

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE : Science  
DEPARTEMENT Chimie  
N° :....



DOMAINE : Sciences de la matière  
FILIERE : CHIMIE  
OPTION : MATERIAUX POUR  
L'ELECTROCHIMIE

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par : BOURAS IMENE

Intitulé

**Étude Photo électrochimique des Propretés  
semi-conductrice de PbO**

Soutenu le 13 / 6 /2017 devant le jury composé de :

|                         |                   |            |
|-------------------------|-------------------|------------|
| <b>Pr: A.Merrouche</b>  | Université M'sila | Président  |
| <b>Dr: A. Dakhouche</b> | Université M'sila | Rapporteur |
| <b>Pr: A.Telli</b>      | Université M'sila | Examineur  |

Année universitaire : 2016/2017

# *Remerciements*

*Ce travail de a été effectué au laboratoire des matériaux inorganiques -  
Département de chimie- Faculté des sciences.*

*En premier lieu, je remercie mon Dieu qui m'a donnée la vie, la  
puissance, le courage et la force pour accomplir ce travail et atteindre mon but.*

*J' adresse mes plus sincères remerciements à mon directeur de  
mémoire, **Dr: A. Dakhouche**, pour m'avoir encadré et suivi mon travail au jour le  
jour; **Je** le remercie infiniment pour sa grande disponibilité, sa patience, son aide,  
son soutien et pour la confiance qu'il m'a accordé. Il m'a aussi toujours su  
encourager et me motiver dans les moments un peu plus difficiles; Merci pour nos  
nombreuses discussions scientifiques, pour le temps précieux qu'il a accordé à  
mon travail et pour ses qualités humaines et scientifiques.*

*Je tiens à remercier sincèrement monsieur: **Pr. L. TELLI** et **Pr. A.  
Merrouche** pour leur participation au jury. J'ai été très heureuse de leur  
présence.*

*Je remercie également **Melle BAKOUR ZOLIKHA** et **Mr. Belwadeh  
Zohir**, **Mr DILMI Toufik** pour leur aides, leur conseils, leurs connaissances  
scientifiques et leurs encouragements, merci beaucoup.*

*Je remercie aussi les responsables de laboratoire : **Mr Khaldon .A,**  
**Mlle S.RADIA**, **Mlle F. TAIBECH** et **Mme KAHOUL SABRINA** pour leur patience  
et leurs aides pour nous faciliter le travail.*

*Un grand merci et toute ma gratitude envers mes l'enseignants qui  
sont sacrifiés pour allumer notre chemin scientifique.*

*Enfin, je remercie tous mes amis et mes collègues avec qui j'ai passé  
des moments très agréables.*

***Merci à tous pour tous***

# *Dédicace*

*Je dédie cette réussite au deux être très importants dans ma vie, deux disparus pour que je brille dans le ciel de science. Deux personnes qui se sont sacrifiés, et qui se sont fatigués et qui ont veilli sans conditions pour donner une vie d'étude très stable et heureuse :*

*Mon père : **sadek***

*Ma mère : **Saliha***

*Merci beaucoup pour tout.*

*A mon support dans ce monde mes frères :*

*Mohamed Amine, Aymene Salim.*

*A ma chère sœur :*

*Wafa.*

*Je souhaite de mon Dieu qu'il les protège et leur donne une bonne santé.*

# 1 Table des matières

|  |    |
|--|----|
| <i>Introduction</i> .....  | 3  |
| <b>I. Generalités sur le plomb et ses composés</b> .....                     | 6  |
| <b>I.1. Le plomb et ses oxydes</b> .....                                     | 6  |
| <b>I-2 Propriétés physiques</b> .....  | 6  |
| <b>I-3. Le monoxyde de plomb (PbO)</b> .....                                 | 11 |
| <b>I-3.1 Gap du PbO</b> .....  | 11 |
| <b>I-3.2. Propriétés optiques</b> .....                                      | 11 |
| <i>I.THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME ELECTRODIQUE Pb/H2O/H2SO4</i> .....          | 12 |
| <i>I.4. 1. Matériaux semi-conducteurs</i> .....                              | 13 |
| <i>I.4.1.1. Rappels sur les matériaux semi-conducteurs</i> .....             | 13 |
| <b>I.2. Définition d'un semi-conducteur</b> .....                            | 13 |
| <b>I.3. Bandes d'énergie</b> .....   | 14 |
| <b>I.5. Les différents types de semi-conducteurs</b> .....                   | 16 |
| <b>I.4.4. Dopage de semi-conducteur</b> .....                                | 18 |
| <b>I.4.4.1. Dopage de type n</b> .....                                       | 18 |
| <b>I.4.4.2. Dopage de type p</b> .....                                       | 18 |
| <b>I.4.5. Structure des semi-conducteurs</b> .....                           | 19 |
| <b>I.5. Photoélectrochimie, Interface semi-conducteur/electrolyte</b> .....  | 19 |
| <b>I.5.1. Définition</b> .....   | 19 |
| <b>I.5.2. Interfaces semi-conducteur/electrolyte</b> .....                   | 20 |
| <b>I.5.3. Electrodes</b> .....   | 22 |
| <b>I.5.4. Courant d'oxydation et courant de réduction</b> .....              | 22 |
| <b>I.5.5. Electrolytes</b> .....   | 23 |
| <b>I.5.6. Modélisation d'une interface semi-conducteur/électrolyte</b> ..... | 24 |
| <b>II.1.Préparation des alliages</b> .....                                   | 29 |
| <b>I.1.1.Pb-Sn</b> .....   | 29 |
| <b>I.2. Mode de préparation des électrodes</b> .....                         | 30 |
| <b>II.2.1. Préparation mécanique (polissage)</b> .....                       | 30 |
| <b>II.2.2. Produits chimiques utilisés</b> .....                             | 30 |
| <b>II.3. Cellule électrochimique</b> .....                                   | 30 |
| <b>II.4.1. Les électrodes utilisées</b> .....                                | 31 |
| <b>I.4.2 Principe et appareillages</b> .....                                 | 32 |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>II II.1. Les techniques électrochimiques de caractérisation.....</b>   | <b>33</b> |
| <b>II.1.1 Voltampérométrie cyclique (VC) .....</b>  | <b>33</b> |
| <b>II.3.Spectroscopie d'impédance électrochimie .....</b>   | <b>35</b> |
| <b>III-1. Voltamétrie cyclique.....</b>   | <b>37</b> |
| <b>III-1.1. Influence du cyclage sur la couche de passivation.....</b>  | <b>37</b> |
| <b>III-1-2. Influence du taux de dopage en étain.....</b>   | <b>39</b> |
| <b>III. 2. Mesure impédancemétrique.....</b>  | <b>41</b> |
| <b>III. 2.1. Influence du cyclage.....</b>  | <b>41</b> |
| <b>III. 2.2. Influence de l'étain sur la conductivité de la couche de corrosion.....</b>  | <b>43</b> |
| <b>III.3. Courbes de Mott-Schotky.....</b>  | <b>46</b> |
| <b>III. 4. Voltamétrie à courant alternatif.....</b>  | <b>47</b> |
| <b>III. 4.1. Influence de l'étain dans l'alliage sur l'évolution de la résistance de la couche d'oxyde en régime de charge et de décharge à l'obscurité.....</b>      | <b>47</b> |
| <b>III. 4.2. Influence de l'étain dans l'alliage sur l'évolution de la résistance de la couche d'oxyde en régime de charge et de décharge en lumière visible.....</b> | <b>48</b> |
| <b>III. 4.3. Influence de la lumière sur la résistance de la couche de corrosion en régime de décharge.....</b>   | <b>49</b> |
| <b>III. 4.4. Influence de la lumière sur la résistance de la couche de corrosion en régime de charge.....</b>   | <b>49</b> |
| <b><i>Conclusion</i>.....</b>   | <b>50</b> |

## *Introduction*

Ce présent travail a été réalisé au 'laboratoire des matériaux inorganique' de la faculté de sciences de l'université de M'sila.

L'introduction de l'antimoine comme alliage avec le plomb datait depuis l'invention de l'accumulateur au plomb par Planté afin de subvenir à l'amélioration des caractéristiques mécanique des plaques. Malheureusement, il a des effets néfastes. Durant l'oxydation des alliages Pb/Sb, l'antimoine se détache de l'anode et vient se déposer sur la plaque négative. Il diminue par la suite la surtension de dégagement de l'hydrogène ce qui augmente la décomposition de l'eau. L'accumulateur doit être toujours sous maintenance. Afin de libérer cet accumulateur de cette maintenance (ajout d'eau), il a fallu remplacer l'antimoine par le calcium qui s'avère avoir de bonne caractéristiques mécaniques similaires à celles de l'antimoine. Ce remplacement de l'antimoine n'avait pas les résultats souhaités concernant la résistance à la corrosion. Les alliages Pb/Ca souffre de ce qu'on appelle " PCL = premature capacity lost" ou bien la (perte précoce de la capacité) dû à la formation d'une couche barrière de Sulfate et  $\alpha$ -PbO qui augmentent la résistance de la couche entre le collecteur et la masse active. Cette couche évolue durant le service de l'accumulateur isolant une très grande quantité de la masse active et de cette manière la mise hors service de l'accumulateur au plomb. Pour remédier ce phénomène, différents éléments ont été essayés par lesquels l'étain qui a donné de bon résultats comme élément de dépassivation.

C'est dans ce conteste que nous avons essayé de contribuer à comprendre en premier lieu le phénomène lui-même qui a lieu sur des électrodes sans étain et après addition de l'étain au plomb par utilisation de la méthode photoélectrochimique

Pour organiser notre présent mémoire, nous l'avons réparti en trois chapitres :

Le premier chapitre résume quelques notions concernant les accumulateurs au plomb.

Le deuxième englobe quelques techniques électrochimiques et photoélectrochimiques employées dans notre travail.

Nous porterons les résultats expérimentaux avec discussions au troisième chapitre.

Une conclusion générale terminera notre travail.

## I. Generalities sur le plomb et ses composés:

### I.1. Le plomb et ses oxydes:

#### Le plomb :

Le plomb est un métal gris bleuâtre, de numéro atomique 82. Il fait partie du groupe 14 (ou IVa) du tableau périodique des éléments. Sa structure cristalline est cubique centrée ( $a = 4.939 \text{ \AA}$ ). Il a une densité de 11.34, il est ductile, mou, il fond à  $327.46 \text{ }^\circ\text{C}$  et sa température d'ébullition avoisine les  $1726.39 \text{ }^\circ\text{C}$ , le plomb résiste bien à la corrosion atmosphérique, une couche protectrice en oxyde insoluble protège le métal, ses composés sont susceptibles de prendre les valences +2, +3 et +4 [1]

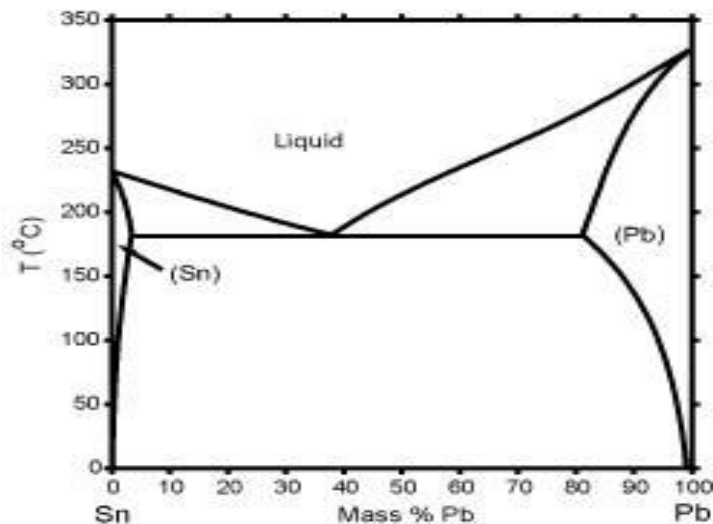
#### I-1.2 Propriétés physiques:

| Propriétés physiques                         |                                 |
|--|---------------------------------|
| Aspect                                       | gris bleuté                     |
| Structure cristalline                        | cubique à face centrées (C.F.C) |
| Masse atomique                               | 207, 2 g / mole                 |
| Nombre atomique                              | 82                              |
| Température de fusion                        | 327, 42 °C                      |
| Température d'ébullition sous (760 mm)       | 1740 + ou - 10 °C               |
| Capacité thermique massique à 20 °C          | 0,125 J/g. K                    |
| Enthalpie de fusion                          | 22,90 J/g                       |
| Coefficient de conductivité thermique à 0 °C | 0,347 W /cm . K                 |
| Masse volumique - à 20°C                     | 11,35 g/cm <sup>3</sup>         |
| Résistivité à 20 °C                          | 20,65 $\mu$ W .cm.              |

Certaines propriétés sont exceptionnelles et peuvent être soit recherchées, soit au contraire subies par l'utilisateur. Ainsi, la basse température de fusion est un avantage lorsque le métal est mis en forme par moulage (grilles d'accumulateurs, caractères d'imprimerie, soudure) ; la densité élevée permet de réaliser des masses et des matériaux insonorisant de faible encombrement, mais elle est le plus souvent ressentie comme un inconvénient dans les batteries ; le coefficient de dilatation, deux fois et demie supérieur à

celui de l'acier, doit être pris en considération lorsque le métal doit être soumis à **II-2 Formation de solution solide:**

Les règles de Hume-Rothery précisent les conditions dans lesquelles la substitution des atomes de plomb par ceux du soluté peut avoir lieu. Il faudra, en particulier, que le diamètre des atomes du soluté ne diffère pas de plus de 14 à 15% de celui des atomes du solvant ; dans le cas contraire, le domaine de solubilité sera très faible. Le durcissement est possible avec tous les éléments pour lesquels le diagramme d'équilibre avec le plomb laisse prévoir une certaine solubilité à l'état solide (figure. 1)..

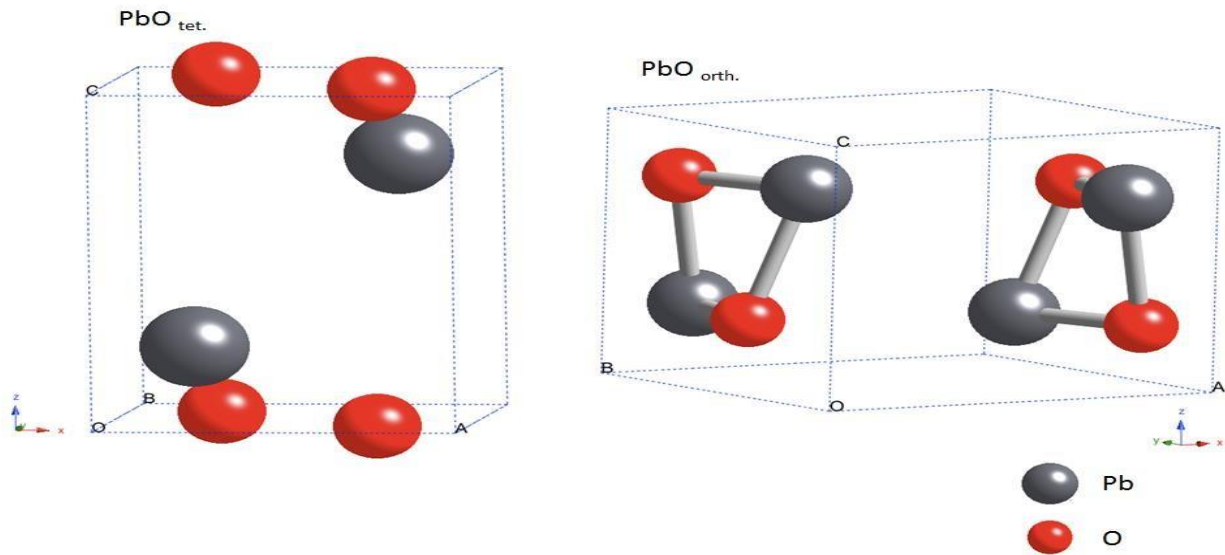


**Figure1:** diagramme de phase PbSn

Le monocouche de l'oxyde de plomb dans une jonction Schottky rectifier appareil photovoltaïque a été illustré récemment par Darbe *et al.*[2]. Des oxydes de plomb existent dans une gamme de stoechiométries et il est bien connu que le conduire à rapport d'oxygène détermine la bande interdite [3]. Il y a deux formes de Pb(II)O, massicot, litharge et qui sont à la fois stable, à la pression ambiante. La Litharge est plus basse température de type les deux formes cristallines du BBV. Est Litharge rouge, avec une structure tétragonale SnO en couches. Elle est produite par chauffage Pb à environ 600°C dans l'air ou O<sub>2</sub> [4][5].

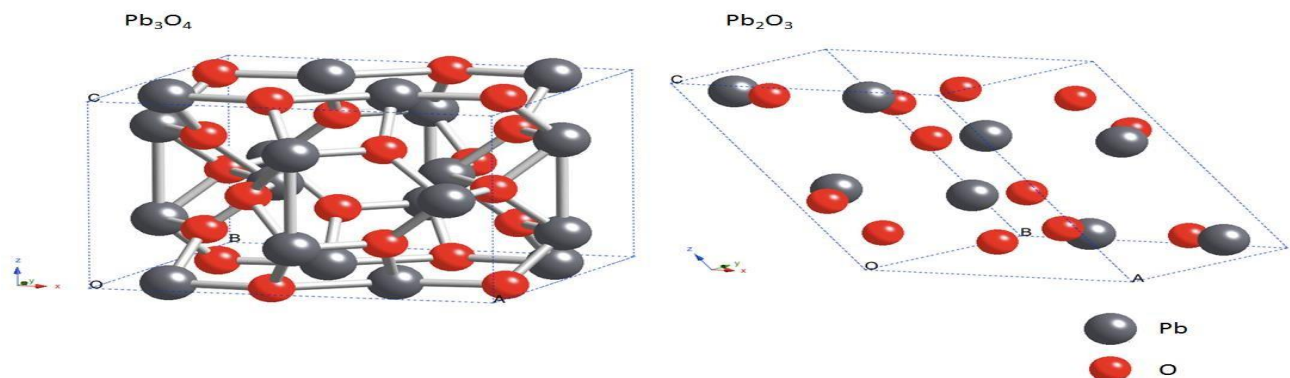
La gamme de compositions homogènes pour tétragonaux DPB n'a pas été déterminée. De façon concordante, et propositions se situent dans une fourchette de 49,9 à 52,4 % - O [6] Massicot est la température la plus haute phase du BBV. Elle est jaune, avec une structure de chaîne orthorhombique et est stable Au-dessus de 488°C [4][5] et jusqu'à la point de fusion à environ 890°C [7]. La phase relative stabilité du BBV litharge (tet) et massicot (PbO<sub>orth</sub>) est très sensible aux impuretés [8] et des divergences existent dans la littérature concernant les températures de transition de phase [9] White *et al.* L'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur la température de transformation de PbO PbO à tet<sub>orth</sub> [10] a déterminé que des pressions plus stabiliser BBV<sub>orth</sub> et qu'à 0,1 MPa de pression hydrostatique, les deux phases sont en équilibre à 543°C. Différents groupes ont étudié la gamme de

stoéchiométrie pour  $BBV_{orth}$  et on pense à se trouver à l'intérieur- 49,95 à 53,1 % O [9] Les cellules de l'unité cristallographique le  $BBV$  phases sont affichées dans la **Fig. 1**.



**Fig. 2 :** les cellules de l'unité de  $PbO$  orthorhombique et tétragonale.

$Pb_3O_4$  est appelé minium ou cordon rouge. C'est un oxyde mixte de leur valence et se comporte chimiquement comme un mélange de  $Pb(II)O$  et  $Pb(IV)O_2$  .[6] Dans  $Pb_3O_4$ , le  $Pb(IV)O_6$  octaèdres former des chaînes partageant des bords opposés, qui sont liés par le  $Pb(II)$  les atomes, pyramidally coordonnée par trois atomes d'oxygène. Il peut être obtenu par chauffage  $BBV$  dans l'air à  $450-500^\circ C$  [11]. Wriedt [9] signale un  $Pb$  tétragonale noir $3O_4$  phase ( $Pb_3O_4-T$ ), stable au-dessus de  $-103^\circ C$ , qui se dissocie en  $Pb_2O_3$   $PbO$  et dans des conditions de pression élevée sans échange d' $O_2$  et de plus une basse température orthorhombique  $Pb_3O_4$  phase ( $Pb_3O_4-R$ ) qui est stable entre  $-268^\circ C$  et  $-103^\circ C$ . Sa cellule est l'unité montrée dans Fig. 5.

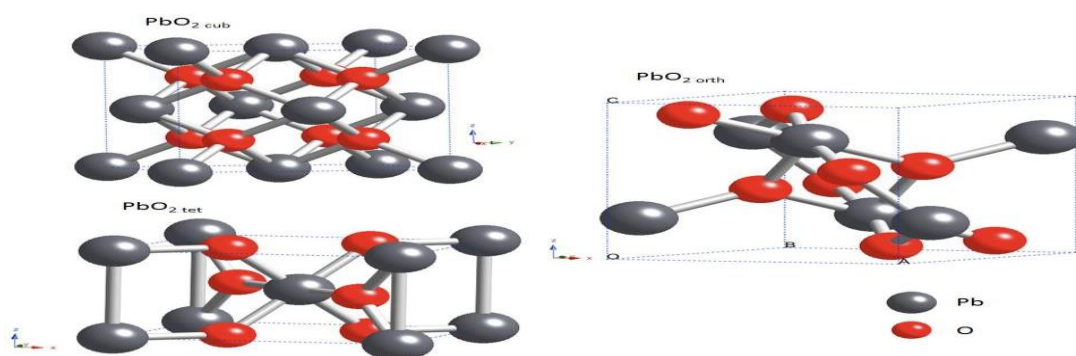


**Fig.3 :** les cellules de l'unité de  $Pb_3O_4$  et  $Pb_2O_3$ .

Un  $Pb_{12}O_{17}$ -phase est décrite dans la littérature qui n'a pas été caractérisé certainement. Il a été rapporté que les deux cubes et orthorhombique, et apparaît également sous le nom de  $\beta-PbO_x$  [12].

Pb<sub>12</sub>O<sub>19</sub> a également été décrite sous plusieurs termes différents, à savoir Pb<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, O<sub>7</sub>, PB 11 pb<sub>9</sub>O<sub>14</sub>, l' $\alpha$ -BBV<sub>x</sub>,  $\beta$ -PbOPbO<sub>1,57x</sub>, et Pb<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. Cette variété de stoechiométries similaire a été attribuée à Pb<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, compte tenu de l'ampleur dans l'homogénéité de la gamme cette phase. Pb<sub>12</sub>O<sub>19</sub> a une structure cristalline monoclinique qui forme des cristaux bruns ou noirs [13]. La phase haute pression  $\alpha$ -PbO PbO 2, ou  $\alpha$ -II, est noir avec une structure orthorhombique colombite, formes et à des pressions supérieures à 3 MPa [11]. Une troisième forme polymorphe du BBV<sub>2</sub> existe à même pressions plus élevées [9].

Les cellules de l'unité de cristal trois différentes phases de PbO 2 sont présentés à la Fig. 3.



**Fig.4 : les cellules de l'Unité de  $m3$ , orthorhombique et BBV tétragonale 2**

Le sesquioxide Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase à haute pression est un noir vitreux système monoclinique. Il peut être produit par la décomposition des PbO<sub>2</sub> ou DPB à environ 600°C, sous une pression d'oxygène de 1,4 kbar. Dans cette structure, le Pb(II) les atomes sont situés entre les couches de distorted Pb(IV)O<sub>6</sub> octaèdres [11].

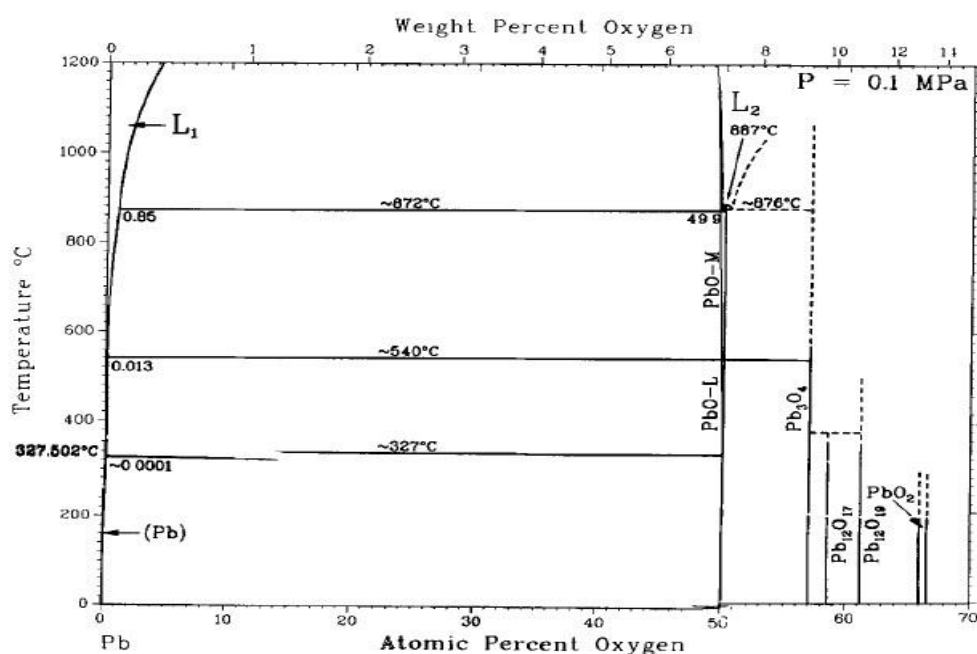
En plus des phases stables décrit d'oxyde de plomb, un certain nombre de phases métastables existent qui sont décrits dans la littérature [9].

Les phases stables sont énumérées dans le **Tableau 1**.

| Colour             | Name   | stoichiometry                    | crystal structure            | band gap | Oxide           |
|--------------------|--|----------------------------------|------------------------------|----------|-----------------|
| yellow             | massicot, $\beta$ -PbO                                   | PbO                              | orthorhombic                 | 2.8 eV   | Pb(II)          |
| Red                | litharge, $\alpha$ -PbO                                  | PbO                              | tetragonal                   | 1.9 eV   | Pb(II)          |
| bright red         | minium; red lead   | Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>   | tetragonal                   | 2.1 eV   | Pb(II) & Pb(IV) |
|                    | Pb <sub>12</sub> O <sub>17</sub>                         | Pb <sub>12</sub> O <sub>17</sub> |                              |          |                 |
| dark brown / black | Pb <sub>12</sub> O <sub>19</sub>                         | Pb <sub>12</sub> O <sub>19</sub> | monoclinic                   | 1.28 eV  |                 |
| vitreous black     | Pb sesquioxide, Pb metaplumbate                          | Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | monoclinic                   | 1.4 eV   |                 |
| brown              | $\beta$ plattnerite, PbO <sub>2</sub> - I, plumbic oxide | PbO <sub>2</sub>                 | tetragonal, rutile structure | 1.5 eV   | Pb(IV)          |
|                    | $\alpha$ , scrutinyite, PbO <sub>2</sub> - II            | PbO <sub>2</sub>                 | orthorhombic, columbite      | 1.4 eV   | Pb(IV)          |
|                    | PbO <sub>2</sub> - III                                   | PbO <sub>2</sub>                 | cubic                        |          |                 |

**Tableau 1 : phases stables connues d'oxyde de plomb.**

Le diagramme de phase binaire de l'oxygène et le plomb est montré dans Fig. 4,



*Fig. 5 : oxygène-plomb diagramme de phases (avec permission) [6].*

La toxicité est toujours une préoccupation lors de la manipulation du plomb, et est un paramètre complexe à quantifier qui a besoin de plus d'enquête [17]. Cependant, le plomb est moins toxique que le Cd, qui est actuellement utilisé dans la production de cellules solaires [18]. Le recyclage peut être accompli par la dissolution de PbO dans l'acétate d'éthyle et la formation d'acétate de plomb solide [17].

### **I-3 Le monoxyde de plomb (PbO):**

Actuellement, un grand nombre d'applications utilisent le monoxyde de plomb comme matériau de cathode dans les générateurs électrochimiques (à électrolytes aqueux ou solides). Le monoxyde de plomb ou PbO existe sous plusieurs variétés naturelles  $\alpha$  et  $\beta$ .

Il est une poudre cristalline obtenue par chauffage du plomb en présence d'air. Il est dimorphe, car il subit à 488.5°C une transformation polymorphique qui le fait passer d'une structure quadratique à une structure orthorhombique.

Il existe sous deux formes allotropiques. Conformément à la nomenclature internationale, on appelle orthorhombique de couleur jaune températures supérieures PbO  $\rightarrow$   $\alpha$  PbO est très lente et la variété domaine de température.

#### **I-3.1 Gap du PbO :**

Le gap de monoxyde de Plomb en couches varie entre 1.5 et 2.8 eV, ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde plomb est de type direct.

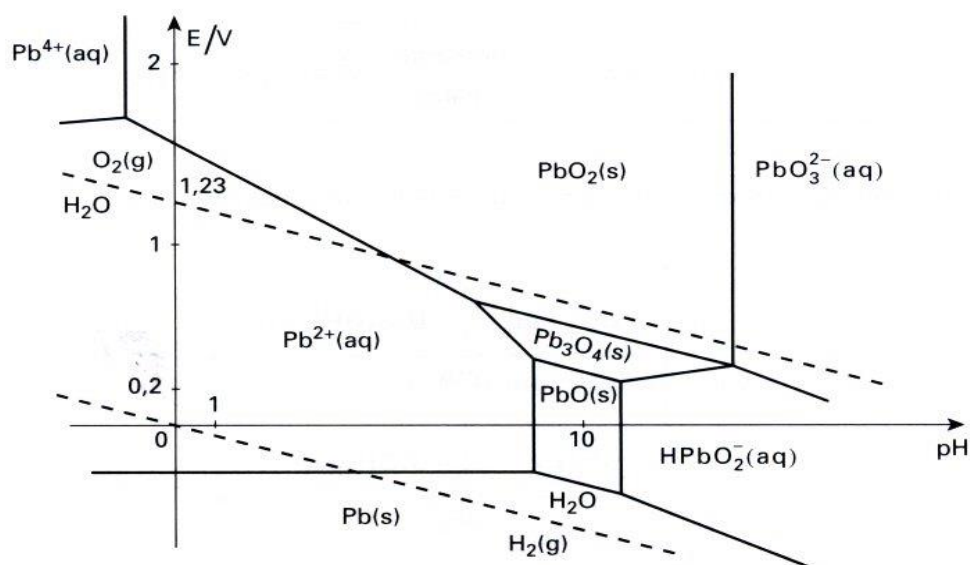
#### **I-3.2 Propriétés optiques :**

Les propriétés optiques du PbO 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 800 nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 2.8eV

### I.II THERMODYNAMIQUE DU SYSTEME ELECTRODIQUE Pb/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Du diagramme E/pH, on peut déterminer des réactions chimiques, électrochimiques homogènes et hétérogènes, ayant lieu sur les électrodes de l'accumulateur au plomb, ainsi que les domaines de stabilité des différents systèmes d'électrodes.

Le diagramme potentiel/pH du système Pb/H<sub>2</sub>O est construit par Pourbaix [17] **fig.6**, mais le diagramme pour le système Pb/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est construit .



**Fig.6:** Diagramme E/pH du système Pb/H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 °C en présence d'ions SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> à une activité égale à l'unité [18].

Comme l'eau participe dans le système, sur ce diagramme sont portés les potentiels d'équilibre des électrodes d'oxygène et d'hydrogène en relation avec le pH.

Sur la fig.1 est représenté le diagramme E/pH montre le diagramme tension-pH en présence d'ion sulfates, publiée par Armstrong et al [19] . d'après ce diagramme l'obtention des sulfates basique de plomb dépend essentiellement du PH .Nous remarquons aussi que la variété  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> est stable en milieu basique tandis que la variété  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, est stable en milieu acide , un mélange de  $\alpha$  et  $\beta$  -PbO<sub>2</sub> peut être obtenu dans les zones de pH intermédiaire. [19].

### **III. INTRODUCTION:**

Dans les expériences photoélectrochimiques, l'irradiation d'une électrode par une lumière absorbée par le matériau de l'électrode, produit un courant (le photocourant) qui dépend de la longueur d'onde, du potentiel de l'électrode et de la composition de la solution. Ces corrélations apportent des informations sur la nature du processus photoélectrochimique, les grandeurs énergétiques associées et la cinétique. Les études photoélectrochimiques sont souvent engagées pour parvenir à une meilleure connaissance de la nature de l'interface électrode/solution. Cependant, ces phénomènes sont également considérés pour leurs applications pratiques potentielles, parce que la production d'un photocourant représente la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique et chimique. Etant donné que la plupart des réactions photoélectrochimiques se produisent sur des électrodes semi-conductrices, il convient d'examiner brièvement la nature des semi-conducteurs et de leur interface avec la solution.

#### **III.4. 1. Matériaux semi-conducteurs :**

##### **III.4.1.1. Rappels sur les matériaux semi-conducteurs :**

Un semi-conducteur est un matériau à l'état solide ou liquide, qui conduit l'électricité à température ambiante, mais moins aisément qu'un métal conducteur. La conductivité électrique désigne la capacité d'un corps à conduire un courant électrique lorsqu'une tension lui est appliquée.

Les semi-conducteurs ont été découverts au XIX<sup>ème</sup> siècle mais leurs applications pratiques ont commencé en 1947 avec la découverte du transistor qui a remplacé les tubes à vide, encombrants, peu fiables et grands consommateurs d'énergie. Ils sont caractérisés par leur résistivité qui peut varier de  $10^{-4} \Omega.m$  à  $10^2 \Omega.m$  en fonction de la température ( $\rho$  diminue lorsque T augmente): ils se situent donc entre les conducteurs et les isolants. Les semi-conducteurs tels que PbO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO, CdS ont prouvé leur activité sous l'effet d'un rayonnement de longueur d'onde appropriée et sont classés parmi les meilleurs photo catalyseurs .

#### **III.2. Définition d'un semi-conducteur :**

Le semi-conducteur est un matériau qui à l'état solide ou liquide conduit l'électricité à température ambiante mais moins aisément qu'un métal conducteur. Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants à des températures élevées ou en présence de lumière ou d'impuretés. La conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement pouvant même devenir comparable à celle des métaux.[21]

Le comportement électrique des semi-conducteurs est généralement modélisé à l'aide de la théorie des bandes d'énergie. Selon celle-ci, un matériau semi-conducteur possède une bande interdite suffisamment petite pour que des électrons de la bande de valence puissent facilement rejoindre la bande de conduction.

Si un potentiel électrique est appliqué à ses bornes, un faible courant électrique apparaît, provoqué à la fois par le déplacement de tels électrons et celui des « trous » qu'ils laissent dans la bande de valence. Dans un semi-conducteur il existe deux types de conduction : la conduction par électrons et la conduction par trou. Lorsque dans un cristal certaines liaisons entre atomes se cassent, les électrons sont libres de se déplacer. L'emplacement de la liaison cassée est appelé trou. Sous l'effet du champ électrique les électrons se déplacent dans le sens inverse du champ et les trous se déplacent dans le sens de champ.

### III.3. Bandes d'énergie :

Dans l'atome isolé les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets. Dans un cristal, par suite des interactions entre les atomes, ces niveaux discrets s'élargissent et les électrons occupent des bandes d'énergie permises séparées par des bandes interdites. La répartition des électrons dans les niveaux obéit aux lois de la thermodynamique statistique. Au zéro absolu, seuls sont peuplés les niveaux de plus basse énergie [22]. Dans un atome isolé, les électrons sont répartis sur différentes couches correspondant à des niveaux d'énergie quantifiés (couches K, L, M). Dans un cristal, les niveaux d'énergie des atomes le constituant se chevauchent et se mélangent de sorte que les niveaux d'énergie accessibles aux électrons sont beaucoup plus larges et constituent ce qu'on appelle des bandes d'énergie (chaque bande est en fait constituée de multiples niveaux d'énergie discrets autorisés). Dans le cas présent, on s'intéresse à trois bandes :

- La bande de valence dans laquelle les électrons ne font que participer aux liaisons inter atomique conférant au cristal sa solidité.
- La bande de conduction dans laquelle les électrons sont libres de se mouvoir et de conduire ainsi un courant électrique.
- La bande interdite séparant les bandes de valence et de conduction dans laquelle on ne trouve aucun électron (pas de niveau d'énergie).

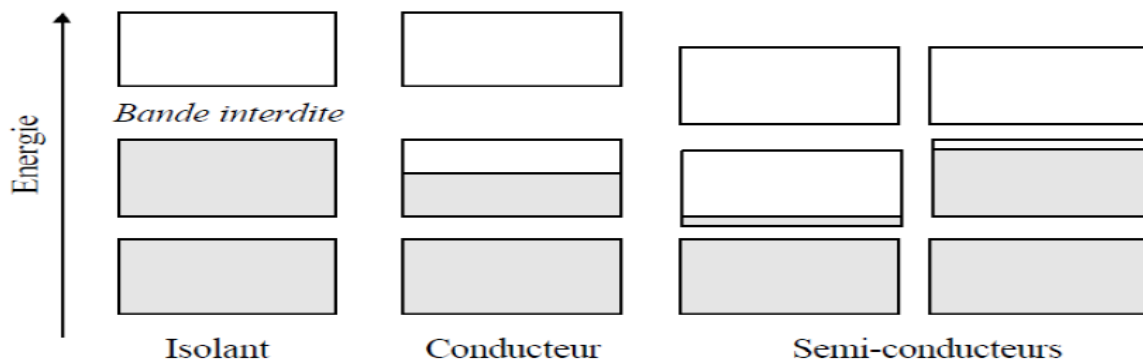
Un matériau est conducteur, isolant ou semi-conducteur selon le remplissage de ces bandes :

**A/ Isolant :** aucun électron ne se trouve dans la bande de conduction et la bande interdite est trop large pour permettre à des électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction, même en présence d'un champ électrique. Aucun courant ne peut passer.

**B/ Conducteur :** la bande de conduction est partiellement remplie et ces électrons peuvent en présence d'un champ électrique acquérir une énergie supplémentaire et peupler des niveaux d'énergie supérieure disponibles dans la bande de conduction. Un courant électrique peut donc passer.

**C/ Semi-conducteur :** dans ces matériaux, la bande interdite est moins large et un électron peut acquérir grâce à l'agitation thermique une énergie suffisante pour sauter de la bande de valence à la bande de conduction, laissant un trou dans la bande de valence. Sous l'action d'un champ électrique, les

électrons situés dans la bande de conduction et les trous situés dans la bande de valence peuvent acquérir un mouvement collectif : le solide devient conducteur [23].



**Figure 7:** Types de matériaux

Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes [23]. Cette théorie stipule qu'un électron dans un solide ne peut prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme

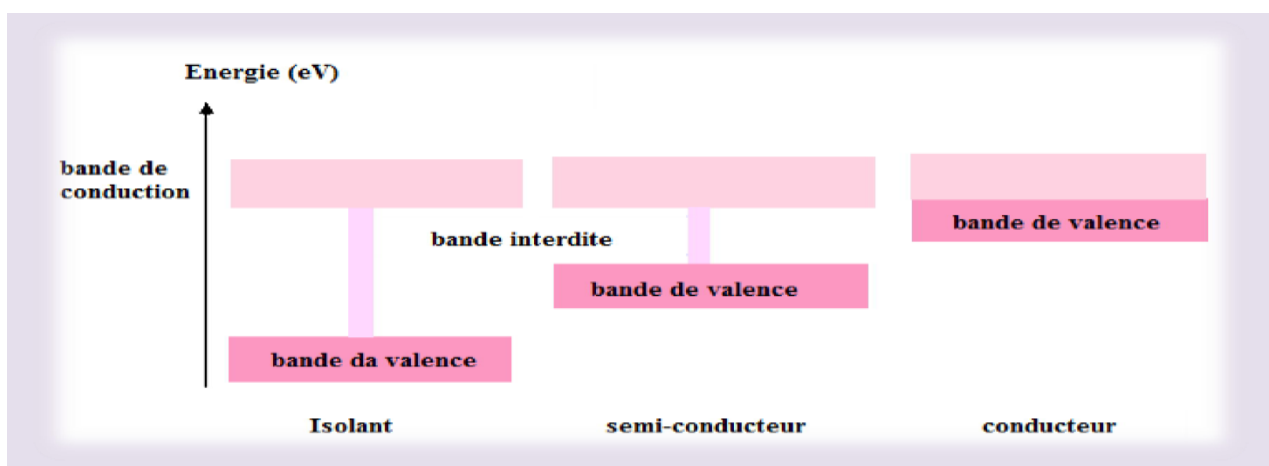
« bandes », plus spécifiquement bandes permises, lesquelles sont séparées par d'autres « bandes » appelées bandes d'énergie interdites ou bandes interdites.

Lorsque la température du solide tend vers le zéro absolu, on distingue deux bandes d'énergie permises :

la dernière bande complètement remplie, appelée « bande de valence »

la bande d'énergie permise suivante appelée « bande de conduction »

La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons). La bande de conduction, quant à elle, est soit vide (comme aux températures proches du zéro absolu dans un semi-conducteur) soit semi-remplie (comme dans le cas des métaux) d'électrons. Cependant c'est elle qui permet aux électrons de circuler dans le solide.



**Figure (8) :** Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant, suivant les cas, la position respective de la bande de valence et de la bande de conduction.

Du point de vue électronique, un semi-conducteur ou un isolant se distingue d'un métal par sa structure de bande figure (8) :

Dans les métaux, la bande de valence est partiellement occupée par les électrons et chevauche la bande de conduction.

Dans les semi-conducteurs ou les isolants (à 0°K), la bande de valence est totalement occupée et la bande de conduction est entièrement vide.

Les deux bandes d'énergie sont séparées par une "bande interdite" dont la largeur correspond à la différence entre le niveau haut de la bande de valence et le niveau bas de la bande de conduction.

Lorsque la température augmente, certains électrons possèdent assez d'énergie pour sauter de la bande de valence à la bande de conduction. Chaque saut d'électron correspond alors à une lacune de charge positive dans la bande de valence. Ces lacunes sont mobiles et contribuent avec les électrons à la conduction du courant électrique. Les isolants se différencient des semi-conducteurs par une bande interdite plus large. Lorsque cette dernière dépasse en effet quelques eV, les électrons ne peuvent plus accéder à la bande de conduction et par conséquent ne peuvent pas se mouvoir sous l'action d'un champ électrique.

### III.5. Les différents types de semi-conducteurs :

Un semi-conducteur (et plus généralement un matériau) est à l'équilibre thermodynamique s'il n'est soumis à aucune perturbation externe (pas de rayonnement, pas de tension appliquée). Un semi-conducteur en équilibre thermodynamique est caractérisé par un niveau de Fermi constant.

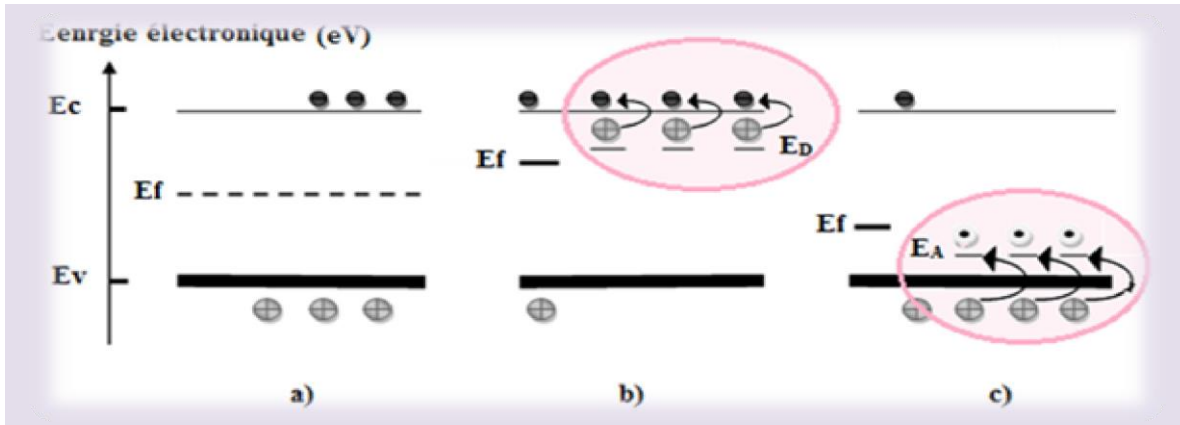
Les électrons sont des particules appelées fermions. La physique statistique apprend que les fermions obéissent à une règle de répartition en fonction de l'énergie et de la température: c'est la statistique de Fermi-Dirac qui est une loi établie à l'équilibre. Ainsi, la probabilité d'avoir un électron à un niveau d'énergie E et à la température T est donnée par la fonction de Fermi-Dirac[24]:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)} \quad \text{I.1}$$

Avec k : constante de Boltzmann, T la température et  $E_f$  le niveau de Fermi

Dans cette formule,  $K_B$  est la constante de Boltzmann ( $K_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K), T : température (le produit  $K_B T$  représente l'énergie thermique qui vaut 25 meV à température ambiante) et  $E_f$  est le niveau de Fermi, c'est à dire l'énergie à laquelle la probabilité d'occupation par un électron est égale à 1/2.

La figure suivante présente les diagrammes schématiques des différents types de semi-conducteurs.



**Figure (9) :** Diagrammes d'énergies schématiques pour a) : un semi-conducteur intrinsèque, b) : type n, c) : type p

Un semi-conducteur dit intrinsèque est un matériau dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs. Les électrons de la bande de conduction ne pouvant résulter que de l'excitation thermique des électrons de la bande de valence.

Le niveau de Fermi ( $E_f$ ) d'un semi-conducteur intrinsèque est très voisin du niveau d'énergie situé au milieu du gap à la température ambiante. On a autant d'électrons dans la bande de conduction que de trous dans la bande de valence (chaque électron de la bande de conduction est issu de la bande de valence où il a libéré un trou), on obtient donc l'expression suivante,

pour la concentration intrinsèque des porteurs:

$$n_i = \sqrt{N_i N_V} \exp\left(\frac{-E_g}{2K_B T}\right) \quad (I.2)$$

Où  $n_i$  est la concentration intrinsèque,  $N_i$  et  $N_V$  sont les densités d'états effectives dans les bandes de conduction et de valence respectivement,  $E_g = E_C - E_V$ : largeur du gap et  $n_i$  : appelée concentration intrinsèque, est fortement dépendante de la température. A température ambiante, la concentration intrinsèque reste bien inférieure à la densité atomique. Pour réduire la résistivité et donc augmenter la conductibilité d'un semi-conducteur, on y introduit des impuretés ou dopants, qui appartiennent aux colonnes III ou V de la classification périodique (impuretés trivalentes ou pentavalentes). Le semi-conducteur est dit alors extrinsèque (de type n ou de type p).

### III.4.4. Dopage de semi-conducteur:

#### III.4.4.1. Dopage de type n:

Dans un semi-conducteur de type n, le dopage est obtenu en introduisant un atome ayant à peu près la même taille que les atomes du substrat et disposant de plus d'électrons. L'énergie de ces électrons  $E_D$  est légèrement inférieure à celle de la bande de conduction ( $E_C$ ). Au zéro absolu tous les niveaux donneurs ( $E_D$ ) sont occupés. La conduction électronique se fait sous l'effet d'une excitation thermique de cet atome considéré comme une impureté, qui libère un électron vers la bande de conduction. La charge de cet électron est compensée par une charge positive d'un atome donneur ionisé fixe dans le réseau. Il y a ainsi des électrons libres dans la bande de conduction sans qu'il y ait de trous dans la bande de valence. [12]

En outre, au niveau de la bande de conduction se produit une augmentation de la concentration en e-, les porteurs de charges majoritaires sont donc des électrons. Cette dissymétrie entraîne un déplacement de  $E_f$  (niveau de Fermi) vers  $E_C$ . L'atome « dopant » est appelé donneur (densité nommée  $N_D$ ), pour donneur d'électrons.

A très basse température, c'est à dire quand  $K_B T \ll E_C - E_D$ , la densité d'électrons dans la bande de conduction dans un matériau de type n est donnée par l'expression suivante :

$$n = \sqrt{\frac{N_C N_D}{2}} \exp\left(\frac{-E_C - E_D}{2K_B T}\right) \quad (I.3)$$

Où  $N_D$  est la concentration en atomes donneurs.

#### III.4.4.2. Dopage de type p

Dans un semi-conducteur de type p, les atomes introduits ont un déficit d'électrons par rapport à ceux du substrat entraînant une bande inoccupée ( $E_A$ ) au dessus de la bande de valence ( $E_V$ ). Ces atomes accepteurs (densité nommée  $N_A$ ), fixes dans le réseau, s'ionisent (anions) en recevant un électron de  $E_V$ , y créant ainsi un trou sans qu'il ait d'électrons dans la bande de conduction. En outre, au niveau de la bande de valence se produit une augmentation de la concentration en trous, les porteurs de charges majoritaires sont donc des trous, et  $E_f$  est déplacé vers  $E_V$ . [25]

A très basse température, c'est à dire quand  $k_B T \ll E_V - E_F$ , la densité de trous dans la bande de valence dans un matériau de type p est donnée par l'expression suivante:

$$p = \sqrt{\frac{N_V N_A}{2}} \exp\left(\frac{E_V - E_A}{2k_b T}\right) \quad (I.4)$$

Où  $N_A$  est la concentration en atomes accepteurs

En résumé un semi-conducteur dopé est considéré de type n lorsque les porteurs de charges sont négatifs et un semi-conducteur dopé est considéré de type p lorsque les porteurs de charges sont positifs.

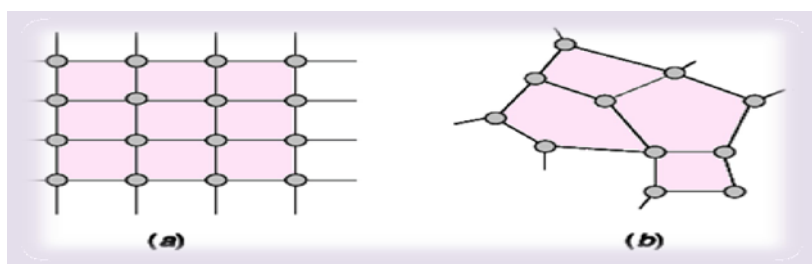
### III.4.5. Structure des semi-conducteurs:

Le désordre de la structure atomique est la caractéristique principale qui fait distinguer un matériau amorphe d'un matériau cristallin, il est d'une signification particulière dans les semi-conducteurs.

Dans un cristal parfait, les atomes sont ordonnés, le réseau est périodique et l'existence de bandes est prédictible grâce au théorème de Bloch. Les différents types de défauts que l'on peut rencontrer dans cette structure peuvent créer des états discrets dans la bande interdite.

Dans un solide amorphe, l'ordre atomique à grande distance a disparu mais l'existence d'un ordre local préserve l'existence d'une bande de valence et d'une bande de conduction.

Comme le schématise la **figure (10)**, la structure peut-être assez désordonnée avec des liaisons de longueur et d'angle variables. Ce désordre et ces distorsions d'angles entre les liaisons sont à l'origine de l'apparition d'une queue de bande de conduction et d'une queue de bande de valence interdite du matériau.



**Figure (10)** : Vue schématique de l'arrangement atomique dans une structure : (a) cristalline, (b) amorphe.

### III.5. Photoélectrochimie, Interface semi-conducteur/électrolyte :

#### III.5.1. Définition :

La photoélectrochimie est la partie de la chimie qui étudie les processus d'échanges électroniques qui sont initiés ou induits par une radiation lumineuse arrivant sur un matériau. Honda [26] a défini que la photoélectrochimie est l'ensemble des réactions sur une électrode dans un état excité. L'excitation peut concerner directement l'électrode métallique ou semi-conductrice ou les molécules adsorbées à la surface d'une électrode ou à l'interface électrode/électrolyte. Ces réactions peuvent être une suite d'excitations des composés réactifs en solution. La photoélectrochimie concerne plus les matériaux semi-conducteurs.

C'est un instrument chimique puissant permettant d'évaluer la photoactivité ou l'activité sous radiation appropriée des matériaux semi-conducteurs cristallins ou nanocristallins, tel que le PbO [27]. La photoélectrochimie est aussi conçue généralement comme étant une étude qui porte sur l'effet de

l'irradiation sur le processus de transfert de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte [28]. Ainsi, une réaction photoélectrochimique est l'ensemble des phénomènes qui permettent la conversion de l'énergie des photons d'une radiation lumineuse en énergie électrique (paires électron-trou), cette dernière énergie pouvant induire ensuite des réactions chimiques telles que les réactions d'oxydation et de réduction.

La nature du courant et du potentiel, rend compte des réactions qui se déroulent à l'interface de l'électrode de travail (ET) et l'électrolyte. Les réactions qui ont lieu à la surface de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte dépendent de la nature de l'électrode ou du matériau mais aussi des entités que comporte l'électrolyte. En variant le potentiel, le courant varie. Le potentiel est varié entre un premier potentiel  $E_1$  et un deuxième  $E_2$  et ce domaine de potentiels définit alors la zone d'électro-activité. Ce domaine est souvent petit de l'ordre de 2.5 V afin de pouvoir détecter les réactions d'oxydation et de réduction soit du matériau soit des composés présents dans l'électrolyte.

Dans le domaine d'électro-activité, l'ensemble des phénomènes peuvent être élucidés par la chimie des interfaces qui explique le mouvement ou transfert des charges et la variation d'énergie des bandes aux interfaces semi-conducteur/électrolyte et interfaces métal/électrolyte.

### III.5.2. Interfaces semi-conducteur/electrolyte:

L'étude des processus aux interfaces semi-conducteur/électrolyte s'avère très intéressante et importante pour les technologies portant sur la corrosion, l'électrocatalyse, la détection, les batteries, la photocatalyse etc. [7].

La grande particularité des semi-conducteurs est la possibilité d'introduction de certaines impuretés qui peuvent augmenter le nombre de porteurs de charges de plusieurs ordres de grandeurs. Il existe de ce fait trois types de semi-conducteurs à savoir :

- un semi-conducteur intrinsèque (i-SC)
- un semi-conducteur de type n (n-SC)
- un semi-conducteur de type p (p-SC) :

Les semi-conducteurs dopés de type n et p sont appelés semi-conducteurs extrinsèques. Le monoxyde de Plomb est un semi-conducteur naturellement de type n car les porteurs négatifs sont plus nombreux que les porteurs positifs.

Si  $n_i$  représente la densité intrinsèque de porteurs de charges positives ou négatives, les approximations de Maxwell Boltzmann donnent :

$$n \times p = n_i^2 \tag{I.5}$$

avec

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{K_B T}\right) \tag{I.6}$$

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_f - E_v}{k_B T}\right) \quad (I.7)$$

où  $N_C$  et  $N_V$  représentent respectivement les densités d'états dans la bande de conduction et dans la bande de valence,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $E_f$  est le niveau de Fermi, On appelle le niveau de Fermi, le potentiel de référence pour l'occupation des niveaux d'énergie: c'est le potentiel électrochimique des électrons qui doit rester constant dans un matériau à l'équilibre (pas de tension imposée ni d'injection ou création de porteurs) , La création de porteurs de charges peut être causée par une onde thermique ( $E = k_B T$ ) ou une radiation lumineuse dont les photons ont une énergie ( $E = h\nu$ ) au moins égale à celle de la bande interdite du semi-conducteur. L'excitation lumineuse est la plus importante génératrice de paires électron-trou. On définit la génération comme étant le taux de création de paires électron-trou par seconde et par  $\text{cm}^3$  du semi-conducteur. C'est une grandeur donnée par:

$$G = r \times n_i^2 \quad (I.8)$$

où  $r$  est un coefficient qui dépend de la température et de la densité de défauts.

L'un des facteurs limitants de la photoélectrochimie est la recombinaison de paires électron- trou. Elle est définie par la fonction  $R$  donnant le nombre de paires électron-trou par seconde et par  $\text{cm}^3$  :

$$R = r \times n \times p \quad (I.9)$$

Ce phénomène limite les réactions électrochimiques qui suivent la photogénération des électrons qui ont une mobilité hasardeuse dans un semi-conducteur nanoparticulaire.

Les électrons se déplacent sous l'effet d'une agitation thermique ou sous l'effet d'un champ électrique. L'agitation thermique ne donne pas lieu à un courant car le déplacement dans un sens ou dans le sens opposé étant équiprobable, la vitesse moyenne est nulle. Par contre, sous l'effet d'un champ, l'électron se déplace dans une direction bien donnée donnant lieu à un courant. L'équilibre entre la force de frottement  $F_r$  et la force de Coulomb  $F_c$  entraîne une

vitesse des électrons constant donnée par :

$$V_e = \frac{q\tau}{m} \varepsilon \quad (I.10)$$

où  $m$  est la masse de l'électron,  $q$  sa charge,  $\epsilon$  est le coefficient diélectrique du semi-conducteur et  $\tau$  le temps entre deux chocs. Cette vitesse induit un courant électrique donné par la loi d'Ohm généralisée :

$$J = n \times q \times V_e = \sigma \epsilon \quad (\text{I.11})$$

où  $\sigma$  est la conductivité donnée par :

$$\sigma = n \times q \times \mu \quad (\text{I.12})$$

(cas des électrons) alors que concernant les trous on écrira :

$$\sigma = p \times q \times \mu \quad (\text{I.13})$$

où  $\mu$  est la mobilité de la particule ou de l'entité définie par :

$$\mu = \frac{q\tau}{m} \quad (\text{I.14})$$

Les électrons ont une mobilité plus grande que celle des trous et par conséquent la conduction par les électrons est plus grande et bénéfique.

Le niveau zéro arbitraire de l'échelle des énergies des électrons est celui du vide. Afin qu'un électron de la bande de valence atteigne la bande de conduction, il faut lui fournir une énergie au moins égale à celle de la bande interdite  $E_g$ . Dans un semi-conducteur intrinsèque, le nombre de porteurs de charge varie entre  $10^{16}$  et  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

### III.5.3. Electrodes

Une électrode à l'interface de laquelle se déroulent les phénomènes d'oxydations se comporte comme une anode alors que les réactions de réduction se déroulent à une cathode. Il existe ainsi deux types de courant à savoir un courant d'oxydation et un courant de réduction.

### III.5.4. Courant d'oxydation et courant de réduction

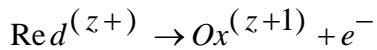
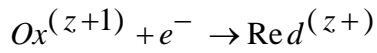
Les électrons et les trous peuvent diffuser de l'interface où ils sont produits vers l'intérieur selon le niveau de Fermi du semi-conducteur.

Un courant d'oxydation ou courant anodique est compté par convention positivement. Il correspond à la diffusion des électrons lorsqu'ils sont majoritaires alors que l'on aura un courant cathodique dans le cas où se sont les trous majoritaires qui diffusent. C'est dire que le courant anodique se produit lorsqu'une oxydation a lieu à la surface de l'électrode. Le courant cathodique va correspondre au phénomène de réduction à la surface de l'électrode.

### III.5.5. Electrolytes

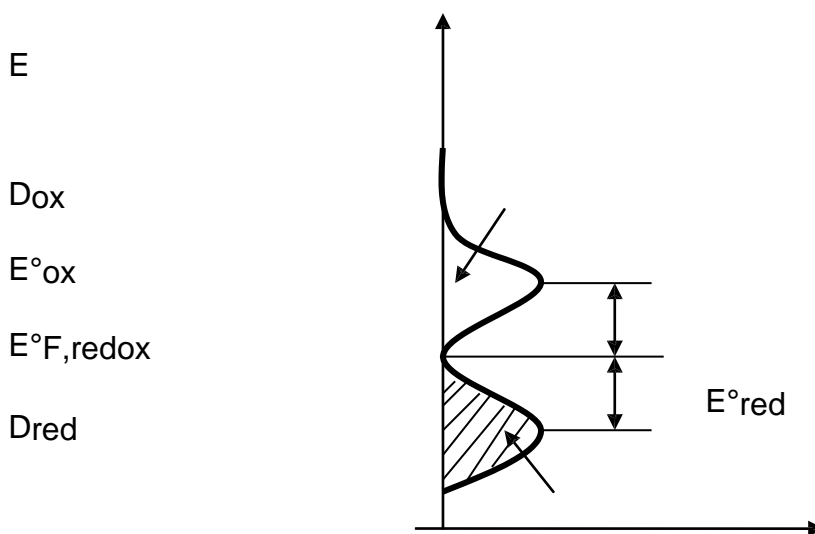
Les électrolytes sont des conducteurs ioniques. Les charges sont localisées dans les orbitales moléculaires des espèces ioniques. Un électrolyte peut être inerte c'est-à-dire ne participe pas aux réactions de transfert de charges. Un électrolyte est défini par un couple redox : *Ox/Red*.

Les réactions entre les deux espèces sont les suivantes:



Le modèle de *Gerischer-Marcus* décrit les espèces ioniques comme des états électroniques vides et remplis :

$Ox^{(z+1)}$  est l'état vide et l'état occupé correspond à  $Red^{(z+)}$



**Figure 11:** Fonction de distribution des états d'énergie pour des électrons dans un électrolyte.

Les densités de ces espèces sont calculées par les expressions suivantes:

$$D_{ox} = C_{ox} \times W_{ox}(E) \quad (I.13)$$

$$D_{red} = C_{red} \times W_{red} \quad (I.14)$$

$C_{ox}$  et  $C_{red}$  représentent les concentrations alors que  $W_{ox}$  et  $W_{red}$  sont des fonctions des densités d'états des espèces oxydées et réductrices. Cette fonction d'état est donnée par la formule :

$$W(E) = (4\pi\lambda T^{-1/2}) \exp\left(-\frac{E_t - E}{4\lambda KT}\right) \exp\left(-\frac{E_t - E}{4\lambda KT}\right) \quad (I.14)$$

$\lambda$  est l'énergie de réorganisation,  $E_t$  est la probabilité de trouver une espèce  $Ox$  ou  $Red$  à un niveau  $t$ . Le modèle fait l'approximation en considérant le potentiel redox comme le niveau de Fermi de l'électrolyte. C'est un modèle de transfert isoélectronique appliqué par de nombreux électrochimistes des semi-conducteurs car à partir d'un tel schéma d'énergie il est possible de prédire la bande d'énergie mise en jeu au cours du processus de transfert de charge aux interfaces.

### III.5.6. Modélisation d'une interface semi-conducteur/électrolyte

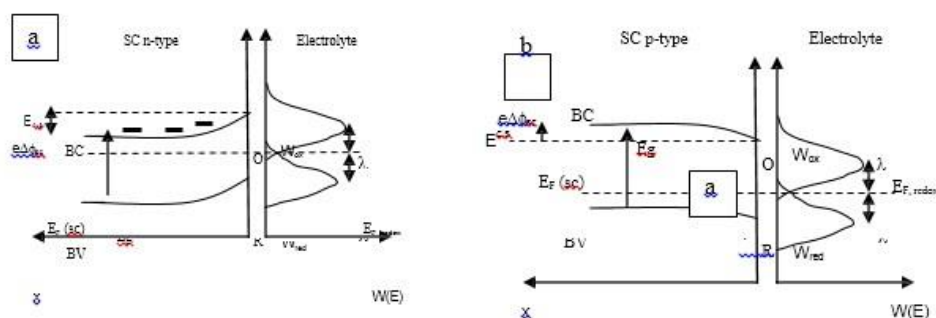
Lorsqu'un semi-conducteur est en contact avec un électrolyte, on assiste à une courbure des bandes de valence et de conduction. Celles-ci se courbent par rapport à leur position au sein du semi-conducteur et les niveaux de Fermi du semi-conducteur et de l'électrolyte s'égalisent [29]. La courbure se fait vers les potentiels bas dans un semi-conducteur de type  $n$  alors que les bandes se courbent vers les potentiels plus élevés dans un semi-conducteur de type  $p$  (voir la figure 2). Cette courbure est due à l'accumulation des porteurs de charges du côté du semi-conducteur dans une zone ou couche d'épaisseur variable appelée zone ou couche de charge d'espace.

Sans accumulation des porteurs de charge, les bandes sont plates. Dans la zone de charge d'espace, il se crée un champ électrique qui assiste la bonne séparation des paires électron-trou et plus il est grand, plus la séparation est bonne [29]. Cette courbure de bandes dépend de la différence de potentiel entre la surface et l'intérieur du semi-conducteur. Ce champ électrostatique peut provenir d'une polarisation de l'électrode et en l'absence d'une polarisation, il dépend du niveau de Fermi du couple redox présent dans l'électrolyte. Tous ces phénomènes entraînent la formation d'une couche compacte et d'une couche diffuse à l'interface semi-conducteur/électrolyte. La couche compacte proche du semi-conducteur est appelée couche de *Helmholtz* dans laquelle le potentiel varie linéairement en fonction de la distance.

L'épaisseur de la couche diffuse selon le modèle de *Gouy-Champan*, dépend de la concentration ionique de l'électrolyte et plus cette concentration est grande, plus cette couche est indiscernable de la couche de *Helmholtz*.

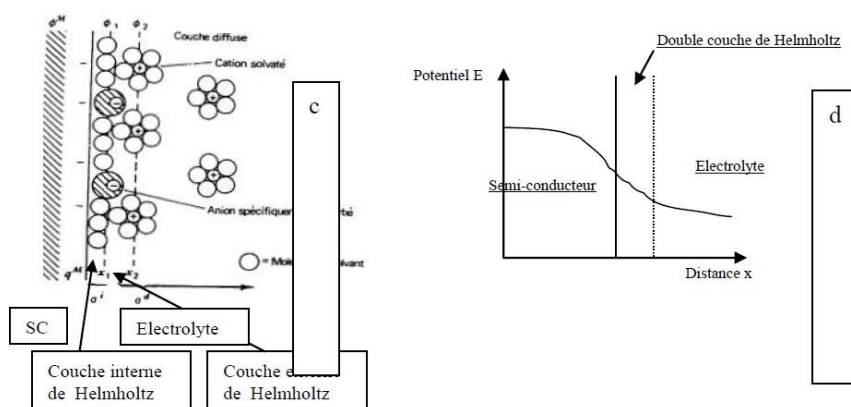
Lorsqu'une différence de potentiel est appliquée à une électrode semi-conductrice, la position des bandes de valence et de conduction aux bords de ces bandes ne varie pas mais seulement leur courbure change à l'intérieur. Si la polarisation est positive (anodique),

les trous s'accumulent dans la bande de valence mais pour une polarisation cathodique, ce sont les électrons qui s'accumulent dans la bande de conduction.



**Figure 12** : Diagramme énergétique de la jonction semi-conducteur/électrolyte dans les conditions d'équilibre (a) : semi-conducteur de type n, (b) : semi-conducteur de type p,  $\lambda$  est l'énergie de réorganisation,  $e\Delta\phi_{SC}$  est l'énergie liée à la courbure de la zone de charge d'espace.

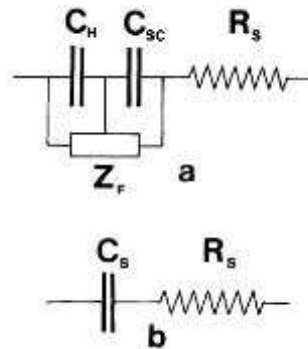
La coupe d'une interface semi-conducteur/électrolyte selon le modèle de *Helmholtz* et la variation du potentiel à travers cette jonction, sont présentées dans la **figure 13** suivant:



**Figure 13** : Interface semi-conducteur/électrolyte : (c) couches de *Helmholtz*, (d) variation du potentiel a travers la jonction.

Dans un circuit électrique équivalent, la jonction semi-conducteur/électrique est modélisée par deux capacités en série : capacité du semi-conducteur précisément de la zone de déplétion ou zone de charge d'espace ( $C_{SC}$ ) et la capacité de la couche de *Helmholtz* ( $CH$ ) [30].

Il est prouvé que la capacité du semi-conducteur est largement inférieure à celle de la couche de *Helmholtz* car cette dernière a une très faible épaisseur entraînant ainsi une grande capacité. Les deux capacités étant en série (figure 4), si l'on ne tient pas compte des états localisés pouvant exister à la surface du semi-conducteur, la capacité de l'interface est représentée par le schéma équivalent suivant :



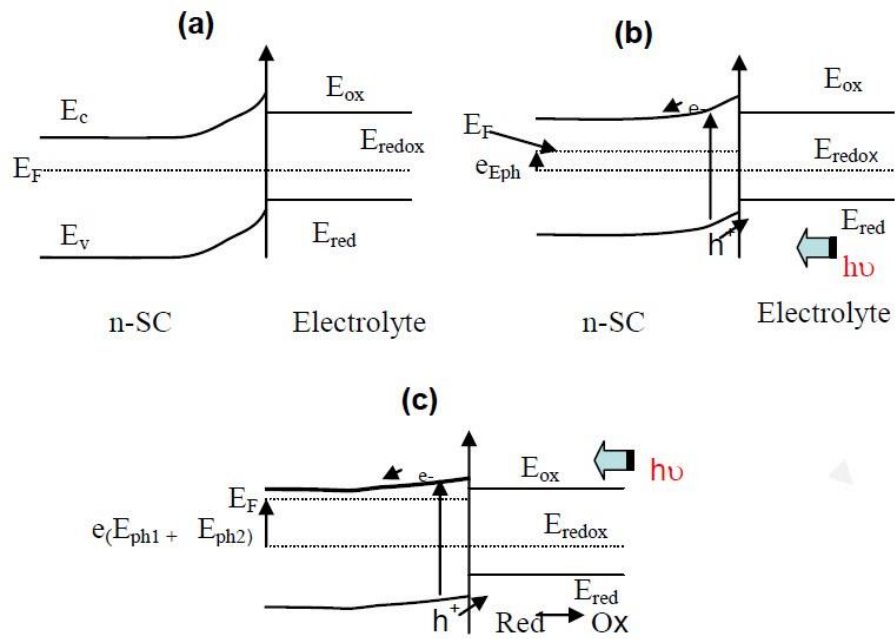
**Figure 14:** Schéma équivalent de l'interface semi-conducteur/électrolyte, a) : faible et moyenne fréquence, b) : haute fréquence,  $Z_f$  : est une impédance liée aux fuites et elle peut être négligée à haute fréquence,  $R_s$  : résistance du semi-conducteur et de l'électrolyte.

La capacité équivalente est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{SC}} \quad (I.15)$$

Si  $C_H > C_{SC}$  alors  $C \approx C_{SC}$ . Ainsi la capacité du semiconducteur qui est celle correspondant à la zone de charge d'espace (ZCE) peut être déterminée par les mesures d'impédance électrochimique. Dans le cas où la jonction est illuminée par une radiation appropriée et en l'absence de potentiel extérieur imposé, la courbure des bandes diminue et leur énergie tend vers celle des bandes plates. Le décalage du niveau de Fermi du semi-conducteur entraîne un photo-potential qui correspond à  $eE_{ph}$  où  $E_{ph}$  est la différence de niveau de Fermi entre la première position à l'obscurité et la nouvelle position sous irradiation.

**La figure 15** montre l'effet de l'illumination sur la courbure des bandes dans un semi-conducteur de type n.

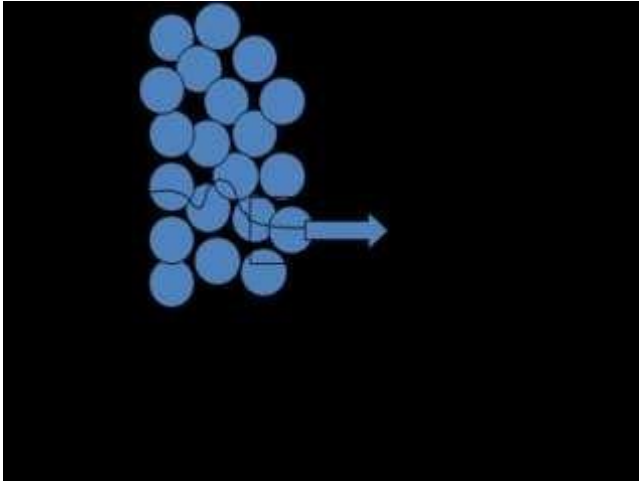


**Figure 15:** Schéma illustrant les niveaux énergétiques à l'interface SC/electrolyte

(a) : condition d'équilibre, les niveaux de Fermi s'égalisent à l'obscurité, (b) : sous irradiations lumineuses : génération de paires électron-trou et création de photo-potential, (c) sous illumination avec transfert de charge et oxydation de l'espèce réductrice en solution : le photopotential devient  $V_{ph} = e (E_{ph1} + E_{ph2})$  où  $E_{ph1}$  est le photopotential avant transfert de charge et  $E_{ph2}$  celui lié au transfert et oxydation des espèces Red.

Les phénomènes tels que relatés ci-dessus concernent le cas d'un semi-conducteur massif. Dans un semi-conducteur nanostructuré la séparation des paires électron-trou semble essentiellement contrôlée par la cinétique de transfert de charge à l'interface semi-conducteur électrolyte [30].

Dans les nanoparticules, les électrons photogénérés diffusent au hasard à travers les pores de la couche. Cette diffusion hasardeuse (voir figure 6) augmente leur piégeage par des accepteurs et explique aussi la lenteur du processus photocatalytique.



**Figure16** : Schéma d'une interface semi-conducteur nanoparticulaire/ électrolyte contenant des espèces Ox et Red.

Ici, il n'y a pas de courbure de bandes lorsqu'on prend l'ensemble des particules et les processus de photooxydation ou de réduction des espèces électrolytiques ou adsorbées peuvent être simultanées à l'interface, contrairement au semi-conducteur massif où une espèce peut réagir à l'interface à cause de la courbure des bandes. Dans le réseau formé par les nanoparticules, la séparation des paires électron-trou se fait grâce à la diffusion des électrons vers le contact avec le substrat. Les phénomènes de recombinaison sont limités par l'existence des espèces oxydables ou réductibles.

## Introduction

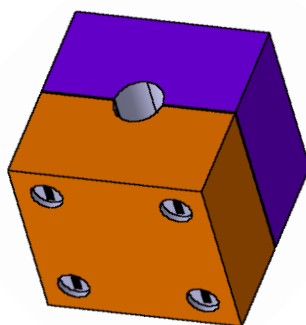
Cette partie est consacrée aux différentes techniques utilisées, au cours de ce travail. Nous avons réparti les techniques utilisées en trois catégories à savoir :

- Les techniques de préparation, de traitement des échantillons de plomb (0%;0.2%;2% Sn)
- Les techniques électrochimiques: nous citerons la chronoampérométrie, la voltampérométrie cyclique, la spectroscopie d'impédance électrochimique EIS et la votamétrie linéaire à courant alternatif

## II.1.Préparation des alliages:

### I.1.1.Pb-Sn

Les alliages de Pb-Sn sont préparés à partir du plomb et d'étain de pureté 99.99%. L'opération est faite de manière à fondre dans un creuset en porcelaine à une température de 340°C des quantités nécessaires du plomb et de l'étain pour obtenir des différents alliages allant de 0.2 ,2% Sn. Le fondu pour chaque alliage est vidé rapidement dans un moule cylindrique d'acier diamètre égale à 1.5 cm . Une fois l'alliage de forme cylindrique est libéré du moule **figure II.1.1.**



**Figure. II.1.** Moule utilisé pour la fabrication des échantillons.

## I.2. Mode de préparation des électrodes

Le but de cette opération est éliminer toutes les impuretés qui ont liées à la surface de métal ( courbes dures, matières grasses) pour obtenir une surface efficace.

### II.2.1. Préparation mécanique (polissage)

Cette opération s'effectue par l'utilisation d'un papier abrasif à différent degré (800 à 3000) pour éliminer les impuretés qui sont liées à la surface et pour la finition. Après chaque étape de polissage, l'électrode est rincée par de l'eau distillé et sèches rapidement avec un dessiccateur pour éviter d'éventuelles oxydations.

### II.2.2. Produits chimiques utilisés :

a) Acide sulfurique  $H_2SO_4$  (SIGMA-ALDRICH) de densité 1,84g/ml. Et de pureté 96%.

Concentration molaire du solution utilisée est : 0.5M

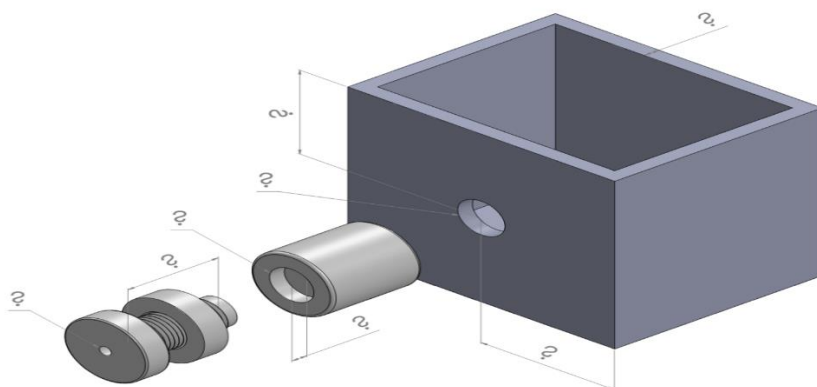
b) Acétone

c) Acide acétique

e) Eau oxygénée

## II.3. Cellule électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées dans une cellule électrochimie (figure II.3.1) de corrosion commerciale fabriqué au laboratoire par du téflon. La cellule est de forme cubique fabriquée elle aussi au laboratoire à partir des plaques PVC. L'électrode de travail est montée latéralement sur l'une des parois de la cellule.



**Fig. II.2:** La cellule électrochimique

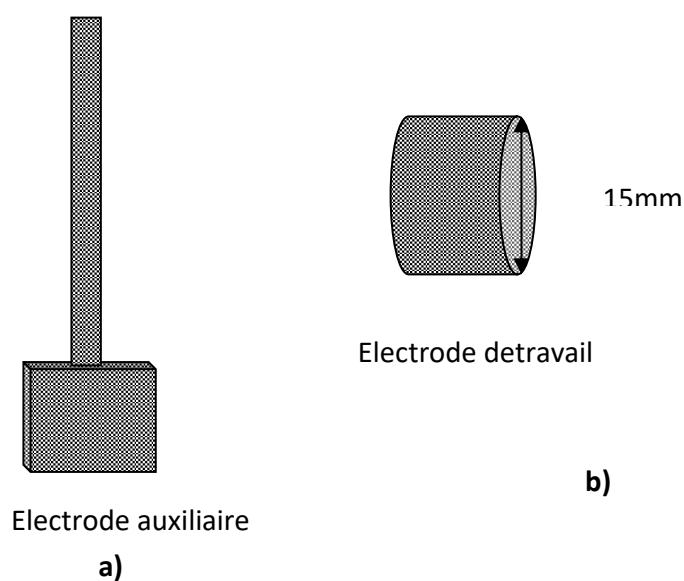
#### II.4.1. Les électrodes utilisées

Dans notre projet nous avons utilisé une cellule à trois électrodes :

**L'électrode de travail** : sous forme de pastille déjà préparée qui est montée dans un porte-échantillon similaire à celui de la cellule de corrosion commerciale fabriqué au laboratoire par du téflon. La cellule est de forme cubique fabriquée elle aussi au laboratoire à partir des plaques en PVC. L'électrode de travail est montée latéralement sur l'une des parois de la cellule.

**L'électrode auxiliaire** : est constituée d'une plaque en Pb pur sous forme de pelle ayant une surface de  $6,72 \text{ cm}^2$  (figure. I.14a) opposée parallèlement à l'électrode de travail. L'électrolyte était de l'acide sulfurique de concentration 0.5 molaire préparé à partir d'acide sulfurique pur analyse.

**L'électrode de référence** : utilisée est de sulfate de mercure remplie par une solution sulfate de potassium saturé,  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$  (EMS).



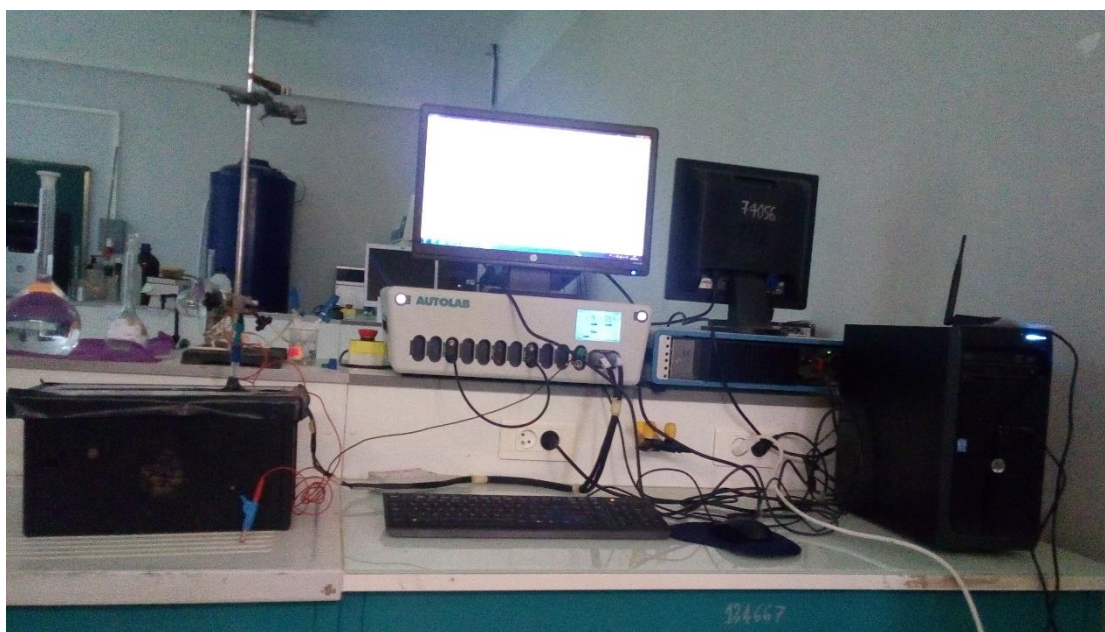
**Figure II.3 :** Schéma représentatif des électrodes (a) : électrode de travail (b) électrode auxiliaire

#### I.4.2 Principe et appareillages:

La cellule électrochimique est mise dans la boîte noire un potentiostat/galvanostat AUTOLAB PGSTAT302N piloté par un ordinateur qui enregistre les données avec un logiciel NOVA 2.10, permettant l'exploitation des résultats de cette étude. La lampe est orientée de manière que la lumière visible soit perpendiculaire à la surface de l'électrode de travail. Le couvercle noir de la boîte noire est fermé de façon qu'il ne laisse pas pénétrer la lumière de l'extérieur de la boîte.

Une fois le montage est terminé, l'électrode de travail est soumise à une anodisation potentiostatique à  $700 \text{ mV/ Hg/HgSO}_4/\text{SO}_4^{2-}$  pendant 2 heures. Des irradiations répétitives (lumière blanche) de la surface de l'électrode de travail de 1200 minutes chacune sont faites.

L'intervalle entre deux irradiations (obscurité) est 30 minutes.



**Fig. II.4 : montage de cellule de l'électrochimie**

## II.1. Les techniques électrochimiques de caractérisation:

### II.1.1 Voltampérométrie cyclique (VC) :

La voltammétrie cyclique est un type particulier de mesure électrochimique.

La voltammétrie cyclique est la plus universelle des méthodes électrochimiques pour étudier les réactions électrochimiques. Elle peut être utilisée pour déterminer, la nature et la concentration des espèces oxydables ou réductibles en solution.

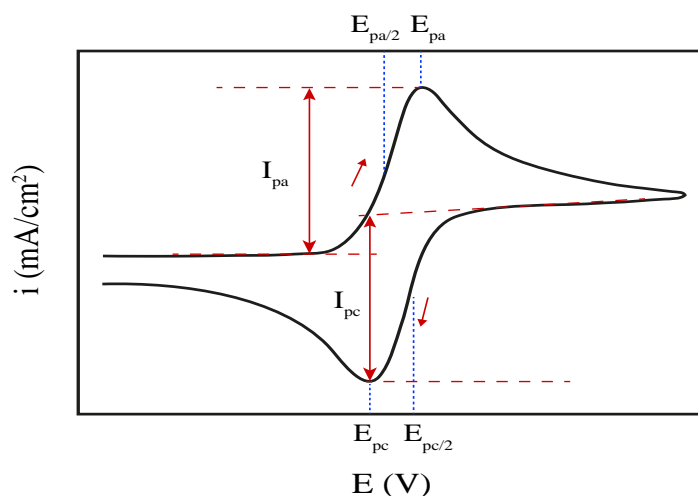
Cette méthode permet également la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur. Lorsqu'une réaction chimique se trouve couplée à une réaction électrochimique, cette technique est adéquate pour mesurer les paramètres cinétiques électrochimiques.

L'allure générale de la courbe voltampérométrique, ainsi que ces principales grandeurs sont représentées sur la figure II.4. Ces grandeurs sont :

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

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

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



*Allure générale d'une courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques*

## 2. Chronoampérométrie :

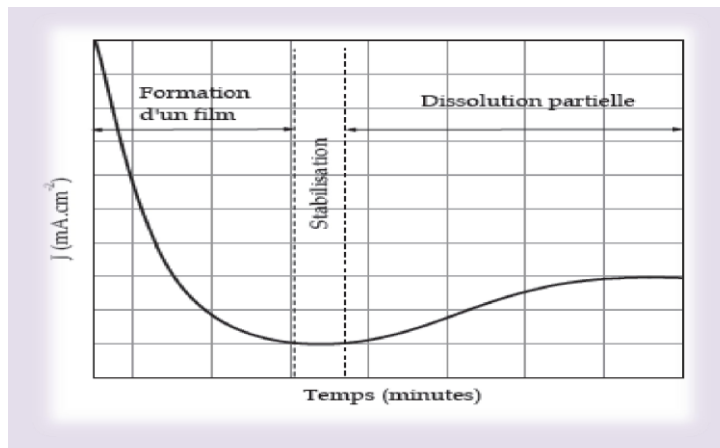
La chronoampérométrie fait partie des techniques transitoires, elle consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps à un potentiel imposé.

La courbe densité de courant en fonction du temps ( $J = f(t)$ ) résultant de l'oxydation donne, d'après son allure, des indications sur les mécanismes opérant à travers le système

métal/couche d'oxyde/électrolyte. En effet, une décroissance rapide de la densité de courant  $J$  jusqu'à sa stabilisation indique la formation d'un film, qui est d'autant plus passivant que la valeur de  $J$  est faible.

En revanche, une augmentation de la densité de courant laisse penser que le film conduit plus facilement le courant, ce qui peut être une conséquence de sa dissolution partielle (figure II.7).

La courbe chronoampérométrique appelée aussi transitoire courant/temps permet également de déterminer la charge  $Q_a$  fournie par le système pour former le film, en supposant que toutes les réactions électrochimiques participent à sa formation. Elle s'obtient par l'intégration de la courbe  $j = f(t)$ .



**Fig. II.7:** Représentation schématique d'une courbe chronoampérométrique

### II.3.Spectroscopie d'impédance électrochimie :

La spectroscopie d'impédance électrochimie consiste à mesurer la réponse d'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude 10mV du potentiel en fonction de la fréquence. Cette méthode transitoire peut être avantageusement couplée à celle du tracé des courbes stationnaires  $I = f(E)$ .

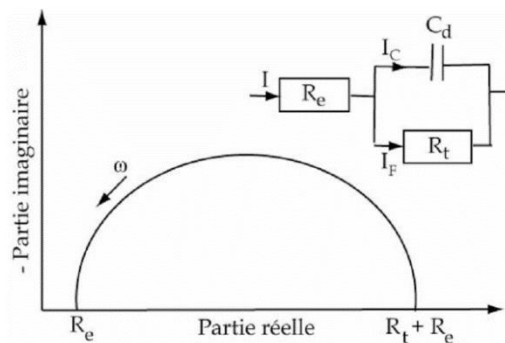
La spectroscopie d'impédances électrochimie des mesurés elle a été réalisée sur la gamme de fréquence de 100 KHz à 100 MHz. Les courbes de polarisation sont potentiodynamiques enregistrés à partir de 0, 200, 400, 600 et 700 mV.

#### Transfert de charge

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique  $I_F$  et le courant de charge de la double couche  $I_C$  peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant  $I$  traversant le système, soit :

$$I = I_F + I_C \quad (\text{II.12})$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (figure II.10).



**Figure II.10 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.

La résistance  $R_e$  du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Dans le milieu d'étude choisi, la concentration en ions sulfate est suffisamment importante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte et ainsi obtenir une valeur de  $R_e$  faible. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers

l'infini ( $\omega \rightarrow \infty$ ), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte.

Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée  $C_d$ ).

La résistance de transfert de charges  $R_t$  est, quant à elle, traversée par le courant faradique.

En absence de toute autre réaction que le transfert électronique,  $R_t$  est identifiée à la résistance de transfert de charge.

## *Conclusion*

D'après les résultats expérimentaux, nous avons pu tirer quelques conclusions à savoir :

- L'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur toutes les électrodes augmente avec le cyclage.
- La conductivité de cette couche mesurée par spectroscopie d'impédance électrochimique et voltamétrie à courant alternatif est meilleure à 2% en étain.
- L'introduction de petites quantités à l'échelle de 0.2% en étain augmente la corrosion de la couche de passivation et par la suite sa résistivité par rapport au plomb pur.
- L'étain augmente la conductivité de cette couche probablement par formation d'oxydes conducteurs mixtes bi et tétravalents.

- [1] *Hand Book of Chemistry and physics*, 1982, p. ed 62 et 63.
- [2] *H. M. Zeyada and M. M. Makhlouf, "Role of annealing temperatures on structure polymorphism, linear and nonlinear optical properties of nanostructure lead dioxide thin films," Opt. Mater. (Amst)., vol. 54, pp. 181–189, 2016. 2016.*
- [3] *O. Kappertz, R. Drese, C. Liesch, R. Jayavel, M. Wuttig, Thermal stability of lead oxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering, Physica Status Solidi (A) Applied Research. 2002.*
- [4] *F. E. and I. . & S. J. W. F.A. Cotton, G. Wilkinson, J. W. F.A. Cotton, G. Wilkinson, Chemistry, Fifth Edition and I. . & Sons, F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., (1988).*
- [5] *A. Earnshaw, N. Greenwood, Chemistry of the Elements, Second Edition, Butterworth-Heinemann, 2002.*
- [6] *A. H. Wriedt, H. Wriedt, A., The O-Pb (Oxygen-Lead) System, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 9 (1988) 106-124. [78]. 1988.*
- [7] *R. R. W.B. White, F. Dacheille, "W.B. White, F. Dacheille, R. Roy, High-pressure - high-temperature polymorphism of the oxides of lead, Journal of the American Ceramic Society," J. Am. Ceram. Soc., vol. 44, pp. 170–174, 1961.*
- [8] *W. Kwestroo, J. de Jonge, P.H.G.M. Vromans, Influence of impurities on the formation of red and yellow PbO, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 29 (1967) 39-44. .*
- [9] *W.B. White, F. Dacheille, R. Roy, High-pressure - high-temperature polymorphism of the oxides of lead, Journal of the American Ceramic Society, 44 (1961) 170-174."*
- [10] *A. Earnshaw, N. Greenwood, Chemistry of the Elements, Second Edition, Butterworth-Heinemann,*
- [11] *J.C.Campbell, High-Gain Bandwidth Product Si/InGaAs avalanche photodetectors , in conference on optical fiber communication technical digest, ofc 97, pp35-36, 16- 21 Feb 1997*
- [12] *W. Mindt, "W. Mindt, Electrical properties of electrodeposited PbO<sub>2</sub> films,*

- Journal of the Electrochemical Society, 116 (1969) 1076-1080. 159,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 116, p. 1076–1080., 1969.
- [13] C. H. H.J. Terpstra, R.A. De Groot, “H.J. Terpstra, R.A. De Groot, C. Haas, The electronic structure of the mixed valence compound Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58 (1997) 561-566.
- [14] J. A. D. W.L. Bragg, “W.L. Bragg, J.A. Darbyshire, The structure of thin films of certain metallic oxides., *Transactions of the Faraday Society*,” in *The structure of thin films of certain metallic oxides.*, *Transactions of the Faraday Society*, 1932, pp. 522–529.
- [15] P. H. G. M. V. W. Kwestroo, J. de Jonge, “W. Kwestroo, J. de Jonge, P.H.G.M. Vromans, Influence of impurities on the formation of red and yellow PbO, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 29, pp. 39–44, 1967.
- [16] S. Darbe, R. Beal, A. Stavrinadis, H. Cao, J. Smith, H.A. Assender, A.A.R. Watt, *Visible light absorbing metal oxide solar cells, MIT-Oxford summer student report*, (2009).
- [17] *Pourbaix, Atlas D'Equilibres Electrochimiques, Gauthiers-Villars, Paris, 1963.*
- [18] N. Oleksiy, “*Simulation, Fabrication et Analyse de Cellules Photovoltaïques a contacts arrières interdigités*”, *Thèse Doctorat, Lyon : INSA de Lyon, 2005.*,” 2005. 2005.
- [19] J. P. Parneix, “Physique des Composants à Semi-Conducteurs Physique des SemiConducteurs,” pp. 1–27, 2007.
- [20] O. Bonnaud, *Physique des Solides, des Semiconducteurs et Dispositifs*’, *IETR, Rennes, 2003.* 2003.
- [21] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, 8th Ed, John Wiley and Sons, New Jersey, 2005.*
- [22] N. R. D. T. K. Rajeshwar, K. Rajeshwar, N.R. De Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2004, 8, 173–182. 2004.
- [23] Honda Kenichi, *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.* 2004, 166, 63–68. .
- [24] Zhang Shanqing, Wen William, Jiang Dianlu, Zhao Huijun, John Richard, Wilson Gregory J., Will Geoffrey D., *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*

2006, 179 (3), 305-313.

- [25] *K. Rajeshwar, N.R. De Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2004, 8, 173–182. .
- [26] *Masahide Takahashi, Kaori Tsukigi, Takashi Uchino, Toshinobu Yoko, Thin Solid Films* 2001, 388, 231-236. .
- [27] *Villarreal Teresa Lana, Bogdanoff Peter, Salvador Pedro, Alonso-Vante N. Nicolás, Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2004, 83 (4), 347-362. .

