

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

جامعة عمار تليجي بالاغواط

UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière
Filière : Physique
Option : Physique des matériaux Couches minces

Présenté par
GASMI ZAKIA

THEME

Elaboration et caractérisation des films SnO₂/Cu par électrodéposition

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de :

M ^{me} Ami Yasmina	M.A.(A)	Examinatrice
Mr Doulache Merzak	M.A.(A)	Examineur
Mr Guibadj Abdnacer	M.C.(A)	Encadreur

Promotion 2015/2016

Dédicaces

A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et

Source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, à toi mon père Mohamed .

A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; ma mère Dounia que j'adore.

A mon grand père et ma grande mère

A tous mes frères : Hamada et son épouse Fatima et sa fille Roukaya Et mon frère Aissa .

Et à mes sœurs : Houda et Souraya , Fani et Amira

A tous mes oncles: Mustapha, naciri, bachir et hocine.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnées durant mon chemin d'études

supérieures, mes aimables amis: Toumiat Karima

Et Samira, Fatima, Ines, safia, zaineb, djamilla.

À tous les étudiants de la promotion 2015/2016

A tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de continuer

Zakia



Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire de physico-chimie des matériaux, à l'Université Amar Thelidji de Laghouat.

Je tiens à remercier sincèrement et profondément en Premier lieu mon Dieux «Allah » Qui nous donne la vie.

Je tiens en premier lieu à remercier Monsieur **Guibadj Abdenacer**, professeur à l'Université Amar Thelidji Laghouat, qui a encadré ce mémoire, m'a accompagné au quotidien dans la préparation de ce travail avec la plus grande assiduité ainsi qu'avec des qualités humaines remarquables, et dont la présence au quotidien fut un atout majeur pour la réalisation de ce travail, tant d'un point de vue scientifique que moral.

Je remercie aussi **M^{lle} Toumiat Karima** doctorante à l'Université Amar Thelidji de Laghouat pour m'avoir aidée à chaque fois que j'en ai eu besoin, et pour ses conseils et ses remarques. Je la remercie également pour soutenue tout au long de cette mémoire.

Je remercie l'examinatrice du jury madame **Ami Yasmina M.A.A** à l'université Amar thelidji Laghouat, Pour l'honneur qu'il nous fait par sa présence.

Je remercie **Mr. Doulache Merzak** M.A.A à l'Université Amar Thelidji Laghouat de m'avoir fait l'honneur accepté d'examiner mon travail.

Je tiens également à remercier **Dr. Saidat Aboubacar** maitre de conférences à l'Université Amar thelidji de Laghouat qui m'a bien accueilli dans son laboratoire physique et chimie des matériaux.

Je tiens également à remercier **M^{elle} Guenane Samira** doctorante à l'Université Amar Thelidji de Laghouat pour sa gentillesse, ses conseils ainsi que son soutien.

Je remercie **Mr Djeridane M^{ed} Ali** responsable au laboratoire d'analyse métallurgique à Sonatrach DML-TRC, qui m'a bien aidé et accueilli dans son laboratoire.

Résumé

Le présent sujet concernera l'étude et l'optimisation des conditions de croissance de couches minces de SnO₂ utilisant des techniques simple de dépôt par méthodes électrochimiques. La voltamétrie cyclique sera utilisée in-situ pour une étude les paramètres cinétique du couple redox Sn⁴⁺/Sn²⁺ qui sera l'électrolyte principale de dépôt. En particulier, les effets de la vitesse balayage, de la température ont été explorés afin de déterminer les conditions optimales de dépôt. Les couches minces obtenues ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage et diffraction du rayon X.

Mots clés : Voltamétrie cyclique, électrodéposition, couches mince SnO₂.

Abstract

This topic will involve the study and optimization of thin film growth conditions using single SnO₂ deposition technical electrochemical methods. Cyclic voltammetry is used in situ to study the kinetic parameters of the redox couple Sn⁴⁺ / Sn²⁺, which will be the main electrolyte deposit. In particular, the effects of scanning speed, temperature were investigated to determine the optimum conditions of deposit. The resulting thin films were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction

Key words : cyclic voltammetry, electrodeposition, thin layers, SnO₂

ملخص

هذا الموضوع يتعلق بدراسة وتحسين ظروف نمو الطبقات الرقيقة من المركب SnO₂ باستخدام تقنيات بسيطة للإيداع بالطرق الكهروكيميائية. الفولتاميتري الدوري سوف تستخدم في دراسة معالم الحركية للتناوية الأوكسدة والإرجاع Sn⁴⁺/Sn²⁺ الذي سوف يكون الإلكتروليت الرئيسي للإيداع , خاصة سرعة المسح, درجة الحرارة التي تم استكشافها لتحديد الشروط المثلى للإيداع. تم استعمال التوصيف بواسطة الميكروسكوب الإلكتروني وحيود الأشعة السينية للأغشية المتحصل عليها.

الكلمات المفاتيح: الفولتاميتري الدوري , الطلاء , طبقات رقيقة, SnO₂

Liste des symboles

Liste des symboles

E°	Potentiel standard du couple M^{n+}/M par rapport à une électrode normale à hydrogène.	mV
$a_{M^{n+}}$	Activité du métal sous forme oxydée	/
a_M	Activité du métal sous forme réduite	/
F	Constante de Faraday	96000 C.mol ⁻¹
R	Constante des gaz parfaits	8.314 J.K ⁻¹ mol ⁻¹
T	Température absolue	K
E	Potentiel appliqué	mV
R	Résistance de solution comprise entre l'électrode de travail et celle de référence	$\Omega.cm^2$
E_i	Potentiel initial	mV
E_f	Potentiel final	mV
V	Vitesse de balayage	mV/s
D_{OX}	Coefficient de diffusion	Cm ² /s
C^*	Concentration initiale	Mol/l
I_{cp}	Densité du courant de pic	A.cm ⁻²
ω	Vitesse de rotation de l'électrode	Trs/s

LISTE DES FIGURES

Liste des figures

Figure I.1	Maille élémentaire du réseau du (structure rutile)	8
Figure I.2	Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain	8
Figure I.3	Méthodes générales de dépôt des couches minces sous vide.	12
Figure I.4	Schéma de la nucléation des couches minces (a) : l'arrivée des atomes sur un substrat. (b) : la morphologie du substrat.	13
Figure I.5	Schéma qui représente la coalescence.	13
Figure I.6	Croissance des couches minces (a) : étape après coalescence. (b) : la croissance.	14
Figure II.1	Potentiostat/Galvanostat	23
Figure II.2	Montage électrochimique.	23
Figure II.3	Représentation schématique d'électrode à disque tournant utilisée dans cette étude.	25
Figure II.4	(a) Rampe de potentiel et (b) voltampérométrie cyclique d'un couple redox	29
Figure II.5	Voltammogramme cyclique d'un couple redox.	30
Figure II.6	Famille de plans cristallins en condition de Bragg.	33
Figure II.7	Diffractomètre de marque BRUKER –AXS type D8	34
Figure II.8	Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X	35
Figure II.9	(a) Schéma des produits des interactions entre le faisceau d'électrons et la matière. (b) du volume concerné par chacune de ces interactions	37
Figure II.10	Microscope Electronique à balayage.	38
Figure III.1	représentation d'une polisseuse ESC GT	43
Figure III.2	La cellule électrochimique en verre pyrex a trois électrodes	44
Figure III.3	la solution de 0.1M SnCl ₄ , 5H ₂ O+0.1M HCl et le poudre de SnCl ₄ .	44
Figure III.4	Variation de la densité en fonction du potentiel de l'électrode de cuivre immergée dans HCl 0.1M de pH=3,24, à 25°C.	45
Figure III.5	Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'électrode de cuivre immergée dans HCl 0.1M de pH=3.24, à 25°C.	45
Figure III.6	Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'électrode de cuivre immergée dans SnCl ₄ 0.1M + HCl 0.1M de pH=3.24, à 25°C.	46
Figure III.7	Voltammogrammes de SnCl ₄ sur cuivre ; SnCl ₄ 0.1M + HCl 0.1M	48
Figure III.8	Voltammogrammes cycliques de SnCl ₄ sur cuivre ; SnCl ₄ 0.1M + HCl 0.1M pour différentes vitesses de balayage du potentiel à 25°C.	49
Figure III.9	Variation du courant des pics de réduction de SnCl ₄ 0.1M en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel, sur électrode de Cu.	50
Figure III.10	Variation du potentiel des pics de réduction de Sn ⁺² 0.1M en fonction du logarithme de la vitesse de balayage.	50

LISTE DES FIGURES

Figure III.11.a.	Spectres de diffraction des rayons X de couche mince de SnO ₂ en vitesse à 20mv/s.	51
Figure III.11.b.	Spectres de diffraction des rayons X de couche mince de SnO ₂ en vitesse à 50 mv/s.	52
Figure III.12	caractéristiques morphologiques de la couche SnO ₂	53

LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

Tableau II.1	Caractéristiques des produits chimiques commerciaux utilisés.	21
Tableau II.2	Caractéristiques physico-chimique des éléments : Cu et Sn	27
Tableau II.3	Variation du paramètre adimensionnel Λ selon le type de système.	33
Tableau III.1	Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenues pour différentes vitesses de balayage du potentiel	49
Tableau III.2	les différents pics et leurs angles et leur intensité.	52

Table des matières

Remerciements	I
Liste des symboles	II
Liste des figures	III
Liste des tableaux	IV

Introduction générale

Introduction générale	2
-----------------------	---

Chapitre I : Rappels bibliographiques

I.1 Introduction	6
I.2. Histoire de l'oxyde d'étain	7
I-3.L'oxyde d'étain SnO ₂	7
I.3.1. Oxyde d'étain cristallin	7
I. 3.1.1. Structure cristalline	8
I. 3.1.2. L'énergie de gap de SnO ₂	8
I.4. Propriétés de film d'oxyde d'étain	9
I. 4.1. Propriétés électriques	9
I. 4.2. Propriétés optique	9
I. 5. Domaine d'application des oxydes d'étain	9
I. 5.1 Détection de gaz	9
I. 5.2. La photo catalyse	10
I. 5.3. Piles au lithium	10
I. 5.4. Photovoltaïques	10
I.6. Généralités sur les couches minces	10
I.6.1 Historique	11
I.6.2. Définition	11
I.7. Méthodes d'élaboration des couches minces	11
I.8. Mécanismes de la croissance des couches minces	12
I.8.1. La nucléation	12
I.8.2. la coalescence	13
I.8.3. La croissance	14
I-9. Rappels sur l'électrodéposition	14
I.9.1. Définition	14
I.9.2. Principe de l'électrodéposition	14
I.9.3. Mécanisme d'électrodéposition	15
I.9.3.1 transfert de charge	15
I.9.3.2. Transfert de masse	16
I.9.3.3. Anodisation	16
I.10 Conclusion	16
Références	17

Chapitre II : les techniques expérimentales

Sommaires

II. 1. Introduction	20
II.2. Dispositifs expérimentaux	20
II.2.1 des différents l'électrolyte	20
II.2.1.1. La réduction cathodique des ions stanneux	20
II.2.1.2. L'oxydation anodique du film d'étain métallique	20
II.2.1.3. Electrolyte support	21
II.2.2. Les électrodes	21
II.2.2.1. Electrode de référence (ER)	21
II.2.2.2. Electrode auxiliaire (ou contre électrode CE)	21
II.2.2.3. Electrode de travail (ET)	22
II.3. Préparation de l'état de surface des échantillons	22
II.3.1. Caractéristiques des échantillons	22
II.3.2. La cellule électrochimique	22
II.3.3. Appareillage et montage électrochimique	22
II.3.4. Mode opératoire	22
II.3.4.1. Réduction des ions Sn(II)	22
II.3.4.2. Formation de l'oxyde d'étain	24
II.3.5. Electrode à disque tournant	24
II.3.5.1 Description	25
II.3.5.2. Fonctionnement	25
II.3.5.3. Avantages d'une électrode à disque tournant	25
II.3.5.4 Equation de Lewich	25
II.3.5.5. Electrodes à disque tournant	27
II.3.5.5.1 Cuivre	27
II.3.5.5.2 Etain	27
II.4. Techniques expérimentales des couches minces élaborées	28
II.4.1. Technique électrochimiques	28
II.4.1.1. Voltamétrie cyclique	28
II.4.1.1.1.Principe	28
II.4.1.1.2.Différents types de systèmes électrochimiques en cinétique	30
d'activation diffusion	
a). Système rapide	30
b). Système lent	31
c). Système quasi-rapide	32
II. 5. Techniques de caractérisation	33
II.5.1. Diffraction des rayons X(DRX)	33
II.5.1.1. Principe d'analyse	33
II.5.1.2. Détermination de la taille des grains	35
II.5.1.3. Evaluation des contraintes	35
II.6. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	36
II.7. Conclusion	38
Références	39

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction	42
III.2. Elaboration des films	42
III.2.1. Les produits chimiques	42
III.2.2. Matériels utilisés	42
III.2.3. Procédure expérimentale	42
III.2.4. Préparation des électrodes	42
III.2.4.1. Polissage mécanique	42
III.2.4.2. Rinçage	43
III.2.5. Bain électrolytique	43
III.2.6. Electrodeposition de SnO ₂	43
III.2.7. Formation du film sur le cuivre	44
III.2.7.1. Le potentiel d'abandon	44
III.2.7.2. Potentiel libre	46
III.2.8. Voltammétrie cyclique	47
III.2.8.1. L'effet de la vitesse de balayage	48
III.3. Caractérisation des films	50
III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	50
III.3.1.1. Dépôt de film	50
III.3.1.2. Caractérisation cristallin	50
III.3.2. Morphologie des couches électro déposées	52
III.4. Conclusion	53
Conclusion générale	55
Annexes	
Annexes n°1	57
Annexes n°2	58
Résumé	

Introduction générale

Introduction générale

Depuis quelques années, des efforts importants ont été accomplis dans le domaine des couches minces d'oxydes semi-conducteurs transparents, notamment grâce à leurs Propriétés structurales, électriques et optiques particulières [1,2]. Ces matériaux revêtent une grande importance, du point de vue technologique, leurs champs d'application étant très vastes ; on les retrouve dans des domaines tels que l'électronique [3], l'optoélectronique[4], la conversion photothermique [5], la conversion photovoltaïque [6], etc. Parmi ces composés, le **SnO₂** (pur ou dopé) [7]. En effet ce type de matériau permet de faire un bon compromis entre une transparence dans le visible et une bonne conductivité électrique, mais il est aussi connu pour sa réflectivité dans l'infrarouge et ses applications aux capteurs de gaz [8,9].

De nombreux procédés sont utilisés en vue de déposer des couches minces d'oxyde aux propriétés physico-chimiques parfaitement contrôlées. Citons par exemple la pulvérisation, la pyrolyse d'aérosol, le dépôt chimique en phase vapeur, le dip coating ou l'évaporation sous vide [10], l'évaporation d'électron-faisceau, le dépôt par laser pulsé (PLD), la pulvérisation réactive, le sol-gel et le dépôt anodique par voie électrochimique [11]. Actuellement, les méthodes électrochimiques d'électrodéposition sont de plus en plus employées pour la préparation des couches minces d'oxydes et des dépôts métalliques [12,13].

Dans cette recherche nous avons consacré tout étude a préparé des électrolytes à base de différents précurseurs de Sn comme **SnCl₄** et **SnCl₂** hydratés par la suite ces électrolytes sont utilisés pour déposer des films de **SnO₂** sur des substrats du cuivre en utilisent le procédé électrodéposition.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres, débutés par une introduction générale et clôturé par une conclusion générale

Le premier chapitre est consacré un rappel bibliographique où nous avons relaté les différents travaux scientifiques sur l'oxyde d'étain par différents auteurs. Un aperçu générale est donné sur les généralités des oxydes, leurs propriétés, leurs domaines d'utilisation. Puis on clôture les phénomènes de nucléation, croissance et un aperçu général sur la technique d'électrodéposition utilisée.

INTRODUCTION GENERALE

Le deuxième chapitre nous avons présenté les techniques électrochimiques utilisées, les solutions d'électrolytes préparées et on termine sur un rappel des techniques expérimentales des couches minces élaborées, comme la diffraction de rayons X et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Par contre dans dernier chapitre nous avons relaté les principaux résultats obtenus sur l'électrodéposition de films d'étain et d'oxyde d'étain sur le cuivre ainsi que l'analyse de ces films par diffractions de rayons X. La topologie est étudiée par MEB.

INTRODUCTION GENERALE

REFERENCES

- [1]- T. Karasawa, Y. Miyata, *Thin Solid Films* 223 (1993) 135-139.
- [2]- C.S. Sandu, V.S. Teodorescu, C. Ghica, B. Canut, M.G. Blanchin, J.A. Roger, A. Brioude, T. Bret, P. Hoffmann, C. Garapon, *Appl. Surf. Sci* 2008-209 (2003) 382-387.
- [3]- Yi Hu, S.-H. Hou, *Mate. Chem. Phys* 86 (2004) 21-25.
- [4]- Pietro Siciliano, *Sensors and Actuators B* 70 (2000) 153-164.
- [5]- Jianrong Zhang and Lian Gao, *J. Solid. St. Chem* 177 (2004) 1425-1430.
- [6]- R. Tala- ighil, M.S. Belkaid, A. Maallemi, K. Melhani, A. Iratni, M. Boumaour, *J. Solar Eng. Mater & Solar cell* (2005) 1-11.
- [7]- A. Tibercio- Silver, J.C. Joubert et M. Labeau. *J. Phys. III France* 2 (1992) 1287-1303.
- [8]- Frederic Parret, Thèse de Doctorat, Université –Toulouse – (2006).
- [9]- Mounir Gaidi, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, (1999).
- [10]- Fang Sun, Yupeng Guo, Wenbo Song, Jingzhe Zhao, Lanqin Tang, Zichen Wang *Journal of Crystal Growth* 304 (2007) 425–429.
- [11]- S. Karuppuchamy, S. Ito, *Vacuum* 82 (2008) 547–550.
- [12]- Murilo F. Cabral, Hugo B. Suffredini, Valber A. Pedrosa, Sonia T. Tanimoto, Sergio A.S. Machado, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5612–5617.
- [13]- Sunyoung Hama, Soyeon Jeon, Minsoon Park, Seungun Choi, Ki-Jung Paeng, Noseung Myung, Krishnan Rajeshwar, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 638 (2010) 195–203.

CHAPITRE I

Rappels

bibliographiques

I.1 Introduction

Ce chapitre va être consacré à la synthèse bibliographique sur l'oxyde d'étain. Où ses différentes propriétés (physique, optique,...) ainsi que les domaines d'application ont été revue. A la fin des généralités sur les couches minces sont données qu'ainsi un aperçu général sur la technique d'électrodéposition.

I.2. Historique de l'oxyde d'étain

Dans cette partie nous citons les travaux de recherches les plus récents. En 2002 S. T. Chang, et al ont présenté un travail sur la préparation et la caractérisation des films oxyde étain nanostructurés par déposition électrochimique [1].

En 2004 S.T. Chang et al ont travaillé sur l'électrodéposition de revêtements nanocristallins de **SnO₂** avec deux couches microstructure. Ils ont obtenu nanocristaux de **SnO₂** avec deux couches de revêtements qui ont été élaboré par dépôt électrolytique à 851°C dans une solution d'acide nitrique [2].

En 2005 H. Ze-qiang et al ont préparé et caractérisé des films minces de SnO₂ nanocristallins par la technique d'électrodéposition. Où ils ont réalisé un nouveau procédé de préparation de films minces d'oxyde d'étain directement sur une feuille de cuivre. Un électrolytique a été bien développé et métrisé [3].

En 2007 S. Laghrib1, et al ont réalisé l'élaboré et étudié des couches minces de **SnO₂** obtenu par évaporation sous vide et recuits sous oxygène. Où ils ont évaporé sous vide des couches d'étain sur des substrats en verre ordinaire [4].

En 2010 X. Chen et al ont présenté un travail sur la préparation d'un film **SnO₂** par électrodéposition. Où ils ont réalisé des dépôts des films de **SnO₂** pures sur des substrats de cuivre par la technique électrodéposition cathodique sans aucun prétraitement de l'électrolyte ou de post-traitement de l'acompte [5].

Un autre problème de électrodéposition été étudié par Z. Chen, et al, en 2011 où ils ont réalisé un travail concernant l'électrodéposition d'arborous de la structure nanocristalline **SnO₂** d'application et la réalisation des cellules solaires à colorant flexibles. Où ils ont pu contrôler l'épaisseur du film et la composition des films de **SnO₂** [6].

En 2011 N. Hamri a présenté un travail sur électrodéposition des films passifs sur différents supports. Elle a utilisé différentes techniques de caractérisation et d'analyse. Où elle a attesté que les films obtenus sont plus nobles que les supports sur lesquels ils ont été déposés et de ce fait, ils sont passives [7].

En 2013 H. L. Minh a présenté une recherche sur électrodéposition des films de **SnO₂** nanostructurés pour la détection électrochimique sans marquage de l'ADN. Où il a confirmé les bons résultats en soulignant l'importance des deux organisations microstructurales et morphologiques sur le signal impédimétriques sur l'hybridation de l'ADN [8].

En 2015 A. Y. Abhijit a étudié l'influence de l'épaisseur des films minces **SnO₂** non dopé et dopé à l'antimoine sur les propriétés structurales, optiques et électriques par la technique pulvérisation. Il a réalisé un article sur l'effet de l'épaisseur du film sur les propriétés des films minces **SnO₂** dopé à antimoine [9].

I-3. L'oxyde d'étain **SnO₂**

L'oxyde d'étain est un oxyde transparent conducteur (TCO) de type n. Il a été le premier TCO à être commercialisé [10,11]

I.3.1. Oxyde d'étain cristallin

I. 3.1.1. Structure cristalline

La structure du dioxyde d'étain est de type rutile (Fig. I. 1). La maille élémentaire est généralement (tétraгонаle) quadratique (**a = b = 0,475 nm** et **c = 0,318 nm**) et contient six atomes : deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain est le centre d'un octaèdre presque régulier formé par six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré par trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. L'oxygène est en position $4f$ (groupe d'espace ***P42/mmm***) donnée par $(u, 0, u)$, $(-1-u, -1-u, 0)$, $(u, 1-u, 1-u)$, et $(1/2-u, 1/2+u, 1/2)$ avec $u = 0.31$. L'étain est situé à $(1/2, 1/2, 1/2)$ et $(0, 0, 0)$. Les rayons ioniques du cation **Sn⁴⁺** et de l'anion **O²⁻** ont pour valeurs respectivement **0,071** et **0,14 nm** [12].

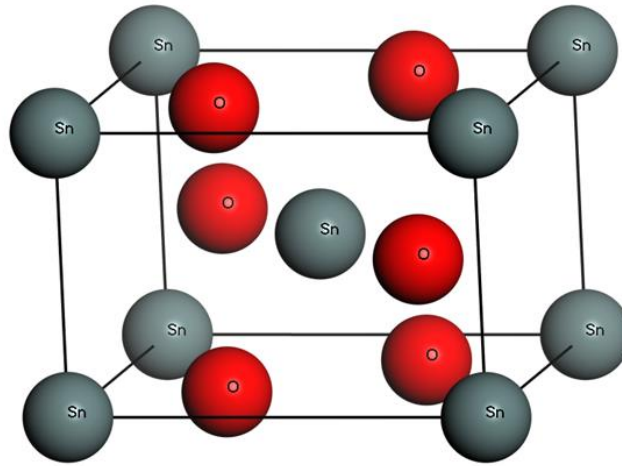


Figure I.1 : Maille élémentaire du réseau du (structure rutile)

I. 3.1.2. Energie de gap de SnO_2

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre **3.6** et **4.2eV**. Les variations du gap sont liées aux techniques et processus utilisés pour l'élaboration des films minces de SnO_2 . Le gap de l'oxyde d'étain est de type direct. Les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs \mathbf{k} (figure I.13) (\mathbf{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin). Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement [13].

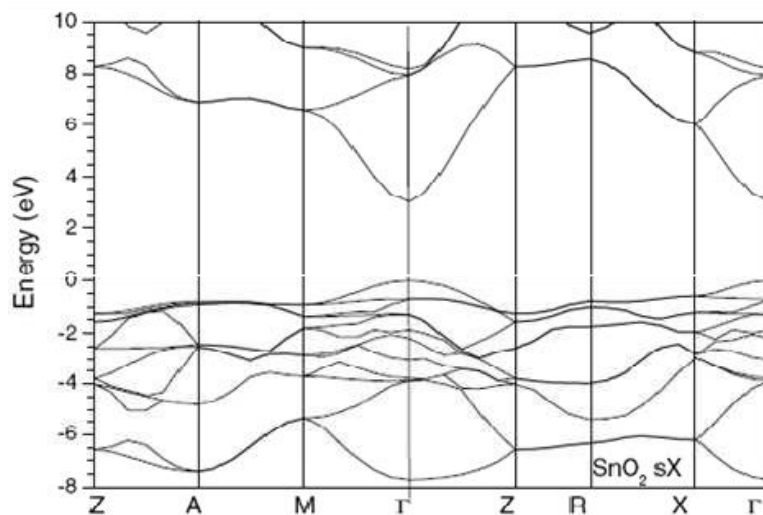


Figure I.2 : Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain.

I.4. Propriétés de film d'oxyde d'étain

I. 4.1. Propriétés électriques

L'oxyde d'étain présente une concentration en électrons libres de l'ordre de 10^{19} à 10^{20} cm^{-3} . Celui-ci peut être dopé pour améliorer ses propriétés électriques. Le SnO_2 est dopé principalement avec l'antimoine (**Sb**), le fluor (**F**), l'arsenic (**As**) et le niobium (**Nb**).

Le fluor augmente la conductivité de l'oxyde d'étain et n'affecte pas sa transmission dans la gamme du visible [18]. Ceci grâce aux grandeurs proches des tailles des atomes d'oxygène ($r = 0.132 \text{ nm}$) et du fluor (0.133 nm) ainsi que des énergies de liaisons **Sn-F** (**466.5 k.J. mol⁻¹**) et **Sn-O** (**527.6 k.J.mol⁻¹**).

I. 4.2. Propriétés optiques :

Le SnO_2 présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge, et une forte absorption dans le domaine ultraviolet, tandis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible et il devient opaque au-delà de **1200 nm**. Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres.

I. 5 Domaine d'application des oxydes d'étain

Le dioxyde d'étain est un matériau largement utilisé dans différents domaines d'applications électroniques et optiques, du fait de ses propriétés particulières. Il est utilisé pour la conception de capteurs chimiques de gaz, de cellules photovoltaïques nanocristallines à base de colorant [14]. Un certain métal enduit de SnO_2 tels que SnO_2 antimoine, indium tin oxide (ITO) et fluor tin oxide (FTO), montrent les propriétés du métal, et une propriété variable d'absorption de la lumière. Il a été employé comme électrodes dans les piles solaires et les cellules électrochimiques, les affichages à cristaux liquides, etc.... [15] les réflecteurs infrarouges, les panneaux d'affichage de plasma (PDPs), les transistors, etc.... [16,17].

I. 5.1 Détection de gaz

Il est également l'un des oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la surveillance de la pollution atmosphérique et la détection des gaz toxiques [18]. Il présente en effet, des propriétés électriques liées à l'adsorption de surface tout à fait remarquables. L'adsorption est en général réversible pour un grand nombre de gaz à des températures de l'ordre de 400 à 500°C.

I. 5.2. La photo catalyse

La photo catalyse hétérogène est une méthode alternative de traitement des polluants organiques présents dans l'eau. La photo-excitation d'un semi-conducteur sous rayonnement ultraviolet (UV) assure la production de radicaux hydroxyles, l'une des espèces les plus oxydantes. Combinée à l'utilisation d'énergie solaire ce procédé de traitement de l'eau est en parfait accord avec le principe de développement durable. Les systèmes à base de SnO_2 peuvent être utilisés en catalyse hétérogène. Les plus anciens et les plus brevetés sont les catalyseurs à base d'oxyde mixte de vanadium et d'étain pour l'oxydation de composés aromatiques dans la synthèse d'acides organiques et anhydrides d'acides. Plus récemment, des oxydes mixtes Sb-Sn ont été employés dans l'oxydation sélective et l'ammoxydation du propylène en acroléine, acide acrylique et acrylonitrile [19]. Il est également actif dans la réaction d'oxydation de CO à des températures inférieures à 150°C [20].

I. 5.3. Piles au lithium

Pour la fabrication des piles à accumulation, le lithium est depuis longtemps utilisé du fait de sa forte densité en énergie et ses capacités de stockage énergétique. Dans le cas de telles piles, le composé au lithium constitue la cathode et l'anode est composée de carbone graphite. Afin de limiter l'utilisation de ce dernier, et ceci pour diminuer l'encombrement lié au carbone tout en augmentant les capacités énergétiques des piles, les recherches se sont tournées vers l'association du lithium avec de nombreux oxydants dont l'oxyde d'étain [21].

I. 5.4. Photovoltaïques

Dans le domaine des applications photovoltaïques, l'oxyde d'étain sera utilisé pour sa forte conductivité électrique, sa transmission optique élevée et sa bonne résistance chimique. En jouant le rôle de couche transparente conductrice, il permet la collecte d'électrons formés par la conversion des photons sur une couche de silicium amorphe. L'utilisation de dopants comme l'antimoine ou le fluor permet d'augmenter la conductivité électrique des couches tout en conservant les propriétés chimiques et optiques désirées.

I.6 Généralités sur les couches minces

I.6.1 Historique :

Les couches minces sont utilisées depuis plusieurs décennies dans un grand nombre d'applications. Les plus anciennes et encore les plus répandues sont probablement les

applications optiques. La métallurgie et la photographie ont également utilisé les couches minces mais dans les applications les plus modernes, comme la chimie, la biochimie et la médecine.

Dès les années 1960, le besoin d'intégrer les fonctions électroniques a conduit à utiliser la technologie des couches minces pour la réalisation des tout premiers circuits intégrés, les circuits intégrés hybrides ou CIH, en concurrence avec les technologies d'intégration monolithiques sur silicium.

Au début des années 1980, les technologies à couches épaisses détrônent les premières, handicapées par leur coût de réalisation et certaines difficultés techniques à réaliser des multicouches. Seules des applications très spécifiques comme les réseaux de haute précision, les circuits hyperfréquences, certains capteurs, subsistent alors en couches minces [22].

I.6.2 Définition

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, est faible de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètres et que cette faible distance entre les deux surfaces limites entraîne une perturbation de la majorité des propriétés physique [23].

I.7. Méthodes d'élaboration des couches minces :

Les principales méthodologies de fabrication utilisées par les fabricants de composants électroniques actifs ou passifs font appel à des procédures physiques de dépôt du matériau sur un substrat initialement dépourvu de dépôt.

En pratique on peut distinguer deux grandes familles de méthodes, celles qui font appel à un gaz porteur pour déplacer le matériau à déposer d'un récipient au substrat et qui s'apparentent aux techniques de diffusion utilisées dans la fabrication des composants actifs, et celles qui impliquent un environnement à pression très réduite et dans lesquelles le matériau à déposer sera véhiculé grâce à une impulsion initiale de nature thermique ou mécanique.[24]

La classification des méthodes est présentée sur le schéma de la figure **I-3**

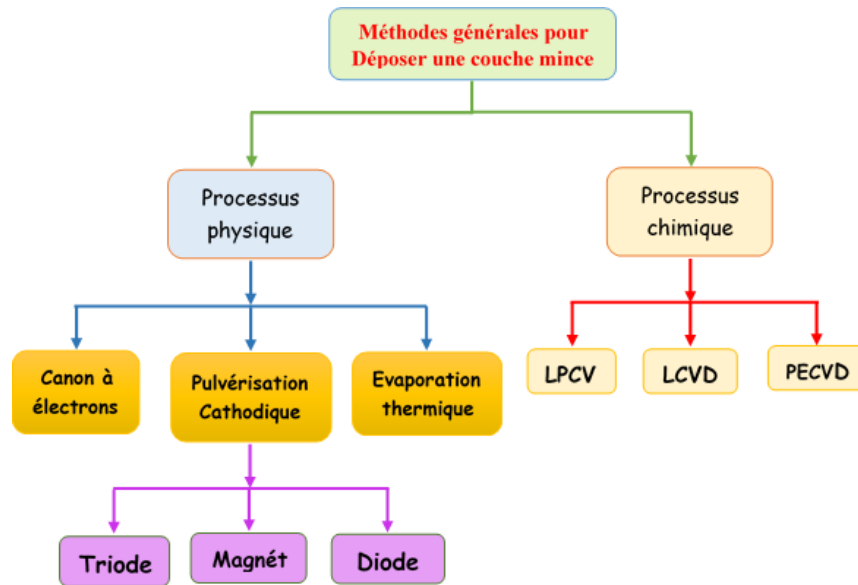


Figure I.3 : Méthodes générales de dépôt des couches minces sous vide.

I.8. Mécanismes de la croissance des couches minces

Tous les procédés de films minces se font en trois étapes :

- ❖ La production des espèces ioniques, moléculaires, atomiques appropriées.
- ❖ Le transport de ces espèces vers le substrat.
- ❖ La condensation sur ce même substrat se fait soit directement soit par l'intermédiaire d'une réaction chimique ou électrochimique afin de former le dépôt solide, cet étape passe souvent trois phases : la nucléation, la coalescence puis la croissance. [25]

I.8.1. La nucléation

C'est le phénomène qui accompagne les changements d'état de la matière et qui consiste en l'apparition, au sein d'un milieu donné, de points de transformation à partir desquels se développe une nouvelle structure physique ou chimique. Les espèces pulvérisées arrivant sur le substrat perdent leurs composantes normales au substrat de leur vitesse et sont physiquement adsorbées par la surface du substrat. Ces espèces ne sont pas thermodynamiquement en équilibre avec le substrat et se déplacent sur toute la surface de celui-ci. Dans cet état, elles interagissent entre elles et forment ce que l'on appelle de "clusters". Ces "clusters" appelés également nuclei, sont instables et tendent à se désorber. Sous certaines conditions de dépôt, ils entrent en collision avec d'autres espèces adsorbées et commencent à croître. Après avoir atteint une taille critique, ces clusters deviennent thermodynamiquement stables et la barrière de nucléation est

franchie. L'étape de la nucléation est représentée sur la (figure I-4) [26]



Figure I.4 : Schéma de la nucléation des couches minces

(a) : l'arrivée des atomes sur un substrat. (b) : la morphologie du substrat.

I.8.2. la coalescence

Les nuclei croissent en taille mais aussi en nombre jusqu'à atteindre une densité maximale de nucléation. Celle-ci ainsi que la taille moyenne de ces nuclei aussi appelés îlots dépendent d'un certain nombre de paramètres tels que l'énergie des espèces pulvérisées, le taux de pulvérisation, l'énergie d'activation, d'adsorption, de désorption, de la diffusion thermique, de la température du substrat, de la topographie et de la nature chimique des substrats.

Un noyau peut croître à la fois parallèlement au substrat par un phénomène de diffusion surfacique des espèces pulvérisées. Il peut également croître perpendiculairement au substrat par apport d'espèces pulvérisées. En général la croissance latérale dans cette étape est beaucoup plus importante que la croissance perpendiculaire. La (figure I.5) représente la phase de la coalescence.



Figure I.5 : Schéma qui représente la coalescence.

I.8.3. La croissance :

La dernière étape dans le procédé de fabrication du film est l'étape de coalescence dans laquelle les îlots commencent à se regrouper. Cette tendance à former des îlots plus grands est améliorée par la croissance de la mobilité de surface des espèces adsorbées. Cette amélioration est obtenue en augmentant la température du substrat.

Ces plus grands îlots croissent encore, en laissant des canaux et des trous sur le substrat. La structure du film dans cette étape change passant d'un type d'îlots discontinus en un type de réseaux poreux. Un film continu est formé en remplissant les canaux et les trous [27].



Figure I.6 : Croissance des couches minces

(a) : étape après coalescence.

(b) : la croissance.

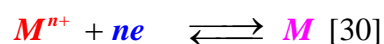
I-9. Rappels sur l'électrodéposition

I.9.1. Définition :

L'électrodéposition est une méthode électrochimique de formation de films aussi bien métalliques que sous forme d'oxydes [28]. C'est un processus très utilisé dans l'industrie pour beaucoup de types d'applications [29].

I.9.2. Principe de l'électrodéposition :

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les propriétés désirées : esthétique, magnétique et/ou électrique. Le principe de l'électrodéposition est très simple : c'est une électrolyse. Il s'agit de réactions redox (oxydo-réduction), qui sont déclenchées par une source de courant.



Cette méthode électrochimique est opérée souvent à partir des bains de galvanoplastie traditionnels. Le bain d'électrolyse constitue la plupart du temps, l'élément critique de la cellule.

Il contient le sel métallique approprié (des sulfates, des chlorures ou d'autres sels). Le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique, l'électrolyte dans lequel il baigne contenant des ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire le substrat. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction [31]

La réduction de l'ion M^{n+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent simultanément. L'équation susmentionnée est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir : [32]

$$E_{th} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

où :

E_0 : Potentiel standard pris dans les conditions standard.

F : Constante de Faraday 96500 C.mol^{-1} .

n : Nombre des électrons mis en jeu.

R : Constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

T : Température (K).

I.9.3. Mécanisme d'électrodéposition

Si un électrolyte contient un sel de l'électrode métallique, il est alors envisageable à un potentiel donné de déposer ce métal. Le processus d'électrocristallisation peut être décrit de manière simplifiée par les trois étapes suivantes :

I.9.3.1 transfert de charge

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'adions.

Une polémique reste cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris [33].

I.9.3.2. Transfert de masse

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

- a) **La migration** : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.
- b) **La diffusion** : les ions se déplacent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.
- c) **La convection** : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique [34]

I.9.3.3. Anodisation

L'oxydation anodique, parfois appelée anodisation ou dépôt anodique est une technique électrochimique efficace pour la formation de dépôt d'oxyde de métal sans impureté.

Un processus anodique d'oxydation (formation de l'oxyde anodique) est représenté par une concurrence entre la formation de film d'oxyde et le sa dissolution chimique [35]

Deux méthodes différentes peuvent être employées pour le dépôt anodique ; on implique l'oxydation du métal de l'électrode pour former l'oxyde. Dans l'autre méthode, l'oxydation de l'espèce en solution d'un état inférieur d'oxydation à un état plus élevé d'oxydation inclut la formation, d'oxyde d'étain, de manganèse, de nickel, d'iridium etc.

I.10 Conclusion

L'oxyde d'étain est un oxyde transparent conducteur (TCO) de type n. Il est utilisé comme contact électrique transparent, pour les cellules solaires en couches minces.

Références

- [1]-S. T. Chang, I. C. Leuz and M. H. Hon, Preparation and Characterization of Nanostructured Tin Oxide Films by Electrochemical Deposition, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **5** ~8! C71-C74 ~2002.
- [2]-S.T. Chang, I.C. Leu., M.H. Hon, Electrodeposition of nanocrystalline SnO₂ coatings with two-layer microstructure, *Journal of Crystal Growth* 273 (2004) 195–202
- [3]-HE .Ze. qianz, Li Xin hai, Xiong Li-zhi, MA Ming-you, WU Xian-ming, XIADZ huo_bing, preparation and characterization of nanocrystalline SnO₂ thin film by electrodeposition technique, university Jishonu 41600, China, 2005
- [4]- S. Laghri, H. Amardjia-Adnani, D. Abdi et J.M. Pelletier, Elaboration et étude des couches minces de SnO₂ obtenu par évaporation sous vide et recuites sous oxygène, *Revue des Energies Renouvelables* Vol. 10 N°3 (2007) 357 – 366.
- [5]-Xiangping Chen , Jianyu Liang , Zhentao Zhou , Huanan Duan , Boquan Li , Qiming Yang, The preparation of SnO₂ film by electrodeposition, *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 2006–2011.
- [6]-Zeng Chen , Yafang Tian , Shengjun Li , Haiwu Zheng , Weifeng Zhang, Electrodeposition of arborous structure nanocrystalline SnO₂ and application in flexible dye-sensitized solar cells, *Journal of Alloys and Compounds* 515 (2012) 57–62.
- [7]-HAMRI Nadia, Electrodeposition de films passifs sur différents support, 2011.
- [8]- Minh Hai LE, Electrodeposition de films de SnO₂ nanostructurés pour la détection électrochimique sans marquage d'ADN, thèse de doctorat, l'université de Grenoble, 2013.
- [9]-Abhijit A. Yadav, Influence of film thickness on structural, optical, and electrical properties of spray deposited antimony doped SnO₂ thin films, *Thin Solid Films* 591 (2015) 18–24.
- [10]-MEDJALDI Farida, Préparation et caractérisation de couches minces d'oxyde de titane(TiO₂) et du couple d'oxydes (TiO₂/SnO₂), 2012.
- [11]-Boubrik Nacer, Comparaison des effets antireflets du SnO₂ et ZnO utilisés comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction, Thèse de magister, l'Université de Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.
- [12]- KACEL TAWOUS, Couches minces de SnO₂ nanocristallines obtenues par Sol-Gel et étude des conditions de leurs cristallisations, thèse de magister, l'Université Ferhat Abbas–SETIF, 2007.
- [13]- K. Afzal, « Synthèse de Cuprates de Strontium (SrCu₂O) par MOCVD comme couche mince d'oxyde transparent conducteur de type P ». Thèse de Doctorat, Université de Grenoble, (2011).
- [14]-S. Laghrib, H. Amardjia-Adnani, D. Abdi et J. M. Pelletier, *Revue des Energies renouvelables* Vol 10 N°3 (2007) 357-366.
- [15]-C.M. Fan, B. Hua, Y. Wang, Z.H. Liang, X.G. Hao, S.B. Liu, Y.P. Sun, *Desalination* 249 (2009) 736–741.
- [16]-Abdul Faheem Khan, Mazhar Mehmood, Muhammad Aslam, Muhammad Ashraf, *Applied Surface Science* 256 (2010) 2252–2258.
- [17]- Zhen Zhu, Jin Ma, Caina Luan, Lingyi Kong, Qiaoqun Yu, *Applied Surface Science* 257 (2011) 2516–2519.
- [18]- BOUFAA NASSIMA, Elaboration et caractérisation des nano poudres d'oxyde d'étain

- (SnO₂), thèse de MAGISTER, l'université Mentouri Constantine, 2012.
- [19]- Greenwood. N.N. and Earnshaw .A, Chemistry of the Elements, and Edition, Butter worth Heinemann, Oxford, UK. 1997.
- [20]- Fuller. M.J. and Warwick. M.E., Catalytic oxidation of carbon monoxide on tin (IV) oxide, J. Catal. 29, 441, 1973.
- [21]- T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich, D. Schleich "Thin film crystalline SnO₂-Lithium electrodes" Journal of the Electrochemical Society. 145, 1, 1998.
- [22]-M. Massénat, Circuits en couches minces-couches minces traditionnelles, Tech. Ing, E-3(2003)368.
- [23]-M. A. Pinault, Techniques de dépôt, Master Matec-Ceder, 2006.
- [24]- Kenza KAMLI, Elaboration et caractérisations physicochimique des couches minces de sulfure d'étain par spray ultrasonique : Effet des sources d'étain, thèse de magister l'Université Mohamed Khider-Biskra, 2013.
- [25]- DARANFAD OUARDA, Elaboration et caractérisation des couches minces de Sulfure de Zinc préparées par spray ultrasonique, thèse de magister l'université Mentouri Constantine.
- [26]- I.C. Ndukwe, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 40 (1996) 123.
- [27]- J. Bourdon, Growth and proprieties of metal clusters, Elsevier scientific publishing company, Amsterdam, 1980.
- [28]- Murilo F. Cabral, Hugo B. Suffredini, Valber A. Pedrosa, Sonia T. Tanimoto, Sergio A.S. Machado, Applied Surface Science 254 (2008) 5612–5617.
- [29]- G. Yogeewaran, C.R. Chenthamarakshan, A. Seshadri, N.R. de Tacconi, K. Rajeshwar, Thin Solid Films 515 (2006) 2464–2470.
- [30]- M. P. Green, K. J. Haison, D. A. Scherson, X. Xing, M. Richter, P. N. Ross, R. Carr, I. Lindau, J. Phys. Chem. 93 (1989) 2181.
- [31]- G. Staikov, "Fundamentals of Electrodeposition of Metals", Nato ASI Series, serie E: Applied Sciences: Vol. 288.
- [32]- Katsuhiko Ogaki and Kingo Itaya, Electrochim. Acta, 40 (1995) 1249.
- [33]- L. Lacourcelle. Galvano Organo-Traitement de surface, 594, (1989).
- [34]- Fatima HAFAIDIA, électrodéposition d'alliages Zn-Ni en milieu alcalin et leur propriété électro-catalytique, thèse de magister l'université Badji Mokhtar –Annaba, 2010.
- [35]- D. Capek, M.-P. Gigandet, M. Masmoudi, M. Wery, O. Banakh, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 1379–1384.

CHAPITRE II
**les techniques
expérimentales**

II. 1. Introduction

Ce chapitre, est consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques utilisés, au cours de ce travail, pour l'élaboration et la caractérisation électrochimique des dépôts d'étain métallique et d'oxydes stanneux et stanniques formés sur des supports en cuivre.

II.2. Dispositifs expérimentaux

II.2.1 des différents l'électrolyte

Guidés par l'étude bibliographique relative à la préparation des films métalliques d'étain et de films minces de l'oxyde d'étain, nous avons opté pour le milieu réactionnel suivant.

II.2.1.1. La réduction cathodique des ions stanneux

La composition chimique de la solution électrolytique utilisée pour la formation de film d'étain métallique, par réduction cathodique sur cuivre, a été préparée de la façon suivante : **0.1829g** de **SnCl₄, 5H₂O** sont dissous dans **1ml** d'acide chlorhydrique concentré

II .2.1.2. L'oxydation anodique du film d'étain métallique

La solution de chlorure d'étain préparé étant très acide, elle ne convient donc pas pour l'oxydation des films d'étain formés par réduction cathodique [36]. Pour oxyder ces films d'étain, il faut préparer des solutions moins acides, neutres ou basiques.

II.2.1.3. Electrolyte support

Lors de l'étude de la cinétique d'une réaction d'électrode, on n'obtient des résultats reproductibles que si la solution de l'espèce électro-active contient un électrolyte support électro-inactif **50** à **100** fois plus concentré que le dépolarisant. L'électrolyte support choisi doit être assez soluble dans le solvant d'étude et n'avoir aucune action oxydante, réductrice complexant ou insolubilisant [37].

En présence de cet électrolyte qui conduit pratiquement seul le courant par migration, le transfert de masse des espèces électro-actives à la surface de l'électrode n'est assuré que par diffusion, si la solution n'est pas agitée ou par diffusion convection si une électrode tournante est utilisée. La présence de l'électrolyte support minimise la chute ohmique dans la cellule.

Les solutions utilisées dans notre étude sont préparées en utilisant une eau

distillée préparée au laboratoire à l'aide d'un distillateur de marque AUTOSTILL ; son pH est de 5,5, mesuré par un pH-mètre de marque Inolab, PH7310.

Les caractéristiques des produits utilisées sont représentées dans le tableau (1) ci-dessous :

Tableau II.1 : Caractéristiques des produits chimiques commerciaux utilisés.

II.2.2. Les électrodes

Produits	Marque	Densité	Degré de pureté	Destination
$\text{SnCl}_4, 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	-	98%	Dépolarisant
HCl	Sigma-Aldrich	1.19	37%	Electrolyte support (pour le dépôt de Sn)
H_2O	Laboratoire	1	PH=5.5 $\sigma = 4.9 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Solvant

Un montage à trois électrodes, constitué d'une électrode de travail ET, d'une contre électrode CE et d'une électrode de référence REF a été utilisé.

II.2.2.1. Electrode de référence (ER)

L'électrode de référence choisi est une électrode au calomel saturée (ECS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ de potentiel à 0,241 V/ENH à 25°C), de maque Radiometer. Toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à cette électrode.

II.2.2.2. Electrode auxiliaire (ou contre électrode CE)

La contre électrode est une grille de platine de forme cylindrique, présentant une grande surface développée pour avoir un échange électrique satisfaisant dans le circuit. La grille de platine est maintenue de sorte qu'on peut placer l'électrode de travail (électrode à disque tournant) au centre pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Le contact électrique est assuré par une pince métallique.

II.2.2.3. Electrode de travail (ET)

L'électrode de travail est un disque tournant en cuivre pour l'électrodéposition de l'étain, d'une superficie de **0,5 cm²**. Mais lors de l'anodisation, c'est le film d'étain qui est considéré comme électrode de travail.

II.3. Préparation de l'état de surface des échantillons

Avant chaque essai, et afin d'avoir des résultats reproductibles, les électrodes de cuivre sont soumises aux opérations de prétraitement suivantes :

- ❖ Polissage mécanique au moyen d'une polisseuse de marque metkon-Forcipol 2Vd'un disque rotatif de papier abrasif de granulométrie 1200 μ , sous un mince filet d'eau.
- ❖ Rinçage à l'eau distillée (élimination des matières abrasives).

II.3.1. Caractéristiques des échantillons

Au cours de nos expériences des échantillons de cuivre sont utilisé comme électrode de travail où ces derniers ont une superficie de **0,5 cm²** .

II.3.2. La cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée est en verre Pyrex à double paroi munie d'un couvercle à cinq orifices permettant le passage des électrodes. Sa capacité est de **100 ml** ; ce volume est suffisant pour que les concentrations des espèces électroactives restent invariables pendant l'électrolyse. Tous les dépôts électrochimiques sont réalisés à **25,0 °C**.

II.3.3. Appareillage et montage électrochimique

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (VoltaLab 80 (PGZ402 & VoltaMaster 4)) (Figure II.1) de marque Radiometer Analytical ; il pilotés par un micro-ordinateur doté du logiciel Voltmaster 4.0.



Figure II.1 : Potentiostat/Galvanostat

Le montage électrochimique utilisé pour l'élaboration des films de l'oxyde d'étain ainsi que leur étude électrochimique est montré ci-dessous (Figure II.2).



Figure II.2 : Montage électrochimique.

II.3.4. Mode opératoire

La cellule munie des trois électrodes est remplie avec environ **100 ml** de solution de chlorure stanneux diluée deux fois ; les concentrations deviennent : **SnCl₄ 0.1 M** et **HCl 0,12M**.

II.3.4.1. Réduction des ions Sn(II)

D'abord on commence par la mesure du potentiel libre sous agitation de la solution, puis on trace un voltammogramme cyclique dans le sens cathodique. Ce dernier nous fournit le courant de pic de réduction cathodique de **Sn(II)**. Une chronopotentiométrie au courant de pic, pendant une certaine durée conduit à un dépôt brillant et adhérent.

II.3.4.2. Formation de l'oxyde d'étain

Après formation du film d'étain métallique, l'électrode est retirée, rincée à l'eau distillée puis introduite dans une autre solution neutre ou basique. Il est extrêmement important de maintenir l'électrode sous tension à la fin du dépôt (polarise at end), sinon le film métallique se redissout chimiquement. Le potentiel libre du nouveau système est mesuré, puis on trace un voltammogramme cyclique dans le sens anodique. Au courant de pic anodique, une chronopotentiométrie est lancée pendant un certain temps jusqu'à formation du film d'oxyde. Une troisième détermination de potentiel libre et un dernier voltammogramme dans le sens cathodique sont enregistrés.

II.3.5. Electrode à disque tournant

L'électrode à disque tournant (EDT) est un moyen adéquat pour étudier la cinétique des réactions électrochimiques ; ainsi la voltammétrie sur EDT est une technique électrochimique très efficace [38,39].

II.3.5.1 Description

L'EDT est constituée d'un axe métallique inséré dans une matrice isolante permettant d'éviter toute infiltration de l'électrolyte [40]. L'ensemble de l'électrode a la forme d'un cylindre et la zone en contact avec l'électrolyte est un disque. Un moteur externe permet de faire tourner l'électrode l'EDT autour de son axe, avec une vitesse angulaire ω (rd/s) = $2\pi f$, où **f** est le nombre de tours par seconde [41]. Le schéma de l'électrode à disque tournant est représenté dans la figure II.3.

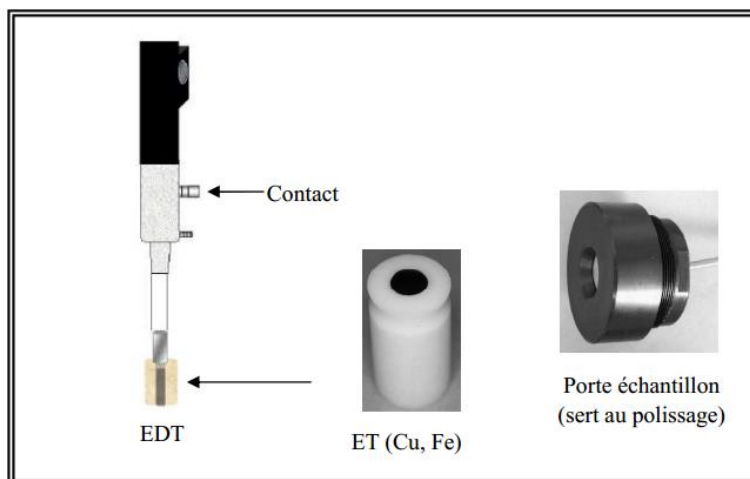


Figure II. 3 : Représentation schématique d'électrode à disque tournant utilisée dans cette étude.

II.3.5.2. Fonctionnement

La rotation de l'électrode à une vitesse constante crée une aspiration de la solution étudiée vers le centre de la surface d'électrode ; la solution est ensuite expulsée du centre du disque vers la périphérie, créant ainsi un mouvement en spirale.

II.3.5.3. Avantages d'une électrode à disque tournant

L'avantage de l'électrode à disque tournant est de créer un régime hydrodynamique de diffusion convection au voisinage de la surface de l'électrode tout en contrôlant l'épaisseur de la couche de diffusion-convection dans un état stationnaire [42,43].

C'est une électrode qui permet une reproductibilité des conditions de transport de matière à la surface de l'électrode [44]. Le contrôle de la vitesse de rotation, permet de fixer l'épaisseur de la couche de diffusion à une valeur constante δ , et uniformiser la concentration des espèces chimiques au sein de la solution

II.3.5.4 Equation de Lewich

Cette équation permet de calculer le courant limite d'une réaction électrochimique lorsque sa cinétique est limitée par le transfert de masse [45-47]. L'équation donnant l'intensité du courant limite de diffusion convective est :

$$|i_L| = 0,620 \cdot n \cdot F \cdot S \cdot D_x^{2/3} \nu^{-1/6} C_x \omega^{1/2} \quad \text{II.1}$$

Cette équation montre que, i_L est proportionnelle à C_x et $\omega^{1/2}$.

Où

- $|i_L|$: Valeur absolue de la densité de courant limite de diffusion-convection en mA/cm^2
- n : Nombre de moles d'électrons de la réaction d'électrode cinétiquement déterminante
- F : Constante de Faraday ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- S : Superficie du disque servant d'électrode de travail en cm^2
- C_x : Concentration de l'espèce électroactive x en cœur de solution (mol/cm^3) ;
- D_x : Coefficient de diffusion de l'espèce x (cm^2s^{-1}) ;
- ν : Viscosité cinématique de la solution où se trouve l'espèce x ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
- ω : Vitesse de rotation de l'électrode (rd/s).

L'équation de Lewich montre que pour une réaction électrochimique limitée par le transport de masse, le courant limite est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode [48, 85]

Dans le modèle de la couche de diffusion stationnaire de Nernst, le courant limite s'exprime par l'équation (II-2) où m_x exprime le coefficient de transfert de masse de l'espèce électroactive x (cm s^{-1}).

$$|i_L| = n \cdot F \cdot S \cdot m_x \cdot C_x \quad \text{II.2}$$

La comparaison des équations de Lewich et de Nernst permet d'établir la relation suivante :

$$m_x = \frac{D_x}{\delta_x} = 0,620 \cdot D_x^{2/3} \cdot \omega^{1/2} \cdot \nu^{-1/6} \quad \text{II.3}$$

Le coefficient de transfert de masse étant défini comme le rapport du coefficient de diffusion de l'espèce électroactive x à l'épaisseur de la couche de diffusion de Nernst, δ_x (cm).

$$m_x = \frac{D_x}{\delta_x} \quad \text{II.4}$$

Des équations (II-3 et II-4), on déduit :

$$\delta_x = 1,61 \cdot D_x^{2/3} \cdot \nu^{-1/6} \cdot \omega^{1/2}$$

II.5

II.3.5.5. Electrodes à disque tournant

Au cours de notre étude, de disque de **Cu** ont été utilisés.

II.3.5.5.1 Cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole **Cu** ; de couleur rouge, le cuivre possède une conductivité thermique et électrique le rendant très utile en électricité [49], et sa grande aptitude au soudage et à la brasure [50]

II.3.5.5.2 Etain

C'est un élément chimique de symbole Sn, l'étain est un métal malléable, de couleur argentée ayant une excellente conductivité électrique et thermique, métal dense, particulièrement malléable. Résistant à la corrosion à froid en milieux humides [51], parfait pour les alliages, mais ne résiste pas aux attaques acides.

Matière première pour réaliser des soudures, sert à étamer (recouvrir d'une couche d'étain pour assurer la conductivité électrique). Très esthétique, il est utilisé en décoration [52].

Tableau II. 2 : Caractéristiques physico-chimique des éléments : Cu et Sn[53]

Caractéristiques	Cuivre	Etain
Numéro atomique	29	50
Groupe, Période, Bloc	1A, 4, d	4A, 5, p
Masse molaire (g/mol)	63,548	118,710
Rayon atomique (pm)	135 (145)	145 (145)
Température de fusion (°C)	1084,62	231,93
Température d'ébullition (°C)	2562	26.02
Structure cristalline	CFC	Tétragonal
Energie d'ionisation (Kcal/mol) :	7,72638	7,3436
Première ionisation E ₁ (ev)	20,2924	14,63225
Deuxième ionisation E ₂ (ev)		
Potentiel Redox (V/ENH)	Cu ²⁺ /Cu ⁺ (0,153V) Cu ²⁺ /Cu (0,345V) Cu ⁺ /Cu (0,521V)	Sn ²⁺ //Sn (-0,137) Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺ (0,151)
Conductivité thermique :	401	66.6

(W/m K à 27 °C)		
Conductivité électrique :		
($\Omega \cdot m^{-1}$ à 273 K)	59,6 10⁶ S/m	9,17 10⁶
Chaleur spécifique (j/kg K à 25 °C)	380	227
Electronégativité : échelle Pauling	1.9	1.96
Densité (g/cm³ à 25 °C)	8,96 (20 °C)	7.26

II.4. Techniques expérimentales des couches minces élaborées

II.4.1 Technique électrochimiques

Les principales techniques électrochimiques utilisées pour l'élaboration de films métalliques ou d'oxydes métalliques sont la voltammétrie cyclique et la chronopotentiométrie sur électrode à disque tournant.

II.4.1.1 Voltamétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (CV) est une technique électroanalytique utilisée pour la caractérisation des systèmes électrochimiques étudiés [54]. Un voltammogramme révèle les différentes réactions interfaciales qui peuvent avoir lieu à l'interface métal/solution. Ces réactions d'échange d'électrons sont représentées par leurs caractéristiques $i = f(E)$ qui prennent la forme de paliers ou de pics de diffusion. La voltammétrie cyclique peut être utilisée à des fins analytiques [55], en surveillant le courant de pic et la position du potentiel, de réactions d'oxydoréduction en solution [56] et pour étudier la réversibilité d'un transfert électronique [57].

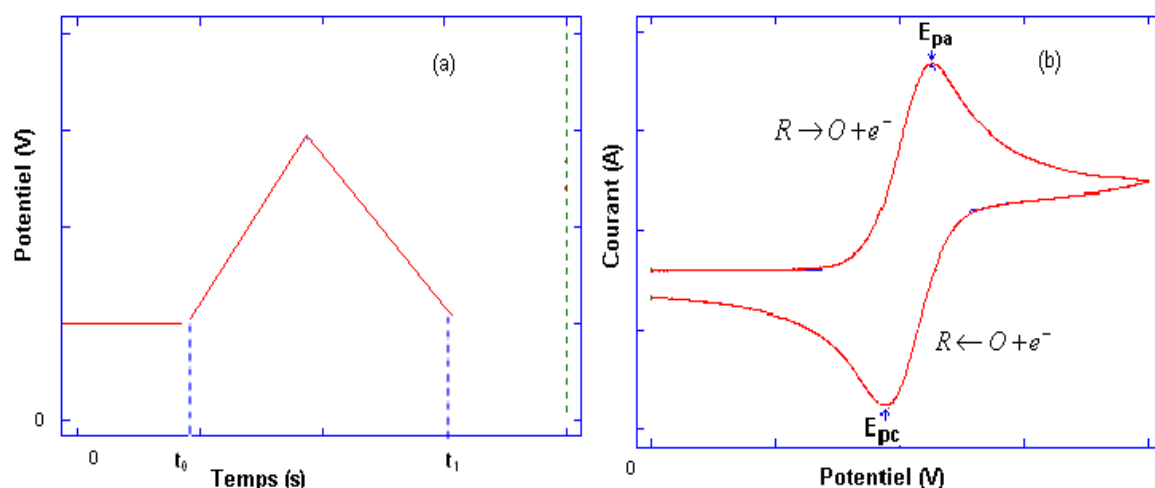
II.4.1.1 .1.Principe :

Pour connaître les caractéristiques de la réaction qui se déroule à l'interface électrode- électrolyte, il est nécessaire de connaître ou de mesurer la variation du courant traversant l'interface en fonction du potentiel appliqué à la borne d'une cellule d'électrodéposition. Les figures $I = f(E)$, qui résultent des mesures expérimentales de cette variation sont appelées voltampérogrammes. Le principe est donc l'obtention d'une réponse en courant lorsque l'électrode dite de travail (substrat) est excitée par un potentiel responsable de la production de la réaction électrochimique désirée. Le courant enregistré permet de déterminer la cinétique du processus global à l'électrode. Le potentiel imposé peut varier linéairement en fonction du temps, selon l'équation [58]

:

$$E(t) = E_i \pm vt \quad (\text{II.6})$$

où v est la vitesse de balayage du potentiel dans la zone comprise entre E_1 et E_2 comme il est montré sur la figure II.1



Figures II.4 (a) Rampe de potentiel et (b) voltampérométrie cyclique d'un couple redox [59].

Au début de l'application du potentiel, le courant imposé est faible, car il n'y a pas de réaction rédox. Lorsqu'on augmente le potentiel imposé, la réaction d'oxydation devient favorable et les espèces réduites à proximité de l'électrode sont oxydées avec transfert d'électron à l'électrode de travail, entraînant la diffusion d'espèces réduites vers l'électrode. Au fur et à mesure que le potentiel imposé augmente, le transfert d'électron devient de plus en plus favorable et rapide. L'intensité du courant détecté augmente. Cette augmentation atteint un maximum (E_{pa}) car il y a un appauvrissement progressif en réactif de la solution au voisinage de l'électrode et le phénomène de diffusion des espèces réduites devient limitant.

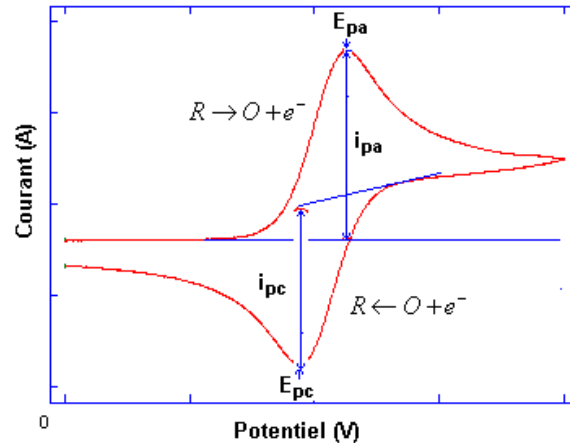


Figure II. 5 : Voltamogramme cyclique d'un couple redox. [60]

II.4.1.1 .2. Différents types de systèmes électrochimiques en cinétique d'activation diffusion :

Pour qu'un système électrochimique soit sous contrôle diffusionnel, il faut que l'espèce électroactive ne se déplace que par diffusion ; pour cela, il faut que :

- l'espèce électroactive soit peu concentrée,
- ajouter un électrolyte support de concentration 50 à 100 fois plus élevée que celle du dépolarisant,
- la solution soit thermostatée,
- l'électrode soit statique et la solution non agitée.

Lorsque les conditions ci-dessus sont vérifiées, la cinétique d'un système électrochimique peut être réversible, quasi réversible ou irréversible [61,62].

a). Système rapide:

Les systèmes électrochimiques rapides suivent une cinétique de transfert de charge réversible. Pour un système rapide Ox/Red, les concentrations superficielles des espèces électroactives sont reliées au potentiel de l'électrode de travail par la loi de Nernst. Pour un tel système [63].

- le potentiel de pic est indépendant de la vitesse de balayage \mathbf{vb} du potentiel, • la densité du courant pic est directement proportionnelle à la racine carrée de \mathbf{vb} , conformément à l'équation suivante, calculée à 25°C :

$$i_p = -(2,69 \cdot 10^5) n^{3/2} S \cdot D_{ox}^{1/2} \cdot \nu_b^{1/2} \cdot C_{ox}^* \quad \text{II.7}$$

S : La superficie de l'électrode de travail, en cm^2 ;

D_{ox} : Le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (forme oxydée), en

($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

C_{ox}^* : Concentration en cœur de solution de l'espèce électroactive, en ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$);

v_b : La vitesse de balayage du potentiel, en ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$) ;

i_p : Intensité du courant de pic de réduction, en ampère A.

- l'écart entre le potentiel de pic E_p et le potentiel de demi vague $E_{1/2}$ est de – $(28.5/n)$ mV, à 25°C .

$$E_p - E_{1/2} = - \left(\frac{28,5}{n} \right) mV \quad \text{II.8}$$

b). Système lent

Un système électrochimique est qualifié de lent si la vitesse de diffusion de l'espèce électroactive est beaucoup plus rapide que celle du transfert électronique. Pour un tel système, la vitesse du processus interfacial est déterminée par celle de l'étape du transfert électronique.

Dans ce cas, l'intensité du courant faradique est reliée à la surtension de l'électrode de travail par l'équation du courant partiel d'oxydation ou de réduction de la loi de Bütler-Völmer (Approximation de Tafel) [64].

Pour un tel système,

- ✓ Le potentiel de pic varie avec la vitesse de balayage v_b du potentiel selon l'équation :

$$E_p = E - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \left[0,780 + \ln \left(\frac{D_{ox}^{1/2}}{K^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha n_\alpha F v_b}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad \text{II.9}$$

- ✓ L'intensité du courant de pic varie avec v_b , selon l'équation,

$$i_p = - (2,99 \cdot 10^5) n (\alpha n_\alpha)^{1/2} S D_{ox}^{1/2} v_b^{1/2} C_{ox}^* \quad \text{II.9}$$

- ✓ Pour une vitesse de balayage donnée, l'écart entre le potentiel de pic et le potentiel de demi-vague est donné par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} |E_p - E_{1/2}| &= \frac{1,857 RT}{\alpha n_\alpha F} \\ |E_p - E_{1/2}| &= \frac{47,7}{\alpha n_\alpha} mV \end{aligned} \quad \text{II.10}$$

Pour un faisceau de voltammogrammes enregistrés à différentes vitesses de balayage

du potentiel, la variation de l'intensité des courants de pic avec celle des potentiels de pic est donnée par l'équation :

$$i_p = 0,227n \cdot F \cdot S \cdot C_{ox}^* \cdot k^0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{\alpha n_\alpha F}{RT} \right) \right] (E_p - E^0) \quad \text{II.11}$$

Le tracé de la droite d'équation :

$$\ln |i_p| = \ln (0,227n \cdot F \cdot S \cdot C_{ox}^* \cdot k^0) - \left(\frac{\alpha n_\alpha F}{RT} \right) (E_p - E^0) \quad \text{II.12}$$

Permet de calculer la constante cinétique standard k^0 et le coefficient de transfert anodique α .

c). Système quasi-rapide:

Est qualifié de quasi-rapide, tout système pour lequel la vitesse de diffusion de l'espèce électroactive et la vitesse de transfert électronique sont du même ordre de grandeur. Les deux étapes de l'activation diffusion sont prises en compte pour le calcul de la vitesse de la réaction interfaciale. De surcroît, l'équation de Bütler-Völmer doit être prise dans sa globalité (Les deux courants partiels doivent être considérés) [65].

Pour ce type de système, les caractéristiques du pic dépendent du coefficient de transfert α et d'un paramètre adimensionnel Λ ; à 25 °C et pour l'approximation :

$$D_{Ox} = D_{Red} = D :$$

$$\Lambda = \frac{k^0}{(39 \cdot D \cdot v_b)^{1/2}} \quad \text{II.13}$$

Avec,

k^0 : La constante de vitesse standard de transfert de charge, en cm s^{-1} ,

D : Le coefficient de diffusion, en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$,

v_b : La vitesse de balayage du potentiel, en V s^{-1} .

En pratique, le caractère rapide (réversible), lent (irréversible) ou quasi rapide (quasi réversible) d'un système électrochimique dépend de la vitesse de balayage du potentiel. Le tableau (3) suivant résume la situation.

Système	Λ	$k^\circ/\text{cm s}^{-1}$
Réversible	≥ 15	$\geq 0.3 V^{1/2}$
Quasi-réversible	$10^{-2(1+\alpha)} \leq \Lambda \leq 15$	$2 \cdot 10^{-5} V^{1/2} \leq k^\circ \leq 0.3 V^{1/2}$
Irréversible	$\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}$	$k^\circ \leq 2 \cdot 10^{-5} V^{1/2}$

Tableau II. 3 : Variation du paramètre adimensionnel Λ selon le type de système.

II. 5. Techniques de caractérisation

Nous présenterons dans ce partie, les diverses techniques d'investigation que nous avons utilisés, pour caractériser les poudres que nous avons élaborées.

II.5.1. Diffraction des rayons X(DRX)

La technique de la diffraction des rayons X permet de déterminer principalement cristalline des poudres déposée, la taille des cristallites internes exercées sur les poudres.

II.5.1.1. Principe d'analyse

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly cristallin, il est en partie réfléchi par certains plans atomiques cristallins (figure II.6).

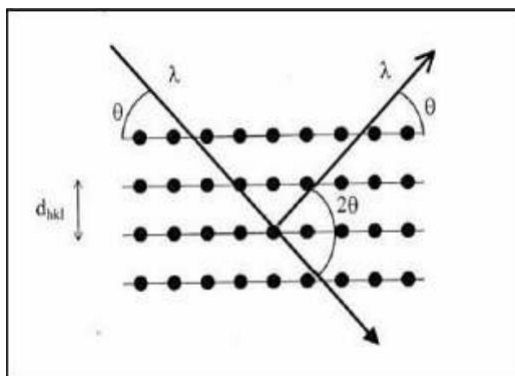


Figure II. 6 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

La condition de diffraction des rayons X est donnée par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \tag{II.14}$$

Où :

d_{hkl} est la distance interarticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h,k,l),

θ L'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans,

λ La longueur d'onde des photons X, incidents.

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle 2θ formé avec le faisceau incident. Le dépouillement du diffractogramme permet de remonter à un grand nombre d'informations sur les caractéristiques structurales et microstructurales de l'échantillon telles que la structure cristalline, la taille des cristallites, les contraintes et la texture [66].

Les positions angulaires des raies de diffraction sont caractéristiques des paramètres du réseau cristallin, ce qui permet donc de remonter au réseau cristallin de chacune des phases cristallisées de l'échantillon.

Les positions angulaires et les intensités des raies de diffraction X de la plupart des matériaux connus ont été étudiés et répertoriés dans des bases de données. La comparaison d'un diffractogramme expérimental avec ces données permet de définir la nature de chaque phase constitutive de l'échantillon.

Dans le cadre de notre la présente étude, le diffractomètre utilisé est de marque PHILIPS- AXS type D8. Les rayons-X sont été produits à partir d'une source de radiation $\text{CuK}\alpha$, ayant une longueur d'onde égale à 1.541838 \AA , en appliquant sur la cathode une tension d'accélération de 40kV et un courant de 40 mA (figure II.7).



Figure II.7 : Diffractomètre de marque PHILIPS –AXS type D8

II.5.1.2. Détermination de la taille des grains

La taille des grains des poudres des différents échantillons a été déduite tout d'abord à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer [67,68].

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.15})$$

Où :

D : est la taille des grains ($[D] = \text{nm}$).

λ : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X.

θ : est l'angle de diffraction.

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian (figure II.8).

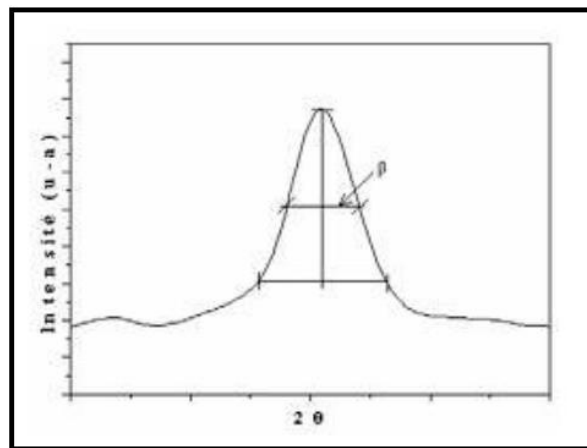


Figure II. 8 : Illustration montrant la définition de β à partir du pic de diffraction des rayons X

II.5.1.3. Evaluation des contraintes

Les contraintes, ce sont les forces internes à la matière. Si chaque cristallite est soumise à une contrainte différente, on a alors une juxtaposition de pics voisins qui se superposent. Si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline (déformation élastique), elles vont faire varier les distances interréticulaires d , et donc décaler la position des pics. Si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc en déduire l'état de contrainte de l'échantillon. Ces contraintes internes peuvent être sources d'imperfections. [69]. la contrainte est défini car la déformation d'un objet divisé par la longueur idéale, $\Delta d/d$ dans les cristaux nous pouvons observer deux types de contrainte.

- Contrainte uniforme.

- Contrainte non-uniforme.

La contrainte uniforme cause la cellule d'unité à augmenter/contrat dans une manière. Ceci mène simplement à un changement des paramètres de cellules d'unité et du décalage des pics il n'y a aucun élargissement lié à ce type de contrainte.

La contrainte non uniforme mène aux décalages systématiques des atomes à partir de leurs positions idéales et a l'élargissement des pics. Ce type de contrainte résulte des sources suivantes :

- ❖ Défauts de point (lacunes, emplacement désordre).
- ❖ Déformation emplastique (matériaux travaillés à froids, couche mince).
- ❖ Cristallinités faible.
- ❖ Elargissement de contrainte.

Stokes et Wilson (1944) sont les premiers qui observé cette contrainte ou cristaux imparfaits contenant la ligne d'élargissement d'une sorte différent, que l'élargissement cela résulte de la petite taille de crystallite [70]

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (\text{II.16})$$

ε : Contrainte.

β : La largeur à mi-hauteur exprimée en radian

II.6. La Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode qui permet l'observation d'un échantillon à des grossissements qu'on ne peut pas atteindre en microscopie de lumière visible (de 35 à 100 000), avec une profondeur de champ importante ce qui permet l'observation d'échantillons rugueux.

La microscopie électronique à balayage repose sur l'irradiation de l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisés d'énergie de quelques keV (5 à 20 keV) et la détection d'électrons réémis par l'échantillon. Le faisceau d'électrons étant très facilement arrêté, l'analyse doit être menée dans une chambre sous vide avec tous les inconvénients que cela peut comporter : limitation de la taille d'échantillon, problèmes de charge avec les échantillons isolants... Les interactions qui se produisent lors de l'irradiation d'un échantillon par un faisceau d'électrons sont de plusieurs sortes (Figure. II.9(a), (b))

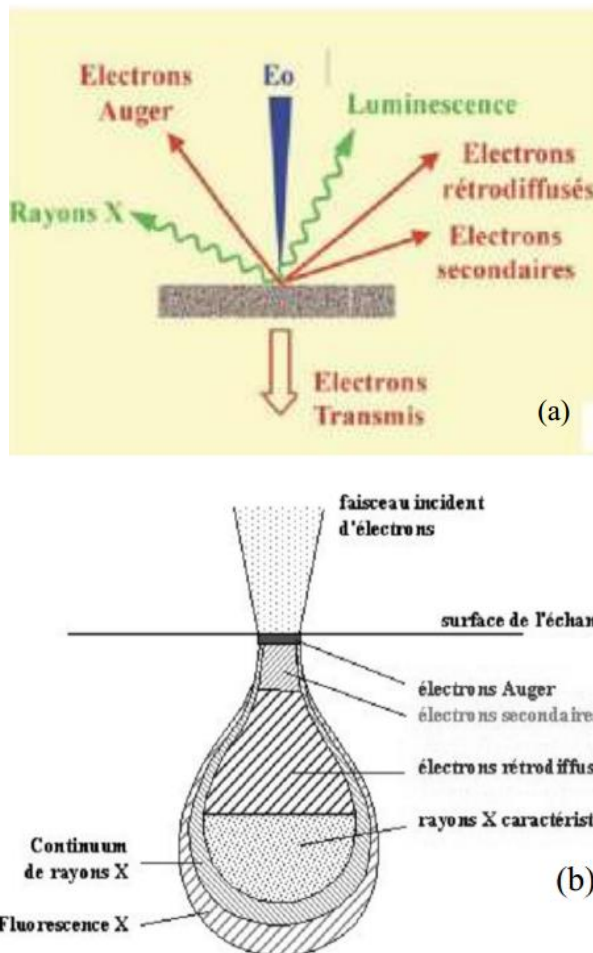


Figure. II. 9 : (a) Schéma des produits des interactions entre le faisceau d'électrons et la matière, (b) du volume concerné par chacune de ces interactions

L'émission d'électrons secondaires (SE) résulte de l'ionisation des atomes de l'échantillon par le faisceau d'électrons et constitue la première source de contraste électronique. Ces électrons arrachés aux atomes par le faisceau sont de faible énergie (< 50 eV) et ont donc un libre parcours moyen dans la matière très faible (10 nm). L'image formée par ce signal donnera donc des informations de nature topographique avec une grande résolution spatiale, il est utilisé dans notre cas pour une observation globale des échantillons, particulièrement la morphologie du support oxyde. Le métal étant en faible quantité et dispersé.

La deuxième grande source de contraste de l'imagerie électronique est constituée par les électrons rétrodiffusés (B.S.E. : Back Scattering Electron) à la suite d'interactions entre l'électron incident et les champs coulombiens des nuages électroniques des atomes de la cible. Ces électrons proviennent d'un volume plus important autour du point d'impact (taille caractéristique 100 nm) du fait de leur plus

grande énergie. Le contraste de l'image obtenue par la détection de ces électrons est topographique dans une faible mesure mais et surtout un contraste dit atomique ou de composition, car il est fonction du nombre de charges des atomes présents dans le pixel irradié. En effet, le rendement de rétrodiffusion augmente de façon monotone avec le numéro atomique des atomes cibles. Enfin l'échantillon irradié émet également des photons (sur un domaine qui s'étend du visible aux rayons X) qui proviennent des réarrangements du cortège électronique des atomes après une ionisation. Nous avons utilisé un Microscope Electronique à Balayage de marque TESCAN VEGA TS 5130 MM, disponible au LMDM "Figure.10".



Figure II. 10 : Microscope Electronique à balayage.

Les échantillons non conducteurs sont revêtus d'une couche de matériau conducteur, afin d'écouler les charges accumulées sous bombardement électronique. Etant donné qu'un élément lourd, tel que Au par exemple, donne lieu à une bonne production d'électrons secondaires, et alors une bonne qualité d'image, il convient très bien pour constituer un revêtement, appelé métallisation. Dans notre cas, nous avons utilisé soit un revêtement d'or pour les échantillons déposés sur pastille de carbone, soit dispersé nos échantillons sur une colle d'argent.

II.7. Conclusion

Nous concluons que la diffraction des rayons X et microscope électronique à balayage (MEB) utilisé pour l'étude structurale des films.

Références

- [36]- M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd edition, NACE, Houston, Texas, p.1 (1974).
- [37]- B. Tremillon, Electrochimie analytique et réaction en solution , Edit. Masson, Tome 2 (1993).
- [38]- Trent J. Volz, Glen R. Hanson, Annette E. Fleckenstein, Journal of Neuroscience Methods 155 (2006) 109–115.
- [39]- V.M. Volgin, A.D. Davydov, Journal of Electroanalytical Chemistry 600 (2007) 171–179.
- [40]- A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie : Principes, méthodes et applications, Edit. Masson, (1983).
- [41]- F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, ELECTROCHIMIE / Des concepts aux applications, Edit, Dunod, Paris, (2005).
- [42]- Trent J. Volz, Glen R. Hanson, Annette E. Fleckenstein, Journal of Neuroscience Methods 155 (2006) 109–115.
- [43]- F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, ELECTROCHIMIE / Des concepts aux applications, Edit, Dunod, Paris, (2005).
- [44]- A.J. Martín, A.M. Chaparro, M.A. Folgado, J. Rubio, L. Daza, Electrochimica Acta 54 (2009) 2209–2217.
- [45]- Trent J. Volz, Glen R. Hanson, Annette E. Fleckenstein, Journal of Neuroscience Methods 155 (2006) 109–115.
- [46]- A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie : Principes, méthodes et applications, Edit. Masson, (1983).
- [47]- Jesus Gonzalez, Cesar Real, Luis Hoyos, Raul Miranda, Francisco Cervantes, Journal of Electroanalytical Chemistry , 651 (2011) 150–159
- [48]- A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie : Principes, méthodes et applications, Edit. Masson, (1983).
- [49]- S. Ramesh, S. Rajeswari, Corrosion Science 47 (2005) 151.
- [50]- H. H. Uhlig, Corrosion et Protection, Dunod, Paris, (1970).
- [51]- C.A. Gervasi, P.A. Palacios, M.V. Fiori Bimbi, P.E. Alvarez, Journal of Electroanalytical Chemistry 639 (2010) 141–146
- [52]- M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd edition, NACE, Houston, Texas, p.1 (1974).
- [53]- D. R. Lide, Handbook of chemistry and physics 78th Edition (1997-1998), CRC Press.
- [54]- M.V. Reddy, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, Electrochemistry Communications 9 (2007) 409–415.
- [55]- Seong-Hun Kim, Wone-Keun Han, Jae-Ho Lee, Current Applied Physics xxx(2010) xxx–xxx.

- [56]- Guilong Feng, Yun Xiong, HongWang, Yajiang Yang *Electrochimica Acta* 53 (2008) 8253–8257.
- [57]- A. Tallec, *Electrochimie organique: Synthèse et mécanismes*, Edit. Masson, (1985).
- [58]- P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York, (1954).
- [59]- Logiciel PowerSuite, Princeton Applied Research, Advanced Measurement Technology, Inc; 2003
- [60]- Joseph WANG, *analytical electrochemistry*, Second Edition. Wiley VCH; 2000
- [61]- A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie: Principes, méthodes et applications*, Edit. Masson, (1983).
- [62]- Benoit Torbiero, Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse en (2006).
- [63]- Seong-Hun Kim, Wone-Keun Han, Jae-Ho Lee, *Current Applied Physics* xxx (2010)
- [64]- V.M. Volgin, A.D. Davydov, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 600 (2007) 171–179.
- [65]- A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie: Principes, méthodes et applications*, Edit. Masson, (1983).
- [66]- F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. Gu.T. Z. Fahidy, *J.Phys.D Appl.Phy*; 31, 1998.
- [67]- L. A. Goodman, *RCA Rev.* 35, 613, 1974.
- [68]- C. M. Lampert. *Sol. Energy Mater*, 6,1981.
- [69]- Z. Sofiani « Contributions à l'étude des propriétés optiques non linéaires de nanoparticules en couches minces à base de ZnO », Thèse de Doctorat, Université d'Ibn Tofail, 2007.
- [70]- Davor, Balzac, and Nicolae C. Popa, *the rigaku journal*. 22, 1, 16, 2005.

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux différents résultats acquis par expérience ainsi que leurs interprétations et discussions. Ces résultats sont obtenus sur l'électrodéposition de films d'étain et d'oxyde d'étain sur le cuivre.

III.2. Elaboration des films

III.2.1. Les produits chimiques

Toutes les solutions (électrolytes) utilisées ont été préparées dans l'eau distillée avec les produits chimiques suivants :

- Acide chlorhydrique (HCl)
- Chlorure d'étain ($\text{SnCl}_4, 5\text{H}_2\text{O}$)

III.2.2. Matériels utilisés

- ❖ pH – mètre -- Inolab, PH7310
- ❖ Agitateur mécanique avec leur barreau aimanté -- Wisestir, MSH-20A
- ❖ Balance électronique -- OHAUS
- ❖ Générateur de courant continu -- VoltaLab 80 (PGZ402 & VoltaMaster 4)

III.2.3. Procédure expérimentale

Avant toute déposition, les substrats ont subi un traitement de surface. Les particules de $\text{SnCl}_4, 5\text{H}_2\text{O}$ sont de quelques dizaines de nanomètres. La solution est soumise à l'agitation pendant **1h** pour assurer une bonne dispersion des particules. Les conditions d'élaboration sont déterminées en fonction des propriétés recherchées.

III.2.4. Préparation des électrodes

III.2.4.1. Polissage mécanique

Le polissage mécanique des substrats est réalisé par un papier abrasif. Une polisseuse rotative, munie d'un disque abrasif de différentes granulométries a été utilisée (Figure III.1)



Figure III.1 : représentation d'une polisseuse ESC GT

III.2.4.2. Rinçage

Une fois, les échantillons sont décapés, on les a rincé immédiatement avec l'eau distillée, l'acétone puis avec la solution de notre bain.

III.2.5. Bain électrolytique

Le bain électrolytique est un mélange complexe d'espèces solubles du métal à déposer, d'électrolyte et de particules solides permettant d'obtenir les propriétés et les caractéristiques désirées.

III.2.6. Electrodeposition de SnO₂

Un montage électrochimique a été réalisé pour toutes les opérations de déposition électrolytique, figure III.4. La plaquette rectangulaire d'acier (substrat) est prise comme cathode.

Ces électrodes sont plongées dans un bain d'électrolyse avec un thermomètre et une électrode de verre. Le bain est soumis à une agitation magnétique pendant toutes les opérations d'électrodeposition.

L'électrodeposition s'effectue à un pH qui égale environ 3 et une température d'environ de 25 °C.



Figure III.2 : La cellule électrochimique en verre pyrex a trois électrodes

III.2.7. Formation du film oxyde sur le cuivre

La formation du film d'étain sur le cuivre est effectuée par la réduction cathodique des ions Sn(II) . Le chlorure stanneux a été dissous dans l'acide chlorhydrique concentré. Cette étude a permis de suivre la formation de films minces métalliques d'étain sur un support en cuivre immergé dans un bain d'électrodéposition de SnCl_4 0.1 M + HCl 0.1 M, $\text{pH}=3.24$. La technique utilisée est la voltammétrie cyclique.



Figure III.3 : la solution de $0.1\text{M SnCl}_4, 5\text{H}_2\text{O}+0.1\text{M HCl}$ et le poudre de SnCl_4 hydratée

III.2.7.1. Le potentiel d'abandon

Le suivi du potentiel en circuit ouvert permet d'enregistrer les modifications à l'interface entre l'électrode de travail (Cu) et le milieu (0.1HCl). sur la figure (III.4) est

présenté l'évolution du potentiel libre du cuivre dans notre milieu à la température ambiante 25 °C

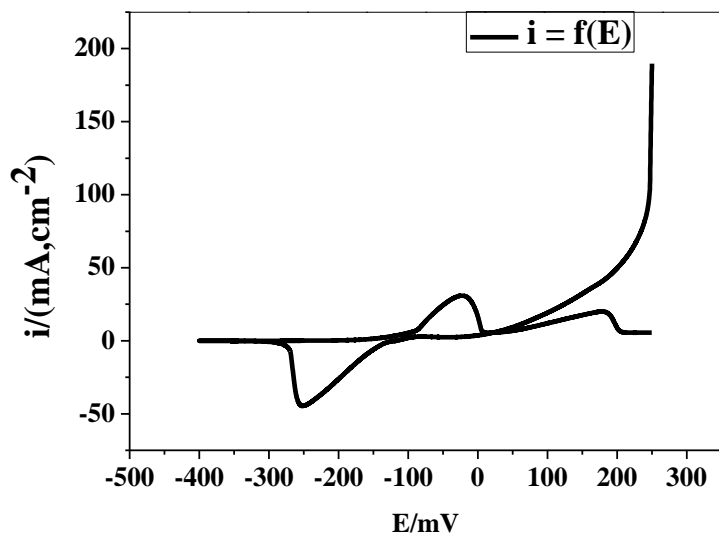


Figure III.4 : Variation de la densité en fonction du potentiel de l'électrode de cuivre immergée dans HCl 0.1M de pH=3,24, à 25°C.

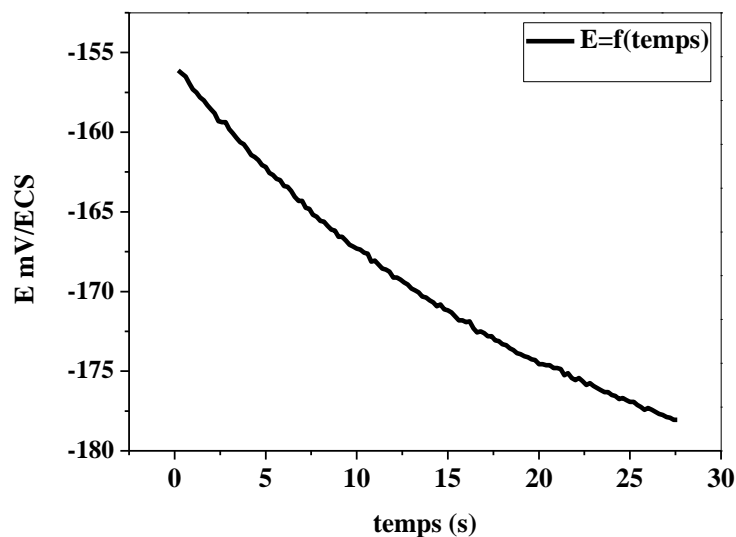


Figure III.5 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'électrode de cuivre immergée dans HCl 0.1M de pH=3.24, à 25°C.

III.2.7.2. Potentiel libre

Avant chaque manipulation, on procède à la mesure du potentiel libre de l'électrode de cuivre immergée dans la solution de chlorure d'étain SnCl_4 $0.1\text{ M} + \text{HCl}$ 0.1 M , $\text{Ph}=3.24$.

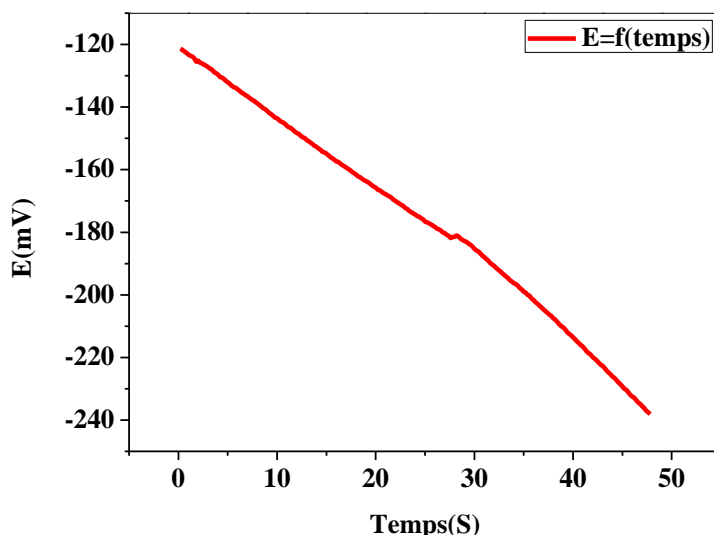
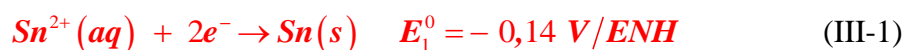


Figure III.6 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'électrode de cuivre immergée dans SnCl_4 $0.1\text{ M} + \text{HCl}$ 0.1 M de $\text{pH}=3.24$, à 25°C .

La figure (6) montre que le potentiel libre augmente dans le sens anodique ; ce comportement décèle qu'une réaction d'oxydation chimique se déroule à l'interface **métal/solution**. Après une immersion d'environ **4 mn**, un état stationnaire s'établit à **-240 mV/ECS**. Cette dernière observation est le signe qu'un équilibre thermodynamique est atteint à l'interface.

Les équilibres électrochimiques entre les différentes espèces **Sn**, **Sn²⁺** et **Sn⁴⁺** en solution dans l'eau sont donnés par les équations suivantes :



Le palier apparaît à **-0,240V/ECS** ce qui correspond à **0.004V/ENH** ; l'application de la loi de Nernst à cette réaction permet d'avoir le potentiel d'équilibre **E₂** :

$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{n} \log \frac{[Sn^{+4}]}{[Sn^{+2}]} \quad (\text{III-3})$$

En remplaçant le potentiel E_2 par sa valeur, et sachant que $n=2$, qui est le nombre d'électrons mis en jeu dans Sn^{+4}/Sn^{2+} , l'équation devient (III-3) :

$$0.004 = 0.15 + 0.03 \log \frac{[Sn^{+4}]}{[Sn^{+2}]} \quad (\text{III-4})$$

La solution d'étude contient initialement les ions Sn^{2+} à une concentration de **0.1 M**, qui est la concentration totale en ions Sn^{+4} , Sn^{2+} :

$$[Sn^{4+}] + [Sn^{2+}] = 0.1 \text{ M} \quad (\text{III-5})$$

De (III-4) on obtient :

$$[Sn^{4+}] / [Sn^{2+}] = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad (\text{III-6})$$

De (III-5) et (III-6) on obtient : $[Sn^{2+}] = 1,35 \cdot 10^{-8} \text{ M}$

$$[Sn^{4+}] = 9,9 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

III.2.8. Voltammétrie cyclique

Dans le but de déterminer les paramètres électrochimiques de l'étain sur un support en cuivre, nous avons effectué une voltammétrie cyclique dans une solution aqueuse de chlorure d'étain $SnCl_4$ **0.1 M** + HCl **0.12 M**, $pH=3.24$; le balayage en potentiel a été réalisé dans le sens cathodique sur une électrode de cuivre de surface **0.5 cm²**. La courbe de voltammétrie cyclique enregistrée dans une gamme de potentiel allant de à **0.2V – 0.4 V/ECS**, à une vitesse de **50 mV/s** est donnée dans la figure III-7.

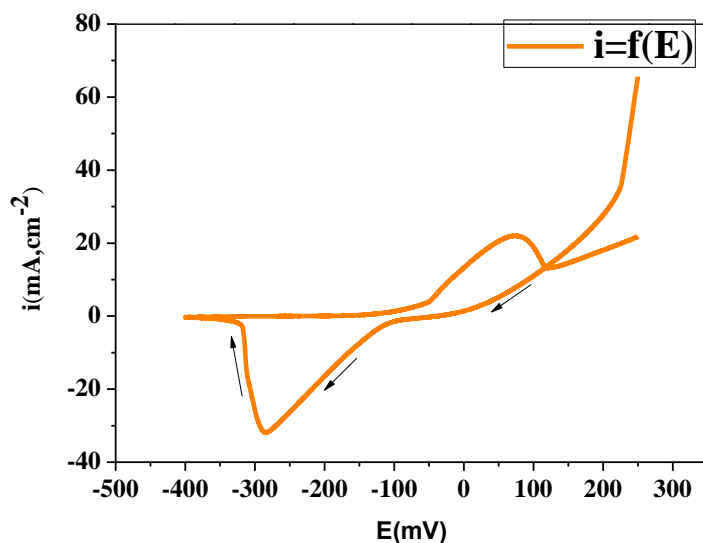


Figure III. 7: Voltammogrammes de SnCl_4 sur cuivre; SnCl_4 0.1M + HCl 0.1M

Le voltammogramme enregistré dans SnCl_4 0.1M + HCl 0.1 M, illustre la présence d'un pic et d'un épaulement cathodiques, le premier est un épaulement à 0.0786 V/ECS représente la réduction du proton, le second à -0.285V/ECS, correspondant à la réduction des ions stanneux en étain métallique .

III.2.8.1. L'effet de la vitesse de balayage

Afin de mettre en évidence l'effet la vitesse de balayage sur la cinétique de l'électrodéposition de la magnétite, on a effectué une série de mesures voltamétriques à des vitesses variées ($V=10, 20, 30, 40, 50$ mV/s), sur des lames en cuivre de forme rondes qui ont été montées sur l'embout de l'électrode tournante. Le balayage en potentiel se fait entre 0,250V/ECS et -0.4V/ECS.

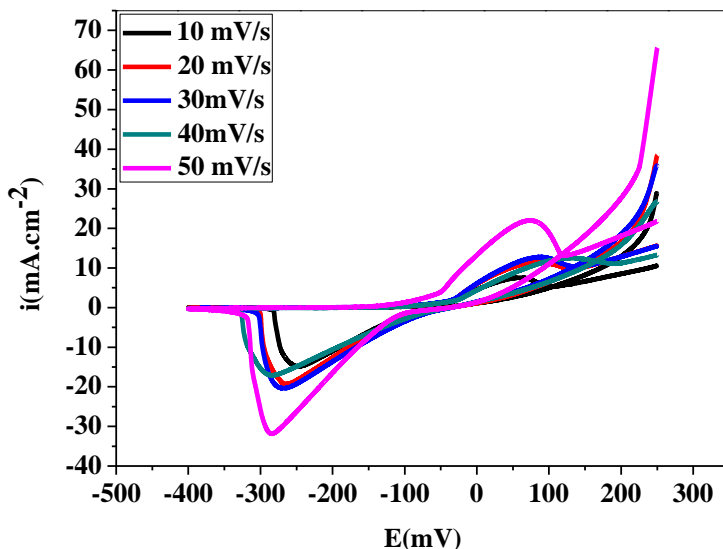


Figure III. 8: Voltammogrammes cycliques de SnCl_4 sur cuivre; SnCl_4 0.1M + HCl 0.1M pour différentes vitesses de balayage du potentiel à 25°C.

L'ensemble des courbes de la figure (8) montrent des pics cathodiques caractéristiques de la réduction des ions stanneux. On constate une augmentation des courants des pics cathodiques ainsi que leur déplacement vers des potentiels de plus en plus négatifs, avec l'augmentation de la vitesse de balayage du potentiel

Les valeurs des potentiels E_{pc} , E_{pa} et des courants i_{pc} , i_{pa} des pics cathodiques et anodiques sont portées dans le tableau III.1.

V (mV/s)	10	20	30	40	50
$V^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	3.16	4.47	5.47	6.32	7.07
$\text{Log}(V^{1/2})$	0.499	0.65	0.737	0.8	0.849
$E_{pc}(\text{mV/ECS})$	-246.12	-260.12	-269.37	-270.30	-284.11

$-i_{pc}(mA/cm^{-2})$	10.20	15.25	20.26	20.34	27.83
$E_{pa}(mV/ECS)$	54.75	49.63	79.88	80.5	80.88
$-i_{pa}(mA/cm^{-2})$	7.51	7.41	11.37	12.66	21.80
$ I_{pa}/I_{pc} $	0.505	0.501	0.588	0.622	0.684

Tableau III. 1 : Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenues pour différentes vitesses de balayage du potentiel

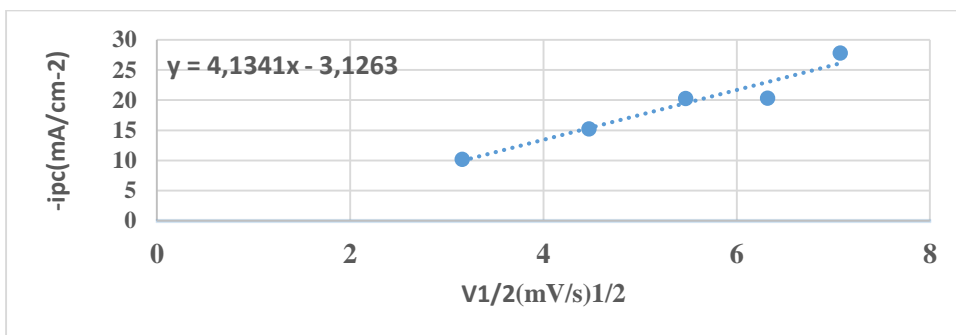


Figure III.9 : Variation du courant des pics de réduction de **SnCl₄ 0.1M** en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel, sur électrode de Cu.

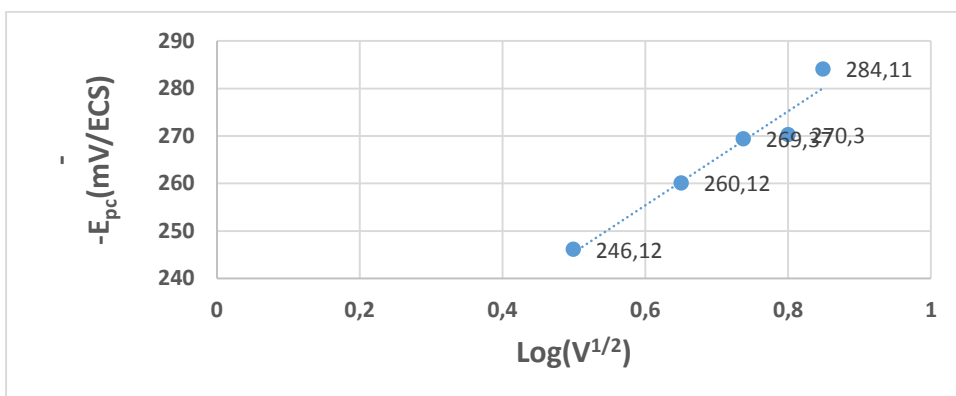


Figure III. 10: Variation du potentiel des pics de réduction de Sn^{+2} **0.1M** en fonction du logarithme de la vitesse de balayage

La **figure III.9** montre que le courant des pics cathodiques varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage $i_{pc} = f(V^{1/2})$ et **figure III.10** montre que le potentiel du pic varie linéairement avec le logarithme de $V^{1/2}$. Alors le système est lent.

III.3. Caractérisation des films

III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

III.3.1.1. Dépôt de film

Au cours du dépôt des films SnO_2/Cu voltammétrie cyclique a été maintenu à un cycle avec des vitesses de 20 et 50 mV/s après le dépôt les films à subi un traitement thermique sous air à pression atmosphérique à une température de **420°C** pendant une heure.

III.3.1.2. Caractérisation cristallin

Après le traitement thermique du dépôt sur le cuivre. Sur ce dépôt a subi la diffraction de rayons X. On a effectué l'analyse sur 2 échantillons l'un a une vitesse de **20 mV/s** et le deuxième **50 mV/s**. sur les figures (III.11.a) et (III.12.b) on a présenté

III.3.1.2. Caractérisation cristallin

Après le traitement thermique du dépôt sur le cuivre. Sur ce dépôt a subi la diffraction de rayons X. On a effectué l'analyse de sur 2 échantillons l'un a une vitesse de **20 mV/s** et le deuxième **50 mV/s**. sur les figures (III.11.a) et (III.12.b)

on

a

présenté

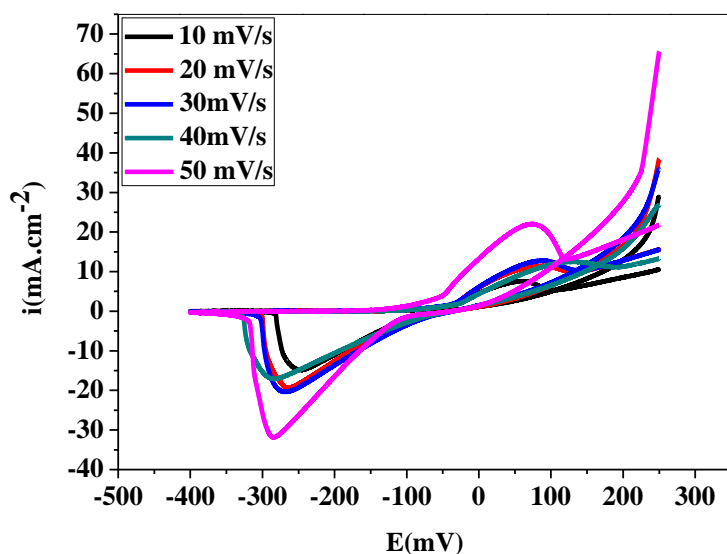


Figure III. 8: Voltammogrammes cycliques de SnCl_4 sur cuivre; SnCl_4 0.1M + HCl 0.1M pour différentes vitesses de balayage du potentiel à 25°C.

L'ensemble des courbes de la figure (8) montrent des pics cathodiques caractéristiques de la réduction des ions stanneux. On constate une augmentation des courants des pics cathodiques ainsi que leur déplacement vers des potentiels de plus en plus négatifs, avec l'augmentation de la vitesse de balayage du potentiel

Les valeurs des potentiels E_{pc} , E_{pa} et des courants i_{pc} , i_{pa} des pics cathodiques et anodiques sont portées dans le tableau III.1.

V (mV/s)	10	20	30	40	50
$V^{1/2}(\text{mV/s})^{1/2}$	3.16	4.47	5.47	6.32	7.07
$\text{Log}(V^{1/2})$	0.499	0.65	0.737	0.8	0.849
$E_{pc}(\text{mV/ECS})$	-246.12	-260.12	-269.37	-270.30	-284.11

$-i_{pc}(\text{mA}/\text{cm}^{-2})$	10.20	15.25	20.26	20.34	27.83
$E_{pa}(\text{mV}/\text{ECS})$	54.75	49.63	79.88	80.5	80.88
$-i_{pa}(\text{mA}/\text{cm}^{-2})$	7.51	7.41	11.37	12.66	21.80
i_{pa}/i_{pc}	0.505	0.501	0.588	0.622	0.684

Tableau III. 1 : Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenues pour différentes vitesses de balayage du potentiel

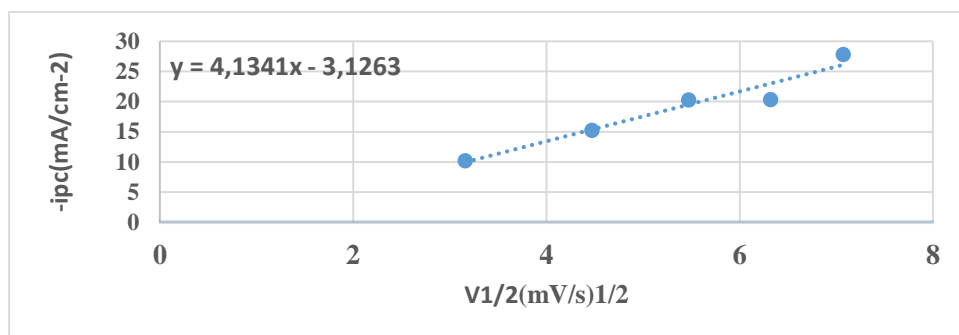


Figure III.9 : Variation du courant des pics de réduction de $\text{SnCl}_4 0.1\text{M}$ en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage du potentiel, sur électrode de Cu.

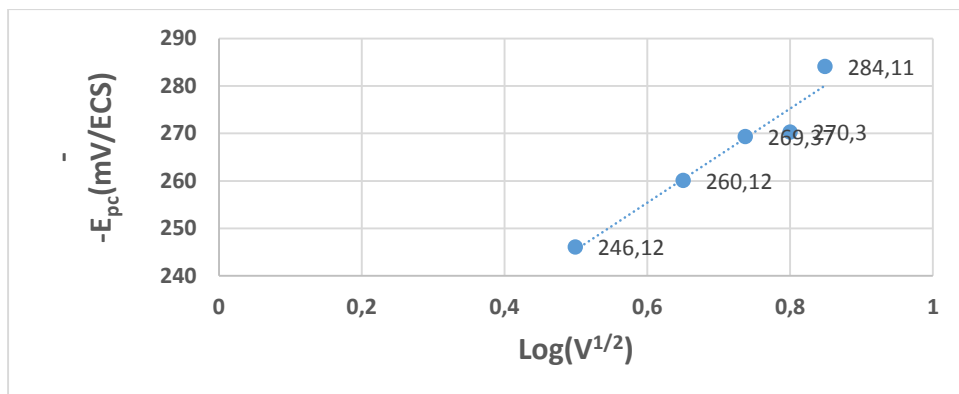


Figure III. 10: Variation du potentiel des pics de réduction de Sn^{+2} 0.1M en fonction du logarithme de la vitesse de balayage

La figure III.9 montre que le courant des pics cathodiques varie linéairement avec la racine carrée de la vitesse de balayage $i_{pc} = f(V^{1/2})$ et figure III.10 montre que le potentiel du pic varie linéairement avec le logarithme de $V^{1/2}$. Alors le système est lent.

III.3. Caractérisation des films

III.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

III.3.1.1. Dépôt de film

Au cours du dépôt des films SnO_2/Cu voltammétrie cyclique a été maintenu à un cycle avec des vitesses de 20 et 50 mV/s après le dépôt les films à subi un traitement thermique sous air à pression atmosphérique à une température de 420°C pendant une heure.

III.3.1.2. Caractérisation cristallin

Après le traitement thermique du dépôt sur le cuivre. Sur ce dépôt a subi la diffraction de rayons X. On a effectué l'analyse sur 2 échantillons l'un a une vitesse de 20 mV/s et le deuxième 50 mV/s . sur les figures (III.11.a) et (III.12.b) on a présenté

les deux diffractogrammes. Sur la figure (III.11.a) on remarque que la présence de SnO_2 est inexistante celle est du probablement dû à la température de recuit qui a été fixé à 100°C ou bien à la vitesse de 20 mV/s . Les seules raies apparentent est celle du cuivre et SnO . Par contre sur la figure (III.11.b) nous avons obtenu la présence SnO_2

et SnO et cela est dû à la vitesse de 50 mV/s et _ la température de recuit qui était de l'ordre de 420°C .

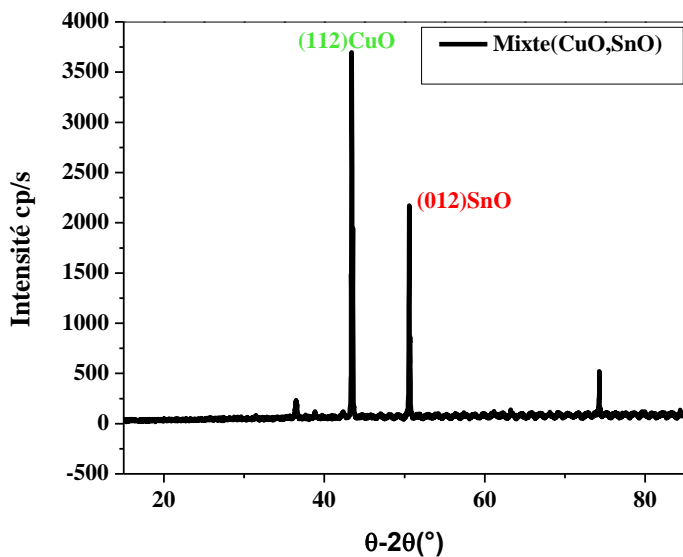


Figure III.11.a : Spectres de diffraction des rayons X de couche mince de SnO_2 en vitesse à 20 mv/s.

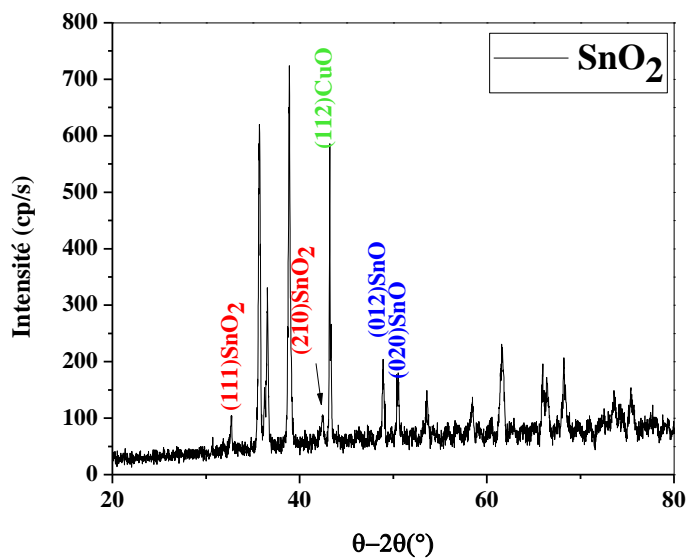


Figure III.11.b : Spectres de diffraction des rayons X de couche mince de SnO_2 en vitesse à 50 mv/s.

Dans le tableau (III, 2) nous citons les différents pics trouvés et leurs angles et leurs orientations :

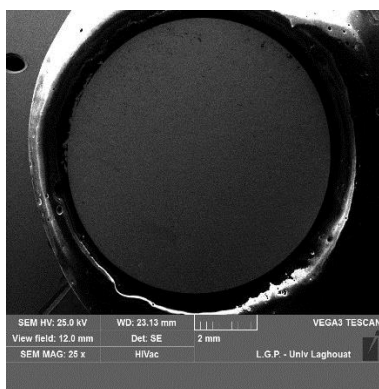
Tableau III.2: les différents pics et leur angles et leur intensité.

(hkl)	(1 1 1)	(2 1 0)	(1 1 2)	(0 1 2)	(0 2 0)
Intensité	104.16	98.49	583.07	204.92	179.79
2 θ	32.72	42.33	43	48.75	50.45

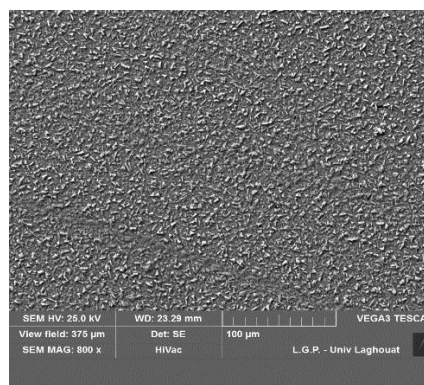
À partir des diffractogrammes de diffraction des rayons X de nos dépôts on peut attribuer le faible décalage des pics qui est dû à la création des contraintes.

III.3.2. Morphologie des couches électro déposées

L'examen de la topologie des dépôts SnO_2/Cu , obtenus à partir du bain de Chlorure d'étain, a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Les images obtenues sont présentées dans la figure III.12 à différents grossissements. Les analyses au microscope électronique à balayage (MEB), nous ont mené à conclure que à $T=25^\circ\text{C}$ que la vitesse de dépôts joue un rôle très important sur l'épaisseur du film plus la vitesse est grande plus le film de SnO_2 est homogène sur toute la surface du substrat.



(a)



(b)

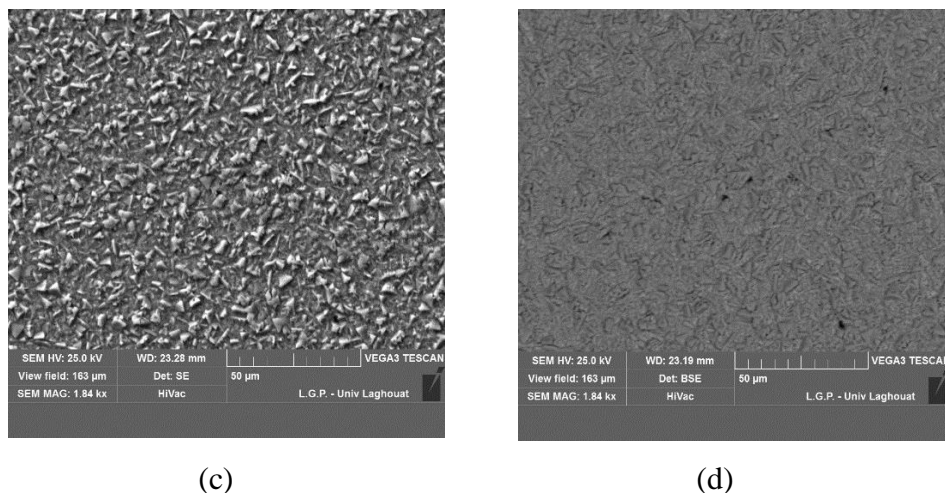


Figure III.12 : caractéristiques morphologiques de la couche SnO_2

III.4. Conclusion

Dans ce paragraphe les dépôts SnO_2/Cu a été élaborer par électrodéposition en choisissant le meilleur électrolyte adéquat et cette élaboration a été effectué en potentiel libre, de voltammétrie cyclique. Sur cuivre, les ions stanneux sont plus facilement électro-réduits ; pour un potentiel de $-200 \text{ mV}/400\text{mV}$, un film d'étain gris brillant de bonne adhérence a été obtenu. La diffraction de rayons X montre que, la structure et bien cristalline. La cristallisation est parfaite ; les pics sont très bien indexés et d'autre part ; La morphologie des dépôts, examinée par microscopie électronique à balayage, possède une surface métallique homogène et compacte.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'électrodéposition d'étain a été étudiée par les techniques du potentiel libre, de voltammétrie cyclique. Les films obtenus sont étudiés par plusieurs techniques de caractérisation, telles la diffraction par rayons X, et la microscopie électronique à balayage. Les films sont élaborés sur cuivre, où les ions stanneux sont facilement électroréduits ; pour un potentiel appliqué à vitesse 50mV/s, un film d'étain gris brillant de bonne adhérence a été obtenu. Dans le milieu (tampon d'acétate de **pH=3.24**, et **HCl 0,1M** étudiés on a obtenu un film d'oxyde d'étain sur cuivre de potentiel libre de **- 0.240V**.

La diffraction de rayons X a montré qu'on obtenu du **SnO₂/Cu** avec une bonne cristallisation. La topologie des dépôts, examinée par microscopie électronique à balayage, a révélé une structure métallique homogène et compacte. Ces résultats montrent que les films obtenus sont plus nobles que les supports sur lesquels ils ont été déposés et de ce fait, ils sont passivant.

Le but de cette recherche est d'appliquée cette technique afin d'élaborer des films de **SnO₂/Si** pour la réalisation des cellules photovoltaïques ou une autre application de l'oxyde d'étain comme détecteur.

D'autres travaux plus poussés peuvent être réalisés en basant sur changement du substrat (plaque de Si ou platine Ou autre alliage) ou par utiliser d'autre méthode de caractérisation tel que EDX, ou effectuer des études théorique Par simulation et modélisation.

ANNEXES

ANNEXES

Annexe n°1

➤ Etude par voltamétrie cyclique sur des substrats en cuivre (Cu)

On a effectué une série de mesures voltamétriques à différentes vitesses de balayage. Les voltammogrammes obtenus à température ambiante sont présentés dans les figures suivantes :

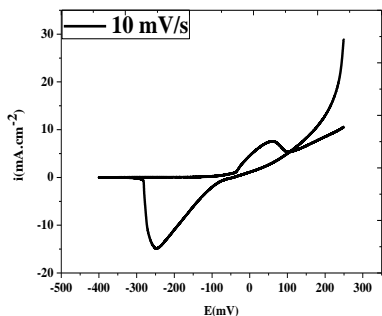


Figure A.1.1 : Voltmmogrammes cycliques de la vitesse 10 mV/s

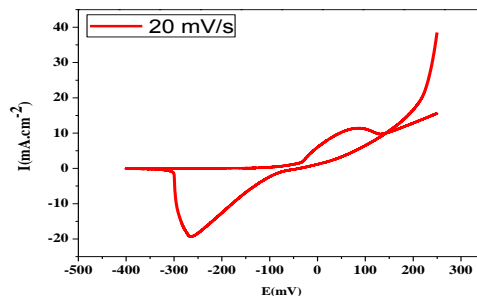


Figure A.1.2 : Voltmmogrammes cycliques de la vitesse 20 mV/s

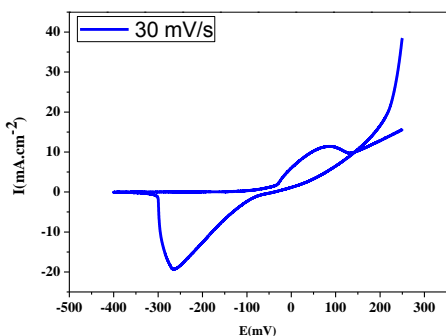


Figure A.1.3 : Voltmmogrammes cycliques de la vitesse 30 mV/s

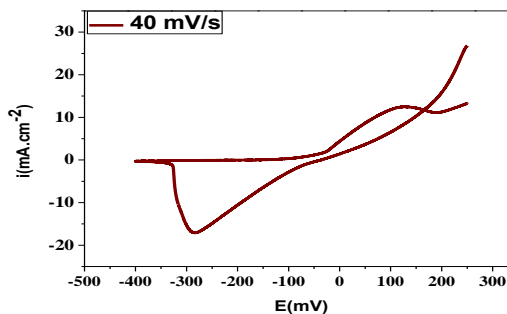


Figure A.1.4 : Voltmmogrammes cycliques de la vitesse 40 mV/s

➤ Potentiel libre avant et après le dépôt

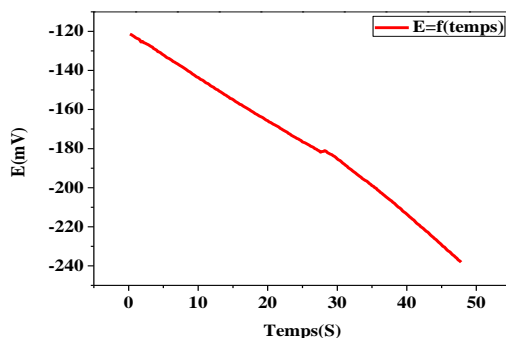


Figure A.1.5 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'électrode de cuivre immergée dans SnCl₄ 0.1M + HCl 0.1M de pH=3.24, à 25°C.(Avant)

ANNEXES

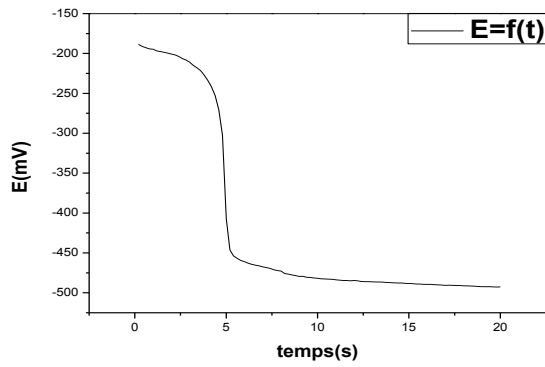


Figure A.1.6 : Variation du potentiel libre en fonction du temps de l'électrode de cuivre immergée dans SnCl_4 0.1M + HCl 0.1M de pH=3.24, à 25°C. (Après)

➤ Voltmmogrammes cycliques

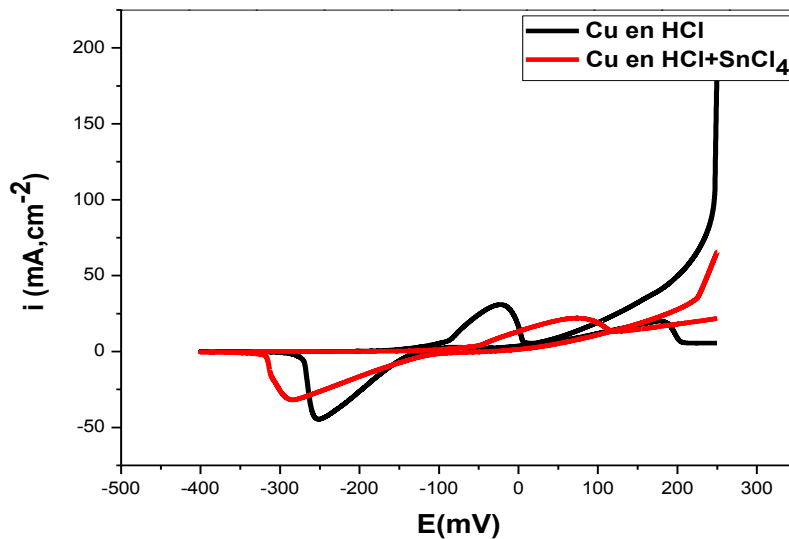
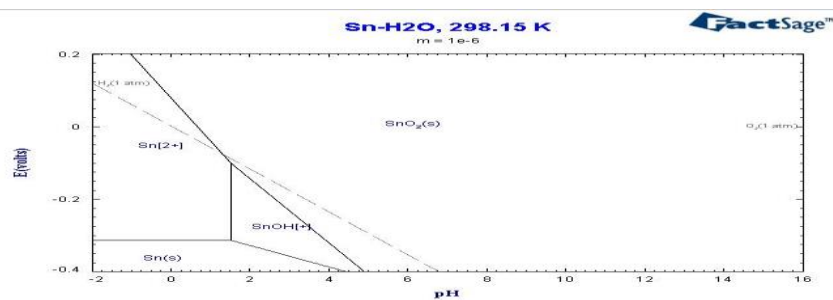


Figure A.1.7: Voltmmogrammes cycliques Cu en HCl et en HCl+SnCl₄

Annexes n°2

Diagramme E-PH de Sn :



Résumé

Le présent sujet concernera l'étude et l'optimisation des conditions de croissance de couches minces de SnO₂ utilisant des techniques simple de dépôt par méthodes électrochimiques. La voltamétrie cyclique sera utilisée in-situ pour une étude les paramètres cinétique du couple redox Sn⁴⁺/Sn²⁺ qui sera l'électrolyte principale de dépôt. En particulier, les effets de la vitesse balayage, de la température ont été explorés afin de déterminer les conditions optimales de dépôt. Les couches minces obtenues ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage et diffraction du rayon X.

Mots clés : Voltamétrie cyclique, électrodéposition, couches mince SnO₂.

Abstract

This topic will involve the study and optimization of thin film growth conditions using single SnO₂ deposition technical electrochemical methods. Cyclic voltammetry is used in situ to study the kinetic parameters of the redox couple Sn⁴⁺ / Sn²⁺, which will be the main electrolyte deposit. In particular, the effects of scanning speed, temperature were investigated to determine the optimum conditions of deposit. The resulting thin films were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction

Key words : cyclic voltammetry, electrodeposition, thin layers, SnO₂

ملخص

هذا الموضوع يتعلق بدراسة وتحسين ظروف نمو الطبقات الرقيقة من المركب SnO₂ باستخدام تقنيات بسيطة للإيداع بالطرق الكهروكيميائية. الفولتاميتري الدوري سوف تستخدم في دراسة معالم الحركية للثنائية الأكسدة والإرجاع Sn⁴⁺/Sn²⁺ الذي سوف يكون الإلكتروليت الرئيسي للإيداع , خاصة سرعة المسح, درجة الحرارة التي تم استكشافها لتحديد الشروط المثلى للإيداع. تم استعمال التوصيف بواسطة الميكروسكوب الإلكتروني وحيود الأشعة السينية للأغشية المتحصل عليها.

الكلمات المفتاح: الفولتاميتري الدوري , الطلاء , طبقات رقيقة, SnO₂