.4 Application de CuO

Chapitre I : Etude bibliographique

Ce chapitre présente les résultats d'une recherche bibliographique afin d'aider à la compréhension des chapitres suivants. Et pour cela nous aborderons dans cette partie tout d'abord les oxydes transparents conducteurs (TCO) d'un point de vue général, et une attention particulière réservée aux oxydes de cuivre. Ses propriétés, sa formation et ses domaines d'application.

I.1 Généralité sur les TCO

Les oxydes transparents conducteurs TCO (Transparent Conductive Oxides) sont des semi-conducteurs à large gap. Ils sont de bons conducteurs électriques et transparents dans le domaine du visible.

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle, quand badeker [10]. A constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouvelle qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en particulier : In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , InO_3 : Sn(ITO), $\text{ZnO} : \text{Al}$, $\text{SnO}_2 : \text{Sb}$, $\text{SnO}_2 : \text{Cd}$, $\text{SnO}_2 : \text{F}$, CdInO_x , $\text{InO}_3 : \text{F}$...Etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [11].

La figure I.1 montre l'évolution des publications des TCO depuis les années 80 jusqu'en 2014. Entre 2011 et 2014, le nombre de publications est presque égal au nombre de publications entre 2001 et 2010, montrant l'intérêt grandissant de ce type de matériaux dans ces dernières années.

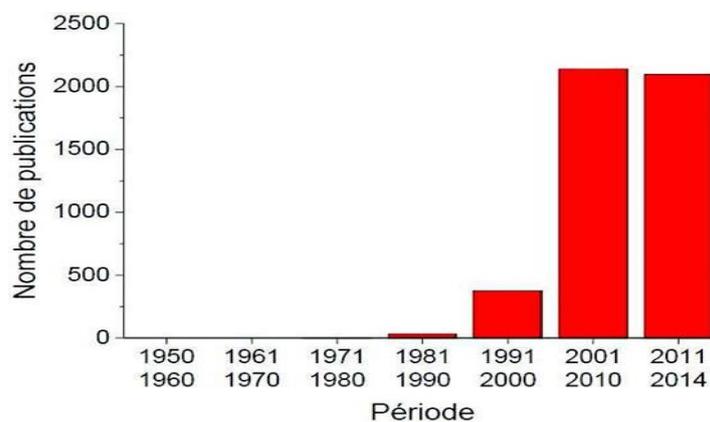


Figure I.1 : Nombre de publications concernant les travaux scientifiques sur les TCO (selon la source Web of Science) [12].

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1.1 Type de TCO

Il y a deux types de TCO par rapport à la polarité de porteurs de charge. Les TCO sont de "type n" si les porteurs de charge sont des électrons et lorsque les porteurs de charge sont des trous, les TCO sont dites de "type p". Les TCO le plus connus et largement utilisé et performant sont les matériaux le plus simple de type n tels que (In_2O_3 ; SnO_2 ; ZnO) et leur dérivé talque (InO_3 : $\text{Sn}(\text{ITO})$), (SnO_2 : $\text{F}(\text{FTO})$), (ZnO : $\text{Al}(\text{AZO})$) ces matériaux sont tous de type n [13].

Les TCO de type p sont relativement rares, les meilleurs entre eux ont des performances significativement inférieure à celle des TCO de type n. notamment au niveau de la résistivité, ces matériaux sont principalement l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et des composés mixtes dérivés CuMO_2 (ou $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Y}, \text{Sc}$) ou des phase mixtes telle que SrCu_2O_2 (SCO) [14].

Le fait que Cu_2O , l'oxyde le plus simple, ait été identifié comme TCO après les autres peut sembler surprenant. Cela provient du fait que sa largeur de bande interdite est entre 1.9 et 2,1 eV, ce qui le rend moins transparent car il absorbe une partie du spectre visible. Quoiqu'il en soit, ces TCO de type p ont été découvert à la fin des années 90 alors que les TCO en général étaient déjà connus depuis des décennies, et ont commencé à être réellement étudiés dès les années 80. Il y a donc au minimum une décennie d'écart entre la recherche sur les TCO de type n et de type p. Ceci est toutefois plus une conséquence qu'une cause de l'écart constaté entre les TCO de type n et p. En réalité, les TCO de type p sont plus difficiles à obtenir que les TCO de type n, ce qui a retardé leur découverte et poussé la recherche à se concentrer sur les TCO de type n. Aujourd'hui, ces trois principales phases d'oxyde de cuivre suscitent un intérêt croissant bien que les TCO de type n restent les plus étudiés [1].

I.2 Electrodeposition

L'électrodeposition de couche mince est une alternative au procédé de dépôt sous vide, comme la pulvérisation cathodique, dépôt par plasma, ou par dépôt chimique en phase vapeur, ses principaux avantages sont, la déposition peut avoir lieu à température ambiante et à pression d'atmosphère et des propriétés de couche minces peuvent être contrôlées par un choix judicieux des paramètres d'électrodeposition.

I.2.1 Principes fondamentaux de l'électrodeposition

L'électrodeposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. L'électrodeposition peut être mise en œuvre par différentes techniques de

Chapitre I : Etude bibliographique

polarisation d'une électrode: potentiostatique, intensiostatique et ce en mode pulsé ou continu. Plusieurs milieux sont envisageables (aqueux, organiques, sels fondus...etc.) mais le plus souvent, il s'agit d'environnement aqueux. L'électrolyte est par définition le milieu d'immersion de l'électrode contenant l'espèce à oxyder ou à réduire. La réduction des ions métalliques est représentée comme suit :



L'équilibre électrochimique de cette réaction est défini par un potentiel d'équilibre $E_{équilibre}$ donné par la relation de Nernst [15] :

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

Avec :

E_0 : est le potentiel standard de la réaction dans les conditions standards de pression et de température ($T=25C^0$ et $P= 1$ atmosphère).

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

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

F : est la constant de faraday ($96500 C.mol^{-1}$).

T : est la température absolue (K).

R : est la constante des gaz parfait ($8.314 J.mol^{-1}.k^{-1}$).

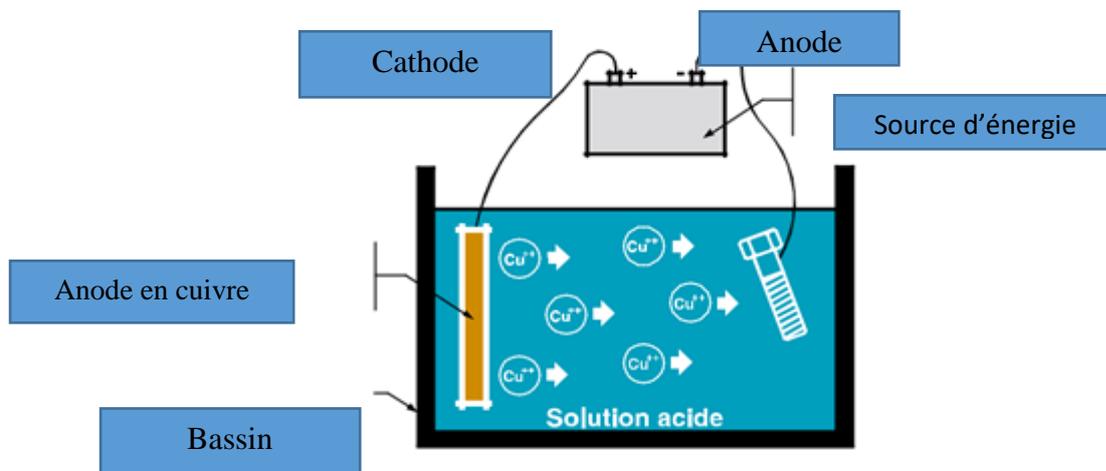


Figure I.2 : Exemple d'un procédé d'électrodeposition de cuivre.

Chapitre I : Etude bibliographique

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel E_I différent du potentiel E_{eq} (équilibre), on favorise la réaction soit dans le sens (1) de la réduction, soit dans le sens (2) de l'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à E_{eq} , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode.

L'électrodéposition d'un métal est un phénomène complexe composé d'une succession d'étapes élémentaire en série.

I.2.1.1 Le transfert de masse

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions hydratés présents dans la solution se déplacent vers la cathode : c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent:

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

I.2.1.2 Le transfert de charge

C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode et plus précisément dans la double couche. La vitesse d'une réaction électrochimique dépend de la vitesse des étapes réactionnelles .il peut se décomposer à des étapes suivant :

- Adsorption de l'ion solvaté sur la surface d'électrode.
- Déshydratation partielle de l'ion métallique hydraté à la surface de la cathode.
- La Diffusion et la fixation de l'ion adsorbé (ad-ion) sur un défaut de site de la surface de l'électrode.

I.1.2.3 La cristallisation (la germination et la croissance)

Le mécanisme de cristallisation se produit sur la surface d'électrode en trois étapes suivant :

- Incorporation des ions adsorbés dans le réseau métallique.
- La formation de cristaux à partir de germes produite sur la surface de l'électrode (la germination).
- Le grossissement cristallin de ces germes par l'addition de nouveaux atomes de métal (la croissance cristalline).

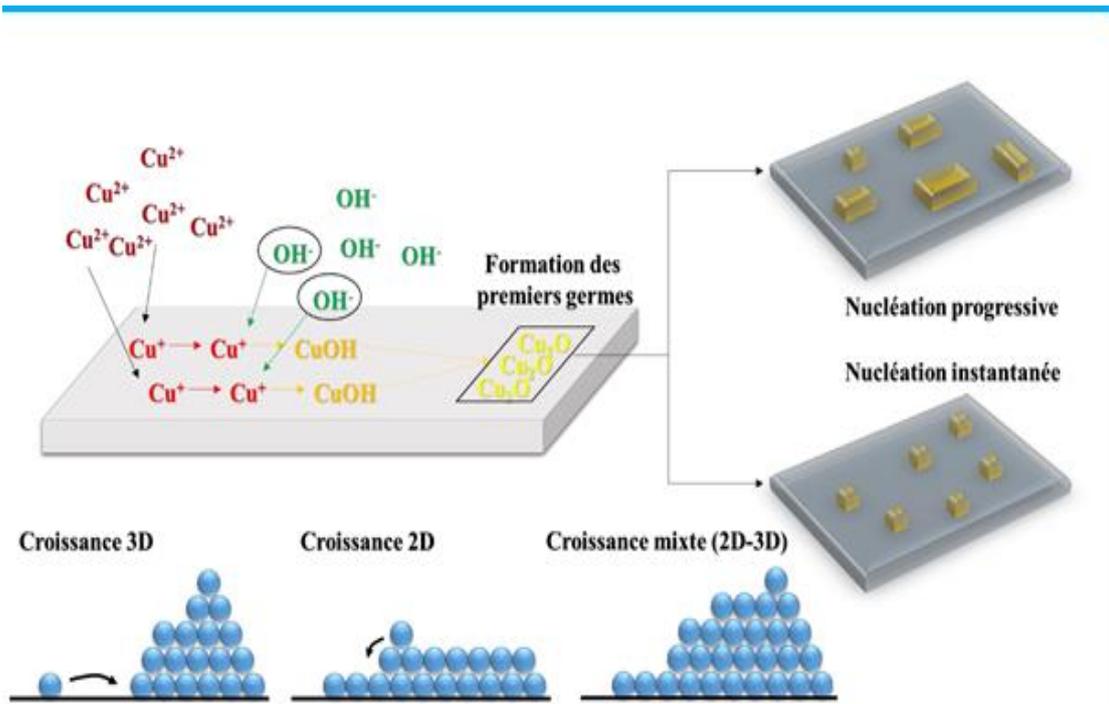


Figure I.3: Mécanisme de formation des couches minces de Cu_2O obtenues par voie Electrochimique.

I.2.2 Mécanisme d'électrodéposition des oxydes métalliques

Le mécanisme de l'électrodéposition d'un oxyde diffère de celui d'un métal simple. La réaction totale simplifiée de la formation de l'oxyde par électrodéposition cathodique peut être donnée comme suit [16].



Avec P (M) est le précurseur de métal et P (O) est le précurseur de l'oxygène. Ces derniers doivent être dissous dans une solution, Le mécanisme d'électrodéposition cathodique d'oxyde peut être divisé en deux catégories différentes :

- **Premier cas** : le précurseur du couple oxydo-réducteur est l'espèce du métal, comme c'est illustré dans la réaction suivante :



Chapitre I : Etude bibliographique

La préparation cathodique de Cu_2O , un semi-conducteur de type-p, à partir de Cu^{2+} est un exemple de cette méthodologie [17]. Le précurseur du métal peut être aussi une espèce complexe LM (L : ligand) :



Généralement L est un peroxyde et LM est le peroxyde de l'espèce. L'électrosynthèse de WO_3 [18], IrO_2 [19] et MoO_3 [20] est un exemple dans cette catégorie.

• **Deuxième cas:** le précurseur redox est le précurseur de l'oxygène (noté AO). Plusieurs précurseurs ont été utilisés tels que O_2 , NO_3^- et H_2O_2 [21-26]



En présence de l'espèce métallique dissoute dans la solution et par l'augmentation locale du pH à la surface de l'électrode, les ions métalliques précipitent directement sur la surface de l'électrode comme un oxyde ou un hydroxyde et forment aussi un film qui couvre l'électrode :



À partir des considérations ci-dessus, on peut affirmer que l'électrodéposition des Nanostructures d'oxydes mixtes peut être facilitée simplement en mélangeant les Précurseurs dans le bain de dépôt [27].

I.3 Généralité sur L'oxyde de cuivre (cuprite) (Cu_2O)

L'oxyde de cuivre (Cu_2O , oxyde cuivreux) est le premier matériau connu depuis 1917 ayant un comportement semi-conducteur de type-p grâce aux travaux de Kennard et al [28]. Historiquement, la cellule solaire à base de Cu_2O a été fabriquée à la fin des années vingt [29]. Cependant, à ce moment, et jusqu'à l'exploration de l'espace, la production d'énergie solaire par l'effet photovoltaïque n'était qu'une curiosité. Par la suite, en 1926, le Cu_2O a été utilisé par Grondahl [30] pour fabriquer des diodes de redressement permettant de transformer le courant alternatif en courant continu.

L'un des aspects intéressants de Cu_2O est la facilité du processus de son élaboration. De plus, il est très abondant sur terre et non toxique. Il présente également plusieurs caractéristiques intéressantes pour les applications photovoltaïques : un bon coefficient d'absorption, une bonne mobilité des porteurs de charge et une longueur de diffusion des

Chapitre I : Etude bibliographique

porteurs minoritaires de quelques micromètres [31]. Pour ces raisons, le Cu_2O est devenu parmi les matériaux les plus prometteurs pour la réalisation de cellules solaires à faible coût.

I.4 Les propriétés de l'oxyde de cuivre

I.4.1 Propriété cristallographique

L'oxyde de cuivre Cu_2O se cristallise dans un réseau de bravais cubique. Son groupe d'espace est $\text{Pn}3\text{m}$ avec un paramètre de maille de 4.2696\AA . La structure cristallographique de cuprite possédée six atomes par cellule unitaire, l'atome d'oxygène forment un réseau cubique centré, tandis que les atomes de cuivre sont sur les sommets d'un tétraèdre autour de chaque atome d'oxygène.

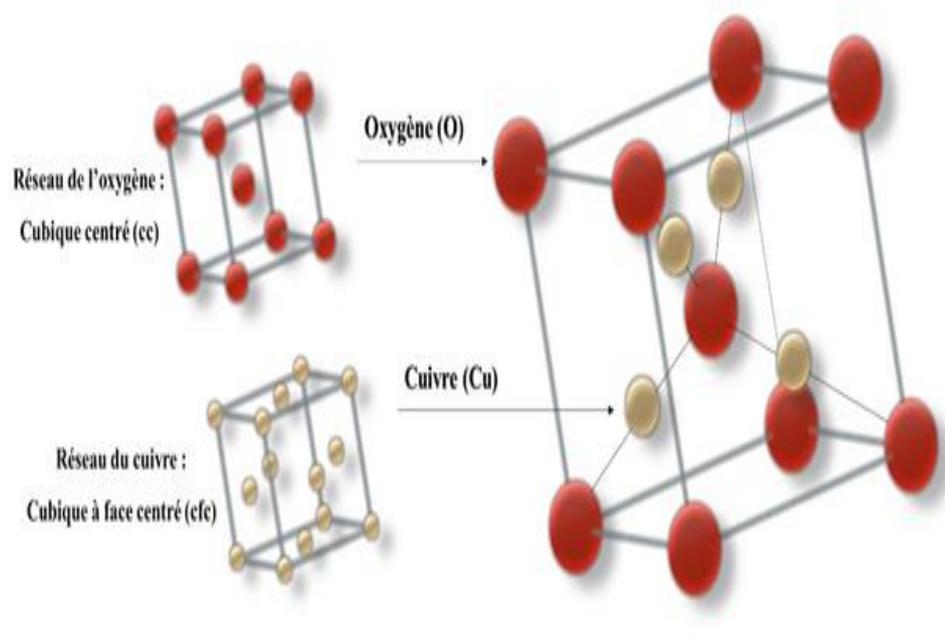


Figure I.4 : Représentation schématique de la structure cristallographique de l'oxygène (O), du cuivre (Cu), et de l'oxyde de cuivre (Cu_2O).

Comme on peut le voir sur la figure I.4, la figure consiste des ions Cu (le bulle jaune) situé sur la maille conventionnelle CFC à la position $(1/4, 1/4, 1/4)$ et des ions de l'oxygène situés sur la maille CC à la position $(3/4, 3/4, 3/4)$ (le bulle rouge).

Dans cette structure les atomes de cuivre sont coordonnés linéairement à des atomes d'oxygène, formant ainsi un réseau tridimensionnel « d'halères ».O-Cu-O, comme dans la delafossite CuFeO_2 . [32] Les caractérisations structurales de Cu_2O sont reportées dans le tableau I.1 suivant :

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1 : données paramètre cristallographique de la cuprite Cu₂O [33].

Structure	Cubique
groupe d'espace	Pn-3m
Paramètre de maille (Å)	A=b=c=4.2696
Volume (Å³)	77.83
Volume molaire (cm³/mol)	23.44
Masse volumique (g/cm³)	6.106
Z	2
Longueur de la liaison Cu-O (Å)	1,849
Séparation O-O (Å)	3.68
Séparation Cu-Cu (Å)	3.012
Distance interatomique dhkl(Å)	2.465

I.4.2 Propriété physique

Cu₂O ou cuprite est un semi-conducteur à gap direct, naturellement de type p avec une largeur de bande interdite de 2.17 eV. À l'état naturel se existé avec une couleur rouge-brune. La variété jaune est peut être hydratée .permet les avantage de cuprite est le fait que ses composants non toxique et très abondant sur la terre. C'est un atout indéniable car il permet de réduire les coûts de production. Et aussi leur propriété de convection photoélectrique est suffisamment élevée pour permettre son utilisation dans la fabrication de cellules solaire,

Ses propriété physique sont résumées dans le tableau I.2 suivant ;

Tableaux I.2 : propriété physique et cristallographiques de l'oxyde de cuivre [34-36].

Propriété	Valeur
Formule	Cu_2O
Masse molaire	$143.092\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Densité volumique	$5.749\text{-}6.140\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Température de fusion	1232C°
Point de fusion	1234C°
Température d'ébullition	1800C°
Largeur de bande interdite	2.137Ev
Masse d'un électron de la bande interdite	$0.98m_e$
Masse d'un trou de la bande de valence	$0.58m_e$
Capacité de la chaleur spécifique(C_p)	$70\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Conductivité thermique (K)	$4.5\text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$
Coefficient thermique d'expansion	$2.5\cdot 10^{-6}\text{ K}^{-1}$
Diffusivité thermique	$0.015\text{cm}^2\cdot\text{S}^{-1}$
Apparence	Solide rouge-brun

I.4.3 Propriété optique

Le Cu_2O possède des propriétés semi-conductrices de type p connues depuis l'année 1917 grâce aux travaux de Kennard et al. [37]. Sa large bande interdite de 2,137 eV fait qu'en couche mince, il laisse passer la lumière de longueur d'onde supérieure à 580 nm (domaine du jaune). Mentionnons toutefois qu'en couches minces, la bande interdite peut varier par rapport à cette valeur qui concerne l'oxyde massif et pur. De plus, pour les couches minces c'est bien souvent le gap optique qui est considéré et non la bande interdite. La lumière d'une longueur d'onde inférieure à 580 nm est partiellement ou totalement absorbée, le rayonnement vert est partiellement transmis alors que le rayonnement bleu est absorbé. Il en résulte que les couches minces de Cu_2O apparaissent jaune transparent à l'œil nu.

Cette transparence partielle à la lumière visible avec ses propriétés semi-conductrices, fait de l'oxyde cuivreux un bon candidat comme oxyde transparent conducteur de type p. En tant que tel, il fait l'objet d'une activité de recherche significative. Les applications visées sont principalement le photovoltaïque [38] et l'électronique transparente [39], avec soit le

développement de transistors soit la réalisation de jonctions p-n transparentes permettant à leur tour d'obtenir des diodes transparentes.

I.4.4 Propriété électronique

Le Cu_2O est un semi-conducteur de type p due à la présence des lacunes de cuivre à une température ambiante. Cet oxyde est l'un de matériaux non-stœchiométriques de formule Cu_{2-x}O ($x < 1\%$). L'écart à la stœchiométrie est généralement attribué à certains défauts dans le réseau cristallin. En effet, Sear et al. [40] ont rapporté que l'excès de l'oxygène en position interstitiel c'est la principale impureté active qui rend ce matériau à un semi-conducteur de type p. Les études théoriques sur le rôle des défauts intrinsèques dans le Cu_2O ont montré que les lacunes de cuivre simple V_{Cu} et les lacunes dans la configuration split-vacancy dite V_{Cu} , split sont les plus faibles énergies de formation (Figure I.5) par rapport aux autres accepteurs intrinsèques possibles, qui sont l'oxygènes interstitiels (dans la coordination tétraédrique et octaédrique).

Le niveau de transition de V_{Cu} est de 0.23 eV au-dessus de maximale de la bande de valence (EV) et pour V_{Cu} , split est 0.47 eV au-dessus E_v . Les énergies de formation de deux défauts sont très similaires (1,15 et 1,14 eV) et au moins 0.7 eV inférieure à celle de l'oxygène interstitiel.

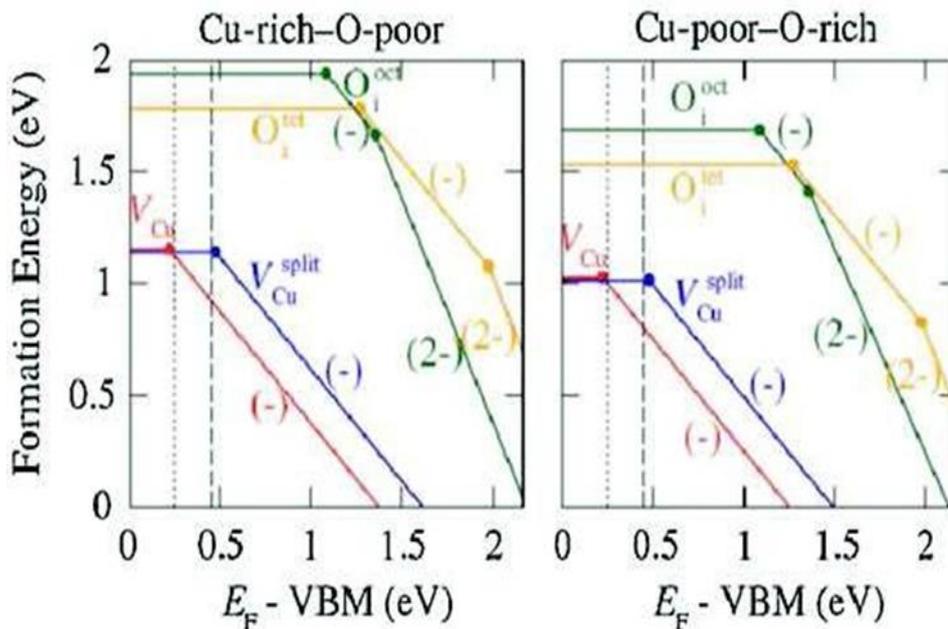


Figure I.5 : Energie de formation des défauts intrinsèques de Cu_2O de type p dans les conditions : a) Riche en Cu- pauvre en O, b) Pauvre en Cu-riche en O. Les points

Pleins [41].

I.4.5 Propriété électrique

La conductivité électrique et la densité des porteurs de charge (trous) de Cu_2O varient avec la densité des lacunes de cuivre V_{Cu} , qui agit comme des accepteurs superficiels. Young et al. ont étudié l'effet de la température sur la conductivité électrique des films de Cu_2O , ils ont montré que la conductivité augmente en fonction de la température due à l'augmentation de la concentration des trous dans le Cu_2O [42]. Une étude similaire par Gopalakrishna et al. a conduit aux mêmes résultats en utilisant l'effet Hall, l'étude a relevé une augmentation significative de la conductivité et de la mobilité des nanotubes de Cu_2O ont une mobilité élevée ($>95 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$), il est possible d'ajuster les propriétés électriques (résistivité, mobilité) de Cu_2O en changeant la stœchiométrie et la cristallinité de ces films pendant la déposition [43].

I.5 Propriétés d'oxyde cuivrique CuO

I.5.1 Propriétés cristallographiques et physique

CuO présente une structure cristalline monoclinique de groupe spatial $C2/c$, chaque atome de cuivre (respectivement d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (respectivement de cuivre) : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé. (Figure I.6) :

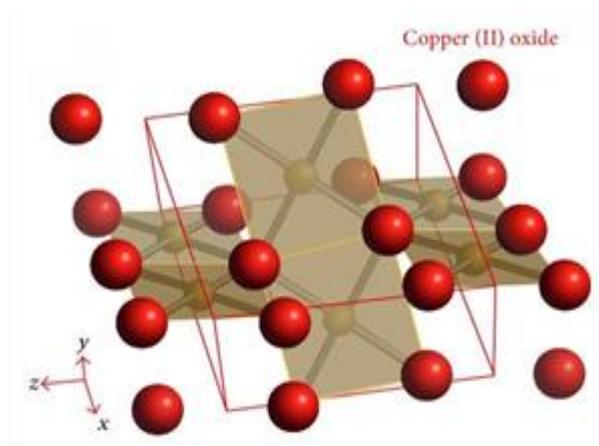


Figure I.6: Représentation schématique de la maille élémentaire de (CuO).

L'oxyde de cuivre CuO est un semi-conducteur naturellement de type p et il est antiferromagnétique avec un moment magnétique local par maille unitaire de $0.60 \mu\text{B}$, CuO a des propriétés similaires à celles de liaisons Cu-O le tableau suivant présente quelques propriétés cristallographiques et physiques de CuO .

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.3 : les principales caractéristiques cristallographiques et physiques de la ténorite CuO [33]

Structure	Monoclinique
Groupe d'espace	C2/c
Paramétré de maille (Å°)	a = 4.69 Å° b=3.42 Å° c= 5.13 Å°
Volume de la maille (Å ³)	81.12
Longueur de la liaison Cu-O (Å°)	1.96
Masse volumique (g/cm ³)	6.51

I.5.2 Propriétés électrique

Généralement, l'oxyde de cuivre CuO est un semi-conducteur de type p avec une faible conductivité est également un matériau antiferromagnétique avec un moment magnétique locale de 0.60 μB [44], de grandes variations dans les valeurs de résistance en fonction de la méthode d'élaboration de 1.0 à 107 $\Omega\cdot\text{cm}$ [45], les films préparés par pulvérisation ou PECVD

Montrent de faibles résistivités, 10 $\Omega\cdot\text{cm}$ [46] et 0.5-5 $\Omega\cdot\text{cm}$ [33], respectivement, qui ont été attribuées soit à une mon-stœchiométrie, soit à une conduction aux joints de grains, les possible raisons de ce comportement sont : faible quantité d'impureté dans le composé et sa stabilité en température dans une atmosphère à faible pression Partille d'oxygène.

I.5.3 Propriétés optique

L'oxyde de cuivre CuO est considéré comme un semi-conducteur de type p en raison de la présence de niveaux accepteurs attribuable aux lacunes de cuivre, il présente une bande interdite qui peut varier suivant le mode de préparation entre 1 à 2 eV [47-49].

Cependant, expérimentalement, la valeur exacte de la bande interdite et le caractère direct ou indirect de la transition de bande ne sont pas encore déterminés avec certitude, l'indice de réfraction de CuO sous forme de couche mince et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration, l'indice de réfraction à une valeur qui est comprise entre 1.9 et 3 selon la méthode de dépôt.

I.6 Formation de l'oxyde de cuivre

I.6.1 Oxydation de cuivre en Cu_2O

Il est essentiel de faire une recherche sur le rapport entre les propriétés des oxydes métalliques et leurs méthodes de préparation. Car le même matériau déposé par deux techniques différentes rapporte différentes propriétés physiques, électriques et optiques cela est dû au changement de la structure, la morphologie et la nature des impuretés qui sont présentes. Les couches minces de Cu_2O peuvent être élaborées via des techniques très diverses à savoir déposition chimique en phase vapeur (CVD) [50], dépôt par bain chimique [51], oxydation du cuivre métallique [52], ablation laser [53], pulvérisation cathodique [54] et déposition par voie électrochimique [55, 56].

- ❖ La déposition par CVD est un procédé utilisé dans de nombreux domaines. Il est souvent utilisé dans l'industrie du semi-conducteur. Dans un procédé CVD typique, le substrat maintenu à une température fixe est exposé à un ou plusieurs précurseurs en phase gazeuse, qui réagissent et/ou se décomposent à la surface du substrat pour générer le dépôt désiré. Cette méthode permet d'obtenir des croissances rapides de Cu_2O pour des coûts moindres. Toutefois, la pureté des couches est également moindre et, selon l'équipement utilisé, des problèmes d'homogénéité des couches sont possibles.
- ❖ La méthode du bain chimique est la plus rare. Elle est relativement semblable au dépôt chimique en phase vapeur si ce n'est que la réaction de dépôt se fait en phase liquide et non en phase vapeur. Cette méthode permet de déposer des films homogènes sans recourir à un équipement onéreux et à basse température, le tout de manière reproductible, mais à condition qu'il existe une réaction permettant de déposer le matériau souhaité, sur le substrat souhaité, et dans les conditions voulues. Cette méthode présente le défaut de produire une grande quantité de déchets.
- ❖ Une autre méthode consiste à oxyder le cuivre métallique en Cu_2O . Elle dépend donc fortement de la couche initiale de cuivre métallique. Aussi, soit l'échantillon de cuivre est particulièrement épais et seule la surface est oxydée, et donc le substrat est le cuivre métallique, soit la couche initiale de cuivre est une couche mince qui doit donc être préalablement obtenue via une autre méthode qui, dans la plupart des cas, peut être adaptée pour déposer directement le Cu_2O . Cette méthode existe mais est assez spécifique.

Chapitre I : Etude bibliographique

- ❖ Il apparaît que les méthodes chimiques sont plus fréquentes, à l'exception du dépôt par bain chimique qui est rare, tandis que les méthodes purement physiques (pulvérisation cathodique et ablation laser) sont moins utilisées. Ceci peut s'expliquer par le coût plus élevé de ces méthodes. Dans la mesure où Cu_2O est un oxyde simple, il est plus intéressant d'essayer de l'obtenir avec des méthodes moins onéreuses, notamment pour les applications dans les cellules solaires, les méthodes physiques étant plus adaptées pour des composés complexes impossibles ou très difficiles à obtenir via d'autres méthodes.
- ❖ Dans les dernières années, l'électrodéposition est l'une des méthodes la plus intéressante pour la synthèse des couches minces d'oxyde semi-conducteur. Ses principaux avantages sont la possibilité de déposer à basse température, faible coût et de donner des couches plus homogènes.

I.6.2 L'oxydation du Cu_2O en CuO

Le CuO est obtenu par l'oxydation de Cu_2O à partir de 300°C [57.58]. Le CuO se forme toujours par oxydation de Cu_2O et jamais par oxydation directe du cuivre métallique.

Il y a thermodynamiquement une impossibilité de coexistence de cuivre avec CuO , car quelle que soit la température, l'enthalpie de formation du Cu_2O est toujours inférieure à l'enthalpie de formation de CuO (la figure I.7). Il n'y a pas d'interaction entre les deux courbes de ΔG_0 [59]. Les seuls systèmes observables sont donc le cuivre et le Cu_2O , et le Cu_2O avec le CuO .

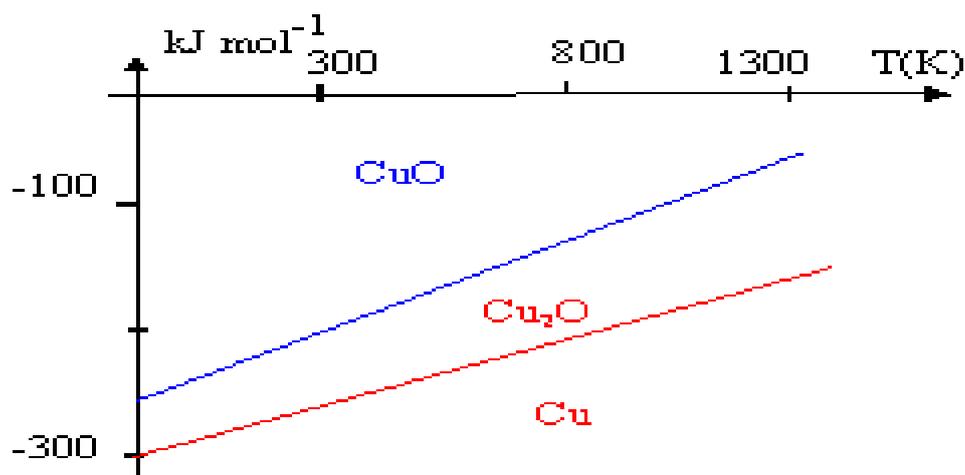


Figure I.7: Diagramme de l'enthalpie libre linéarisée en fonction de la température.

Chapitre I : Etude bibliographique

Le cuivre dans l'air devrait donc s'oxyder complètement à température ambiante (300K) sous $P(O_2) = 0.2 \text{ atm}$ si la cinétique n'intervenait pas, il est donc nécessaire aux aspects cinétique de l'oxydation comme par exemple la taille des particules de cuivre. En effet la cinétique de la réaction d'oxydation est d'autant plus rapides que la taille des particules de cuivre est petite [60.61].

I.6.3 Technique d'élaboration des couches minces de CuO

Les couches minces de CuO peuvent être déposées par plusieurs techniques : Oxydation thermique [62] dépôt par voie chimique [63] pulvérisation réactive magnétron à courant continu [64] évaporation plasma [65]. Sol gel [66] évaporation thermique [67] et la déposition électrochimique [68,69]. Épitaxie par jets moléculaire .micro-onde hydro thermique. Et en particulier, pulvérisation cathodique réactive magnétron radiofréquence et évaporation thermique qui sont les deux techniques qui nous ont servi pour le dépôt de films mince de CuO. Cependant ce matériau reste difficile à obtenir directement, la stabilisation de sa structure étant sensible aux conditions de dépôt telles que la température du substrat au la pression partielle des gaz utilisés.

I.6.4 Application de CuO

Le CuO a attiré l'attention de la communauté scientifique en raison de ses application possible dans des divers domaines grâce à son inerte chimique , sa non-toxicité , son faible cout de production , son indice de réfraction élevé et en raison d'avantage lies aux propriété de sa surface ,par exemple ,cet oxyde est considère comme un catalyseur efficace pour la conversion hétérogène des hydrocarbures en dioxyde de carbone et en eau [70] les nanoparticule de CuO ont été utilisées comme additifs dans l'huile lubrifiante grâce à leur bonnes propriété tribologique [71].la bande interdite de ce matériaux favorisé son utilisation dans des application orientées vers la photoconduction la photo-thermie et les cellules solaires [72.73].

En effet, son rendement de conversion dépasse couramment 3% sous irradiation solaire [74], et atteint 10% pour le système le plus efficace décrit jusqu'à maintenant Richardson [75] a également mis en évidence le potentiel des couche mince d'oxyde de cuivre pour l'élaboration de surface réfléchissantes sélective pour des applications architectural et aérospatiales. Les nanoparticules de CuO dispersées dans l'oxyde d'étain (SnO_2) amélioration la sensibilité des capteurs à base de SnO_2 pour la détection de H_2S [76].

Chapitre I : Etude bibliographique

En outre, cet oxyde est également une matière première importante pour la fabrication de batterie lithium-ion [77].

Une grande surface spécifique, une excellente stabilité, un faible coût de production et de bonnes propriétés électriques sont autant de caractéristiques favorables qui désignent le CuO comme un matériau prometteur pour l'application en tant que capteur chimique [78,79]. Ses propriétés de détection vers différentes cibles gazeuses (EtOH, CO, NO₂ et H₂S) ont été évaluées dans une plage de température comprise entre 200°C et 400°C, en dépit de l'intérêt présenté par le CuO en couche mince, son mécanisme de détection est mal connu et la réalisation de capteurs résistifs à partir de ce matériau reste mal maîtrisée, comme c'est aussi le cas pour les autres oxydes métalliques de type « p ».

Chapitre II

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1 Dispositifs expérimental électrochimique

II.1.1 Montage et l'appairage électrochimique

II.1.2 Préparation de substrat

II.1.3 Bain d'électrodéposition

II.2 Technique et dispositif électrochimique

II.2.1 Voltampérométrie cyclique (VC)

II.2.2 Mesures de mott-Schottky

II.3 Technique de caractérisation

II.3.1 Diffraction des rayons X (RDX)

II.3.1.1 Principe

II.3.1.2 Détermination de la taille moyenne de cristallite

II.3.2 Microscopie à force atomique (AFM)

II.3.3 Spectroscopie ultraviolet-visible

II.3.3.1 Principe

II.3.3.2 Absorbance

II.3.3.3 Loi de beer-lombert

Chapitre II : Techniques expérimentales

Dans ce chapitre nous allons décrire successivement les conditions expérimentales et la technique d'élaboration utilisées pour la préparation de la couche mince de CuO. Les techniques électrochimiques, nous citerons le voltamètre cyclique, la chronoampérométrie qui est utilisées pour étudier la cinétique de l'électrodéposition des nanostructures de Cu₂O et la photo courant. Puis les techniques d'analyse, à savoir, la diffraction des rayons X (RDX), la microscopie de force atomique (AFM) et les spectroscopies UV-Visible jouent un rôle prépondérant dans les caractérisations morphologiques et structurales et optiques des couches minces de CuO.

II.1 Dispositifs expérimentale électrochimique

L'électrochimie est une partie de la chimie qui traite les relations entre les courants électriques et les réactions chimiques produites à l'interface de deux systèmes conducteurs échangeant des charges électriques. Par exemple, lors de la mise en contact d'un métal (M) avec un électrolyte (solution contenant des ions), un échange électronique s'établit entre les atomes du métal et ses ions (Mⁿ⁺) dissous dans la solution: ceci se traduit par une réaction d'oxydoréduction:



Le dépôt électrochimique des oxydes métalliques se fait principalement selon trois méthodes [80] :

- ❖ L'oxydation directe d'une électrode métallique: cette méthode permet l'obtention d'une couche d'oxyde métallique sur la surface du même métal (électrode). Cette couche peut remplir le rôle d'une couche de protection de ce métal.
- ❖ L'oxydation anodique d'ions métalliques dissous: pour cela il faut que le métal présente au moins deux degrés d'oxydation solubles dans la solution, et le matériau que l'on souhaite électro déposé doit être insoluble dans l'électrolyte [81].
- ❖ L'électrodéposition cathodique par élévation locale du pH: Le principe de cette technique consiste à produire des ions OH⁻ au niveau de l'électrode de travail et augmenter localement le pH à l'interface électrode/électrolyte. La production d'ions OH⁻ se fait par la réduction électrochimique d'un précurseur. Plusieurs précurseurs sont utilisés dans la littérature, tels que l'oxygène [82], les nitrates [83] ou encore l'eau oxygénée [84]. Cette méthode de synthèse est très utilisée dans le domaine de la recherche, car elle permet notamment de déposer différents oxydes comme le ZnO [85].

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1.1 Montage et l'appairage électrochimique

Les expériences électrochimiques sont réalisées sur un appareil Voltalab PGZ 301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales. Une cellule électrochimique à trois électrodes reliée au VoltaLab et un bain thermostat permettant le contrôle de la température lors des expériences. La cellule est en verre PYREX D'une capacité de 50 ml à trois électrodes (Figure II.1). Cette cellule a été munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 5 orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes. Le montage du potentiostat est représenté sur la Figure II.1 :

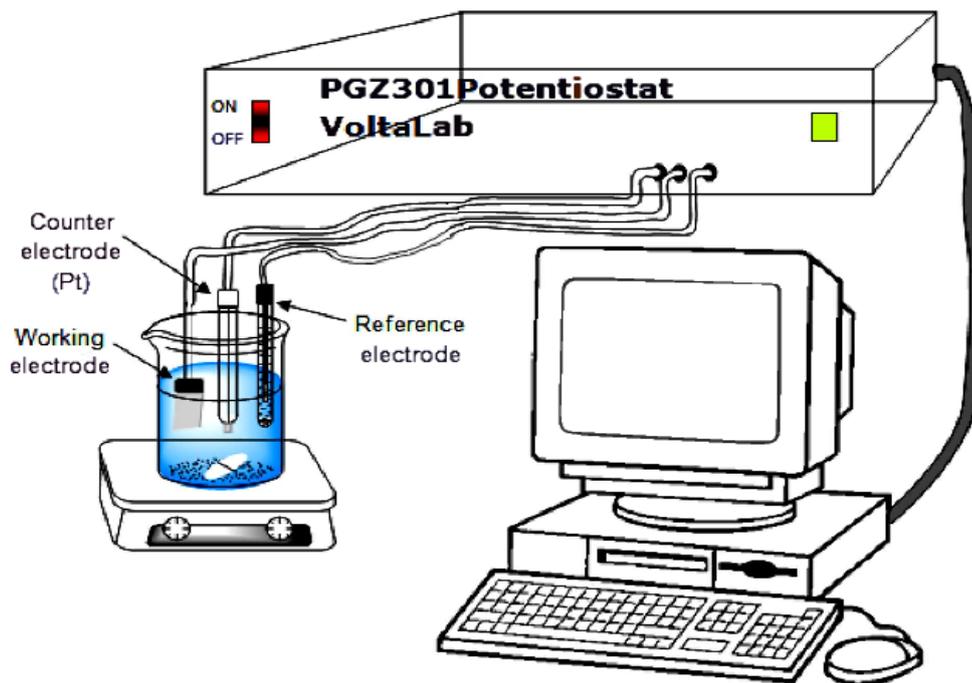


Figure II.1 : Dispositif expérimental utilisé pour l'élaboration des nanostructures de Cu_2O .

- **Les électrodes :** Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :
 - **L'électrode de référence (ER):** c'est l'électrode qui nous permet de mesurer le potentiel appliqué à l'électrode de travail. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS : $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$) dont le potentiel standard par rapport à l'électrode Normal à Hydrogène à $25C^\circ$ est égal à (+0.244 V/ENH).

Chapitre II : Techniques expérimentales

- **La contre électrode (électrode auxiliaire) (CE):** c'est une électrode de platine (Pt) disposée en parallèle avec l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes du courant.
- **L'électrode de travail (ET) :** les dépôts de Cu_2O sont effectués sur des substrats en verre conducteur (SnO_2 dopé en fluor nommé FTO). La surface active de FTO est de $1 \times 2 \text{ cm}^2$ avec une résistance qui varie entre 10 et $20 \Omega/\text{cm}^2$.

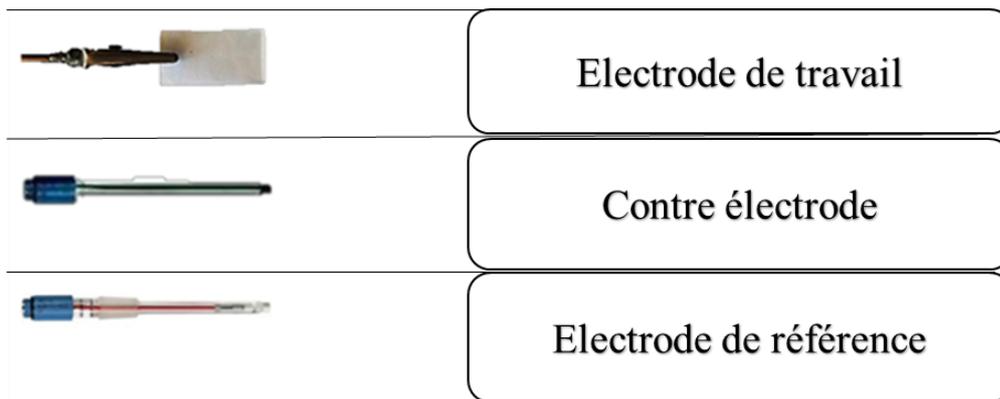


Figure II.2 : Les électrodes utilisées dans la cellule électrochimique.

II.1.2 Préparation des substrats

Les propriétés physiques des couches minces déposées sont fortement liées à la nature du substrat. Le choix de ce dernier dépend essentiellement de la nature de l'application recherchée et de la méthode de déposition utilisée. Certaines applications nécessitent l'utilisation de substrats conducteurs comme plusieurs métaux, ou des TCO (oxydes transparent conducteurs), alors que d'autres imposent des substrats isolants. Vu la méthode utilisée, le substrat choisis dans notre travail est le substrat semi-conducteurs, FTO. Nous avons choisi cette substrats à cause de leur résistivité qui est de l'ordre de 10 et $20 \Omega/\text{cm}^2$, ainsi que leur transparence dans le visible ce qui permet de réaliser une bonne caractérisation optique des couches minces déposées.

De ce fait, l'état de la surface et la propreté du substrat sont des paramètres essentiels. En effet, la présence d'impuretés sur le substrat peut influencer considérablement la nucléation et la croissance des germes pendant l'électrodéposition des couches minces, ce qui conduit à la modification des propriétés des dépôts ainsi obtenus. C'est pour cela, une

Chapitre II : Techniques expérimentales

procédure de nettoyage par ultrason a été établie lors de la préparation des substrats dans le but d'éliminer ces impuretés et d'initier la nucléation de germes [86].

Le substrat est tout d'abord coupés en différentes tailles ($1 \times 2 \text{ cm}^2$ dans le cas général) en utilisant un stylo à pointe en diamant, puis l'état de la surface de cette substrats est validé de manière à ce qu'ils ne comportent aucune rayure ou défaut de planéité. Les substrats sont ensuite nettoyés comme suit à tremper le substrat pendant 10 minutes sous ultrasons dans le solvant d'acétone (CH_3COCH_3). Après le passage dans le solvant, le substrat est rincé avec de l'eau distillée et finalement ils sont séchés à l'air. Comme les étapes montrés dans la figure II.3 suivant :

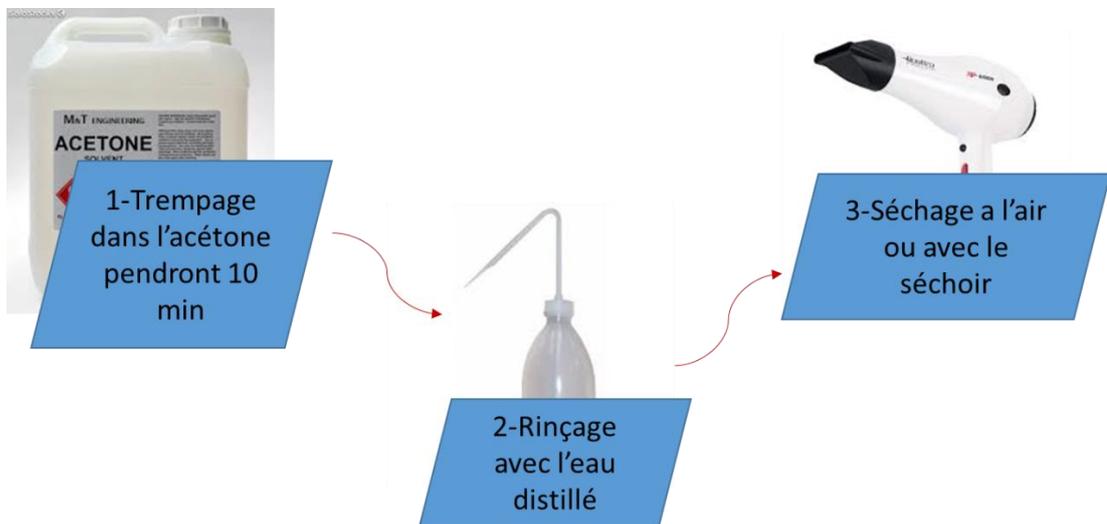


Figure II.3 : *Etapes utilisées pour le nettoyage des substrats.*

II.1.3 Bain d'électrodéposition

L'électrodéposition de Cu_2O a été réalisée dans une cellule électrochimique d'une capacité de 50 ml en bain sulfaté. Les solutions que nous avons préparées se composent d'un précurseur de cuivre, de l'agent complexant (acide) et de l'hydroxyde de sodium diluées dans un volume de 50 ml de l'eau distillée. La solution est agitée tout en ajoutant de l'hydroxyde de sodium pour atteindre la valeur du pH voulue. Tous les produits chimiques que nous avons utilisés étaient sous forme de poudre. Donc, la masse des produits chimiques utilisés est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$m = C \times V \times M \quad (\text{II.2})$$

Chapitre II : Techniques expérimentales

Où M , C et V sont la masse molaire de l'élément chimique, sa concentration et le volume du solvant, respectivement, toutes les conditions expérimentales utilisées pour les dépôts de Cu_2O sont décrits dans le tableau II.1 suivant :

Tableau II.1 : composition de bain électrique et conditions expérimentale.

Composition de bain	<ul style="list-style-type: none">• CuSO_4• $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$• NaOH	<ul style="list-style-type: none">• 0.05 (M)• 0.05 (M)
Conductions expérimentales	<ul style="list-style-type: none">• Température ($^\circ\text{C}$)• pH• cathode• anode	<ul style="list-style-type: none">• 60• 11• FTO• Pt
Teste par glucose	<ul style="list-style-type: none">• $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$• NaOH	<ul style="list-style-type: none">• 0.1 (M)• 0.1 (M)

II.2 Technique et dispositif électrochimique

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodéposition que pour la formation du dépôt lui-même. Les méthodes principalement utilisées sont la voltamétrie cyclique (VC), la mesure de Mott-schottky

II.2.1 Voltamétrie cyclique (VC)

La voltamètre cyclique est une technique électrochimique basée sur une variation contrôlée du potentiel électrique appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, tout en enregistrant le courant circulant entre l'électrode de travail et la contre électrode résultant un balayage de potentiel en fonction du temps $E(t)$ et à enregistrer l'évolution de la densité du courant $i(t)$ qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode résultant des réactions électrochimiques à l'interface électrode/électrolyte.

- Le courant $i < 0$ ($E < E_{\text{eq}}$ courant cathodique) : Il y aura une réduction des espèces présentes dans la solution (formation d'une couche sur la surface de l'électrode de travail).

Chapitre II : Techniques expérimentales

- Le courant $i > 0$ ($E > E_{eq}$ courant anodique) : Il y aura une oxydation (dissolution des espèces réduites auparavant).

L'allure de la variation de la densité de courant en fonction du potentiel est appelée voltampérogramme cyclique est donnée par le figure II.4 suivant :

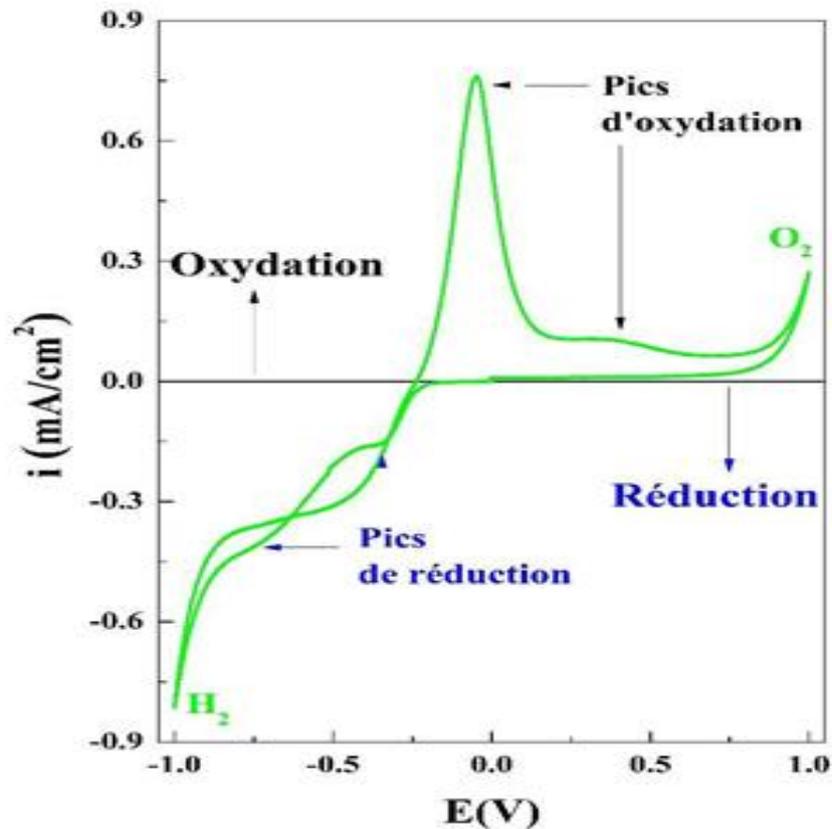


Figure II.4: Allure typique d'un voltamogramme cyclique lors de la formation de Cu_2O .

II.2.2 Mesure de Mott-schottky

Dans la littérature, les mesures en capacité ont été souvent employées pour les caractérisations des films passifs formés sur les métaux et les alliages. Les concepts développés en électrochimie des semi-conducteurs ont été largement appliqués à ces systèmes, en effet, les études en capacité permettent non seulement de déterminer les concentrations en porteur de charge et le potentiel des bande plates mais aussi de prévoir les propriétés de ces films.

Chapitre II : Techniques expérimentales

La situation d'appauvrissement interrassiale est très utile pour caractériser la nature d'un semi-conducteur (type-n ou type-p), en effet, dans une telle configuration de charge, la capacité d'interface C vérifie la relation de Mott-schottky [1] :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left(\frac{2}{qN_A \epsilon \epsilon_0} \right) \left(E - E_{bp} - \frac{kt}{q} \right) \quad (\text{II.3})$$

C_{sc} étant la capacité interrassiale, q est la charge d'électron, N_A est la densité des porteurs accepteur (cm^{-3}), ϵ est la constante diélectrique de Cu_2O et de CuO ($\epsilon_{\text{Cu}_2\text{O}} = 7.6$, $\epsilon_{\text{CuO}} = 10.26$), ϵ_0 est la constante diélectrique de vide (8.854×10^{-14} F/cm), K est la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/k), T est la température ambiante et E_{bp} est le potentiel de bande plate, E le potentiel appliqué à l'électrode, le tracé de $1/C^2$ en fonction des potentiel appliqué conduit donc à une droite de pente positive pour un semi-conducteur de type-n et négative pour un type-p [1].

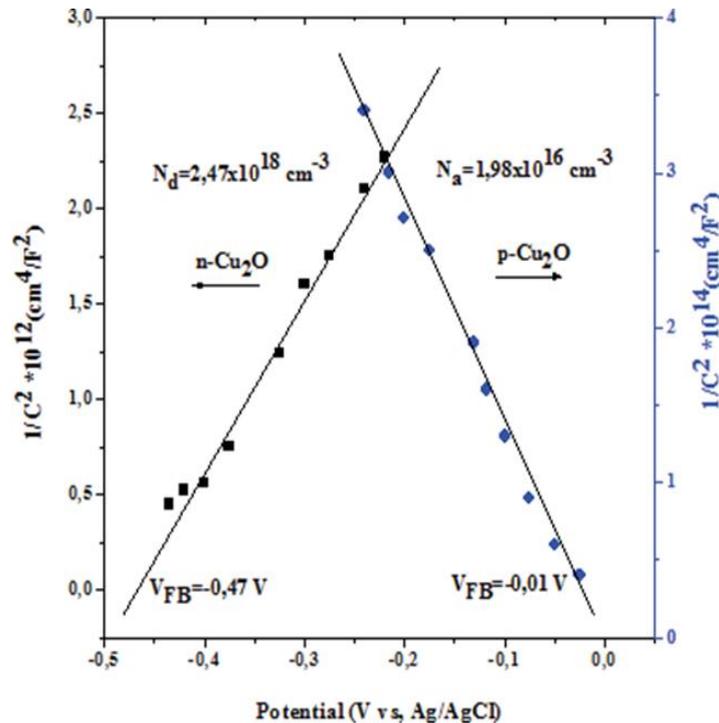


Figure II.5 : Courbe de Mott-schottky dans les deux cas de semi-conducteur [1].

II.3 Technique de caractérisation

II.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les rayons X sont les rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est comprise entre 0.01 et 10 Å. Mais le domaine utilisé pour la caractérisation des matériaux est plus restreint : [0,1-10 Å] [5].

Chapitre II : Techniques expérimentales

Cette technique non destructive, permet d'identifier les structures cristallines présentes dans Un échantillon et d'identifier les phases présentes. L'échantillon est irradié par un faisceau Incident de rayons X dont on mesure l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle Entre les deux faisceaux [5]

Donc la technique de diffraction des rayons X permet de connaître l'état de cristallisation du dépôt et d'identifier les phases cristallisées présentes dans un échantillon [87].

II.3.1.1 Principe

Un faisceau monochromatique incident de rayons X est focalisé sur l'échantillon à Caractériser. Il ne peut y avoir de phénomène de diffraction, que lorsque la longueur d'onde Du faisceau incident est du même ordre de grandeur que les distances interréticulaires (Distances entre les plans réticulaires de la même famille, définies par les indices de Miller (hkl) dans un réseau cristallin)

Pour avoir des interférences constructives à partir du faisceau diffracté, le facteur de structure Doit être maximal, cette condition de diffraction illustrée dans la Figure II. 6, peut être Expliquée de la façon suivante : lorsque deux faisceaux de longueur d'onde λ sont réfléchis Par des plans atomiques d'une même famille (hkl) de distance inter réticulaire d_{hkl} , il n'y a D'interférences constructives et donc de diffraction que si la différence de chemin parcouru Par les deux faisceaux est égale à $n\lambda$, où n est un entier supérieur ou égal à 1. Cette différence De marche (différence de chemin), représentée en rouge et vert sur la Figure II. 6, est égale à $2d_{hkl} \cdot \sin(\theta)$, ce qui conduit à la loi de Bragg [5].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{II.4})$$

Ou ;

- λ : la longueur d'onde du faisceau de rayon X incident
- d_{hkl} : la distance interarticulaire caractérisant la famille de plans réparés par l'indice h.k.l.
- n : c'est entier.
- θ : est l'angle de diffraction.

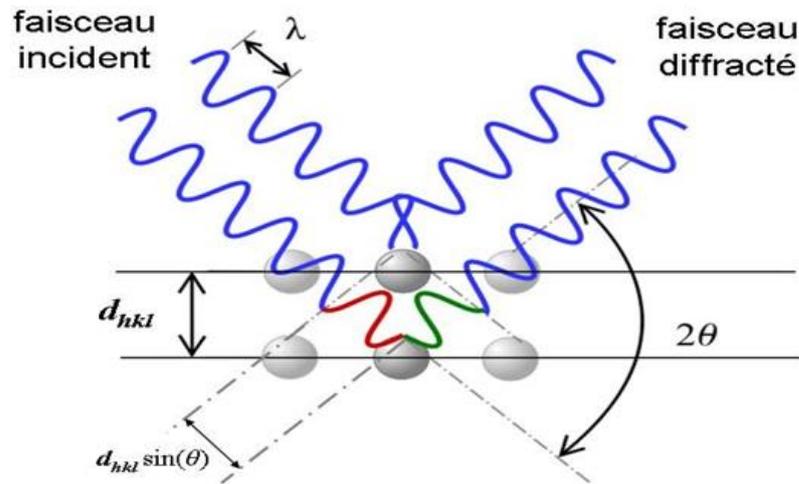


Figure II.6 : Schéma de Comportement d'un faisceau de rayons X dans un cristal selon la loi de Bragg.

II.3.1.2 Détermination de la taille moyenne des cristallites

En général, la taille moyenne des cristallites est déterminée en mesurant la largeur à mi-hauteur d'un pic de diffraction selon la relation classique de Scherrer [88] :

$$D = k \lambda / \beta \cos\theta \quad (\text{II.5})$$

- **D** : la taille Moyenne des cristallites (nm).
- **β** : largeur à mi-hauteur du pic de Bragg d'intensité maximal.
- **K=0.94** : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des cristallites.
- **λ** : longueur d'onde de rayons X.
- **θ** : angle de diffraction.

II.3.2 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique permettant d'étudier la topographie de surface des échantillons. Contrairement à la microscopie électronique, aucun faisceau n'est envoyé sur l'échantillon. Il s'agit d'une technique mécanique, qui se base sur les interactions (le plus souvent répulsives, parfois attractives) entre les atomes d'une pointe fine et les atomes de la surface de l'échantillon. Les forces impliquées sont de l'ordre du nano newton. La pointe, très fine, est reliée à un micro-levier capable, grâce à un tube piézo-électrique, de déplacer la pointe dans toutes les directions et de mesurer les forces d'interaction entre celle-ci et la surface de l'échantillon (Figure II.7).

Il existe deux modes d'utilisation :

➤ **Mode contact :**

La pointe appuie sur la surface de l'échantillon, et se trouve repoussée du fait que les électrons de la pointe et de la surface des échantillons se repoussent. Il existe alors deux possibilités. Soit la hauteur de la pointe est ajustée de manière à ce que la force ressentie par celle-ci soit constante, et l'analyse des variations de la hauteur à l'équilibre de la pointe permettent d'obtenir des informations sur la topographie de la surface de l'échantillon. Soit la hauteur de la pointe est constantes et les variations de la force de répulsion ressentie par celle-ci sont enregistrées et permettent de remonter à la topographie de la surface de l'échantillon.

➤ **Mode tapping :**

Dans ce mode, le levier vibre en permanence à sa propre fréquence de résonance, de l'ordre de la centaine de kHz, avec une certaine amplitude. Les interactions entre la pointe et la surface modifient la fréquence de résonance, mais pas la fréquence d'oscillation du levier, aboutissant à une diminution de l'amplitude. L'analyse de l'amplitude d'oscillation du levier permet de remonter à la topographie de surface de l'échantillon.

L'AFM permet une analyse très précise de la surface des échantillons, et permet aussi de calculer leur rugosité. La rugosité mesure les variations de hauteur de l'échantillon par rapport à la hauteur moyenne. Typiquement, deux types de rugosités sont calculés : la rugosité R_a , qui est une moyenne arithmétique, et la rugosité R_{ms} , qui est une moyenne des carrés. Ainsi, si la mesure de hauteur est effectuée en n points (le plus régulièrement espacés possible), nous avons [89] :

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_0) \quad (\text{II.6})$$

$$R_{ms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y_0)^2} \quad (\text{II.7})$$

Avec y_i la hauteur de l'échantillon au point i et y_0 la hauteur moyenne de l'échantillon sur la surface analysée.

La rugosité R_{ms} est plus sensible aux fortes variations locales de hauteur, alors que R_a rend plus compte des variations régulières de hauteur.

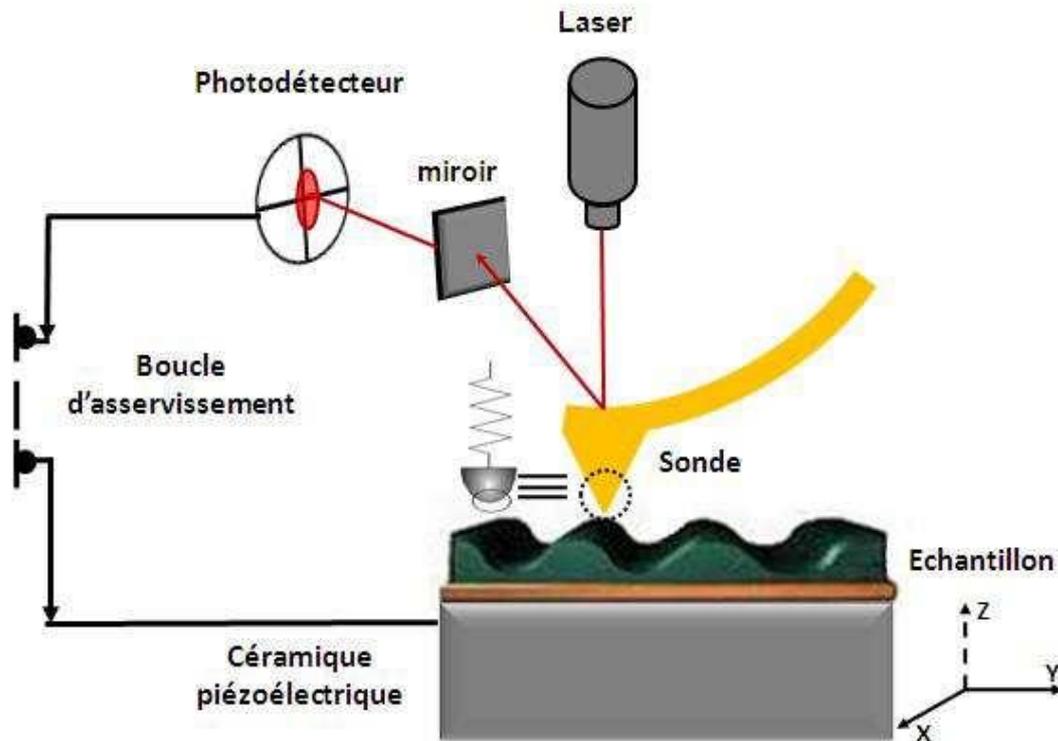


Figure II.7: Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).

II.3.3 Spectroscopie Ultraviolet-Visible (UV/Vis)

La Spectrophotométrie UV-Visible est une technique de caractérisation optique non destructive. Elle renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique et de tailles des cristallites, elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques.

II.3.3.1 Principe

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 350 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm [1].

Chapitre II : Techniques expérimentales

Un spectre UV (visible) rend compte de l'absorption de radiation UV par une molécule. À chaque rayonnement de longueur d'onde λ est associée une énergie E ainsi pour la différence d'énergie $\Delta E = E_1 - E_2$ il correspond une longueur d'onde λ donnée par la relation $\Delta E = hc\lambda$ (Figure II.8).

L'énergie disponible par les rayonnements UV-visible permet des transitions électronique au sein de molécules organique c'est-à-dire le passage d'un électron d'une orbitale d'énergie E_1 à une orbitale d'énergie E_2 plus élevée. On dit qu'on passe dans un « état excité ».

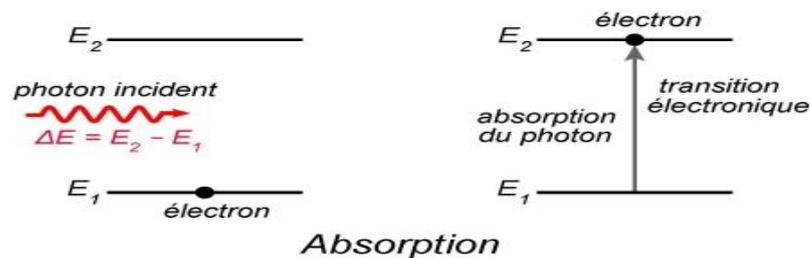


Figure II.8 : Schéma d'une transition électronique.

II.3.3.2 Absorbance

L'absorbance (A) c'est une mesure quantitative de l'absorption d'une radiation UV-Visible à une longueur d'onde donnée par un composé (Figure II.9).

Absorbance

$$(A) = \log(I_0/I) \quad (\text{II.8})$$

Ou :

- I_0 : est l'intensité incidence de la lumière sur l'échantillon.
- I : est l'intensité sortante de l'échantillon.
- A : l'absorbance et aussi appelé (densité optique).

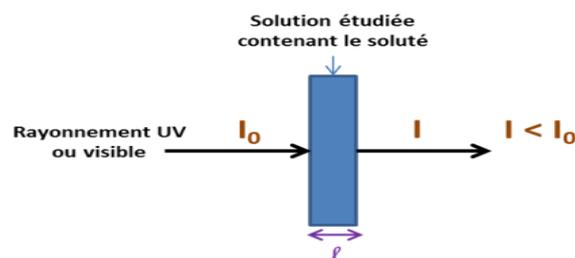


Figure II.9 : Mesure de l'absorbance.

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.3.3.3 Loi de Beer-Lambert :

Loi qui traduit la relation entre l'absorbance, la concentration et la longueur de la solution traversée par la lumière dans la cuve de la mesure, elle donnée par la relation suivant :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{II.9})$$

- **A** : absorbance.
- **C** : concentration.
- **E** : absorptivité molaire ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$), souvent appelé : le coefficient d'absorption, les valeurs expérimentales de ϵ vont de 0 à $10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

II.3.3.4 Les spectromètres UV-Visible

Les spectromètres UV visible comportant une source de la lumière suivie d'un monochromateur, d'un compartiment pour placer les échantillons, puis d'un dispositif de réception associé à un dispositif de traitement des données permettant au final le tracé d'un spectre (la figure II.10).

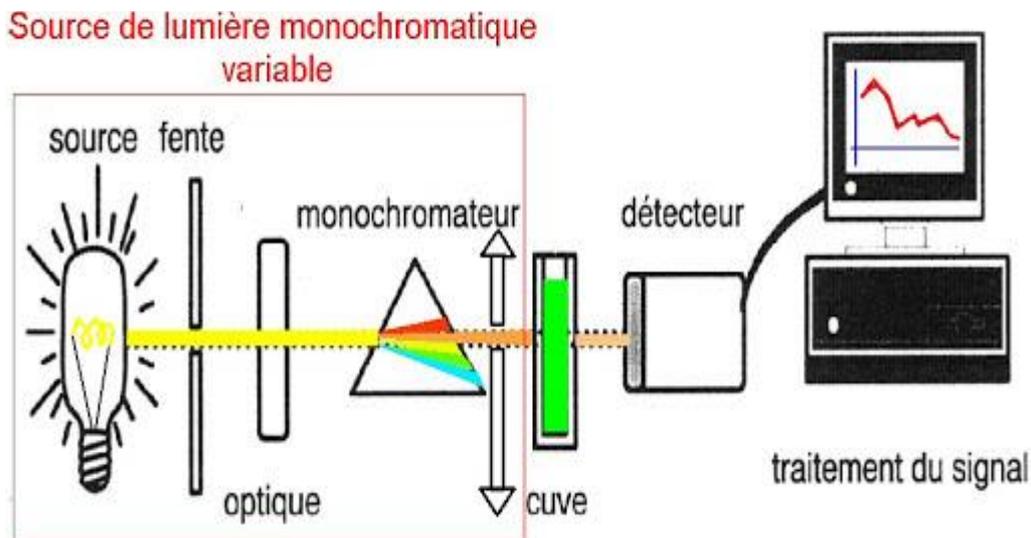


Figure II.10: Schéma représente le principe de spectromètre UV-Visible.

Chapitre III

Chapitre III : Résultat expérimental et discussion

III.1 Caractérisation électrochimique

III.1.1 Mesure de Mott-Schottky

III.1.3 Mesures photo électrochimique

III.2 Caractérisation structural, morphologique et optique

III.2.1 Structural par diffraction de rayons X (DRX)

III.2.2 Morphologique par microscopie à force atomique (AFM)

III.2.3 Optique par spectroscopie UV-Visible

III.3 Réponse électrochimique de l'électrode CuO/ FTO en présence de glucose

Dans ce chapitre nous allons exposer et interpréter l'essentiel de nos résultats expérimentaux concernant l'élaboration des dépôts de l'oxyde de cuivre Cu_2O et CuO sur un substrat de FTO, la caractérisation de nos dépôts a été menée par différentes méthodes de caractérisations, les mesures Mott-Schottky ont été utilisé pour déterminer le type de la conduction dans les deux oxyde ainsi que la densité de porteurs accepteurs, la structure et la taille moyenne des cristallites ont été menées par la technique de diffraction des rayonne X (RDX), la morphologie de la surface des dépôts a été étudiée aussi par la microscopie a force atomique (AFM), la microscopie UV-Visible est employé pour présenter les propriété optiques fondamentales de Cu_2O et CuO obtenus à différentes température de recuit , finalement , nous avons essayé d'utiliser le dépôt pour la détection de glucose.

III.1 Caractérisation électrochimique

III.1.1 Mesure de Mott-Schottky

La relation de Mott-schottky a été établie pour un semi-conducteur et permet non seulement de déterminer les propriétés électroniques des nanostructures de Cu_2O (la densité de porteurs de charges NA, le potentiel de bande plate E_{bp} et l'épaisseur de la zone de charge d'espace W à l'interface $\text{Cu}_2\text{O}/\text{électrolyte}$) mais aussi de prévoir la nature de ces nanostructures [1], dans notre travail nous avons appliqué la relation de Mott-Schottky à des déférents températures de recuit variant de 300C° à 500C° .

La figure III.1 présenté les courbes de Mott-Schottky des dépôts de l'oxyde de cuivre en contact avec l'électrolyte support de $0.5 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, avec une potentiel de balayage varie entre $+100$ à 700 mV .

Dans la figure III.1 nous avons constaté que Le tracé de ces courbes présente une partie linéaire de pente négative, ceci montre un caractère semi-conducteur de type p pour tous les échantillons obtenus sans et avec recuit [1]. L'origine de la conductivité de type p dans l'échantillon de Cu_2O non dopé est probablement due aux défauts d'origine accepteurs tels que les lacunes de cuivre (V_{Cu}), l'oxygène interstitiel (O_i) et/ou anti-site d'oxygène O_{Cu} . Ces défauts permettent d'améliorer les propriétés électriques en augmentant la concentration des porteurs de charges de cet oxyde par la formation ou la création des trous dans sa bande de valence [90].

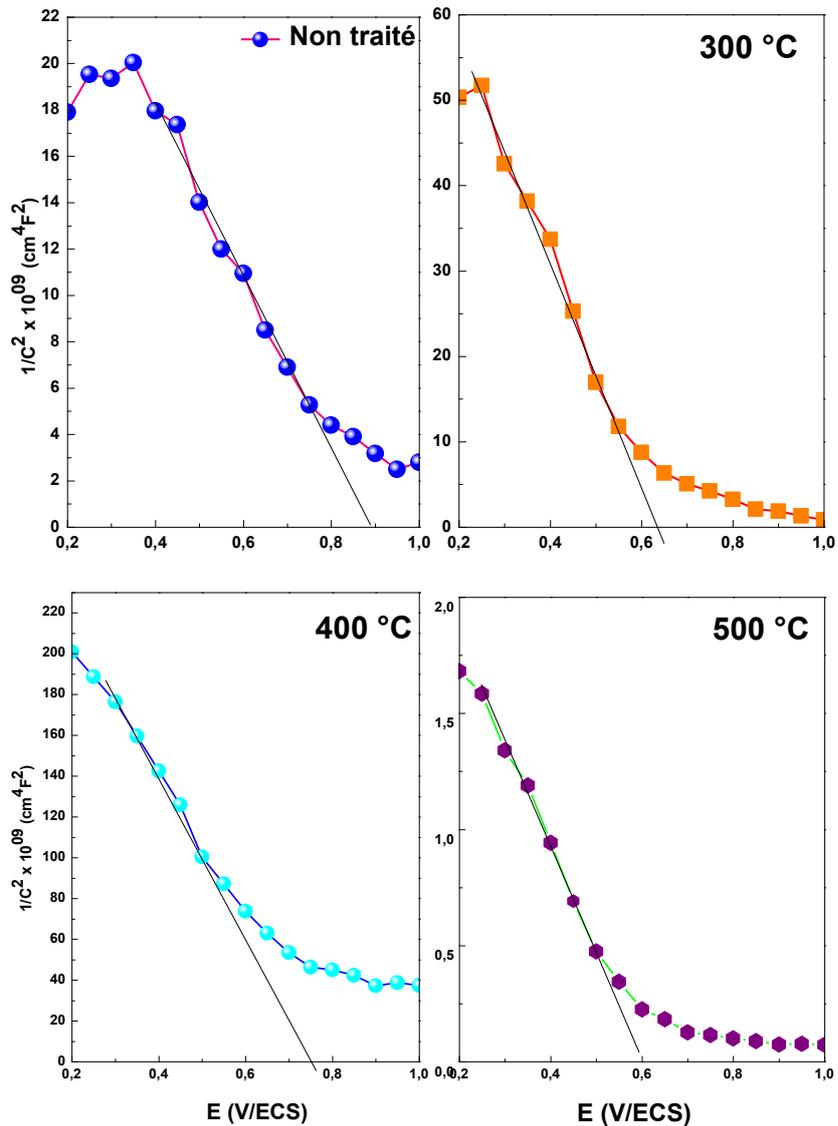


Figure III.1 : Courbes de Mott-Schottky des nanostructures d'oxyde de cuivre obtenus à différents températures de recuit.

La détermination de la valeur de potentiel de bandes plates E_{pb} se fait par l'extrapolation de la partie linéaire des courbes de Mott-Schottky à $1/C^2=0$ et on détermine aussi la densité des porteurs donneurs N_A à partir de la pente de la droite :

$$\left(P_{ente} = \frac{-2}{qN_A\epsilon\epsilon_0} \right) \quad (III.1)$$

III.1.2 Mesures photoélectrochimique

Au cours de la détermination des propriétés photoélectrochimique, nous avons tracé les courbes III.2 de tous les échantillons obtenus durant ce travail et les soumettent à des

Chapitre III : Résultat expérimentale et discussion

irradiation par une lampe visible de 500 watt, les résultats obtenus sont enregistré dans la figure III.2 la repense cathodique montre que notre échantillons sont des semi-conducteur de type p , d'autre part, l'augmentation du photocourant de l'échantillons traité à 500 C° d'environ 4 fois par rapport au Cu₂O électrodéposé , cette augmentation peut être attribuée à l'amélioration de la structure cristalline.

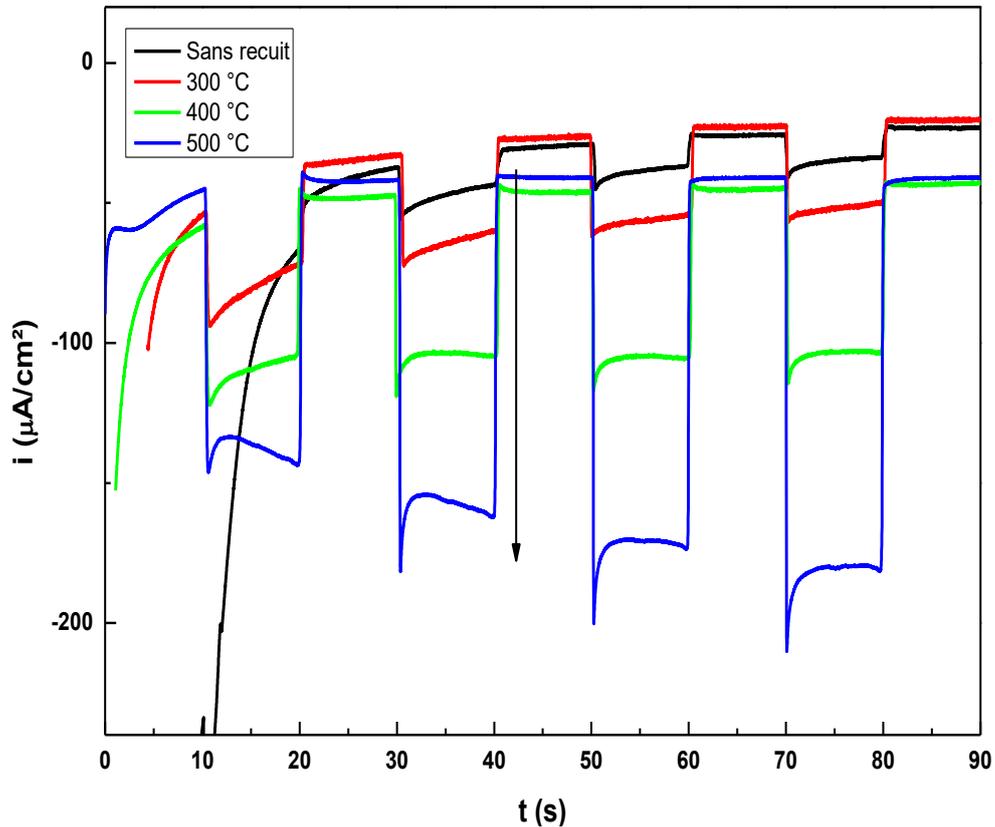


Figure III.2 : Repense photoélectrochimique de Cu₂O traité à différentes Températures de recuit.

III.2. Caractérisation structural, morphologique et optique

III.2.1 Structural par diffraction de rayons X (DRX)

Nous avons caractérisé par la diffractomètre de rayons X (DRX) nos oxydes obtenus sur des substrats de verre par électrodéposition et sous traitement thermique ($T=300,400$ et $T=500\text{C}^\circ$), la figure III.3 montre les spectres de diffraction des rayons X des dépôts de l'oxyde de cuivre traité à déférent température (sans recuit, $300\text{C}^\circ,400\text{C}^\circ$.et 500C°).

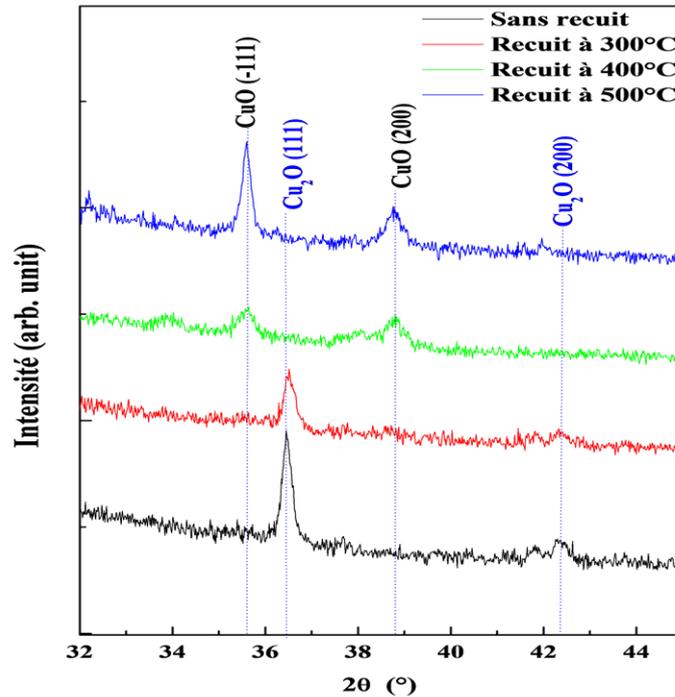


Figure III.3 : Spectres des rayons X pour les dépôts du Cu_2O électrodéposés sur FTO à -0.5 V/ECS et traités obtenus à différentes températures ($T= 300, 400, \text{ et } 500$ °C).

Sur tous les diagrammes, nous avons constaté que le spectre de dépôt obtenus par électrodéposition sur un substrat de FTO à (-0.5V) indique la présence de deux pics dans les positions suivantes $2\theta = 36.54^\circ, 43.31^\circ$. L'indexation de ces pics correspondant respectivement aux plans (111) et (200) de la structure cubique de Cu_2O . De plus, aucun pic relatif aux Cu métallique ou CuO n'a été observé dans les nanostructures électrodéposées dans le cas sans recuit à ($T=60$ °C). On peut déduire donc que tous les dépôts obtenus sont polycristallines, ne contient aucune impuretés et présentent une structure cubique de Cu_2O les couches de Cu_2O présentent un pic plus intense suivant l'orientation (111) par rapport aux autres plans attribuées au Cu_2O , le traitement thermique à 300C° indiqué une diminution de l'intensité de ses pics, dans le recuit des échantillons donc le recuit des échantillons dans l'air à une température allant jusqu'à 300C° n'effectue pas la composition du film mais fait à diminuer la qualité cristalline des dépôts.

On remarque également sur la figure III.3 que l'intensité du pic (111) diminue avec l'augmentation du température de recuit, Ceci est due à l'instabilité de Cu_2O (cuprite) à des températures supérieures à 400C° , le Cu_2O converti en CuO (ténorite), ceci est indiqué par la disparition totale des pics (111) et (200) de Cu_2O et l'apparition de deux nouveaux pics à $2\theta =$

Chapitre III : Résultat expérimentale et discussion

35.6° et $2\theta = 42.3^\circ$ qui correspondent aux reflets du plan (-111) et (200). Respectivement attribués à la structure monoclinique de ténorite de CuO avec une bonne cristallinité ont été observées lorsque la température devienne très élevée, la conversion de Cu₂O en CuO résulte de la diffusion de l'oxygène dans les films, Cu₂O commence à réagir avec O et formé la phase CuO par la réaction suivante :



Après le recuit, nous observons une amélioration de la cristallinité de la couche (diminution de la largeur à mi-hauteur des réflexions de Bragg) l'oxyde obtenu après recuit est monogranulaire ayants une orientation préférentielle suivant le plan (-111), il été aussi montré par Nair et al [91], qu'il est possible d'obtenir du CuO pur aux températures de recuit supérieurs à 350C°.

III.2.2 Morphologique par microscopie à force atomique (AFM)

La topographie des couches minces déposée dans déférents température avant et après le traitement thermique (le recuit) est obtenue par la microscopie à force atomique (AFM). La figure III.4 présente les images 2D des nanostructures de Cu₂O obtenues à des températures de 300C°, 400C°, 500C°.

En première vue, nous avons constaté que la topographie des couches minces de Cu₂O est très sensible à la variation de température. Egalement, une distribution totale et homogène des dépôts sur la surface des substrats a été remarquée. D'après ces figures nous avons constaté que l'augmentation de la température de l'ambiante à 400 C° présente une forme de la surface relativement proche, par contre, à 500 C° une forme granulaire a été observé. Il est clair que la variation de la température de recuit affecte la morphologie des dépôts, c'est-à-dire que les nanostructures déposés à des températures élevées sont moins denses et possèdent des grains de plus grande taille.

La figure III.4 présenté la variation de la rugosité de la couche mince de Cu₂O obtenus à différents températures de recuit.

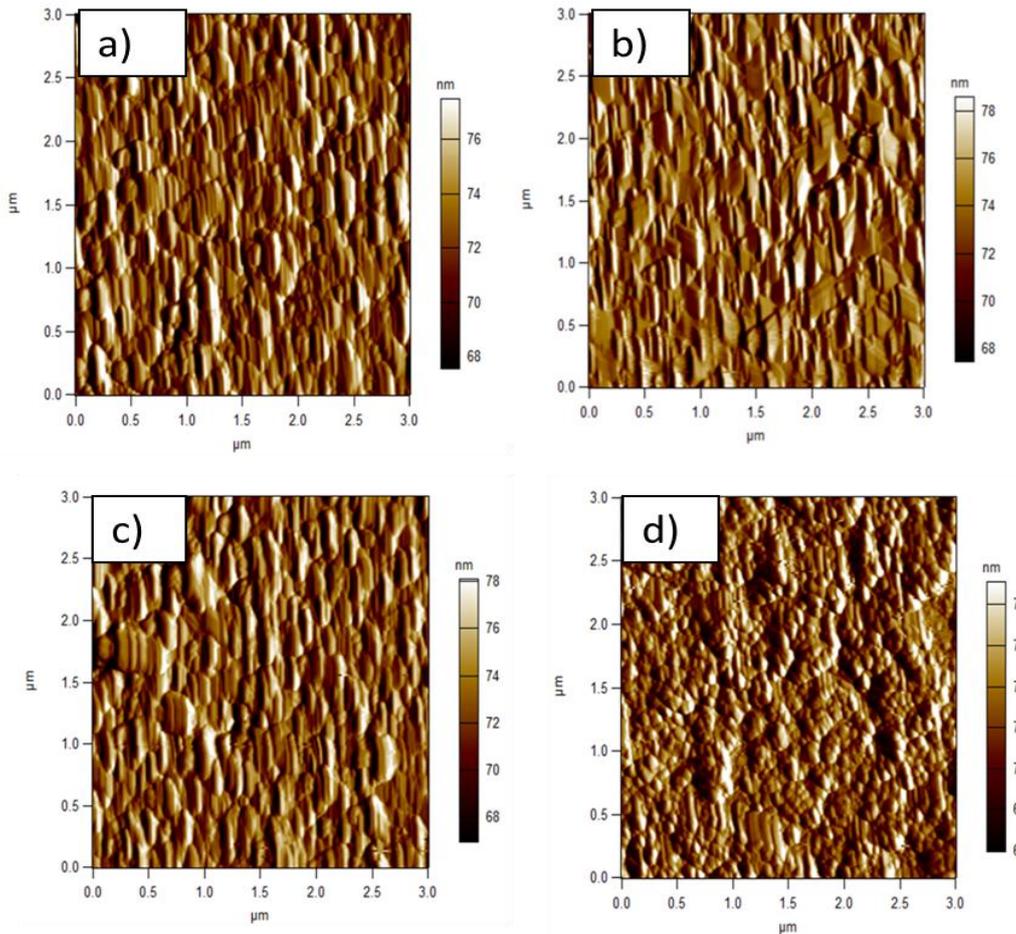


Figure III.4 : Images AFM (2D) des nanostructures de Cu_2O obtenus par électrodéposition :
a) sans recuit, et traitées à b) 300 °C, c) 400 °C et d) 500°C.

D'après le tableau III.1 qui présenté la variation de la rugosité des nanostructures de Cu_2O obtenus sur un substrat de FTO en fonction de déférente température de recuit, montre en variation dans la valeur de rugosité (RMS).

Lorsque la température de recuit augments de l'ambient à 500C° la rugosité des échantillons augments de 12.45nm à 15.28nm, Il est bien connu que la rugosité d'une couche augmente avec son épaisseur [92], lorsque la température de recuit augmente de 400 C° la rugosité est diminué à 13.10 nm après il est augment à 22.13 nm à T=500 C°, nous avons constaté que cette modification indiqué à la convention de Cu_2O en CuO.

Les mesure de la rugosité des échantillons ont montré que celle-ci augmente lorsque la température de recuit augmente, les valeurs de la rugosité moyenne passent de 12.45 à 22.13nm lorsque la température augmente de l'ambiante à 500 C°, respectivement.

Chapitre III : Résultat expérimentale et discussion

Tableau III.1 : Variation de la rugosité des nanostructures de Cu_2O obtenus sur un substrat de FTO à différente température de recuit.

Température de recuit ($^{\circ}\text{C}$)	Sans recuit (60°C)	300°C	400°C	500°C
La rugosité (nm)	12.45	15.28	13.10	22.13

III.2.3 Optique par spectroscopie UV-Visible

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le premier chapitre, l'oxyde de cuivre présente des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications. Dans cette partie, nous avons utilisé les spectroscopies UV-Visible pour étudier les propriétés optique des nanostructures de Cu_2O et CuO , les spectres obtenus sont enregistré dans une gamme de longueur d'onde de 400 nm à 1000 nm et présenter sur le figure (III.5) :

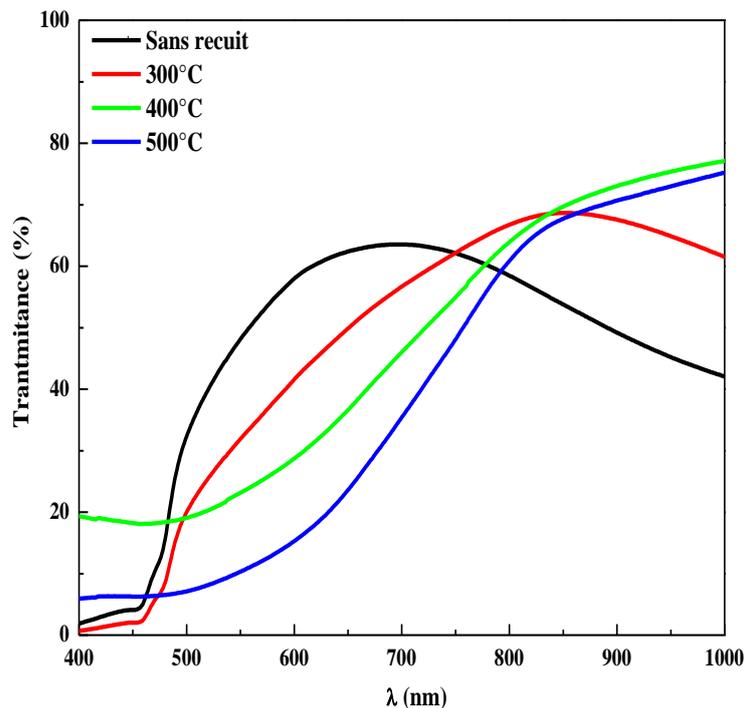


Figure III.5 : Spectres de transmission optique des nanostructures de Cu_2O électrodéposées sur FTO à différents température de recuit.

D'après la figure III.5 Nous avons constaté que l'allure générale des spectres de Cu_2O obtenus par électrodéposition et celle traité à 300°C soit identique, une forte augmentation de la transmission est observée aux alentours de 450 nm, cela identique que la nanostructure du

Chapitre III : Résultat expérimentale et discussion

Cu₂O absorbant la lumière à des longueur d'onde inférieure à cette valeur [93]. Aussi une région de forte transparence située dans le visible entre 450 et 900 nm a été observée, la valeur de la transmission est de l'ordre de 60 à 70%, à des températures supérieures à 400 °C, un changement de l'allure générale de spectre à observer, on remarque aussi que le CuO possède un domaine d'absorption plus grand que le domaine de Cu₂O avec une transmission de l'ordre de 75% dans le visible.

D'après les spectres de la transmittance et à l'aide de la relation de Tauc (équation III.3) nous avons déterminé les valeurs du gap optique des échantillons obtenus à différentes températures de recuit.

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III.3})$$

Les valeurs du gap optique E_g est déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe de $(\alpha h\nu)^2$ vers l'axe (x) jusqu'à $(\alpha h\nu)^2 = 0$, comme s'indiquent sur la figure III.6

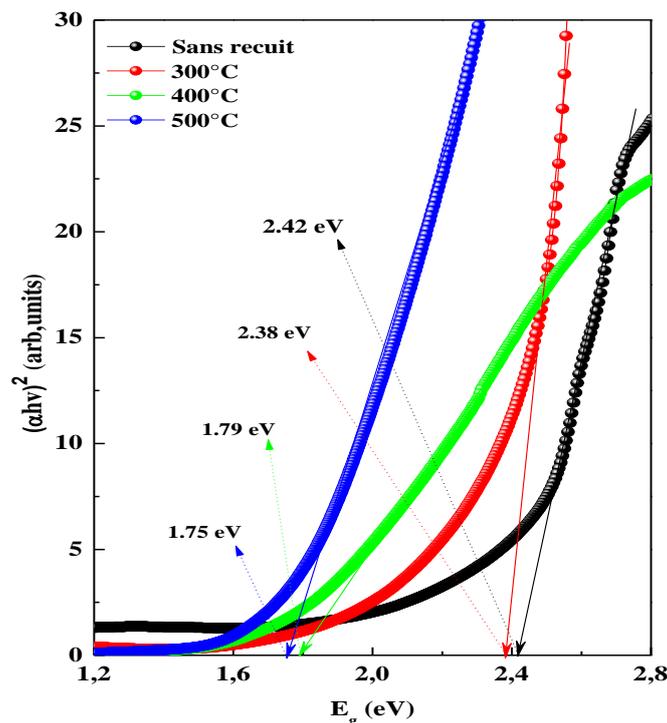


Figure III.6 : Variation de l'énergie du gap optique de Cu₂O et CuO en fonction de la température de recuit.

Il est clair que la valeur de gap optique diminue d'une façon remarquable de 2,42 eV pour le Cu₂O électrodéposé à T=60 °C à 1,75 eV pour le CuO obtenu par traitement de Cu₂O à T= 500 °C. Ces résultats montrent clairement que le traitement thermique joue un rôle très

Chapitre III : Résultat expérimentale et discussion

important sur les propriétés de Cu₂O ainsi que pour la formation de CuO avec des bonnes caractérisations cristallographiques et optiques.

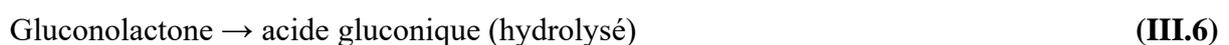
III. 3 Réponse électrochimique de l'électrode CuO/ FTO en présence de glucose

Les meilleures propriétés électrochimiques de nanostructure de CuO peuvent être dues à la réactivité élevée d'un tel matériel pour cela nous avons essayé d'utiliser le dépôt de CuO pour la détection de l'oxydation de glucose qui serait en mesure de réduire au potentiel, et leur large surface spécifique typique de cette structure favoriserait l'incrémente du courant d'oxydation et puis la sensibilité

La figure III.7 est présentée la réponse voltammétrique caractéristique de l'électrode CuO/FTO dans le 0.1 M de NaOH à différentes concentrations de glucose. Le processus de réponse non enzymatique au glucose d'après le couple Cu(II)/Cu(III) redox dans la solution NaOH sous la région potentielle spéciale est le facteur essentiel pour les détections électrochimiques du glucose. Le couple Cu(II)/Cu(III) redox selon la littérature [94] montre que le processus de réaction peut être décrit comme :



Après l'injection de glucose, l'ion Cu(III) obtient un électron et agit comme un système de livraison d'électrons [94-96], les électrons sont transférés de glucose à l'électrode qui conduit à l'augmentation du pic actuellement, le processus de réaction est le suivant :



Donc d'après la figure III.7 chaque courbe correspond à des ajouts successifs de glucose, jusqu'à obtenir des concentrations cumulées de l'analyse de 0.04 mM à 0.22 mM. Aussi, nous avons constaté que l'intensité du pic d'oxydation augmente graduellement avec l'augmentation progressive de la concentration de glucose, ceci indique une activité électrocatalytique de l'électrode CuO/FTO vis-à-vis de l'oxydation de glucose.

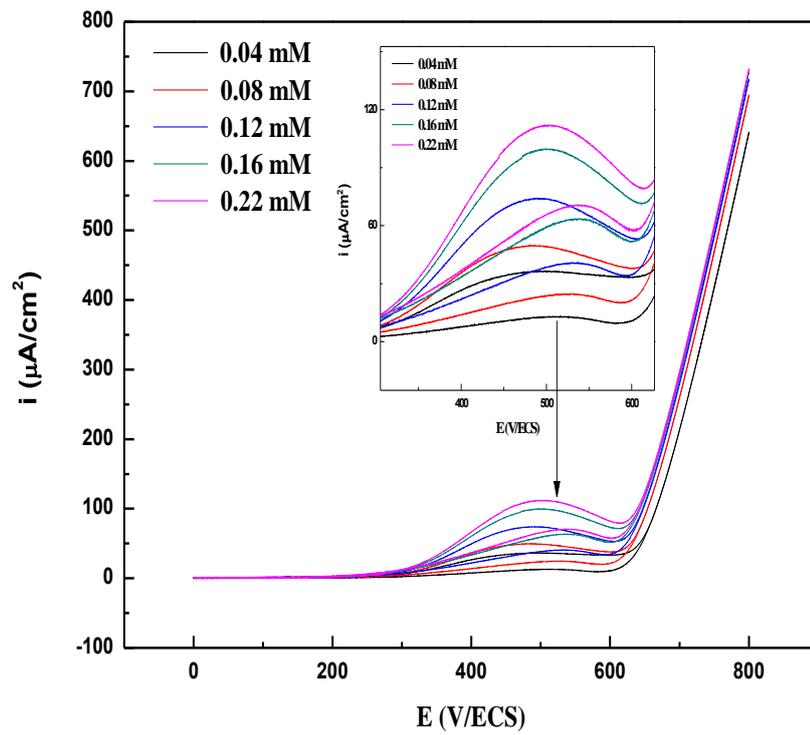


Figure III.7 : la variation de la réponse de l'électrode CuO/FTO suite à l'injection progressive de différentes concentrations de glucose dans un 0.1 M de NaOH.

Conclusion

L'objectif de ce travail a été consacré à l'électrodéposition et à la caractérisation des nanostructure de l'oxyde de cuivre (Cu_2O) sur un substrat semi-conducteur de FTO, l'effet de traitement thermique sur les propriétés électrochimique, morphologiques, structurales et optique de Cu_2O et de CuO a été étudié.

Dans ce travail nous avons élaboré des couche mince de d'oxyde de cuivre Cu_2O par l'électrodéposition sur des substrat de verre conducteur (FTO) après on fait le traitement thermique pour former de CuO à différentes températures de recuit (sans recuit, 300C° , 400C° et 500C°), en utilisant une solution aqueuse contenant 0.05M de sulfate de cuivre et 0.05 de l'acide citrique, le pH de la solution est fixé à $\text{pH}=11$, et le potentiel appliqué pour l'électrodéposition est -0.5 V/ECS . Finalement, nous avons essayé d'utiliser le dépôt de CuO pour la détection de glucose en fonction de la concentration.

Les mesure effectuées par la technique électrochimique par la mesure de Mott-schottky ont montrant que tous les échantillons présentent une conductivité de type p, ces mesures ont permis aussi d'extraire plusieurs paramètres caractéristiques aux semi-conducteurs tels que : le potentiel de bande plate et la densité des porteur de charge.

La caractérisation photoélectrochimique à montrant que la réponse cathodique des tous les échantillons relève un comportement électrochimique d'un semi-conducteurs de type p, de plus, l'augmentation du photocourant de l'échantillon traité à 500 C° (dépôt de CuO) est 4 fois supérieure par rapport au Cu_2O électrodéposé.

L'étude par la diffraction de rayons X (RDX) à montrer que l'augmentation de la température de recuit permis de transformer le Cu_2O en CuO , les dépôts de Cu_2O électrodéposé traité à 300 C° présentent une structure cubique avec une orientation préférentielle suivant la détraction (111). D'autre part, les nanostructures du CuO obtenus par recuit à des températures supérieures à 400 C° présents une structure monoclinique avec une orientation préférentielle suivant la direction (-111). Ainsi, il s'avéré que la meilleure cristallinité des dépôts est obtenue à la température 500 C° .

Les caractérisations morphologiques menées par l'AFM (microscopie à force atomique) ont montré que les couches du Cu_2O en CuO sont granulaires et homogène sur la surface de l'FTO. Après l'augmentation de température en remarqué un changement de la topographie des dépôts. Des grains sous forme nodulaire observées pour la température de

Conclusion

500 C°. Les mesures de la rugosité des échantillons ont montré une augmentation de la rugosité en fonction de la température de recuit.

La caractérisation optique menée par la spectroscopie UV-Visible a montré que les échantillons ont une transparence relativement élevée (75%) dans la région visible. D'autre part, la valeur de gap optique est diminuée avec l'augmentation de température. Ceci est confirmé la transformation de Cu_2O en CuO .

L'activité électrocatalitique de l'électrode de CuO/FTO obtenus envers le glucose sur la surface de l'électrode CuO/FTO montre une bonne réponse. La voltamétrie cyclique (CV) montre un pic anodique attribué à l'oxydation de glucose, la performance analytique de notre électrode à réponse plus rapide à l'oxydation de glucose avec une réponse de courant plus élevés.

Références bibliographiques

- [1] S. Laidoudi, Thèse de Doctorat (Elaboration électrochimique de nanostructures d'oxyde de cuivre), Université Sétif-1 (2016).
- [2] H. Ben yessaad, N. Sehili, Mémoire de Master (électrodéposition et caractérisation des couches minces d'oxyde de cuivrique), Université de Mohamed El bachir elibrahimi, Bordj bou arreridj (2017).
- [3] Q. Zhang, K. Zhang, D. Xu. G. Yang, H. Haung, F. Nie, C.Lui and S. Yang, Prog. Mater. Sci., 60 (2014) 208.
- [4] A.S. Zoolfakar, R. A. Rani, A. J. Morfa, S. Balendhran, A. P. O'Mullane, S. Zhuiykov, K. Kalantar-zadeh, J. Mater. Chem., (2012) 21767.
- [5] A. Bejaoui, Thèse de Doctorat (capteurs à base des couche minces d'oxyde de cuivre (II) : optimisation et modélisation en vue de la détection de gaz), Université Aix Marseille et de l'Université de Carthage (2013).
- [6] K. Suzuki, N. Tanaka, A. Ando and H. Takagi, J. Am. Ceram. Soc.94 (2011) 2379.
- [7] M. F. Al-Kuhaili, S. H. A. Ahmad, S. M.A. Durrani, M. M.Faiz, A. Ui-Hamid, Materials Science in Semiconductor Processing, 39 (2015) 84.
- [8] P. Mallick, N. C. Mishra, American journal of Materials Science, (2) (2012) 66.
- [9] S. jana, S. Samai, B. C.Mitra, P. Berad, A. Monda, Dalton Trans, 43(2014)13096
- [10] P.F. Gerhardinger and R.J. McCurdy, (1996).
- [11] K. Daoudi, Thèse de Doctorat (élaboration et caractérisation de films mince d'oxyde d'indium dopé a l'étain obtenus par voie sol), Université Claude Bernard-Lyon 1, (2002).
- [12] L. Bergerot, Thèse de Doctorat (Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque), Université Grenoble, France, (2015).
- [13] N. Ziani, Mémoire de Magister (Effet de l'épaisseur de la couche antireflet à base d'un TCO sur les cellules solaires a hétérojonction à base de silicium), Université de Tizi Ouzou, (2013).
- [14] N.O. Korsunskaya, L.V. Borkovskaya, B.M. Bulakh, L.Y. Khomenkova, I.V. Kushnirenko, I.V. Markevich, J. Lumin., 102 (2003) 733.
- [15] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Masson, Paris, France (1983).
- [16] T. Pauporté, A. Goux, A. Kahn-Harari, N. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, D. Lincot, J. Phys. Chem. Sol., 64 (2003) 1737.
- [17] D. Tench, L.F. Warren, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 869.

Références bibliographiques

- [18] T. Pauporté, J. Electrochem. Soc., 149 (2002) C539.
- [19] K. Yamanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) 1285.
- [20] S. Gourgaud, D. Elliot, J. Electrochem. Soc., 124 (1977) 102.
- [21] T. Pauporté, D. Lincot, Appl. Phys. Lett., 75 (1999) 3817.
- [22] T. Pauporté, R. Cortes, M. Froment, B. Beaumont, D. Lincot, Chem. Mater., 14 (2002) 4702
- [23] M. Izaki, T. Omi, Appl. Phys. Lett., 68 (1996) 2439.
- [24] C. Natarajan, G. Nogami, J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 1547.
- [25] T. Pauporté, D. Lincot, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) C310.
- [26] T. Pauporté, D. Lincot, J. Electroanal. Chem., 517 (2001) 54.
- [27] J. Kragten, "Atlas of Metal–Ligand Equilibria in Aqueous Solution", (New York: Wiley). USA, (1978).
- [28] E.H. Kennard and E. O. Dieterich, Phys. Rev, 9 (1917) 58
- [29] L.O. Grondahl and P. H. Geiger, J. AIEE, 46 (1927) 215.
- [30] L.O. Grondahl, J. Sci, 64 (1926) 306.
- [31] A.S. Zoolfakar, A. Rani, A. J. Morfa, S. Balendhran, A. P. O. Mullane, and K. K. Zadeh, J. Mater. Chem, 22 (2012) 21767.
- [32] A. Altaweel, Thèse de Doctorat (synthèse de nanostructures d'oxyde de cuivre par micro-post-décharge micro-ondes à pression atmosphérique), Université De Lorraine, (2014).
- [33] A.A. Ogwu, E. Bouquerel, O. Ademonsu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido, Acta Materialia, 53 (2005) 5151.
- [34] A.S. Zoolfakar, R. A. Rani, A. J. nMorfa, A. P O'Mullaned, K. Kalantar-zadeh, J. Mater.Chem. C, 2 (2014) 5247.
- [35] B.K. Meyer, A. Polity, D. Reppin, M. Becker, P. Hering, P.J. Klar, T. Sander, C. Reindl, J. Benz, M. Eickhoff, C. Heiliger, M. Heinemann, J. Blaesing, A. Krost, S. Shokovets, C. Mueller, C. Ronning, Phys. Status Solidi B, 249 (2012) 1487.
- [36] A.S. Zoolfakar, R.A. Rani, A.J. Morfa, A.P. O'Mullaned, K. Kalantar-zadeh, J. Mater. Chem. C, 2 (2014) 5247.
- [37] E. H. Kennard, E.O.Dieterich.Phys.Rev.9 (1917) 58.
- [38] L.C. Chen, Mater. Sci. Semicond. Process. 16 (2013) 1172.
- [39] H. Wei, H. Gong, Y. Wang, X. Hu, L. Chen, H. Xu, P. Liu, B. Cao, Crystengcomm. 13 (2011) 6065.
- [40] D.W. Nam, I.T. Cho, J.H. Lee, E.S. Cho, J. Sohn, S.H. Song, H.I. Kwon, J. Vac. Sci. Technol. B. 30 (2012) 0605.

Références bibliographiques

- [41] E. Fortunato, V. Figueiredo, P. Barquinha, E. Elamurugu, R. Barros, G. Goncalves, SH.K. Park, C-S. Hwang, R. Martins, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 239902.
- [42] W.M. Sear, E.J. Fortin, *Sol. Energy Mater.* 10 (1984) 93.
- [43] L. Laio, B. Yan, Y. F. Hao, G. Z. Xing, J. P. Liu, B. C. Zhao, Z.X. Shen, T. Wu, L. Wang, J.T.L.Thong, C.M.Li, W.Huang, T.Yu, *Appl.Phys.Lett.*, 94 (2009) 113106.
- [44] Wu DX, Zhang QM, Tao M. *Phys Rev B: Condens Matter*, 73 (2006) 235 206.
- [45] A. Ghosh, D. Chakravorty, *J. Phys. Condens. Matter*, 24 (1990) 931.
- [46] A. Cruccolini, R. Narducci, R. Palombri, *Sens. Actuators B* 98 (2004) 227.
- [47] A.A. Ogwu, E. Boquerel, O. Ademosu, S. Moh, E. Crossan, F. Placido, *Acta Materialia* 53 (2005) 5151.
- [48] E. M. Alkoy, P.J. Kelly, *Vacuum* 79 (2005) 221.
- [49] D. Wu and Q. Zhang, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 235.
- [50] N. Gupta, R. Singh, F. Wu, J. Narayan, C. McMillen, G.F. Alapatt, *J. Mater. Res.* 28 (2013) 1740.
- [51] P.B. Ahirrao, B.R. Sankapal, R.S. Patil, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 5551.
- [52] K.V. Rajani, S. Daniels, E. McGlynn, R.P. Gandhiraman, R. Groarke, P.J. McNally, *Mater. Lett.* 71 (2012) 160.
- [53] M. Ivill, M.E. Overberg, C.R. Abernathy, D.P. Norton, A.F. Hebard, N. Theodoropoulou, J.D. Budai, *Solid-State Electron.* 47 (2003) 2215.
- [54] Y. Wang, P. Miska, D. Pilloud, D. Horwat, F. Mucklich, J.F. Pierson, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 073505.
- [55] G. Riveros, A. Garmendia, D. Ramirez, M. Tejos, P. Grez, H. Gomez, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) D28.
- [56] S. Haller, J. Jung, J. Rousset, D. Lincot, *Electrochim. Acta*, 82 (2012) 402.
- [57] J. Li, J. W. Mayar, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 2820.
- [58] Y. S. Gong, C. Lee, C.K. Yang, *J. Appl. Phys.* 77 (1995) 5422.
- [59] A. Daoudi, Mémoire de Master (étude de l'effet de température sur les propriétés photocatalytiques des nanostructures de Cu_2O), Université Mohamed El Bachir Elibrahimi, Bordj-Bou Areridj, (2019).
- [60] E.N. Selivanov, R.I. Gulayaeva, L.Y. Udoeva, A.D. Verchinin, *Defect and Diffusion Forum*, 213 (2011) 306.
- [61] Z.Y. Li, Y.C. Zhai, M. Pang, *Adv. Mater.* 284 286 (2011) 726.
- [62] M. Kaur, K. P. Muthe, S.K. Deshpande, S. Choudhury, J.B. Singh, N. Verma, S.K. Gupta, J.V. Yakhmi *J. Cryst. Growth* 289 (2006) 670.

Références bibliographiques

- [63] M. T. S. Nair, Laura Guerrero, Olga L. Arenas, P.K. Nair, Appl. Surf. Sci. 150 (1999) 134.
- [64] G. Beensh-marchwika, L. Krol-stpiniewska and M. Slaby, Thin Solide films, 88 (1982) 33.
- [65] E. M. Alkoy, P. J. Kelly, Vecuum 79 (2005) 221.
- [66] K. Santra.C .K. Sarkar, M. K. Mukherjee and B. Ghosh, Thin Solid Films 203 (1992) 226.
- [67] A. Y. Oral, E. Mensur, M. H. Aslan, E. Basaran, Mater. Chem.Phys.83 (2004) 140.
- [68] L. S. Huang, S. G. Yang, T. Li, B.X. Gu, Y. W. Du, Y. N. Lu, S. Z. Shi, journal of cristal Growth 260 (2004) 130.
- [69] J. Sasano, K. Motomura, M. Nagai, F.B. Mohamad, M. Izaki, Electrochemistry, 79 (2011) 831.
- [70] X. Song, H. Yu, S. Sun, J. Coll. Inter. Sci. 289 (2005) 588.
- [71] A. H. Battez, R. Gonzalez, J.L. Viesca, J.E. Fernàndez, J.M.D. Fernàndez, A. Machado, R .Chou, J. Riba, Wear 265 (2008) 422.
- [72] M. Vaseem, A. Umar, S. H. Kim, Y.B.-Hahn, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 5729.
- [73] R.A. Zarate, F. Hevia, S. Fuentes, V.M. fuenzalida, A. Zuniga, J. Solid State Chem. 180 (2007) 1464.
- [74] M. Y. Lin, C.Y Lee, S. C. Shiu, I. J. Wang, J. Y. Sun, W. H. Wu, Y. H. Lin, J. S. Huang, C. F. Lin, Organic Electronics, 11, (2010) 1828.
- [75] Richardson TJ.Solid State Ionics 165 (2003) 305.
- [76] A. Chowdhuri, V. Gupta, K. Sreenivas, R. kumar, S. Mozumdar, P. k. Patanjali, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 1180.
- [77] H. Wang, Q. Pan,J. Zhao, G. Yin, P. Zuo, J .Power Sources 167 (2007) 206.
- [78] Y. W. Zhu, T. Yu. F. C. Cheong, X .J .Xu, C. T. Lim, V. B. C. Tan, J.T.L. Thong, C. H.Sow, Nanotechnology 16 (2005) 88.
- [79] I. Amroune, B. Benjedidi, Mémoire de Master (effet de température de dépôt de système CuO-Cu₂O par spray chimique), Université Mohamed Boudiaf de M'sila (2018).
- [80] T. Brouri, Thèse de Doctorat (Élaboration et étude des propriétés électriques des Couches minces et des nanofils de ZnO), Université Paris-Est, France (2011).
- [81] J. Lee, H. Varela, S. Uhm, Y. Tak, Electrochem. Commu, 2 (2000) 646.
- [82] T. Pauporté, D. Lincot, Electrochim. Acta. 45 (2000) 3345.
- [83] J.S. Wellings, N.B. Chaure, S.N. Heavens, I.M. Dharmadasa, Thin Solid Films, 516 (2008) 3893

Références bibliographiques

- [84] Th. Pauporté, D. Lincot, J. Electroanal. Chem, 517 (2001) 54.
- [85] O. Baka, A. Azizi, S. Velumani, G. Schmerber, A. Dinia, J Mater Sci: Mater Electron, 25 (2014) 1761.
- [86] Y. Zhai, H. Fan, Q. Li, and W. Yan, Appl. Surf. Sci, 258 (2012) 3232.
- [87] S. Andreia J. Popescu, Thèse de doctorat (films minces de dioxyde de titane déposés sur titane par mocvd : microstructure et biocomptabilité), Université de Toulouse, 2008.
- [88] R. Jenkins, R.L. Snyder, (Introduction to X-Ray Powder Diffractometry), (New York: Wiley). USA. (1996) 89.
- [89] E.P. DeGarmo, J.T. Black, R.A. Kohser, John Wiley & Sons, 33 (2011) 134.
- [90] W. Wang, D. Wu, Q. Zhang, L. Wang, M. Tao, J. Appl. Phys., 107 (2010) 123717.
- [91] M. T. S. Nair, L. Guerrero, O. L. Arenas, and P, K. Nair, Appl. Surf. Sci., 150 (1999) 143.
- [92] D.W. Nam, I.T. Cho, J.H. Lee, J. Vac. Sci. Technol. B, 30 (2012) 060605.
- [93] C. Lévy-Clément, R. Tena-Zaera, M.A. Ryan, A. Katty, G. Hodes, Adv. Mater 12 (2005) 1512.
- [94] S, Shin. Et al. J. Novel. Electroanal. Chem. 90 (2014) 717
- [95] D, Ye. X. et al. Talanta 116 (2013) 223.
- [96] Z. Y, Jin. Et al. CuO–Ag₂O. Anal. Methods 6 (2014) 2215.

Résumé

Dans ce présent travail, nous avons étudié la caractérisation et l'application de l'électrode CuO/FTO obtenu par voie électrochimique et aussi l'effet de traitement thermique sur leur propriété structurale, la température et le pH de l'électrolyte sont fixé à 60 C° et 11, respectivement. Les mesures de Mott-Schottky et le photocourant montrent que les nanostructures de Cu₂O et CuO possèdent une conductivité de type p. L'analyse par la diffraction des rayons X (DRX) a montré que l'augmentation de température jusqu'à 500C° favorise la formation de CuO à partir de Cu₂O électrodéposé sur FTO, les deux structure cubique et le monoclinique ont été observé pour Cu₂O et CuO, respectivement. La caractérisation morphologique par AFM présent un changement remarquable de la forme de grain de Cu₂O en fonction de la température, en observé une forme granulaire à température supérieur à 500 C°. D'autre part, la rugosité augmente lorsque la température de surface augmente. La caractérisation optique par la spectroscopie UV-Visible montre que la transmission de nos échantillons est élevée de l'ordre de 75% dans le visible et le gap optique diminue avec l'augmentation de température de recuit de 2.42 à 1.75 eV. L'activité électrocatalytique de l'électrode de CuO/FTO obtenus envers le glucose sur la surface de l'électrode CuO/FTO montre une bonne réponse.

Mots clés : Cu₂O, CuO, DRX, AFM, Electrodeposé.

Abstract

in this present work, we studied the characterization and application of the CuO / FTO electrode obtained electrochemically and also the effect of heat treatment on their structural property, the temperature and the pH of the electrolyte are set at 60 C ° and 11, respectively, Mott-Schottky and photocurrent measurements show that the Cu₂O and CuO nanostructures possess p-type conductivity, X-ray (RDX) analysis showed that the temperature increase up to 500C° promotes the formation of CuO from Cu₂O electrodeposited on FTO, both cubic and monoclinic structure were observed for Cu₂O and CuO respectively. Morphological characterizations by AFM show a remarkable change in the grain shape of Cu₂O as a function of temperature and observed a granular shape at temperature above 500 ° C, the roughness increasing when the surface temperature increases. Optical characterization by UV-Visible spectroscopy shows that the transmission of our samples is high in the order of 75% in the visible range and the optical gap decreases with the increase in annealing temperature from 2.42 to 1.75 eV. The electrocatalyst activity of the obtained CuO / FTO electrode towards glucose on the surface of the CuO / FTO electrode shows a good response.

Kay words: Cu₂O, CuO, DRX, AFM, electrodeposited.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بدراسة خصائص وتطبيقات القطب الكهربائي CuO / FTO الذي تم الحصول عليه كهرو كيميائياً وأيضاً تأثير المعالجة الحرارية على خصائصه الهيكلية، حيث تم ضبط درجة الحرارة ودرجة الحموضة عند 60 C° و 11 على الترتيب. تُظهر قياسات شوتكي والتيار الضوئي أن الهياكل النانوية لـ Cu₂O و CuO لها ناقلية من النوع P. أظهر تحليل حيود الأشعة السينية (RDX) أن زيادة درجة الحرارة حتى 500C° تفضل تكوين CuO انطلاقاً من Cu₂O المرسب كهر وكيميائياً على FTO ، وقد لوحظ كل من التركيب فصيلة المكعب وفصيلة احادي الميل لـ Cu₂O و CuO، على الترتيب. يُظهر التوصيف المورفولوجيا بواسطة AFM تغيراً ملحوظاً في شكل حبيبات Cu₂O بدلالة درجة الحرارة، مع ملاحظة الشكل الحبيبي عند درجة حرارة أعلى من 500C°. من ناحية أخرى، تزداد الخشونة السطح مع زيادة درجة حرارة. يُظهر التوصيف البصري بواسطة التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية المرئية (UV-visible) أن إرسال عيناتنا مرتفع بنسبة 75٪ في النطاق المرئي وتقل الفجوة الضوئية مع زيادة درجة حرارة التلدين من 2.42 إلى 1.75 فولت. يُظهر النشاط التحفيزي الكهربائي للقطب الكهربائي CuO / FTO الذي تم الحصول عليه تجاه الجلوكوز على سطح القطب الكهربائي CuO / FTO استجابة جيدة.

الكلمات الدالة: Cu₂O، CuO، RDX، AFM، الترسيب الكهرو كيميائياً.