



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued
Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Etude
En vue de l'obtention du diplôme de
MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies
Filière: Génie des Procédés
Spécialité: Génie chimique

Présenté par:
BIKI ABIR
LABADI NOUSSAIBA

Thème

**Préparation et caractérisation d'une électrode
modifiée ITO/TiO₂/SnO₂**

Soutenu le 05/06/2018

Devant le Jury:

Mr Zeghoud Laid	Président	Université d'El Oued.
Mr Said Salemi	Examineur	Université d'El Oued.
Mr Chaabia Nacer	Rapporteur	Université d'El Oued

2017/2018

Résumé

Dans ce travail, nous intéressons à placer des couches minces de dioxyde de titane et d'oxyde d'étain sur le verre conducteur (l'oxyde d'indium dopé à l'étain) afin de préparer l'électrode modifiée par électrodéposition.

nous avons utilisé les techniques suivantes : électrochimie (Voltampèrométrie cyclique et la Chronoampérométrie), Spectroscopie optique UV-visible ,DRX ,IR. afin de suivre l'évolution des propriétés électrochimiques, optiques et structurales des films couche mince.

Mots clés: dioxyde de titane, électrode modifiée, Voltampèrométrie cyclique , UV-visible , DRX.

ملخص :

في هذا العمل نحن مهتمون بوضع طبقات رقيقة من ثاني أكسيد التيتانيوم وأكسيد القصدير فوق الزجاج الموصل (أكسيد القصدير المشبع بالأنديوم) من أجل تحضير القطب المعدل بواسطة طريقة الطلاء الكهربائي.

تمت دراسة تطور الخصائص الكهروكيميائية ، الضوئية والبنوية للشرائح الرقيقة ، من أجل هذا استعملنا عدة تقنيات للتحليل :تقنية الفولطأمبير متر الدوري والكرونوأمبير متر، IR ، DRX ، UV-visible.

الكلمات المفتاحية : أكسيد التيتانيوم، القطب المعدل، الفولطأ أمبير متر، UV-visible ، DRX.

ABSTRACT

In this work we are interested in laying thin layers of titanium dioxide TiO_2 and tin oxide SnO_2 were prepared above the ITO conductive glass In order to prepare the Electrode modified by electrochemical method (electroplating) through cyclic voltammetry and Chronoamperometry , the structural and optical properties had been studied through the characterization by electrochemical and chemical methods Characterization of thin films obtained was made by UV-visible spectra photometry and IR and DRX. And finally, we tested the application to ensure work efficiency.

Key words: titanium dioxide, Electrode modified, cyclic voltammetry, UV-visible, DRX.

Dédicace

Je dédie le présent mémoire :

A ma mère et mon père pour leurs affections et amours,

A mes soeurs et frères pour leurs encouragements et leurs soutiens,

A Toute ma famille,

A tous mes amis

A tous mes enseignants

A tous ceux et celles que j'aime de près comme de loin

NOUSSAIBA LABADI

Dédicace

*Je remercie Dieu de m'avoir aidé et illuminé ma voie
vers le savoir et l'éducation, et qui a permis que ce
modeste travail voit le jour.*

Puis je dédié ce travail

Aux deux personnes les plus chères :

« Mon père et ma mère »

Toute ma famille

tous mes amis

A mes chers frères et sœurs

Abir Biki

Remerciements

Grâce au dieu le tout puissant, qui nous avons donné la volonté, et qui nous avons éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

nous tiens à remercier Monsieur Nacer Chaabia pour son encadrement et son aide, son assistance technique et sa disponibilité tout au long de ce travail. Il a su nous transmettre, avec beaucoup de patience et d'intelligence, son savoir faire dans le domaine du électrochimique.

Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux messieurs Mr Zeghoud Laid et Mr Said Salmi. pour l'honneur qu'il nous a fait d'accepter de juger notre travail.

Je remercie également Monsieur Tleba Ali Superviseur de laboratoire de VTRS , pour les analyses UV-vis et Infrarouge sur nos couches mince ainsi que pour sa patience.

Nous exprimons également gratitude à tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à notre formation depuis notre premier cycle d'étude.

En fin, nous remercions vivement notre famille pour l'aide matérielle et morale durant la période de préparation.

Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des symboles	
Abréviations	
Introduction	1
<i>Chapitre I: semi-conducteur</i>	
I.1.Les semi-conducteurs	4
I.1.1.Définition Les semi-conducteurs	4
I.1.2.Semi-conducteur de type-n	6
I.1.3.Semi-conducteur de type-p	7
I.2.Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)	8
I.2.1.La largeur de la bande interdite des TCO	8
I.3.Indium Tin Oxide	8
I.3.1. Définition Indium Tin Oxide	8
I.3.2. Les applications d'Indium Tin Oxyde	9
I.3.3.Propriétés structurales	9
I.3.4.Propriétés physiques	10
I.3.5.Propriétés électriques	10
I.3.6.Propriétés optiques	11
I.4.Le dioxyde de titane	12
I.4.1.Définition Le dioxyde de titane TiO_2	12
I.4.2.Les applications du dioxyde de titane	13
I.4.3.Structures cristallines de TiO_2	14
I.4.3.1.La structure anatase	15
I.4.3.2.La structure rutile	15
I.4.3.3.La structure brookite	15
I.4.4.Propriétés physico-chimiques	16
I.4.5.Propriétés électroniques	17
I.4.6.Propriétés optiques	18
I.5.L'oxyde d'étain SnO_2	18
I.5.1.Définition L'oxyde d'étain	18
I.5.2.Les application de SnO_2	19
I.5.3.Structure cristallographique	19

Table des matières

I.5.4. Propriétés physico-chimiques	20
I.5.5. Propriétés électriques	20
I.5.6. Les propriétés optiques	22
<i>Chapitre II: Méthodes et techniques d'analyses</i>	
II.1. Les couches minces	26
II.2. Méthodes et Techniques déposition de couches minces	26
II.2.1. Méthodes de synthèse	26
II.2.2. Technique de déposition de couche mince	26
II.2.3. Electrodeposition	28
II.2.3. Techniques électrochimiques utilisées	28
II.2.3.1. La voltampérométrie cyclique	28
II.4.2. Chronoampérométrie	29
II.3. Techniques d'analyse des couches minces	30
II.3.1. La spectroscopie UV-visible	30
Détermination de la largeur de la bande interdite	31
II.3.2. Diffraction des rayons X	32
II.3.3. Spectromètre IR	33
II.4. Élaboration des couches minces	34
II.4.1. Les produits chimiques	34
II.4.2. Préparation chimique des substrats	35
II.4.3. Le bain d'électrodeposition de TiO_2 , SnO_2	35
II.4.4. Montage et appareillage électrochimique	35
II.2.2. Electrodes	37
a) Electrode de travail	37
b) Electrode auxiliaire (contre électrode)	37
c) Electrode de référence	37
<i>Chapitre III : Résultats et discussions</i>	
III.5.1. Electrodeposition et Caractérisation par voie électrochimique	40
III.5.1.1. solvant électrolyte support électrode ITO	40
III.5.2. Electrodeposition d'oxyde de titane sur ITO	41
III.5.2.1. Electrodeposition par Voltampérométrie cyclique	41
III.5.2.2. Electrodeposition par chronoampérométrie ITO	42
III.5.2.3 comparaison entre les deux méthodes utilisées	43
III.5.2.4 Elaboration d'électrode modifiée par chronoampérométrie	44

Table des matières

III.5.3.Electrodéposition d'oxyde d'étain sur ITO/TiO ₂	46
III.5.3. Caractérisation (UV-visible, IR, RDX)	48
III.5.3.1. Propriétés optiques	47
III.5.3.2. Propriétés structurales	52
III.6.Test d'application	55
Conclusion général	57
Références bibliographiques	59

Liste des tableaux

Tableau N°	Titre	Page
I.1	Gap d'énergie de quelques composés et éléments semi-conducteurs.	6
I.2	Largeurs des bandes interdites de quelques TCO.	8
I.3	Propriétés physico-chimique essentielles d' Oxyde d'indium dopé à l'étain.	10
I.4	Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane.	12
I.5	Propriétés physico-chimique essentielles de dioxyde de Titane.	16
I 6	Indices de réfraction des polymorphes de TiO_2 .	18
I 7	Propriétés physico-chimique essentielles de dioxyde d'étain.	20
I 8	Propriétés optiques et électriques de SnO_2 .	23
II 9	Le produits chimique utilisés dans le travail.	34
III 10	domaine de potentiel à l'intérieur du quel le l'électrolyte support.	40
III 11	domaine de Courant à comparaison entre les deux méthodes utilisées.	44
III 12	le gap optique des couches mince (ITO/TiO_2) et ($ITO/TiO_2/SnO_2$).	50
III 13	Valeurs des courants dépôt en présence et absence dirévié férocénique.	55

Liste des figures

Figure N°	Titre	Page
I.1	Structure de bande des matériaux : (a) isolants; (b) semi-conducteurs; (c) métaux.	5
I.2	Diagramme énergétique des semi-conducteurs de type-n.	7
I.3	Diagramme énergétique des semi-conducteurs de type-p.	8
I.4	Représentation du motif élémentaire de la structure bixbyite de l'oxyde d'indium. Deux sites Indium sont représentés : ils se distinguent par leurs environnements différents constitués de sites oxygène et de sites vacants.	10
I.5	Le potentiel redox de l'espèce oxydante doit se trouver en dessous (être plus positive) du seuil de la BC du TiO_2 , tandis que le potentiel redox de l'espèce réductrice doit se trouver au dessus du seuil de la BV du TiO_2 afin de donner son électron au trou du TiO_2 .	14
I.6	Les principaux domaines d'application du TiO_2 .	14
I.7	La structure cristalline de l'anatase.	15
I.8	La structure cristalline de rutile.	15
I.9	La structure cristalline de la brookite.	16
I.10	Structures de bandes calculées du rutile (a), de l'anatase (b) et de la brookite (c).	17
I.11	Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.	18
I.12	Structure cristalline de la cassitérite SnO_2 , sphères grises : atomes d'étain, sphères rouges : atomes d'oxygène.	20
I.13	Diagramme énergétique du SnO_2 .	21
I.14	Diagramme schématique des processus de transition directe et indirecte dans un semiconducteur (a), Structure de bande calculée (b) . (Γ , A, M, Z, R, X sont des points critiques ou de haute symétrie de la zone de Brillouin)	22

Liste des figures

I.15	Transmittance, reflectance et absorbance du l'oxyded'étain SnO ₂ .	24
II.16	Technique de déposition de couche mince	27
II 17	L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.	29
II 18	Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.	30
II 19	Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.	31
II 20	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince.	32
II 21	Famille de plans cristallins en condition de Bragg	33
II 22	schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge.	34
II 23	Le montage expérimental du système électrochimique.	36
II 24	une cellule électrochimique en verre.	36
II 25	Electrode de travail (verre ITO).	37
II 26	Electrode auxiliaire.	37
II 27	Électrode de référence(ER).	38
III 28	voltamogramme cyclique dans une solution aqueuse de KCl de concentration 1M, dans un intervalle de potentiel de -300 -1200 mV/ECS a une vitesse de balayage de 30 mV/s.	40
III 29	voltamogramme cyclique (a et b) $m_{TiOSO_4} = 0.0039g$,(c et d) $m_{TiOSO_4} = 0.0056g$ d' ITO [-300 , -1200mV] ,30mv/s.	42
III 30	Chronoampérométrie -1000 mv pendant 40 min, (b) voltamogramme cyclique [-300, -1200mV] ,30mv/s.	43
III 31	voltamogrammes cycles (51, après chronoampérométrie et 102), [-300 , -1200mV] ,30mv/s.	43
III 32	Générateur Électrique	44
III 33	Chronoampérométrie (a) milieu acide 1M, (b) milieu base 0.5M , E= -1000 mV pendant [20 min, 60 min],30mv/s.	45

Liste des figures

III 34	voltamogramme cyclique (a) milieu acide 1M, (b) milieu base 0.5M, [-300, -1200mV] ,30mv/s.	45
III 35	voltamogrammes cycles (1,10 et 11 cycles successivement), [-300, -900mV], 30mv/s.	46
III 36	voltamogramme cyclique (a) 1cycle,(b) 50 cycles, (c) 51 cycles [-400, -1000mV] , 30mv/s.	47
III 37	Spectres de transmission optique des couches minces le dioxyde de titane et l'oxyde d'étain.(ITO), (ITO/TiO ₂), (ITO/TiO ₂ /SnO ₂).	49
III 38	Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de (ITO/TiO ₂) et (ITO/TiO ₂ /SnO ₂).	50
III 39	spectre ITO les bandes principales à (700-900) cm ⁻¹ .	51
III 40	spectre les (ITO/TiO ₂) bandes principales à (700-900) cm ⁻¹ .	51
III 41	spectre les (ITO/TiO ₂ /SnO ₂) bandes principales à (900 -1100) cm ⁻¹ .	52
III 42	spectre DRX (ITO/TiO ₂ /SnO ₂)	53
III 43	montre les plaque de verre a) ITO, b) ITO/TiO ₂ c) ITO/TiO ₂ /SnO ₂ respectivement.	54
III 44	voltampérométrie cyclique d'électrode modifiée (ITO/TiO ₂ /SnO ₂) 0mv et 800mv ,30mv/s, dans un solution(ferrocene), (a) cycle, (b) 10 cycle.	55

Abréviations

Eg : énergie de la bande interdite, gap d'énergie.

BC : Bande de conduction.

BV : Bande de valence.

TCO : Oxydes transparents conducteurs [Transparent Conductive Oxides].

ITO : Indium Tin Oxide.

CdO : Oxyde de cadmium.

IR : Infrarouge.

UV : Ultra-Violet.

PVD : Dépôt physique en phase vapeur [Physical Vapor Deposition].

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur [Chemical Vapor Deposition].

CSD : Dépôt chimique en phase liquide [Chemical Solution Deposition].

Sol-Gel : Solution-Gélification.

Liste des symboles

A : Absorbance.

T : Transmission.

σ : Conductivité électrique.

n : Densité des porteurs des charges.

μ : Mobilité des charges.

ρ : Résistivité.

E_{opt} : Energie du gap optique.

h ν : Energie photonique.

I_{pa}, I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa}, E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.

E_{pa/2}, E_{pc/2} : potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodique.

ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}.

I: densité du courant.

N: nombre d'électrons échangés.

F: constante de Faraday.

C: concentration.

D: coefficient de diffusion.

T: temps.

λ : la longueur d'onde rayonnement incident.

Liste des symboles

θ : Angle de Bragge.

n : ordre de la diffraction.

d_{hkl} : Distance inter réticulaire.

Introduction générale

Introduction générale

Depuis le début des années 90, la manipulation de la matière à l'échelle nanométrique connaît un développement important et amplifiant. A l'aide de méthodes de synthèse variées, il est possible, actuellement, de réaliser diverses architectures présentant au moins une dimension nanométrique (nanostructures, nanotubes, nanoparticules, etc.) et sous différentes formes (Couches minces, poudres, monolithe, etc.....) [1].

Au cours des premières décennies du vingtièmesiècle, l'étude des réactions électrochimiques était limitée à l'utilisation de surfaces métallique sou d'oxydes métalliques. Dès le début des années 70, une nouvelle approche concernant la conception des électrodes fut proposé par Lane et Hubbard [2].

Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance à sa surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (propriétés électrochimiques, catalytiques, photochimiques etc...) des espèces adsorbée ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée [3].

les oxydes transparents conducteurs (OTC), et en particulier l'oxyde d'indium dopé à l'étain, couramment appelé ITO (de l'anglais Indium Tin Oxide), ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherche. Le développement de ces matériaux est lié à leurs intéressantes propriétés physiques qui conjuguent conduction électrique et transparence optique dans le domaine spectral du visible [4].

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire de VTRS de faculté de Technologie université hamma lakhdar El oued.

Ce travail est une étude qui porte sur l'élaboration et la caractérisation de couches minces ($\text{TiO}_2, \text{SnO}_2$) de déposées sur des substrat sen verre ITO en vue d'élaborer des oxydes transparent conducteurs (TCO) par la technique l'électrodéposition. Pour le Préparation ,d'électrode modifiée.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur le semi-conducteur, le TCO : ITO , TiO_2 , SnO_2 et quelques propriétés et applications utilisés.

Le deuxième chapitre décrit la procédure expérimentale d'élaboration des films minces et les techniques expérimentales de caractérisation utilisées (UV, RX, IR).

Introduction générale

Finalemment dans le troisième chapitre sont regroupés les résultats concernant l'étude électrochimie, techniques de caractérisation : La diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la spectroscopie UV-visible- pour l'étude des propriétés optiques et enfin les spectres IR pour la composition chimique.

Et enfin on terminera par une conclusion générale résumant les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Les semi-conducteur

Le premier chapitre présente l'étude bibliographique qui porte sur :

- les semi-conducteurs et leurs types
- Généralités sur les Oxydes Transparents Conducteurs
- (ITO, TiO₂, SnO₂) ses Propriétés structures , physiques , optique et électronique.

I.1. Généralités sur les semi-conducteurs

I.1.1. Définition Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides utilisés pour la fabrication des composants électroniques. Le matériau semi-conducteur le plus utilisé est le silicium (Si). Autres matériaux semi-conducteurs : germanium(Ge), arséniure de gallium (AsGa), phosphore d'indium (InP)...

Les semi-conducteurs ont été découverts au XIXème siècle mais leurs applications pratiques ont commencé en 1947 [5].

Les matériaux semi-conducteurs font parties de notre vie quotidienne et leur apport est d'une grande importance. De nos jours, les problèmes environnementaux à savoir le réchauffement climatique, la pollution atmosphérique, la pollution de l'eau peuvent trouver une de leur solution par le biais des semi-conducteurs : les cellules photovoltaïques pour une énergie propre, les couches photocatalytiques pour traiter l'air et les eaux ou réduire la pollution dans les eaux industrielles et estuaires dont l'impact environnemental est sans précédent. Un semi-conducteur absorbe une radiation de longueur d'onde λ (nm) donnée par la relation [6] :

$$\lambda \text{ (nm)} = \frac{1240}{E_g \text{ (eV)}} \quad (1)$$

Où E_g est l'énergie de la bande interdite du semi conducteur.

Ils sont caractérisés par leur résistivité qui peut varier de $10^{-4} \Omega \cdot m$ à $10^2 \Omega \cdot m$ en fonction de la température (ρ diminue lorsque T augmente) : ils se situent donc entre les conducteurs et les isolants [5].

À température ambiante, la résistivité des semi-conducteurs se situe entre 10^{-2} et $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$, valeurs intermédiaires situées entre celles des bons conducteurs électriques ($10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) et celles des matériaux isolants (10^{14} à $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$) [7].

Les semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , SnO_2 ont prouvé leur activité sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde appropriée et sont classés parmi les meilleurs photocatalyseurs. Toute fois, les recherches menées jusque là ont toutes montré que le dioxyde de titane est le matériau le plus intéressant du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa stabilité dans les conditions d'utilisation, de la non toxicité et son prix de revient relativement bas [5].

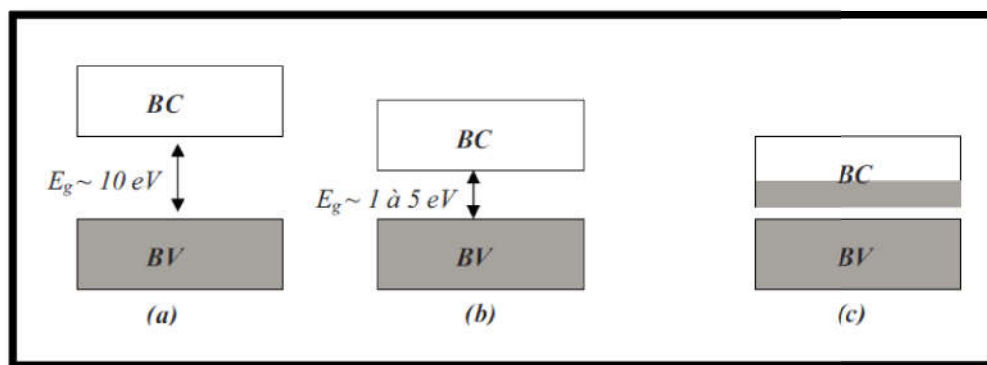


Figure I 1: Structure de bande des matériaux : (a) isolants; (b) semi-conducteurs; (c) métaux [8].

Selon la théorie des bandes d'énergie, trois états électriques sont possibles : métal, isolant et semi-conducteur. Dans le métal, la bande de conduction (BC) et la bande de valence (BV) se recouvrent, permettant la libre circulation des électrons. Le semi-conducteur, quant à lui, a une bande interdite qui sépare BV et BC communément appelée gap et notée E_g . Les électrons ne peuvent pas prendre les énergies situées dans cette bande. Il faut qu'ils acquièrent de l'énergie pour passer dans BC. Pour un gap supérieur, on parle d'isolant car même à température ambiante, BC est vide. Leur gap est supérieur à 4 eV [9].

Les semi-conducteurs dopés de type n et p sont appelés semi-conducteurs extrinsèques.

Les semi-conducteurs ont en général un gap d'énergie compris entre 1 eV et 4 eV (Tableau I 1)

Tableau I 1: Gap d'énergie de quelques composés et éléments semi-conducteurs [10].

Semi-conducteur	Type de conductivité	Gap d'énergie (eV)
Si	n,p	1,11
GaAs	n,p	1,42
GaP	n,p	2,26
InP	n,p	1,35
CdS	N	2,42
CdSe	N	1,70
CdTe	n,p	1,50
TiO ₂ (rutile)	N	3,00
TiO ₂ (anatase)	N	3,20
ZnO	N	3,35

I.1.2.Semi-conducteur de type-n

Un semi-conducteur est de type n lorsque la concentration en électrons est supérieure à celle des trous. Ces matériaux sont obtenus après un dopage avec des atomes ayant des électrons de valence en excès par rapport au nombre d'électrons nécessaire pour faire les liaisons atomiques dans la matrice. Ainsi les impuretés ayant cinq électrons de valence incorporés dans une matrice de silicium sont de type donneur : par exemple un atome de phosphore incorporé dans le silicium partagera quatre électrons de sa couche périphérique pour former des liaisons covalentes avec ses quatre atomes voisins, et l'électron de valence supplémentaire ne contribuera à aucune liaison chimique, ce qui fait qu'une faible énergie suffira à faire passer cet électron dans la bande de conduction.

À température ambiante, pratiquement toutes les impuretés perdent leurs électrons de valence excédentaires, et la densité des porteurs libres de type-n du semi-conducteur est dans ce cas:

$$n = n_i + N_d \quad (2)$$

Où N_d est la concentration des impuretés et n_i la concentration des porteurs de charge intrinsèque. Ces impuretés rajoutent des niveaux énergétiques supplémentaires appelés niveaux donneurs, situés dans la bande interdite juste en dessous de la bande de conduction. Généralement l'écart énergétique entre la bande de conduction et le niveau des donneurs est

faible devant l'agitation thermique à température ambiante, les électrons de ces impuretés se placent ainsi dans la bande de conduction à température ambiante [7].

Figure I 2: Diagramme énergétique des semi-conducteurs de type n :

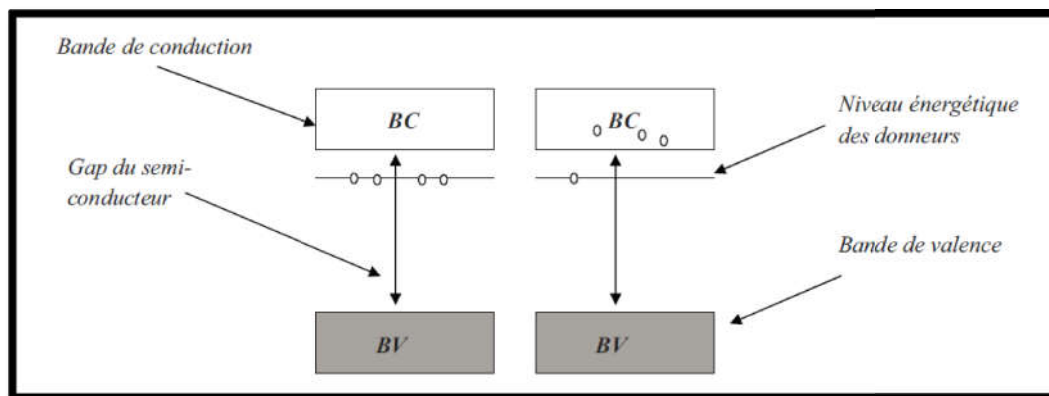


Figure I 2: Diagramme énergétique des semi-conducteurs de type-n [8].

I.1.3.Semi-conducteur de type-p

Lorsque le nombre de trous est excédentaire à celui des électrons libres dans un semi-conducteur, ce dernier est dit de type-p. Le dopage par les trous se fait par l'incorporation dans la matrice du semi-conducteur d'atomes dits accepteurs ayant des électrons de valence en nombre inférieur à ce qui est nécessaire pour faire les liaisons atomiques ; ce déficit électronique induit la création de trous. Dans le cas pratique du silicium le dopage P se fait par l'introduction d'éléments trivalents tels que le bore : cette impureté est liée au réseau cristallin en partageant sept électrons de valence avec ses plus proches voisins alors que la liaison chimique nécessite la mise en contribution de huit électrons de valence ; ce déficit en électrons de valence se traduit par l'apparition d'un trou. Un faible apport en énergie suffit alors, pour qu'un électron d'un des atomes voisins se fasse capturer par ce trou, générant ainsi un autre trou dans une autre position du réseau. Ces trous se comportent comme des charges positives libres. A température ambiante pratiquement toutes les impuretés capturent des électrons. La densité de porteurs libres de type P à température ambiante est donnée par :

$$p = p_i + N_a \quad (3)$$

où N_a est la concentration des impuretés (atomes accepteurs) et p_i la concentration des porteurs de charge intrinsèque. Et ainsi comme pour les semi-conducteurs de type-n, les impuretés introduisent des niveaux énergétiques dits accepteurs à l'intérieur de la bande interdite mais qui

sont plus proche de la bande de valence. Et généralement une énergie plus petite que l'agitation thermique à la température ambiante suffit à faire passer ces trous du niveau accepteur à la bande de valence [7].

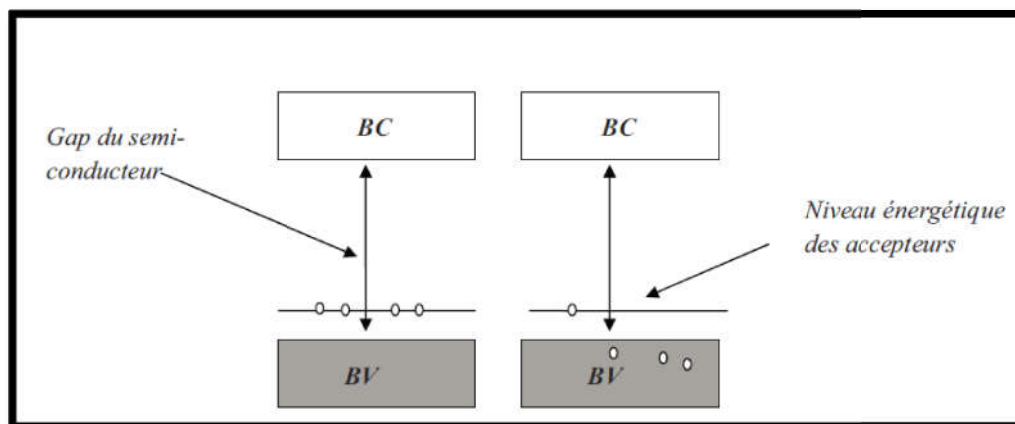


Figure I 3: Diagramme énergétique des semi-conducteurs de type-p [8].

I.2. Les Oxydes Transparents Conducteurs (TCO)

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle, quand Bädcker a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge lumineuse étaient à la fois conductrices et transparentes. De nombreux matériaux TCO sont apparus en suite, citons en particulier : In_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Cd_2SnO_4 , CdSnO_2 , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{SnO}_2:\text{Sb}$, $\text{SnO}_2:\text{Cd}$, $\text{SnO}_2:\text{F}$, $\text{ZnO}:\text{Al}$, CdInO_x , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$...etc. L'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important [11].

I.2.1. La largeur de la bande interdite des TCO

Les oxydes transparents et conducteurs ont un large gap. Les largeurs des bandes interdites des oxydes transparents varient selon la méthode utilisée pour leurs dépôts. Les largeurs des bandes interdites de quelques oxydes transparents et conducteurs sont listées dans le Tableau I 2.

Tableau I 2: Largeurs des bandes interdites de quelques TCO [12].

TCO	E_{opt}
SnO_2	(3.6 - 4.2)
ZnO	(3.2 - 3.3)
ITO	4.2

TiO ₂	(3 - 3.2)
------------------	-----------

I.3. Oxyde d'indium dopé à l'étain

I.3.1. Définition Oxyde d'indium dopé à l'étain

L'oxyde d'indium dopé à l'étain In₂O₃:Sn, ou encore ITO (Indium Tin Oxyde), est un solide d'oxyde d'indium et d'oxyde d'étain. Il est composé typiquement de 90% d' In₂O₃et de 10 % de SnO₂. Jaunâtre à gris, en masse ou en poudre, il est transparent et incolore en couches minces. Il devient réfléchissant en infrarouge [13]. L'ITO est presque insoluble dans l'eau. L'ITO est un oxyde transparent conducteur, communément utilisé sur substrat de verre dans divers dispositifs de l'optoélectronique comme électrode transparente mais également couche anti-reflet, antistatique, plaque chauffante transparente, protection contre les champs électromagnétiques, isolation thermique...En effet ses excellentes propriétés optiques et électriques en font un matériau de choix pour la réalisation d'électrodes transparentes dans les dispositifs optiques pompés électriquement [14]. la réserve mondiale est seulement de 16 000 tonnes alors que la consommation annuelle actuelle est d'environ 1400 tonnes [15]. Du point de vue industriel, l'oxyde d'indium dopé étain (ITO) est le matériau le plus utilisé. L'ITO avec ses défauts et ses insuffisances, continuera de dominer l'industrie des oxydes transparents et conducteurs dans un futur proche selon Nano Markets [9].

En effet, l'indium est un élément rare sur terre. Il se trouve en faible quantité dans les mines de zinc et de plomb. Il est moins répandu sur la croûte terrestre que le zinc ou l'étain. Les proportions naturelles de ces éléments dans l'écorce terrestre sont : [16]

- Indium : 250 µg/kg
- Etain : 2 300 µg/kg.
- Zinc : 70 000 µg/kg.

I.3.2. Les applications d'oxyde d'indium dopé à l'étain

L'ITO fait partie de la famille des TCOs de type n ,Les caractéristiques principales de l'ITO sont sa bonne conductivité électrique et sa bonne transparence optique qui permettent de l'utiliser dans plusieurs domaines technologiques: optique, électronique, optoélectronique, mécanique, énergétique... Les couches minces ITO sont utilisées comme enrobage transparent conducteur pour les dispositifs optoélectroniques tels que les dispositifs électroluminescents des écrans plats

FPD (flat-panel displays) , des écrans à plasma, des écrans tactiles et les afficheurs des écrans à cristaux liquides LCD . Elles sont utilisés aussi comme électrode transparente pour assurer la conductivité électrique sans altérer la transparence du verre dans des dispositifs optoélectroniques organiques.

L'ITO est employé comme un revêtement optique, spécialement dans les recouvrements réflecteurs pour l'IR "miroir chauds" et en particulier pour les verres architecteurs automobiles. Il est utilisé comme les fenêtres d'avion et des lampes à vapeur de sodium. Il est en particulier utilisé pour :

- les détecteurs de gaz en raison de sa stabilité.
- les systèmes biologiques Ils sont utilisés aussi comme un revêtement de barrière entre deux couches pour empêcher la diffusion des atomes [17,18].

I.3.3. Propriétés structurales

L'ITO possède une structure très proche de celle de l'oxyde d'indium, In_2O_3 , avec l'existence des lacunes d'oxygène. Suivant les conditions d'élaboration, l'ITO peut se présenter sous deux formes: la première est cubique et la deuxième est hexagonal [18].

I.3.4. Propriétés physiques

L'ITO est un oxyde d'indium non stoechiométrique dopé à l'étain. Sa structure cristalline est très proche de la structure bixbyite de l'oxyde d'indium de formule In_2O_3 dont le motif élémentaire est représenté figure I 4 [19].

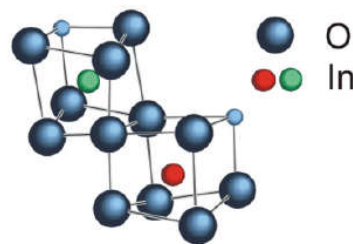


Figure I 4: Représentation du motif élémentaire de la structure bixbyite de l'oxyde d'indium. Deux sites Indium sont représentés : ils se distinguent par leurs environnements différents constitués de sites oxygène et de sites vacants [20].

Les propriétés d' Oxyde d'indium dopé à l'étain sont résumées dans le tableau I 3:

Tableau I 3: Propriétés physico-chimique essentielles d' Oxyde d'indium dopé à l'étain.

Propriétés	Valeurs
Synonymes	Oxyde d'indium dopé à l'étain Indium Tin Oxide
Formule	ITO
Structure	Cubique ,hexagonale
Point de fusion	1900 C°
Densité	7.14 (g/cm ³)

I.3.5. Propriétés électriques

L'ITO est un semi-conducteur de type n fortement dégénéré (son niveau de fermi atteint celui de la bande de conduction) à gap direct variant d'environ 3,5 à 4,3 eV selon les auteurs.

Sa dégénérescence est causée par à la fois les lacunes d'oxygène et le dopant en étain. Sn⁴⁺ remplace In³⁺ et se comporte donc comme un donneur de type-n [19].

La conductivité est donc assurée par les atomes d'étain et surtout les lacunes d'oxygènes. La concentration de porteurs d'un oxyde transparent conducteur est comprise entre 10²⁰ et 10²¹ cm⁻³. Le dopage implique une augmentation de la densité de porteurs et une diminution de la largeur de bande interdite. La résistivité électrique est d'autant plus faible que la concentration de porteurs est importante:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{Ne\mu} \quad (4)$$

- ✓ σ : la conductivité électrique
- ✓ N : la concentration en porteurs
- ✓ μ : la mobilité qui est comprise entre 2 et 50 cm².v⁻¹.s⁻¹

Pour l'ITO, la résistivité électrique ρ est comprise entre 10⁻³ et 10⁻⁴ Ω.cm⁻¹ [21].

I.3.6. Propriétés optiques

L'ITO présente une forte transmission (>85%) dans le spectre visible et infra rouge. En fait la transmission est importante dans la gamme 0,2 < λ < 8 μm.

La forte décroissance pour $\lambda < 0,4 \mu\text{m}$ est liée à l'absorption dans le gap du semi-conducteur. Un accroissement du dopage en Sn cause une diminution de la transmission dans l'infra rouge.

Par ailleurs au-delà de 10^{18} porteurs / cm^3 , le gap augmente. L'ITO a un indice de réfraction de l'ordre de 1,7 à une longueur d'onde de 633nm [19].

I.4.Le dioxyde de titane

I.4.1.Définition Le dioxyde de titane TiO_2

est une substance composée d'oxygène (O) et de titane (Ti). Son nom (lorsque que l'on le trouve à l'état naturel) est titanium dioxyde (nom anglais). Il est présent dans la nature sous forme de sel minéral naturel. Il faut ensuite le purifier avec un procédé chimique [22]. L'oxyde de titane appartient à la famille des oxydes métalliques de transition [23]. Le dioxyde de titane est un semi-conducteur naturellement de type n. Les propriétés électroniques du TiO_2 , son faible coût économique, sa stabilité chimique, et son non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie [24]. Enfin la surface du TiO_2 présente aussi des propriétés de photocatalyse en présence d'ultraviolets. Des études sont en cours de réalisations pour des applications industrielles : piles solaires, miroirs anti-buée, autonettoyants. Purification de l'air ou pour des propriétés antibactériennes [25].

Les propriétés du dioxyde de titane sont résumées dans le tableau I 4 [23,26]

Tableau I 4: Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane.

Phase	Rutile	Anatase	brookite
Système	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Paramètres de maille (Å°)	a= 4.594 c= 2.958	a=3.785 c=9.514	a=9.184 b=5.447 c=5.145
Masse volumique (g.cm^{-3})	4.24	3.89	4.12
Enthalpie de formation $\Delta fH^\circ (298.15\text{K})(\text{KJ.mol}^{-1})$	-944.50±0.96	-939.27±1.26	-941.00
Entropies de formation	50.37± 0.21	49.95±0.42	-

$\Delta fS^\circ (298.15K)(KJ.mol^{-1}.K^{-1})$			
Densité	4.27	3.89	4.12
Energie de la bande interdite (eV)	3.0	3.2	3.14

I.4.2. Les applications du dioxyde de titane

Aujourd'hui, la consommation annuelle de TiO_2 dans le monde dépasse les trois millions de tonnes [5]. Il est utilisé principalement dans la fabrication de peintures, de plastiques et de papier. Il est aussi employé dans la pigmentation d'encre d'imprimerie, de caoutchouc, de textiles, de fibres synthétiques, de céramiques, de ciments blancs et de cosmétiques, ou photo-induits : la photocatalyse, les détecteurs, le photochromisme, l'électrochromisme ou le photovoltaïque. Les principaux producteurs sont le Canada, la Norvège, l'Australie et l'Afrique du Sud. [27] ses propriétés optiques, d'absorption des UV, lui permettent d'être adapté pour la protection solaire. On peut également noter qu'à ce jour aucune étude ne permet de confirmer ou d'infirmer définitivement une toxicité du TiO_2 pour l'environnement ou pour les êtres humains [28]. Cependant, un nombre croissant d'études sont en cours pour déterminer si la taille nanométrique ou la concentration du TiO_2 auraient un impact sur sa toxicité. [29]. Il peut également devenir superhydrophobe (angle de contact de l'eau supérieur à 130°) [30]. autonettoyant pour différentes surfaces (miroirs, vitres,...) [31]. Aussi Parmi les biomatériaux, le titane est considéré comme ayant une biocompatibilité excellente, manifestée dans des applications diverses : dispositifs orthopédiques (articulation de hanche et de genou, plaques de fixation sur l'os, vis), implants dentaires, chirurgie maxillo-faciale..... Une autre application découlant des propriétés photocatalytiques du TiO_2 est la décomposition photocatalytique de l'eau découverte par Fujishima et Honda en 1972, qui conduit à la formation d'hydrogène (et d'oxygène). En effet, le potentiel redox de l'hydrogène (couple H^+/H_2) est juste en dessous du bas de la BC de TiO_2 et le potentiel de l'oxygène (couple O_2/H_2O) est juste au dessus du haut de la BV de TiO_2 . Les molécules d'eau sont donc réduites par les électrons pour former H_2 et oxydées par les trous pour former O_2 ce qui mène au final à la décomposition de l'eau [32].

Bien sûr, l'une des applications les plus importantes du TiO_2 concerne la destruction de nombreux polluants atmosphériques, de polymères, de bactéries et même de cellules tumorales. Le TiO_2 est considéré comme le photocatalyseur le plus efficace et le moins polluant pour l'environnement. Cette application fait appel à son fort pouvoir oxydant sous irradiation. En effet, les niveaux énergétiques du TiO_2 (BV et BC) sont situés de manière adéquate par rapport au potentiel redox de nombreuses espèces organiques. Le mécanisme de photocatalyse d'un

semi-conducteur consiste en quatre étapes (figure I 6) qui font intervenir une interaction entre le TiO_2 semi-conducteur et un couple redox : l'absorption d'un photon d'énergie égale ou supérieure à celle du gap ; l'excitation d'un électron de la BV vers la BC qui s'accompagne de la création d'un trou dans la BV (paire électron-trou) ; migration des porteurs de charge vers la surface du matériau ; réaction avec les espèces chimisorbées en surface [29].

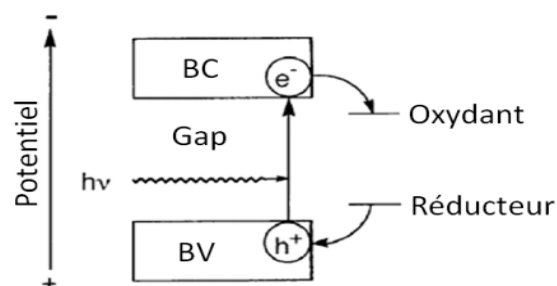


Figure I 5: Le potentiel redox de l'espèce oxydante doit se trouver en dessous (être plus positive) du seuil de la BC du TiO_2 , tandis que le potentiel redox de l'espèce réductrice doit se trouver au dessus du seuil de la BV du TiO_2 afin de donner son électron au trou du TiO_2 .

Ses propriétés, sa non-toxicité pour l'environnement ainsi que son relatif bas coût, en font donc un matériau de choix dans de nombreuses applications allant de la peinture à la photocatalyse. La figure I 6 illustre les domaines d'applications du TiO_2 pour l'année 2013.

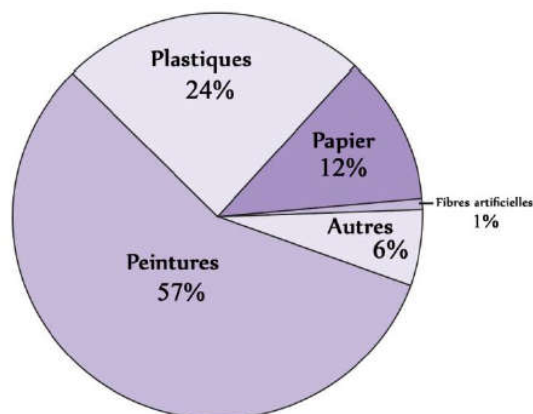


Figure I 6: Les principaux domaines d'application du TiO_2 [33].

I.4.3. Structures cristallines de TiO_2

L'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales . Une forme rhomboédrique, la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et deux formes tétraogonales : le rutile, phase thermodynamiquement stable, et l'anatase, forme métastable.

La transformation anatase \rightarrow rutile a lieu à une température $> 623 \text{ K}$ [34].

I.4.3.1. La structure anatase

Le rutile et la brookite aussi bien que l'anatase ont la même chimie, mais ils ont des structures différentes. À températures élevées, aux environs de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, l'anatase se transformera en rutile. L'anatase a une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers [35].

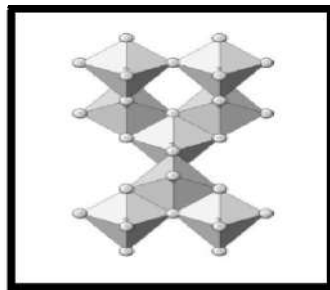


Figure I 7: La structure cristalline de l'anatase [36].

I.4.3.2. La structure rutile

Le rutile est la forme la plus stable du dioxyde de titane, et il est produit à haute température. Il est synthétisé et commercialisé depuis 1941. Il a un réseau tétraédrique de cations, des octaèdres d'oxygène entourent les cations [35].

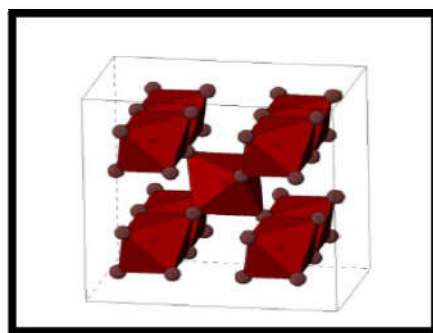


Figure I 8: La structure cristalline de rutile [36].

I.4.3.3. La structure brookite

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, Elle se forme à des températures plus basses que celles du rutile. A températures élevées, environ 800°C, la brookite se transforme en rutile. La brookite partage presque les mêmes propriétés que le rutile: la couleur, la dureté et la densité . Cette phase a été peu étudiée. De plus, à l'heure actuelle cette phase présente peu d'intérêt aux yeux de la communauté scientifique [35].

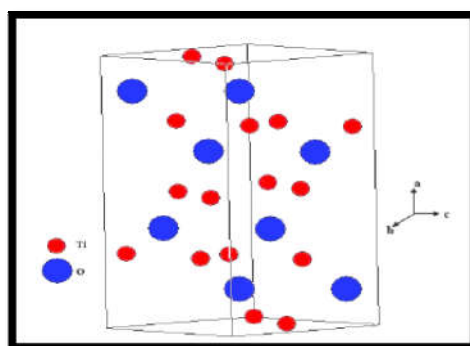


Figure I 9: La structure cristalline de la brookite [35].

I.4.4. Propriétés physico-chimiques

Dans le tableau I 4, nous avons représenté les propriétés physico-chimiques essentielles de dioxyde de Titane.

Tableau I 5 : Propriétés physico-chimique essentielles de dioxyde de Titane.

Propriétés	Valeurs
Synonymes	Titanium dioxide, dioxyde de Titane
Formule	TiO ₂
Structure	Tétragonal, rhomboédrique, tétraédrique
Poids moléculaire	150.69 g/mol
Aspect	Solide cristallin
Couleur	Blanc
Point de fusion	1843°C
Point d'ébullition	2972°C
Densité	4 g/cm ³

Solubilité dans l'eau	Insoluble (soluble en acide sulfurique concentré)
-----------------------	---

I.4.5. Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane sous sa forme anatase a une bande interdite (band-gap) de 3,23 eV (384nm), et sous sa forme rutile un band-gap de 3,02 eV (411 nm) [37]. Le TiO₂ est de ce fait un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photocatalytique [38], mais aussi pour son utilisation dans la fabrication de cellules photovoltaïques [39].

La figure 1.3 présente les structures de bandes des trois polymorphes stables à basse pression du TiO₂ [40].

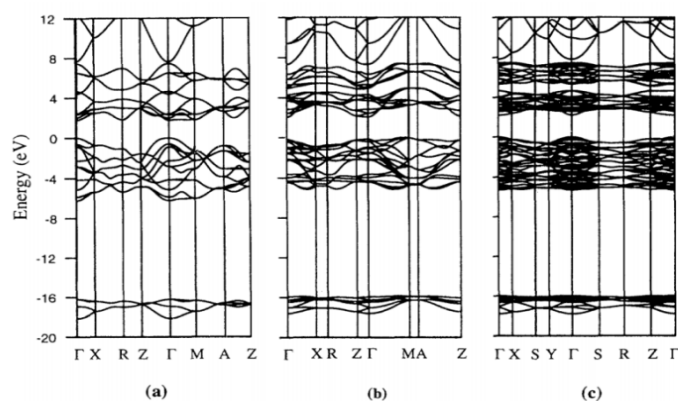


Figure I 10: Structures de bandes calculées du rutile (a), de l'anatase (b) et de la brookite (c).

Sur la figure I 10, le haut de la bande de valence (BV), constituée des états σ et π (principalement issus des états $p\sigma$ de l'oxygène) et $p\pi$ (issus des états $p\pi$ non liants de l'oxygène), est pris à 0 eV. Le bas de la bande de conduction (BC) est constitué des états t_{2g} et e_g issus principalement des états d du titane. Le TiO₂ est ainsi un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Cependant la transition directe de plus basse énergie est interdite par raison de symétrie. Les gaps du rutile de l'anatase et de la brookite sont donc indirects et ont pour valeur 3,0 eV (411 nm); 3,2 eV (384 nm) et 3,10 eV (400 nm) respectivement [41]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet (figure I 11). Ces propriétés optiques ainsi que sa non toxicité permettent au TiO₂ d'être employé par exemple comme écran anti UV pour les crèmes solaires [42].

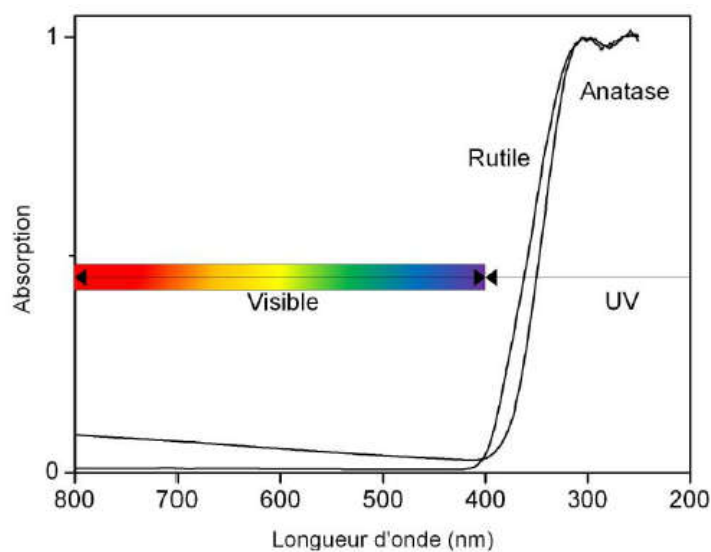


Figure I 11: Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.

I.4.6. Propriétés optiques

Parmi les trois phases cristallines du TiO_2 , le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (tableau I 6), en plus de son grand pouvoir couvrant, ce qui fait de lui un pigment de choix, massivement utilisé dans l'industrie des peintures. Le TiO_2 en poudre présente pour le spectre de la lumière visible un coefficient de diffusion élevé, 96% de la lumière est réfléchi ce qui donne à l'œil humain l'impression de couleur blanche [43].

Tableau I 6: Indices de réfraction des polymorphes de TiO_2 [44].

Phase	Rutile	Anatase	Brookite
Indice de réfraction	2.61- 2.89	2.48- 2.56	2.58-2.70

I.5. L'oxyde d'étain SnO_2

I.5.1. Définition L'oxyde d'étain

L'oxyde d'étain est un oxyde transparent conducteur de type n. Il a été le premier TCO à être commercialisé [45]. Le SnO_2 est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement; il

résiste aux hautes températures et est stable vis à vis de l'atmosphère [46].utilisés comme éléments de détection dans les capteurs de gaz [47].

L'oxyde d'étain présente des propriétés optiques et électriques liées à la densité d'électrons libres c'est à dire qu'il peut présenter une large (de l'ordre de 10^{-2} à $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [43] gamme de conductivité électrique, excellente transparence, haute photosensibilité, faible coût et respect de l'environnement [48].

I.5.2. Les applications de SnO₂

Le dioxyde d'étain est très utilisé dans l'industrie des céramiques comme opacifiant des vernis ou des émaux. Du fait de son insolubilité (ou faible solubilité) dans les vernis ou les verres, ils et aussi de composé de base pour les pigments (par exemple SnO₂/V₂O₅ jaune, SnO₂/Sb₂O₅ bleu-gris, SnO₂/Cr₂O₃ rose). Des films très minces (100 nm), transparents, de dioxyde d'étain sont déposés sur des récipients en verre afin d'accroître leur résistance mécanique de surface. Peuvent être utilisées comme électrodes, dispositifs électroluminescents (pour des panneaux lumineux de faible intensité ou des panneaux d'affichage), lampes fluorescentes, double vitrage anti statique, pare-brise chauffants (principalement pour les avions), etc. Une autre propriété de ces films épais est leur capacité à réfléchir une grande proportion des radiations IR, tout en restant transparents aux radiations visibles (utilisation en double vitrage pour l'isolation thermique des fenêtres) [49,50].

I.5.3. Structure cristallographique

Le dioxyde d'étain ou oxyde stannique (SnO₂) est un matériau très stable qui a une structure tétragonale de type rutil [51] ($a = b = 0,474 \text{ nm}$ et $c = 0,318 \text{ nm}$) [52]. SnO₂ existe à l'état naturel sous forme cristallisée, sous le nom de cassitérite (Figure I 12). La maille contient deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène placés au sommet d'un octaèdre régulier. 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 [51].

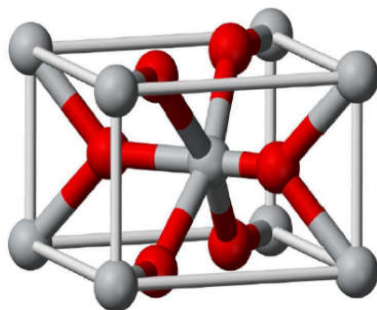


Figure I 12: Structure cristalline de la cassitérite SnO_2 , sphères grises : atomes d'étain, sphères rouges : atomes d'oxygène [53].

I.5.4. Propriétés physico-chimiques

Dans le tableau I 7, nous avons représenté les propriétés physico-chimiques essentielles de l'oxyde d'étain [54].

Tableau I 7: Propriétés physico-chimique essentielles de dioxyde d'étain.

Propriétés	Valeurs
Synonymes	Oxide d'étain, dioxyde d'étain, Oxyde stannique
Formule	SnO_2
Structure	Tétragonal
Poids moléculaire	150.69 g/mol
Aspect	Solide cristallin
Couleur	Blanc ou gris
Point de fusion	1500-1630 °C
Point d'ébullition	1800-1900 °C
Densité	6.90 g/cm ³
Solubilité dans l'eau	soluble

I.5.5. Propriétés électriques

Sous sa forme stoechiométrique, le SnO_2 est un isolant, mais dans sa forme déficiente en oxygène, l'oxyde d'étain se comporte comme un semi-conducteur de type-n avec un gap de 3,6 eV (pour la méthode Spray $E_g = 3,9$ eV). Les lacunes d'oxygène formées par le transfert d'un atome d'oxygène, d'un site normal à l'état gazeux, permettent d'obtenir un semi-conducteur de type-n. En effet, la lacune d'oxygène ainsi créée possède 2 électrons –elle est alors dite neutre– qu'elle peut céder sous l'effet de la température. On a alors ionisation simple ou double de celle-ci. Les électrons libérés peuvent se fixer sur des atomes d'étain Sn^{4+} . Ils deviennent alors Sn^{2+} et se comportent comme des donneurs d'électrons (figure I 13) [7].

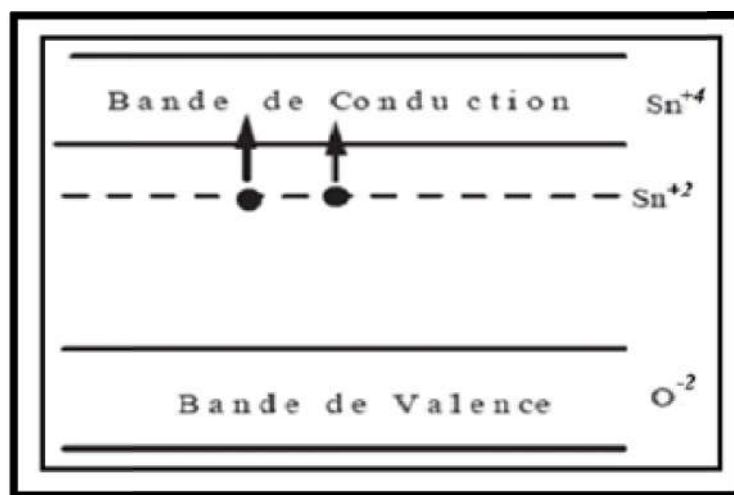


Figure I 13: Diagramme énergétique du SnO_2 .

La notion de gap direct ou indirect (appelé aussi largeur de bande interdite), est liée à la position des extrema des bandes de valence et de conduction, dans le diagramme représentant ces énergies en fonction du vecteur d'onde. Dans le cas où ces extrema sont situés au même point de l'espace réciproque des vecteurs d'onde, la transition d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction se fait verticalement, et la transition est dite directe (figure I 14.a). En revanche, lorsque ces extrema sont situés en des points différents de l'espace réciproque, la transition se fait avec l'assistance d'un phonon, et la transition est de type indirect.

La figure I.14.b montre la structure de bandes de l'oxyde d'étain cristallin rutile. Il s'agit d'un semi-conducteur de type N à gap direct, avec les extrema respectifs des bandes de valence et de conduction au centre de la zone de Brillouin Γ . La largeur de la bande interdite vaut 0,6 eV dans le matériau massif. Cette valeur peut varier suivant le mode de préparation, la densité de lacunes oxygène ou encore la présence de dopants (élément du groupe III, Cl-, F) [55].

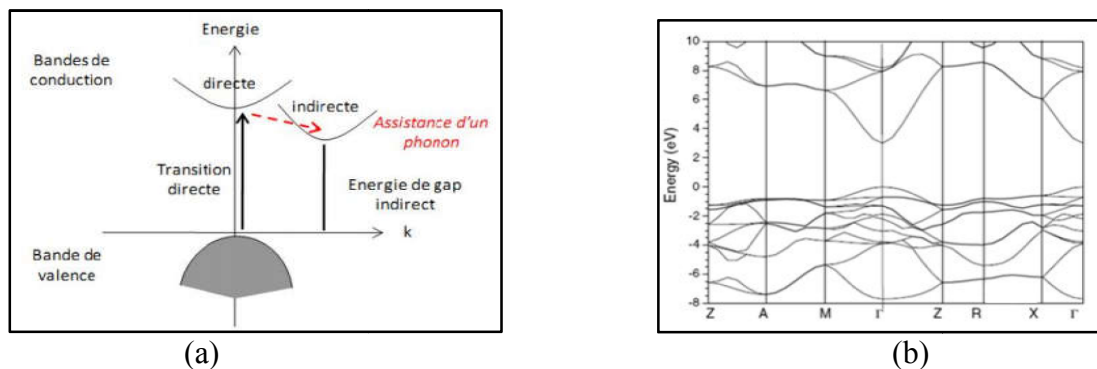


Figure I 14: Diagramme schématique des processus de transition directe et indirecte dans un semi-conducteur (a), Structure de bande calculée (b) . (Γ , A, M, Z, R, X sont des points critiques ou de haute symétrie de la zone de Brillouin)

I.5.6. Les propriétés optiques

du SnO_2 dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E=h\nu=hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est à dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 3.1 eV. Donc sous la forme de couche mince, le SnO_2 d'un gap de 3.8 eV est un bon matériau transparent dans le domaine optique du visible [52].

Le tableau I 8 donne les résultats des propriétés électriques et optiques des couches minces de SnO_2 en fonction des différentes épaisseurs : [54]

Épaisseur (μm)	Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Transparence (%)
0.15	$3,4 \cdot 10^{-2}$	>75% (vis)
0.20	$1,5 \cdot 10^{-2}$	>75% (vis)
0.30	$3,0 \cdot 10^{-3}$	>75% (vis)
0.40	$5,0 \cdot 10^{-4}$	<70% (vis)
0.50	$1,0 \cdot 10^{-3}$	<70% (vis)

Tableau I 8: Propriétés optiques et électriques de SnO_2 .

Les mesures de la transmission montrent qu'elle est élevée dans la région visible avec une limite d'absorption abrupte à 375 nm et une grande absorbance dans le proche infrarouge et réflexion dans l'infrarouge (Figure I 15). L'augmentation d'épaisseur de couches et le dopage révèlent une diminution de la transmission et un décalage du gap optique vers les petites longueurs d'ondes (hautes énergies) [56].

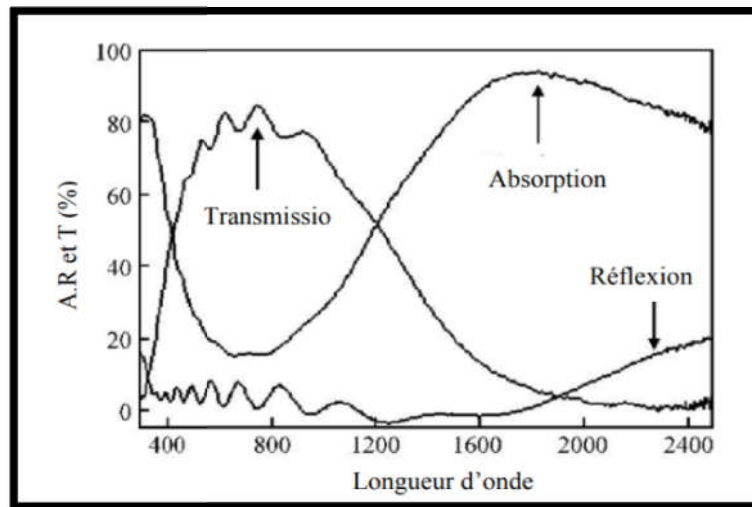


Figure I 15: Transmittance, reflectance et absorbance du l'oxyde d'étain SnO₂ .

Chapitre II

Méthodes et techniques d'analyses

Dans ce chapitre, présente l'ensemble des procédés permettant de réaliser des dépôts, et se focalise plus particulièrement sur les procédé utilisé : d'électrodéposition, alors décrire les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Nous présenterons ensuite les différentes techniques d'investigations que nous avons utilisées pour la caractérisation des couches minces obtenues (IR,UV,RX).

II.1.Les couches minces

Une couche mince est la matière déposée sur un substrat, dont l'épaisseur peut varier de quelques couches d'atomes à une dizaine de micromètres. L'épaisseur est une caractéristique essentielle dans les propriétés de la couche. Quelle que soit la technique de dépôt utilisée, une couche mince adhère parfaitement au substrat sur lequel elle est déposée. Ce dernier a un grand effet sur les propriétés de la couche [54].

II.2. Méthodes et Techniques déposition de couches minces

II.2.1.Méthodes de synthèse

Les méthodes utilisées pour le dépôt des couches minces peuvent être divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique du dépôt. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique dite "PVD" (Eng. Physical Vapor Deposition), l'ablation laser, épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent, les méthodes de dépôt en phase gazeuse et les techniques à solution (Figure II 16). Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD) et l'épitaxie à couche atomique (Atomic Layer Epitaxy ALE), tandis que les méthodes de spray pyrolyse, sol-gel, spin-coating, dip-coating et le processus hydrothermal emploient des solutions comme précurseurs [57].

II.2.2.Technique de déposition de couche mince

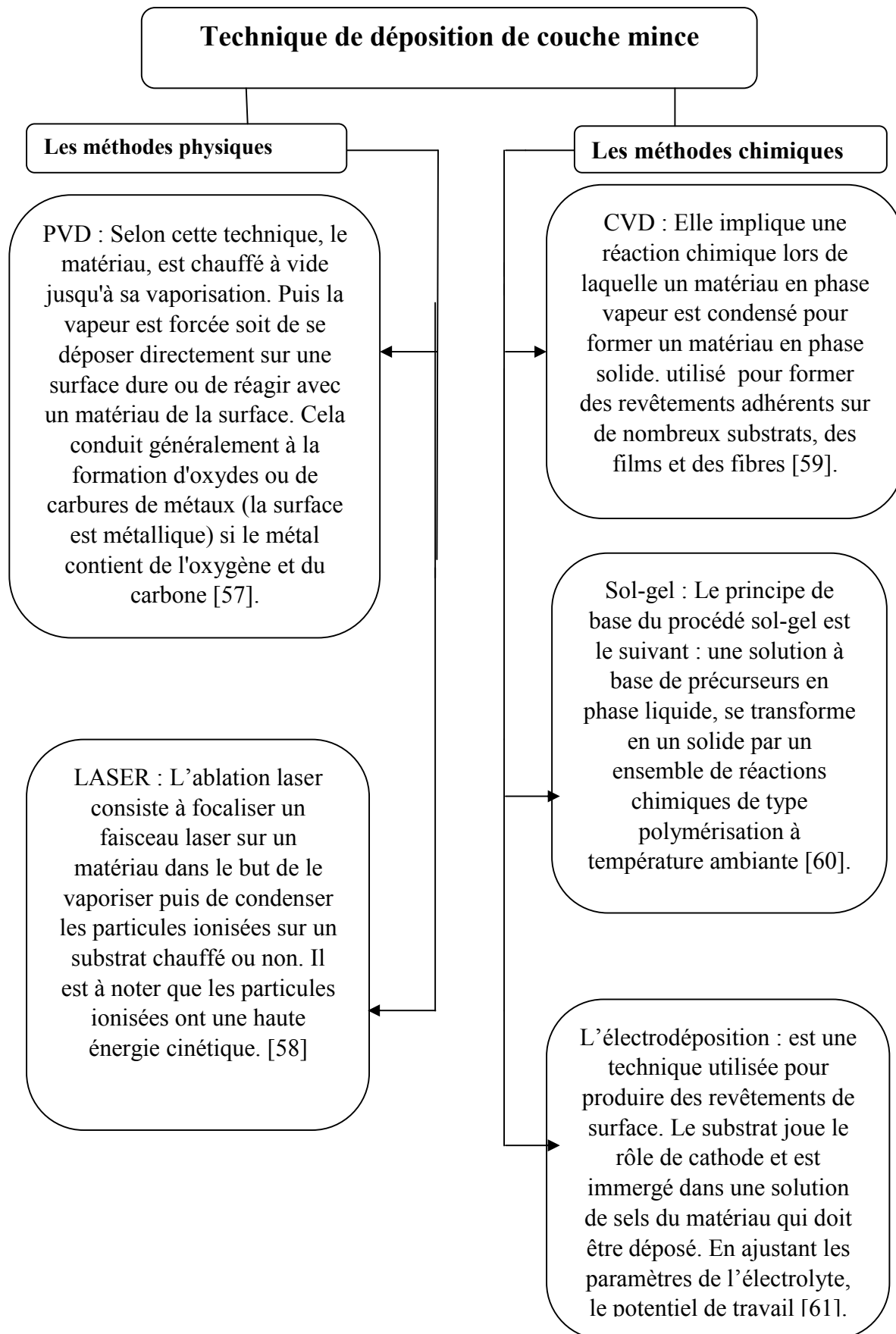
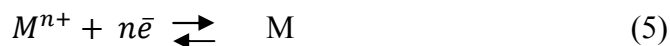


Figure II 16: Technique de dépôt de couche mince.

II.2.3. Electrodéposition

II.2.3.1. 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 [62].



II.2.3. Techniques électrochimiques utilisées

II.2.3.1. La voltampérométrie cyclique

est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés. La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction. L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure ci-dessous (Figure II 17).

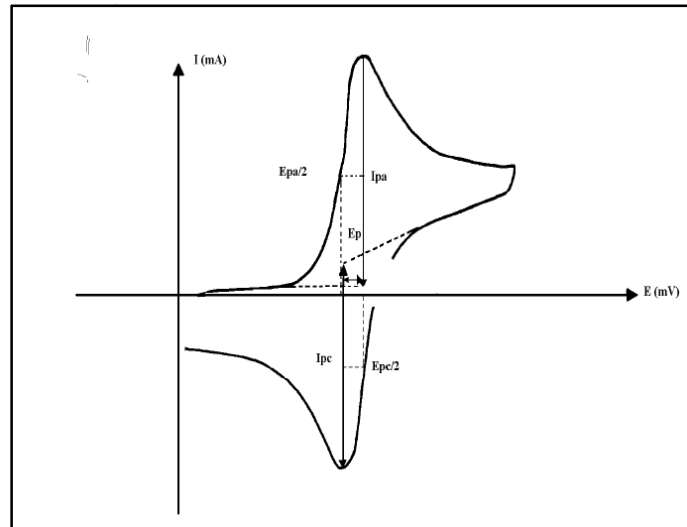


Figure II 17: L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques [63].

Avec

- ❖ I_{pa} , I_{pc} : courants de pic anodique et cathodique.
- ❖ E_{pa} , E_{pc} : potentiels de pic anodique et cathodique.
- ❖ $E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodique.
- ❖ ΔE_p : différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

II.2.3.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [64]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell comme suit:

$$i = n.F.C (D/t)^{1/2} \quad (7)$$

Où:

i : densité du courant, n : nombre d'électrons échangés, F : constante de Faraday.

D : coefficient de diffusion, C : concentration, t : temps.

Le schéma théorique (figure II 18) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

Zone I : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

Zone II: Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

Zone III : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé

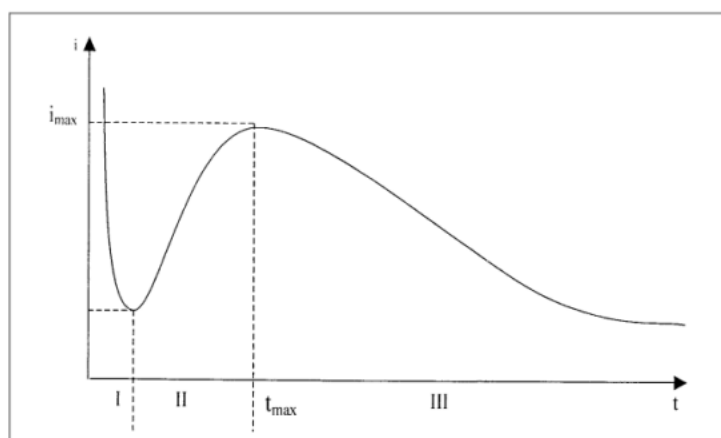


Figure II 18: Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle [65].

II .3.Techniques d'analyse des couches minces

II.3.1.La spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-Visible est une méthode non destructive qui repose sur la transition d'un état fondamental vers un état excité d'un électron d'un atome ou d'une molécule par excitation par une onde électromagnétique. Le spectrophotomètre renferme une source constituée de deux lampes qui fournissent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible. Un monochromateur, en se déplaçant, permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme spectrale. Le faisceau de photons de longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence. Enfin, un amplificateur permet de comparer l'intensité sortie par rapport à l'intensité d'émission.

Dans notre cas, nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux de type UV-3101 PCSHIMADZU, dont le principe de fonctionnement est représenté sur la figure II 19 [54].

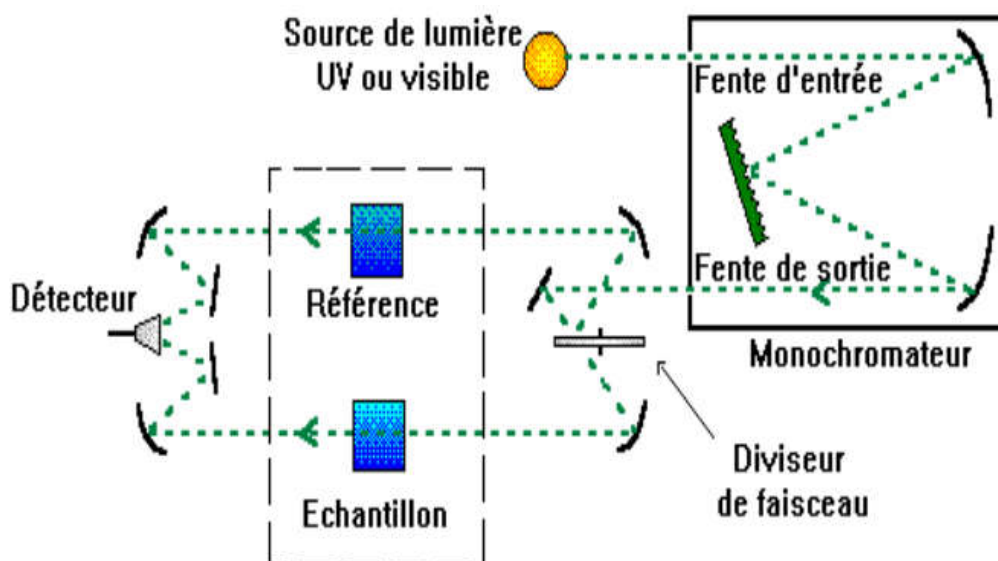


Figure II 19: Représentation schématique du spectrophotomètre UV-Visible.

Détermination de la largeur de la bande interdite

Dans le domaine de forte absorption pour un gap direct tel que celui du TCO, α s'exprime en fonction du gap (E_g) selon l'équation suivante : [66]

$$(\alpha h\nu) = A[h\nu - E_g]^{1/2} \quad (8)$$

A : constant.

E_g (eV) : gap optique.

$h\nu$ (eV) : l'énergie d'un photon.

En balayant tout le domaine d'énergie on a tracé $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon

$$E = h\nu \text{ (sachant que: } h\nu \text{ (eV)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}) \quad (9)$$

et que l'on prolonge la partie linéaire de α^2 jusqu'à l'axe des abscisses (c'est-à-dire pour $\alpha^2 = 0$), on obtient la valeur de E_g , figure II 20.

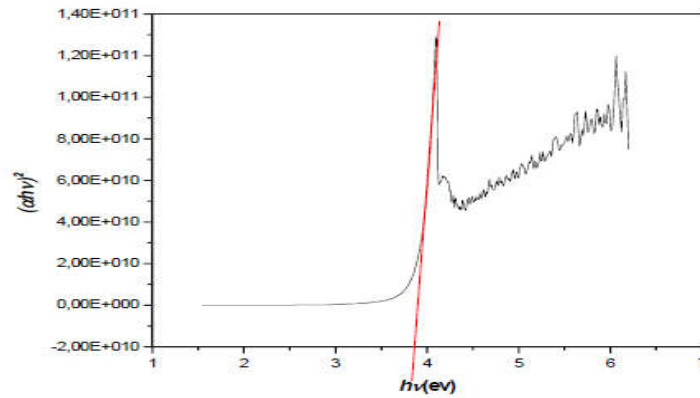


Figure II 20: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(ahv)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince.

II.3.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la structure cristalline, les paramètres et l'orientation cristallographiques des échantillons étudiés. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline (monocristalline, polycristalline, amorphe) des matériaux sous forme massive ou en couche mince. Le principe consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à enregistrer l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace (Relation de Bragg). On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. Le principe de cette méthode s'appuie sur la loi de Bragg.

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \quad (10)$$

- ◆ λ : la longueur d'onde rayonnement incident.
- ◆ θ : Angle de Bragge.
- ◆ n : ordre de la diffraction.
- ◆ d_{hkl} : Distance inter réticulaire.

En considérant qu'un matériau est composé d'un ensemble de N plans atomiques équidistants avec une distance d de séparation entre le réseau cristallin, ce matériau est excité avec une onde incidente monochromatique de longueur λ et faisant un angle θ avec les plans atomiques (figure II 21) [67].

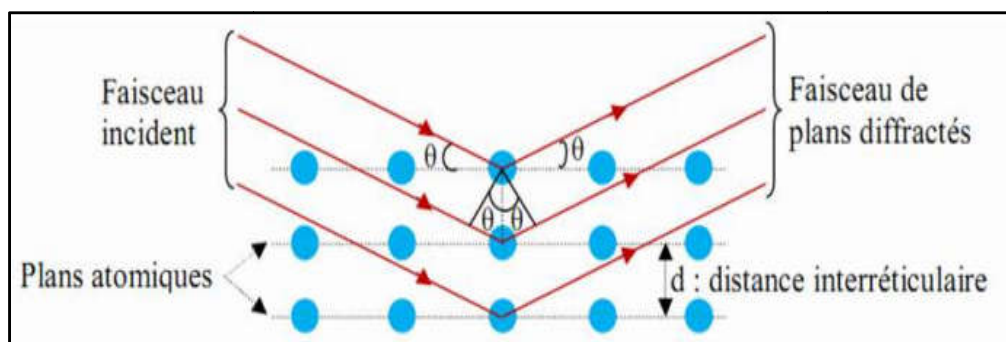


Figure II 21: Famille de plans cristallins en condition de Bragg.

II.3.3.Spectromètre IR

La spectroscopie infrarouge est un moyen de diagnostic permettant de déterminer la nature des liaisons chimiques présentes dans une molécule. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions. L'échantillon est soumis à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de longueur d'onde du centre infrarouge ($2,5 \mu\text{m} < \lambda < 50 \mu\text{m}$). Le champ électrique induit par l'onde électromagnétique peut interagir avec un moment dipolaire d'une entité moléculaire présente dans le matériau. Lorsque la fréquence de champ coïncide avec la fréquence de vibration d'un mode propre de la molécule, l'interaction créée engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'énergie de l'onde excitatrice correspondante. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes concernés et de l'environnement proche du groupement considéré. Par convention, les spectres infrarouge obtenus expérimentalement ne sont pas indexés en longueur d'onde ou en fréquence mais en nombre d'onde exprimé en cm^{-1} [68].

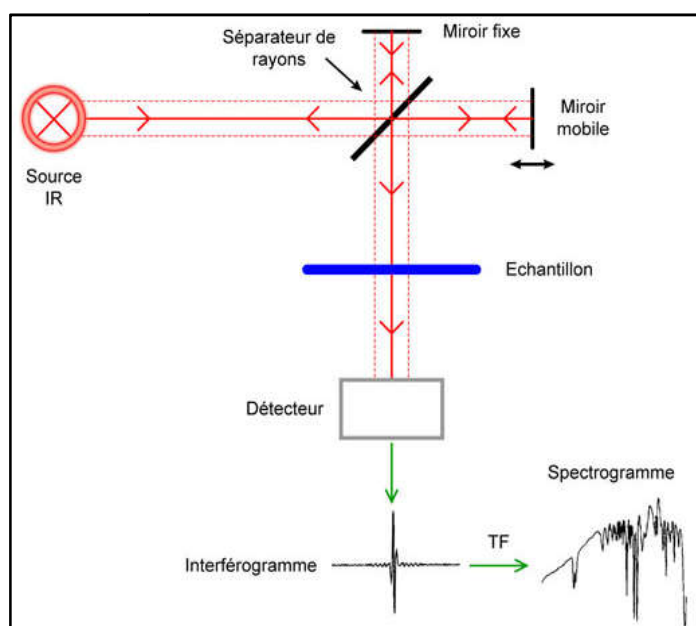


Figure II 22 : schéma de principe de l'analyse par spectroscopie de transmittance infrarouge.

II .4.Élaboration des couches minces

II.4.1. Les produits chimiques

Le produits chimique utilisés dans le travail pour prépare électrode modifiée (verre conducteur ITO/TiO₂/SnO₂)

Tableau II 9: Le produits chimique utilisés dans le travail.

Produits	Formule
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄
Chlorure de potassium	KCl
Oxosulfate de titane	TiOSO ₄
Acétone	CH ₃ COCH ₃
Indium Tin Oxide	ITO

chlorure d'étain	SnCl ₂
------------------	-------------------

II.4.2. Préparation chimique des substrats

En effet, toute impureté se trouvant à la surface de l'échantillon peut générer une mauvaise adhérence du film, des contraintes interfaciales...etc.

Avant de tremper les substrats dans la solution, les substrats du verre sont soigneusement nettoyés puis plongés dans la solution. ils sont nettoyés selon le protocole suivant :

- Les substrats de verre sont découpés à l'aide d'un stylo à pointe en diamant.
- Rincés à l'eau distillée.
- Nettoyés au acide sulfurique.
- acétone pure
- Séchés à l'air à température ambiante pour éliminer les traces d'impuretés collées à la surface du substrat.

II.4.3. Le bain d'électrodéposition de TiO₂ , SnO₂

Dans un milieu aqueux, on dissoudre une quantité d'oxosulfate de titane pour obtenir le dépôt de TiO₂ sur ITO et une quantité de chlorure d'étain afin de déposer SnO₂ sur ITO/TiO₂.

II.4.4. Montage et appareillage électrochimique

L'ensemble des tests électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un générateur à deux électrode(YD18303D) ,et potentiostat-galvanostat (Voltalab PGZ 301) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster, prédestiné pour le commander. Ce potentiostat est doté d'un circuit électronique et relié à une cellule à trois électrode. Le montage électrochimique utilisé pour l'élaboration des films ainsi que leur étude électrochimique est représentée par la Figure II 23.

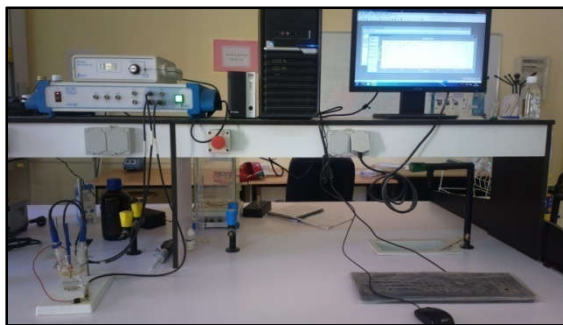


Figure II 23: montage électrochimique.

Technique électrochimie utiliser (voltampérométrie et la Chronoampérométrie) ont été effectuée dans une cellule électrochimique en verre (Figure II 24). Le couvercle de la cellule comporte cinq orifices, trois d'entre eux permettent le passage des électrodes à savoir : l'électrode de travail, la contre électrode en platine et l'électrode de référence calomel saturée (ECS).

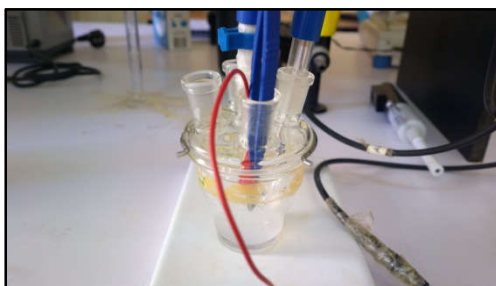


Figure II 24: cellule électrochimique en verre.

II.4.2. Electrodes

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont :

a) Electrode de travail : l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est une plaque plane rectangulaire de verre dont une seule face est recouverte de ITO.



Figure II 25: Electrode de travail (verre ITO).

b) Electrode auxiliaire (contre électrode): est un fil de platine , assure le passage du courant dans le circuit électrique et sa mesure.



Figure II 26: Electrode auxiliaire.

c) Electrode de référence : L'électrode de référence (ER) est au calomel saturé (ECS: Hg /Hg₂Cl₂ /KCl).



Figure II 27: Électrode de référence(ER).

CHAPITRE III

Résultats et

discussions

Nous présentons dans ce chapitre toutes les démarches expérimentales qu'on a eu à effectuer afin de réaliser nos couches minces, commençant par le nettoyage des substrats en verre et la préparation des solutions précurseurs, ensuite nous allons présenter et discuter les résultats de notre étude. en premier en donne les détails concernant les électrodes et les cellules électrochimiques utilisées lors de ce travail. Nous donnerons ensuite des aperçus sur les différentes techniques d'élaboration et caractérisation : les techniques électrochimiques, structurale par DRX, optique par UV-vis et IR.

III.5.1. Electrodeposition et Caractérisation par voie électrochimique

III.5.1.1. solvant électrolyte support électrode ITO

Le KCl a pour rôle de réguler la force ionique de l'électrolyte en la maintenant constante lorsqu'il est en excès par rapport au précurseur. détermine le domaine d'électro activité (domaine de potentiel à l'intérieur du quel l'électrolyte support et le solvant ne subissent pas de réactions ; soit le domaine de potentiel à l'intérieur duquel l'analyse peut être réalisée les valeurs des pics observées est mentionner au tableau III 10.

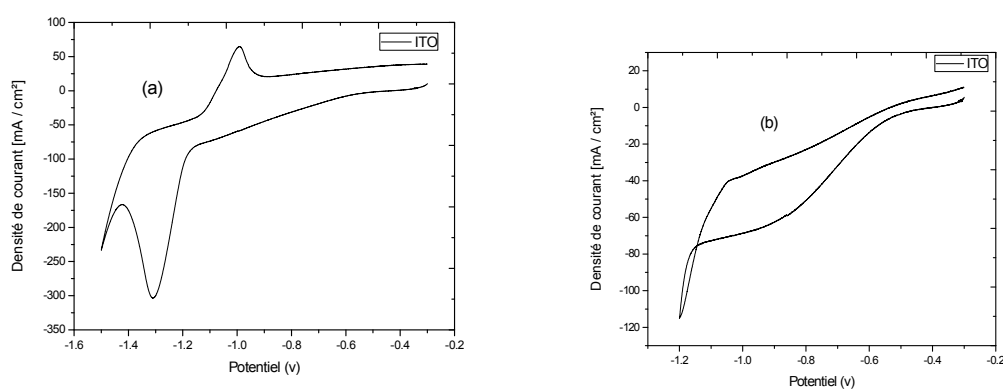


Figure III 28: voltammogramme cyclique dans une solution aqueuse de KCl de concentration 1M, [-300 – 1200 mV/ECS], vitesse de balayage de 30 mV/s.

Tableau III 10: pics oxydation et réduction.

Intervalle imposé(V)	Potentiel pic de réduction	Potentiel pic de oxydation
[-0.3; -1.5]	-1.3V	-1V
[-0.3; -1.2]	/	1.1V-

La caractérisation par voltélectrochimie d'une électrode ITO est effectuée par Voltampérométrie cyclique. Dans une solution aqueuse de KCl de concentration 1M, dans un intervalle de potentiels de -300 à -1500 mV/ECS et -300 à -1200 mV/ECS à une vitesse de balayage de 30 mV/s, le premier voltamogramme fig.(III. 28 a) présente un pic d'oxydation et un autre pic de réduction, lorsque on limite le domaine de potentiel voltamogramme de la fig.(III. 28 b) la disparition des pics anodique et cathodique, aucune réaction n'est observée.

III.5.2. Electrodeposition d'oxyde de titane sur ITO

III.5.2.1. Electrodeposition par Voltampérométrie cyclique

Dans un milieu aqueux 12.5 ml chlorure de potassium 0.1M et acide sulfurique 12.5 ml (1M), on dissout une quantité d'oxosulfate de titane ($m_{a,b}=0.0039\text{g}$, $m_{c,d}=0.0056\text{g}$). La réaction (11) ci-dessous explique le mécanisme de solubilité d'oxosulfate dans l'acide sulfurique, ce qui nous donne une solution transparente.



le voltamogramme de la figure III 29 (a,b, c et d) présente l'évolution d'un pic de réduction au voisinage -0.98 proportionnel à la réduction d'oxyde de titane dans un intervalle de potentiel compris entre $[-300, -1200\text{mV}]$ à une vitesse de balayage moyenne de 30mV/s, Pour atteindre l'état cristallin les couches minces de TiO_2 ont été recuites dans l'intervalle de température de 400 - 450° C pendant 1 h. les courbes (a et c, b et d) présentent les deux premiers cycles, 30 cycles et 50 cycles successivement. la masse de précurseur augmente la réponse électrique. C'est-à-dire le pic de courant de réduction.

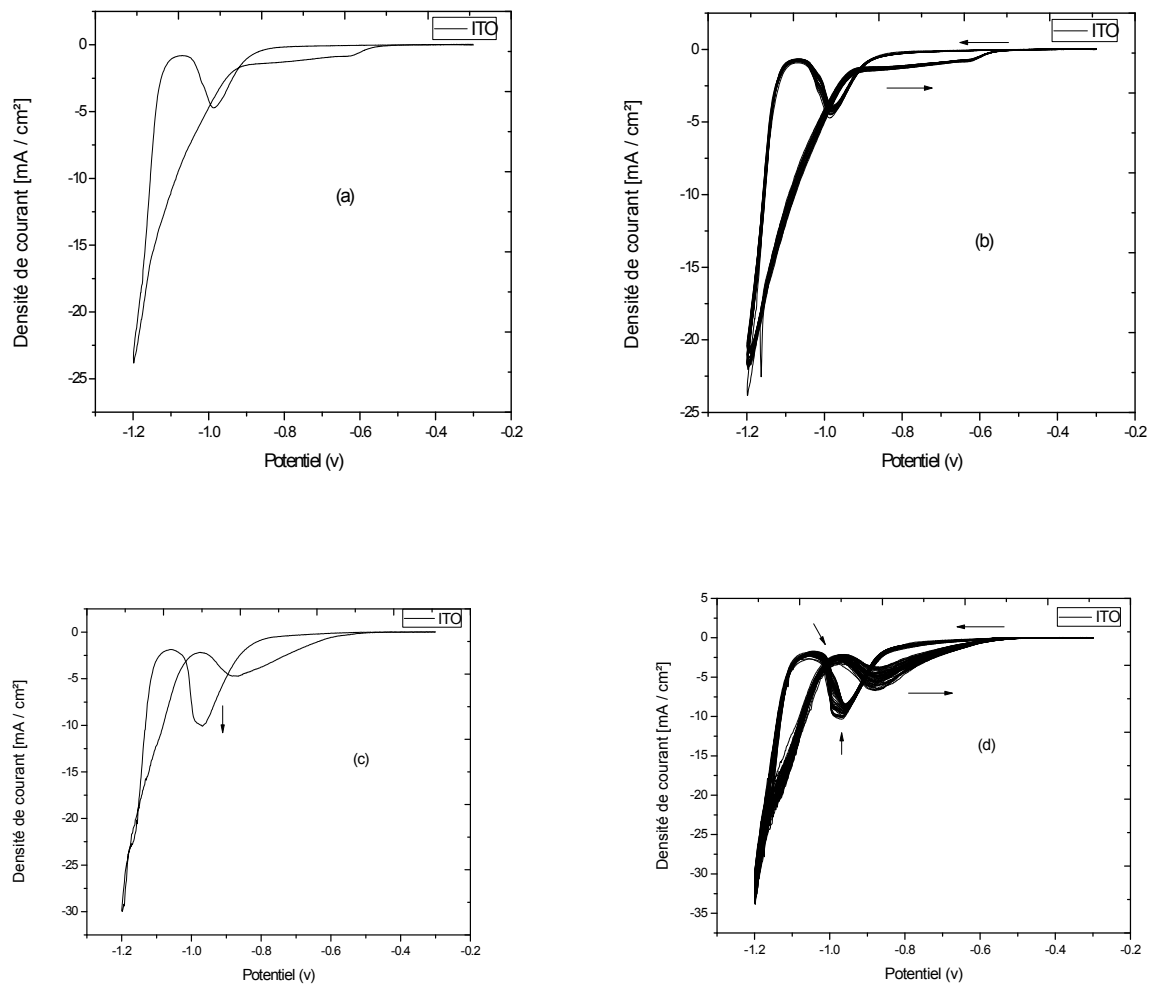


Figure III 29: voltamogramme cyclique (a et b) $m_{\text{TiOSO}_4} = 0.0039\text{g}$, (c et d) $m_{\text{TiOSO}_4} = 0.0056\text{g}$ d' ITO $[-300 , -1200\text{mV}] , 30\text{mV/s}$.

III.5.2.2.Électrodéposition par chronoampérométrie ITO

la figure III 30 présente la courbe (a) de la chronoampérométrie obtenu on un impose un potentiel qui correspond au réduction d'oxyde de titane -1000mV pendant 40 minute , la courbe(b) donne le voltamogramme tracé juste après l'électrodéposition.

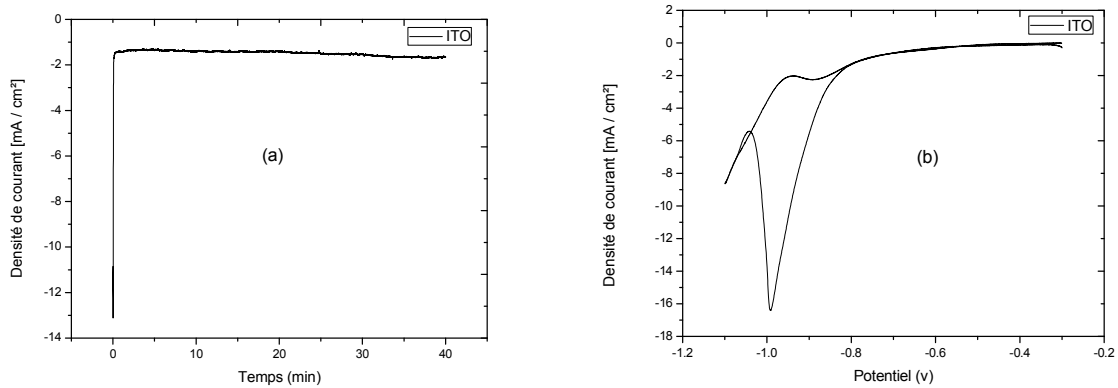


Figure III 30: (a) Chronoampérométrie -1000 mv pendant 40 min, (b) voltamogramme cyclique $[-300, -1200\text{mV}]$, 30mv/s .

III.5.2.3 comparaison entre les deux méthodes utilisées :(Chronoampérométrie, Voltampérométrie cyclique)

les trois voltamogrammes de la figure III 31 montre l'importance de courant de pic cathodique obtenu par la chronoampérométrie est plus importante que les pic obtenu après 51cycles et 102cycles.

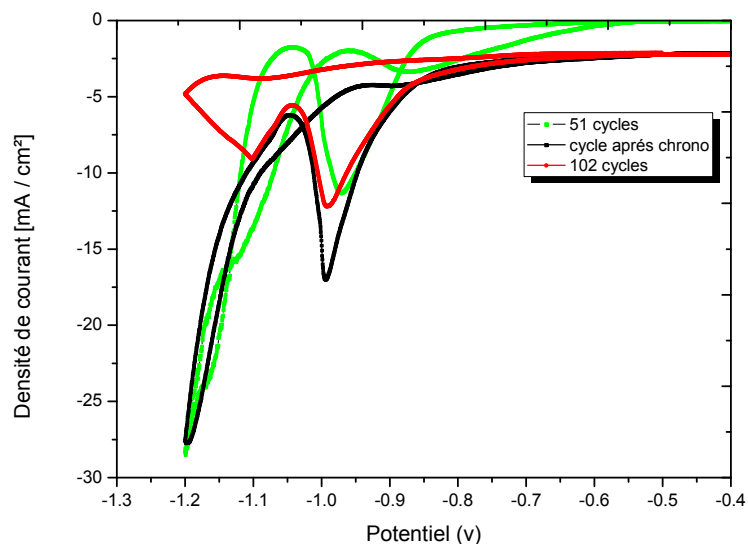


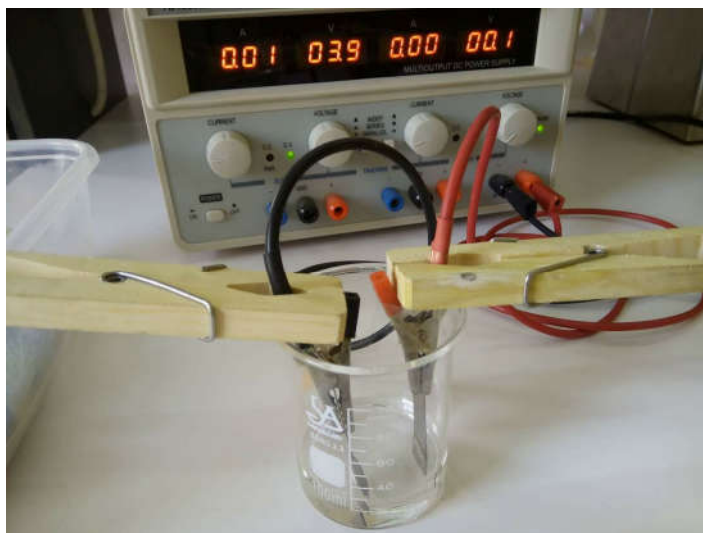
Figure III 31: voltamogrammes cycles (51, après chronoampérométrie et 102), $[-300, -1200\text{mV}]$, 30mv/s .

Tableau III 11: domaine de Courant à comparaison entre les deux méthodes utilisées.

Potentiel (V)	-0.98		
N° cycle	51 cycles	Cycle après chrono	102 cycles
Courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	-11.49	-17.52	-11.78

III.5.2.4 Élaboration d'électrode modifiée par chronoampérométrie

Dans une solution acide (H_2SO_4 1M) on introduit deux lames titane ($1\text{cm} \times 2\text{cm} \times 0.1\text{cm}$) reliées à un générateur (YD18303D) figure III 32 l'une comme anode et l'autre comme cathode pendant 1 heure on observe une variation de couleur de l'anode et un dégagement d'un gaz correspondant à la réduction d'hydrogène sur la surface de la cathode. La solution obtenue est placée dans une cellule à trois électrodes, on impose un potentiel de -1000mV on trouve la courbe de la figure III 33, le voltamogramme tracé après la chronoampérométrie donne un pic de réduction -1V . Le même travail est réalisé dans une solution de NaOH (0.5M) figure III 34.

**Figure III 32:** Générateur Électrique

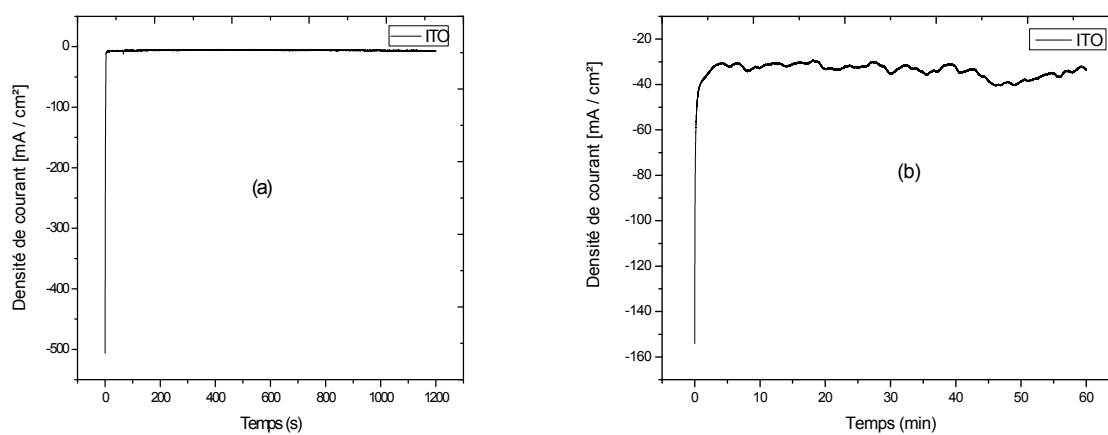


Figure III 33: Chronoampérométrie (a) milieu acide 1M, (b) milieu base 0.5M , $E = -1000$ mV pendant [20 min, 60 min], 30mv/s.

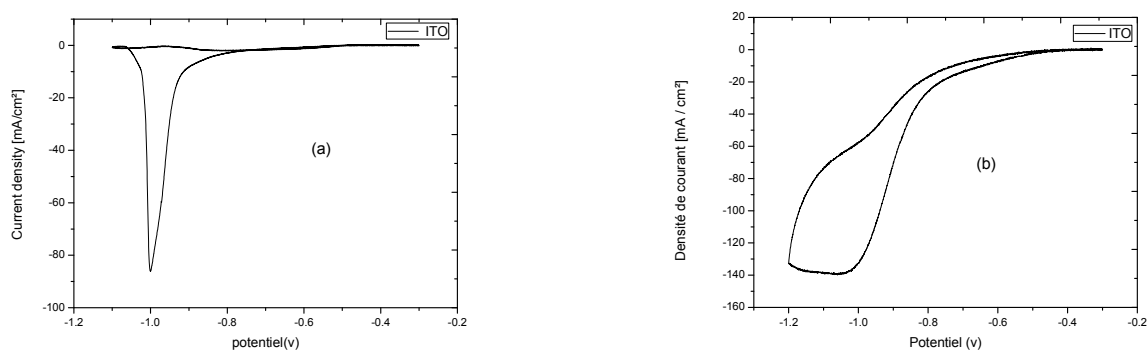


Figure III 34: voltamogramme cyclique (a) milieu acide 1M, (b) milieu base 0.5M, $[-300, -1200$ mV] , 30mv/s.

III.5.3. Électrodéposition d'oxyde d'étain sur ITO/TiO₂

-Électrodéposition par Voltampérométrie cyclique d'oxyde d'étain

Dans un milieu aqueux de Chlorure de potassium 25 ml (1M), on dissout une quantité de chlorure d'étain ($m=0.03g$).

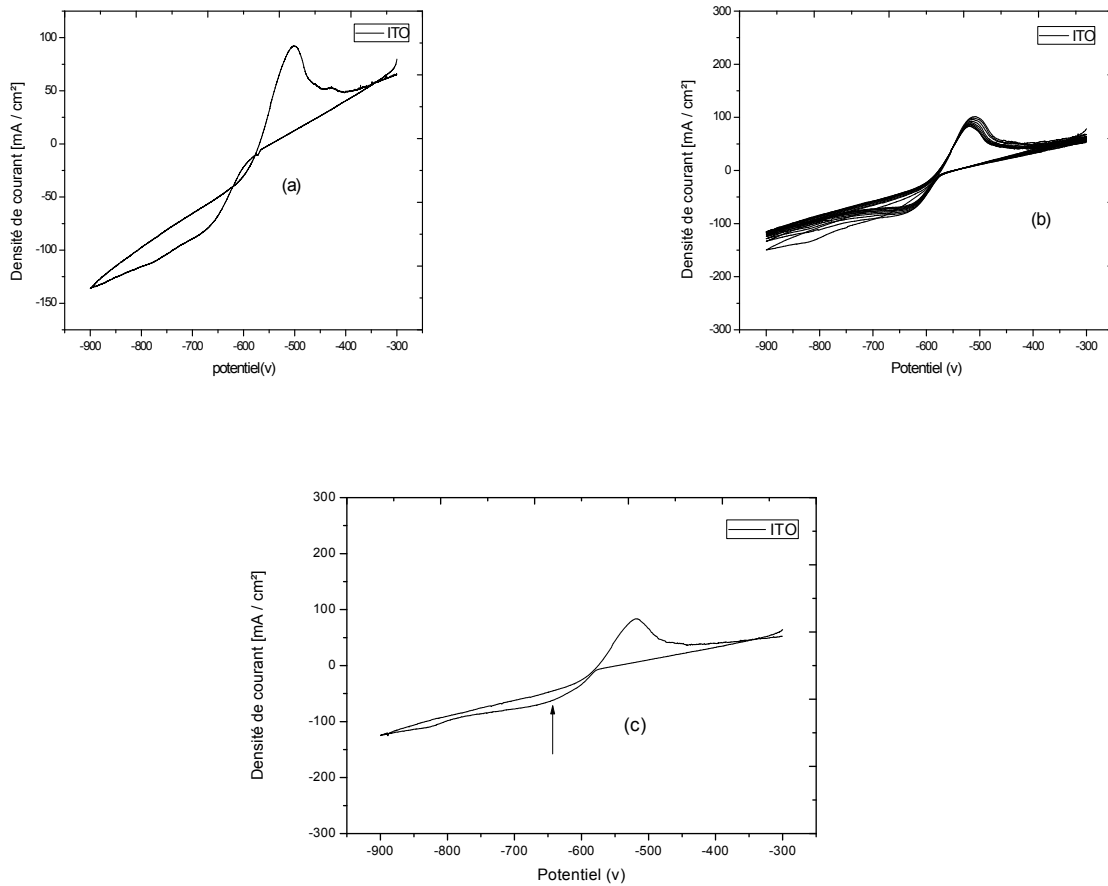


Figure III 35: voltamogrammes cycles (1,10 et 11 cycles successivement), $[-300, -900mV]$, $30mV/s$.

le voltamogramme de la figure III 35 (c) présente l'évolution d'un pic de réduction au voisinage -0.64 proportionnel au nombre de cycle dans un intervalle de potentiel compris entre $-300-900mV$ à une vitesse de balayage moyenne de $30mV/s$.

- Électrodéposition par Voltampérométrie cyclique d'oxyde d'étain sur ITO/TiO₂

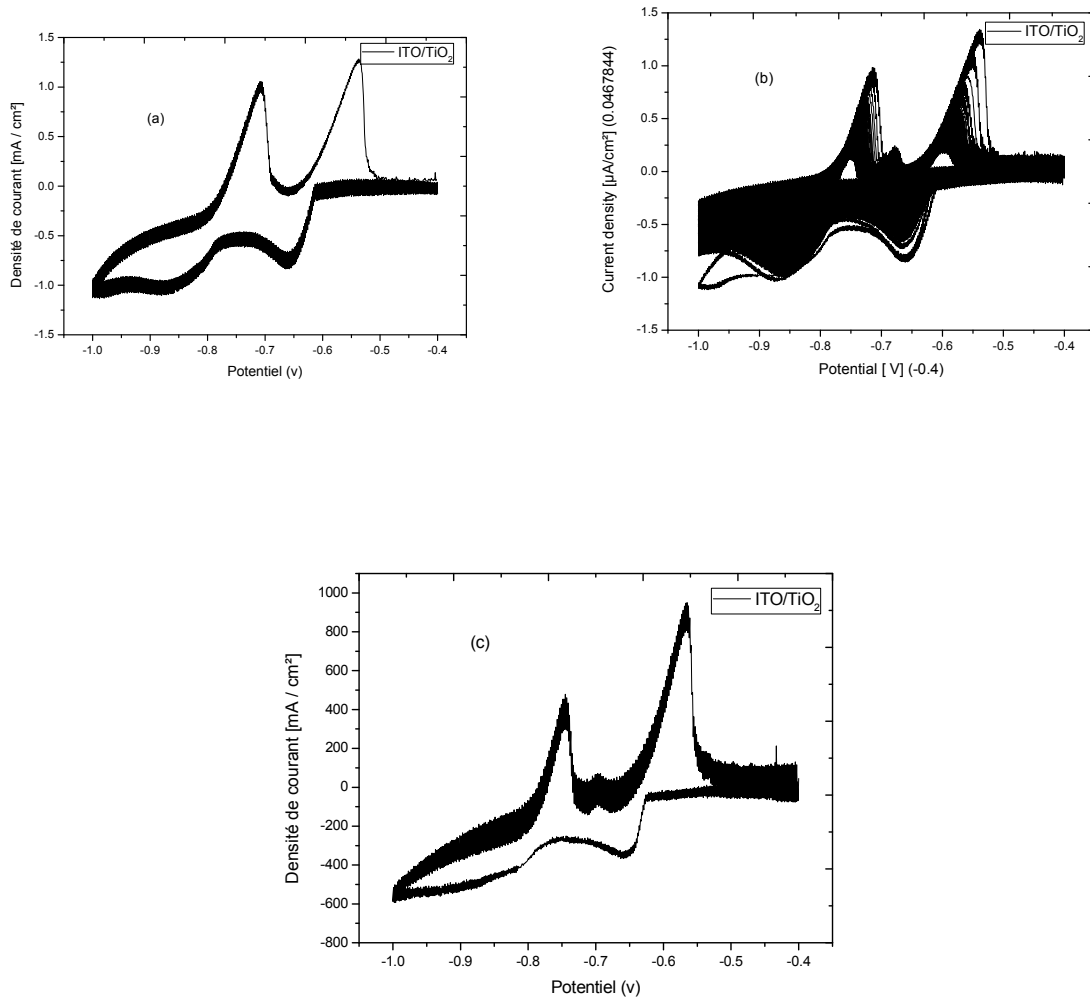


Figure III 36: voltamogramme cyclique (a) 1cycle,(b) 50 cycles, (c) 51 cycles [-400 , -1000mV] , 30mv/s.

Voltamogramme de la figure III 36 (b) donne une réponse électrochimique différente de celle obtenue dans la figure III 36 la présence de deux pics d'oxydation et deux autres de réduction est expliquée par la présence des deux couples Ox/Red de l'élément étain c'est-à-dire Sn²⁺/Sn et Sn⁴⁺/Sn²⁺.

III.5.3. Caractérisation (UV-visible, IR, RDX)

III.5.3.1. Propriétés optiques

Transmittance

L'aspect le plus important d'une caractérisation de couche mince est l'étude de ses propriétés optiques (la transmittance T , le gap optique E_{OPT} etc). Pour cela nous avons utilisé un spectromètre UV- Visible à double faisceau l'un pour la référence (verre semi-conducteur ITO) et l'autre pour notre échantillons [(couche mince ITO/TiO₂ et ITO/TiO₂/SnO₂)]. Les spectres obtenus montrent une variation de la transmittance $T(\%)$ en fonction de la longueur d'onde (nm) pour différents échantillons. Sur la figure III 37 nous avons regroupé les spectres de transmission, dans la gamme de 300 à 900 nm des films élaborés à différents . D'une manière générale, l'allure des spectres est presque identique et ces spectres se composent essentiellement de deux régions :

- ✓ Une région de forte absorption. Cette région correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 380\text{nm}$) dans les films. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap optique.
- ✓ Une région de forte transparence située entre 380 et 900 nm, les valeurs de la transmission sont de l'ordre de 85 à 69 %. Ces valeurs, rapportées par plusieurs auteurs [55], confère aux couches minces de TiO₂ et SnO₂ le caractère de transparence dans le visible. A partir de la figure III 36, on constate que les films minces TiO₂ et SnO₂ sont transparents dans le visible et opaques dans l'ultraviolet. On remarque que la transmittance diminuée quand le dopé est augmentée .(le dopé par SnO₂ moins de celle dopé par TiO₂.) Une diminution dans le pourcentage de transmittance d'électrode modifiée par apport à celui de verre, est proportionnelle au nombre des couches.

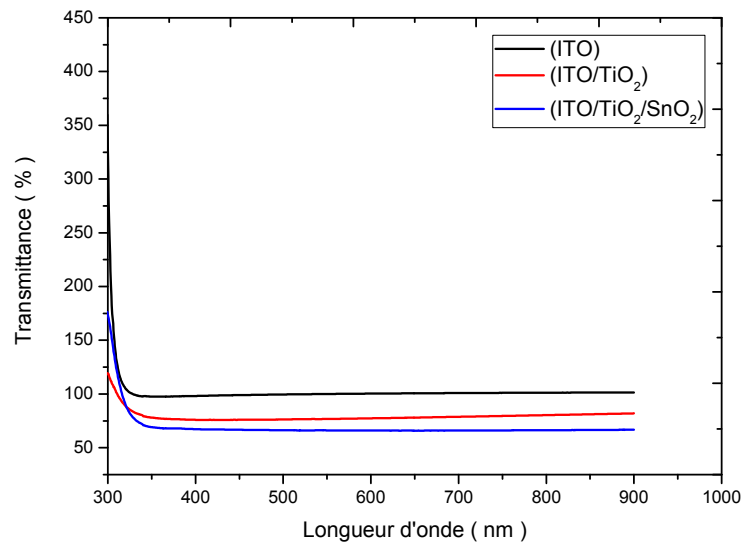


Figure III 37: Spectres de transmission optique des couches minces de dioxyde de titane et d'oxyde d'étain. (ITO), (ITO/TiO₂), (ITO/TiO₂/SnO₂).

Gap optique

La méthode pour déduire la valeur du gap est détaillée dans le chapitre II La figures II 20.

En traçant $(\alpha h \nu)^2$ en fonction de $h \nu$, on peut déterminer par extrapolation jusqu'à $((\alpha h \nu)^2 = 0)$, la valeur du gap optique E_g , le montre de la figure III 38.

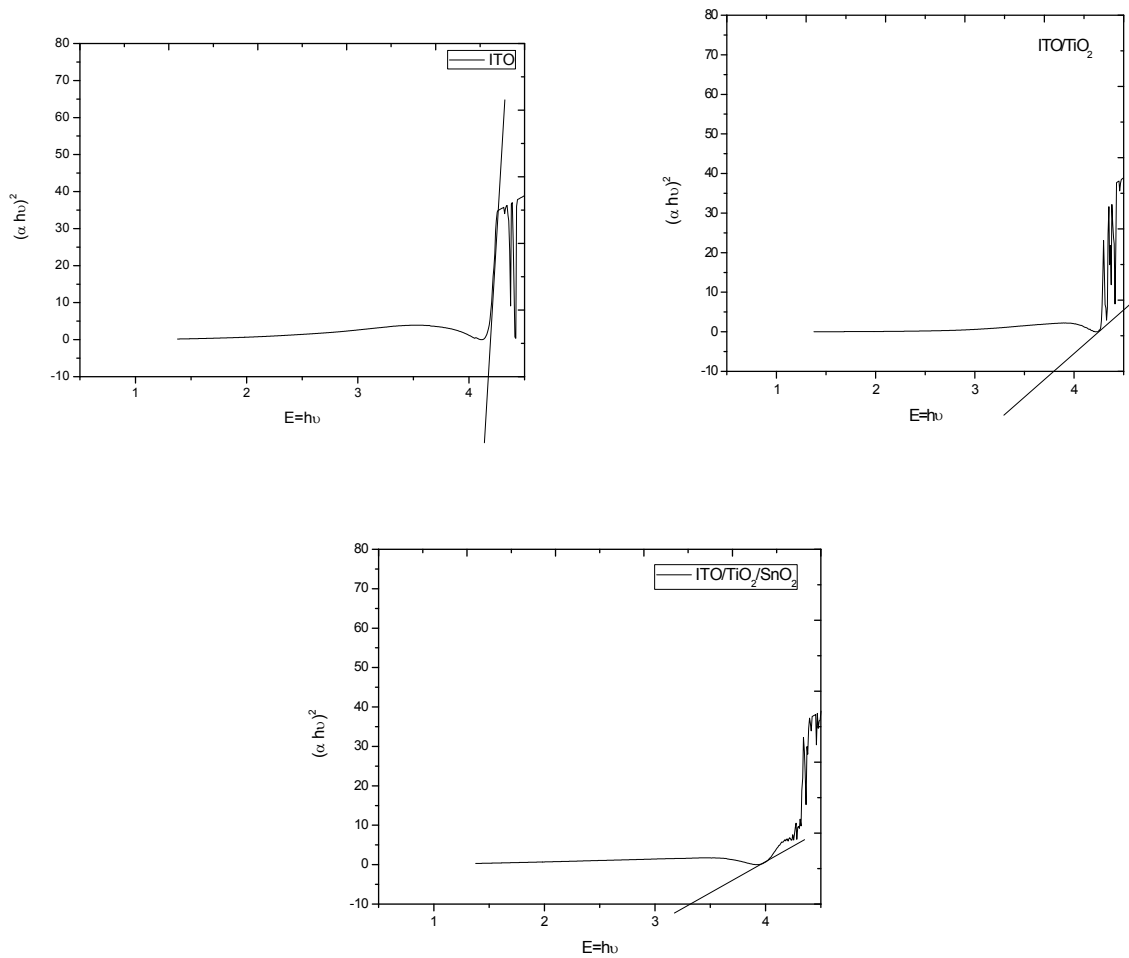


Figure III 38: Détermination du gap d'énergie par l'extrapolation à partir de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour une couche mince de (ITO/TiO₂) et (ITO/TiO₂/SnO₂).

Tableau III 12 : le gap optique des couches mince (ITO/TiO₂) et (ITO/TiO₂/SnO₂).

Les couches mince	ITO	ITO/TiO ₂	ITO/TiO ₂ /SnO ₂
Gap optique (eV)	4.2	3.79	3.87

Spectroscopie FT-IR

nous avons fait l'analyse IR sur couches minces (ITO), (ITO/TiO₂), (ITO/SnO₂) synthétisé et obtenu un spectres entièrement différent.

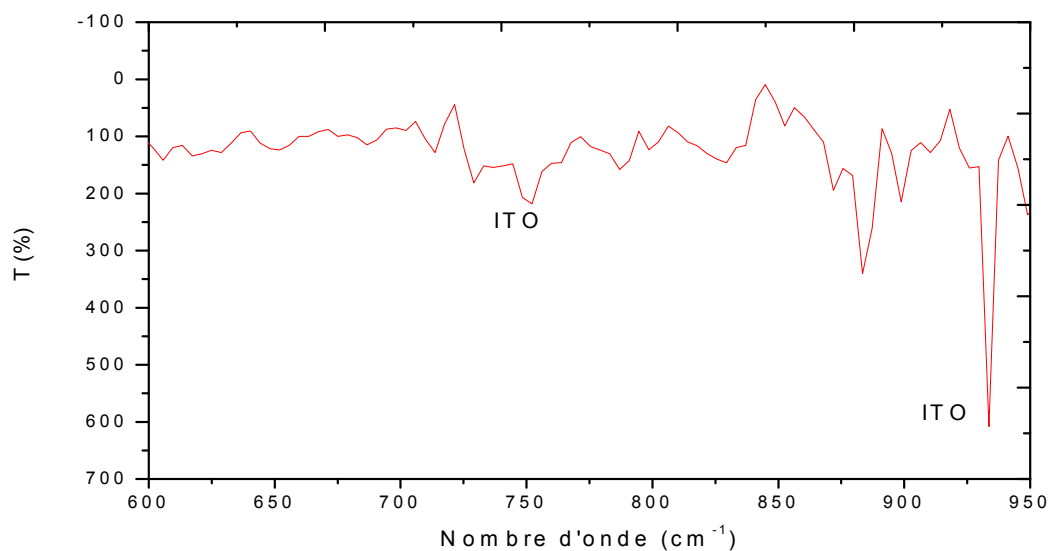


Figure III 39: spectre les ITO bandes principales à (900 -1100) cm⁻¹.

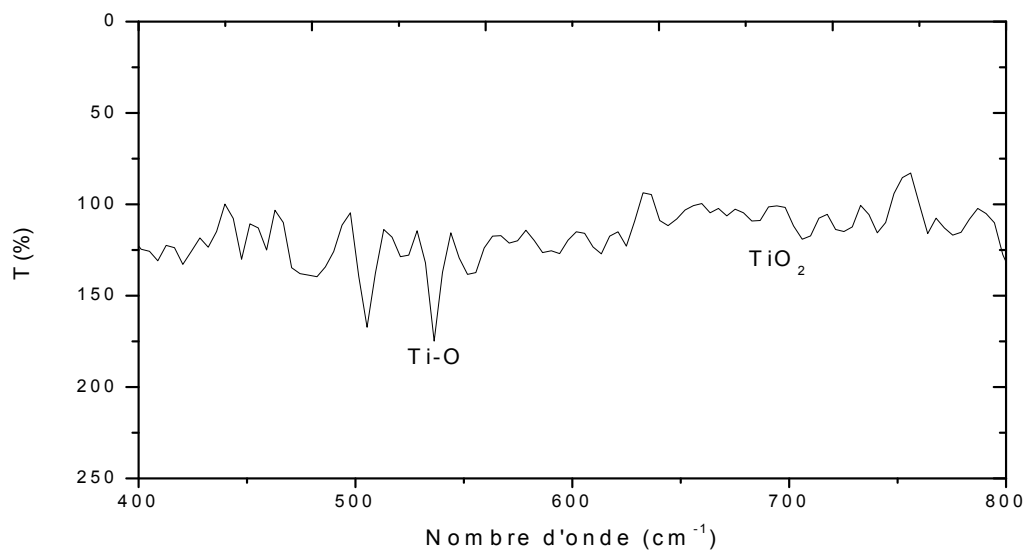


Figure III 40: spectre les (ITO/TiO₂) bandes principales à (700-900) cm⁻¹.

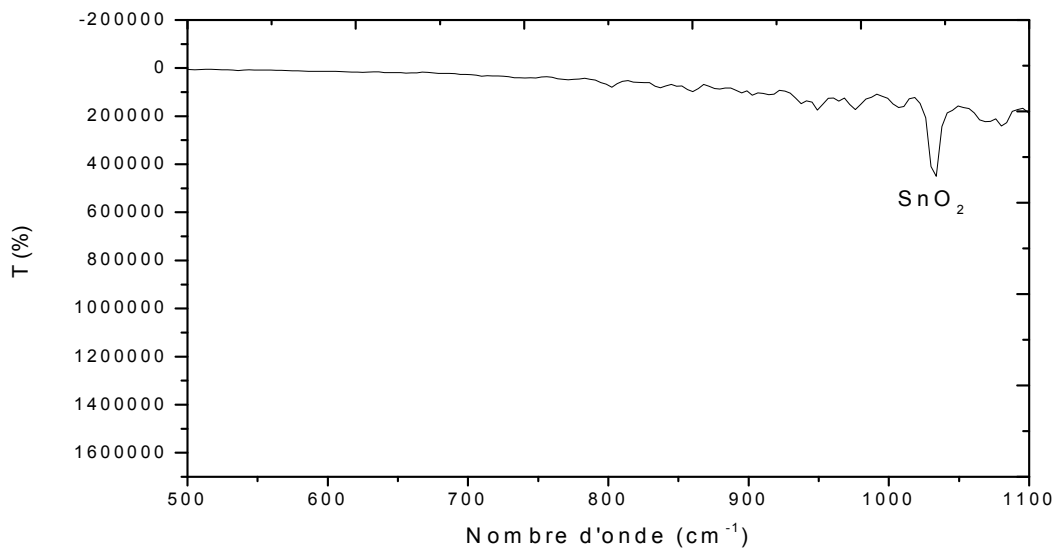


Figure III 41: spectre (ITO/SnO₂) les bandes principales à (700-900) cm⁻¹.

III.5.3.2. Propriétés structurales

Diffraction des rayons X

La caractérisation structurale peut être effectuée par plusieurs méthodes. La Diffraction des rayons X est l'une de ces méthodes fournit des renseignements sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, symétrie, structures cristallines...etc.

Résultat obtenus par l'analyse avec le RX du verre conducteur ITO et celle d'électrode modifiée (ITO/TiO₂) (ITO/SnO₂) superposées pour déterminer la nature de couche formée sur le verre conducteur ITO (Figure III 42) on observe la présence des pics à caractérisant la couche d'oxyde de titane et oxyde d'étain correspondant respectivement au plans.

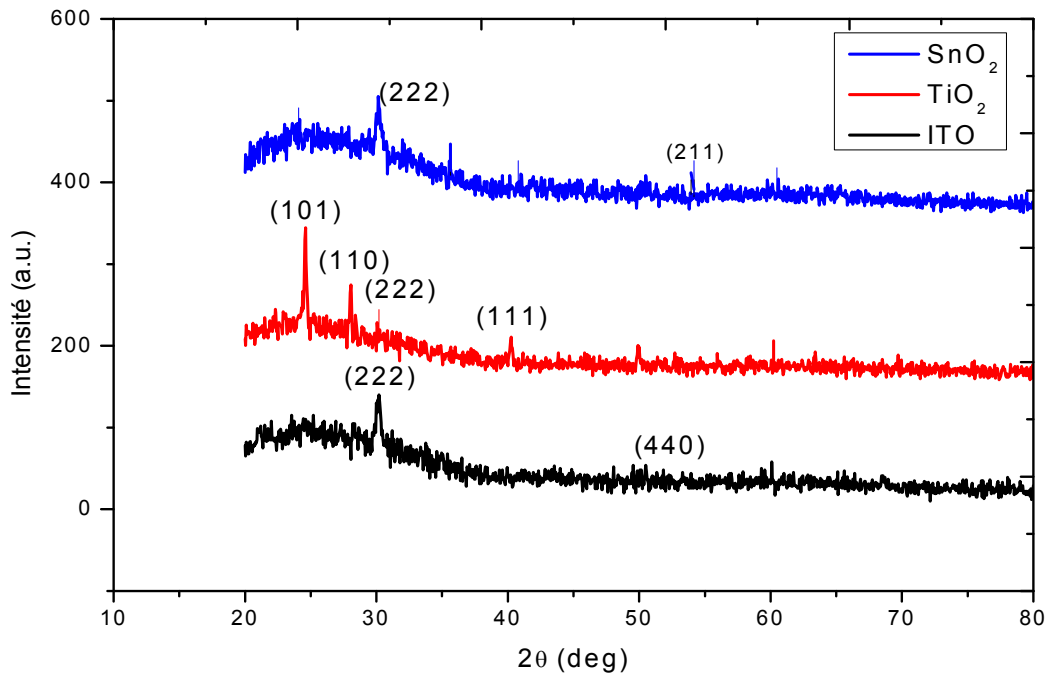


Figure III 42: Spectres de diffraction des rayons X des couches minces (ITO, TiO₂, SnO₂).

La caractérisation des couches minces électrode modifiée (ITO/TiO₂ /SnO₂) après recuit par diffraction des rayons X-

permet d'obtenir les spectres présentés sur les figures suivante :

- ❖ Les spectres de DRX (ITO) imontrent que la structure est polycristalline et l'orientation se fait suivant le plan (222),(440)
- ❖ Les spectres de DRX (ITO/TiO₂) la présence de pic $2\theta = 24.50^\circ$, $2\theta = 40.43^\circ$
 $2\theta = 28.21$ correspondant respectivement au plans (101),(111),(110).
- ❖ Les spectres de DRX (ITO/SnO₂) la présence de pic $2\theta = 53.47$ correspondant respectivement au plans (211).

L'image de figure III 43 montre les plaque de verre a) ITO, b) ITO/TiO₂ c) ITO/TiO₂/SnO₂ respectivement.

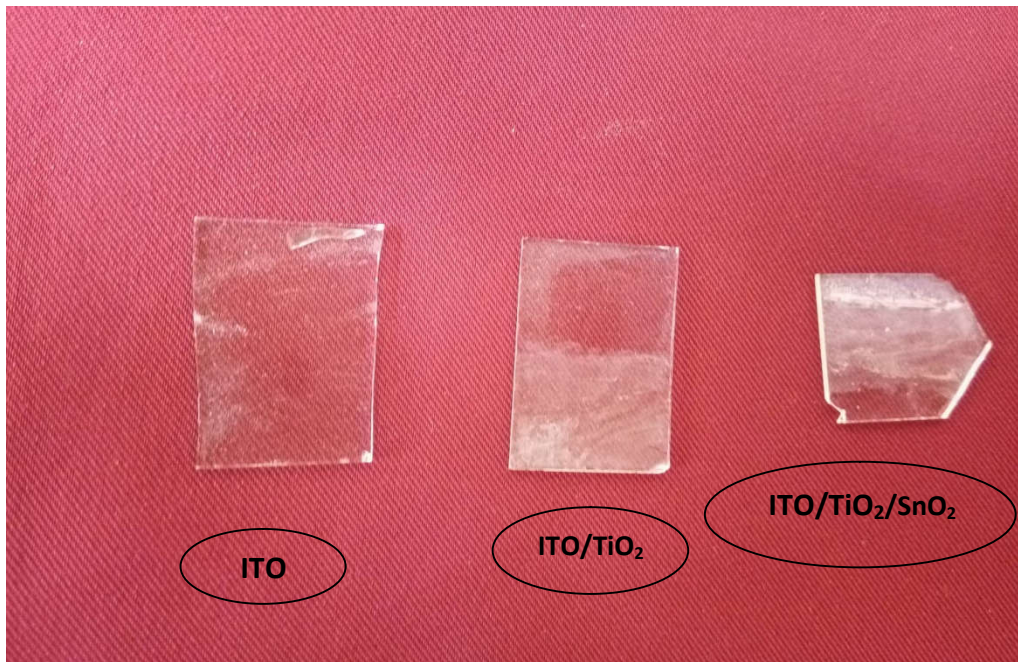


Figure III 43: montre les plaque de verre a) ITO, b) ITO/TiO₂ c) ITO/TiO₂/SnO₂ respectivement.

III.6. Test d'application

a) Electrode modifiée (ITO/TiO₂/SnO₂) / ferrocene

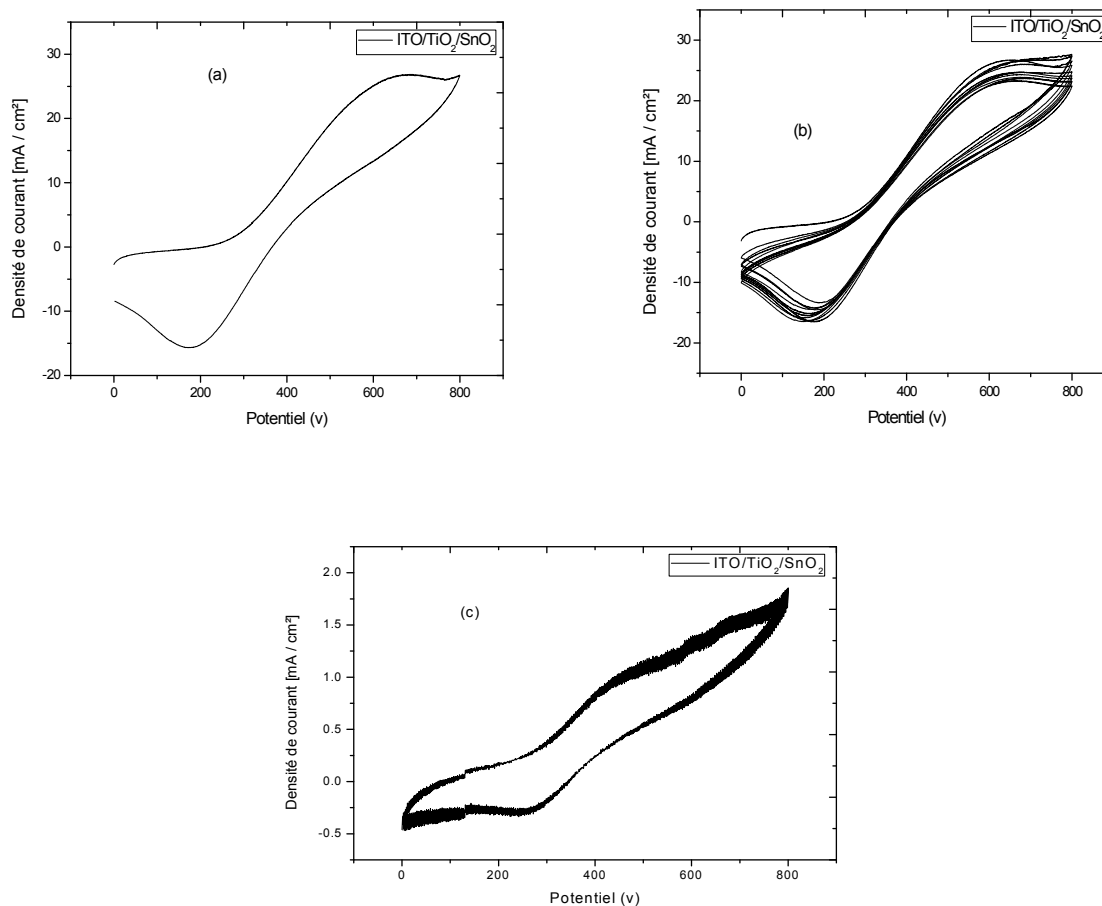


Figure III 44: voltampérométrie cyclique d'électrode modifiée (ITO/TiO₂/SnO₂) 0mv et 800mv ,30mv/s, dans un solution (ferrocene), (a) cycle, (b) 10 cycle, (c) 1 cycle.

Tableau III 13: Valeurs des courants dépôt en présence et absence dirévié férocénique.

Electrode modifiée	En présence dirévié férocénique		En absence dirévié férocénique	
	Courant (mA / cm ²)			
	Anodique	Cathodique	Anodique	Cathodique
ITO/TiO ₂ /SnO ₂	25.12 (1cycle)	-15.99 (1cycle)	1.36	-0.28
	26.3 (10 cycles)	-16.81 (10 cycles)		

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation d'une électrode modifiée à base de semi-conducteur ITO par deux couches : la première couche d'oxyde de titane et la deuxième couche d'oxyde d'étain, par voie électrochimique.

Des couches minces d'oxyde de titane TiO_2 et d'oxyde d'étain SnO_2 ont été déposées par voltamétrie cyclique et chronoampérométrie en variant les conditions opératoires. Nous avons caractérisé ces couches minces dopées et non dopées par des méthodes variées :

- ❖ Caractérisation électrochimique
- ❖ la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale.
- ❖ la spectroscopie UV-Visible et le spectromètre IR pour l'étude des propriétés optiques.

La caractérisation électrochimique, ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées (DRX, UV-Visible et IR) de cette électrode confirment la présence de cette couche épaisse d'oxyde qui a changé la morphologie de l'électrode conductrice.

On parle de morphologie puisque il y a un changement dans toutes les propriétés électriques ou électro-analytiques de l'électrode.

La réalisation d'un test d'application avec le dirévié férocénique a donné une bonne réponse électrochimique ce qui nous a permis de considérer notre électrode comme un capteur électrochimique dans le milieu environnemental pour la dégradation des polluants organiques.

Références bibliographique

Bibliographie

- [1] H. Dehdouh, Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. effet de la concentration, constantine : université mentouri,2009.
- [2] R.F. Lane et A.T. Hubbard, J. Phys. Chem, 77 (1973) 1401.
- [3] H. Benamrani, Application à l'électronique moléculaire de couches minces des matériaux organiques, SETIF: Université FERHAT ABBAS ,2012.
- [4] K. Daoudi,élaboration et caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope a l'étain obtenus par voie sol-gel Potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux, France :l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD -LYON 1, 2003.
- [5] A. Atyaoui, Élaboration De TiO_2 sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire : Caractérisation Electrochimique et Performance Photocatalytique, Paris: Université Pierre Et Marie Curie,2013.
- [6] K. Tomkouani, Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux, Togo : L'Université de LOME,2011.
- [7] S. Yahiaoui, L'effet de la molarité des différentes sources d'étain sur les propriétés des couches minces d'oxyde d'étain SnO_2 élaborées par Spray Ultrasonique ,Biskra: Université Mohamed Khider, 2014.
- [8] T. Brouri, Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO , Paris: Université Paris-Est, 2011.
- [9] J. Garnier, Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray CVD assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques, paris: école doctorale N° 432 : Sciences des métiers de l'ingénieur, 2009.
- [10] E. Ngaboyamahina, Synthèse et caractérisation électrochimiques de structures TiO_2 nanotubulaire/polymères conducteurs, Paris Centre :Université Pierre et Marie Curie, 2015.
- [11] K. Daoudi, Élaboration et Caractérisation de films minces d'oxyde d'indium dope a l'étain obtenus par voie sol-gel potentialité pour la réalisation d'électrodes sur silicium poreux, lyon :l'Université Claude Bernard – lyon 1, 2003.
- [12] R. ACHOUR, Elaboration des verres conducteurs par déposition de ZnO sur des verres ordinaires, Université D'ELOUED, 2013.
- [13] G. Legeay, Couches minces amorphes d'ITO : caractérisation, structure, évolution et fonctionnalisation sous rayonnements UV, Français: Université Rennes 1, 2011.
- [14] D. Vaufrey, Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semi-conducteurs organiques, LYON : ECOLE CENTRALE de lyon, 2003.

Bibliographie

- [15] D. Choi , S.Hong , and Y. Son ,Characteristics of Indium Tin Oxide (ITO) Nanoparticles Recovered by Lift-off Method from TFT-LCD Panel Scraps, ISSN 1996-1944,2014, www.mdpi.com/journal/materials.
- [16] R.L. David, Handbook of Chemistry and Physics 85ème edition. 2005: CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [17] S. Wolf, A. Descoedres, Zachary C. Holman et Christophe Ballif : High-efficiency silicon hetero junction solar cells : A review. *green*, 2(1), Janvier 2012. ISSN 1869-876X, 1869-8778.
- [18] F. Hadjersi, Investigation des propriétés structurales, optiques et électriques des films ITO élaborés par pulvérisation cathodique RF; Effet du recuit, Sétif :Université Ferhat Abbas, 2011.
- [19] B. Malika, H. Virginie, P. Anne, Etude et Caractérisation de couches minces transparentes pour les électrodes de cellules solaires, France: Université lille, 2009.
- [20] R. Lachaume, Contribution à la caractérisation électrique et à la simulation numérique des cellules photovoltaïques silicium à hétérojonction, France: L'Université Grenoble, 2014. [21] L. Gupta, A. Mansingh and P. K. Srivastava, *Thin Solid Films*, 1989.
- [22] L. ARMAND, Effet des nanoparticules de dioxyde de titane sur l es métalloprotéases influence des paramètres physicochimiques, Français: Agro Paris Tech, 2013.
- [23] M. Sana, Etude des nanoparticules de dioxyde de titane élaborées par voies chimiques, Constantine: université Frères Mentouri, 2014.
- [24] A. V. Vorontsov, A. A. Altyinnikov, E. N. Savinov, E. N. Kurkin, Correlation of TiO₂ photocatalytic activity and diffuse reflectance spectra, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 144 (2001)193.
- [25] J.M. Frigerio, oxydes et composées métalliques, Laboratoire d'Optique des Solides UMR CNRS 7601, Paris: Université Pierre et Marie Curie, Ecole de printemps, 2004.
- [26] A. Manuel jimenez romero, Nanoparticules à base d'oxyde de titane pour la photocatalyse, Paris: L'Université Paris-Sud,2013.
- [27] K. Elghnji, Préparation et caractérisation des nanomatériaux à base de dioxyde de Titane modifié par des éléments non métalliques (N,F et P) et métallique (Fe) pour la dépollution par photocatalyse UV-Visible et Solaire, Tunisie: Université de Sfax, 2012.
- [28] IARC, "Exposure data from multi-application, multi-industry maintenance of surfaces and joints sealed with asbestos-containing gaskets and packing.," *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, vol. 93, no. 4, pp. 193-276, Apr. 2010.
- [29] P. Simon, Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser - etude des propriétés optiques et de la structure électronique, Paris: Université Paris Sud Xi, 2011.
- [30] X. Feng, J. Zhai, and L. Jiang, "The fabrication and switchable superhydrophobicity of TiO₂ nanorod films," *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, vol. 44, no. 32, pp. 5115-8, Aug. 2005.
- [31] T. Watanabe, "Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass," *Thin Solid Films*, vol. 351, no. 1-2, pp. 260-263, Aug. 1999.
- [32] A. Fujishima , K. Honda . « Electrochemical Photolysis Of Water At A Semiconductor Electrode », *Nature*, Vol. 238,p 37-38, 1972.

Bibliographie

- [33] A. Mouhoub walid, Amélioration des propriétés thermiques, mécaniques et physiques d'un composite à base de polypropylène chargé par du dioxyde de titane : rôle du traitement thermique et de l'épaisseur, Sétif : Université Ferhat Abbas, 2014.
- [34] H. Zhang, J.F. Banfield, Special phase transformation and crystal growth pathways observed in nanoparticles, *Geochemical Transactions* 4(2003) 20.
- [35] H. Dehdouh, Propriétés physico-chimiques des couches minces de l'oxyde de titane. Effet de la concentration, Constantine : Université des Frères Mentouri, 2009.
- [36] Mathieu Grandcolas, Etude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques, France : Université Strasbourg, 2009.
- [37] D. Jiang, Studies of photocatalytic processes at nanoporous TiO₂ film electrodes by photoelectrochemical techniques and development of a novel methodology for rapid determination of chemical oxygen demand, Université Griffith, 2004.
- [38] K. Rajeshwar, photoelectrochemistry and the environment, *Applied Electrochemistry*, 25 (1995) 1067.
- [39] H. Faouzi, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche, K. Boukheddaden, Propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de TiO₂ dopé Cu obtenues par voie Sol-gel, *Afrique Science*, 10(1) (2014) 10.
- [40] S. D. Mo and W. Y. Ching, "Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide. Rutile, anatase, and brookite -," *Physical Review B*, vol. 51, pp. 13023 - 13032, 1995.
- [41] G. L. Chiarello, D. Paola, and E. Selli, "from: 6th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications Effect of titanium dioxide crystalline structure on the photocatalytic production of hydrogen," *Society*, no. Iii, 2011.
- [42] N. Serpone, D. Dondi, and A. Albini, "Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and skincare products," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 360, no. 3, pp. 794-802, Feb. 2007.
- [43] R. Azouani, Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, Université Paris, (2009).
- [44] H. Faouzi, A. Bouabellou, Y. Bouachiba, F. Kermiche, A. Taabouche, K. Boukheddaden, Propriétés structurales, optiques et électriques des couches minces de TiO₂ dopé Cu obtenues par voie Sol-gel, *Afrique Science*, 10(1) (2014) 10.
- [45] B. Thangarajou, *Thin solid films* 402 (2002) 71-78.
- [46] E. Elongovan, Singh, M.P., Ramamurthi.K/ *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 5(2003) 45-54
- [47] G. Lu, L. Ernesto Ocola, Gas Sensors Based on Tin Oxide Nanoparticles Synthesized from a Mini-Arc Plasma Source, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2006, Article ID 60828, Hindawi Publishing Corporation, 2006. <https://www.researchgate.net/publication/234806298>
- [48] B. han, Y. liu, X. meng, I. nan, W. zheng, one-step electrodeposition of SnO₂-ag hybrid film and its photocatalytic property, Vol. 10, No. 1, January - March 2015, p. 243 – 251, Hebei North University.

Bibliographie

- [49] N.N. Greenwood and Earnshaw A., Chemistry of the Elements, 2nd Edition, Butterworth Heinemann, Oxford, UK, 1997.
- [50] Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux, <http://www.sfc.fr/donnees/metaux/sn/textsn.htm>, [consulté le 02 avril 2002].
- [51] A. Gaddari, Nouvelle méthode d'élaboration par voie sol-gel des couches minces de dioxyde d'étain : Applications à la détection à température ambiante d'ozone et d'ammoniac, France : l'Université de Franche-Comté, 2013.
- [52] F. YNINEB, Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO), Constantine : Université des Frères Mentouri, 2010.
- [53] Y. Mouchaal, élaboration et étude de Nouvelles électrodes transparentes substitués de l'ITO dans les dispositifs optoélectroniques, Oran: Université Ahmed Ben Bella, 2016.
- [54] S. Gattal, Synthèse et étude des propriétés physiques des couches minces de SnO₂, Tébessa: Université Labri Tébessa, 2016.
- [55] K.C. Mishra, K.H. Johnson, P.C. Schmidt, Electronic-structure of antimony-doped tin oxide, Physical Review B 51(20) (1995) 13972-13976.
- [56] A. Ben Haoua, Caractérisation des couches minces de SnO₂ élaboré par spray ultrasonique utilisées dans les cellules solaires, Ouargla : Université Kasdi Merbah, 2016.
- [57] B. Salima, Etude des propriétés électroniques et photoniques des couches minces à base d'oxydes nanostructurés, Skikda: Université du 20 Août 1955, 2014.
- [58] T. goudjil. l'étude de l'oxyde de titane en couche mince en hétérojonction avec le silicium application photovoltaïque, université mouloud memmeri de tizi ousou. 2013.
- [59] A. El-Sheikh, "Deposition of anatase on the surface of activated carbon," Surface and Coatings Technology, vol. 187, no. 2-3, pp. 284-292, Oct. 2004.
- [60] H. Dehdouh, Propriétés Physico-Chimiques Des Couches Minces De L'oxyde De Titane. Effet De La Concentration, Constantine : Université Mentouri, 2009.
- [61] L.-C. Jiang and W.-D. Zhang, "Electrodeposition of TiO₂ Nanoparticles on Multiwalled Carbon Nanotube Arrays for Hydrogen Peroxide Sensing," Electroanalysis, vol. 21, no. 8, pp. 988-993, 2009.
- [62] B. Badreddine, Dépôt par électrodéposition et caractérisation de matériaux destinés à la fabrication de cellules photovoltaïques à base de couches minces, SETIF: Université FERHAT ABBAS.
- [63] L. Kavan, J. Koryta, J. Dvorák, principles of electrochemistry, 2^{ème} édition, Edit. J. Wiley and Sons, 1993.
- [64] B. Tremillon, Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Edit. Masson, Tome 2, 1993.
- [65] D. Sabrine, " in Electrodeposition et caractérisation de couches , Université : Ferhat Abbas-Setif1, 2014.
- [66] T. Gungor, H. Tolunay., J. Non-Cryst. Solids. 282, 197-202, (2001).

Bibliographie

[67] T. Adel, Contribution à l'étude structurale et microstructurale de films ZnO obtenus par ablation laser, université Mentouri de Constantine, 2010.

[68] <http://mathias.borella.fr/2-1-La-spectroscopie-infrarouge.html?lang=fr>, 20/05/2018.