



N° d'ordre :

UNIVERSITE DE M'SILA

**FACULTE DES SCIENCES ET DES SCIENCES DE
L'INGENIORAT**

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister

Spécialité : Chimie

Option : Chimie Appliquée

Par

RAHAL FOUJIL

SUJET

**ETUDE COMPARATIVE DES COUCHES MINCES DE TiO₂ PREDESTINEES
A LA CONCEPTION DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES OBTENUES
PAR DIFFERENTES METHODES**

Soutenu publiquement le : 22 / 10 / 2009 devant le jury composé de :

Dr. A. A. Merrouche	M. de conférence	U. M. B. M'sila	Président
Pr. D. Abdi	Professeur	U. F. A. Sétif	Rapporteur
Pr. F. Nâamoune	Professeur	U. F. A. Sétif	Examineur
Pr. H. Amardjia	Professeur	U. F. A. Sétif	Examineur
Dr. L. Telli	M. de conférence	U. M. B. M'sila	Examineur

Promotion : 2008/2009

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes chers parents.

Toute ma famille.

Tous qui donne une contribution de réalisation de ce mémoire.

FOUDIL RAHAL.

Remerciement

Le modeste travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire d'énergétique et d'électrochimie du solide, et au laboratoire de dosage, analyse et caractérisation en haute résolution à l'université Ferhat Abbas de Sétif, sous la direction de madame le professeur J. Abdi. Je la remercie d'avoir accepté de diriger ce travail et je lui exprime ma très profonde reconnaissance pour sa grande gentillesse, son soutien et sa disponibilité.

Je suis très reconnaissant, à madame H. Amardjia-Adnani directrice du laboratoire de dosage, analyse et caractérisation en haute résolution pour ses aides très précieuses, je la remercie pour sa grande patience à nos égards.

Je remercie le docteur A. A. Merrouche l'un de mes professeurs de première année post-graduation, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury, je le remercie pour ses aides au cours de l'année théorique surtout dans le domaine de la cristallographie et je le remercie pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je tiens à remercier vivement le docteur L.Telli, d'avoir accepté d'être membre de jury de ce mémoire. J'estime beaucoup sa sérénité et ses aides qu'il m'a donné, surtout au domaine des méthodes électrochimique analytiques, au cours de mes études de première année post-graduation.

Je remercie également le professeur F. Nâamoun, pour m'avoir fait l'honneur de siéger dans le jury. Grand merci d'avoir accepté de rapporter et d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier pour la deuxième fois le professeur H. Amardjia-Adnani d'avoir accepté d'être membre de jury de ce mémoire. Grand merci pour elle.

Je souhaite maintenant remercier tous les collègues, ou plutôt amis, de leurs soutiens et leurs patiences. Grand merci surtout pour Hamdane pour ça disponibilité et ça grande patience ; Hichem, Ahmed pour ses aides et sans oublier Abd ennour, Brahim, Bouzid, Saïfi, Farid et autres.

Une dernière pensée à mes parents et à toute ma famille et les êtres qui me sont chers en reconnaissance de leurs affections et leurs soutiens.

SOMMAIRE

Sommaire

INTRODUCTION

<u>Introduction</u>	1
<u>Chapitre 1 : Aspects théoriques et définitions</u>	3
I.1 Etat de l'art de photovoltaïque	3
I.1.1. Historique	3
I.1.2. Définition d'une cellule photovoltaïque	4
I.1.3. paramètres des cellules photovoltaïques	4
I.1.4. Types des cellules photovoltaïques	5
I.1.4.1. Les cellules photovoltaïques inorganiques	5
I.1.4.2. Les cellules photovoltaïques organiques	6
I.1.4.3. Cellules photovoltaïques électrochimiques	7
I.2. Principe de l'électrodéposition et loi de Faraday	8
I.2.1. L'électrodéposition des oxydes	9
I.3. Généralités sur les semi-conducteurs	10
I.3.1. Définition d'un semi-conducteur	10
I.3.2. La conductivité électrique d'un semi-conducteur	11
I.3.3. Types des semi-conducteurs	11
I.3.3.1. Semi-conducteur intrinsèque.....	11
I.3.3.2. Semi-conducteur extrinsèque.....	11
I.3.4. Notion de bande d'énergie	12
I.3.5. L'électrochimie des semi-conducteurs	13
I.3.5.1. Interface semi-conducteur et électrolyte	13
I.3.5.2. Couche d'accumulation, de déplétion et d'inversion.....	16
I.3.5.3. Détermination des bandes plates	18
I.4. L'oxyde de titane	19
I.4.1. Structures cristallines	19
I.4.2. Propriétés et applications	20
I.4.3. Photoactivité de l'oxyde de titane	20
I.4.4. préparation de l'oxyde de titane	20
I.4.4.1. Déposition chimique en phase vapeur	21

I.4.4.2. Dépôt physique en phase vapeur	21
I.4.4.3. La pyrolyse	21
I.4.4.4. La méthode solvothermale	21
I.4.4.5. La méthode Sol-gel	22
I.4.4.6. La méthode de précipitation	22
I.4.4.7. Synthèse électrochimique de l'oxyde de titane	22
<u>Chapitre 2 : Dispositifs et techniques expérimentaux</u>	24
II.1. Dispositifs expérimentaux	24
II.1.1. Produits chimiques	24
II.1.2. Le bain d'électrolyse.....	24
II.1.3. Les électrodes	25
II.1.4. La cellule électrochimique	26
II.1.5. Appareillage et montage électrochimique.....	26
II.2. Techniques électrochimiques de réalisation et de caractérisation des dépôts	27
II.2.1. La voltampérométrie cyclique.....	27
II.2.1.1. Aspect théorique.....	27
II.2.1.2. Expressions mathématiques du courant et du potentiel des pics	28
II.2.1.3. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques	29
II.2.2. La chronoampérométrie	29
II.2.3. L'impédancemétrie	31
II.3. Rôle et description de technique de recuit des films électrodéposés	32
II.4. Techniques de caractérisation structurale, optique et morphologique	33
II.4.1. Diffraction des rayons X	33
II.4.2. Spectroscopie d'UV-Visible	33
II.4.3. la microscopie électronique	34
II.4.4. la microscopie à force atomique	34
<u>Chapitre 3 : Elaboration et caractérisation de l'oxyde de titane par différentes méthodes</u>	36

III.1 Préparation de l'oxyde de titane sur FTO par différentes méthodes.....	36
III.1.1. Résultats de l'électrodéposition de l'oxyde de titane par la voltampérométrie cyclique.....	36
III.1.1.1. Cinétique et mécanisme réactionnel.....	40
III.1.2. l'électrodéposition de l'oxyde de titane sur FTO par la chronoampérométrie	42
III.1.3. Justification du choix de la méthode d'élaboration	45
III.1.4. Traitement thermique des films électrodéposés.....	46
III.2 Caractérisations des couches de l'oxyde de titane sur FTO	46
III.2.1. caractérisation structurale par DRX.....	46
III.2.2. caractérisation micrographique	48
III.2.2.1. Caractérisation micrographique par MEB	48
III.2.2.2. caractérisation micrographique par AFM	52
III.2.3. caractérisation optique par UV-Visible	55
III.2.4. Caractérisation électrochimique et photoélectrochimique	57
III.2.4.1. Caractérisation électrochimique	57
III.2.4.1.1. Résultats de la voltampérométrie cyclique	57
III.2.4.1.2. Influence du pH de l'électrolyte sur le comportement électrochimique des différents films.....	60
III.2.4.1.3. Etude de la réversibilité Redox de nos systèmes	62
III.2.4.1.4. Résultats de l'impédancemétrie	65
III.2.4.1.5. Le potentiel des bandes plates	67
III.2.4.2. Caractérisation photoélectrochimique	69
III.2.4.2.1. Résultats potentiostatique	69
III.2.4.2.2. Résultats de l'impédancemétrie	71
Conclusion.....	75

INTRODUCTION

Introduction

Actuellement la production des énergies est basée sur les ressources dites non renouvelables telles que le pétrole, le gaz naturel, le charbon et même l'uranium qui a des grands risques sur la vie humaine. Et avec l'augmentation croissante de la population mondiale et l'explosion du développement industriel débouchant sur une augmentation croissante des besoins énergétiques outre les effets nuisibles de ces ressources sur notre environnement. L'homme sera condamné à trouver d'autres alternatives pour produire cette énergie en prenant en considération la qualité de l'environnement dont il s'est rendu dépendant.

On distingue actuellement plusieurs types de sources d'énergie renouvelables dont: l'hydroélectrique, la géothermique, l'éolienne, la biomasse et enfin l'énergie photovoltaïque. Toutes ces ressources proviennent presque directement ou indirectement du soleil. Elles sont donc disponibles indéfiniment tant que celui-ci brillera.

La technique la plus connue permettant la conversion directe de la lumière en énergie et plus particulièrement en électricité est certainement la technique de la conversion photovoltaïque qui consiste à transformer directement la lumière en électricité effectuée à l'aide des semi-conducteurs tels que le silicium le germanium ou l'arséniure de gallium mais ces types de semi-conducteurs sont coûteux et demandent une haute technologie lors de leurs fabrication. Depuis plus d'une décennie et dans l'optique de minimiser le coût, le professeur M. Graëtzl de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) a mis au point une autre technique consistant à produire de l'électricité via une réaction électrochimique similaire à la photosynthèse végétale basée sur l'usage du dioxyde de titane comme semi-conducteur.

Le dioxyde de titane est chimiquement stable, dur, non toxique, transparent, abondant dans la nature et donc bon marché. Outre l'effet photovoltaïque, il est utilisé dans d'autres applications telles la photocatalyse, comme capteur de gaz...etc.

Le dioxyde de titane est préparé généralement sous forme de couches minces par différentes voies parmi lesquelles la voie électrochimique qui offre plusieurs avantages et pour laquelle nous avons opté pour la fabrication de nos oxydes.

Le présent travail, dans ces trois chapitres traite essentiellement l'élaboration

électrochimique par voltampérométrie cyclique et par voie chronoampérométrique des couches minces de l'oxyde de titane sur le verre conducteur FTO ainsi que leurs caractérisations par plusieurs méthodes avec une étude comparative entre les différentes couches avant et après le recuit.

Le premier chapitre présente des généralités sur les cellules photovoltaïques, des notions de base sur l'électrochimie, et sur l'électrochimie des semi-conducteurs et enfin sur l'oxyde de titane avec une étude bibliographique globale sur leur préparation.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du montage électrochimique et des différentes techniques utilisées pour la préparation et la caractérisation de nos films.

Le dernier chapitre décrit les principaux résultats de l'électrodéposition des films et leurs caractérisation par différentes méthodes physique, chimique, optique, électrochimique et photoélectrochimique

Nous terminons par une conclusion qui résume les différentes étapes de ce modeste travail et donner une perspective sur l'usage des couches minces de l'oxyde de titane.

CHAPITRE I

Aspects théoriques et définitions

Chapitre 1 : Aspects théoriques et définitions

Dans ce chapitre nous allons donner quelques notions relatives aux cellules photovoltaïques et leurs types suivis par un rappel sur les notions de base de l'électrochimie en insistant surtout sur l'électrochimie des semi-conducteurs et leurs comportements à l'obscurité et sous illumination. On clôturera ce chapitre par une description détaillée du semi-conducteur TiO_2 (l'oxyde de titane) avec tous les aspects de sa synthèse bibliographique.

I.1 Etat de l'art du photovoltaïque:

I.1.1. Historique :

Le développement des cellules photovoltaïques a commencé en 1839 lorsque le physicien Henri Becquerel a mis en évidence l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes immergées dans une solution électrolytique lorsque celles-ci étaient exposées à la lumière naturelle [1]. Trente-huit ans plus tard, W. G. Adams et R. E. Day ont observé un effet similaire en éclairant un échantillon solide en sélénium. Et ce n'est qu'en 1954 que des chercheurs de *Bell Telephone laboratories* ont fabriqué la première cellule solaire à base de silicium monocristallin ayant un rendement de conversion en puissance de 6 % [2]. Le développement des programmes spatiaux a entraîné une demande de cellules solaires à base de semi-conducteurs tels que le silicium qui sont rapidement devenues une source incontournable pour l'alimentation des satellites.

Pour les applications terrestres ce n'est qu'au début des années 1970, et surtout après les crises pétrolières successives que les pays industrialisés ont porté leur intérêt sur les systèmes photovoltaïques. Actuellement et grâce aux remarquables avancées technologiques les rendements ont atteint plus de 32 % en laboratoire et entre 8 et 16 % pour les cellules de commerce. Différents matériaux ont été utilisés pour fabriquer ces cellules mais le silicium cristallin occupe la plus grande part avec 87.6 % du marché mondial suivi par le silicium amorphe avec 8.30 %.

Le prix des semi-conducteurs utilisés et le coût élevé des étapes d'élaboration demeurent un handicap pour une utilisation intensive de ce type de dispositifs. De nouveaux développements sont alors indispensables pour produire des cellules solaires à faible coût. C'est ainsi que les cellules à base de matériaux organiques apparaissent comme

une technologie alternative aux cellules inorganiques en dépit de leur faible rendement et à cause de la non cherté des matériaux organiques par rapport aux matériaux inorganiques en plus de l'avantage d'une élaboration facile (moins coûteuse) à des températures ambiantes ou proches. Ceci a permis la réalisation de grandes surfaces pouvant être flexibles et la réalisation des films minces avec de faibles quantités de matériaux utilisés.

I.1.2. Définition d'une cellule photovoltaïque :

Une cellule photovoltaïque est un composant électronique qui exposé à la lumière (photons) génère une tension électrique (volt) donc basée sur l'effet photovoltaïque qui se définit par la transformation directe d'une énergie électromagnétique (rayonnement) en énergie électrique de type continu directement utilisable. Le courant obtenu est un courant continu et la tension obtenue est de l'ordre de 0.5 V. Les cellules photovoltaïques sont constituées de semi-conducteurs à base de silicium (Si), de sulfure de cadmium (CdS), de tellure de cadmium (CdTe) ou d'autres oxydes tels le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO).

I.1.3. Paramètres des cellules photovoltaïques :

Le tracé de la variation du courant en fonction de la tension (*figure I-1*), dans le noir et surtout sous éclaircissement permet d'évaluer les performances d'une cellule photovoltaïque via l'extrait des différents paramètres photovoltaïques (I_{sc} , V_{oc} , f_f , η) [3] :

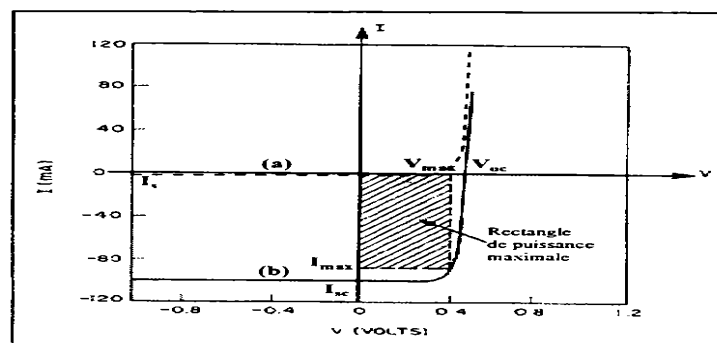


Figure (I-1) : Caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque : (a) dans le noir (en tirets). (b) sous éclaircissement (en trait continu).

- le courant de court-circuit I_{sc} , est le courant qui circule à travers la jonction sous illumination sans application de tension.

- La tension de circuit ouvert V_{oc} est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif photovoltaïque.
- Le facteur de forme ff est le rapport de la puissance maximale au produit de la tension en circuit ouvert et du courant de court-circuit soit :

$$ff = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (I-1)$$

Les valeurs I_{max} et V_{max} sont définies de telle sorte que le produit $|I_{max} \times V_{max}|$ soit maximale ce dernier correspond à la puissance maximale P_{max} pouvant être délivré pour la cellule photovoltaïque.

- Le rendement η est un paramètre essentiel dont la seule connaissance de sa valeur permet d'évaluer les performances de la cellule. Il est défini comme le rapport entre la puissance maximale délivrée par la cellule et la puissance lumineuse incidente p_{in}

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{ff \times I_{sc} \times V_{oc}}{P_{in}} \quad (I-2)$$

I.1.4. Types de cellules photovoltaïques :

Selon la nature des matériaux utilisés on distingue deux grandes classes : les cellules photovoltaïques inorganiques et les cellules photovoltaïques organiques :

I.1.4.1. Les cellules photovoltaïques inorganiques :

Les cellules photovoltaïques inorganiques qui dites aussi au silicium, représentent 99 % des ventes mondiales de panneaux solaires, la technologie de cette filière est la plus avancée, pour preuve, la faible différence entre le rendement théorique de 27 % et les meilleurs modules de laboratoire d'un pied carré qui ont un rendement de 20,8 % ; ainsi le rendement du meilleur module commercial de grande taille (1 m²), est de 15,3 %. On peut distinguer trois grandes filières [3,4] :

- **Cellules au silicium monocristallin :**

La filière du silicium monocristallin qui regroupe les cellules produites à partir de

silicium tiré puis découpé en plaquette circulaire.

- **Cellules au silicium polycristallin :**

Les cellules sont réalisées à partir des déchets de l'industrie électronique sous forme de lingots carrés refroidis axialement découpés en plaquettes minces et débarrassés de leurs défauts recombinants par diffusion de phosphore au d'aluminium.

- **Cellules au silicium amorphe hydrogéné :**

Elles sont formées de silicium non cristallisé ou basées sur d'autres semi-conducteurs comme le tellure de cadmium. Elles trouvent leurs applications surtout dans les calculatrices, les montres...etc.

Il existe un autre type de cellules peu connue c'est la cellule dite tandem qui s'obtient par l'empilement monolithique de deux cellules simples. En combinant deux cellules (couche mince de silicium amorphe sur silicium cristallin) absorbant dans des domaines spectrales et se chevauchant on améliore le rendement par rapport à celui des cellules simples quelles soient amorphes, monocristallines ou polycristallines.

I.1.4.2. Les cellules photovoltaïques organiques :

Les semi-conducteurs organiques peuvent présenter une intéressante alternative au Silicium du fait d'un coût de production plus faible. Les techniques de production employées pour les molécules organiques présentent une mise en œuvre moins onéreuse que celles de silicium cristallin. La combinaison des propriétés des polymères qui ont un faible coût par rapport au silicium et les techniques de procédés bas ouvre une perspective d'application des matériaux organiques dans les panneaux solaires. Il existe trois types de ce genre de cellules : les cellules photovoltaïques à base de matériaux moléculaires à base de polymères et les cellules photovoltaïques électrochimiques [4,5].

- **Cellules à base de matériaux moléculaires :**

Au cours des deux dernières décennies deux types de cellules photovoltaïques organiques moléculaires ont été intensivement étudiés : celles qui ont une structure monocouche et celles à bicouche.

Les cellules moléculaires monocouches décrites comme étant de type Schottky se présentent sous la forme métal / organique / métal ou ITO / organique / métal. Les rendements pour ces structures sont faibles. L'utilisation des hétérojonctions s'est avéré une solution pour pallier ces problèmes.

- **Cellules à base de polymères :**

L'utilisation des polymères conjugués dans les cellules photovoltaïques a été largement étudiée. Ces polymères agissent comme des semi-conducteurs à gap direct et peuvent être dopés. Plusieurs types de cellules sont proposés telles que :

- Une cellule de type Schottky entre un polymère non dopé et un métal
- Une hétérojonction entre un polymère dopé (agissant comme un métal) et un semi-conducteur inorganique.
- Une hétérojonction entre un polymère dopé p et un polymère dopé n.

Actuellement des rendements de plus de 2.5 % ont été obtenus avec de nouveaux types de cellules polymères récemment développées.

I.1.4.3. Cellules photovoltaïques électrochimiques :

Inspiré par la photosynthèse Grätzel et col [6]. Au début des années quatre vingt dix du siècle précédent ont développé des cellules solaires qui fonctionnent selon un principe différent de celui décrit dans les paragraphes précédents. Ces cellules sont composées d'un électrolyte, d'un colorant et d'un semi-conducteur inorganique [7-9].

L'absorption de la lumière par des molécules de colorant greffées à la surface de l'oxyde métallique provoque un passage des électrons de l'état fondamental S_0 à l'état excité S^* (figure 1-2). Les électrons sont ensuite injectés dans la bande de conduction de l'oxyde ayant un niveau énergétique proche de celui de l'état excité. Un processus d'oxydoréduction se met en route dans la solution et permet d'intercepter le retour des électrons vers l'état S^+ en réduisant rapidement le colorant oxydé. La tension aux bornes de la cellule provient de la différence entre le niveau de fermi de l'oxyde et le potentiel d'oxydoréduction de la solution.

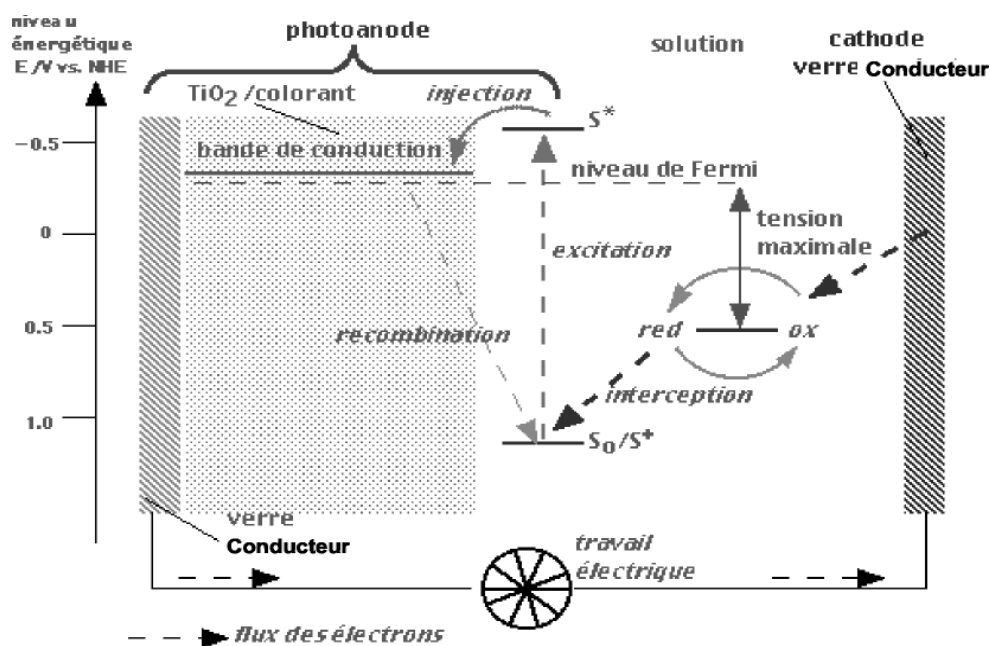


Figure (I-2): Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant.

Le choix du colorant, de l'oxyde de la solution est crucial pour produire des cellules de bonne qualité. Le meilleur rendement mesuré et certifié par le centre de test de mesures (NREL) aux Etats-Unis est de 10,4 % [10]. Des tests de stabilité effectués par le même organisme montrent que la durée de vie des cellules est de 20 ans en fonctionnement. C'est pourquoi les cellules de Grätzel dont le coût de fabrication est modéré sont aujourd'hui au stade de la commercialisation.

Il nous reste à dire que l'inconvénient de cette cellule réside dans la présence d'un électrolyte liquide organique. L'étanchéité de la cellule est l'un des points critiques pour le développement de cette technologie, la substitution de l'électrolyte actuel par un électrolyte solide est la prochaine étape.

I.2 Principe de l'électrodéposition et loi de Faraday:

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques

M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où 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 :

$$M^{n+} + n e^- \leftrightarrow M$$

Lorsqu'on dépose un élément d'une masse molaire M par électrolyse à partir de ses ions ou à partir des espèces dans lesquelles cet élément est au nombre d'oxydation n, la valeur de la masse m déposée pendant le temps t peut être calculée avec l'expression de Faraday :

$$m = M \cdot I \cdot t / n \cdot F$$

Où I est l'intensité du courant de l'électrolyse utilisée pour déposer le métal ; F est le faraday.

La vitesse de déposition peut être déduite de l'expression précédente ; ainsi si on appelle ε l'épaisseur de métal déposée pendant un temps t, la vitesse aura la forme $v = \varepsilon / t$. La masse m peut être en fonction de la masse volumique ρ du métal et de la surface S du dépôt : $m = \rho \cdot S \cdot \varepsilon$ (1) or $m = M \cdot I \cdot t / n \cdot F = M \cdot i \cdot S \cdot t / n \cdot F$ (2)

De (1) et (2), on déduit $v = \varepsilon / t = M \cdot i / n \cdot F \cdot \rho$ où i est la densité du courant

I.2.1. L'électrodéposition des oxydes :

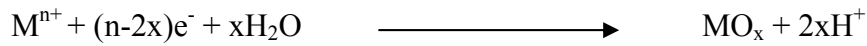
Le mécanisme de l'électrodéposition de l'oxyde diffère de celui d'un métal simple. La réaction totale simplifiée de la formation de l'oxyde par l'électrodéposition cathodique peut être donnée comme suit [11] :



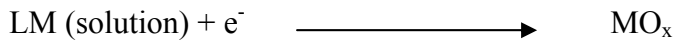
Avec P (M) : précurseur de métal et P (O) : précurseur de l'oxygène. Ces derniers doivent être dissous dans une solution.

Le mécanisme d'électrodéposition cathodique d'oxyde peut être divisé en deux catégories différentes :

- Dans le premier cas ; le précurseur du couple oxydoréducteur est l'espèce du métal, comme c'est illustré dans la réaction suivante :

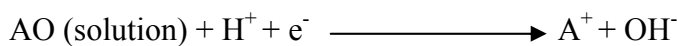


Le précurseur du métal peut être aussi une espèce complexe LM (L : ligand) :

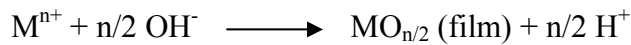


Généralement L est un peroxyde et LM est le peroxyde de l'espèce.

- Dans le deuxième cas ; le précurseur d'oxydoréduction est l'oxygène précurseur (AO distingué) tels que, O₂, NO₃, H₂O₂ :



En présence de l'espèce du métal dissoute dans la solution et par l'augmentation locale du pH à la surface de l'électrode, les ions métalliques précipitent directement sur la surface de l'électrode comme un oxyde ou un hydroxyde et forment un film qui couvre l'électrode. Dans ce cas, on peut citer l'exemple de l'électrodéposition de l'hydroxyde de titane, en présence de NO₃ et H₂O₂ [12]. Selon :



Rappelons que dans notre cas, nous nous sommes toujours placés en solution saturée, ce qui nous permet de supposer que dans le volume de l'électrolyte nous pouvons minimiser la migration des espèces et que nous n'avons ni agité la solution, ni mis en mouvement les électrodes, et donc que le transfert de charge est essentiellement dû à la diffusion.

I.3 Généralités sur les semi-conducteurs :

I.3.1. Définition d'un semi-conducteur :

Le 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. 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.

I.3.2. La conductivité électrique d'un semi-conducteur :

Dans un semi-conducteur pur les électrons périphériques d'un atome sont mis en commun avec les atomes voisins pour établir des liaisons covalentes qui assurent la cohésion du cristal. Ces électrons périphériques dits électrons de valence ne sont pas libre pour transporter le courant électrique. Pour produire des électrons de conduction on expose les électrons périphériques à la température ou à la lumière afin de rompre les liaisons covalentes, les électrons sont alors mobiles. Les défauts ainsi créés appelés "trous" ou "lacunes" participent au flux électrique. On dit que ces trous sont des porteurs d'électricité positive. Ces lacunes expliquent l'augmentation de la conductivité électrique des semi-conducteurs avec la température ou sous la lumière.

I.3.3. Types de semi-conducteurs:

I.3.3.1. Semi-conducteur intrinsèque :

C'est un cristal pur ; si on prend par exemple le silicium ou le germanium, tous les atomes sont arrangés selon une configuration géométrique symétrique où chaque atome est lié à quatre autres atomes. A la température de zéro absolu tous les électrons sont dans la bande de valence et la barrière de potentiel de la bande interdite est maximale. Lorsqu'on augmente la température la barrière de potentiel diminue et un certain nombre d'électrons de la bande de valence auront assez d'énergie pour passer à la bande de conduction. Dans le semi-conducteur intrinsèque le niveau de fermi se trouve au milieu de la bande interdite [13].

I.3.3.2. Semi-conducteur extrinsèque :

Un semi-conducteur est dit dopé ou extrinsèque lorsqu'on substitue dans le cristal certains atomes (un cristal de silicium par exemple) par d'autres atomes (appelés aussi impuretés) d'un autre élément. Les densités de dopage sont de l'ordre de 10^{15} à 10^{17} atomes / cm^3 . Le dopage est un autre moyen d'augmenter la conductivité électrique du semi-conducteur.

On distingue deux types de semi-conducteurs extrinsèques :

- Les semi-conducteurs du type n qui sont formés par l'introduction d'impuretés pentavalentes dans un cristal de silicium par exemple. quatre des cinq électrons

de l'impureté vont participer à des liaisons covalentes alors que le cinquième sera libre. Le niveau de fermi d'un semi-conducteur dopé n se trouve près de la bande de conduction.

- Les semi-conducteurs de type p qui sont formés par l'introduction d'impuretés trivalentes dans un cristal de silicium par exemple. Par conséquent il y aura un certain nombre de liaisons covalentes qui manqueraient un électron, ce manque d'électron qu'on appelle trou va pouvoir se déplacer librement à l'intérieur de la structure cristalline. Le niveau de fermi d'un semi-conducteur dopé p se trouve près de la bande de valence.

Lorsque deux semi-conducteurs de types différents p et n sont adjacents ils forment une zone de contact appelée jonction n-p. Des séries de jonction de ce type sont utilisées pour fabriquer des transistors, des démodulateurs et des cellules solaires.

I.3.4. Notion de bande d'énergie :

Si on considère un solide qui consiste en la combinaison d'un très grand nombre d'atomes et en vertu du principe d'exclusion de Pauli, tous les niveaux d'énergie devraient être différents. En conséquence il serait difficile de visualiser tous ces niveaux d'énergie. Ce handicap a contribué à introduire le concept de bande d'énergie qui est par définition un ensemble de niveaux d'énergie. On distingue trois types de bandes d'énergie (*figure I-3*) : La bande de valence (BV) qui contient les niveaux d'énergie les plus bas. La bande de conduction (BC) qui contient les niveaux d'énergie les plus élevés. Et la bande interdite (BI) appelé aussi *gap* qui ne contient aucun niveau d'énergie et sert de frontière entre la bande de valence et la bande de conduction. La largeur de la bande interdite joue un grand rôle dans l'interprétation des propriétés électriques des matériaux. Ainsi les solides sont classés électriquement en trois catégories :

- Les conducteurs pour qui la bande de valence et de conduction se coupent. Dans ce cas l'application d'une faible tension est suffisante pour faire passer un très grand nombre d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction où ils seraient des porteurs de charges.
- Les isolants qui sont caractérisés par une large bande interdite d'environ 5 eV ou plus et une bande de conduction qui ne contient aucun électron.

- Les semi-conducteurs qui sont caractérisés par une bande interdite inférieure à celle des isolants et les électrons occupent les niveaux d'énergie qui sont dans la bande de valence au zéro absolu.

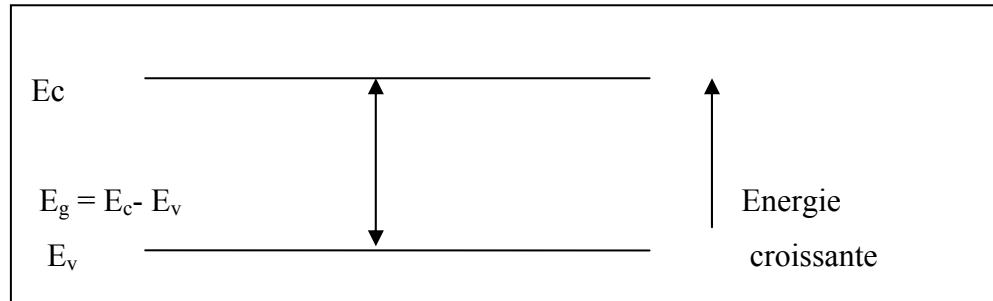


Figure (I-3) : Structure des bandes d'énergies dans un cristal.

I.3.5. L'électrochimie des semi-conducteurs [14-18] :

La naissance de l'électrochimie des semi-conducteurs en tant que nouvelle branche de l'électrochimie est due à deux principaux facteurs. Premièrement, le nombre de réactions électrochimiques intervenant à la surface de contact électrolyte-électrode s'effectuent, de fait, sur une surface présentant des propriétés semi-conductrices avec toutes les particularités inhérentes aux matériaux de ce genre. La mise en évidence du mécanisme de ces réactions et la conduite de ces processus ne deviennent possible qu'à condition d'une étude électrochimique des semi-conducteurs. Deuxièmement, dans la technique même de fabrication de matériaux semi-conducteurs utilisés dans les appareils radiotechniques et les piles solaires...etc., un rôle important qui revient à des phénomènes qui sont électrochimiques de par leur nature. On notera notamment l'attaque chimique et l'attaque anodique des semi-conducteurs, la déposition de minces couches de métal sur la surface des semi-conducteurs.

I.3.5.1. Interface semi-conducteur et électrolyte :

La structure admise à l'heure actuelle pour l'interface métal | électrolyte, est décrite de la façon suivante : en l'absence d'interactions spécifiques fortes avec la surface de l'électrode, les ions excédentaires (cations et anions) n'ont la possibilité de s'approcher de la surface de l'électrode (sous l'influence du champ électrique interfacial) que jusqu'à une distance de l'ordre de quelques angströms, leurs centres venant ainsi se placer sur une surface parallèle à celle de l'électrode, formant ainsi une couche que l'on appelle *couche*

de *Helmholtz* (ou *couche compacte*) dont l'épaisseur est de l'ordre de 3 à 4 angströms. Si tous les ions excédentaires restaient localisés dans cette couche, on aurait l'équivalent d'un condensateur à plaques parallèles caractérisé par la capacité $C = q^{el} / \Delta\Phi$. D'autre part, les ions accumulés près de l'électrode se trouvent soumis à l'agitation thermique, il s'établit une couche de répartition des ions non adsorbés correspondant à une *charge d'espace* de densité décroissante en fonction de la distance au plan Helmholtz. Cette couche est appelée couche diffuse de Gouy-Chapman qui peut s'étendre sur plusieurs dizaines d'angströms. Dans celle-ci le potentiel électrique Φ varie en obéissant à la loi de Poisson. L'ensemble couche compacte et couche diffuse constitue la double couche électrochimique (*figure I-4-a*).

Dans le cas d'un interface semi-conducteur | électrolyte où la densité des porteurs de charge dans le semi-conducteur est beaucoup plus faible que dans un métal, la charge se répartit dans une couche de plusieurs dizaines d'angströms d'épaisseur appelée par les physiciens du solide, couche de charge d'espace (analogue à la couche ionique diffuse) (*figure I-4-b*).

En effet, la couche de charge d'espace étant équivalente à une capacité C_{SC} en série avec la capacité de la couche de Helmholtz C_H , et la charge dans les deux couches étant la même en valeur absolue, on peut écrire donc :

$$\frac{\Delta\Phi_{SC}}{\Delta\Phi_H} = \frac{C_H}{C_{SC}} \quad (I-3)$$

La capacité différentielle globale d'une interface semi-conducteur | électrolyte, seule accessible expérimentalement est exprimé en fonction par la relation

$$\frac{1}{Cd} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{sc}} \quad (I-4) \quad (\text{capacité en série})$$

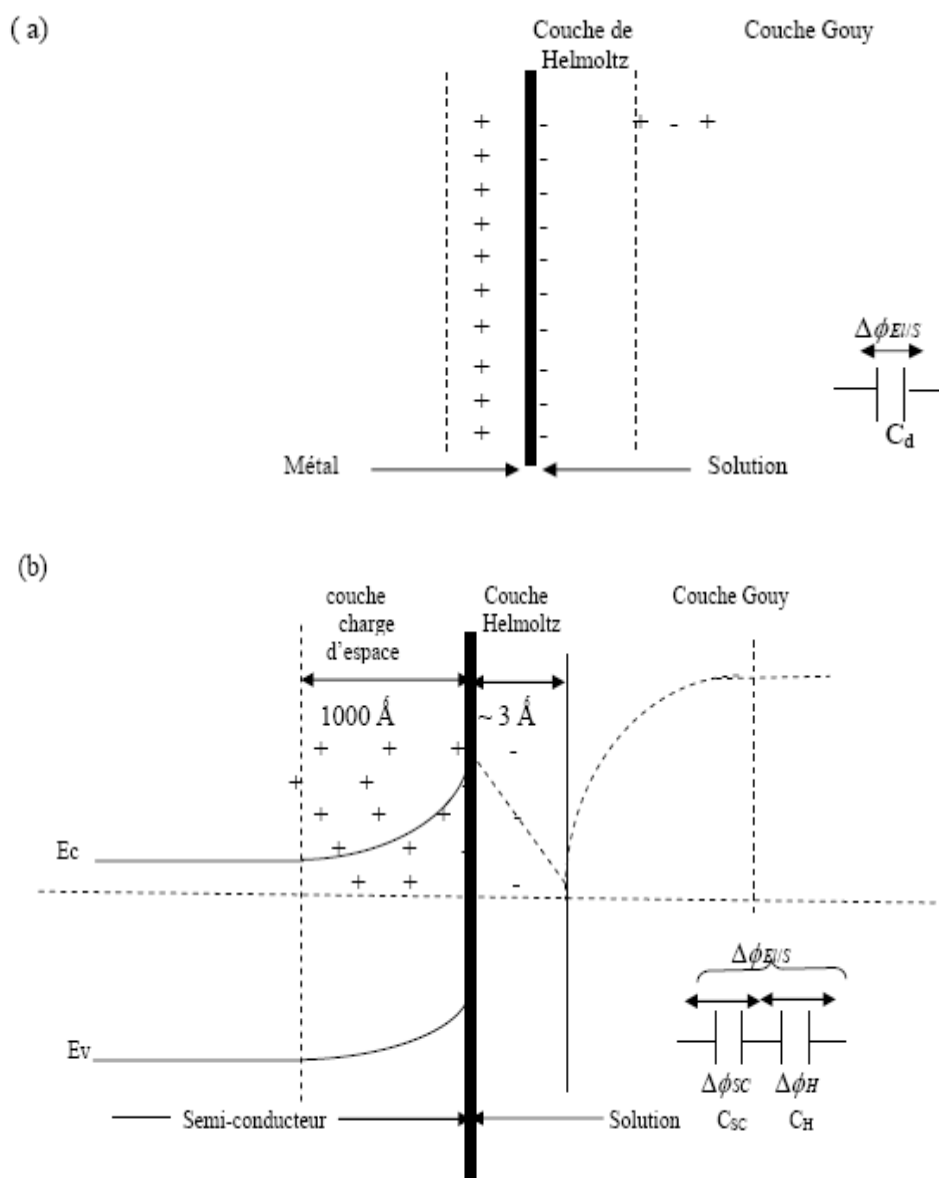


Figure (I-4) : Structure de l'interface : (a)métal / solution

(b) semi-conducteur / solution

Ainsi la mise au contact d'une électrode semi-conductrice avec une solution contenant un couple redox, conduit à l'établissement d'une différence de potentiel entre les deux phases, dont la valeur est déterminée par les caractéristiques thermodynamiques des constituants de l'équilibre électrochimique mise en jeu. Cette différence de potentiel s'établit dans une zone de très faible épaisseur de part et d'autre de l'interface, dans laquelle existe par conséquent un champ électrique, qui est responsable de la formation de la double couche.

La distribution de potentiel dans les interfaces métal | électrolyte est montrée que ce potentiel se répartit principalement dans l'électrolyte entre la couche compacte et la couche diffuse. Dans le cas des électrodes semi-conductrices, il faut également considérer la distribution de potentiel dans la région de courbure des bandes.

Dans les régions de polarisation sur lesquelles il y a formation de couche d'accumulation des porteurs majoritaires, l'électrode se comporte plutôt comme un métal et la différence de potentiel entre le semi-conducteur et la solution se trouve distribuée principalement dans l'électrolyte. Dans les régions de polarisation sur lesquelles il y a formation de couche d'appauvrissement, toute variation de potentiel d'électrode se trouve distribuée principalement dans le semi-conducteur.

Les valeurs de nombre de porteurs n (dans le cas d'un semi-conducteur n) et le nombre de porteurs p (dans le cas d'un semi-conducteur p) à la surface sont données par rapport aux valeurs originelles n_0 et p_0 prévalent dans la partie interne du semi-conducteur comme suit :

$$n_{surf} = n_0 \times \exp\left(-\frac{q_e}{K_B \cdot T} \cdot \Delta\Phi_{SC}\right) \quad (I-5)$$

$$p_{surf} = p_0 \times \exp\left(\frac{q_e}{K_B \cdot T} \cdot \Delta\Phi_{SC}\right) \quad (I-6)$$

I.3.5.2. Couche d'accumulation, de déplétion et d'inversion :

Pour bien comprendre la structure de l'interface semi-conducteur | électrolyte et les différentes couches qui peuvent exister dans notre système il nous faut d'abord pour simplification, étudier les différents types de régions chargées dans un semi-conducteur dans les systèmes triphasés semi-conducteur | isolant | métal, où tout transfert de charges peut être négligé (*figure I-5*)

Si les niveaux de Fermi sont égaux dans le semi-conducteur et le métal, aucune des deux phases n'est chargée. L'absence de régions chargées dans le semi-conducteur entraîne l'absence de champ électrique. Les niveaux d'énergie sont donc constants, et cette situation est dite de *bandes plates*

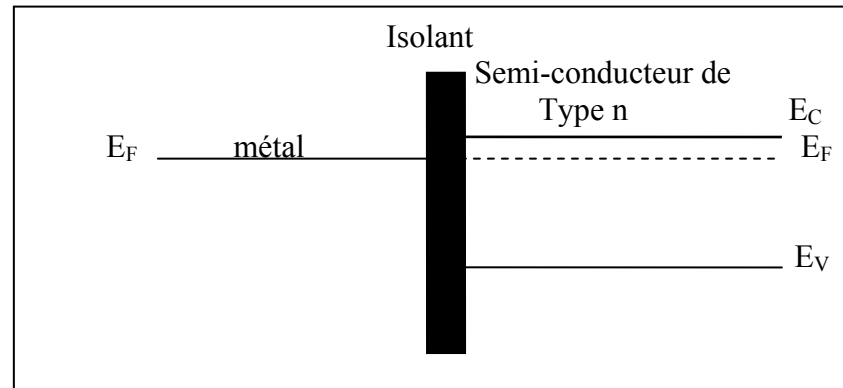


Figure (I-5): interface métal | isolant | semi-conducteur non chargée.

Considérons maintenant, par exemple un semi-conducteur de type n, dans un des systèmes triphasés décrits ci-dessus. Si on charge le métal positivement en abaissant son niveau de Fermi par rapport à celui de semi-conducteur, nous allons créer dans le semi-conducteur une région de charges négatives. Pour ce faire nous transportons des électrons qui sont les porteurs majoritaires du sein du cristal vers la surface où ils vont s'accumuler. Nous appellerons *couche d'accumulation* la région de l'interphase dans laquelle il y a accumulation des porteurs majoritaires. Cette accumulation de charge se traduit par une courbure de bandes vers le bas pour un semi-conducteur de type n, et vers le haut pour un semi-conducteur de type p.

Il faut aussi noter qu'il ne peut y avoir de transferts de charges à travers l'isolant et par conséquent le niveau de Fermi dans le semi-conducteur reste constant.

Toujours avec un semi-conducteur de type n, considérons ce qui se passe si on charge le métal négativement en augmentant son niveau de Fermi par rapport à celui du semi-conducteur. Comme précédemment, nous allons créer dans le semi-conducteur une région positivement chargée. Les porteurs majoritaires étant les électrons, ceux-ci vont se déplacer de surface vers le sein du cristal, laissant derrière eux un réseau quasi-homogène de donneurs. On appelle *couche d'appauvrissement* la région de l'interphase appauvrie en porteurs majoritaires et dans laquelle la région chargée est un réseau quasi-homogène de dopants chargés. Cet appauvrissement entraîne une courbure de bande vers le haut pour un semi-conducteur de type n, et vers le bas pour un semi-conducteur de type p.

Lors d'un appauvrissement très profond, les porteurs minoritaires (dans le cas présent les trous) peuvent contribuer à la charge positive du semi-conducteur, créant ainsi

une *couche d'inversion* dans laquelle l'accumulation des trous transforme localement le type du semi-conducteur de type n en p. dans ce cas, le niveau de fermi est proche de l'énergie de la bande de valence.

I.3.5.3. Détermination des bandes plates :

Le potentiel de bandes plates apparaît ainsi comme la donnée expérimentale qui permet d'établir les diagrammes de niveaux d'énergie électroniques, pour chaque semi-conducteur au contact d'une solution donnée ; connaissant V_{BP} , on sait alors que le semi-conducteur se trouve en état de déplétion de porteur majoritaire pour $V > V_{BP}$ pour un semi-conducteur de type n ou pour $V < V_{BP}$ pour un semi conducteur de type p. La méthode expérimentale généralement adoptée pour effectuer la détermination du potentiel des bandes plates repose sur l'étude des variations de la capacité différentielle de la couche de charge d'espace, C_{SC} en fonction du potentiel V . Cette capacité obéit en effet dans le domaine de V qui correspond à la situation de déplétion de semi-conducteur en surface à une relation simple appelée relation de Mott-Schottky donnée par la forme suivante :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = a(V - V_{BP} - \frac{K_B T}{q_e}) \quad (I-7)$$

Le graphe correspond à la relation précédente doit être une portion linéaire, dans le domaine de déplétion dont l'extrapolation à : $1 / C_{SC} = 0$ fournit la valeur de V_{BP} .

La pente de la droite de Mott-Schottky est positive pour un semi-conducteur de type n, et négative pour un semi-conducteur de type p.

D'autre part, en connaissant la constante diélectrique ϵ du semi-conducteur (ϵ_0 est la permittivité du vide), cette relation permet de déterminer expérimentalement la valeur de cette concentration caractéristique du dopage du semi-conducteur utilisé : $a = \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q_e n_0}$

ou
$$a = -\frac{2}{\epsilon \epsilon_0 q_e p_0}$$

I.4 L'oxyde de titane :

I.4.1. Structures cristallines :

L'oxyde de titane existe sous différentes formes cristallines : le rutile et l'anatase qui cristallisent dans le système quadratique et la brookite qui cristallise dans le système orthorhombique et plus rarement la variété bronze ($\text{TiO}_2\text{-B}$) et des phases obtenues sous haute pression. De plus l'oxyde de titane existe sur un domaine de composition non stoechiométrique de formule générale TiO_{2-x} . Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications de l'oxyde de titane. Leurs structures sont présentées ci-dessous (*figure I-6*).

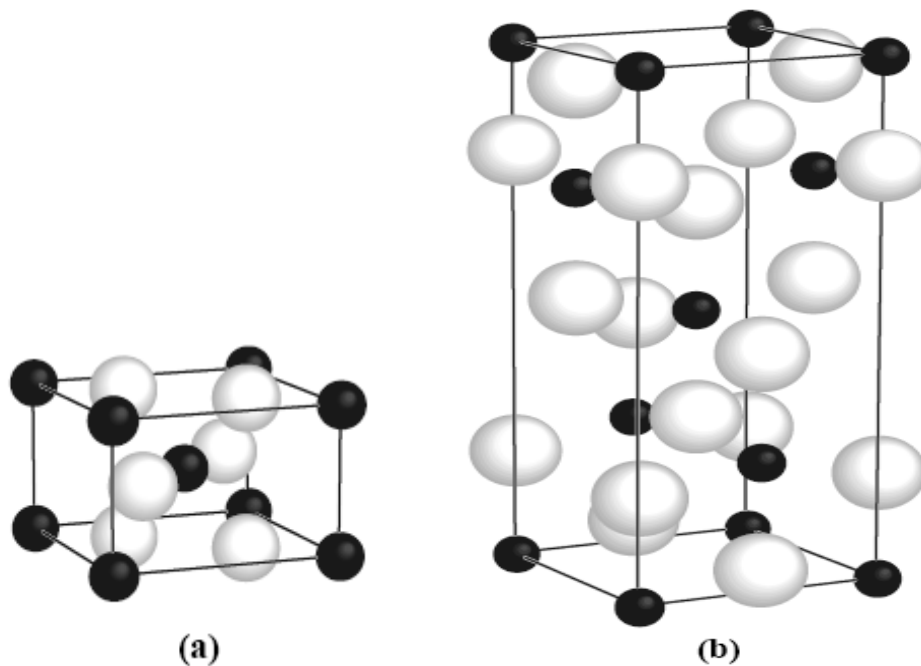


Figure (I-6) : Structure cristalline de l'oxyde de titane : (a) la phase rutile. (b) la phase anatase ; maille conventionnelle. Sphères noires Ti. Sphères blanches O.

Dans le rutile, les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti^{4+} occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO_6 s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La longueur moyenne des liaisons Ti - O est de 1.969 Å dans le rutile et 1.93 Å dans l'anatase. La brookite a une structure plus complexe que les précédentes [19,20].

I.4.2. Propriétés et applications :

L'oxyde de titane appartient à la famille des oxydes métalliques de transition. A l'heure actuelle la production annuelle de TiO_2 dépasse quatre millions de tonnes. Il est utilisé comme pigment blanc dans les peintures, les plastiques et dans le papier, ainsi comme aditif dans les aliments et aussi dans le domaine pharmaceutique [21].

Dans les derniers temps, l'oxyde de titane a suscité beaucoup d'attention vu sa stabilité chimique, sa non toxicité, son faible coût, et d'autres propriétés avantageuses comme son indice de réfraction élevé. Il est utilisé sous forme des couches anti-reflet dans les cellules solaires de silicium, et dans des couches minces de différents appareils. Il sert aussi à déterminer la concentration de certains gaz dans l'atmosphère tels l'oxygène, le monoxyde de carbone et le méthane [22].

I.4.3. Photoactivité de l'oxyde de titane :

L'oxyde de titane est caractérisé par la présence du phénomène de photoactivité [23]. Quand ce dernier est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création dans la masse du solide de paires électron-trou qui se dissocient en électrons libres dans la bande de conduction et en trous dans la bande de valence. Ces électrons libres peuvent être utilisés directement pour créer l'électricité dans une cellule solaire photovoltaïque [24], ou provoquer des réactions chimiques ou ce qu'on appelle la photocatalyse [25]. Mentionnant encore un autre phénomène particulier qui a été découvert récemment c'est la superhydrophilicité qui consiste à piéger les trous sur la surface de l'oxyde de titane en causant une super mouillabilité qui confère à cet oxyde utilisé dans le vitrage l'appellation des surfaces intelligentes ou autonettoyantes [26].

I.4.4. Préparation de l'oxyde de titane :

L'oxyde de titane peut être préparé en forme de poudre, de cristaux ou de films minces. Plusieurs méthodes permettent surtout de préparer des films minces de l'oxyde de titane à partir d'une phase gazeuse comme la déposition chimique en phase vapeur (CVD), la déposition physique en phase vapeur (PVD), la pyrolyse (SPD), Sputtering ...etc. Et pour l'élaboration à partir de liquides on cite le procédé Sol-gel, la méthode de précipitation, la méthode hydrothermale et la déposition électrochimique...etc.

I.4.4.1. Dépôt chimique en phase vapeur :

Dans l'industrie céramique le procédé de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse consiste à mettre en contact un ou plusieurs composés volatils précurseurs du matériau à déposer, soit avec la surface à recouvrir soit avec un autre gaz au voisinage de cette surface de façon à provoquer directement sur le substrat une réaction chimique donnant au moins un produit solide défini et stable. Ce procédé nécessite systématiquement un apport d'énergie pour activer la réaction chimique et favoriser l'adhérence du dépôt. Ainsi, on peut produire des films minces de l'oxyde de titane de cette technique [27].

I.4.4.2. Dépôt physique en phase vapeur :

C'est une autre technique de déposition des films minces. Les films sont formés à partir de la phase gazeuse mais sans transformation chimique de précurseur. Seules les substances qui sont stables dans la phase gazeuse peuvent être dirigées vers le substrat. Généralement la technique PVD utilise l'évaporation thermique dans laquelle l'élément s'est évaporé dans un creuset et déposé sur un substrat. On utilise beaucoup cette technique pour obtenir des couches minces de l'oxyde de titane [28].

I.4.4.3. La pyrolyse :

On peut également obtenir les couches de l'oxyde de titane par la technique de dépôt par SPD [29] qui est très proche de celui de CVD, mais ici la solution qui contient des composés réactifs est vaporisée puis projeté à l'aide d'un atomiseur sur un substrat chauffé. La température du substrat permet l'activation de la réaction chimique. Ainsi, l'expérience peut être réalisée à l'air libre au contraire du procédé CVD qui demande le vide.

Il y a d'autres méthodes pour la réalisation des couches minces de l'oxyde de titane qui sont basées sur une déposition à la phase vapeur. On cite, le Sputtering, l'épitaxie moléculaire, l'implantation ionique ... etc.

I.4.4.4. La méthode solvothermale :

Cette méthode emploie dans une réaction chimique un intermédiaire aqueux (méthode hydrothermale), ou organique (méthode solvothermale) à une température

relativement basse (généralement inférieur à 250 °C). La solvothermale peut contrôler la taille des grains, la morphologie des particules et la phase cristalline par la régulation de la composition de la solution, de la température, de la pression et par les propriétés des solvants. Un grand intérêt est porté au traitement hydrothermal de l'oxyde de titane à l'état amorphe $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. On utilise comme sources, pour la préparation des films de l'oxyde de titane : TiOSO_4 , TiCl_4 et $\text{H}_2\text{TiO} (\text{C}_2\text{O}_4)_2$ dans une solution acide, ainsi on utilise le titane poudre [30].

I.4.4.5. La méthode Sol-gel :

Le principe de base de la méthode Sol-gel (solution / gélification) est le suivant : une solution liquide (appelée le sol) à base de précurseurs organométalliques se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques de type polymérisation à température ambiante. Elle permet la réalisation d'une grande variété d'oxydes sous différentes formes (monolithes, films minces, poudres,...) en utilisant une chimie douce conduisant à des matériaux très purs et stoechiométriques. Cette méthode entraîne la formation des films minces de l'oxyde de titane, par l'hydrolyse et condensation des alkoxydes ou non-alkoxyde de titane [31].

I.4.4.6. La méthode de précipitation :

Cette méthode implique la précipitation des hydroxydes par l'addition d'une solution basique à la matière première suivie par la calcination pour cristalliser l'oxyde. A l'aide de cette méthode on peut réaliser des films minces de l'oxyde de titane dont l'anatase, à partir des chlorures et des sulfates.

I.4.4.7. Synthèse électrochimique de l'oxyde de titane :

La synthèse électrochimique figure parmi les techniques utilisées pour former des films minces de l'oxyde de titane de haute qualité. Ainsi les différents paramètres variables (la densité de courant, le potentiel, le PH, la température et les concentrations des constituants de départ) de l'électrolyse peuvent nous permettre de contrôler facilement les caractéristiques des films réalisés. Mentionnant enfin que l'électrodéposition des films de l'oxyde de titane a été réalisée à l'aide de plusieurs précurseurs de titane. Dans ce travail nous avons opté pour cette méthode quand à la réalisation des films de l'oxyde de titane. Nous allons citer quelques travaux de différents auteurs dans ce domaine.

L'élaboration des couches de l'oxyde de titane électrochimiquement a été réalisée à partir des chlorures tel $TiCl_3$ comme précurseur dans un milieu acide [32] ou à partir de $TiCl_4$ comme produit de départ à une température relativement basse (environ $0^\circ C$) en présence de peroxyde d'hydrogène ou KNO_3 comme des agents oxydants [33] et parfois par l'ajout d'un surfactant tel CTAB qui facilite l'adsorption des ions de NO_3^- et donc leur réduction, avec formation des couches plus épaisses[34].

D'autres auteurs ont pu préparer des couches minces de l'oxyde de titane, sur une plaque d'alumine, à partir de $(NH)_4[TiO(C_2O_4)_2]$ hydrolysé, suivi par une électrolyse pulsée de $TiCl_3$ [35] ; ou à partir d'une solution aqueuse contenant un mélange de $(NH)_4[TiO(C_2O_4)_2]$ et $(COOH)_2$ [36]. Ces couches préparées ont démontré une haute activité catalytique pour la décomposition d'éthanol.

D'autre part, l'électrodéposition de l'oxyde de titane peut se faire d'une façon simple en utilisant un fil ou une plaque de titane comme anode sacrificielle dans un bain qui contient un électrolyte dissout généralement dans l'acétone ou dans l'acétonitrile [37].

La préparation des couches minces de l'oxyde de titane est possible à partir d'un précurseur organique à savoir l'alkoxyde de titane. Ainsi, d'une façon similaire à la méthode sol-gel certains auteurs [38] à partir de l'isopropoxyde de titane $Ti(OPr)_4$, dissout dans l'isopropanol, et dans un bain électrolytique de perchlorate de lithium $LiClO_4$, ont pu déposer de l'oxyde de titane sur un verre conducteur ITO

Récemment, on a pu préparer des couches de l'oxyde de titane, en dissolvant l'oxosulfate de titane $TiOSO_4$ préparé en trois étapes selon certains auteurs [39] dans une solution qui contient l'eau oxygénée H_2O_2 et le nitrate de potassium KNO_3 sous une température relativement basse (inférieur à $10^\circ C$), on applique un potentiel approprié (environ $-1.1 V$), pour avoir un film de notre oxyde.

Signalons enfin, que les films obtenus électrochimiquement par différentes méthodes ont la forme d'un gel amorphe dont la formule chimique générale est $TiO(OH)_2 \cdot xH_2O$, donc nécessitant toujours un recuit final approprié pour aboutir à la structure cristalline finale de l'oxyde de titane désirée, selon bien sûr la température et le temps de recuit.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIE

Références bibliographiques

- [1] L. Kavan, J. Koryta, J. Dvorák, principles of electrochemistry, 2^{ème} édition, Edit. J. Wiley and Sons, (1993).
- [2] M.A.Green, K.Emry, D.L.King, S.Igari, W. Warta, Prog. Photovolt. Res. Appl. 11 (2003), 347.
- [3] Tom Markvart, Luis Castafier, practical handbook of photovoltaics, Elsevier, (2003).
- [4] Lionel Sicot, etude et realisation de cellules photovoltaïques en polymère, Thèse doctorat, paris sud, (2003).
- [5] Mimoun Oukachmih, les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques discotiques, Toulouse, (2003).
- [6] B.O'Regan, M. Grätzel, Nature, 353 (1991) 737.
- [7] M. Grätzel, Inorganic Chemistry, (2005), 44, 6841-6851.
- [8] C. Longo, M-A. De Paoli, J. Braz. Chem. Soc., 14 (2003) 889-901.
- [9] Greg P. Smestad, Solar Energy Materials and Solar Cells 55 (1998) 157- 178
- [10] <http://dcwww.epfl.ch/icp/ICP-2/scellfr.html>.
- [11] Th. Pauporté, A. Goux, A. Kahn-Harari, N. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, J. Rajeshwar, D. Lincot, journal of physics and chemistry of solids, 64 (2003) 1737-1742.
- [12] S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, H. Minoura, Applied Surface Science, 253 (2006) 2924.
- [13] Youcef Hamada, circuits électroniques, OPU, (1993).
- [14] L. Antropov, électrochimie théorique, édition Mir Moscou, (1975).

- [15] Hubert H. Girault, électrochimie physique et analytique, presses polytechniques et universitaires romandes, (2001).
- [16] Angus Rockett, the materials science of semiconductors, Springer, (2008).
- [17] Allen J. Bard, Larry R. Faulkner, électrochimie, principes, méthodes et applications, édition Masson, (1983).
- [18] Bernard Tremillon, électrochimie analytique et réaction en solution, édition Masson, 2 (1993) 99.
- [19] M. Bernard, F. Busnot, Usuel de chimie générale et minérale, Dunod, (1984).
- [20] Geneviève M.L. Dumas, Roger I. Ben-aim, l'indispensable en état solide, Bréal, (2003).
- [21] www.sfc.fr
- [22] Yasuhiro Shimizu, Takeo Hyodo, Makoto Egashira, Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 1389.
- [23] O.Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Progress in Solid State Chemistry 32 (2004) 33.
- [24] C. Longo, M-A. De Paoli, J. Braz. Chem. Soc., 14 (2003) 889.
- [25] A.I. Kontos, A.G. Kontos, D.S. Tsoukleris, G.D. Valchos, P. Falaras, Thin Solid Films 515 (2007) 7370-7375.
- [26] S. Karuppuchamy, J.M. Jeong, Materials Chemistry and Physics 93 (2005) 251-254.
- [27] S.Mathur, V. Sivakov, H. Shen, S. Barth, C. Cavelius, A. Nilsson, P. Kuhn, Thin Solid Films 502 (2006) 88.
- [28] R. Van de Crol, A. Goossens, J. Schoonman, J. Electrochemical Society 144 (1997) 1723.

- [29] L. Kavan, M. Grätzel, *J. Electrochemical Acta* 40 (1995) 652.
- [30] S. Yin, Y. Fujishiro, J. Wu, M. Aki, T. Sato, *J. Mater Proc Tech* 137 (2003) 45.
- [31] J. Livage, C. Sanchez, M. Henry, S. Doeuff, *Solid State Ionics*, 32/33 (1989) 633.
- [32] Ladislav Kavan, Brian O'Regan, Andreas Kay and Michael Grätzel, *Electroanal. Chem.*, 346 (1993) 291.
- [33] I. Zhitomirsky, *Nanostructured Materials* 4 (1997) 521.
- [34] Hyeon-Ju Ana, Song-Rim Jang, R. Vittal, Jiwon Lee, Kang-Jin Kim, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 2713.
- [35] Y. Matsumoto, Y. Ishikawa, M. Nishida, *J. Phys Chem. B*, 104 (2000) 4204
- [36] Yoshie Ishikawa, Yasumichi Matsumoto, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 2819.
- [37] K. Kamada, M. Mukai, Y. Matsumoto, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3309.
- [38] Ronen Shacham, David Avnir, Daniel Mandler, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 31 (2004) 329.
- [39] S. Karuppuchamy, K. Nonomura, T. Yoshida, T. Sugiura, H. Minoura, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 19.

CHAPITRE II

Dispositifs et techniques expérimentaux

Chapitre 2 : Dispositifs et techniques expérimentaux.

Ce deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes techniques utilisés pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts électrochimiques de l'oxyde de titane obtenus.

II.1. Dispositifs expérimentaux :

On commencera par présenter le dispositif expérimental consacré à la réalisation de nos couches : les différents produits chimiques, le bain d'électrolyse, les électrodes, les cellules électrochimiques et le montage électrochimique.

On donnera ensuite un aperçu sur les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation de nos échantillons à savoir : les techniques électrochimiques, structurale, optique et micrographique.

II.1.1. Produits chimiques :

Dans toute notre étude nous avons utilisé les produits chimiques suivants pour élaborer les couches minces de l'oxyde de titane :

L'oxosulfate de titane [$\text{TiOSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1,76} \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_{1,36}$], produit Sigma Aldrich), comme précurseur de titane, le nitrate de potassium (KNO_3 , produit Biochem), comme précurseur d'oxygène, l'eau oxygénée (H_2O_2 , produit Sigma Aldrich) comme électrolyte de déposition, l'acide nitrique (HNO_3 , produit Biochem), comme agent acidifiant et enfin le sulfate de potassium (K_2SO_4) et le sulfate de sodium (Na_2SO_4), produits Biochem, comme électrolytes de support pour l'étude électrochimique et photoélectrochimique.

Pour l'étude de caractérisation chimique et électrochimique des couches obtenues on a utilisé également d'autres produits chimiques notamment : H_2SO_4 , KCl , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, NaOH .

II.1.2. Le bain d'électrolyse :

En nous inspirant des résultats de l'étude bibliographique de la synthèse des films minces de l'oxyde de titane, nous avons opté pour le choix du milieu réactionnel.

La composition chimique de la solution électrolytique a été préparée de la façon suivante : dans un milieu aqueux, on dissout une quantité d'oxosulfate de titane dans de l'eau oxygénée, ce qui nous donne une solution orange claire, puis on ajoute le nitrate de potassium comme précurseur d'oxygène, et enfin on verse avec précision une quantité d'acide nitrique afin de fixer le pH de notre bain électrolytique à l'aide d'un pH mètre à la valeur de 1.4. La concentration de chaque élément dans la solution est donnée comme suit:

$$[\text{TiOSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1,76} \cdot (\text{H}_2\text{SO}_4)_{1,36}] = 0.02 \text{ M} ; [\text{H}_2\text{O}_2] = 0.03 \text{ M} ;$$

$$[\text{KNO}_3] = 0.1 \text{ M} ; [\text{HNO}_3] = 0.05 \text{ M}$$

La préparation des couches, ainsi que leurs caractérisation électrochimique et photoélectrochimique s'effectuent à l'air libre et à température ambiante.

II.1.3. Les électrodes :

- **Electrode de référence** : toutes les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode saturée en chlorure d'argent ($\text{Ag} / \text{AgCl}_{\text{sat}}$; $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.199 \text{ V} / \text{ENH}$ à 25°C). L'électrode de référence est placée dans un capillaire contenant l'électrolyte support.

- **Electrode auxiliaire** : ce type d'électrode utilisé tout au long des essais électrochimiques est une plaque de platine de forme carrée d'une aire de 0.25 cm^2 . La plaque de platine est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant. Le contact électrique est assuré par une pince métallique.

- **Electrode de travail** : dans notre cas, l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est une plaque plane rectangulaire de verre dont une seule face est recouverte de l'oxyde d'étain SnO_2 dopé au fluor FTO (*Fluorine doped Tin Oxide*), avec une surface de 1.5 cm^2 près. Cette couche de FTO possède une faible résistance de l'ordre de $20 \Omega/\square$ (l'unité Ω/\square , représente la résistance d'une couche de surface carrée d'une certaine épaisseur). Cette électrode de travail transmet environ 80% de la lumière dans le domaine visible c'est une électrode optiquement transparente.

Notre électrode de travail à savoir le FTO, doit subir un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique. Ainsi, avant chaque synthèse électrochimique on rince notre électrode avec l'acétone puis avec l'isopropanol pendant

cinq minutes pour chaque bain avant de lui faire subir un traitement de gravure dans l'acide nitrique 45 % pendant deux minutes et enfin on procède au rinçage final avec l'eau désionisée et au séchage comme dernière étape pour éliminer toutes traces susceptibles d'affecter notre système électrochimique. Le contact électrique est assuré par une pince d'acier liée avec un fil électrique connectant au potentiostat.

II.1.4. La cellule électrochimique :

La cellule électrochimique utilisée est en verre Pyrex à double paroi munie d'un couvercle à cinq orifices permettant le passage des électrodes. Notre cellule a une capacité volumique de 50 ml ce volume est suffisant pour que les concentrations des espèces électroactives restent invariables pendant l'électrolyse.

Pour l'étude photoélectrochimique nous avons utilisé une cellule en quartz réalisée par les soins de notre équipe de recherche du laboratoire c'est une cellule qui ressemble aux cellules classiques mais toute entièrement recouverte avec une bande noire isolante qui ne laisse passer la lumière que d'une façon contrôlable à travers une fente carrée d'une superficie d'environ 4 cm².

Toujours dans le cadre de l'étude photoélectrochimique nous avons utilisé une lampe UV (*VL – 6. LC*), comme une source d'excitation lumineuse dont la longueur d'onde est 365 nm et d'une puissance de 6 W.

II.1.5. Appareillage et montage électrochimique :

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques et photoélectrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat-galvanostat (*Voltalab PGZ 301*) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel *Voltmaster*, prédestiné pour commander le potentiostat précité. Ce potentiostat est qualifié comme un circuit électronique qui permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant ou vice versa.

Le montage électrochimique utilisé pour l'élaboration des films de l'oxyde de titane ainsi que leur étude électrochimique et photoélectrochimique, est schématisé ci-dessous (*Figure II-1*)

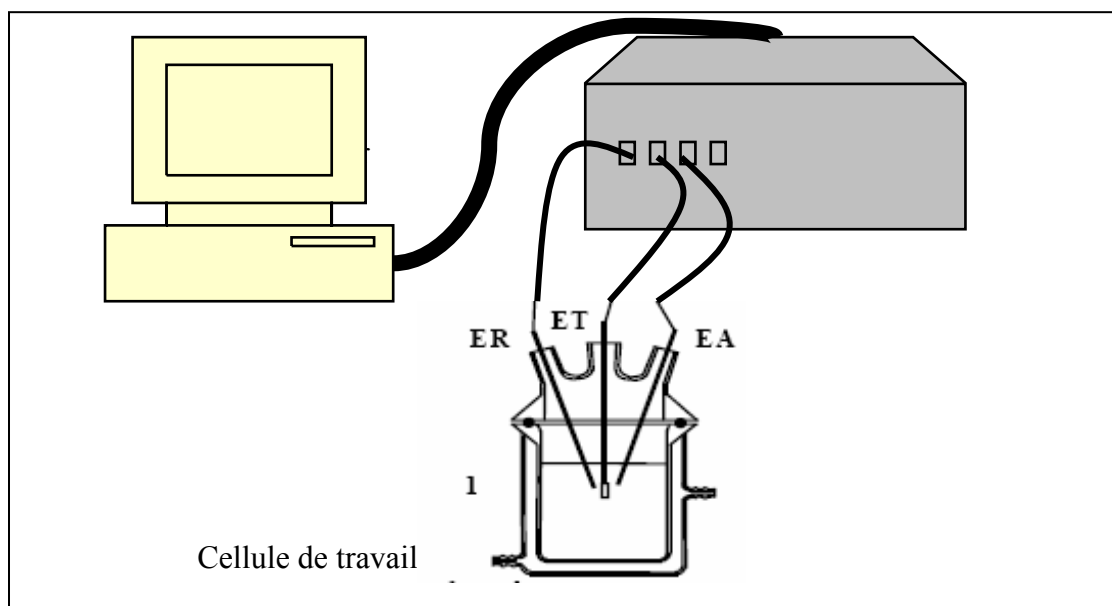


Figure (II-1) : Le montage expérimental du système électrochimique.

II.2. Techniques électrochimiques de réalisation et de caractérisation des dépôts :

II.2.1. La voltampérométrie cyclique :

II.2.1.1. Aspect théorique :

La voltampérométrie cyclique est une technique d'électroanalyse 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 [1].

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-2*).

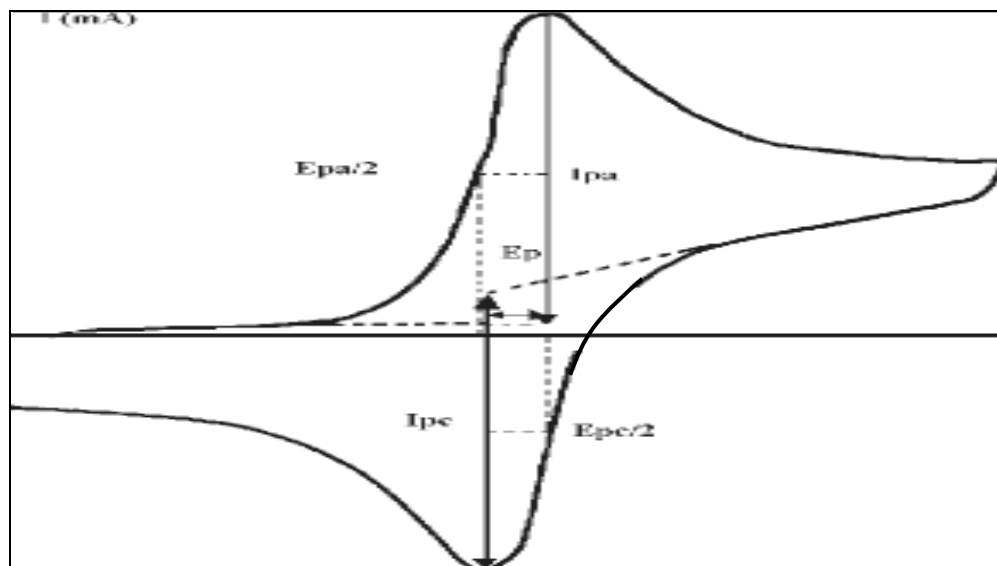


Figure (II-2) : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

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.2.1.2. Expressions mathématiques du courant et du potentiel des pics :

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement par Randles et Sevcik [2] pour un balayage aller, pour des systèmes rapides, et par Delahay [3] pour des systèmes lents. Les travaux de Nicholson et Shain [4] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques, cette théorie est étendue ensuite par Matsuda et Ayabe [5] aux systèmes semi-rapides. Le courant de pic est donné selon le cas du système par les expressions suivantes :

$$I_p = 0,269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot V^{1/2} \text{ pour un système rapide (réversible).}$$

$$I_p = 0,269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot K_s \cdot V^{1/2} \text{ pour un système semi rapide (quasi réversible)}$$

$$I_p = 0,299 \cdot A \cdot n \cdot (\alpha n^{1/2}) \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot V^{1/2} \text{ pour un système lent (irréversible)}$$

Tel que:

K_s , α , D_{ox} , C , V , A , n : sont respectivement : constante de vitesse ; coefficient de transfert ; coefficient de diffusion en cm^2/s ; concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte en mol/cm^3 ; vitesse de balayage en mV/s ; surface de l'électrode en cm^2 ; nombre total des électrons transférés.

II.2.1.3. Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques :

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$ et ($E_p = f(\log(v))$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode à savoir:

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite passant par l'origine la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption. Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.
- Si $E_p = f(\log(v))$ est une droite :

a) De pente nulle la réaction à l'électrode est rapide.

b) De pente différente de zéro et égale à $30/nF$ il s'agit d'un transfert de charge lent.

- Si $E_p = f(\log(v))$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite on a affaire à un processus semi-rapide.

Il faut noter enfin que dans le processus qui est régi par la diffusion le courant du pic est proportionnel à la concentration des espèces électroactives [2,6].

II.2.2. La chronoampérométrie :

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer une tension constante à l'électrode de travail et enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode présente surtout un intérêt principal dans le cas des

processus avec formation des phases nouvelles sur l'électrode ; elle permet alors de mettre clairement en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt.

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 Cottrel comme suit :

$$i = n \cdot F \cdot C (D/\pi t)^{1/2} \quad \text{ou :}$$

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-3*) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

Zone 1 : correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

Zone 2 : correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.

Zone 3 : traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du film déposé [6-7].

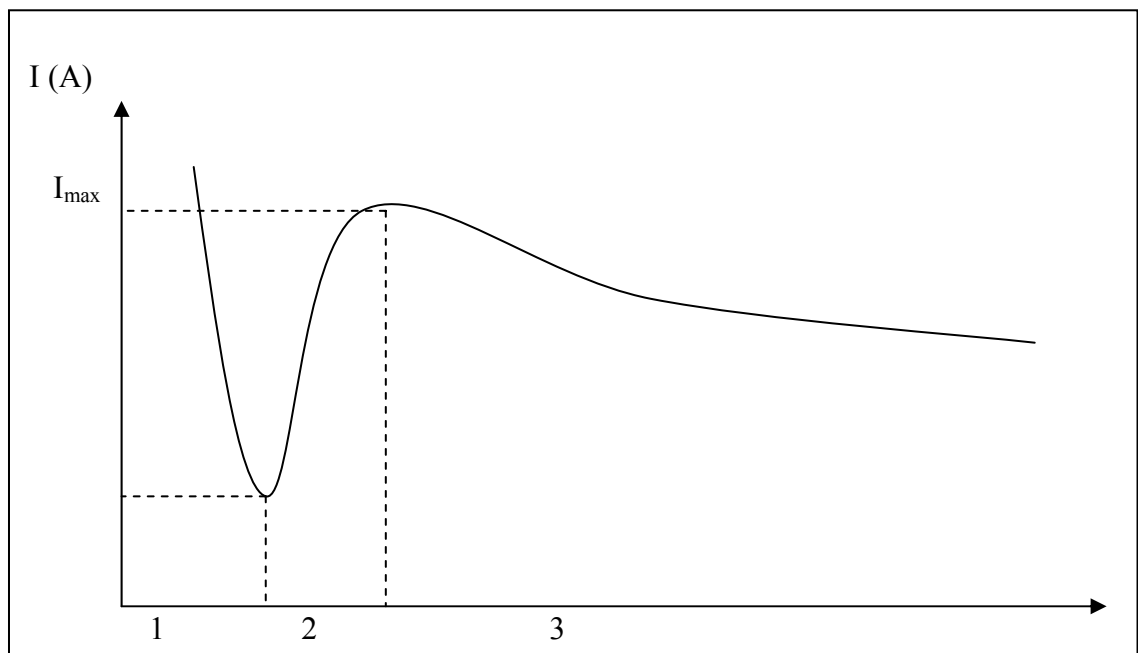


Figure (II-3) : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

II.2.3. L'impédancemétrie :

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent se modéliser par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances sources de courant et sources de tension... Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z .

Cette méthode d'analyse de systèmes électrochimiques par des mesures impédancémétriques a été introduite en 1960 par Sluyters. Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation. Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé ou non à une tension continue de polarisation. Une impédance $Z(\omega)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne :

$$Z(\omega) = |Z|. \exp(j\varphi) = \text{Re}(Z) + j. \text{Im}(Z)$$

D'où il découle deux types de tracé, le digramme de Nyquist et le diagramme de Bode. Il est clair que le courant était dû à un transport de charge qui donne un courant faradaïque I_F et un courant capacitif I_C dû à la variation de charges interfaciales. En conséquence le circuit équivalent appelé aussi schéma de Randles représenté par le schéma ci-dessous (*Figure II-4*), comporte une résistance en série simulant la résistance de l'électrolyte R_e et ainsi que C_d et Z_F qui simulent respectivement les impédances capacitives et faradiques de l'interface [7,8]

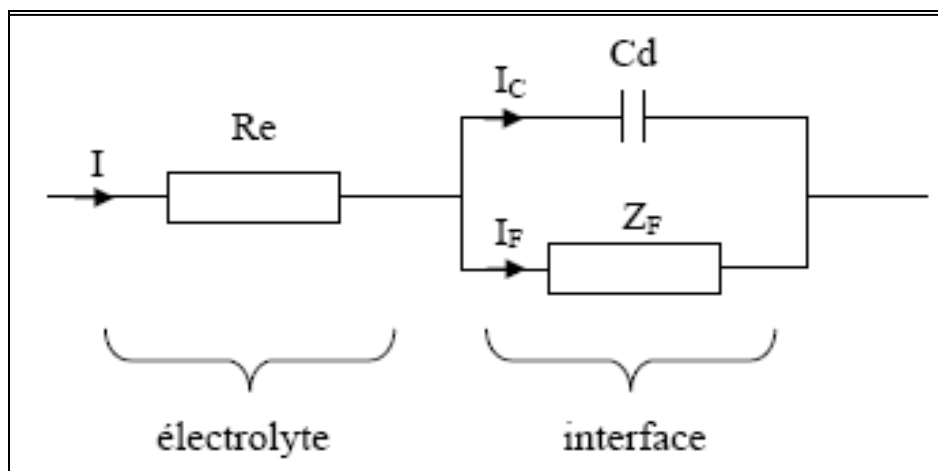


Figure (II-4) : Circuit équivalent d'un système électrochimique.

II.3. Rôle et description du traitement thermique de recuit des films électrodéposés :

Selon l'ensemble des résultats de la littérature les films synthétisés électrochimiquement sont de nature amorphe. Et dans notre présente étude nous nous sommes fixé comme objectif d'effectuer une étude comparative entre les deux types de dépôts vu que chacun présente un intérêt d'usage particulier dans différentes applications en notant toutefois que les dépôts cristallins sont plus beaucoup plus intéressants . D'où il devenait indispensable pour nous de faire subir à quelques films un traitement thermique de recuit dont le principal rôle est la cristallisation des films.

On a réalisé le recuit à l'aide d'un four *Tube Furnace 21100 Barnstead thermolyne* en quartz entouré d'une résistance chauffante. Ce four est muni d'un contrôleur de température qui a la possibilité de programmer l'allure de la température à travers une rampe puis un palier et enfin une descente.

Les couches obtenues ont subi le recuit à l'air libre pendant une heure à une température de 450°C avec une vitesse de rampe de 10°C / minute afin d'atteindre la structure cristalline voulue de l'oxyde de titane qui est l'anatase. L'allure générale de la température en fonction du temps est schématisée ci-dessous (*Figure II-5*) :

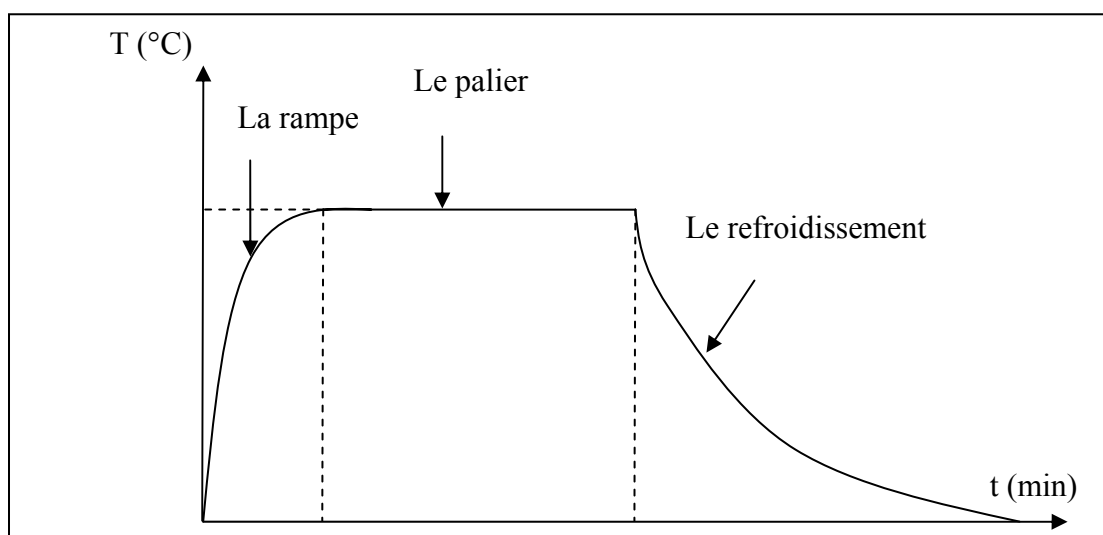


Figure (II-5) : Représentation d'un cycle de température lors d'un recuit en fonction du temps.

II.4. Techniques de caractérisation structurale, optique et morphologique

II.4.1. Diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive. Elle présente une grande sensibilité aux paramètres cristallins des échantillons. La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques ($0,2 - 2 \text{ \AA}$). Son utilisation dans diverses géométries constitue un outil important pour la caractérisation structurale *ex-situ* des couches minces.

La technique de diffraction des rayons X nous permet de voir si nos films sont à l'état cristallin ou à l'état amorphe. D'autre part si la taille des grains est inférieure à un micromètre on peut déterminer leur grandeur moyenne t par l'application de la relation de Scherrer :

$$t = 0,9 \lambda / \varepsilon \cdot \cos \theta \text{ avec } \theta : \text{ angle de Bragg pour la réflexion (hkl) choisie.}$$

λ : longueur d'onde utilisée (\AA), ε : largeur angulaire à mi-hauteur du pic exprimée en radian, $\varepsilon = \Delta (2 \theta) / 2$.

Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre *Philips X'Pert*. Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre dont la longueur d'onde est $\lambda_{K\alpha}(\text{Cu}) = 1,5418 \text{ \AA}$ [9-10].

II.4.2. 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 principe de spectrophotomètre consiste en une source constituée de deux lampes qui permettent un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV Visible. Un monochromateur permet de sélectionner des longueurs d'ondes et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse un miroir qui synchronise le mouvement du monochromateur puis le faisceau traverse l'échantillon et la référence et enfin un

amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission [10].

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite *le gap* et les indices optiques. Les courbes de transmission et d'absorption de nos couches minces furent déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible *Unicam 300* à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 200 jusqu'à 1100nm avec une résolution de 2nm. Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel *vision32*.

II.4.3. La microscopie électronique à balayage :

La microscopie électronique à balayage est une méthode à haute résolution qui est utilisée pour visualiser l'image d'une surface d'un film à l'échelle micrométrique ou nanométrique elle peut aussi nous renseigner sur la taille des grains.

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction les électrons de faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réflexion d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau [10-11].

Les analyses micrographiques de nos échantillons ont été réalisées à l'aide de deux microscope électronique à balayage de type, *Leo 982* et *Zeiss Ultra 55*, dont leur accélération allant jusqu'à 30 KV et leurs agrandissement allant jusqu'à 900000 X.

II.4.4. La microscopie à force atomique :

Le microscope à force atomique AFM est un mesureur de profil à haute résolution qui permet d'analyser la surface d'un matériau rigide. Cette microscopie est suffisamment sensible pour détecter les forces aussi faibles que les interactions de Van-der-Waals, les

forces magnétiques électrostatiques, etc....elle est utilisée dans notre étude pour examiner la topographie extérieure des surfaces et pour mesurer la rugosité de nos films. Ainsi que la taille des grains.

Le principe de l'AFM est basé sur la sensibilité aux forces interatomiques s'exerçant entre les atomes de la pointe d'une sonde servant de mesure et ceux de la surface à étudier. Les variations de cette force sont détectées par réflexion d'un faisceau laser sur la lame supportant la pointe. Les pointes sont microfabriquées avec de la silice ou des éclats de diamant [11]

REFERENCES BIBLIOGRAPHIE

Références bibliographiques

- [1] A. Tallec, *Electrochimie organique: Synthèse et mécanismes*, Edit. Masson, (1985).
- [2] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochimie: Principes, methods et applications*, Edit. Masson, (1983).
- [3] P. Delahay, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience, New York, (1954).
- [4] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* 36(1964)706.
- [5] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Z. Electrochem.* 59(1955)494.
- [6] B. Tremillon, *Electrochimie analytique et réaction en solution*, Edit. Masson, Tome 2 (1993).
- [7] J. Wang, *Analytical electrochemistry*, Edit. Wiley-VCH, 3ème Edit., (2006).
- [8] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, methods and applications*, Oxford University Press Inc., New York, (1993).
- [9] J. H. Moore, N. D. Spencer, *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*, Publication d'institut de physique, (2001).
- [10] *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Edit. Frank A. Settle, Edit. Prentice Hall, U.S.A, (1997).
- [11] T. L. Alford, L. C. Feldman, J. W. Mayer, *Fundamentals of Nanoscale Film Analysis*, Springer, (2007).

CHAPITRE III

Elaboration et caractérisation de l'oxyde de titane par différentes méthodes

Chapitre III : Elaboration et caractérisation de l'oxyde de titane par différentes méthodes :

Dans ce troisième chapitre nous allons exposer et interpréter l'essentiel de nos résultats expérimentaux concernant l'élaboration des couches de l'oxyde de titane sur le verre conducteur FTO par différentes méthodes électrochimiques comme nous exposons leurs caractérisations structurales, morphologiques, optiques et électrochimiques. En insistant sur l'étude comparative entre les différentes couches obtenues avec et sans recuit tout au long de ce chapitre.

III.1 Préparation de l'oxyde de titane sur FTO par voie électrochimique:

Vu l'importance des oxydes conducteurs transparents TCO dans le domaine des cellules photovoltaïques et vu l'essor que connaît l'utilisation des couches minces d'oxyde de titane dans ledit domaine au cours des deux dernières décennies comme une alternative aux couches traditionnelles utilisant le silicium nous avons eus recours à la préparation des films minces de l'oxyde de titane sur un verre conducteur qui est le FTO par la voie électrochimique .Celle ci est largement utilisée dans le domaine des couches minces vu les nombreux avantages qu'elle offre par rapport aux autres méthodes. Nous avons opté pour ce faire pour deux techniques : la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie.

III.1.1.Résultats de l'électrodéposition de l'oxyde de titane par voltampérométrie cyclique :

Nous avons préparé initialement des dépôts de l'oxyde de titane sur l'FTO à partir du bain précédemment décrit qui contient le précurseur de titane par voltampérométrie cyclique en premier lieu vue que cette technique nous permet non seulement de suivre les différentes étapes de formation des films mais aussi de déterminer les potentiel les plus adéquats pour effectuer les dépôts par chronoampérométrie.

Les essais préliminaires que nous avons effectués nous ont permis de déterminer les meilleurs paramètres pour le tracé des voltampérogrammes et de définir les conditions optimales pour l'obtention des dépôts voulus. Le voltampérogramme ci-dessous (*figure III-1*) correspond à la formation d'un film de l'oxyde de titane à partir d'un bain électrolytique qui contient l'oxosulfate de titane, l'eau oxygénée, le nitrate de potassium et

une quantité convenable d'acide nitrique servant à fixer le pH de notre bain aux environs de 1.4. Le voltampérogramme a été réalisé sur une plage de tension comprise entre 0,4 et -1.4 V avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

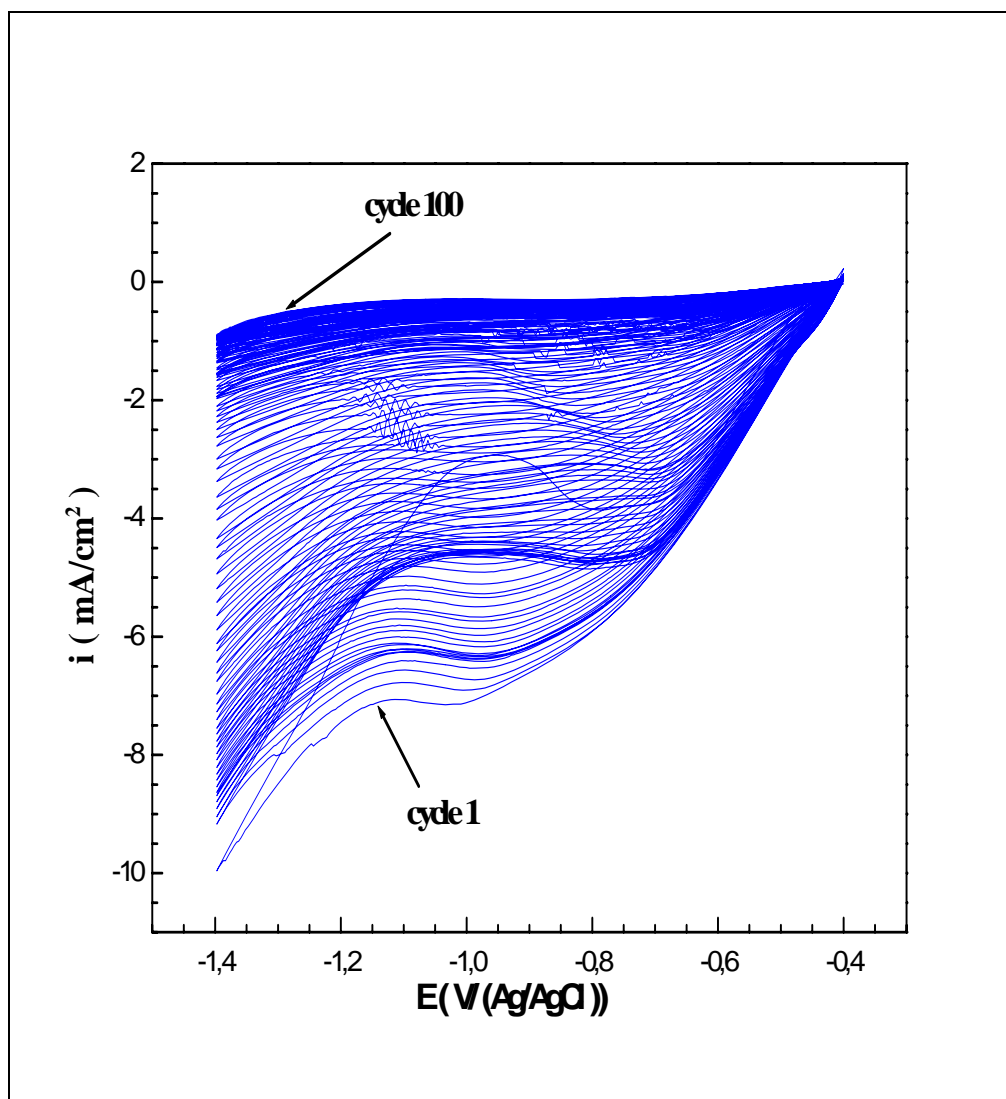


Figure (III-1) : Voltampérogramme relatif à l'électrodéposition de l'oxyde de titane sur FTO à une vitesse de 50 mV/s à partir d'une solution aqueuse contenant l'oxosulfate de titane.

Après environ une heure ce qui correspond à une centaine de cycles nous obtenons des couches blanches jaunâtres uniformes avec une très bonne adhérence.

Nous illustrons l'allure des deux premiers cycles du voltampérogramme sur la courbe globale (*figure III-2*) qui permet de voir le comportement initial de l'électrodéposition.

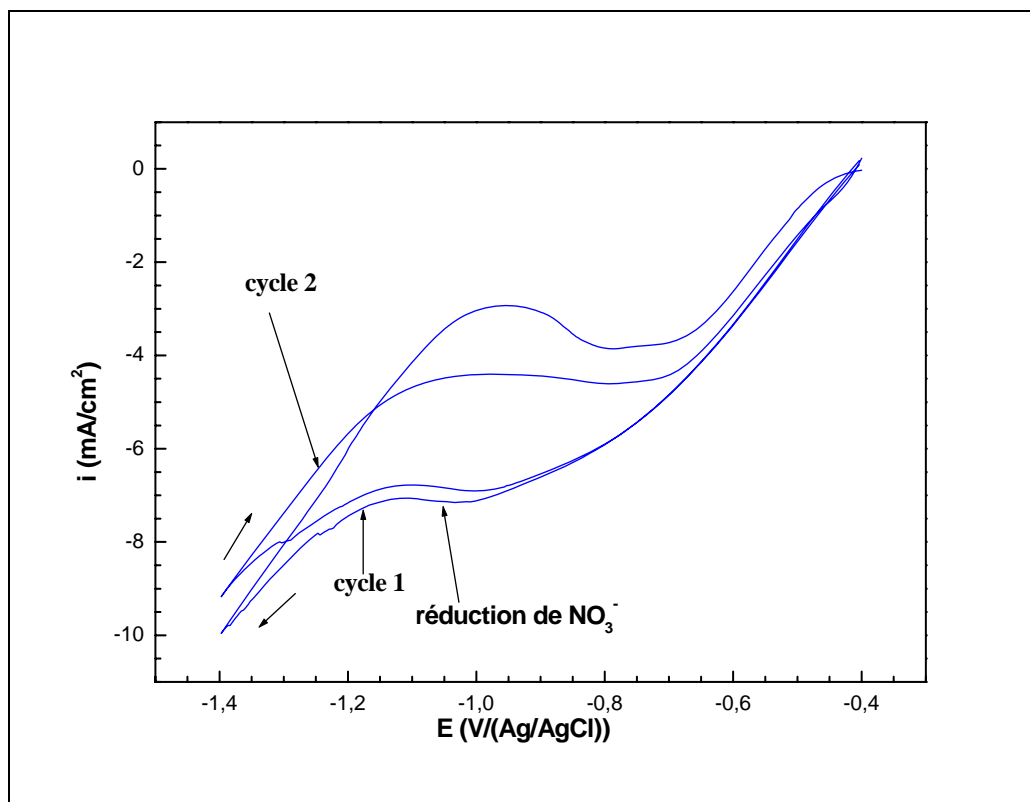


Figure (III-2) : Voltampérogramme relatif à l'électrodéposition de l'oxyde de titane sur FTO à une vitesse de 50 mV/s à partir d'une solution aqueuse contenant l'oxosulfate de titane pour les deux premiers cycles.

À première vue on observe un large pic de réduction qui apparaît à un potentiel d'environ -1.03 V/(Ag/AgCl) au premier cycle lors du balayage aller et une chute importante du courant qui peut s'expliquer par un fort dégagement d'hydrogène au niveau de l'électrode de travail. Ce pic cathodique est attribué à la réduction des ions de nitrates NO_3^- .

Pour vérifier cette hypothèse nous avons appliqué les mêmes conditions précédentes sur deux solutions aqueuses l'une contenant KNO_3 0.1M et l'autre avec KCl 0.1M substitué aux nitrates. Les réponses électrochimiques sont données sur la figure suivante (figure III-3) :

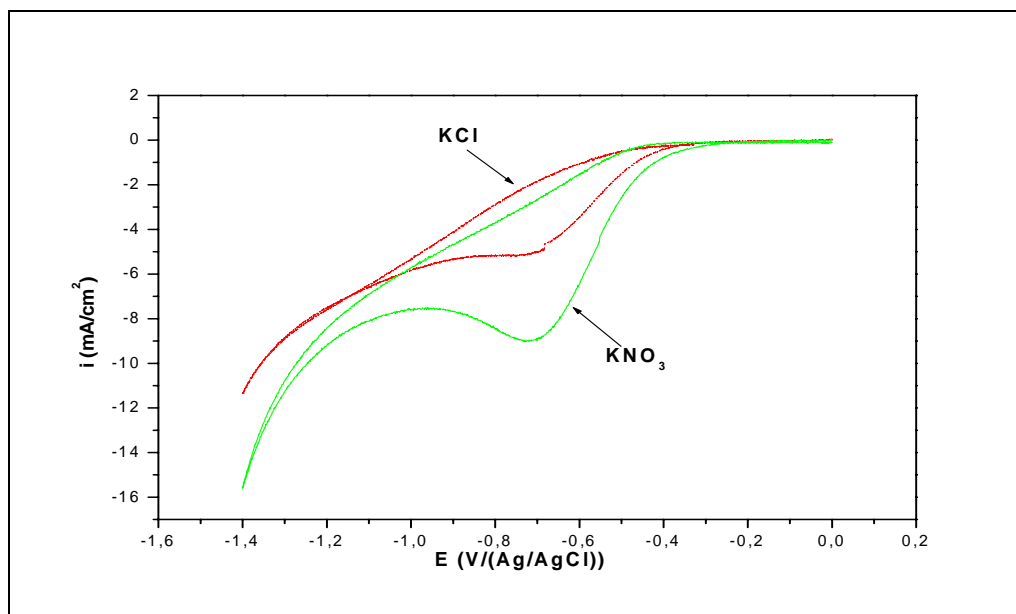
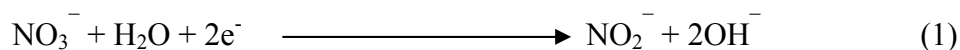


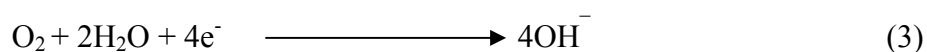
Figure (III-3) : Voltampérogrammes montrant les pics de réduction dans deux solutions aqueuses contenant KNO_3 et KCl , 0.1M. Vitesse de balayage 50mV/s.

Comme on peut le voir pour la solution contenant KNO_3 le pic cathodique est très large et son apparition débute à environ -0.27 V/(Ag/AgCl), par contre le courant ne commence à apparaître qu'aux environs de -0.38 V/(Ag/AgCl) pour la solution qui contient KCl ce qui nous permet de dire que le pic apparaissant dans le premier cas peut être aisément attribué à la réduction des nitrates (il est sensible à la concentration des nitrates). Alors que le pic constaté en présence de KCl peut s'expliquer seulement par la réduction des molécules de l'eau comme cela a été confirmé par C.Natarajan et G.Nogami [1]. D'autre part, on constate une différence notable entre l'intensité des deux courants à la fin des cycles aller, ce qui confirme encore qu'il y a une réduction d'une autre espèce en plus de l'eau dans la solution contenant les nitrates et qui ne peut donc s'expliquer que par la réduction de ces derniers.

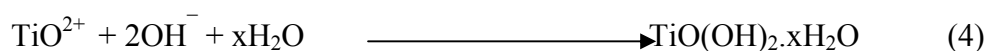
Plusieurs auteurs s'accordent sur le fait que la réduction des nitrates est une étape essentielle pour le déclenchement de l'électrodéposition et ont proposé la réaction suivante pour sa réduction [2,3] :



D'autre part et toujours d'après la figure III-2, on peut observer une différence d'allure entre le premier et le deuxième cycle qui marque un petit décalage positif du pic cathodique par rapport à celui du premier cycle. La remarque est valable pour les cycles qui viennent après, c'est-à-dire que la réduction des nitrates devient de plus en plus facile comme conséquence de la modification de la nature de l'interface électrode-solution qui devient de plus en plus basique par la formation successive des ions hydroxydes OH^- générés soit par la réduction des nitrates NO_3^- selon la réaction ci-dessus ou provenant des molécules de l'eau H_2O ou du gaz d'oxygène dissout dans la solution selon les équations ci-dessous :



La deuxième étape qui succède la réduction des ions nitrates ne peut être que la réaction des ions d'hydroxydes formés ultérieurement avec les ions de TiO^{2+} provenant de la dissolution de l'oxosulfate de titane TiOSO_4 par l'eau oxygénée comme suit :



Pour confirmer cette suggestion c'est à dire celle de l'établissement de la réaction chimique (4) nous avons eu recours aux critères d'analyse des courbes voltampérométrique en faisant évoluer les paramètres électrochimiques et étudier ainsi la nature et les différents mécanismes réactionnels qui régissent le processus global.

III.1.1.1. Cinétique et mécanisme réactionnel :

Le suivi de l'étude cinétique de notre système est un moyen important qui nous permet de définir les étapes limitantes et le processus réactionnel dans notre milieu. Nous avons ainsi tracé plusieurs voltampérogramme de l'électrodéposition de l'oxyde de titane sur FTO avec différentes vitesses de balayages comme le montre la courbe ci-dessous (*figure III-4*) comme nous avons également suivi le balayage en aller simple de chaque cycle sur la (*figure III-5*) :

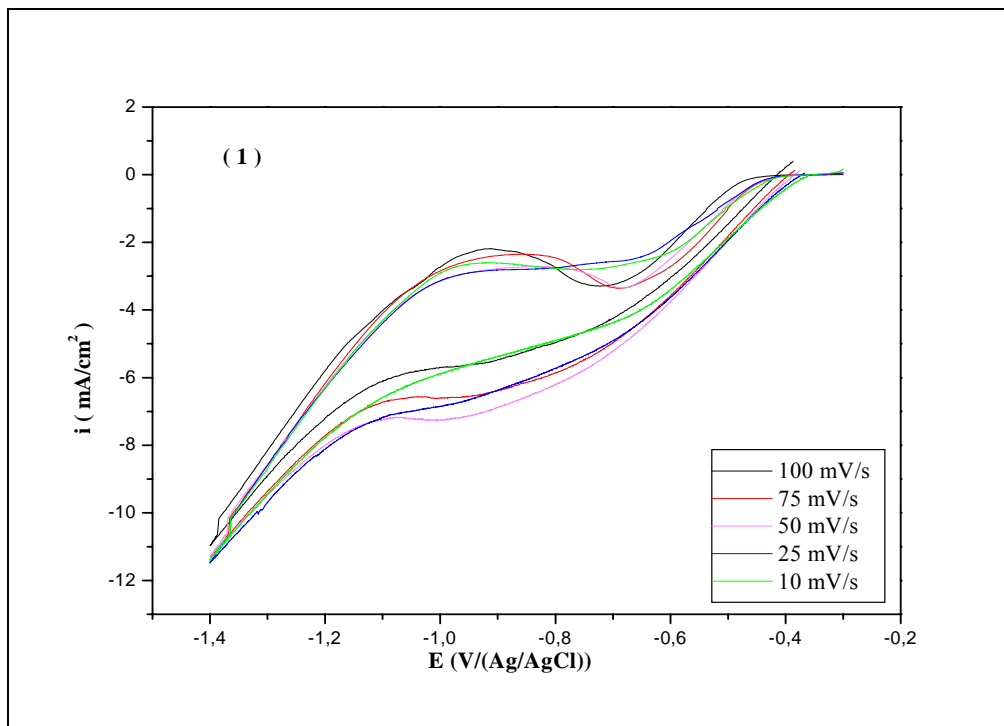


Figure (III-4) : Voltampérogrammes relatifs à l'électrodéposition de l'oxyde de titane sur FTO à différentes vitesses de balayage.

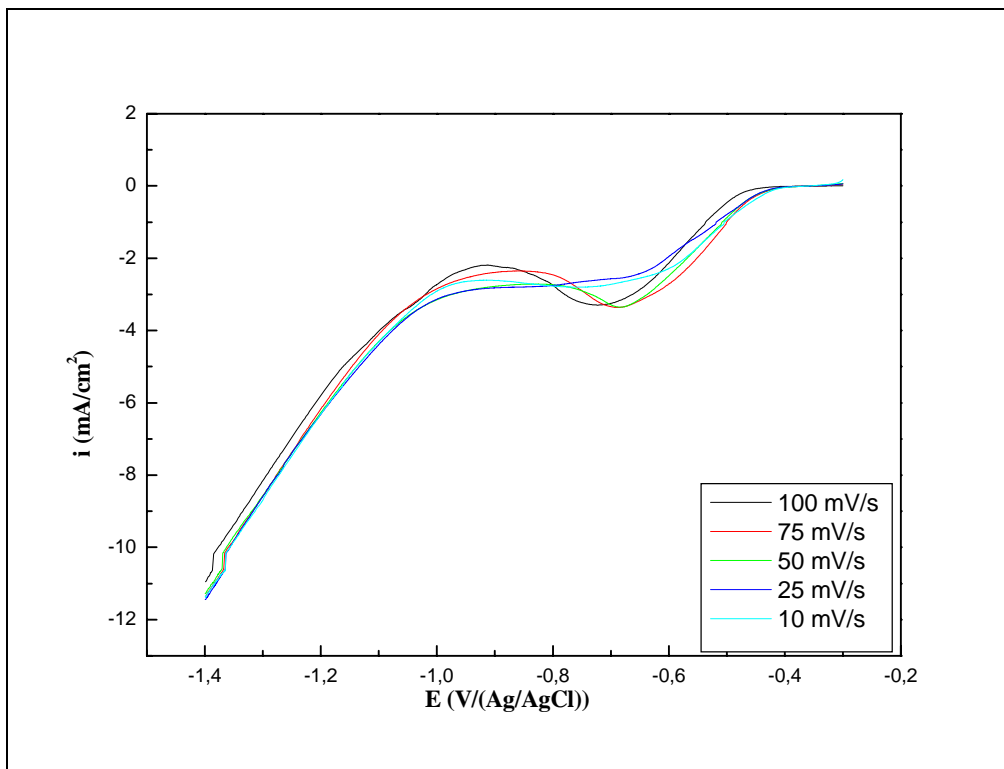


Figure (III-5) : Voltampérogrammes relatifs à l'électrodéposition de l'oxyde de titane sur FTO à différentes vitesses de balayage pour les phases aller.

Le tracé de la variation de la racine carrée de la vitesse de balayage en fonction de l'intensité du courant de pic cathodique donne une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses de balayage (*figure III-6*). Selon les critères d'analyses ceci implique que le processus à l'électrode est régi par un transfert de charge associé à une réaction chimique. Conformément à nos résultats ceci concerne les réactions précitées (réaction 1 et réaction 4 respectivement).

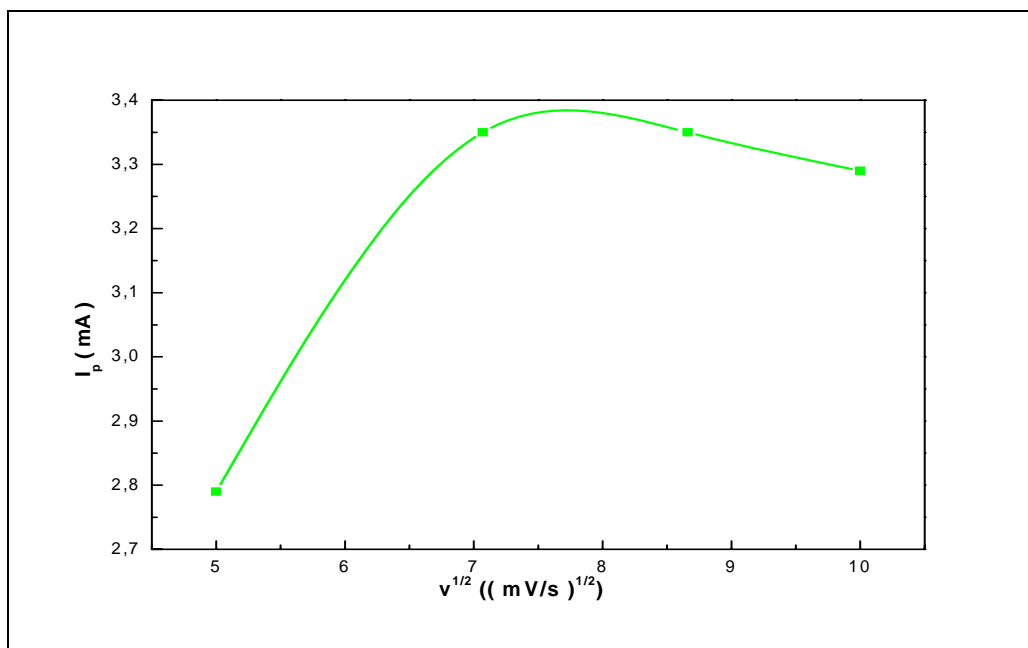


Figure (III-6) : Evolution de la variation de l'intensité du courant de pic cathodique en fonction de la racine carrée des différentes vitesses de balayage de l'électrodéposition de l'oxyde de titane sur FTO.

III.1.2.L'électrodéposition de l'oxyde de titane sur FTO par la chronoampérométrie :

En exploitant les résultats de la voltampérométrie nous avons pu choisir les meilleurs paramètres (le potentiel à appliquer et le temps nécessaire) qui nous permettent la formation des films de bonne qualité. Comme indiqué sur le voltampérogramme de la (*figure III-1*) on observe lors du balayage aller un pic cathodique qui apparaît à un potentiel d'environ -1 V ce pic est caractéristique de la réduction des nitrates, étape nécessaire pour l'obtention du dépôt comme nous l'avons expliqué auparavant. En nous appuyant sur ces résultats nous avons pu déposer des films minces de l'oxyde de titane sous contrôle potentiostatique à partir de la même solution initiale et ceci en soumettant

l'électrode de travail à un potentiel de -1.25 V pour une demi-heure. La réponse chronoampérométrique correspondante est représentée ci-dessous (*figure III-7*):

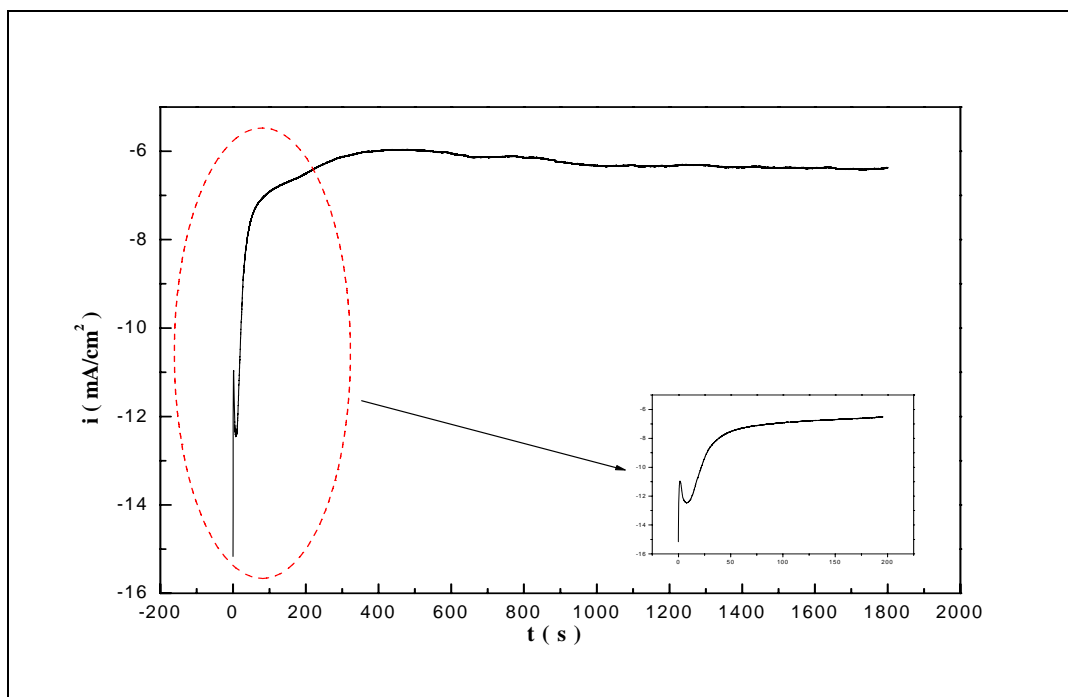


Figure (III-7) : Chronoampérométrie de l'électrodéposition de l'oxyde de titane sur FTO; avec un agrandissement d'une partie du chronoampérométrie.

On observe que le chronoampérométrie se subdivise en trois parties. La première partie qui commence dès le début du processus jusqu'au début de la montée du courant correspond à la décharge de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes, la courbe ensuite affiche une remontée du courant qui se poursuit de façon arquée avant de se stabiliser enfin sous forme d'un palier pour un temps assez important dans tout le processus indiquant l'établissement d'un régime diffusionnel qui régit la croissance du film obtenu.

L'ensemble des films obtenus par contrôle potentiostatique a été préparé par l'application d'un potentiel de -1.25 V. Cependant nous avons fait varier les valeurs de potentiel afin d'explorer leur effet sur la réponse des chronoampérométries et par suite sur la qualité des couches obtenus. A cet effet nous avons enregistré plusieurs chronoampérométries correspondants à des différentes valeurs de potentiels (*figure III-8*) :

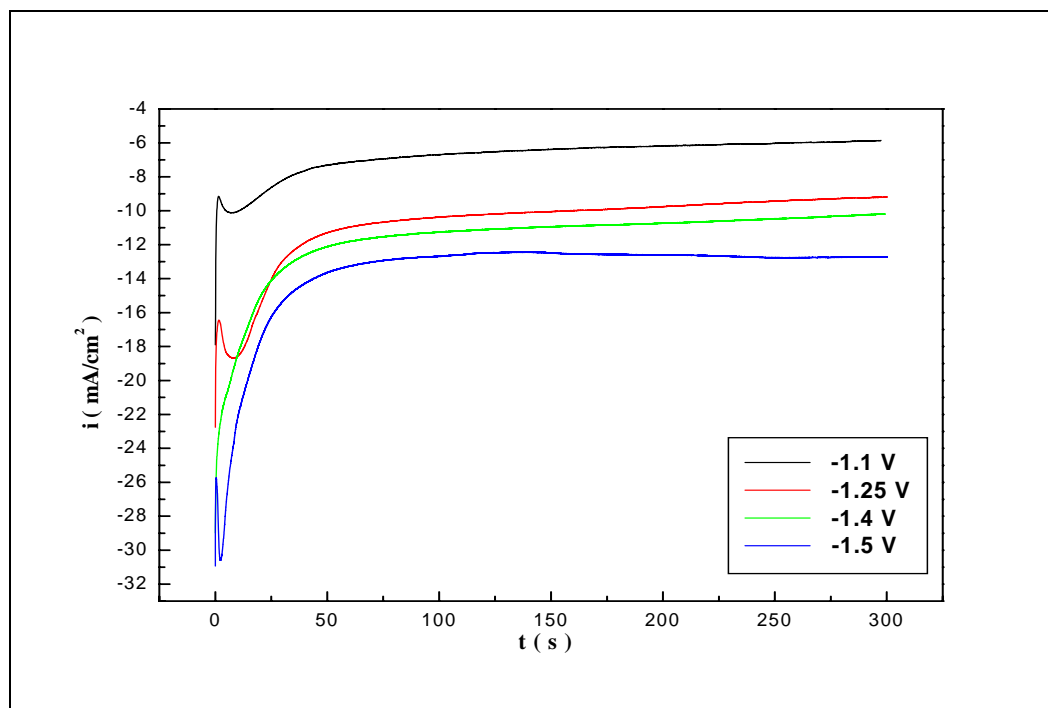


Figure (III-8) : Chronoampérogrammes relatifs à l'électrodéposition de l'oxyde de titane sur FTO à différents potentiels.

Comme illustrés sur la figure précédente les différents chronoampérogrammes $i = f(t)$ ont en général une allure similaire. On constate que le courant augmente jusqu'à atteindre un maximum pendant les dix premières secondes. Cette augmentation du courant capacitif est due à la décharge de la double couche. Le courant ensuite diminue dans le temps conformément à la loi de Cottrell et un régime pseudo stationnaire finit par s'établir pouvant s'expliquer par la nucléation et la croissance des germes du $\text{TiO}(\text{OH})_2$. On peut remarquer aussi une chute de courant au début du processus pour certaines valeurs de potentiels.

Les différents chronoampérogrammes présentent néanmoins quelques nuances entre eux. Il est clair que l'intensité du courant est fonction du potentiel imposé. Ainsi si on augmente le potentiel la quantité de charge augmente ce qui se traduit par l'augmentation du taux de dépôt et vice versa. Cependant les potentiels les plus négatifs appliqués ont comme conséquence un dégagement plus important d'hydrogène au niveau de l'électrode de travail. En effet le dégagement d'hydrogène en excès peut affecter la qualité de notre dépôt tant du point de vue mécanique qu'esthétique il provoque le détachement facile du dépôt et il influe aussi sur son uniformité comme il a été rapporté par I. Zhitomirsky et Col.

[4]. L'explication est simple l'hydrogène lors de son dégagement au niveau de l'électrode de travail occupe des sites sur cette électrode en créant ce qu'on appelle des sites bloquants limitant la réduction des nitrates et donc affectant la formation du dépôt dans ces sites bloquants. D'un autre côté l'augmentation de la densité de courant aux sites actifs libres résultants de la réduction intense des nitrates, conduira à des taux élevés du dépôt et par voie de conséquence on assiste à la formation des films de faible homogénéité. On a constaté également le taux élevé du dépôt même au voisinage de l'électrode ce qui se manifeste par la formation d'un précipité au fond du bain. Ceci est l'un des principaux problèmes dans les dépôts électrolytiques de l'oxyde de titane qui est lié à l'utilisation du milieu aqueux puisque les sels minéraux de titane forment facilement les précipités de l'hydroxyde de titane en solution [5,6].

III.1.3. Justification du choix de la méthode d'élaboration :

La qualité des dépôts obtenus par les deux différentes méthodes qui sont la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie est visiblement et certainement différente. Cette différence est liée à la nette distinction entre les deux méthodes. Il était clair pour nous que les couches obtenues par la voltampérométrie cyclique sont de plus bonne qualité par rapport à celles obtenues par la chronoampérométrie tant du point de vue mécanique c'est-à-dire l'adhérence, tant du point de vue macrographique c'est-à-dire l'homogénéité. Ceci justifie notre choix pour la méthode utilisée ultérieurement dans la préparation des couches qui seront soumises aux différents tests d'analyses physiques.

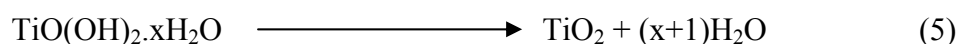
En plus comme nous l'avons mentionné l'application du procédé potentiostatique rend le dégagement d'hydrogène intense durant tout le temps du processus d'électrodéposition et par voie de conséquence une formation importante des sites bloquants au niveau de l'électrode de travail ce qui affecte forcément la qualité des dépôts obtenus. Par contre lors de la préparation des dépôts par voie voltampérométrique nous pouvons contrôler et réduire le dégagement d'hydrogène c'est-à-dire réduire les sites bloquants dans les zones où les potentiels sont inférieurs à celui nécessaire pour la réduction d'hydrogène ce qui favorise le déroulement de la réaction (4) dans une large zone sur la surface d'électrode et donc une formation d'un dépôt homogène et adhérent.

Notons que certains auteurs ont expliqué cette différence comme suit : par voie voltampérométrique les réactants peuvent être fournis au sein de l'électrode par une vitesse

suffisante par rapport à la voie chronoampérométrique ce qui fait la différence entre la qualité des différents dépôts [1].

III.1.4. Traitement thermique des films électrodéposés :

D'après la littérature les films obtenus dans de telles conditions sont à l'état amorphe [7] et ont généralement la structure chimique $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Les films ayant subi un traitement thermique approprié se déshydratent et adoptent la structure cristalline voulue selon le mécanisme réactionnel suivant :



Comme la phase cristalline de nos dépôts est aussi importante pour nous que la phase amorphe nous avons soumis nos films au recuit pendant une heure à une température de 450°C à l'air libre. Les différents échantillons préparés et traités thermiquement ainsi ont fait l'objet des différentes analyses et caractérisations. Les résultats obtenus seront décrits dans les parties qui viennent.

III.2 Caractérisation des couches de l'oxyde de titane sur FTO :

Une fois que nous avons optimisé les conditions d'élaboration de nos dépôts nous procédons à leurs caractérisations à la fois structurale, morphologique, optique et électrochimique afin d'en tirer le maximum d'informations en sachant que les conditions de synthèse déterminent les caractéristiques physico chimique à la surface.

III.2.1. Caractérisation structurale par DRX :

Pour caractériser la structure cristalline de différents films nous avons utilisé la méthode de diffraction par rayons X. Les spectres résultants devront nous donner des informations sur la nature des films obtenus soit amorphes (par l'absence de pics) soit cristallins et dans ce cas elle nous renseigne sur la phase cristallographique de l'oxyde de titane obtenu et l'orientation cristalline préférentielle, ainsi que la taille des grains.

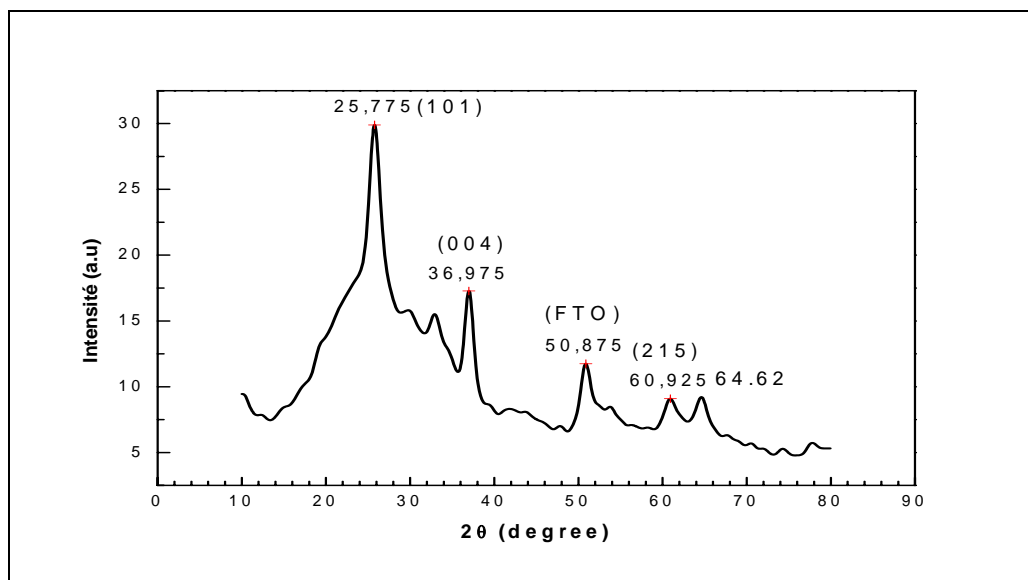


Figure (III-9) : Diffractogramme d'un film de TiO_2 électrodéposé sur FTO, subissant un traitement thermique à 450°C pendant 1 heure.

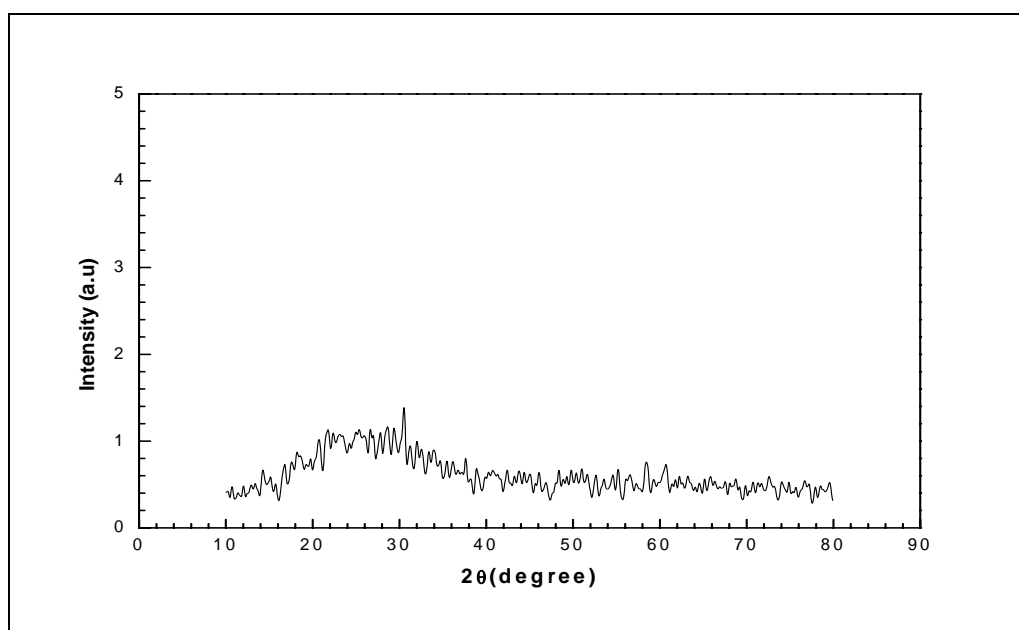


Figure (III-10) : Diffractogramme d'un film d'oxyde de titane gel électrodéposé sur FTO.

La figure III-9 présente un spectre de diffraction des rayons X d'un film d'oxyde de titane sur un verre conducteur FTO électrodéposé par voltampérométrie cyclique et ayant subi un traitement thermique de recuit à une température de 450°C pendant une heure à l'air libre.

On constate sur ce spectre un pic intense et fin à $2\theta = 25.77^\circ$ correspondant à la réflexion du plan (101) de la phase allotropique anatase de TiO_2 . D'autres pics moins intenses apparaissent à $2\theta = 37, 48, 54, 62$ attribués respectivement aux plans (004), (200), (105), (204) de l'oxyde en accord avec les résultats mentionnés dans la littérature [8,9]. Comme on peut observer également sur ce spectre d'autres pics qui correspondent à $2\theta = 50^\circ$ et 64° et qui peuvent être attribués à l'oxyde d'étain SnO_2 le constituant majeur de notre substrat FTO [10,11].

Pour les couches qui n'ont pas subi le traitement thermique leur spectre d'analyse de diffraction des rayons X n'affiche aucun pic intéressant à part une large bosse (*Figure III-10*), ce qui confirme que les dépôts obtenus avant le recuit sont tous à l'état amorphe.

III.2.2. Caractérisation micrographique :

L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension de quelques mécanismes liés à cette surface. L'analyse micrographique de telle surface peut nous renseigner sur la morphologie, la rugosité, la porosité et même sur la taille des grains. Dans ce but nous avons utilisé la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique AFM.

III.2.2.1. Caractérisation micrographique par MEB :

L'analyse par MEB des couches de l'oxyde de titane préparées permet de visualiser l'aspect morphologique de ces couches à savoir : l'uniformité, la répartition des grains, leurs façons de croissance et leurs tailles approximatives. Les réponses obtenues par MEB pour les différents échantillons à différents agrandissements sont données dans les micrographies III-11, et III-12 pour les films sans et avec recuit respectivement.

La micrographie du film avant le recuit (*Figure III-11*) avec un agrandissement de 1000 X (*Figure III-11-A*) montre une surface plutôt chaotique distinctement séparée en deux zones superposables : une zone interne plus sombre et une autre externe plus claire. La zone claire se répartit en petites particules séparées par des fissures. Un agrandissement de 10000 X (*Figure III-11-B*) de cette zone claire montre une surface plutôt compacte se composant de petits grains.

Un agrandissement de 50000 X de la zone claire (*Figure III-11-C*) et de la zone sombre (*Figure III-11-D*) confirme la structure nanométrique de notre film. La zone claire (externe) paraît compacte constituant de grains de taille d'environ 50 à 100nm se rassemblant sous forme d'îlots séparés par des criques de diamètre de l'ordre de 100nm. La zone foncée (interne) montre une répartition uniforme poreuse de grains plus petits que celles de la zone claire de taille de l'ordre de 25 à 50nm. L'apparition de deux couches distinctes constituantes du film peut trouver son explication dans la différente manière de germination qui peut être attribuée à son tour à une différence de conductivité entre le substrat et la première sous couche formée par les premiers cristallites déposées directement sur ce substrat qui tendent de s'étaler sur le maximum de surface du substrat en petits agrégats. Par contre les cristallites de la deuxième sous couche tendent plutôt de s'agglomérer en grands agrégats sur la sous couche interne.

La morphologie générale de cette couche ressemble à celle de TiO₂ déposée sur FTO par la méthode hydrothermale réalisée par D.Zhang et col. [12]. La première sous couche ressemble aussi à celle trouvée par S. Karuppuchamy et col. [13].

Comparativement et pour voir l'influence du traitement de recuit sur l'état de surface de nos oxydes et les changements subies par ce dernier nous avons procédé à une analyse similaire par MEB illustrée dans les micrographies de la (*Figure III-12*) Ainsi, un grossissement de 1000X (*Figure III-12-E*) montre là aussi la présence de deux zones distinctes l'une claire et l'autre foncée exactement comme pour le film non traité thermiquement mais avec un peu plus d'uniformité. Un grossissement de 10000x (*Figure III-12-F*) met en évidence les deux zones. L'une composée de grands agrégats de forme polygonale de taille moyenne de 2 à 3 µm séparés par des criques. L'autre zone paraît constituant de petits agrégats de taille plus petite que celle de la zone précitée.

Le plus grand grossissement 50000X des deux zones distinctes de notre film révèle un point important qui est l'agrandissement de la taille des grains avec le traitement thermique. En effet pour la sous-couche interne on constate une taille moyenne allant de 50 à 100nm (*Figure III-12-G*) et une taille de grains entre 100 et 200nm pour la sous-couche externe. (*Figure III-12-H*). On peut constater aussi l'augmentation du nombre et de la surface des criques causés par le fort rétrécissement lors du séchage dû probablement à l'évaporation de l'eau.

On peut constater une grande similarité entre la morphologie de notre film déposé sur FTO et celle obtenue sur l'acier inoxydable par J. Georgieva et col. [14]

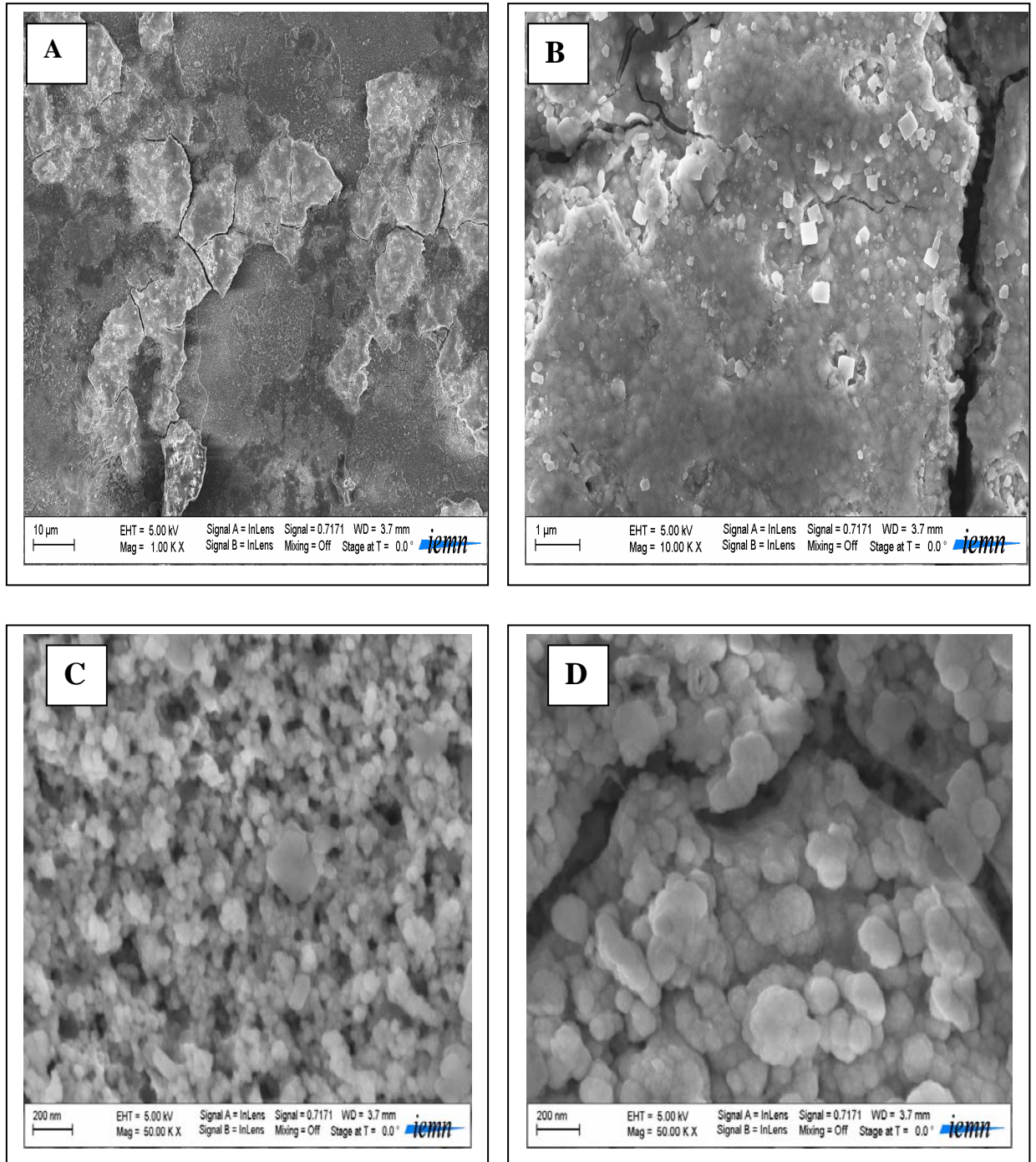


Figure (III-11). Micrographies du MEB d'un film d'oxyde de titane sur FTO avant le recuit préparé par la voltampérométrie cyclique à différents agrandissements :
A) à 100 X ; B) à 1000 X ; C et D) à 5000 X

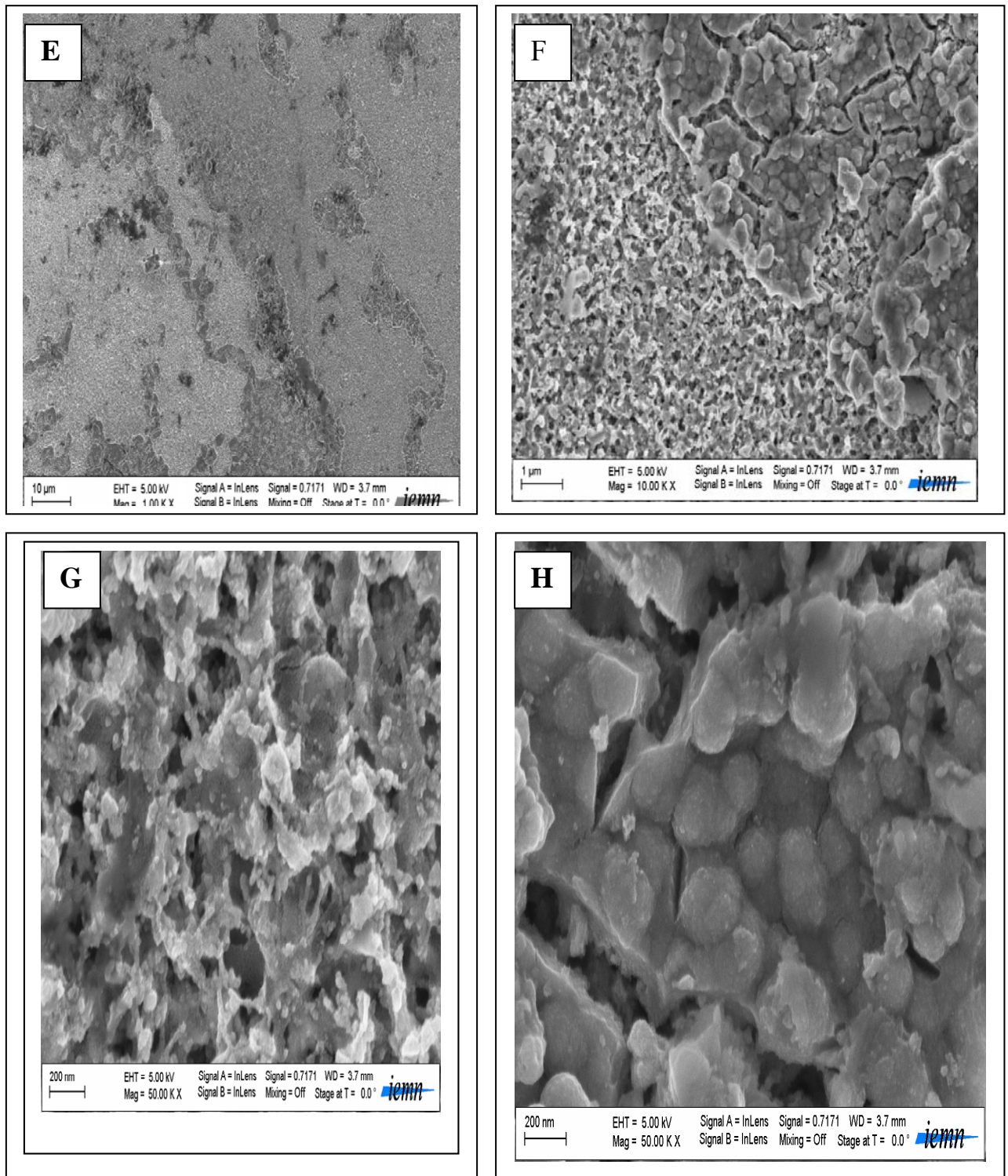


Figure (III-12) : Micrographies d'un film de l'oxyde de titane sur FTO, après recuit préparé par la voltampérométrie cyclique à différents grossissements : E) à 100 X ; F) à 1000 X ; G et H) à 5000 X

III.2.2.2. Caractérisation micrographique par AFM :

Les Figures (III-13 et III-14) à deux dimensions sont obtenues par la microscopie à force atomique AFM sur une surface $1\mu\text{m} * 1\mu\text{m}$ d'un film d'oxyde de titane avant et après recuit respectivement, électrodéposé sur FTO. D'après les valeurs associées à l'axe vertical Z ($Z_1 = 82.202 \text{ nm}$ et $Z_2 = 65.845 \text{ nm}$) qui indique la différence maximale entre un creux et une bosse on peut nettement affirmer la rugosité visible des surfaces de nos dépôts. Et constater là également qu'elles sont formées par des agrégats constitués par des grains nanométriques dont la taille moyenne est de l'ordre de 25 nm ce qui rejoint un peu les observations du MEB pour le film cristallin.

Additionnellement on peut observer une similitude entre les morphologies des deux surfaces des oxydes (gel et cristallisé). Avec de petites nuances telle que la diminution de la valeur de la rugosité moyenne de 8.819 à 6.794 nm pour le film subissant le traitement thermique par rapport à celle du film non traité thermiquement. Cette diminution peut s'expliquer par la tendance des grains à s'agglomérer par suite d'évaporation des molécules d'eau avec l'augmentation de la température. Un tel comportement a été constaté et reporté par S.Karuppuchamy et col. [15-17].

Le comportement particulier des nanomatériaux peut s'expliquer par un effet de surface. A l'échelle nanométrique une quantité importante d'atomes se trouve en surface des grains. En conséquence les propriétés de ces matériaux présentent des modifications importantes par rapport aux mêmes matériaux à gros grains. L'énergie de surface peut expliquer la stabilité thermodynamique d'une phase en dehors des domaines de stabilité classique comme c'est le cas de l'anatase qui est en générale majoritaire dans les nanomatériaux comparativement au rutile et à la brookite.

En conclusion dans cette partie de caractérisation nous pouvons voir que l'ensemble des trois techniques se complètent entièrement dans cette analyse et nous ont permis non seulement de mettre en évidence la nature nanocristalline de nos dépôts avec des valeurs des tailles de grains variantes selon la nature du film et la technique, mais également de voir la porosité, la rugosité, le degrés de cristallinité avec le traitement thermique et la nature de la structure qui est l'anatase pour le film cristallisé.

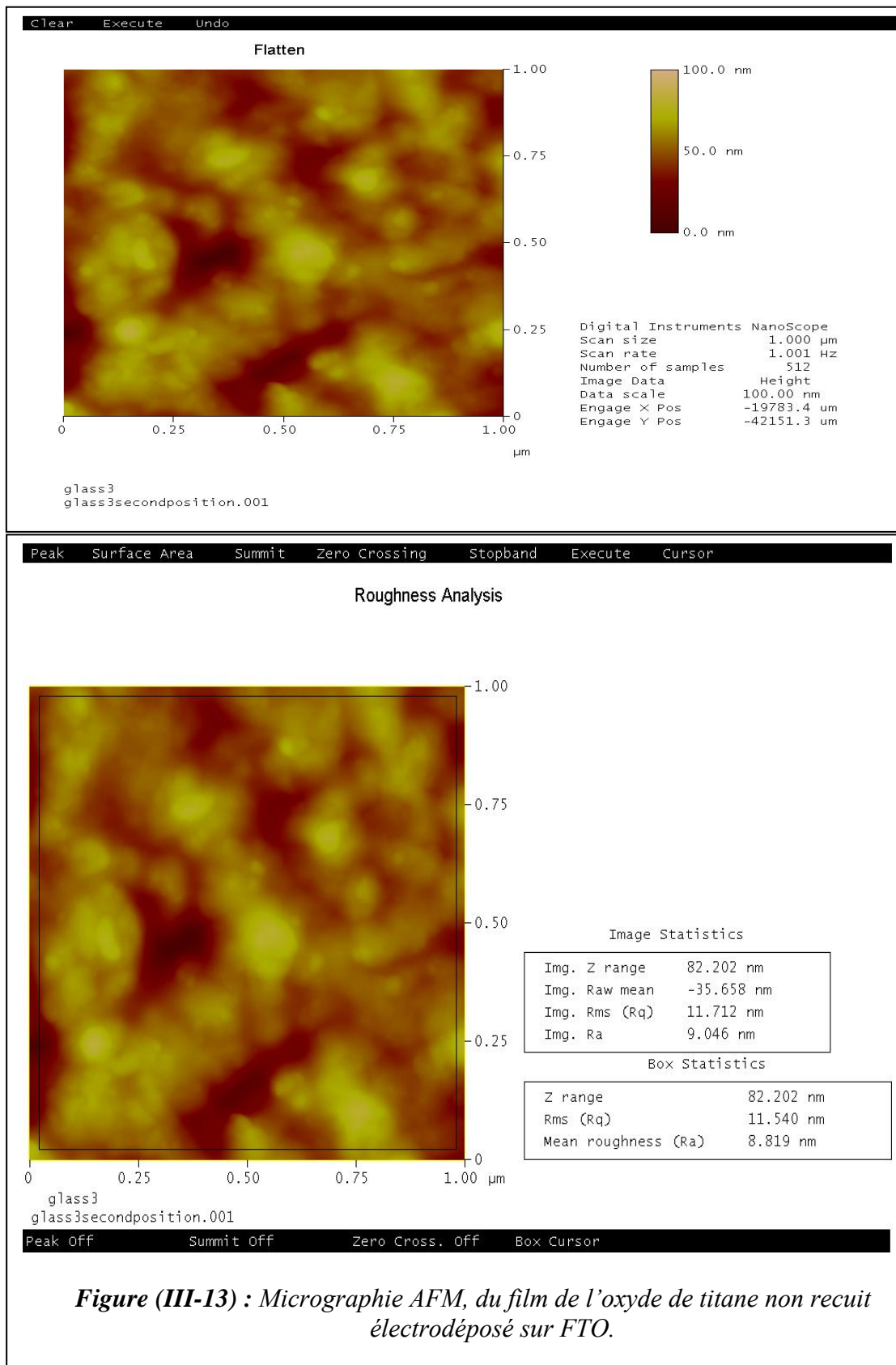


Figure (III-13) : Micrographie AFM, du film de l'oxyde de titane non recuit électrodéposé sur FTO.

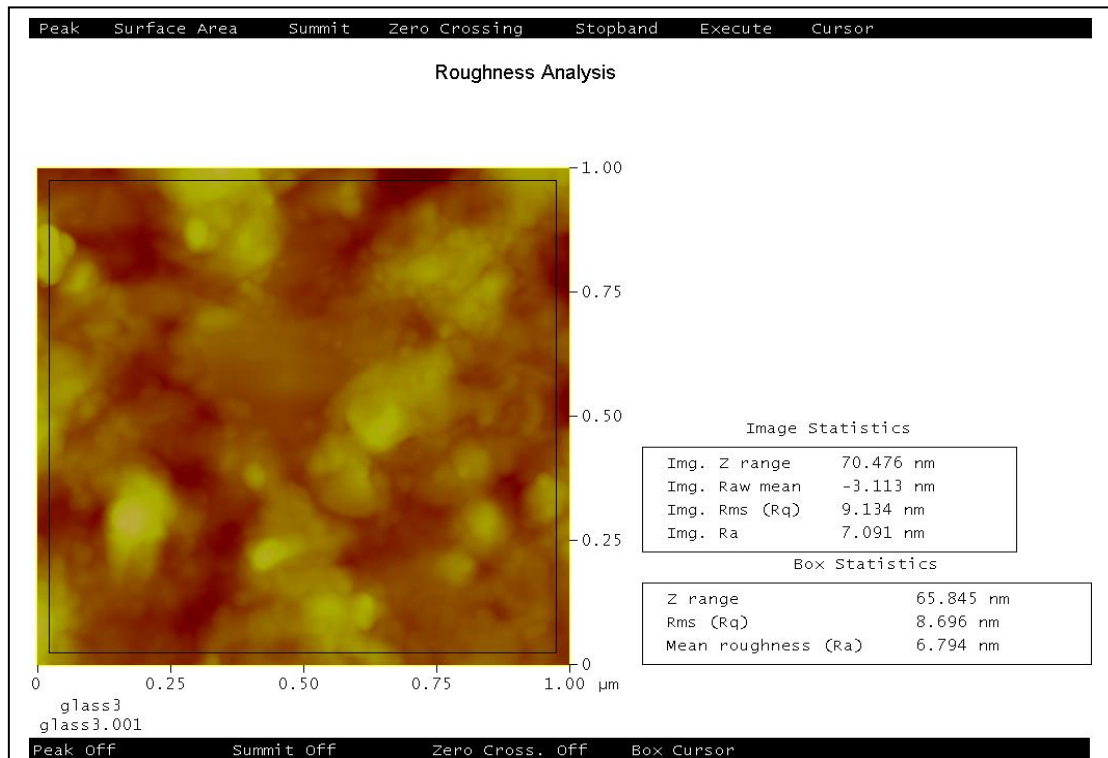
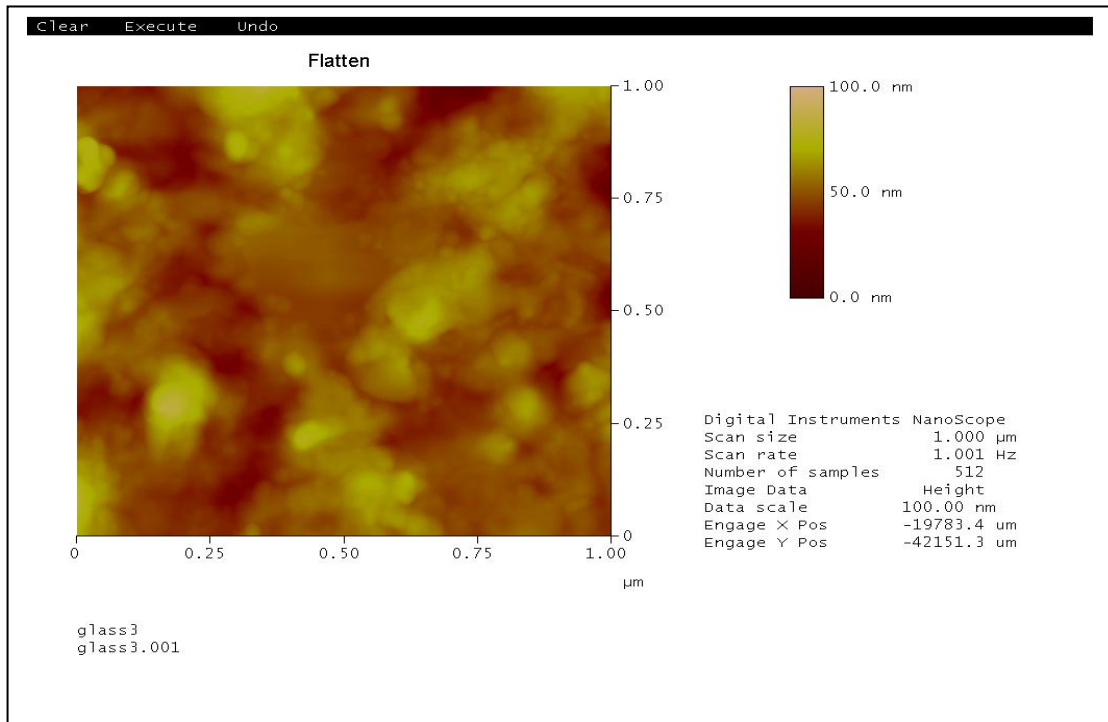


Figure (III-14) : Micrographie AFM, du film de l'oxyde de titane électrodéposé sur FTO, et recuit à 450°C pendant 1heure.

III.2.3. Caractérisation optique par UV-Visible :

L'absorption des molécules dans la région UV-Visible permet d'obtenir des informations sur leurs structures électroniques. On peut déterminer surtout la largeur de la bande interdite E_g l'une des caractéristiques des semi-conducteurs. On peut même mesurer la transmission d'un film semi-transparent comme le cas que nous ayons. La courbe ci-dessous (*Figure III-15*) montre la variation de l'absorbance dans le domaine UV-Visible ($200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1100 \text{ nm}$) en fonction de la longueur d'onde pour les deux films de l'oxyde de titane électrodéposé sur FTO par voltampérométrie cyclique l'un avant le recuit et l'autre après un recuit à 450°C pendant une heure à l'air libre.

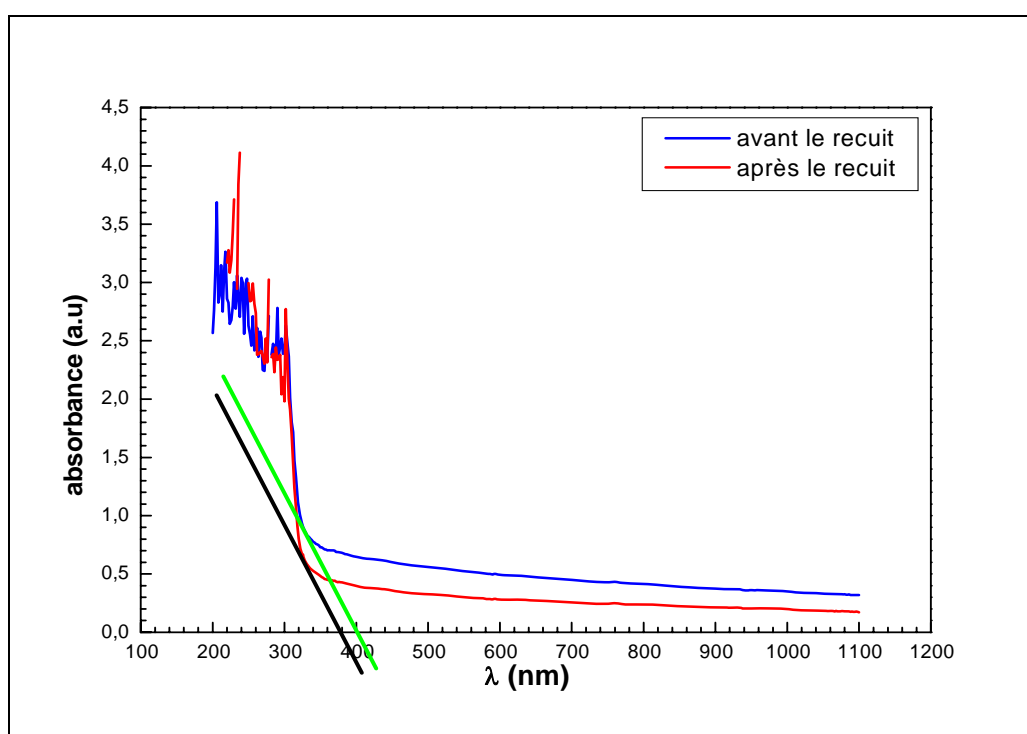


Figure (III-15) : Courbe relatif à l'absorbance d'un film de l'oxyde de titane électrodéposé sur FTO, avant et après le recuit.

On peut observer une forte absorbance pour les deux films dans l'intervalle où $\lambda < 300 \text{ nm}$ due à l'excitation et la migration des électrons de la bande de valence à la bande de conduction [18]. L'oxyde de titane est donc un excellent absorbant des rayons UV. On constate aussi une chute d'absorbance entre 300 nm et 400 nm . La région visible et proche infrarouge c'est-à-dire dans le domaine entre 400 nm et 1100 nm , marqué par une faible absorbance, tendant vers zéro, pour les deux films, avec une légère différence positive en faveur du film non recuit.

On peut estimer la valeur de l'énergie de gap pour les deux films à partir de la courbe ci-dessus en appliquant la relation suivante [19] :

$$E_g = \frac{hc}{\lambda_{seuil}} = \frac{1240}{\lambda_{seuil}} \quad (6)$$

E_g s'exprime en eV ; λ_{seuil} s'exprime en nm et correspond au début de l'absorption estimée par l'extrapolation de la tangente de chaque courbe [20].

Après calcul, les valeurs de gap ont été estimées à 3.1eV et 3.26eV pour le film non recuit et le film recuit respectivement. Ces valeurs sont légèrement différentes et sont très proches de celles mentionnés dans la théorie ce qui confirme une autre fois que les dépôts correspondent vraiment à l'oxyde de titane obtenus comme il a été expliqué selon les équations (4) et (5). L'explication de cette différence découlant de la différence d'absorption due aux différences de leurs structures ; le film non recuit est dans l'état amorphe, c'est-à-dire une structure non ordonnée, par contre le film recuit est dans état cristallin c'est-à-dire ordonnée, comme l'a démontré l'analyse par DRX. D'autre part, la taille des grains du film recuit sont plus grand que la taille de celles du film non recuit, ceux-ci ce que révèle l'analyse micrographique par MEB [21,22].

Pour plus d'éclaircissement, et puisque l'absorbance et la transmittance, sont en relation directe, on démontre l'allure de cette dernière en fonction de la longueur d'onde, dans le domaine UV-Visible (*Figure III-16*).

A première vue on peut constater que l'allure de la courbe est inversée par rapport à celle de l'absorbance dénotant une très faible transmittance dans la zone UV proche de 0 % puis une forte augmentation entre 300nm et 400nm, et ceci pour les deux films et enfin une forte transmittance dans la région visible et proche infrarouge avoisinant les 70 % avec une légère différence en faveur du film recuit. La faible transmittance dans la région UV et l'importante transmittance dans la région visible laisse certains de suggérer l'application de ces films dans les vitres des fenêtres, comme protecteurs contres les rayons de soleil [23].

Les franges observées dans le spectre de transmittance, sont le résultat d'interférence entre deux interfaces optiques : air-film et film-substrat [24].

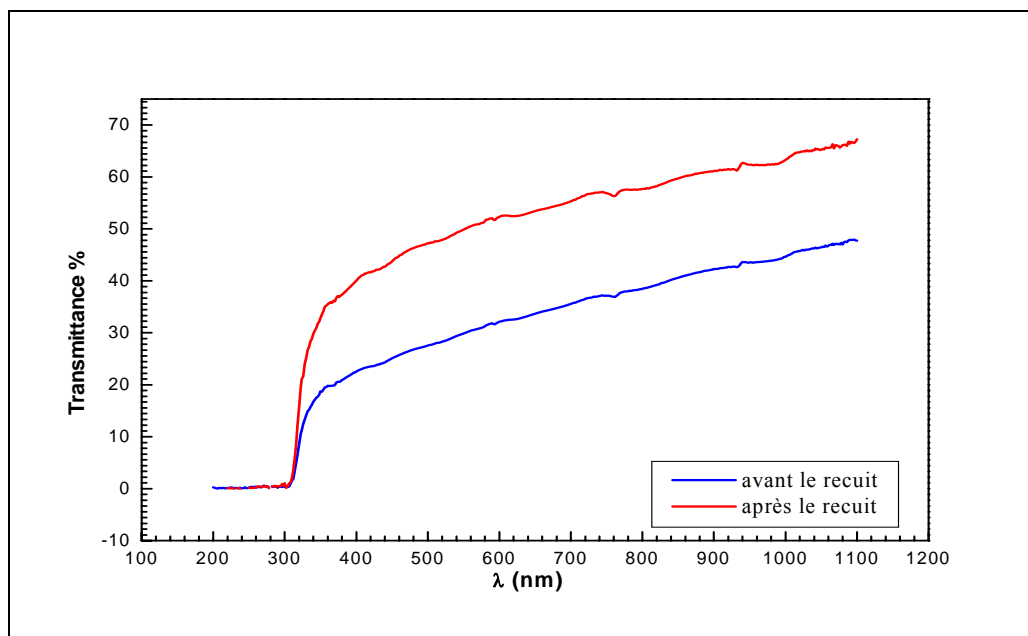


Figure (III-16) : Courbe relatif à la transmittance d'un film de l'oxyde de titane électrodéposé sur FTO avant et après le recuit.

III.2.4. Caractérisation électrochimique et photoélectrochimique de l'oxyde de titane sur FTO :

III.2.4.1. Caractérisation électrochimique :

Pour compléter cette étude nous avons jugé nécessaire de le faire par un suivi du comportement électrochimique de nos films par les différentes techniques telles que la voltampérométrie cyclique et l'impédancemétrie dont les principaux résultats sont rassemblés dans ce chapitre. L'influence du pH de l'électrolyte sur les réponses électrochimique des films et l'étude du comportement des oxydes en présence d'un système redox ont été également reportés.

III.2.4.1.1. Résultats de la voltampérométrie cyclique :

Le voltampérogramme ci-dessous (*Figure III-17*) relatif au film gel (sans recuit) de l'oxyde de titane électrodéposé sur FTO montre le comportement électrochimique de ce film dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M dans une gamme de potentiel allant de 1V jusqu'à -2V avec une vitesse de balayage de 100mV/s.

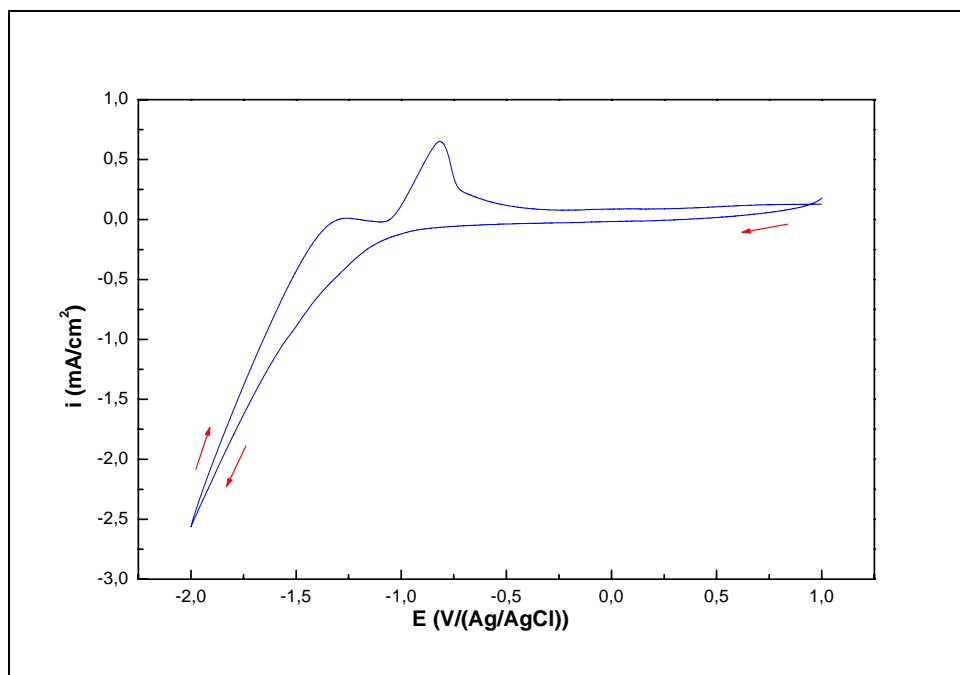
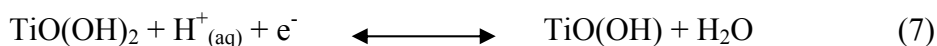


Figure (III-17) : Comportement électrochimique du film gel de l'oxyde de titane électrodéposé sur FTO dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M à une vitesse de balayage de 100mV/s.

Lors du balayage initial dans la branche aller du cycle aucun pic n'a été observé mis à part la génération d'un courant important vers les potentiels cathodiques. En outre, l'autre branche du cycle c'est-à-dire le côté anodique se distingue par l'apparition d'un pic très bien marqué aux alentours de -800mV. Avec une chute importante du courant aux potentiels positifs jusqu'à -200mV approximativement.

Le courant cathodique intense observé peut être imputé à la réaction de réduction de Ti^{4+} en Ti^{3+} et ceci sous forme combinée avec H^+ dans les espèces de $TiO(OH)_2$ à l'interface d'électrode. Alors que le pic anodique observé peut être attribué à l'oxydation de Ti^{3+} en Ti^{4+} . L'équation suivante traduit le processus :



Signalons que le processus d'adsorption-désorption de l'hydrogène prend place dans le rang du potentiel étudié. Ce qui est peut être à l'origine de l'empêchement de l'apparition du pic cathodique d'une façon plus claire comme s'accordent à le confirmer les auteurs [25-27].

A titre de comparaison on représente ci-dessous (*Figure III-18*) le voltampérogramme donnant la réponse électrochimique du film de l'oxyde de titane ayant subi le recuit dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M. Ce dernier a été enregistré entre 0.5V et -1.5V avec la même vitesse de balayage de 100mV/s.

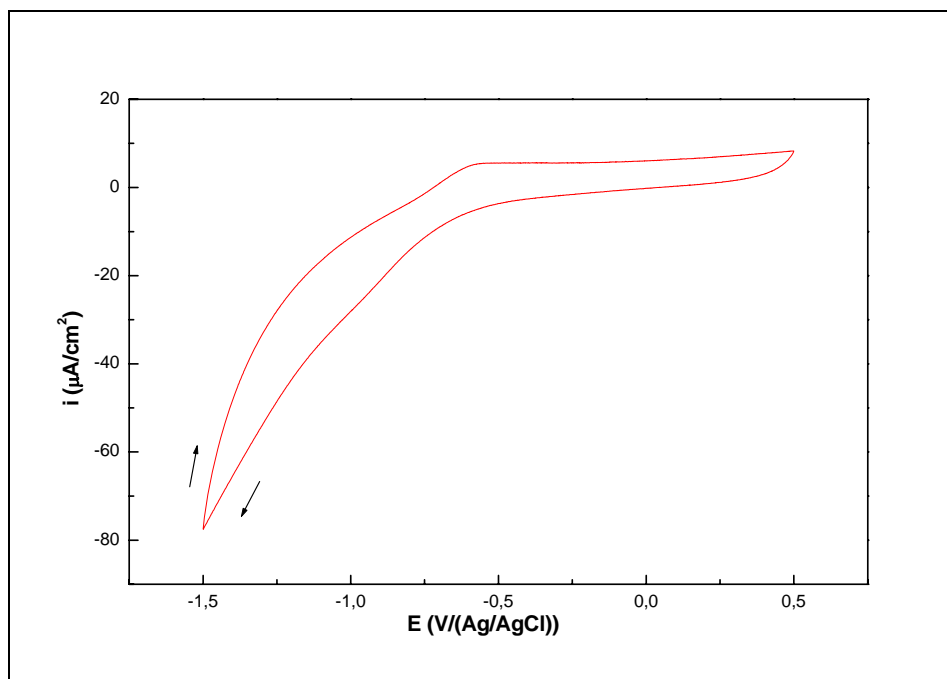
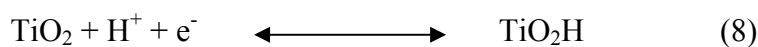


Figure (III-18) : Comportement électrochimique du film de l'oxyde de titane électrodéposé sur FTO après recuit dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M à une vitesse de balayage de 100mV/s.

Comme pour le film d'oxyde de titane non recuit on observe un plateau de courant assez faible aux valeurs positives de potentiel. Comme on observe aussi un pic anodique à -0.58V attribué à l'oxydation de Ti^{3+} en Ti^{4+} . Ce pic est légèrement décalé vers les valeurs positives comparativement au pic du film non recuit. La partie cathodique du cycle affiche un important courant résultant probablement du dégagement d'hydrogène. Ce fort dégagement d'hydrogène peut masquer l'apparition nette du pic qui traduit la réaction inverse.

Pour décrire la réaction d'oxydation et réduction Certains auteurs ont proposé le mécanisme suivant [28]:



Les différences de comportement remarquées entre les deux films peuvent être expliquées par le changement d'état de surface après le recuit comme le montre surtout l'analyse micrographique par le MEB. Nous avons constaté que la surface du film devient plus dense c'est-à-dire moins poreuse ce qui diminue les sites actifs à l'interface du film et rend ainsi la conduction ionique et électronique plus difficile [15, 27,28].

Par ailleurs nous avons déjà signalé que la plage de tension positive du cycle est caractérisée par une grande diminution du courant qui tend vers des valeurs négligeables et ceci pour les deux films (gel et cristallin) traduisant l'appauvrissement interfacial de porteurs majoritaires dans cette zone de potentiel. Ce qui confirme en un premier temps la nature semi conductrice de notre oxyde (type n). Des allures similaires à nos voltampérogrammes en milieu H_2SO_4 ont été obtenues par J.Georgieva et col. [14].

III.2.4.1.2.influence du pH de l'électrolyte sur le comportement électrochimique des différents films :

Les résultats précédents donnant le comportement des différents films par la voltampérométrie cyclique dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M d'un pH d'environ 6.30 (faible acidité) nous indiquent une probable influence de la formation de l'hydrogène sur la formation de ces films. Et comme mentionné auparavant, d'après les équations (7) et (8) l'élément H^+ peut être considéré comme un élément clé dans le processus. C'est dans cette optique que nous avons essayé de comprendre l'ampleur de leur effet en faisant varier le pH de l'électrolyte par ajout de l'acide sulfurique et en suivant les réponses des courbes de chaque film par voltampérométrie cyclique.

A cet effet nous avons choisi des valeurs très distinctes de pH et enregistré les voltamogrammes correspondants ci-dessous (*Figure III-19 et Figure III-20*).

A première vue les réponses des courbes ne suivent pas un ordre précis en fonction du pH comme le prédisait certaines études [14 ,28]. Aux basses valeurs de pH on observe l'apparition de deux pics pour le dépôt gélatineux de l'oxyde de titane non recuit : l'un cathodique à -700mV correspondant à la réduction des ions de Ti^{4+} et l'autre anodique à -500mV correspondant à l'oxydation de Ti^{3+} . Même constat pour le film cristallin qui a subit le traitement thermique où l'on voit le pic de réduction à environ -600mV et celui

d'oxydation à -500mV donc une bonne réversibilité par rapport au film gel et un courant important en faveur du film gel.

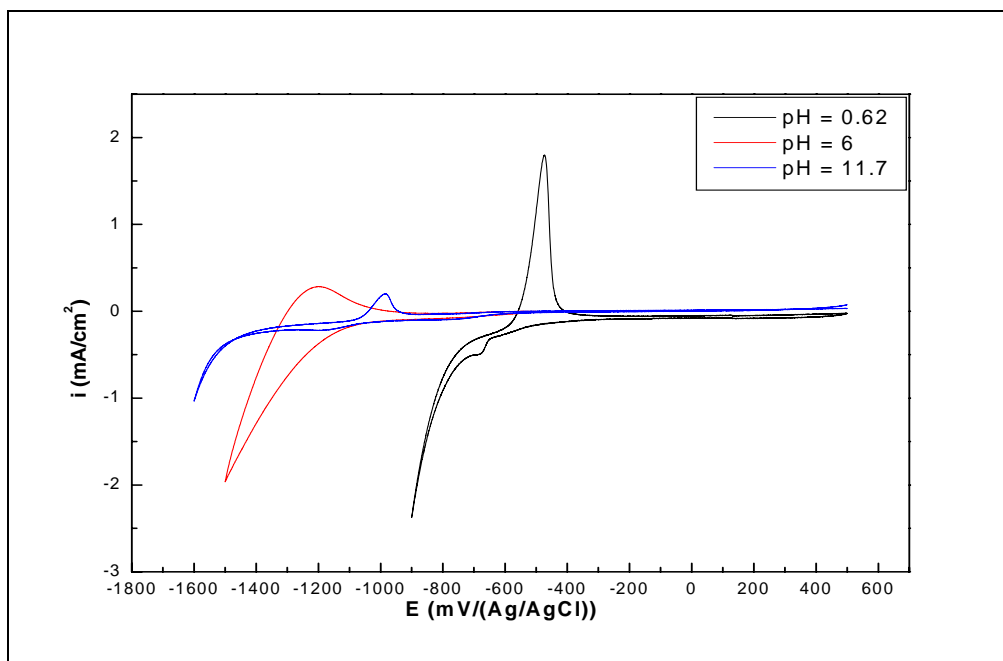


Figure (III-19) : Voltamogrammes cyclique de l'oxyde de titane amorphe à une vitesse de balayage de 25mV/s dans une solution aqueuse de K₂SO₄ 0.1M à différents pH.

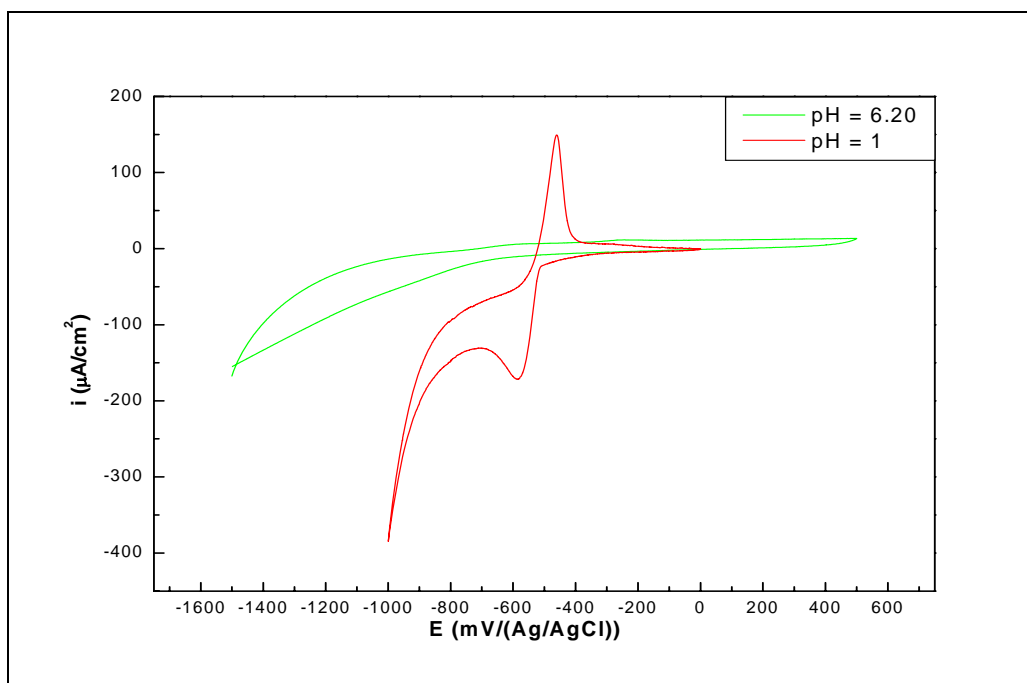


Figure (III-20) : Voltamogrammes cyclique de l'oxyde de titane cristallin à une vitesse de balayage de 25mV/s dans une solution aqueuse de K₂SO₄ 0.1M à différents pH.

Aux valeurs moyennes de pH ($\text{pH} \approx 6$) on observe la disparition du pic de réduction pour le film non recuit et le déplacement du pic d'oxydation vers des valeurs très négatives -1300mV avec une baisse de la densité de courant.

Pour le film recuit on observe la disparition totale du pic cathodique et il ne reste du pic anodique que des traces.

Les résultats précédents confirment l'effet de la concentration des protons H^+ sur l'allure de nos voltammogrammes. Ainsi on a pu constater l'augmentation de la densité du courant avec la diminution de la valeur de pH et le décalage des pics vers les valeurs positives avec la diminution de ce dernier. Ceci indique l'implication du proton dans le processus réactionnel de la réaction redox du couple $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ surtout au niveau de la réduction ; son action étant plus accentuée pour les pH acides est presque insignifiante pour les pH faiblement basiques. Notons également que le phénomène d'insertion et désinsertion des ions de H^+ peut être le responsable de l'importante activité de nos oxydes surtout dans les milieux acides.

Pour le milieu fortement basique on peut observer l'apparition de deux pics l'un à -1050mV et l'autre à -1150mV correspondants à l'oxydation et à la réduction de Ti^{3+} et Ti^{4+} respectives. Notons que H. Pelouchova et col. ont également observé un effet des ions H^+ en les introduisant dans ce qu'ils appellent une réaction de réduction assisté par le proton [28].

III.2.4.1.3. Etude de la réversibilité Redox de nos systèmes :

L'étude de la réversibilité de transfert de charge d'une réaction d'oxydoréduction des semi conducteurs est un moyen très fiable pour s'assurer du type de semi conducteur. Il est surtout utilisé pour déterminer les zones de tensions bloquantes et non bloquantes du matériau préconisé pour des usages en électronique.

Dans ce contexte nous avons soumis nos oxydes de titane (gel et cristal) au test de réversibilité de transfert de charge d'une réaction d'oxydoréduction via la voltampérométrie cyclique dans une solution aqueuse de ferricyanure de potassium déshydraté $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 0.1M , choisi comme un indicateur oxydoréducteur. La plage de tension explorée est entre -500mV et $+700\text{mV}$ A avec une vitesse de 25mV/s . Les figures

ci-dessous (Figure III-21, Figure III-22 et Figure III-23) montrent clairement l'allure de chaque voltamogramme pour les différents films.

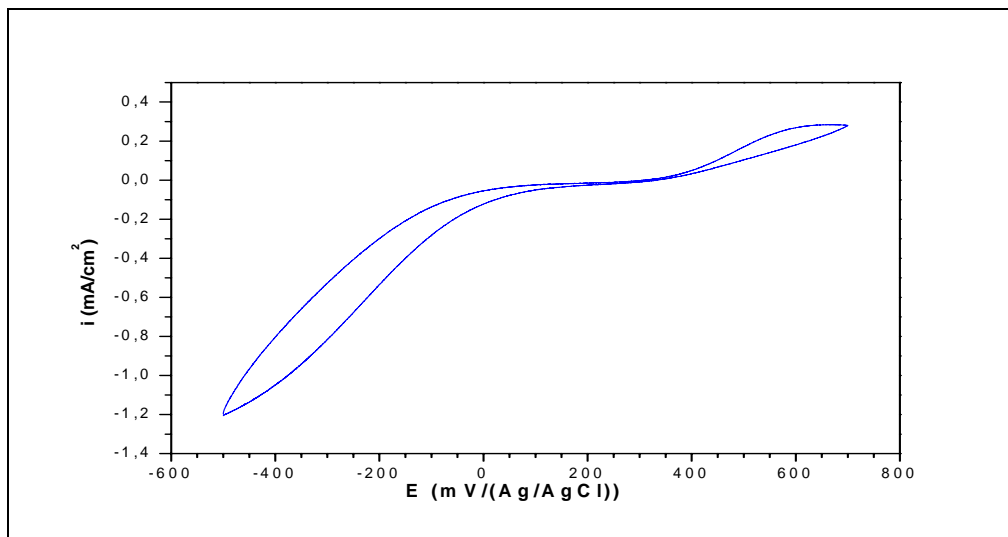


Figure (III-21) : Comportement électrochimique d'un film gel d'oxyde de titane dans une solution de $K_3Fe(CN)_6$ 0.1M à une vitesse de balayage de 25mV/s.

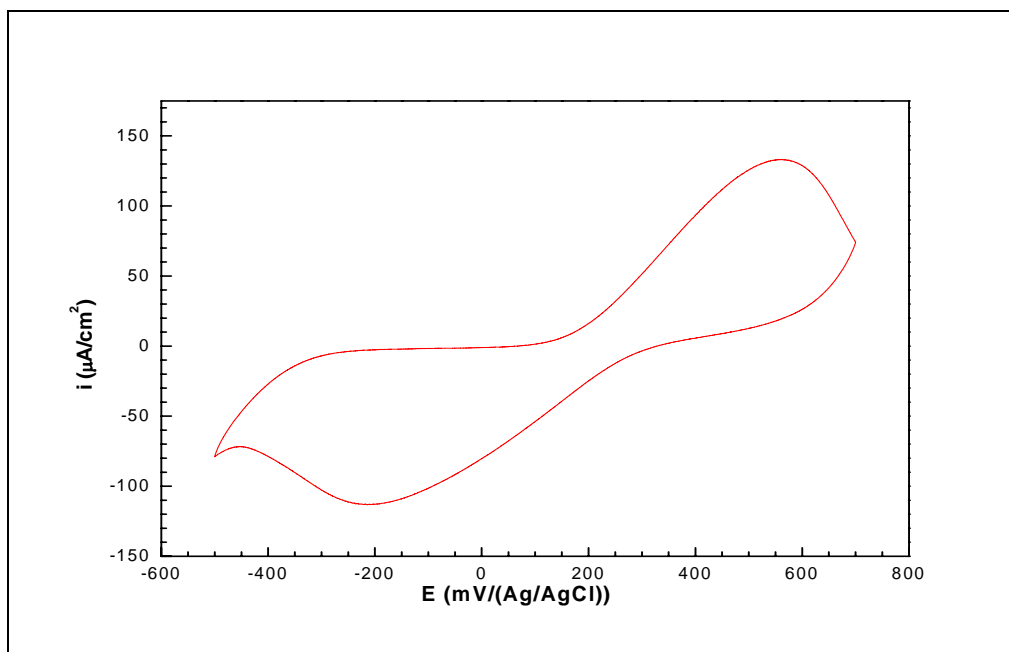


Figure (III-22) : Comportement électrochimique d'un film d'oxyde de titane cristallin dans une solution de $K_3Fe(CN)_6$ 0.1M, à une vitesse de balayage de 25mV/s.

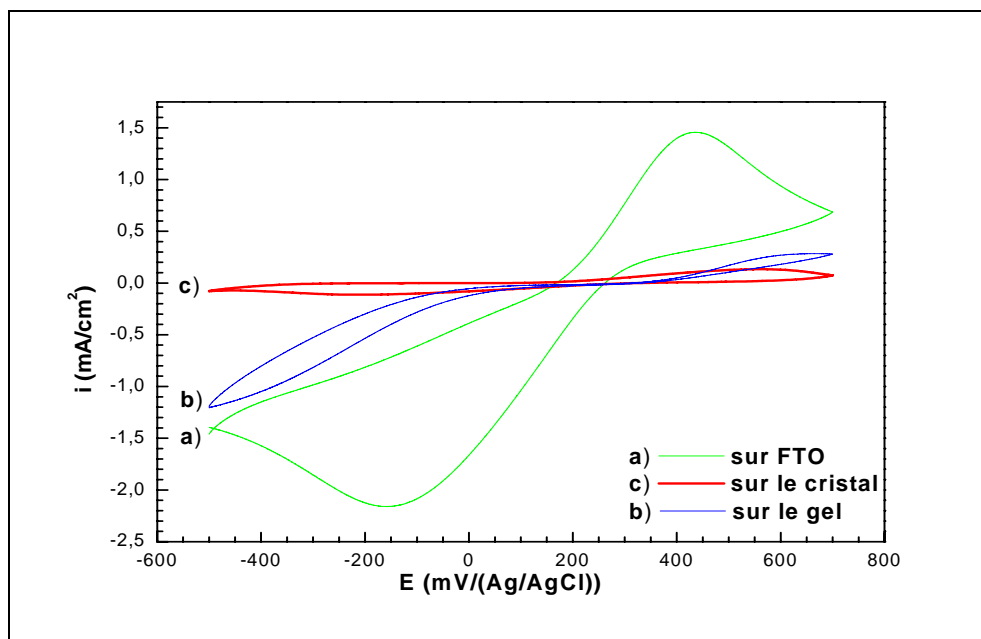


Figure (III-23) : Comportement électrochimique de différentes électrodes dans une solution de $K_3Fe(CN)_6$ 0.1M, à une vitesse de balayage de 25mV/s.

La figure (III-22) affiche la réponse typique de l'établissement d'un système quasi-réversible d'oxydoréduction de notre espèce dans la solution aqueuse, caractérisée par un pic anodique relatif à l'oxydation du ferrocyanure $Fe(CN)_6^{4-}$ à 560mV auquel correspond un pic cathodique de la réduction du ferricyanure $Fe(CN)_6^{3-}$ à -210mV. Ceci s'explique par la diffusion des entités de ferricyanure et ferrocyanure entre les pores de dioxyde de titane pour subir l'opération d'oxydoréduction comme il a été observé par H. Pelouchova et Col. ainsi par S. Cosnier et Col. [28,29].

Pour le film non recuit (Figure III-21) on assiste à un système bloqué. Ainsi, contrairement au film de dioxyde de titane cristallisé on constate l'absence des deux pics d'oxydoréduction de ferrocyanure et de ferricyanure. En outre on peut observer un courant important des deux côtés du cycle du voltampérogramme qui est généré par les réactions de dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène du côté cathodique et du côté anodique respectivement.

La dernière figure (III-23) permet une meilleure comparaison entre le comportement des différentes électrodes à savoir : le substrat de base FTO, l'oxyde de titane gel et l'oxyde de titane cristallisé dans ladite solution. Il semblerait que l'électrode non modifiée le FTO affiche un comportement très similaire à celle de l'oxyde de titane. On y remarque nettement les deux pics d'oxydation et de réduction du ferrocyanure et du

ferricyanure dans un système quasi-réversible. Par ailleurs on constate aussi une quantité de charge importante relative au film gel ($Q=23.4\text{mC}$) de l'oxyde de titane par rapport au film d'oxyde de titane cristallisé ($Q=2.63\text{mC}$). Ceci peut s'expliquer par la présence d'une conductivité ionique au sein de l'électrode gel d'oxyde de titane qui est assurée par les ions OH^- en plus de la conductivité électronique.

A ce niveau aussi on constate donc la bonne conduction du film d'oxyde de titane gel par rapport au film d'oxyde de titane cristal.

III.2.4.1.4. Résultats de l'impédancemétrie :

L'étude par l'impédancemétrie des dépôts électrochimique sur FTO a été menée dans un système électrochimique à trois électrodes dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M. Les diagrammes d'impédances ont été tracés au potentiel d'abandon et le domaine de fréquence a été choisi entre 100 KHz et 10 mHz. Le balayage en fréquence se fait de manière décroissante.

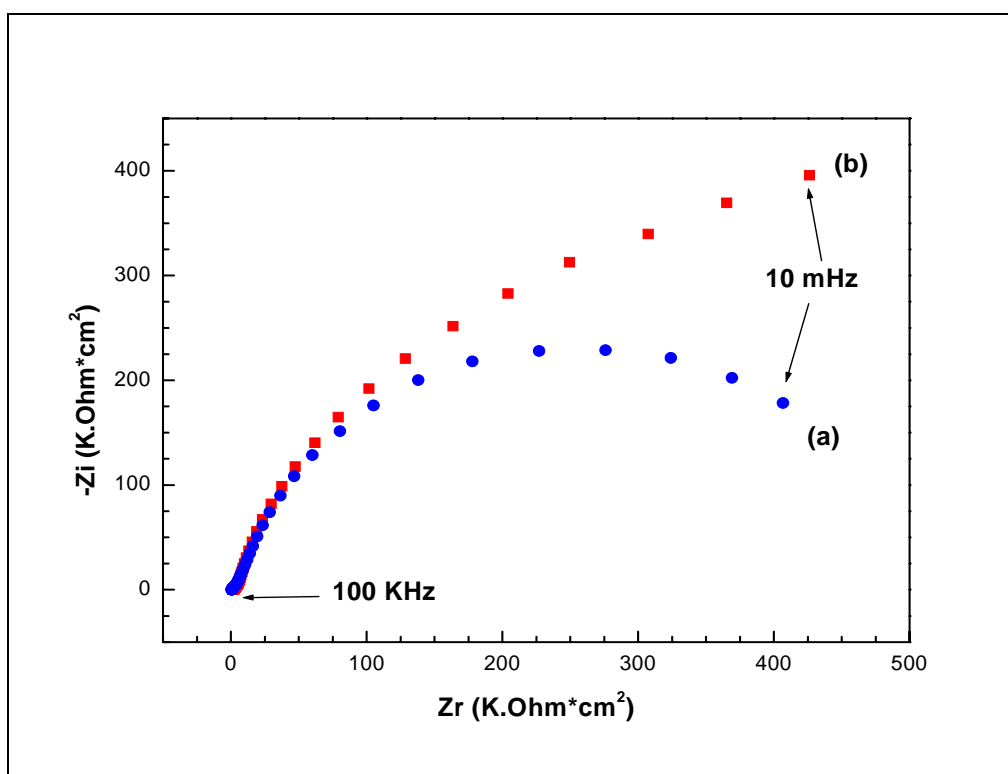


Figure (III-24) : Diagramme d'impédance dans le plan Nyquist, relatif au film d'oxyde de titane dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M a) avant recuit b) après recuit

La figure (III-24) représente le diagramme d'impédance relatif à un film de l'oxyde de titane avant et après recuit dans le plan complexe $-\text{Im}(Z)$ en fonction de $\text{Re}(Z)$. Le diagramme de Nyquist montre un arc d'un cercle caractéristique d'un transfert de charge purement électronique. Le diagramme nous permet d'estimer les valeurs des différentes résistances de notre système électrochimique. Ainsi, on peut estimer la valeur de la résistance de l'électrolyte R_e aux hautes fréquences par l'extrapolation de l'arc du cercle jusqu'à l'axe des réels. La valeur de la résistance de transfert de charge R_{tc} par contre est extrapolée aux faibles fréquences. La capacité de la double couche C_d est déduite à partir des valeurs de f_c et de R_{tc} .

Les diagrammes de Bode correspondants aux diagrammes précédents de Nyquist sont donnés sur la figure (III-25). Aux hautes fréquences le diagramme montre que la valeur de $\log|z|$ tend à devenir constante affichant ainsi une réponse typique du comportement résistif correspondant à la résistance de la solution. Dans la région moyenne de la fréquence un rapport linéaire entre $\log|z|$ et $\log f$ est observé avec une pente voisine de 1. L'obtention d'un palier unique confirme bien l'obtention d'une seule boucle caractérisant le transfert de charge selon le diagramme de Nyquist (voir Figure III-24). Dans la région de basses fréquences le comportement résistif de l'électrode devient plus affirmé, ceci est en bonne concordance avec les résultats de R. A. Zoppi et col. [25].

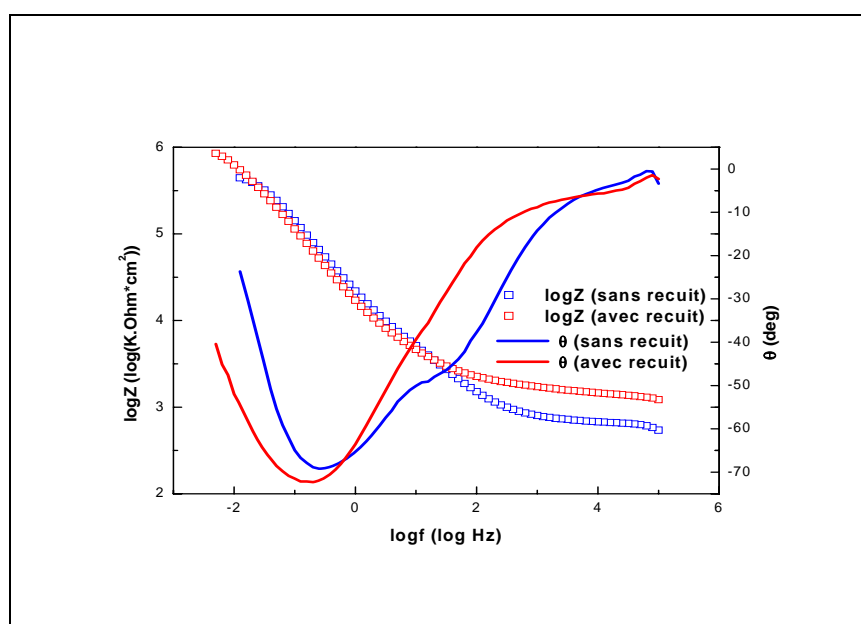


Figure (III-25) : Diagramme d'impédance dans le plan Bode, relatif à un film de l'oxyde de titane dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M avant et après le recuit

Les valeurs des différents paramètres électrochimiques (R_e , R_{tc} , C_d) obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique pour les différents oxydes synthétisés sont données dans le tableau (III-1) :

Type d'électrode	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($K \Omega.cm^2$)	C_d ($\mu F/cm^2$)
Oxyde de titane sur FTO avant recuit	2170	520.9	12.22
Oxyde de titane sur FTO après recuit	1835	1059	15.02

Tableau (III-1) : Valeurs des paramètres électrochimiques des films de l'oxyde de titane avant et après le recuit.

L'augmentation de la boucle dans le cas de l'oxyde ayant subi le recuit par rapport à l'oxyde non recuit est traduite par le rapport entre les deux valeurs des résistances de transfert de charge. Le transfert électronique donc s'effectue aussi bien sur le gel que sur le film cristallisé. Avec l'accroissement net de la conductivité du gel comparativement au film cristallin. Comme nous l'avons cité ceci peut s'expliquer par la différence de la nature des surfaces décrites auparavant. En plus d'un autre facteur qui est le degré d'hydratation plus important dans le gel.

III.2.4.1.5. Le potentiel des bandes plates :

La valeur du potentiel des bandes plates peut être estimée à partir de la représentation de Mott-Schottky donnant la variation de l'inverse carré de la capacité de la charge d'espace en fonction du potentiel selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 N_d S^2} (V - V_{BP}) \quad (9)$$

Où :

C ; ϵ ; ϵ_0 ; N_d ; S ; V_{BP} sont respectivement : la capacitance ; constant diélectrique du semi-conducteur, permittivité du vide; densité de donneurs ; surface de l'électrode ; potentiel des bandes plates.

En effet la détermination de la valeur du potentiel des bandes plates se fait par l'extrapolation du graphe à $1/C^2 = 0$. La pente de la droite peut même permettre une estimation de la densité de donneurs N_d . Ci-dessous est illustré le graphe de Mott-Schottky pour les films d'oxyde de titane sur FTO avant et après recuit dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M (figures III-26 ; III-27).

Les graphes correspondants représentent des droites avec une pente positive, cette pente positive confirme une autre fois que notre oxyde de titane est un semi-conducteur de type n. La valeur de potentiel de bande plate obtenue pour le film d'oxyde de titane avant le recuit est de -740 mV/(Ag/AgCl). Pour le film recuit est de -600mV/ (Ag/AgCl) donc légèrement décalée positivement par rapport au film non recuit.

Notons que la valeur des potentiels de bandes plates varie en fonction de la nature de l'électrolyte et donc du pH de la solution et surtout de la technique de préparation de l'oxyde. Pour le film cristallin des résultats proches des nôtres ont été estimés par H.Chettah, D. Abdi et autres [30] qui ont réalisé des films d'oxydes sur le substrat conducteur ITO. Cependant la réponse du gel est très dissemblable.

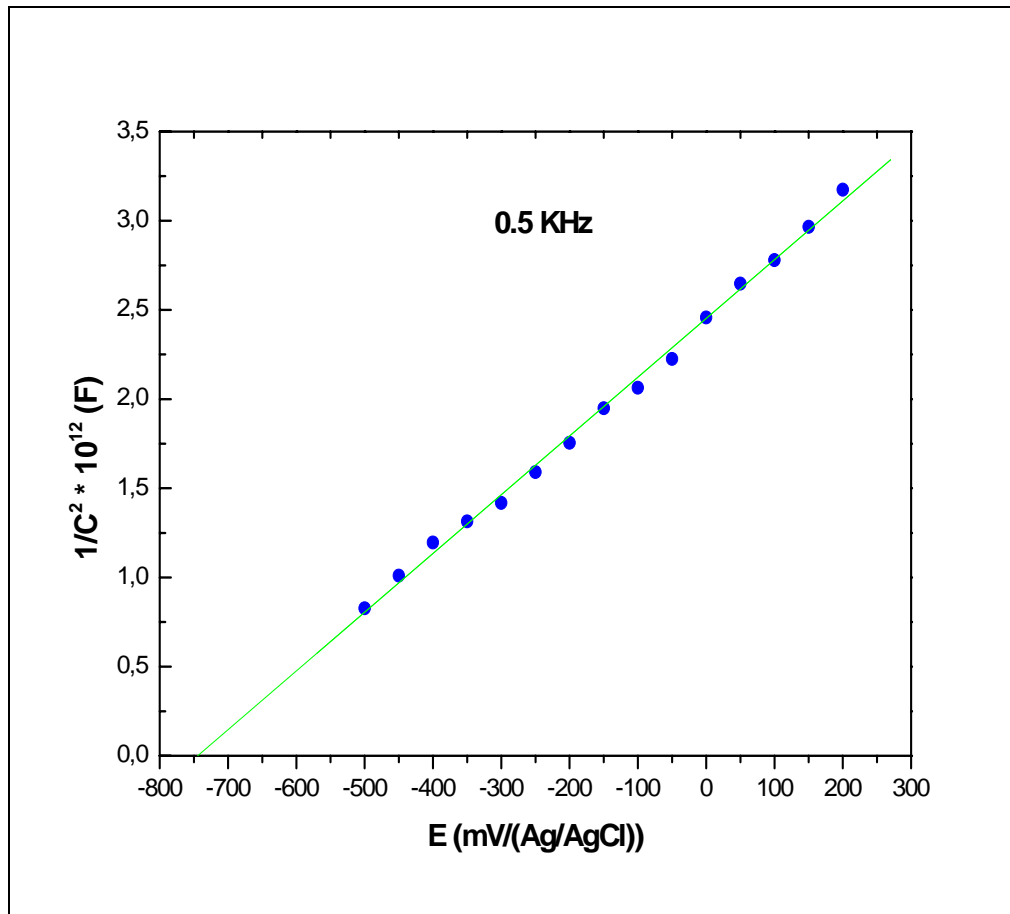


Figure (III-26) : Graphe de Mott-Schottky pour un film d'oxyde de titane sur FTO avant recuit dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M pour une fréquence de 0.5 KHz.

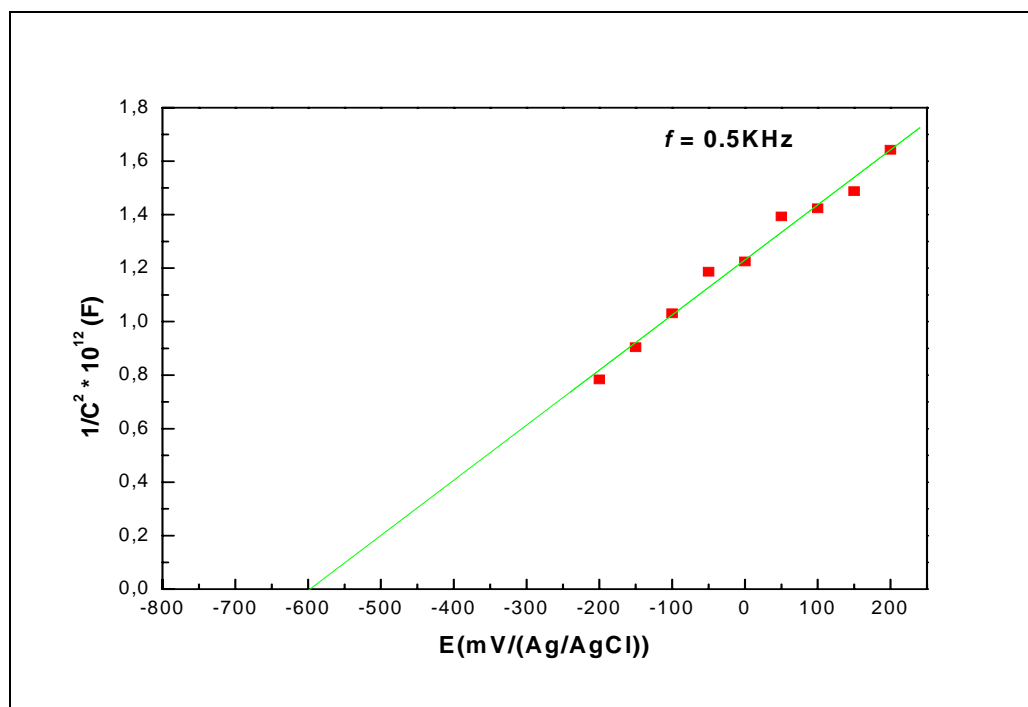


Figure (III-27) : Graphe de Mott-Schottky pour un film d'oxyde de titane sur FTO après le recuit dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M pour une fréquence de 0.5KHz.

D'autre part et à partir de la tangente de notre courbe la valeur de N_d a été estimé par $9.4 \cdot 10^{22} / \text{cm}^3$ pour le film cristallin et $4.7 \cdot 10^{22} / \text{cm}^3$ pour le film non cristallin. Donc sont des valeurs qui sont proches, on peut dire alors que la valeur de N_d ne dépend que légèrement de la température de recuit. Ce que a confirmé R. A. Zoppi et col. [25].

III.2.4.2. Caractérisation photoélectrochimique :

Puisque nos électrodes préparées sont des semi-conducteurs prédestinés pour les cellules photovoltaïques il est impératif et fortement utile d'étudier leurs comportements électrochimiques sous illumination. Ainsi dans la partie suivante nous présentons les réponses photoélectrochimiques (sous et sans illumination) de nos films avant et après le recuit par deux techniques électrochimiques.

III.2.4.2.1. Résultats potentiostatique :

Les réponses photoélectrochimiques Potentiostatiques représentées dans les figures (III-28) et (III-29) relatives aux électrodes d'oxyde de titane sur FTO avant et après recuit respectivement, montrent leurs comportements dans l'obscurité et sous illumination UV à l'aide d'une lampe UV dont la longueur d'onde est de 365nm.

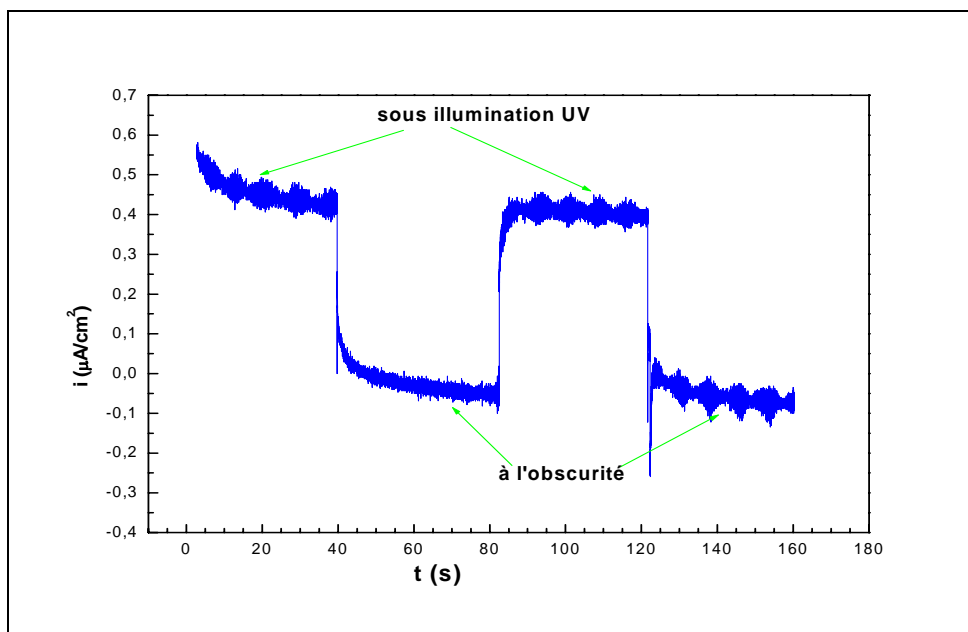


Figure (III-28) : Comportement photoélectrochimique du film gel d'oxyde de titane à un potentiel imposé de -500mV dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M

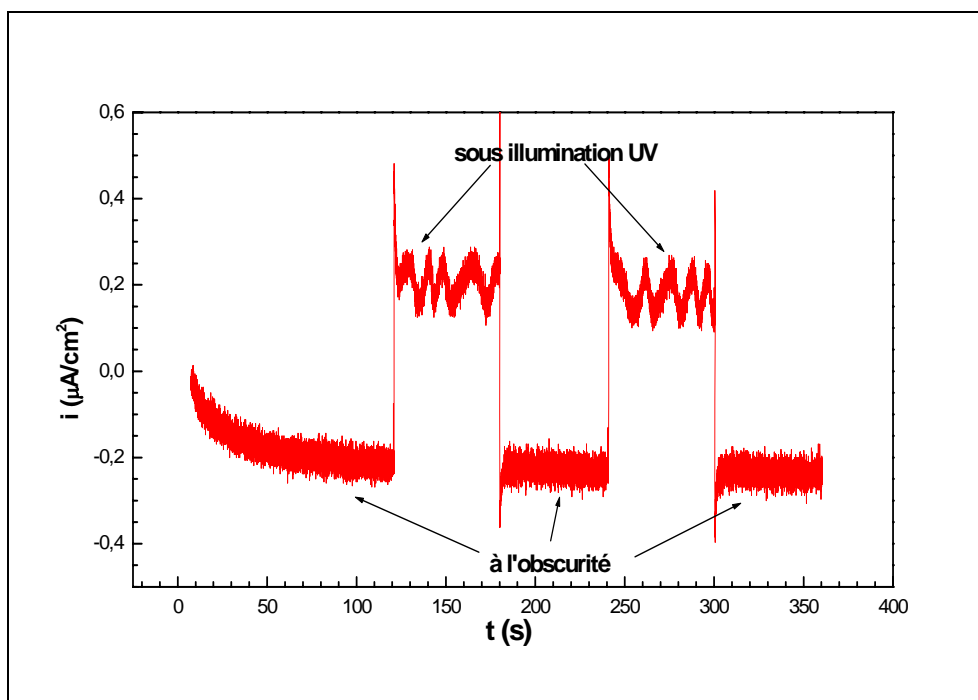


Figure (III-29) : Comportement électrochimique du film d'oxyde de titane cristallin à un potentiel de -600mV dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M

Notons que le choix du potentiel appliqué a été effectué à la base de la connaissance des potentiel des bandes plate autrement dit nous avons situé les deux oxydes dans les zones de déplétion pour nous assurer de l'éventuelle photo activité de ces derniers.

Pour les deux types d'oxydes on a aboutit à une photo électroactivité des électrodes avec la remarque d'une évolution similaire du photocourant avec le temps sous l'illumination intermittente. Néanmoins les valeurs des courants photo générés sous illumination sont un peu plus importante pour l'oxyde non cristallisé, ce qui renforce tous les résultats précédents de la voltampérométrie cyclique.

A l'obscurité le photocourant décroît assez rapidement et d'une manière symétrique jusqu' au rétablissement de l'équilibre de l'électrode. Les résultats précédents coïncident bien avec ceux de H. Chettah et col. [30].

En effet il est bien connu que lorsque on illumine un semi conducteur par des photons de longueur d'onde supérieure à son gap ceci donne lieu à la création de paires électron- trou à l'endroit ou a lieu l'absorption du rayonnement .Cette région superficielle n'est plus en équilibre thermodynamique avec la matrice intérieure de l'oxyde. En conséquence la vitesse de création des paires électron- trou directement liée à l'intensité lumineuse ainsi que les vitesses de diffusion vers l'intérieur de la matrice et la recombinaison de ces des espèces conduit à un état stationnaire qui est rompu lors du court circuit. Et nous constatons que le rétablissement de cet équilibre est accompagné d'un photocourant faible mais mesurable et qui est de surplus cathodique ceci pour les deux types d'oxydes.

III.2.4.2.2. Résultats de l'impédancemétrie :

Par le biais de l'impédancemétrie nous avons voulu confirmer la photoactivité de nos semi-conducteurs et renforcer les résultats obtenus par la voie potentiostatique en utilisant le même dispositif d'illumination et en choisissant un potentiel plus positif encore de l'ordre de -300mV.

Les figures (III-30) et (III-31) montrent les réponses de nos films dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M par l'application d'une gamme de fréquence allant de 100KHz jusqu'à 10mHz d'une façon décroissante sous un potentiel de -300mV.

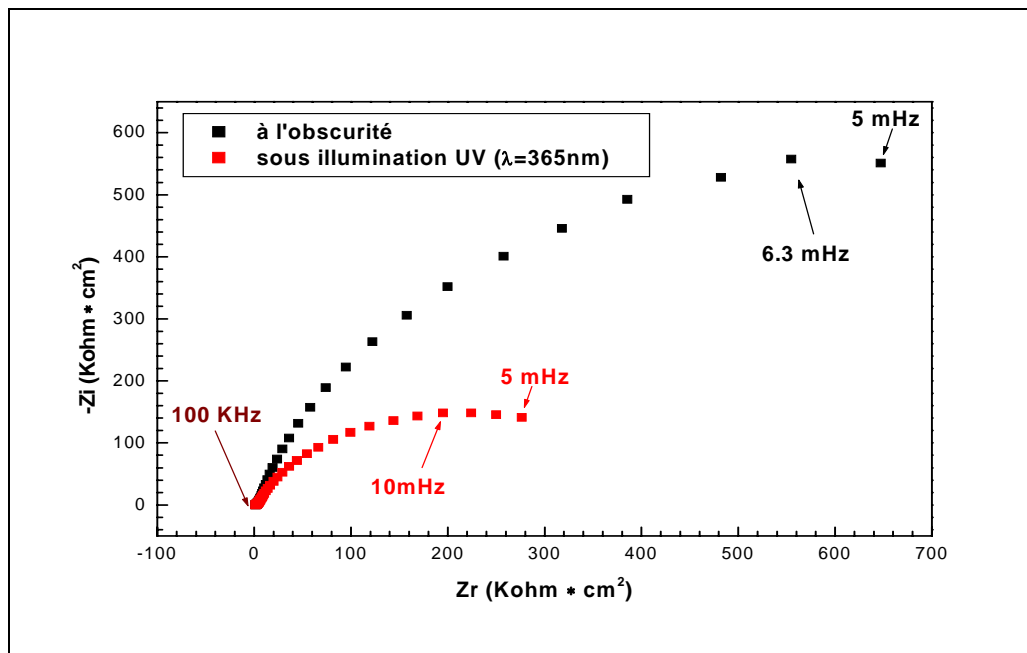


Figure (III-30) : Diagramme d'impédancemétrie d'un film d'oxyde de titane cristallisé à une fréquence allant de 100KHz à 5mHz sous un potentiel de -300mV dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M à l'obscurité et sous illumination UV

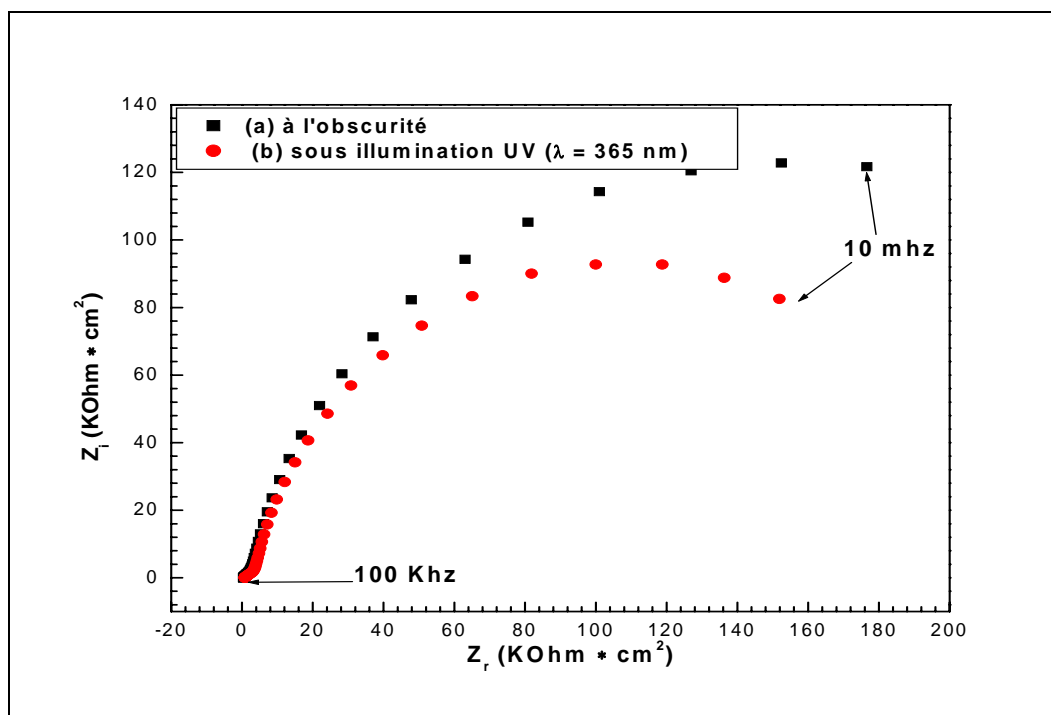


Figure (III-31) : Diagramme d'impédancemétrie d'un film d'oxyde de titane gel à une fréquence allant de 100KHz à 10mHz sous un potentiel de -300mV dans une solution aqueuse de K_2SO_4 0.1M à l'obscurité et sous illumination UV.

A partir des courbes précédentes, on peut résumer les différents paramètres électrochimiques pour les différents films d'oxyde de titane à l'obscurité et sous illumination UV dans le tableau ci-dessous :

Type d'électrode	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($K \Omega.cm^2$)	C_d ($\mu F/cm^2$)
Oxyde de titane sur FTO avant recuit et dans l'obscurité	987.5	305.8	41.63
Oxyde de titane sur FTO avant recuit et sous illumination	1743	219.6	45.79
Oxyde de titane sur FTO après recuit et dans l'obscurité	2302	1414	22.49
Oxyde de titane sur FTO après recuit et sous illumination	1969	427.3	46.92

Tableau (III-2) : Valeurs des paramètres électrochimiques des différents films de l'oxyde de titane à l'obscurité et sous illumination UV.

Là également on peut à priori faire le même constat pour les deux types d'oxydes. On remarque des réponses identiques sans et sous illumination pour le gel et le cristal. Comme on remarque la diminution des résistances de transfert de charge R_{tc} pour les deux films lorsque ces derniers sont soumis à l'illumination (de 305.8 à 219.6 $K \Omega.cm^2$ pour le film cristallin et de 1414 à 427.3 $K \Omega.cm^2$ pour le film amorphe).

En effet sous illumination l'énergie électrochimique des espèces superficielles n'est plus identique à celle qu'elles possèdent à l'intérieur de la matrice du solide. L'énergie des électrons et des trous est alors caractérisée par un quasi niveau de Fermi superficiel [31] $E_{F,n}$ pour les électrons et $E_{F,p}$ pour les trous. Ces quasi niveaux tiennent compte des concentrations instantanées des porteurs de charges sous illumination n' des électrons dans la bande de conduction et p' des trous dans la bande de valence tel que :

$$n' = N_c \exp\left(\frac{E_{F,n} - E_c}{kT}\right) \quad \text{et} \quad p' = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_{F,p}}{kT}\right)$$

Tout se passe comme si à la surface du semi conducteurs il existe deux espèces chimiques distinctes les électrons et les trous possédant un potentiel chimique propre et pouvant conduire à des réactions électrochimiques différentes. Ce qui est vérifié dans l'activité photocatlytique de ces oxydes.

En conclusion en dépit du fait que nos résultats vont à l'encontre de nos prévisions concernant le comportement électrochimique et photoélectrochimique de l'oxyde cristallin par rapport au gel, ils sont toutefois très reproductibles et complémentaires ; toutes les techniques se renforçant et conduisant au même résultat concernant l'importante activité électrochimique et photoélectrochimique du gel que nous pensons exploiter au même titre que le cristal dans une éventuelle étude de l'effet photocatalytique sur les composés organiques non biocompatibles.

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail a été consacré à l'élaboration et la caractérisation des couches minces de l'oxyde de titane sur le verre conducteur FTO.

Nous avons réussi à préparer des films minces d'oxydes de titane par voie électrochimique en nous basant sur deux différentes techniques : la voltampérométrie cyclique et la chronoampérométrie. Les couches initialement obtenues ont une structure amorphe d'où notre recours au traitement thermique pour certains dépôts pour aboutir à la structure cristalline d'anatase et faire ainsi une étude comparative entre les films amorphes et les films cristallins.

Dans un premier temps nous avons mené une étude théorique sur l'oxyde de titane en tant que semi-conducteur en définissant ses propriétés, ses applications, et sa photoactivité et en résumant les différentes méthodes physique et chimique de sa préparation en mettant l'accent surtout sur l'élaboration électrochimique.

Notons que nous avons initialement fait un grand nombre d'essais pour son élaboration par voie sol-gel et par suite du fait que nous n'avons pas eu une bonne reproductibilité des tests en raison de plusieurs facteurs (proportions non adéquates entre le précurseur et les autres constituants, vitesse de tir, hygrométrie etc....) nous avons entièrement basé l'étude sur l'électrochimie.

Nous avons initialement optimisé les conditions de l'élaboration des films minces de l'oxyde de titane sur FTO par la voltampérométrie cyclique qui nous a permis de voir que la réaction de réduction des nitrates est essentielle dans le processus réactionnel de son obtention. Et c'est en exploitant les résultats de la voltampérométrie que nous avons pu choisir les meilleurs paramètres (le potentiel à appliquer et le temps nécessaire) pour la préparation des différents films d'oxyde de titane par la chronoampérométrie avec laquelle nous avons réalisé des films à différents potentiels.

Nous tenons à signaler que les couches obtenues via la voltampérométrie présentent de meilleures propriétés par rapport à ceux obtenues par la chronampérométrie du point de vue mécanique et micrographique.

Notre but ne se limitant pas à l'obtention du gel nous avons fait subir un recuit à une température de 450°C pendant une heure à certaines couches obtenues et ceci dans le but de leur cristallisation. Les différentes couches obtenues sous leurs deux formes ont été caractérisées du point de vue structural, micrographique, optique, électrochimique et photoélectrochimique.

L'analyse structurale par DRX montre que les films n'ayant pas subi le recuit ont une structure amorphe par contre ceux qui ont subi le recuit ont donné une structure cristalline relative à la forme anatase.

Les analyses micrographiques par MEB et par AFM affichent une structure nanométrique pour les films préparés. Avec des différences observées au niveau des deux formes d'oxydes. En effet les films non recuits présentent une structure poreuse, par contre les films recuits ont une structure plutôt compacte. Nous avons même constaté une bonne concordance entre les micrographies obtenues par AFM et celles obtenues par MEB à un agrandissement de 5000X (taille des grains identique).

En plus les constatations micrographiques nous ont permis d'expliquer les divergences de comportement électrochimiques et photoélectrochimiques observées ultérieurement.

L'analyse optique des différents films nous a permis d'estimer l'un des principaux caractéristiques des semi-conducteurs c'est-à-dire le gap qui est de à 3.1eV et 3.26eV pour le film gel (non recuit) et le film cristallin (recuit) respectivement. D'un autre côté les spectres donnant les variations de la transmittance et de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde montrent une forte absorbance dans le domaine UV et une forte transmittance dans le domaine Visible ce qui laisse prédire que ces films déposés sur le verre peuvent trouver leurs applications comme des filtres UV.

La caractérisation électrochimique par la voltampérométrie cyclique et par l'impédancemétrie montre une différence positive de la quantité de charge en faveur du film non recuit par rapport au film recuit. Cette différence a été expliquée par la différence de la structure micrographique des deux films. La non compacité du film non recuit (gel) et son degré d'hydratation beaucoup plus important par rapport au film cristallin peuvent être considérés comme un important atout dans la conductivité de ce dernier.

L'effet du pH du milieu réactionnel sur le comportement des différents films s'est traduit sur l'apparition des différents pics d'oxydation et de réduction de Ti^{3+} en Ti^{4+} et leur affectation par l'acidité du milieu. Par ailleurs l'usage d'une solution contenant le couple oxydoréducteur de ferrocyanure / ferricyanure de potassium a permis de voir le degré de réversibilité de chaque film. D'autres facteurs électrochimique tels le potentiel des bandes plates et le nombre de donneurs ont été déterminés au cours cette étude. Nous avons pu voir que ces potentiels confirment la nature du type de semi conducteur (n).

L'analyse photoélectrochimique par chronoampérométrie et impédancemétrie montre bien que les films d'oxyde de titane élaborés sont photosensibles(photoactifs) qu'ils soient recuits ou non recuits avec une légère différence en faveur des films non recuits.

Ces résultats nous laissent dire que les films synthétisés sont dignes d'intérêt et qu'ils peuvent trouver des applications dans les cellules solaires, dans la photocatalyse et d'autres domaines.

Enfin et comme perspective, on peut envisager le dopage des films synthétisés, afin d'exploiter le maximum du rayon solaire, et donc augmenter leurs activités photoélectrochimiques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIE

Références bibliographiques

- [1] H.-J. An, S.-R. Jang, R. Vittal, J. Lee, K.-J. Kim, *Electrochimica Acta*, 50(2005)2713.
- [2] C. Natarajan, G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.*, 143(1996), 1547.
- [3] S. Karuppuchamy, K. Nonomura, T. Yoshida, T. Sugiura, H. Minoura, *Solid State Ionics*, 151(2002)19.
- [4] I. Zhitomirsky, L. Gal-or, A. Kohn, H. W. Henniske, *J. Materials Science*, 30(1995)5307.
- [5] I. Zhitomirsky, L. Gal-or, A. Kohn, *J. Materials Science*, 32(1997)803.
- [6] I. Zhitomirsky, *J. Mater. Lett*, 35(1998)188.
- [7] S. Karuppuchamy, J. M. Jeong, D. P. Amalnerkar, H. Minoura, *Vacuum*, 80(2006)494.
- [8] Y. Masudo, W.-S. Seo, K. Koumoto, *Solid State Ionics*, 172(2004)283.
- [9] B. Huler, A. Brodyanski, M. Scheib, A. Orendorz, C. Ziegler, H. Gnaser, *Thin Solid Films*, 472(2005)114.
- [10] R.K. Karn, O. N. Srivaskova, *International Journal of Hydrogen Energy*, 24(1999)27.
- [11] S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, H. Minoura, *Vacuum*, 81(2007)708.
- [12] D. Zhang, T. Yoshida, K. Furuta, H. Minoura, *Journal of photochemistry and photobiology A : Chemistry*, 164(2004)159.
- [13] S. Karuppuchamy, J. M. Jeong, *Materials Chemistry and Physics*, 93(2005)251.
- [14] J. Georgieva, S. Armyanov, E. Valova, I. Poullos, S. Sotiropoulos, *Electrochimica Acta*, 51(2006) 2076.
- [15] S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, H. Minoura, *Applied Surface Science*, 253(2006)2994.
- [16] A. I. Kontos, D.S. Tsoukleris, G. D. Vlachos, P. Falaras, *Thin Solid Films*, 515(2007)7370.

- [17] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, *Thin Solid Films*, doi :10.1016/J. tsf. (2007).06.139.
- [18] J. M. Valtierra, M. S. Cardenas, C. F. Reyes, S. Calixto, *Journal of the Mexican Chemical Society*, 50(2006)8.
- [19] B. Tremillon, *Electrochimie analytique et reaction en solution*, Edit. Masson, Tome 2, (1993) 393.
- [20] S. Mathur, V. Sivakov, H. Shem, S. Barth, C. Cavelius, A. Nilsson, P. Kuhn, *Thin Solid Films* 502(2006)88.
- [21] R. S. Mane, Y. H. Hwang, C. D. Lokhande, S. D. Sartale, S.-H. Han, *Applied Surface Science*, 246(2005)271.
- [22] L. Ge, M. Xu, M. Sun, H. Fang, *Materials Research Bulletin* 41(2006)1596.
- [23] K. K. Saini, S. D. Sharma, Chenderkant, M. Kar, D. Singh, C. P. Sharma, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353(2007)2469.
- [24] M. Addamo, V. Augugliaro, A. Di Paola, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, *Thin Solid Films*, doi : 10. 1016/ J. tsf. (2007). 06. 139.
- [25] R. A. Zoppi, B. C. Trasferetti, C. U. Davanzo, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 544(2003)47.
- [26] F. Y. Oliva, L. B. Avalle, O. R. Camara, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 534(2002)19.
- [27] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasudo, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, *Current Opinion in Solid and materials sciences*, 11(2007)3.
- [28] H. Pelouchova, P. Janda, J. Weber, L. Kavan, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 566(2006)73.
- [29] S. Cosnier, A. Senillou, M. Grätzel, P. Comte, N. Valchopoulos, N. J. Renault, C. Martelet, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 469(1999)176.

[30] H. Chettah, D. Abdi, H.Amardjia, H.Haffar, *Ionics*,15(2009)169.

[31] B. Tremillon, *Electrochimie analytique et réaction en solution*, Edit. Masson, Tome 2 (1993).

Résumé :

Le dioxyde de titane est un élément clé dans les cellules solaires à bases de colorants, il joue le rôle d'une photoanode. Dans cette étude nous avons procédé à son élaboration par voie électrochimique via la voltampérométrie cyclique et la chronampérométrie. Nos résultats ont aboutit à deux formes de dépôts : un gel amorphe et un film cristallin. Les différentes caractérisations micrographiques montrent le caractère poreux et la taille nanométrique aussi bien pour les films amorphes et les films cristallins qui sont plutôt compacts. L'analyse par DRX de ces derniers montre une structure principale correspondant à celle de l'anatase. L'analyse par UV-Visible montre une grande similarité de comportement spectroscopique entre les films recuits et non recuits : valeur de gap, de transmittance et d'absorbance. Par ailleurs l'étude électrochimique a permis de voir l'effet de la nature du milieu réactionnel sur les films et l'importance de l'hydratation sur leurs conductivités. Et sous irradiation par une source lumineuse UV dont l'énergie est supérieure à celle de la bande interdite du semi-conducteur nous avons constaté une importante photoactivité de nos films sous leurs deux formes.

Abstract :

Titanium dioxide is the essential element in the dye sensitized solar cells DSSC; it is used as photoanode. In this study we proceed to its elaboration by electrochemistry technique via the cyclic voltamperometry and the chronoamperometry. Our results led to two deposited forms: an amorphous gel and a crystalline film. The different micrographics characterizations show the porous character the nanometric size for both of the amorphous films and crystalline films which are rather compact with an anatase system according to DRX analysis. The UV-Visible analysis shows a great similarity in the spectroscopic behaviour between the annealed films and not annealed: gap values, transmittance and absorbance. Moreover the electrochemical study permits to see the nature effect of the reaction medium. And under irradiation of UV light source whose energy is higher than the gap of the semi-conductor we remarked an important photoactivity of both films.

المخلص:

يعتبر أكسيد التيتانيوم أحد العناصر الأساسية في الخلايا الشمسية المحسنة بالأصبغ و يلعب فيها دور المهبط الضوئي و لقد تم تحضيره خلال هذه الدراسة بتقنية الفولت أمبيروميتري و الكرونوأمبيروميتري. و لقد أدت نتائجنا للحصول على نوعين من الترسبات :طبقات بلورية و غير بلورية. كما أظهرت مختلف التقويمات الميكروغرافية الخاصة النانومترية و المسامية لمختلف الطبقات الرقيقة سواء غير البلورية أو البلورية منها. لكن هاته الأخيرة ذات نظام الأناتاز حسب تحليل الأشعة السينية أقل مسامية من الأولى. كما أن التحليل بالأشعة فوق بنفسجية و المرئية أظهر تشابه مطيافي كبير بين الطبقات التي لم تخضع و التي خضعت للمعالجة الحرارية: قيمة الشريط المانع، السماحية و كذا الامتصاص. من جهة أخرى بينت مختلف الدراسات الكهروكيميائية مدى تأثير طبيعة وسط التفاعل على استجابة الطبقات. كما أظهرت هذه الطبقات فاعلية ضوئية كبيرة تحت مصدر ضوئي فوق بنفسجي ذو طاقة أعلى من الشريط المانع بالنسبة لكلا نوعي الطبقات.