

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBES

Faculté des sciences de l'ingénieur

Département Génie des Procédés

MEMOIRE

Présenté par

CHETTAH HAMDANE

Pour obtenir le diplôme de

MAGISTER

Option : Génie électrochimique

Sujet du mémoire

Electrodéposition de TiO_2 sur substrats métalliques et étude de l'effet du dopage par des colorants

Mémoire soutenue le : 03/07/2007

Devant le jury ci-dessous :

N. Chelali	Professeur	Président	C.U.B.B.A
D. ABDI	Maître de conférence	Rapporteur	U. F. A. Setif
F. Naamoun	Professeur	Examineur	U. F. A. Setif
H. Amardjia -Adnani	Maître de conférence	Examineur	U. F. A. Setif

*A ma chère Mère, mon Frère et à toutes mes Soeurs
&
A mes amis.*

REMERCIEMENT

Tout travail de thèse n'est pas le fruit d'une seule personne mais d'un groupe. Ceci est encore plus vrai pour cette thèse. Le sujet, largement pluridisciplinaire, a nécessité des contacts avec de nombreux laboratoires. Ce travail de thèse a été réalisé au sein de laboratoire d'Energétique et d'Electrochimie du Solide et du laboratoire de Dosage, Analyse et Caractérisation en Haute Résolution. Ce travail est la somme des collaborations avec de nombreuses personnes que j'ai l'honneur et le plaisir de remercier ici.

Je remercie vivement le Docteur D. Abdi d'avoir bien voulu diriger ce travail de thèse. Je lui exprime ma très profonde reconnaissance pour sa gentillesse, son écoute attentive, son efficacité et sa disponibilité au cours de ces années.

Je tiens à remercier particulièrement Madame Adnani-Amardjia Hania pour son aide très précieuse. Je la remercie particulièrement pour sa patience à mon égard.

Je remercie le Professeur N. Chelali pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté d'être président du jury.

Je remercie le Professeur F. Naamoun qui a accepté de juger ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

Une deuxième reconnaissance à madame Adnani-Amardjia Hania d'avoir accepté de faire partie du jury et de juger ce travail.

Nous tenons à remercier chaleureusement tout le personnel du CDTA et de l'UDTS pour leur précieuse collaboration.

A ces remerciements j'associe ma famille qui m'ont toujours encouragée dans tout ce que j'ai entrepris.

Ces remerciements vont inévitablement aussi à mes collègues et aux différents intervenants passés et présents au laboratoire.

Je n'oublierai évidemment pas de remercier mes meilleurs amis, Karim, Redha, Hichem, Ahmed, Farid, Adlen, Addala, Noro, Bouzid et Saifi ...

SOMMAIRE

SOMMAIRE**INTRODUCTION**

Introduction	1
---------------------------	---

CHAPITRE I : GENERALITES ET DEFINITIONS

I.1.Cellule photovoltaïque	3
I.1.1.Historique.....	3
I.1.2. Définition d'une cellule photovoltaïque	4
I.1.3.Type de Cellules photovoltaïques	4
I.1.3.1.Cellules en silicium.....	4
I.2. Le dioxyde de titane	5
I.2.1Propriété cristallographique	5
I.2.2.Propriétés et domaine d'application de TiO ₂	7
I.2.3.Préparation du dioxyde de titane.....	7
I.2.3.1.Méthode Sol-Gel.....	7
I.2.3.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	8
I.2.3.3Pyrolyse (SPD).....	8
I.2.3.4 Dépôt physique en phase vapeur (PVD)	8
I.2.3.5 Synthèse électrochimique de l'oxyde de titane TiO ₂	8
I.3.Rappels sur les semi-conducteurs	10
I.3.1.1. Bande de conduction, bande de valence et bande interdite	10
I.3.1.2. Notion de métal, isolant et semi-conducteur.....	11
I.3.1. 3. Semi-conducteurs de type p et de type n	12
I.3.1.4.Caractéristiques électroniques des semi-conducteurs.....	12
I.3.2.Interface entre semi-conducteur et électrolyte	13
I.3.2.1 .Double couche	14
I.3.2.2. Couche de charge d'espace.....	14
I.3.2. 3. Couche de déplétion et d'accumulation.....	16
I.3.2.4.Relation entre les niveaux d'énergie électronique et l'échelle des potentiels d'électrode (relatifs).....	17
I.3.2.5 .Détermination du potentiel de bande plate	17
I.3.3. Réactions électrochimiques à une ESC à l'obscurité.....	18

I.3.4. Réactions photoélectrochimiques (ESC sous éclairement)	19
I.3. 5.Expression quantitative du photocourant	21
I.4.Synthèse bibliographique de l'électrodéposition de TiO₂	23

Chapitre II: DISPOSITIFS ET METHODES EXPERIMENTAUX

II.1.Dispositifs expérimentaux	27
II.1.1 Appareillage utilisé.....	27
II.1.2 Les produits chimiques	27
II.1.3 Solution et bains d'électrolyse.....	27
II.1.4. La cellule électrochimique.....	28
II.1.5 Les électrodes utilisées	29
II.2. Techniques électrochimiques	30
II.2.1 Voltampérométrie cyclique (principe et critères d'analyses).....	30
II.2.2. La chronoampérométrie (Principe)	33
II.2.3. Spectroscopie d'Impédance	34
II.3. Techniques de caractérisation physique	36
II.3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	36
II.3.2. Analyse par rayons X et identification des phases	36
II.3.3. Spectrométrie d'ions secondaire (SIMS).....	36

Chapitre III: ELECTRODEPOSITION ET CARACTERISATION

III.1.Electrodéposition du bioxyde de titane sur les substrats métalliques	38
III.1.1. Formation d'une couche de TiO ₂ par voltampérométrie cyclique sur titane	38
III.1.2. Electrodeposition du bioxyde de titane sur platine et acier	39
III.1.2.1. Résultats de la voltampérométrie cyclique	40
III.1.2.2. Résultats de la Chronoampérométrie	44
III.1.2.3. Caractérisation physique des couches de TiO ₂	47
III.1.2.4. Caractérisation électrochimique des différents films de titane électrodéposés ..	51
III.2. Electrodeposition du bioxyde de titane sur L'ITO	64
III.2.1. Elaboration des dépôts par voie voltampérométrie	64
III.2.2. Elaboration des dépôts par chronoampérométrie	65
III.2.3. Caractérisation des couches de TiO ₂	66

III.2.3.1. Analyse microscopique des dépôts obtenus sur ITO par MEB	66
III.2.4. Etude du comportement électrochimique du film de titane déposé sur ITO	68
III.2.4.3. Etude photo électrochimique de l'électrode ITO/TiO ₂	70
III.2.4.4. Résultats de l'impédancemétrie	73
III.2.4.5. Effet de dopage des colorants	78
III.3. Conclusion	80

Conclusion Générale

Conclusion générale	81
----------------------------------	-----------

Références Bibliographiques

Références bibliographiques	82
--	-----------

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Actuellement, les énergies fossiles sont consommées bien plus rapidement qu'elles ne se forment dans la nature. A l'échelon mondial, la production actuelle en énergie est essentiellement basée sur des ressources dites "non renouvelables" telles que le pétrole, le gaz naturel, le charbon ou encore l'uranium. Avant que ces ressources ne soient entièrement épuisées, l'homme est condamné à trouver d'autres alternatives pour produire cette énergie dont il s'est rendu dépendant. L'énergie photovoltaïque constitue une solution bien adoptée à ce problème et s'impose comme une des sources d'énergies renouvelables les plus prometteuses. Il y a plus d'une décennie, après l'invention des piles solaires sensibilisées par des colorants (DSSC) [1], les méthodes de synthèse de TiO_2 sur le verre conducteur se propagent rapidement dans le but de développer des alternatives avantageuses aux matières des photoélectrodes [2].

Le bioxyde de titane est préparé généralement sous forme de couches minces à haute température par des procédés physique ou chimique sous vide telles que les méthodes de déposition en phase vapeur (PVD physical vapor deposition et CVD chemical vapor deposition et pyrolyse). La méthode chimique sol-gel est aussi assez largement utilisée du fait qu'elle est simple et qu'elle se fait à température ambiante.

L'électrodéposition se présente comme une autre voie offrant plusieurs avantages combinés pour la déposition des couches minces nanocristallines.

Le présent travail constitue une humble contribution à la préparation et à la caractérisation des couches minces du dioxyde de titane sur différents substrats par électrodéposition. Il inclut également l'étude des propriétés électrochimiques, photoélectrochimiques et semi conductrices de cet oxyde.

Il est traité dans ce mémoire que nous avons structuré en trois chapitres :

~ Le premier chapitre est consacré à des données théorique avec des généralités sur les cellules photovoltaïque , le dioxyde de titane ,l'interface semi-conducteur électrolyte finissant par une partie détaillée sur l'étude bibliographique concernant la synthèse électrochimique des couches minces de TiO_2 .

~ Dans le second chapitre on y décrit les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'électrodéposition et la caractérisation en plus des électrodes et des produits.

~ Le troisième chapitre englobe les principaux résultats de l'électrosynthèse des couche mince de TiO_2 et leur caractérisation par des méthode physique (MEB, SIMS et rayons X) suivie de leur caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique et par

INTRODUCTION

spectroscopie d'impédance en milieu aqueux K_2SO_4 , et photoélectrochimique avec une source UV. Il comporte également les résultats du dopage de ces couches par des colorants synthétiques.

L'ensemble de ce travail nous a permis de dégager d'intéressantes conclusions sur les différentes propriétés électrochimique, photoélectrochimique et semi-conductrice de nos dépôts (TiO_2) que nous préconisons pour la conception des cellules photovoltaïques.

CHAPITRE I

GENERALITES ET DEFINITIONS

CHAPITRE I : GENERALITES ET DEFINITIONS

Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps des notions sur les cellules photovoltaïques, les propriétés et les domaines d'applications du TiO_2 . Ces notions sont suivies par une description des méthodes d'obtention du TiO_2 et quelques rappels sur les semi-conducteurs, en insistant plus particulièrement sur l'interface semi-conducteur/électrolyte. Nous clôturons ce chapitre par une synthèse bibliographique de l'électrodéposition de TiO_2 .

I.1.Cellule photovoltaïque :

I.1.1.Historique :

En 1839, Antoine Becquerel a découvert l'effet photovoltaïque en mesurant un photo courant délivré par des électrodes en platine (couvertes de bromure d'argent ou de chlorure d'argent) illuminées dans un soluté.

Dés les année 1870, Heinrich Hertz a étudié cet effet dans les solides tels le Sélénium. En travaillant sur ce même matériau, Smith et Adams ont rédigé respectivement les premiers rapports sur la photoconductivité en 1873 et 1876. L'anthracène était le premier composé organique dans lequel la photoconductivité a été observée, par Pochettino en 1906 et par Volmer 1913.

L'intérêt scientifique aussi bien que le potentiel commercial ont conduit à une recherche accrue dans la photoconductivité et les sujets apparentés. Au début des années 60, des propriétés semi-conductrices ont été découvertes dans les colorants usuels, tels que le bleu de méthylène. Plus tard, ces colorants étaient parmi les premiers matériaux organiques révélant un caractère photovoltaïque.

En 1954, les équipes de Bell laboratoire ont fabriqué la première cellule au silicium cristalline avec un rendement de 4%. Au cours des années, ce rendement a atteint 24% dans les laboratoires [3]. Aujourd'hui, les piles solaires au silicium représentent 99% du photovoltaïque [4].

La substitution du silicium par d'autres matériaux est considérée comme une alternative prometteuse pour diverses raisons : faible coût, matière première illimitée, facilité de mise en forme œuvre, technologie de basse température, grande surfaces, dispositifs souples ...

En 1990, La cellule Graetzel ou cellule à colorant a été inventée par le professeur Michael Graetzel de l'Institut EPFL (Ecole Polytechnique Fédéral de Lausanne de

Technologie, ces panneaux solaires ont été fabriqués à ces dernières années à des coûts très intéressants et ses derniers sont au stade d'essais. Son avenir industriel n'est pas encore bien établi, mais il pourrait ouvrir la voie à des modules photovoltaïques de très faible coût. De nombreuses entreprises, notamment suisses, japonaises, américaines ou australiennes, se montrent très intéressées par cette technologie, car les coûts de fabrication pourraient être divisés par cinq par rapport aux cellules actuelles.

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) (cet effet est appelé l'effet photovoltaïque). 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), ce type de cellules solaires est toxique et utilisée dans le spatial ou des oxydes tel que le bioxyde de titane. Un autre nom peu connu est cellule "photo galvanique".

I.1.3. Type de Cellules photovoltaïques :

On peut classer les cellules photovoltaïques selon leurs techniques de fabrication et leurs caractéristiques. Parmi ces types on cite:

I.1.3.1. Cellules en silicium :

Il existe plusieurs types des cellules en silicium :

****Cellule en silicium monocristallin et cellule en silicium polycristallin :***

Lorsque le silicium fondu se solidifie en ne formant qu'un seul cristal de grande dimension (lingot) lors du refroidissement. Ce cristal découpé en fines tranches donne les cellules monocristallines, qui sont en général d'un bleu uniforme [5].

Cependant lorsqu'il se forme plusieurs cristaux pendant le refroidissement du silicium. Ceci donne lieu aux cellules polycristallines. Ce genre de cellule est également bleu, mais pas uniforme, on distingue des motifs créés par les différents cristaux. Ce sont les cellules les plus utilisées pour la production électrique (meilleur rapport qualité-prix).

****Cellule en silicium amorphe***

Sont formés de silicium non cristallisé, il est déposé sur une feuille de verre. La cellule est gris très foncé. C'est la cellule des calculatrices et des montres dites "solaires"[6].

****Cellule Tandem***

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 se chevauchant on améliore le rendement théorique par rapport à celui des cellules simples quelles soient amorphes, polycristallines ou microcristalline.

I.1.3.2. Cellule de Gratzel :

La cellule Graetzel, est basée sur un principe proche de la photosynthèse, en reproduisant le mécanisme utilisé par les plantes pour transformer les rayons du soleil en énergie [1]. Au sein de ce mécanisme, chaque fonction est exécutée par différentes substances, cette cellule utilise: un colorant organique (sensibilisateur photo) pour absorber la lumière et créer des paires électron trou, une couche d'oxyde de métal nanoporeux (dioxyde de titane) pour transporter les électrons et un matériau conducteur de trous, généralement un électrolyte liquide. L'efficacité des premiers prototypes de cellules était de 6 %. Entre-temps, ils ont été améliorés pour atteindre 15 %, une valeur tout à fait concurrentielle avec les cellules au silicium traditionnelles.

I.2. Le dioxyde de titane:

I.2.1 Propriété cristallographique:

L'oxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes allotropiques [7]. Le dioxyde TiO_2 appartient à la grande famille des oxydes $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ qui sont décrits comme ayant une structure cristalline déformée de type CS [8], et qui inclut la phase Magnelli ($4 \leq n \leq 9$). Le dioxyde TiO_2 existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous haute pression. Pour ajouter à cette complexité, le TiO_2 peut accepter les formes non stœchiométriques de type TiO_{2-x} ou TiO_{2+x} .

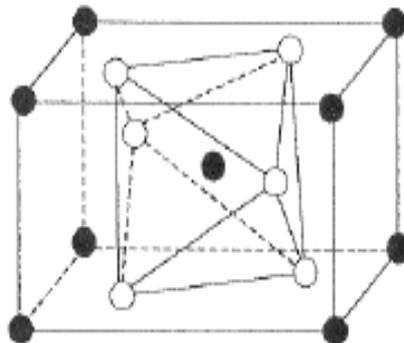


Figure (I- 1) : Structure cristallographique du rutile.

Le rutile a un site tétraogonal de cations (figure I-1). Des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO_6 partage une arête commune le long de l'axe $[001]$ et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent, avec un arrangement de contact cation - anion - cation. Bien que le rutile soit un isolant, par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} , la conductivité électrique peut être induite *via* des interactions cation - cation ou Ti^{3+} - anion - Ti^{4+} . La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O ainsi que 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti.

L'anatase est un site tétraogonal allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances Ti-O (1,917 Å de moyenne) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile (figure I-2).

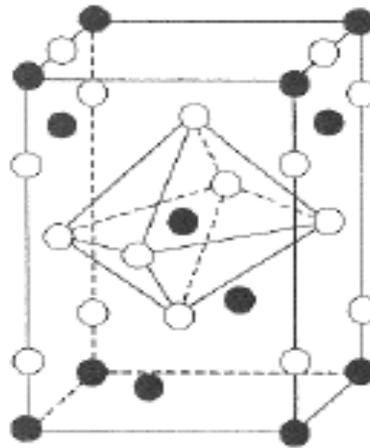


Figure (I-2) : Structure cristallographique de l'anatase.

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures (figure I-3).

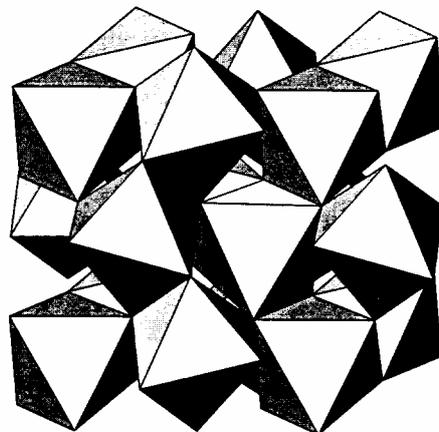


Figure (I-3) : Structure cristallographique de la brookite.

Deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile. L'anatase a une bande gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm). L'anatase a été montré comme étant la forme la plus active. Cependant, un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase. Le spectre d'action pour l'anatase montre une diminution très rapide de l'activité après 385 nm.

I.2.2. Propriétés et domaine d'application de TiO_2 :

Le bioxyde du titane (TiO_2) appartient à la famille des oxydes de métaux de transition [9], sa densité est de 4.2 et il est très sensible à la température [10] représente le semi-conducteur de prédilection pour la production de films nanostructurés. Il est lui même blanc, donc insensible à la lumière visible, et ne commence à adsorber que dans le proche ultraviolet et présente un autre caractère particulier c'est la super-hydrophilité [11]. Son absence de toxicité en autorise l'emploi comme abrasif des pâtes dentifrices ou d'autres applications cosmétique et comme pigment pour les peintures blanches pour remplacer les autres oxydes. Il est utilisé comme un pigment blanc dans les peintures (51% de production totale), plastique (19%), et papier (17%). Dans d'autres cas, la photoactivité du TiO_2 joue un rôle très important pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritants [12], pour des produits toxiques [13], des bactéries [14], la décomposition de l'eau [15], les piles solaires nanocristallines à base des colorants [16] etc.....

Enfin, grâce à ses autres propriétés, TiO_2 est utilisé comme matériau dans les batteries [17], le domaine médical pour les traitements thérapeutiques des cellules cancéreuses [18], et comme couches protectrices contre la corrosion [19].

I.2.3 Préparation du dioxyde de titane:

Le dioxyde de titane peut être préparé en forme de poudre, de cristaux, ou de films minces, par plusieurs voies chimique ou physique et par voie électrochimique procédé que nous avons utilisé dans notre étude. Parmi ces méthodes on cite:

I.2.3.1. Méthode Sol-Gel:

Cette méthode est utilisée pour la synthèse de films minces, de poudres et de membranes. Selon la voie synthétique utilisée, on peut obtenir des oxydes ayant différentes propriétés physiques et chimiques. Cette méthode est utilisée pour l'élaboration de couches minces du TiO_2 par hydrolyse et condensation (avec formation du polymère) d'alkoxides du titane [20].

I.2.3.2. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD):

La technique CVD (Chemical vapour deposition) est une technique largement utilisée pour recouvrir des grandes surfaces dans une durée de temps courte. Dans l'industrie, cette technique est souvent employée dans un processus continu pour produire des films céramiques et semi-conducteurs. La technique CVD diffère selon l'usage de la pression, et les précurseurs. La formation des oxydes à partir des métaux est réalisée par des réactions chimiques ou décomposition d'un précurseur dans la phase du gaz. Le bioxyde de titane est déposé par cette technique en utilisant les organométalliques de titane [21].

I.2.3.3 Pyrolyse (SPD) :

Le pyrolyse (SPD:spray déposition) est une technique de déposition de l'aérosol pour former des films minces et des poudres, elle est utilisée pour préparer des couches minces de l'oxyde de titane [22].

I.2.3.4 Dépôt physique en phase vapeur (PVD):

C'est une autre technique de déposition des films minces. Les films sont formés à partir la phase gazeuse, mais ici sans transformation chimique de précurseur. Par conséquent, ce sont seulement les substances qui sont stables dans la phase gazeuse qui 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 déposée sur un substrat et on l'utilise beaucoup pour l'obtention des couches minces de TiO_2 .

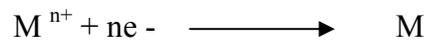
I.2.3.5 Synthèse électrochimique de l'oxyde de titane TiO_2 :

La synthèse électrochimique est également utilisée pour préparer des films minces épitaxiaux et nano poreux. Les paramètres variables de l'électrolyse comme la densité de courant, la température et le pH peuvent contrôler facilement les caractéristiques des films. Bien que l'électrodéposition des films TiO_2 est réalisée à l'aide de plusieurs composés de Ti tels que $TiCl_3$ [23], $TiO(SO_4)$ [24], $(NH_4)_2TiO(C_2O_4)_2$ [25], Ti poudre et l'isopropoxyde de titane [26-27]. L'usage des sels de titane inorganiques dans les solutions aqueuses est toujours accompagné par des difficultés, dû à la haute tendance des sels à s'hydrolyser. Par conséquent, l'électrolyse exige un milieu acide et un environnement oxygène-libre [28]. Les solutions non-aqueuses représentent une option pour vaincre ce problème [29].

I.2.3.5.1 Notions sur l'électrodéposition:

L'électrodéposition est le processus de formation d'une couche mince de métal sur un substrat métallique par voie électrochimique pour modifier ses propriétés de surface, à savoir: améliorer les propriétés électriques, la résistance à la corrosion, la tolérance de la chaleur et pour le décor des surfaces.

Rappelons le principe général du dépôt électrolytique. L'échantillon sur lequel doit s'effectuer le dépôt constitue la cathode d'un montage électrolytique, il baigne dans un électrolyte: solution chimique contenant des ions métalliques M^{n+} de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode, c'est-à-dire vers l'échantillon. L'ion métallique M^{n+} est neutralisé par les électrons e^- fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M, suivant la réaction:



- Application de la loi de Faraday

Lorsqu'on dépose un métal M de masse m par électrolyse à partir d'ions métalliques M^{n+} ou à partir des espèces dans les quelles l'élément M 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 [30] :

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

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

La vitesse de déposition v peut être déduite de l'expression précédente :

- Si on appelle ε l'épaisseur de métal déposée pendant le t, $v = \varepsilon / t$.

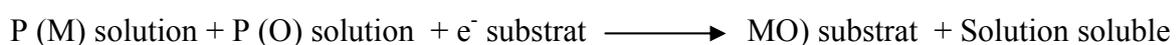
La masse m peut être exprimée en fonction de la masse volumique ρ du métal et de la surface S du dépôt : $m = \rho S \varepsilon$ (1) or $m = M \cdot I \cdot t / n F = M \cdot i \cdot S \cdot t / n F$ (2)

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

I.2.3.5.2 L'électrodéposition cathodique des oxydes:

Le mécanisme de l'électrodéposition d'un oxyde diffère de celui d'un métal simple.

La réaction totale simplifiée de formation de l'oxyde par l'électrodéposition cathodique peut être résumée comme :



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

Les propriétés redox dépendent du précurseur P(i) et changent en fonction de celui-ci. Le mécanisme d'électrodéposition cathodique d'oxyde peut être divisé en deux catégories différentes:

-Dans un premier lieu, le précurseur du couple redox est l'espèce du métal.

Comme c'est illustré dans la réaction générale ($M^{(n+)}$ à $M^{(n-2x)}$)



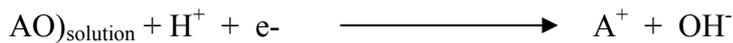
La préparation cathodique de Cu_2O , de semi-conducteur type p, est un exemple de cette méthode [31].

Le précurseur du métal peut être aussi une espèce complexe, LM avec L un ligand

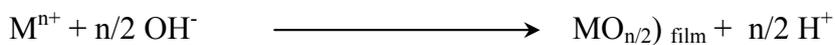


Généralement, L est un peroxyde et LM est un peroxyde espèce. L'électrosynthèse de WO_3 est un exemple dans cette catégorie [32].

Deuxième cas. Le précurseur du redox est l'oxygène précurseur (AO distingué) tel qu' O_2 [33], NO_2 [26] ou H_2O_2 [34].



Avec la présence de l'espèce du métal dissoute dans la solution et 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.



I.3.Rappels sur les semi-conducteurs:

I.3. 1. Notion de bandes d'énergie:

Considérons une chaîne linéaire de N atomes identiques séparés les uns des autres par une distance **d**. Si **d** est importante comparée à la taille des atomes, chaque atome peut être considéré comme isolé. Chaque niveau d'énergie est alors occupé par deux électrons et ne peut en accueillir d'autres. Lorsque l'on rapproche ces atomes, les fonctions potentielles des niveaux d'énergie se chevauchent. Il y a en effet modification des niveaux d'énergie permise du fait que les électrons s'influencent les uns les autres. Chaque électron devant avoir un niveau d'énergie propre (principe d'exclusion de Pauli), chaque niveau d'énergie va se scinder en N niveaux discrets. Dans un cristal, N est très grand et les niveaux d'énergie sont alors très proches les uns des autres: ils forment une bande d'énergie.

I.3.1.1. Bande de conduction, bande de valence et bande interdite :

Comme nous l'avons vu précédemment, lorsque des atomes sont mis en commun dans une structure cristalline, leurs niveaux d'énergie vont se chevaucher et donner naissance à des bandes d'énergie, que nous appellerons bandes d'énergie permise. Entre ces bandes d'énergie permise existent des bandes d'énergie, que nous appellerons bandes d'énergie interdite. Par définition, la bande d'énergie totalement remplie la plus élevée s'appelle la bande de valence (**BV**) avec comme niveau le plus élevé E_v . La bande d'énergie totalement vide ou partiellement remplie la plus basse s'appelle la bande de conduction (**BC**) avec comme niveau le moins élevé E_c .

La bande Interdite (**BI**) de ce matériau sera noté E_g et est défini par : $E_g = E_c - E_v$

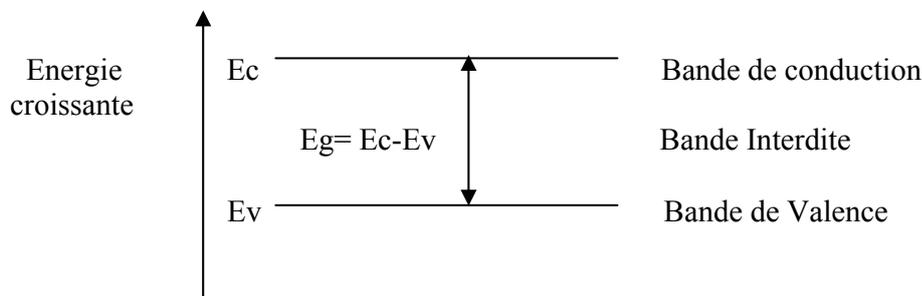


Figure (I-4): la structure des bandes d'énergies dans une structure cristalline

I.3.1.2. Notion de métal, isolant et semi-conducteur:

Il existe différentes classes d'éléments purs. Une distinction particulièrement intéressante se fait à partir des propriétés électriques, plus précisément la conduction, de ces matériaux. On distingue 3 types de matériaux :

a) Les métaux :

Ils sont caractérisés par des électrons de valence complètement délocalisés et une très bonne conductivité électrique. On peut citer l'or, l'argent et le cuivre par exemple.

b) Les semi-conducteurs

Ils sont caractérisés par une bande interdite entre la bande de conduction et la bande de valence et une conductivité moyenne. Les semi-conducteurs ont des propriétés intermédiaires entre conducteur et isolants. Résistivité électrique de 10^{-4} à $10^6 \Omega.m$; comprise entre celle des conducteurs ($10^{-8} \Omega.m$) et celle des isolants ($10^{22} \Omega.m$).

c) Les isolants

Ils sont caractérisés par une plus grande bande interdite que les semi-conducteurs et une mauvaise conductivité.

I.3.1. 3. Semi-conducteurs de type p et de type n:

Il est possible de modifier le nombre d'électrons ou de trous dans un semi-conducteur en y ajoutant un donneur ou un accepteur d'électrons.

Un donneur d'électrons sera un élément de valence supérieure (P ou As dans Si par exemple) qui, en entrant dans le réseau cristallin du semi-conducteur, y introduit des niveaux d'énergie remplis donc donneurs situés entre la bande de conduction et la bande de valence. La plupart des électrons de conduction seront fournis par ces niveaux et le nombre de trous dans la bande de conduction sera faible ($n|h^+| \ll n|e^-|$). Le semi-conducteur ainsi obtenu est appelé dopé ou extrinsèque. Il est dit de type **n** car ce sont les porteurs négatifs qui prédominent [36].

Au contraire, l'addition d'un élément de valence inférieur (B ou Ga dans Si par exemple) introduira des niveaux accepteurs dans la zone interdite. Ces niveaux recevront des électrons de la bande de valence qui s'enrichit en trou sans création du nombre correspondant d'électrons libres dans la bande de conduction. On a alors un semi-conducteur dopé type **p** (positif) [36].

I.3.1.4. Caractéristiques électroniques des semi-conducteurs:

La différence essentielle entre les ESC (électrode semi conductrice) et les électrodes métalliques usuelles réside dans la structure électronique des deux sortes de matériaux. Cette structure différente se traduit sur le plan énergétique par un comportement différent des électrons périphériques des atomes constitutifs des solides [37].

Les solides constitutifs des ESC présentent une structure expliquée par le modèle des bandes d'énergie électronique. Par rapport à un atome isolé, dont chacun des électrons ne se trouve qu'à un seul niveau d'énergie quantifié, les niveaux d'énergie des électrons dans un cristal subissent, par interaction avec l'ensemble des atomes voisins, une démultiplication jusqu'à former un intervalle continu d'énergie possible, désigné par le terme de bande d'énergie. Entre les bandes successives, correspondant aux différents états quantiques des électrons, existent des intervalles dans lesquels il ne peut exister de niveau d'énergie d'électron: un tel intervalle est désigné par le terme de bande interdite (ou « gap » d'énergie, selon le Terme anglais).

A la température de 0 Kelvin, La structure des métaux correspond au cas où, intermédiairement aux bandes complètement occupées et aux bandes vides se trouve une bande (ou deux bandes n'en formant qu'une seule par recouvrement partiel), correspondant

aux électrons externes des atomes, partiellement remplie et partiellement vide d'électrons. Le niveau d'énergie qui sépare, dans cette bande, la partie occupée de la partie vide est appelé niveau de Fermi (E_F).

A une température non nulle, notamment à la température ordinaire, La probabilité pour qu'un niveau E soit occupé par un électron est exprimée par la fonction de distribution de Fermi Dirac [37] :

$$(I,1) \quad f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{K_B T}\right)}$$

(Où k_B est la constante de Boltzmann, $k_B = 8,6 \cdot 10^{-5}$ eV / K). A la température ordinaire, $k_B T = 0,025$ eV ; la probabilité précédente passe donc de 99 % à 1 % dans l'intervalle $E_F - 4,6 k_B T$ à $E_F + 4,6 k_B T$, soit $E_F - 0,12$ eV à $E_F + 0,12$ eV.

La concentration d'équilibre thermodynamique des électrons dans la bande de conduction (exprimée par le nombre d'électrons par unité de volume, désigné par n) s'évalue à partir des expressions:

$$(I,2) \quad n = N_C \cdot \exp\left(\frac{E_F - E_C}{K_B T}\right),$$

$$(I,3) \quad p = N_V \cdot \exp\left(\frac{E_V - E_F}{K_B T}\right)$$

N_C et N_V étant les densités d'état effectives dans les bandes de conduction et de valence (respectivement).

I.3.2. Interface entre semi-conducteur et électrolyte:

La mise au contact d'une ESC avec une solution contenant un couple rédox (dont les constituants sont supposés non réactifs vis-à-vis du matériau de l'électrode) tend à produire comme avec une électrode métallique, un état d'équilibre caractéristique du couple rédox au sein de la solution. Compte tenu du développement de E_F en deux termes, dont l'un est lié au potentiel électrique local ϕ , cette égalisation des niveaux de Fermi à l'équilibre se traduit par l'établissement entre les deux phases (ESC et solution) d'une différence de potentiel électrique (interne) $\Delta\phi_{eq}$ (ddp de Galvani), dont la valeur est déterminée par les caractéristiques thermodynamiques des constituants de l'équilibre électrochimique mis en jeu.

Cette ddp électrique 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. Ce champ est responsable de l'accumulation de charges opposées de part et d'autre de l'interface (de la même manière que se charge un condensateur). La charge totale est liée à la ddp globale $\Delta\phi = \phi^{ESC} - \phi^{sol}$ et à la capacité C de l'interface, soit [38]:

$$(I,4) \quad q_{ESC} = q_{sol} = C \cdot \Delta\phi$$

(q et C sont considérées par unité d'aire de l'interface).

Habituellement la densité de charge libre qui existe dans le semi-conducteur est extrêmement faible comparée avec la densité de charge libre qui existe dans la solution électrolytique. Cela résulte en une distribution de la charge étendue à travers une plus grande région dans le semi-conducteur que dans l'électrolyte, la charge électrique est constituée par un excédent d'anions sur les cations (charge < 0) ou inversement (charge > 0) selon le signe de $\Delta\phi$.

I.3.2.1 .Double couche:

L'étude des interfaces métal/solution a montré que, du côté de cette dernière. Cet excédent se trouve réparti dans une couche dite couche diffuse (couche de Gouy Chapman), où les ions (solvates) de signes contraires ont leurs concentrations qui s'égalisent progressivement en s'éloignant de l'électrode, cette couche diffuse étant séparée de la surface de l'électrode par la couche dite de Helmholtz (couche compacte, sans charge électrique dans l'idéal) ; d'où la dénomination de double couche électrique donnée à l'ensemble. L'épaisseur de la couche de Helmholtz est de l'ordre de 3 à 4 Å, tandis que la couche diffuse peut s'étendre sur plusieurs dizaines d'Ångströms, selon la concentration de l'électrolyte, l'épaisseur variant en sens inverse de cette dernière.

I.3.2.2. Couche de charge d'espace:

Du côté de l'électrode, la distribution de la charge qui contrebalance celle de la couche ionique est différente selon qu'il s'agisse d'un métal ou d'un semi-conducteur. Dans un semi-conducteur, où la densité de porteurs libres est beaucoup plus faible que dans un métal, la charge se répartit dans une couche de plusieurs dizaines d'Ångströms d'épaisseur, appelée par les physiciens du solide couche de charge d'espace (analogue à la couche ionique diffuse précédente; voir la figure(I-5).

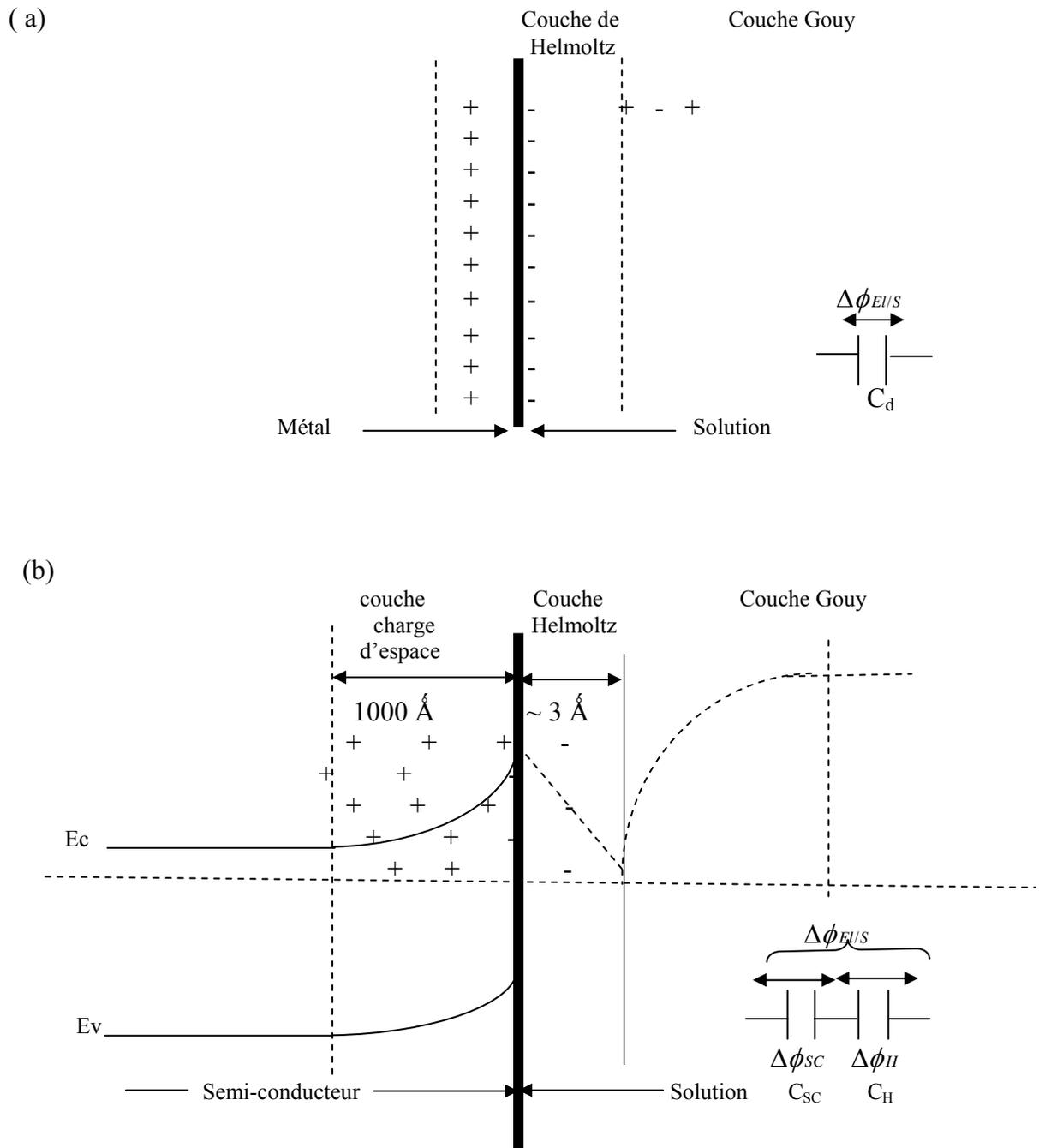
En effet, la couche de charge d'espace étant équivalente à une capacité C_{SC} en série avec la capacité de la couche de Helmholtz C_H , et la charge dans les deux couches étant la même en

valeur absolue, on peut écrire [en conséquence de la relation (I,4)] que:

$$(I,5) \quad \frac{\Delta\phi_{SC}}{\Delta\phi_H} = \frac{C_H}{C_{SC}}$$

La capacité différentielle C_d globale d'une interface ESC/solution, seule accessible expérimentalement, est exprimée en fonction de C_{SC} et C_H par la relation

$$1/C_d = (1/C_H) + (1/C_{SC}) \text{ (capacités en série).}$$



**Figure (I-5) : Structurer de l'interface : (a)métal/solution
(b) semi-conducteur/solution**

La conséquence essentielle de variation du potentiel électrique ϕ dans le semi-conducteur près de l'interface est la variation des niveaux d'énergie électronique (qui varient comme $-q_e \phi$, où q_e représente la charge électrique élémentaire dans la couche de charge d'espace, où se produit ainsi une «courbure» des bandes de conduction et de valence. Ainsi, les valeurs de n et p à la surface sont les suivantes:

$$(I,6) \quad n_{surf} = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{q_e}{K_B T} \cdot \Delta \phi_{SC}\right)$$

$$(I,7) \quad p_{surf} = p_0 \cdot \exp\left(\frac{q_e}{K_B T} \cdot \Delta \phi_{SC}\right)$$

I.3.2. 3. Couche de déplétion et d'accumulation:

Deux cas peuvent alors se présenter selon la position de E_F^{redox} par rapport à celle, en surface de l'électrode, du bord de la bande du porteur majoritaire du semi-conducteur (c'est-à-dire E_C^{surf} pour un semi-conducteur n , E_V^{surf} pour un semi-conducteur p) :

(1) Si E_F^{redox} se situe à la hauteur de la bande interdite : le sens de la courbure de bandes qui s'établit correspond à $\Delta \phi_{SC} > 0$ pour un semi-conducteur n , à $\Delta \phi_{SC} < 0$ pour un semi-conducteur p . La surface de l'électrode subit donc un appauvrissement (< déplétion) en porteur majoritaire (e^- pour un semi-conducteur n , h^+ pour un semi-conducteur p), dont la concentration est d'autant plus faible que E_F^{redox} est plus éloigné du bord de la bande de ce porteur majoritaire.

Lorsque E_F^{redox} est plus proche du bord de la bande du porteur minoritaire que de celui de la bande du porteur majoritaire (en surface de l'ESC) le porteur qui est minoritaire au sein du semi-conducteur (par exemple, h^+ dans un semi-conducteur n) devient alors majoritaire en surface ($P_{surf} > n_{surf}$ pour une ESC- n) : la surface de l'électrode subit une inversion par rapport à l'état au sein du semi-conducteur.

(2) Si E_F^{redox} se situe à la hauteur de la bande du porteur majoritaire du semi-conducteur ($> E_C$ par exemple, dans le cas d'une ESC- n), le sens de la courbure des bandes se trouve inversé par rapport au cas précédent et la surface de l'électrode subit cette fois, au contraire, une accumulation du porteur majoritaire, encore plus concentré en surface qu'au sein du semi-conducteur.

La position intermédiaire entre les situations (1) et (2), pour laquelle la courbure des bandes

s'inverse, est l'état de « bandes plates », pour lequel $\Delta\phi_{SC} = 0$ (la charge d'espace dans le semiconducteur est alors annulée, et $n_{surf} = n_o$, $P_{surf} = P_o$).

b) On réalise les mêmes phénomènes dans le cas d'une ESC au contact d'une solution ne contenant pas de système rédox, en faisant varier la ddp $\Delta\phi$ par l'imposition d'une tension électrique entre cette électrode et une électrode de référence en jonction avec la solution: le niveau du Fermi du semi-conducteur est déplacé par rapport à celui de l'électrode de référence, entraînant une variation de la courbure des bandes analogue à celle qui vient d'être décrite.

I.3.2.4. Relation entre les niveaux d'énergie électronique et l'échelle des potentiels d'électrode (relatifs) :

Le niveau d'énergie E_F^{redox} qui correspond à un système rédox en solution est relié au potentiel d'équilibre fourni par ce système (mesuré par rapport à une électrode de référence de niveau de Fermi E_F), soit V_{eq} , par l'expression:

$$E_F^{redox} = -q_e \cdot V_{eq} + E_F^{ER} \text{ dans laquelle } a \text{ été estimée à } -4.5V.$$

I.3.2.5 .Détermination du potentiel de bande plate:

La méthode expérimentale généralement adoptée pour effectuer la détermination du potentiel de 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 [40]. Cette capacité obéit en effet, dans le domaine de V qui correspond à la situation de déplétion du semi-conducteur en surface, à une relation simple appelée relation de Mott-Schottky (1939) [38] exprime pour un semi-conducteur n sous la forme:

$$(I, 8) \quad \frac{1}{C_{SC}^2} = a \left(v - v_{BP} - \frac{K_B T}{q_e} \right)$$

La pente (coefficient a) de la droite de Mott-Schottky (positive pour un semi-conducteur n, négative pour un semi-conducteur p) est, suivant la théorie, inversement proportionnelle à n_o (ou P_o) :

$$a = \frac{2}{\xi \xi_0 q_e n_o} \quad \text{ou} \quad a = - \frac{2}{\xi \xi_0 q_e p_o}$$

En connaissant la constante diélectrique ξ du semi-conducteur (ξ_0 est la permittivité du vide), cette relation permet de déterminer expérimentalement la valeur de cette concentration caractéristique du dopage du semi-conducteur utilisé [38].

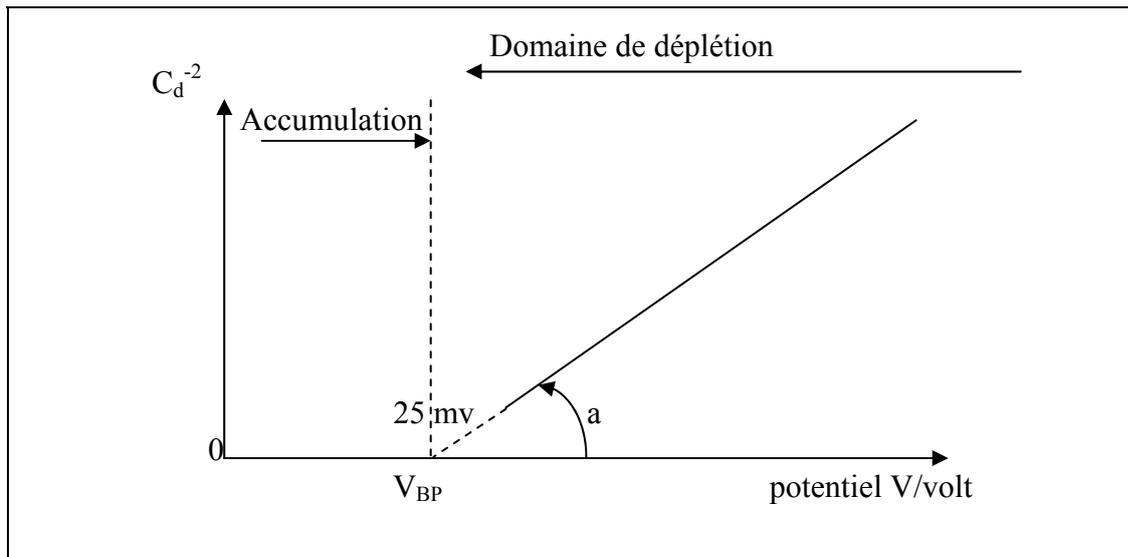


Figure (I-6): - Graphes de Mott-Schottky pour la détermination du potentiel de bandes plates V_{BP} , Principe (cas d'un semi-conducteur de type n).

1.3.3. Réactions électrochimiques d' une ESC à l'obscurité:

Par la mise en œuvre du dispositif habituel, on peut appliquer à un système ESC/solution contenant un couple rédox ($Ox + n e^- = R$) un potentiel d'électrode V correspondant à la surtension $\eta = V - V_{eq}$. Cette surtension se traduit énergétiquement par la création d'une différence de niveau de Fermi entre l'électrode (E_F^{SC}) et la solution ($E_F^{rédox}$) égale à $-q_e \eta$

Dans une ESC, les transferts d'électrons peuvent donc s'effectuer à deux niveaux d'énergie seulement: celui du bas de la bande de conduction BC (le niveau E_C^{surf} des e^- en surface d'électrode) et celui du haut de la bande de valence BV (le niveau E_V^{surf} des h^+ en surface). Les vitesses de ces deux processus dépendent à la fois du semi-conducteur, du couple rédox et du surpotentiel η [39].

a) En ce qui concerne le transfert au niveau BC (réduction $Ox + e^-_{BC} \rightarrow R$, oxydation $R \rightarrow Ox + e^-_{BC}$; vitesse exprimée par j_{BC}). Le transfert dans le sens de la réduction est caractérisé par la densité de courant $-j_{BC}^{\circ} \exp(-q_e \eta / k_B T)$. Au total, la vitesse du transfert au niveau BC a pour expression [37]:

$$(I,9) \quad j_{BC} = j_{BC}^{\circ} \left[1 - \exp\left(-\frac{q_e \eta}{K_B T}\right) \right]$$

b) En ce qui concerne le transfert au niveau BV (réduction $Ox + e_{BV} \rightarrow R + h^+_{BV}$, oxydation $R + h^+_{BV} \rightarrow Ox + e_{BV}$; vitesse exprimée par j_{BV}) : pour des raisons symétriques de celles du cas (a), le processus dans le sens de la réduction est caractérisé par une densité de courant variant comme $\exp(q_e \eta / k_B T)$. La densité de courant globale caractéristique du transfert au niveau BY a ainsi pour expression [37]:

$$(I,10) \quad j_{BV} = j^{\circ}_{BV} \left[\exp\left(-\frac{q_e \eta}{K_B T}\right) - 1 \right]$$

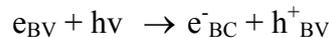
La théorie permet par ailleurs d'établir des expressions des densités de courant à l'équilibre, J°_{BC} et j°_{BV} . Celles-ci sont de la forme:

$$(I,11) \quad j^{\circ}_{BC} = K \cdot \exp \left[\exp \frac{(E_C^{surf} - E_F^{redox} + \lambda_r)^2}{4 \lambda_r K_B T} \right]$$

$$(I,12) \quad j^{\circ}_{BV} = K \cdot \exp \left[\exp \frac{(E_F^{redox} - E_V^{surf} + \lambda_r)^2}{4 \lambda_r K_B T} \right]$$

I.3.4. Réactions photoélectrochimiques (ESC sous éclairnement) :

(a) Lorsqu'un semi-conducteur se trouve éclairé au moyen de photons d'énergie $h\nu$ supérieure à celle de la bande interdite E_g , l'absorption de ces photons dans la zone superficielle du semi-conducteur se traduit par l'excitation d'électrons de la bande de valence qui, par accroissement d'énergie, passent dans la bande de conduction. Il y a ainsi création, par photoexcitation, de paires électron-trou d'électron, représentée par le schéma [39] :

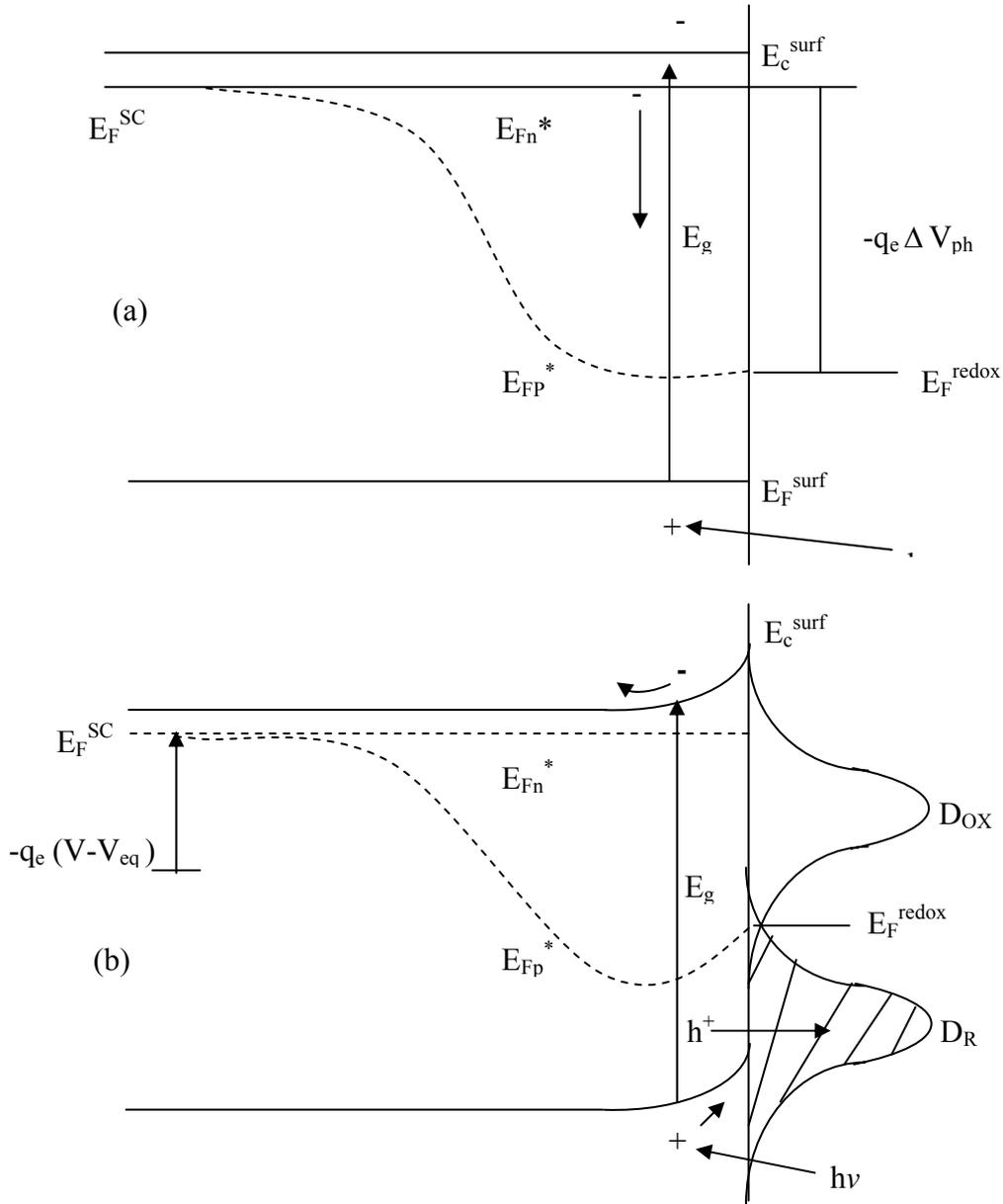


Il se produit donc, près de la surface du SC, une augmentation à la fois des concentrations n et p , dont les nouvelles valeurs sous illumination seront désignées par n^* et p^* .

L'état sous éclairnement, considéré comme un état de « quasi équilibre », peut être décrit en appliquant les relations (I,2) et (I,3) entre les valeurs de n^* et de p^* et des différences de niveaux d'énergie:

$$(I,13) \quad n^* = N_C \cdot \exp \left(\frac{E_{Fn}^* - E_C}{K_B T} \right)$$

$$(II,14) \quad p^* = N_V \cdot \exp\left(\frac{E_V - E_{FP}^*}{K_B T}\right)$$



Ainsi, tandis que les porteurs majoritaires se comportent comme des charges transférables dont le niveau thermodynamique reste pratiquement le même sous éclaircissement et à l'obscurité,

les porteurs minoritaires photogénérés correspondent à un niveau thermodynamique nettement différent de celui à l'obscurité (figure I-7).

b) Par ailleurs, l'existence du champ électrique dans la couche de charge d'espace du semi-conducteur se traduit par la migration des porteurs de charge mobiles excédentaires par rapport à la distribution d'équilibre, c'est-à-dire dus à la photogénération. Lorsque le semi-conducteur se trouve en situation de déplétion au voisinage de l'interface ($V > V_{BP}$ pour un semi-conducteur n, $V < V_{BP}$ pour un semi-conducteur p), l'orientation du champ électrique correspond alors à la migration des porteurs photogénérés du type minoritaire (h^{+*} dans le cas d'un semi-conducteur n, e^{-*} dans le cas d'un semi-conducteur p) vers l'interface, où ils peuvent alors subir le transfert en solution en produisant un courant, soit d'oxydation (s'il s'agit des h^{+*} d'un semi-conducteur n), soit de réduction (s'il s'agit des e^{-*} d'un semi-conducteur p) (figure I.) Ce courant appelé photocourant peut ainsi se produire à un potentiel d'électrode auquel le courant à l'obscurité est nul, c'est-à-dire au potentiel d'équilibre [38].

Dans le même temps, les porteurs photogénérés du type majoritaire (e^{-*} dans un semi-conducteur n) se trouvent drainés, par migration en sens opposé, vers l'intérieur du semi-conducteur. Les paires électron-trou d'électron photogénérées se trouvent ainsi séparées par le champ électrique dans la couche de charge d'espace. L'action sur le potentiel d'électrode revenant, ainsi qu'il a été montré précédemment, à une modification de la courbure des bandes, c'est-à-dire du champ électrique près de l'interface, il en résulte une variation du photocourant en fonction du Potentiel.

I.3. 5.Expression quantitative du photocourant :

L'établissement d'une expression théorique du photocourant et de sa variation en fonction du potentiel de l'ESC s'avère compliqué, faisant intervenir plusieurs phénomènes dont il convient de combiner les cinétiques propres:

(a) La photogénération des porteurs minoritaires (h^{+*} ou e^{-*} selon que le semi-conducteur est de type n ou p) par absorption du rayonnement lumineux, que l'on supposera monochromatique (de longueur d'onde en Å), donc monoénergétique, constitué de photons d'énergie $h\nu = hc/\lambda$ [soit, en eV, $1240/\lambda$ (nm)].

(b) La désactivation par recombinaison $e^{-} + h^{+} \rightarrow e_{BV}$ lorsqu'un porteur minoritaire photogénéré rencontre un « centre de recombinaison)), phénomène qui correspond donc à une disparition de porteurs photogénérés.

(c) Le transport des porteurs minoritaires photogénérés au sein du semi-conducteur, d'une part par diffusion, liée au gradient de concentration, et d'autre part par électromigration sous

l'influence du champ électrique lié à la courbure des bandes d'énergie électronique.

(d) Enfin, le transfert de porteurs minoritaires photogénérés à travers l'interface, les transformations électrochimiques qui en découlent et l'intervention éventuelle, pour les participants chimiques à ce processus, des phénomènes de transport en solution.

Une relation simple exprimant j_{ph} à l'état stationnaire a été établie moyennant certaines hypothèses restrictives [modèle de Gærtner-Butler, correspondant à l'application par Butler (1977) de la relation de Gartner (1959) établie pour une interface métal/semi-conducteur]. Cette relation (relation de Gærtner) est la suivante:

$$(I,15) \quad J_{ph} = q_e J_0 \left[1 - \exp\left(\frac{-\alpha_\lambda W}{1 + \alpha_\lambda L}\right) \right]$$

Des expressions approximatives encore plus simples peuvent être admettre la relation

$$(I,16) \quad j_{ph} \approx \left(V - V_{BP} - \frac{K_B T}{q_e} \right)^{1/2}$$

Ainsi, d'une manière générale, le photocourant devient en fait négligeable à des valeurs de potentiel plus ou moins éloignées (selon l'importance relative de la recombinaison) du potentiel de bandes plates, comme il est montré sur la figure (I-8) ;

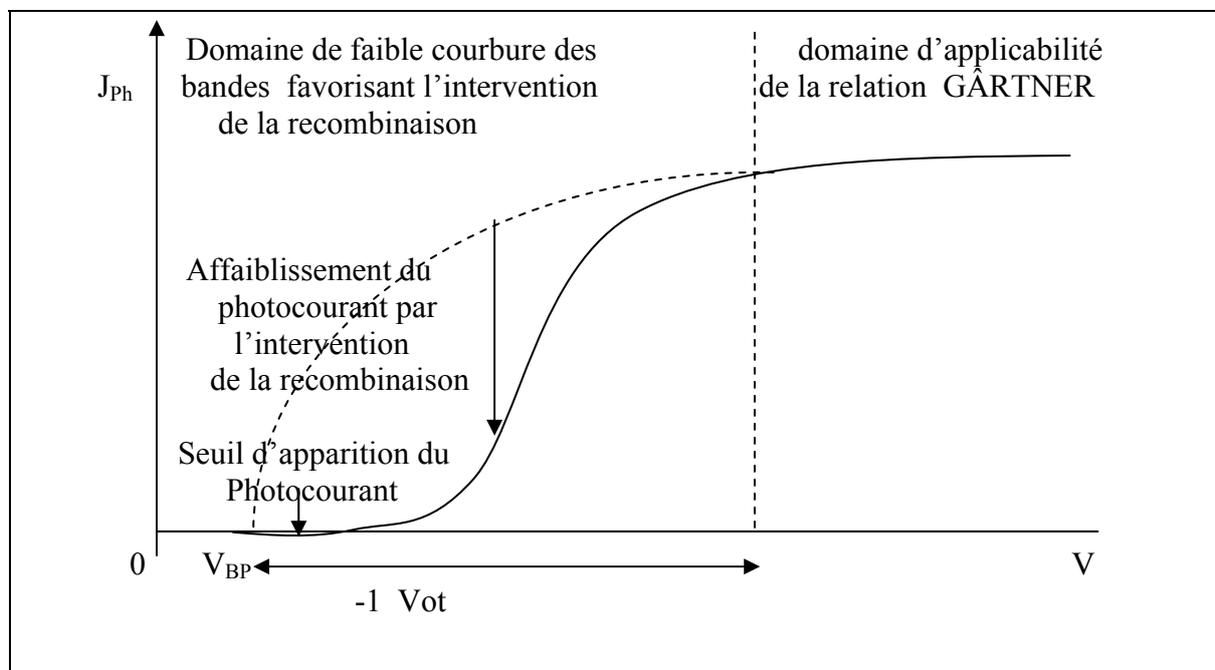
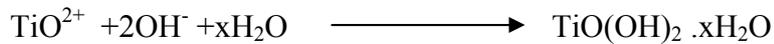
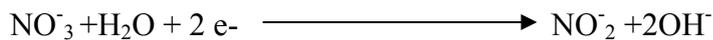


Figure (I-8):- Caractéristique du photocourant-potential (à l'état stationnaire) dans le cas d'un semi-conducteur de type n (et d'un photocourant non limité par la cinétique du transfert de charge à l'interface ESC/solution).

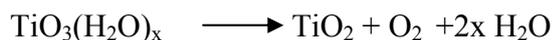
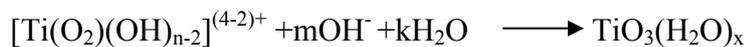
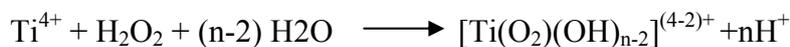
I.4.Synthèse bibliographique de l'électrodéposition de TiO₂:

Dans ce qui suit nous résumons les principaux travaux traitant l'élaboration des oxydes de titane.

Natarajan et Nogami [26] ont préparé les bains de la déposition en trois étapes : Premièrement, la poudre Ti métallique a été dissoute dans un mélange aqueux de H₂O₂ et l'ammoniac. Deuxièmement, la solution résultante a été chauffée pour enlever l'excès de H₂O₂ et l'ammoniac et produire un gel jaune qu'ils ont supposé comme une formation hydroxyde de Ti (TiO(OH)₂.xH₂O). Troisièmement, le gel a été dissous dans une solution de H₂SO₄ de 2 M pour donner une solution rouge qu'ils ont considéré comme étant une solution aqueuse d'oxysulfate Ti (TiOSO₄). Finalement, la solution Ti a été mélangée avec une solution aqueuse de KNO₃ à un rapport approprié. Le nitrate est réduit pour produire l'ion OH⁻ à la cathode au-dessous de 0.9 V, et l'on aboutit à la formation de l'oxyde selon les réactions suivantes:



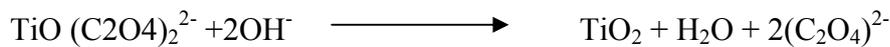
I. Zhitomirsky [41] a procédé à l'électrosynthèse cathodique de film de TiO₂ sur un substrat de Pt. A partir de l'hydrolyse de TiCl₄, le sel est dissous dans un mélange d'eau et d'alcool CH₃OH. Le poids des dépôts de TiO₂ a été étudié au cours de leur déposition. Il a proposé le mécanisme suivant pour l'obtention de l'oxyde :



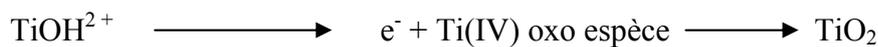
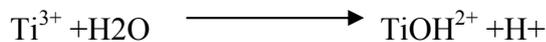
Yasumichi Matsumoto et col [42] ont préparé un film de TiO₂ sur l'alumine. L'électrodéposition initiale s'effectuant par hydrolyse de (NH₄)₂[TiO (C₂O₄)₂], suivie par une électrolyse pulsée de TiCl₃. C'est une technique permettant la préparation de mésopores. L'effet photo catalytique favorise la formation de nanoparticules de TiO₂ qui se rangent directement sur le substrat de l'alumine (Al/Al₂O₃).

Les dimensions des particules de TiO_2 dans le film préparé été approximativement de 5 nm, ils ont consisté un mélange de l'anatase, rutile et phases amorphes. Ce film avait une haute activité catalytique pour la décomposition d'éthanol même sous illumination de la lampe fluorescente. De plus, le coût de la préparation est très bas comparé avec les autres méthodes. Par conséquent, La plaque $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ est très utile pour la photodécomposition d'une contamination chimique dans l'atmosphère. Ils ont détaillé les mécanismes de la déposition de TiO_2 , qui peuvent se résumer comme suit :

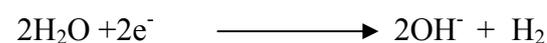
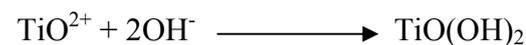
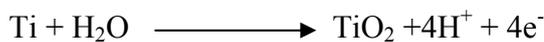
A partir $\text{NH}_4 [\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$:



A partir TiCl_3 :



En se basant toujours sur la technique électrochimique Yasumichi Matsumoto et Yoshie Ishikawa [29], ont déposé un film de TiO_2 par une méthode électrochimique simple qui utilise une anode de titane sacrificielle, comme une source du cation dans un bain de I_2^- dissous dans l'acétone où le solvant contient des ions de l'iodure comme un électrolyte secondaire. L'étape initiale de l'électrolyse commence par l'oxydation anodique de Ti qui s'est produite en présence d'eau comme une impureté dans l'acétone. Le film de TiO_2 déposé sur la surface de la cathode découle de la dissolution de l'anode en présence d'ions de l'iodure. Les morphologies des films déposés dépendent de l'épaisseur du film, qui est déterminée par le voltage appliqué pendant l'électrolyse. De plus, les films obtenus montrent une activité photo catalytique pour la décomposition de l'éthanol gazeux. Là également, un mécanisme détaillé de l'électrodéposition est donné par les auteurs:



Yoshie Ishikawa et Yasumichi Matsumoto [43], ont déposé le TiO_2 sur les pores d'alumine dur ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) par électrolyse alternative de la solution $(\text{NH}_4)_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ où l'alumine a été préparé par oxydation anodique d'aluminium dans l'acide sulfurique

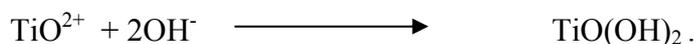
Al/Al₂O₃). Quand l'électrolyse a été effectuée dans la solution (NH₄)₂[TiO(C₂O₄)₂] en présence l'électrode de Al/Al₂O₃, un courant cathodique dû à la réduction de H⁺ et/ou H₂O a été observé à approximativement -10 V, en menant à la déposition de TiO₂. Par conséquence, le TiO₂ en se déposant conduit à l'augmentation du pH, découlant des réactions de la réduction électrochimiques de H⁺ /ou H₂O dans les pores de l'alumine. Le TiO₂ déposé était hautement dispersé dans les pores de l'alumine. Le TiO₂ préparé dans les pores (Al/Al₂O₃/TiO₂) a montré une haute activité de la photo catalyse pour la décomposition d'éthanol comparée à TiO₂ déposée directement sur une surface (Al/TiO₂).

S. Karuppuchamy et col [44], ont déposé cathodiquement le bioxyde du titane (TiO₂). Le film mince de TiO₂ a été synthétisé dans le but de développer une nouvelle alternative rentable en matière de photoélectrode pour les cellules solaires sensibilisées par des colorants (DSCs). La préparation du film mince d'anatase poreux de TiO₂ modifié par l'acide du bis(4,4V-dicarboxylic du cis-dithiocyanato 2,2V bi pyridine)ruthénium(II) a été effectué selon trois étapes: l'électrodéposition cathodique d'un film mince d'hydroxyde Ti d'une solution aqueuse acide qui contient TiOSO₄, H₂O₂ et KNO₃, traitement thermique du film à 400°C et adsorption du colorant

Kang-Jin Kima, .et col [45] ont impliqué l'utilisation du bromure du cetyltriméthylammonium comme surfactant cationique (CTAB) lors de la déposition cathodique de bioxyde du titane par hydrolyse des solutions TiCl₄ et TiCl₃ par voltampérométrie cyclique. Pour la première fois, ils ont obtenus des films anatase craquelés et opaques de TiO₂ qu'ils ont caractérisé à l'aide de spectres Raman et SEM. Le choix de TiCl₄ comme précurseur pour l'électrodéposition est une vraie et nouvelle approche pour la recherche dans le domaine des cellules solaires sensibilisées par les colorants (DSSCs). Ils ont notés aussi que l'ion NO₃⁻ est essentiel pour une telle déposition. Dans les mêmes conditions, un film TiO₂ a été obtenu en présence de CTAB dans l'électrolyte KNO₃ plus épais que le film a été obtenu sans CTAB. L'utilisation de CTAB a conduit à une efficacité et augmentation de la conversion d'énergie des cellules DSSC. Ils ont proposé aussi Les mécanismes de la déposition électrochimique :



Les réactions d'électrodéposition de TiO₂ à partir de TiCl₄ sont :



Les réactions d'électrodéposition de TiO₂ à partir de TiCl₃ sont :



Finalement, le film de TiO_2 a été obtenu après le recuit du gel hydroxyde à l'air libre.

CHAPITRE II

DISPOSITIFS ET METHODES EXPERIMENTAUX

Chapitre II : DISPOSITIFS ET METHODES EXPERIMENTAUX

Nous détaillons dans ce chapitre les techniques utilisés pour l'électrodéposition et les méthodes de caractérisation des couches minces de TiO₂ ainsi que l'appareillage utilisé et les dispositifs expérimentaux.

II.1. Dispositifs expérimentaux:

II.1.1 Appareillage utilisé :

L'ensemble de nos expérimentations électrochimiques a été réalisé avec un Voltalab PGZ 301 constitué d'un potentiostat-galvanostat, doté d'un logiciel VOLTA MASTR 4, piloté par un micro-ordinateur. L'étude photoélectrochimique est réalisée au moyen de deux lampes UV (ultraviolet) de longueurs d'onde 365 nm et 254 nm. L'analyse au microscope électronique a été effectuée à l'aide d'un microscope. Les tensions d'accélération sont comprises entre 1 et 30 kV par pas de 1 kV. Alors que l'analyse SIMS

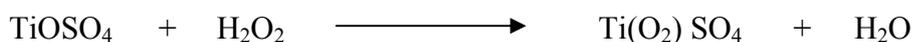
II.1.2 Les produits chimiques :

Nous avons utilisé les produits chimiques suivants :

- le sel de titane oxo sulfate de titane (TiOSO₄ · xH₂O, xH₂SO₄), produit (Sigma Aldrich), comme précurseur de métal
- Le précurseur de l'oxygène est le nitrate de potassium (KNO₃) produit (Biochem)
- L'eau oxygénée (H₂O₂) comme électrolyte de déposition produit (Sigma Aldrich).
- Le sulfate de potassium (K₂SO₄) pour l'étude électrochimique et photochimique produit (Biochem)
- L'acide sulfurique (H₂SO₄) comme électrolyte de dépôt de TiO₂ sur titane Ti.

II.1.3 Solution et bains d'électrolyse :

La composition de la solution électrolytique utilisée pour le dépôt du dioxyde de titane à température ambiante inférieure à (10°C) est la suivante: Les solutions de Ti(IV) ont été préparées à partir du complexe Ti(IV) - oxysulfate -acide sulfurique, Sigma Aldrich de pureté 99,99%. TiOSO₄·(H₂SO₄)_{1,36}·(H₂O)_{1,76}, ce qui correspond à un pourcentage massique de 17% en Ti(IV). L'oxysulfate de Ti(IV) a été dissout en présence d'eau oxygéné H₂O₂ pour donner une solution orange claire [44] d'après la réaction suivante :



Le solvant utilisé est de l'eau distillée.

L'ajout du nitrate de potassium joue le rôle de précurseur de l'oxygène.

La composition du bain est la suivante: $\text{TiOSO}_4, (\text{H}_2\text{SO}_4)_{1,36} (\text{H}_2\text{O})_{1,76}$: 0,02M ; H_2O_2 : 0,03M ; KNO_3 : 0.1M

Dans la littérature, on mentionne les électrolytes à base de sels simples et les électrolytes complexes. Les sels simples à base de sulfates sont utilisés du fait de leur stabilité et leur bonne conductivité. Cependant, les dépôts obtenus dans ce milieu renferment beaucoup d'hydrogène [46].

***Préparation de colorant :**

On a choisi le bleu de méthylène comme colorant pour la sensibilisation des nos électrodes. Il est sous forme de cristaux ou poudre cristalline de couleur vert foncé. Les solutions aqueuses ou alcooliques ont une couleur bleue profonde et dans notre cas on a préparé une solution alcoolique de méthanol de 4g/l.

***Dopage des électrodes :**

Les électrodes ont été chauffées à 450 C° pendant 15 min dans un four. Ensuite elles ont été immergées durant 24 h dans une solution du colorant de bleu de méthylène et après ce dopage ces dernières ont été rincées avec l'éthanol et séchées à 80 C° .

II.1.4. La cellule électrochimique :

La cellule d'électrolyse est en verre Pyrex (Figure II.1), d'une capacité de 50 ml, volume suffisant pour que les concentrations en espèces électroactives ne varient pas pendant l'électrolyse. Cette cellule de mesure est munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 5 orifices permettant le passage des trois électrodes ainsi que le tube d'arrivée du gaz d'azote afin de désoxygéner la solution.

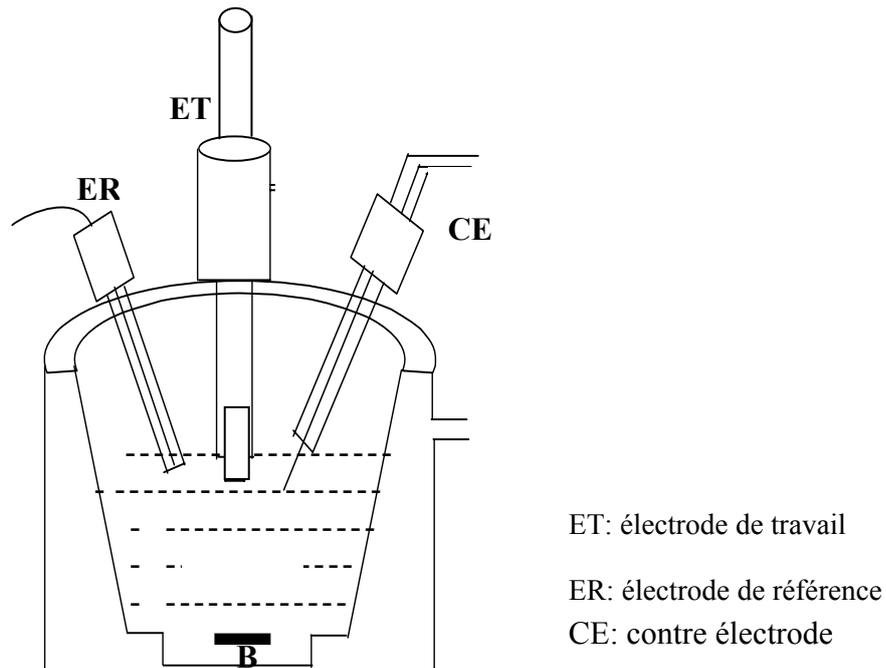


Figure (II-1) : La cellule électrochimique

Pour l'étude photoélectrochimique nous avons travaillé avec une cellule en quartz que nous avons réalisé et nous avons utilisé une lampe UV à longueur d'onde 253 nm et 365nm comme source d'excitation lumineuse. Toutes les expériences ont été effectuées à température ambiante (25 °C).

II.1.5 Les électrodes utilisées :

1- Electrodes de travail: Nous avons utilisé pour l'électrodéposition de TiO_2 selon les cas différents substrats métalliques: soit une plaque de platine d'une surface de $0,8\text{ cm}^2$, soit de l'acier austénitique d'une surface (1 cm^2) soit une plaque de titane. Pour le verre une plaque d'ITO(Indium Tin Oxyde) de 1 cm^2 .

2- Contre électrode : constituée d'un fil de platine.

3- Electrode de référence : les mesures des potentiels appliqués à l'électrode de travail sont effectuées par rapport à une électrode de référence au calomel saturé (ECS) en chlorure de potassium (KCl) et également une électrode d' Ag/AgCl.

***La préparation des l'électrodes (échantillon)**

La préparation de l'électrode (échantillon) revêt un caractère très important dans la qualité du dépôt obtenu et chaque échantillon est préparé suivant sa nature et son état de surface.

* Préparation de platine Pt

- Polissage mécanique au papier abrasif et en suite avec la pâte d'alumine afin d'éliminer les impuretés qui adhèrent fortement et résistent en particulier à une attaque chimique.
- Nettoyage chimique dans une solution HCl 0.1M ; HNO₃ 1M puis rinçage avec de l'acétone pour éliminer les impuretés et rinçage final à l'eau distillée.

* Préparation de l'acier austénitique :

- Polissage mécanique au papier abrasif suivit d'un polissage la pate d'alumine.
- Décapage chimique avec une solution mixte de 1/1 HCl :H₂O pendant 60s dans un bain à ultrasons à température ambiante.
- Polissage électrochimique les cavités difficilement accessibles seront polis électrolytiquement à potentiel -1.1 V/(ECS) dans une solution de NaOH 0.1M pendant 60s.
- Dégraissage avec l'acétone et rinçage avec l'eau distillée.

* Préparation de L'ITO

- Nettoyage mécanique:la surface de l'ITO est frottée avec papier optique imprégnée d'éthanol puis rincée dans un bain à ultrasons de IPA (propane-2-ol) et séchée sous flux d'azote.
- Nettoyage par voie humide, dans des bains à ultrasons d'acétone d'une solution à base de NH₃ et H₂O₂, et d'une solution de HNO₃, HCl et d'eau désionisée, durant 30 minutes. Les substrats sont ensuite séchés.

II.2. Techniques électrochimiques :

II.2.1 Voltampérométrie cyclique (principe et critères d'analyses) :

La voltampérométrie cyclique se définit comme une méthode transitoire sur électrode stationnaire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i + v \cdot t \quad (II-1)$$

E: Potentiel de l'électrode indicatrice (volt)

E_i: Potentiel initial appliqué à l'électrode

v : Vitesse de balayage, $v = dE/dt$ (V/s)

t : Temps (s)

Le principe général de la voltampérométrie cyclique est l'obtention d'une réponse (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel.

Dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mis en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support. La voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile dans une solution non agitée. L'allure générale de la courbe voltampérométrique (voltampérogramme) ainsi que ces principales grandeurs sont représenté par la figure (II-2).

Les Principales grandeurs d'un voltampérogramme cyclique sont :

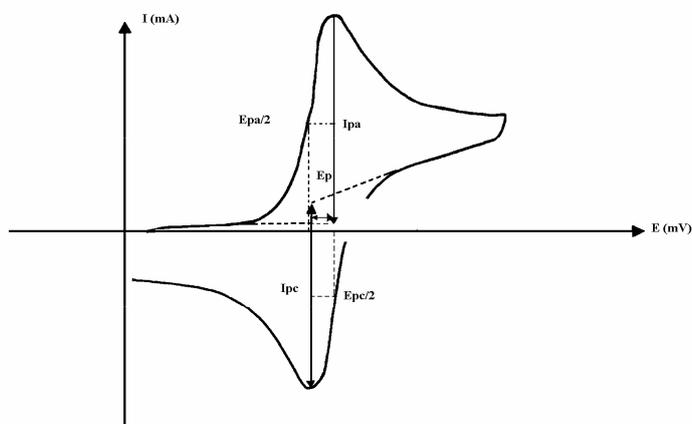


Figure (II-2) : L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs
Caractéristiques

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

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

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

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

a- Expression mathématique du courant et du potentiel de pic

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage aller par Randels et Sevcik [47] pour des systèmes rapides et par Delahay pour des systèmes lents. Les travaux de Nicholson et Shain ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques [47]. Dans le cas d'un transfert de charge rapide (système réversible) le courant du pic est donné par l'expression:

$$I_p = 0,269 A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot v^{1/2} \quad (\text{II-2})$$

Si le transfert de charge est semi rapide (quasiréversible), le courant du pic est donné par :

$$I_p = 0,269.A. n^{3/2} .D^{1/2} .C_R .K_S. v^{1/2} \quad (II-3)$$

3 - Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant devient :

$$I_p = 0,299. A. n (\alpha n)^{1/2} .D_R^{1/2} .v^{1/2} . C_R \quad (II-4)$$

K_S : Constante de vitesse

α : Coefficient de transfert

D_{ox} : Coefficient de diffusion en cm^2/s

C : Concentration de l'espèce réagissante au sein de l'électrolyte en mole/ cm^3

v : Vitesse de balayage mV/s

A : Surface d'électrode en cm^2

n : Nombre total d'électrons transférés

b- 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 :

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

On note que pour un processus qui est régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique des espèces électroactives.

II.2.2. La chronoampérométrie (Principe) :

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer à l'électrode de travail une tension constante et d'enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps.

Cette méthode est utilisée aussi pour étudier la germination, la croissance de nouvelles phases sur l'électrode et obtenir des informations sur le dégagement de l'hydrogène ainsi que sur le dépôt métallique. Dans le cas d'un contrôle cinétique par la diffusion en solution d'une réaction électrochimique, l'expression du courant en fonction du temps s'écrit (en absence de complications cinétiques) par:

$$i = n \cdot F \cdot C \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{1/2} \quad (\text{II-5})$$

- i : densité du courant appliquée ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$).
- n : nombre d'électrons échangés.
- F : constante de Faraday : $96500 \text{ C (A} \cdot \text{s)}$.
- D : coefficient de diffusion ($\text{Cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).
- C : concentration ($\text{mole} \cdot \text{cm}^{-3}$).
- t : Temps (s).

Le courant décroît d'une façon monotone avec le temps et il est fonction linéaire de $t^{-1/2}$. Le coefficient de diffusion D est déduit de la mesure de la pente de la droite. Quand il y a un phénomène de germination et croissance des germes formés, l'évolution du courant en fonction du temps dépend du type de phénomène mis en jeu. Les courbes courant-temps présentent la forme donnée sur la figure II-3.

La partie I, correspond à la charge de la double couche et également au temps nécessaire pour former les germes.

La partie II, zone croissante de la courbe courant-temps, correspond à la croissance des germes, donc à l'augmentation de la surface active de l'électrode.

En étudiant l'évolution du courant en fonction du temps, on peut diagnostiquer le type de germination qui a lieu. Notons que pour une croissance tridimensionnelle instantanée, le courant est fonction linéaire de $t^{1/2}$; pour une germination progressive, le courant est fonction de $t^{3/2}$. La partie III traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du film déposé.

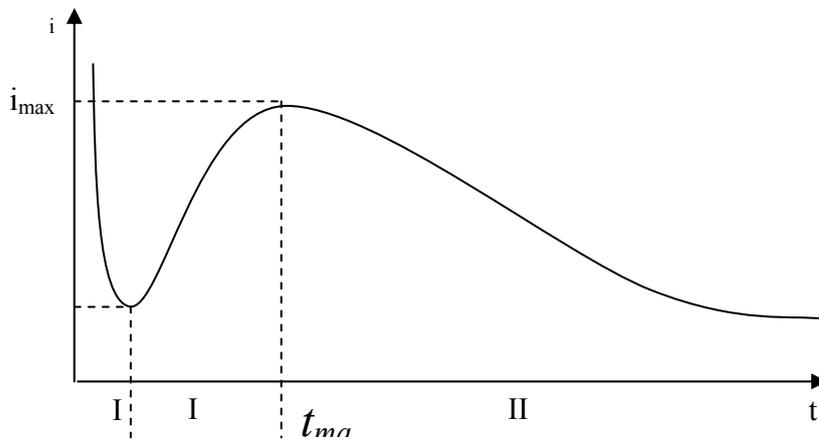


Figure (II-3) : Schéma représentatif de la courbe courant-temps correspondant à la formation de germes tridimensionnels.

I_{max} : courant au maximum de la courbe.

t_{max} : temps correspondant à i_{max}

II.2.3. Spectroscopie d'Impédance :

Le comportement électrique d'un système électrochimique peut être représenté de façon analogue par des circuits d'impédance. L'application d'une tension sinusoïdale et l'analyse de la réponse du système permet d'obtenir des renseignements sur les différentes étapes intervenant dans le mécanisme réactionnel. L'ensemble des réponses du système dans une très large gamme de fréquence constitue un diagramme d'impédance. Le signal perturbateur est de la forme: $X(t) = X \exp(j\omega t)$ (II-6)

La réponse $Y(t)$ du système aura la même forme que le signal incident avec déphasage d'un angle ψ . $Y(t) = Y \exp[j(\omega t + \psi)]$.

La fonction de transfert est définie comme étant le rapport du signal de sortie sur le signal d'entrée. $Z(\omega) = Y(t) / X(t)$ et s'exprime sous la forme : $Z(\omega) = |Z(\omega)| \exp(+j\psi)$.

Où $|Z(\omega)|$ le module de la fonction de transfert j est le nombre imaginaire ($j^2 = -1$) et ω la pulsation. La fonction de transfert $Z(\omega)$ est une fonction complexe qui peut être représentée en coordonnées cartésiennes: $Z(\omega) = \text{Re}[Z] + j\text{Im}[Z]$

Où $\text{Re}[Z]$ et $\text{Im}[Z]$ sont respectivement la partie réelle (résistance) ,et imaginaire (réactance) de $Z(\omega)$.tel que: $\text{Re}[Z]=|Z(\omega)|\cos\psi$, $\text{Im}[Z]=|Z(\omega)|\sin\psi$
 $|Z(\omega)|= [(\text{Re}[Z])^2+(\text{Im}[Z])^2]^{1/2}$, $\psi=\arctg \text{Im}[Z]/ \text{Re}[Z]$.

Si $X(t)$ est un courant et $Y(t)$ est une tension , $Z(\omega)$ est une impédance qui peut être représentée en fonction de la fréquence soit dans le plan complexe de Nyquist soit dans le plan de Bode qui donne $\text{Log} |Z(\omega)|$ et ψ en fonction de $(\text{Log} f)$ ou $f=\omega/2\pi$

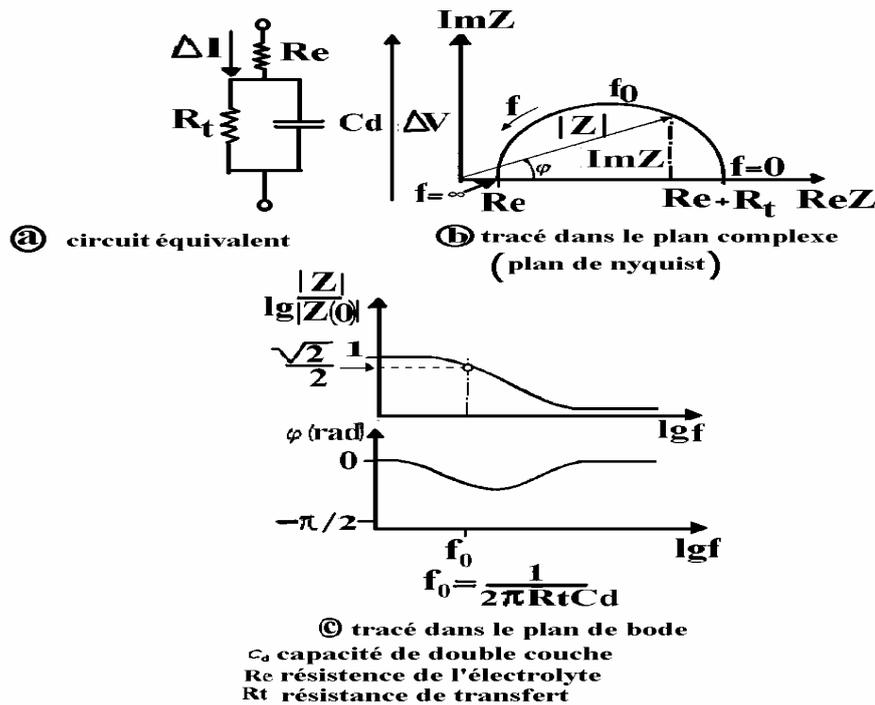


Figure (II-4): Impédance d'une cellule électrochimique et le circuit équivalent.

Le diagramme d'impédance (diagramme de Nyquist) est constitué d'un nombre de boucles, ayant en générale la formule d'un demi-cercle, correspondant aux différents processus. Quand les étapes sont suffisamment découplées, ces boucles sont séparées permettant ainsi la caractérisation de chacune des étapes réactionnelles .Ainsi, la boucle capacitive apparaissant à haute fréquence, caractéristique de la résistance de transfert de charge en parallèle avec la capacité de la double couche , permet de déterminer cette dernière connaissant la valeur de la fréquence du relaxation au sommet du diagramme , selon la formule :

$$C = 1/Rw^* \quad (\text{II-7})$$

La valeur déterminée de C permet d'évaluer la surface réelle de l'électrode. Dans le cas de notre cellule, des diagrammes d'impédance ont été tracés dans le domaine allant de 10^5 à 10^{-3} Hz au moyen d'un Voltalab PGZ 301.

II.3. Techniques de caractérisation physique :

II.3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) :

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage 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 du faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : rémission d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.

II.3.2. Analyse par rayons X et identification des phases:

Lorsqu'un rayonnement incident de longueur d'onde fixée rencontre un matériau cristallin, la périodicité des positions atomique engendre des interfaces alternativement constructives des ondes renvoyées par chacun des atomes. Le résultat équivalant à des réflexions de l'onde incidente sur chacune des familles $\{h\ k\ l\}$ de plans cristallins lorsque la condition exprimée par la loi de Bragg est satisfaite :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{II-8})$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident, θ l'angle d'incidence, la distance des plans $\{h\ k\ l\}$ et n un entier.

II.3.3. Spectrométrie d'ions secondaire (SIMS) :

Le procédé d'analyse de surface connu sous le nom de SIMS, d'après l'acronyme anglais signifiant Secondary Ion Mass Spectrometry consiste à bombarder la surface de l'échantillon à analyser avec un faisceau d'ions. L'échantillon est alors pulvérisé, et une partie de la matière pulvérisée est ionisée. Ces ions secondaires sont alors accélérés vers un spectromètre de masse qui permettra de mesurer la composition élémentaire ou isotopique de la surface de l'échantillon. Le *SIMS* est la technique d'analyse de surface la plus sensible, mais présente plus de difficultés dans l'interprétation quantitative précise que d'autres techniques.

L'impact d'un ion ou d'un atome neutre de quelque kilo-électrovolt sur un solide provoque des collisions atomiques en cascade dont certaines se terminent par l'éjection d'un ou plusieurs atomes situés dans les couches superficielles. Ces atomes expulsés s'ionisent spontanément, et l'étude des masses de ces ions secondaires fournit une indication sur la composition globale des couches superficielles de l'échantillon-cible. Il est à noter que la cible est progressivement érodée par le faisceau d'ions primaires, ce qui permet de tracer des profils de composition en profondeur.

L'appareil destiné à ce type d'étude comprend donc un canon à ions primaires (nature des ions variable et énergie réglable) et un spectromètre de masse à champ magnétique pour analyser les ions secondaires.

Le SIMS permet d'obtenir des détections limite d'éléments trace entre 10^{12} et 10^{16} atoms/cc. Du fait de la pulvérisation de la surface de l'échantillon, la technique permet la reconstitution de "*profils en profondeur*" jusqu'à une profondeur de 10 micromètres. Lorsque le faisceau primaire a une énergie d'impact inférieure à 500eV, la résolution en profondeur est de l'ordre du nanomètre.

CHAPITRE III

ELECTRODEPOSITION **ET CARACTERISATION DES COUCHES** **D'OXYDE DE TITANE**

CHAPITRE III : Electrodéposition et caractérisation des couches d'oxyde de titane

Ce chapitre englobe l'essentiel des résultats expérimentaux concernant l'élaboration des électrodes de TiO_2 par voie électrochimique sur plusieurs substrats et l'étude de leurs propriétés électrochimiques et photoélectrochimiques ainsi que leur caractérisation physique.

III.1. Electrodéposition du bioxyde de titane sur les substrats métalliques :

Avant de procéder à l'élaboration électrochimique des dépôts directement sur le verre conducteur comme substrat nous avons eu recours à l'usage des substrats métalliques comme première étape dans ce travail et ceci pour optimiser les conditions d'obtention de ces couches.

III.1.1. Formation d'une couche de TiO_2 par voltampérométrie cyclique sur titane :

Nous avons initialement préparé des couches d'oxydes de titane sur une plaque de titane dans le but de voir la différence entre les couches obtenues par passivation du titane et les couches obtenues par électrodéposition sur les différents substrats métalliques et le verre.

La figure (III-1) montre les voltampérogrammes cycliques relatifs à une plaque de titane immergée dans une solution de H_2SO_4 (0.1 M), enregistrés sur un domaine de potentiel de -1V à 1.2 V/ ECS, avec une vitesse de balayage égale à 50 mV / s.

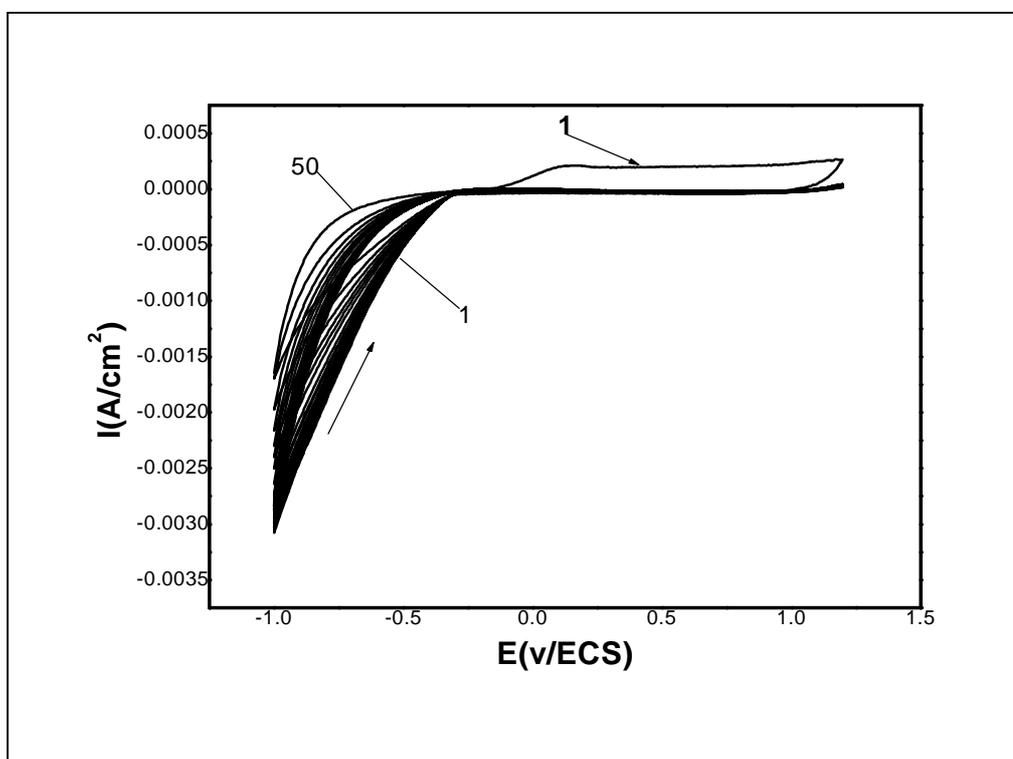


Figure III-1 : Voltampérogrammes cycliques à balayages successives relatifs à une plaque de titane immergée dans une solution de H_2SO_4 (0.1M)

Ces voltampérogrammes tracés sur un large domaine allant de -1V à $+1,2\text{ V / ECS}$ en présence de (H_2SO_4) montrent du côté anodique une bosse située à $0,2\text{V}$ que nous imputons à la formation d'une couche de TiO_2 lors du premier cycle et pendant le balayage retour on observe une croissance continue du courant cathodique. Cette couche anodique est insensible au cyclage répété puisque les autres voltampérogrammes montrent un comportement analogue à celui du premier cycle. Alors que du côté cathodique on constate une amplification du courant pour des potentiels compris entre -0.35 et 1.5 mV avec les cycles successifs.

Ce comportement peut être interprété par la formation d'une couche passivante de TiO_2 conduisant à l'établissement d'une quasi stabilité de la surface au bout de plusieurs cycles. La formation d'une telle couche d'oxyde de TiO_2 en milieu (H_2SO_4) a été reportée par plusieurs auteurs avec une allure similaire à nos voltampérogrammes.

III.1.2. Electrodeposition du bioxyde de titane sur platine et acier :

L'élaboration des films du bioxyde de titane consiste à préparer des couches minces de TiO_2 par un processus en deux étapes: la première consiste en l'obtention du gel par voie électrochimique (Voltampérométrie cyclique et chronoampérométrie) et la seconde consiste en la cristallisation par voie thermique (recuit à des températures adéquates).

Pour l'électrosynthèse des films, nous avons choisi un bain électrolytique analogue à celui décrit par Karuppuchamy et coll. [44].

Nous avons utilisé de la voltampérométrie cyclique dans notre travail comme méthode électrochimique préliminaire pour déterminer le domaine des potentiels imposés pour lesquels l'électrodeposition de bioxyde de titane est envisageable par chronoampérométrie, Nous avons fait un balayage des potentiels aller-retour avec une vitesse de 50m V/s sur une plage de tension de $(300\text{mV}$ à 1500mV pour le platine Pt) et $(-200\text{mV}$ à -1500mV pour l'acier. Cependant nous avons opté pour la méthode potentiostatique (la chronoampérométrie) pour préparer les couches minces du TiO_2 avec des potentiels imposés plus négatifs que -0.9 V/ ECS . Pour la préparation des films, nous avons insisté sur la reproductibilité des résultats comme nous avons répété l'opération du dépôt de chaque film avec une étape de séchage à 100°C pendant 10 min entre chaque répétition. Ceci nous permet l'obtention d'un film assez épais sous forme de gel oxo hydroxyde de titane $(\text{TiO}(\text{OH})_{2,x}\text{H}_2\text{O})$ de couleur jaune selon la réaction ci-dessous :



Ce film déposé sur le substrat est adhérent et résistant, on a observé sa formation à l'œil nu. Il n'est pas détachable après rinçage, et il ressemble aux résultats de [26].

La seconde étape du traitement thermique conduit à l'obtention du produit final après un recuit à une température de 400°C sous un flux d'oxygène pendant 60 minutes. Cette opération favorise la déshydratation du gel et la cristallisation du film selon la réaction.



III-I-2-1. Résultats de la voltampérométrie cyclique :

La figure (III-2) illustre les voltampérogrammes cycliques relatifs à l'électro-déposition de TiO_2 à partir de la solution décrite précédemment. Comme le montrent, les voltampérogrammes cycliques, un large pic de réduction aux environs de (-1.1 V/ECS pour le Pt et -1.2v/ECS pour l'acier) est enregistré lors du premier balayage de potentiel aller et une chute importante du courant exprimant un fort dégagement d'hydrogène au niveau de l'électrode de travail. Ces courants cathodiques s'établissent au-delà de -0.45v/ECS.

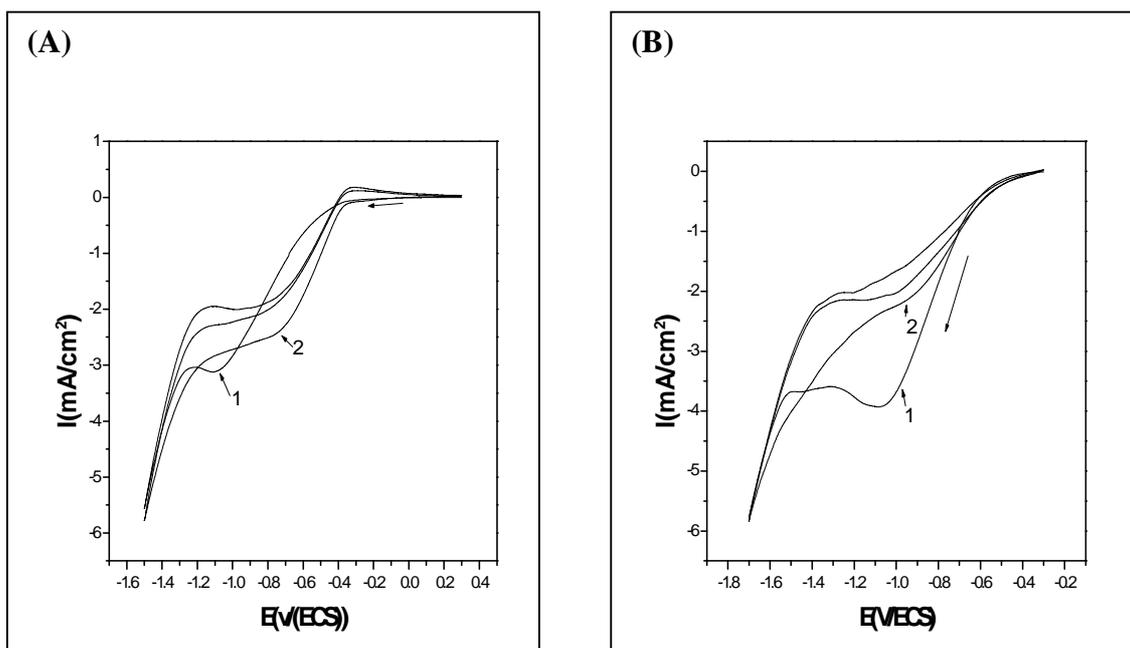


Figure (III-2): Voltampérogrammes de l'électrodeposition de TiO_2 d'une solution $0.02\text{M TiOSO}_4 + 0.03\text{H}_2\text{O}_2 + 0.1\text{KNO}_3$. (A) sur Pt ; (B) sur acier.

Ce qui nous laisse suggérer l'éventualité d'une première réaction de réduction des ions NO_3^- en milieu aqueux telle que rapportée par les auteurs [26] selon la réaction suivante :



Nous avons observé l'évolution de cette réaction en absence du sel de titane fig(III-3) au potentiel de -0.6 V/ ECS. En présence du sel elle a lieu synergiquement avec la réaction de réduction TiO_2^{2+} d'où le déplacement et l'amplification du pic cathodique observé notamment au premier cycle.

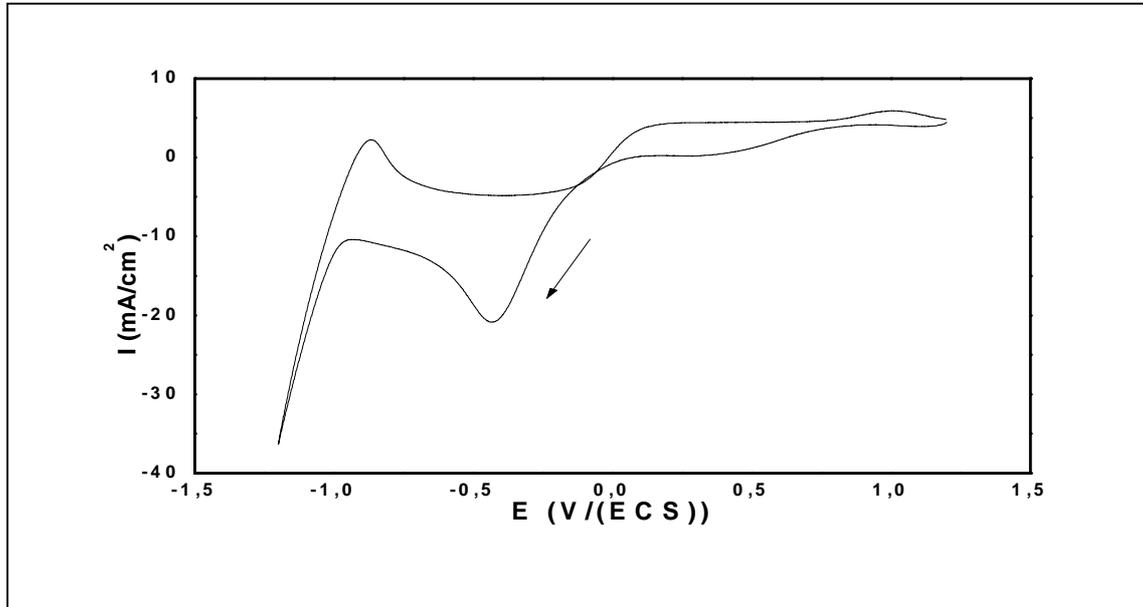
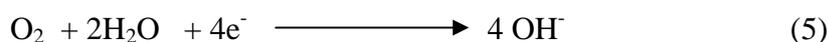


Figure (III-3): Voltampérométrie d'une solution $0.03H_2O_2 + 0.1KNO_3$ sur Pt

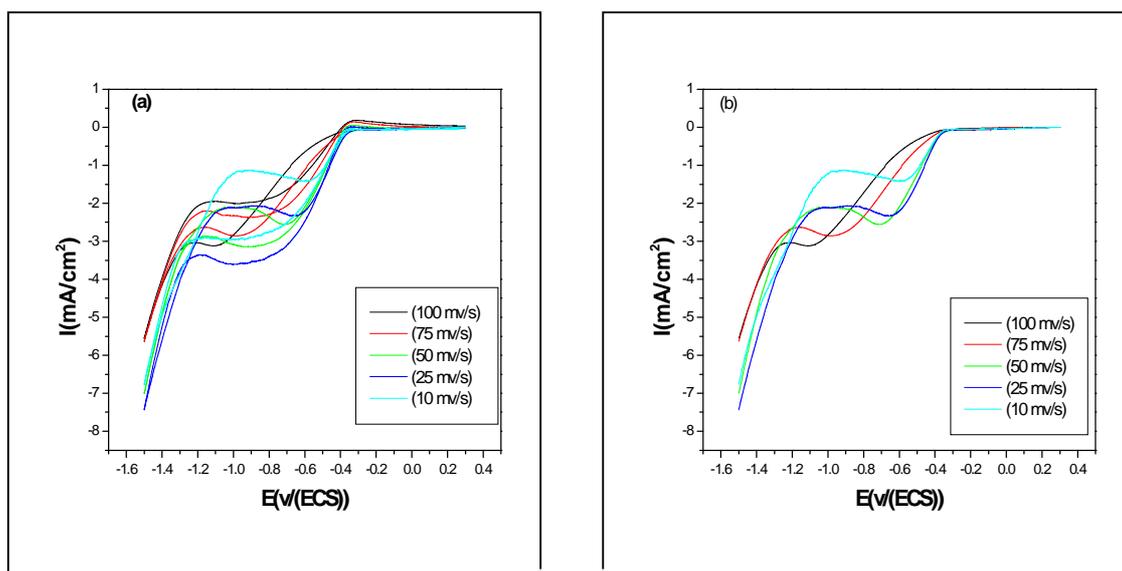
Si l'on compare le premier voltampérométrie du premier cycle à celui du deuxième cycle de la figure (III-2) correspondant au dépôt du film obtenu aussi bien sur le platine que sur l'acier dans une solution du $TiOSO_4, (H_2SO_4)_{1,36}(H_2O)_{1,76}$: 0,02M ; H_2O_2 : 0,03M ; KNO_3 : 0.1M on observe une différence dans l'allure du voltampérométrie lors du second cycle. Ce dernier présente un décalage positif de 0.25V du potentiel du pic cathodique par suite de la modification d'état de surface subie lors du premier cycle, impliquant une facilité dans le processus de la réduction des ions NO_3^- . Ce décalage du potentiel favorise par la basicité du pH au voisinage immédiat du niveau de la surface de l'électrode, cette augmentation du pH étant due à la production des ions hydroxyde (OH^-) générée à partir de la réduction des ions NO_3^- ; de l'eau (H_2O) et O_2 selon les réactions suivantes :



Natarajan et Kima [26-45] confirment que la réduction des ions nitrates est indispensable dans les dépôts électrolytiques des oxydes. En plus, Zhitomirsky [48] montre

que le problème principal dans les dépôt électrolytiques de l'oxyde de titane est lié à l'utilisation de l'eau (réactions 4 – 5) puisque les sels minéraux de titane forment facilement des précipités de l'hydroxyde de titane dans la solution .

Une fois les potentiels de réduction délimités et les réactions principales définies nous avons poussé l'étude au mécanisme des réactions, en travaillant avec plusieurs vitesses de balayage. La figure (III-3 a et b) représente des voltampérogrammes cycliques tracés à différentes vitesses de balayage, de 100 à 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans la solution précédente en présence du platine, alors que la figure (III-4) se rapporte aux voltampérogrammes de l'électrodéposition de TiO_2 sur l'acier dans la même solution et avec les mêmes vitesses de balayages.



Figure(III-4): (a) Voltampérogrammes cycliques de l'électrodéposition de TiO_2 d'un Solution $0.02 \text{TiOSO}_4 + 0.03\text{H}_2\text{O}_2 + 0.1\text{KNO}_3$ sur Pt à différentes vitesses de balayage .(a) cycle,(b)aller simple.

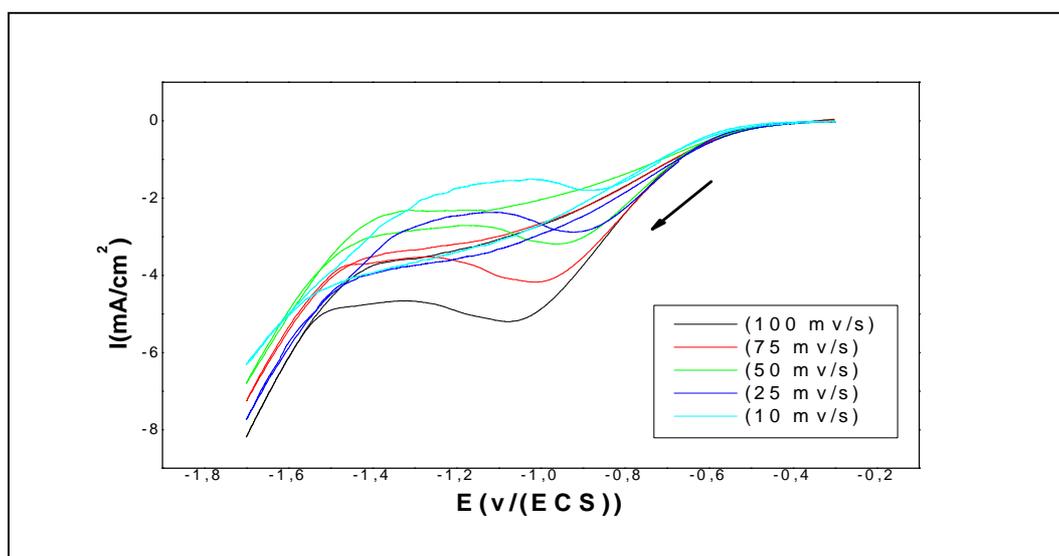


Figure (III-5): Voltampérogrammes de l'électrodéposition de TiO_2 d'une solution $0.02 \text{TiOSO}_4 + 0.03\text{H}_2\text{O}_2 + 0.1\text{KNO}_3$ sur l'acier.

L'exploration de ces vitesses de balayage est un critère qui permet de déterminer les étapes limitantes dans le processus de l'électrodéposition des films de TiO_2 sur le platine et l'acier. A première vue, les voltampérogrammes montrent que l'intensité du courant de pic cathodique augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Il apparaît tout d'abord que les potentiels du pic de réduction semblent se déplacer graduellement vers les valeurs les plus négatives quand la vitesse de balayage augmente ceci est valable pour les deux matériaux.

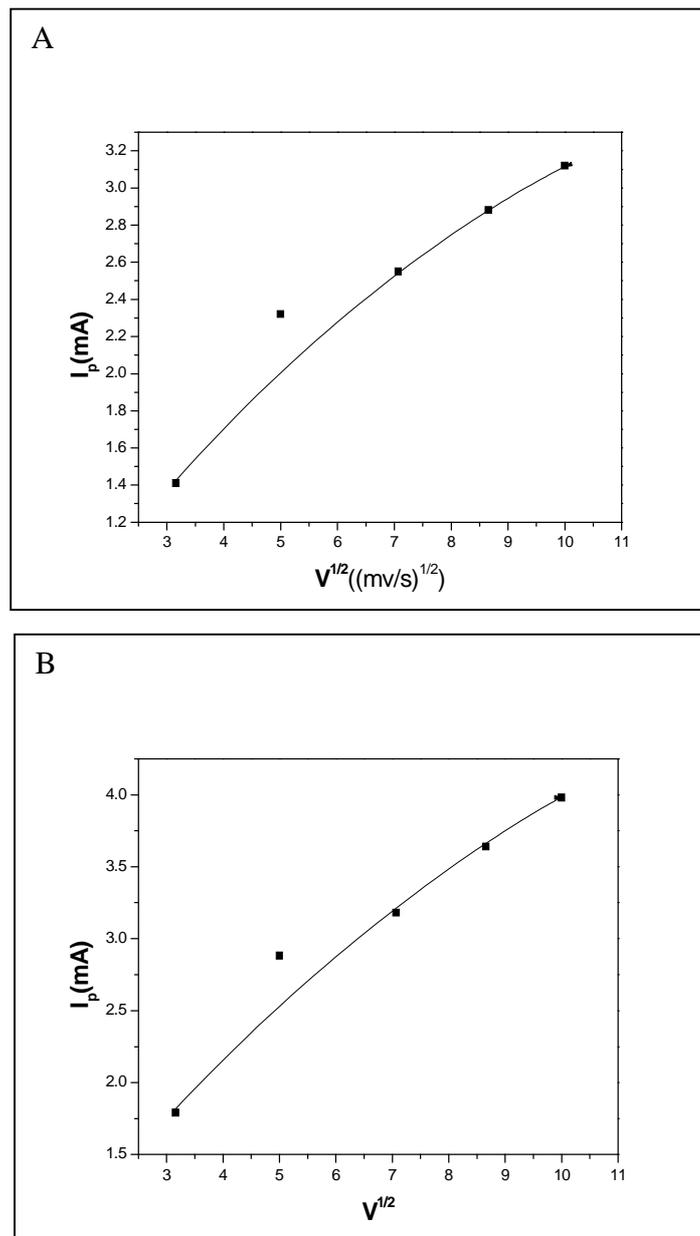


Figure (III-6) : Représentation graphique de la fonction $I_p=f(v^{1/2})$ pour l'électrodéposition de TiO_2 sur Pt(A), sur l'acier(B).

La variation de la racine carré de la vitesse de balayage en fonction l'intensité du pic cathodique $I_{pc} = f(v^{1/2})$ en figure (III-6) donne pour les deux substrats une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses de balayage, ce qui implique que le processus à l'électrode est régi par un transfert de charge associé à une réaction chimique dont nous suggérons le schéma réactionnel ci-dessous :

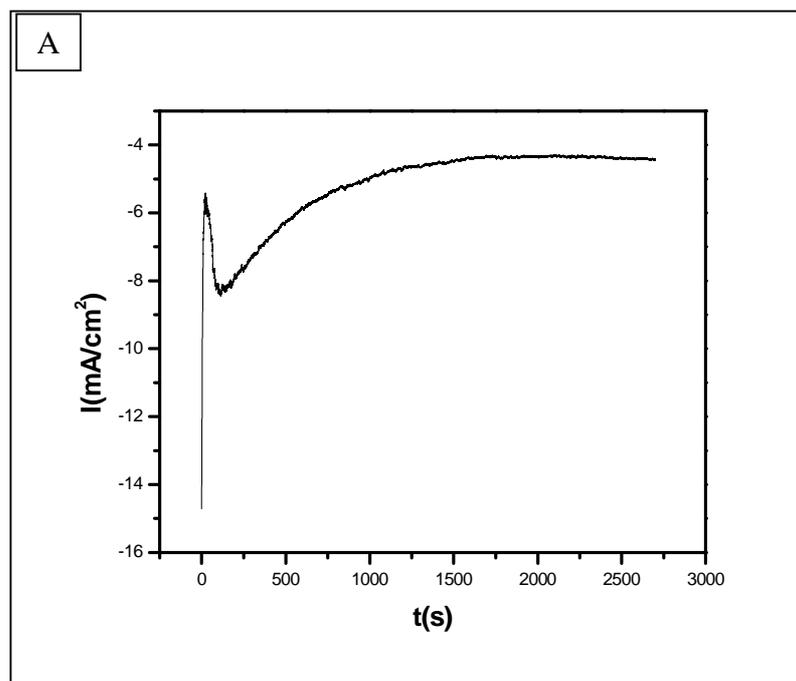


Ces résultats corroborent avec les résultats d'autres auteurs [45].

III-1-2-2- Résultats de la Chronoampérométrie :

En nous basant sur les résultats de la Voltampérométrie nous avons choisi les potentiels adéquats pour les dépôts potentiostatiques et procédé à l'élaboration des couches d'oxydes pendant une assez longue durée par chronoampérométrie.

La figure (III-7) illustre la réponse de la densité du courant en fonction du temps à potentiel imposé de -1.2V/(ECS) pour le platine et -1.3V/(ECS) pour l'acier respectivement, dans une solution de 0.02M TiOSO_4 , 0.03M H_2O_2 et 0.1M KNO_3 correspondant à la formation potentiostatique des films de TiO_2 .



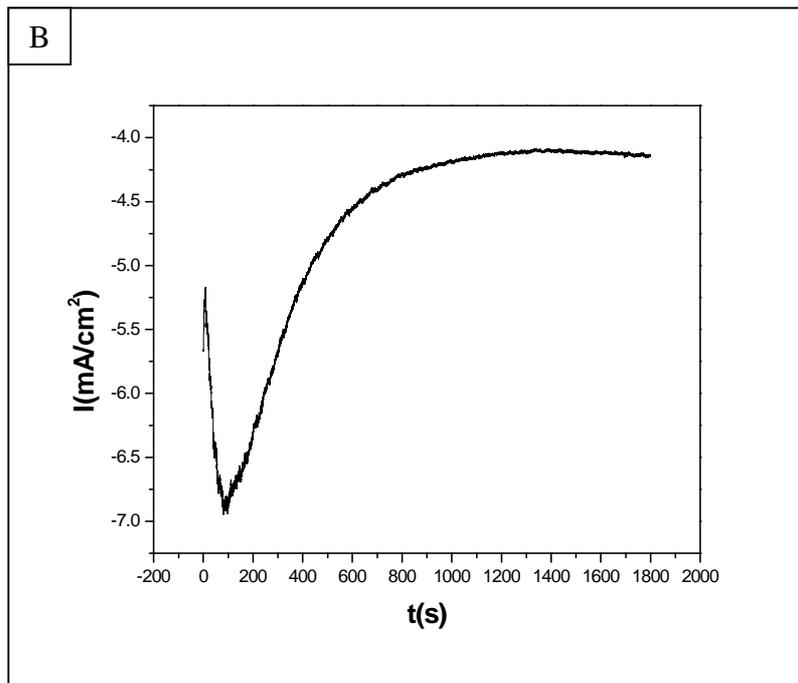
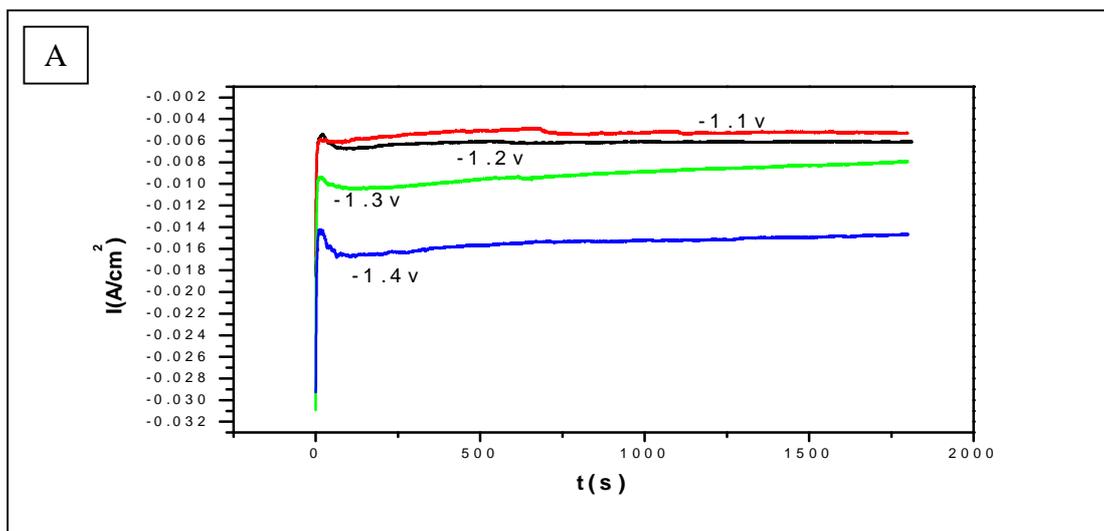


Figure (III-7A-B) : Chronampérogramme de l'électrodéposition de TiO_2 sur :
 (A) Pt à 1.2V/(ECS).
 (B) Acier 1.3V/(ECS).

La première portion de la courbe de $t = 0$ s jusqu'à la remontée du courant sommet du chronampérogramme figure (III-7) correspond à la décharge de la double couche et également au temps nécessaire pour former les germes. La courbe expose alors une réponse d'une façon arquée après une importante remontée du courant qui se stabilise sous forme d'un palier pour une longue durée indiquant l'établissement d'un régime diffusionnel qui régit la croissance du film formé. Notant que la forme de ces paliers ainsi que les courants qui leur correspondent est fonction du potentiel imposé comme c'est illustré sur la figure (III-8A-B).



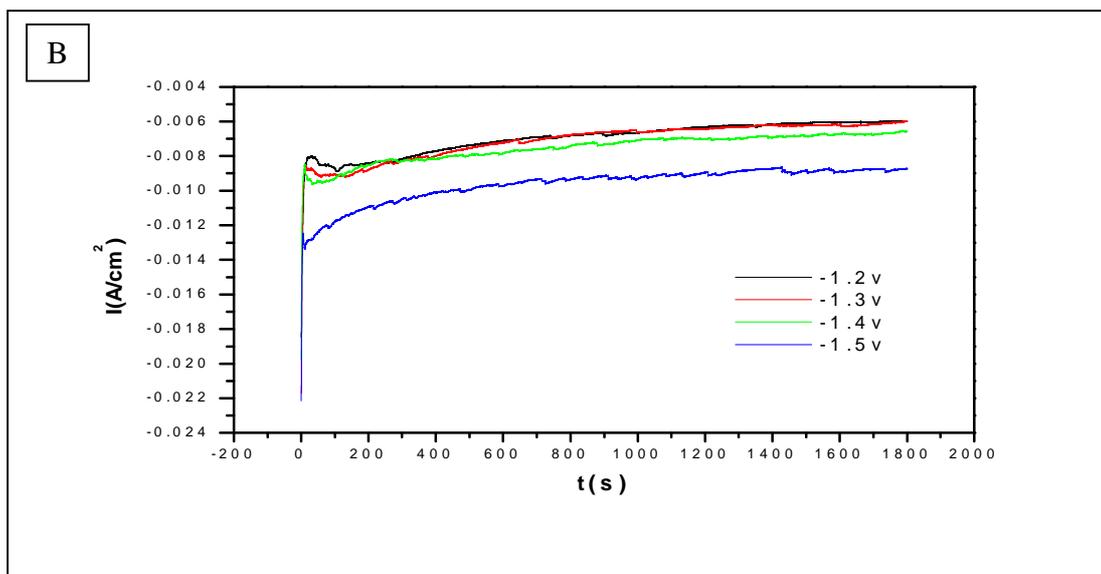


Figure (III-8A-B) : Chronampérogrammes de l'électrodéposition de TiO_2 différents potentiels sur : Pt (A), Acier (B).

L'étude de l'influence du potentiel sur la réponse des chronoampérogrammes enregistrées dans la figure (III-8A-B) montre une allure similaire pour les différents chronoampérogrammes avec de légères nuances au niveau des densités de courant. En effet ils sont tous caractérisés par une augmentation du courant initiale dû à la décharge de la double couche [49] suivie d'une diminution du courant pouvant s'expliquer par l'apparition d'une nouvelle phase correspondant à la nucléation et la croissance des germes du $TiO(OH)_2$. On constate enfin une croissance de la densité de courant à nouveau d'une manière presque linéaire avec le temps qui s'établit conformément à l'équation de Cottrel. La dimension et l'ampleur de ces bosses varient avec le potentiel imposé comme c'est bien illustré sur la figure (III-8A-B). Il est donc possible d'observer un courant maximum de la bosse pour la nucléation électrochimique et l'augmentation des germes [50]. Plusieurs auteurs mentionnent l'influence du potentiel imposé sur le phénomène de la nucléation et la croissance cristalline [51]. Ainsi, quand on augmente le potentiel imposé la quantité d'électricité augmente (augmentation du taux de dépôt). Cependant, les potentiels les plus négatifs imposés ont comme conséquence un dégagement important d'hydrogène au niveau de la cathode se produisant parallèlement à la réduction des nitrates ce qui augmente la porosité du dépôt. Selon [52] la production de l'hydrogène gazeux a un effet nuisible sur l'électrosynthèse de TiO_2 qui provoque le détachement mécanique des parties du dépôt et peut ainsi créer des sites bloquants sur l'électrode. Ceci a pour conséquence la limitation de transfert de masse d'espèces nitrates et également de $Ti(IV)$ aux endroits bloqués de l'électrode, cette production intense d'hydrogène conduit à l'augmentation des densités de courant locales

pour la réduction des nitrates aux sites actifs libres. Alternativement, les conditions alcalines (KNO_3) locales élevées au voisinage des endroits libres du substrat peuvent conduire à des taux élevés du dépôt $\text{TiO}(\text{OH})_2$, non seulement sur la surface d'électrode mais dans la solution adjacente aussi [55] (précipités en solution). En ce qui concerne nos dépôts après les différents essais effectués à plusieurs potentiels nous avons constaté que les meilleurs dépôts du point de vue qualitatifs (bonne adhérence, uniformité de dispersion) s'obtiennent aux potentiels imposés (-1.2v pour Pt et -1.3v/ECS pour l'acier).

III.1.2.3. Caractérisation physique des couches de TiO_2 :

Une fois que nous avons optimisé les conditions d'élaboration électrochimique de nos dépôts sur platine et acier et maîtrisé les paramètres de l'électrodéposition, nous procédons à leur caractérisation physique par MEB, RDX et SIMS. L'examen des surfaces à l'aide de ces différentes techniques complémentaires nous révèle d'importantes informations concernant la nature, la structure, la composition et notamment la morphologie de nos couches.

III.1.2.3.1. Caractérisation micrographique par MEB :

L'analyse par MEB (microscope à balayage électronique) des couches minces de TiO_2 déposées potentiostatiquement sur le platine et l'acier fig (III-9), permet de visualiser l'aspect morphologique de ces films à savoir: répartition, croissance et taille approximative du grain.

Les micrographies obtenues avec un agrandissement de 5000 (fig (III-9 a)) montrent que le film obtenu a une morphologie d'une " boue crique " très probablement due en raison du rétrécissement lors du séchage.

Ce film est composé de grands agrégats principaux de 5 à 10 μm avec une forme polygonale d'une manière similaire pour chaque substrat. Cependant la répartition des agglomérats sur les deux substrats n'est pas la même. Cette morphologie ressemble beaucoup à celle des produits élaborés sur l'acier par Georgieva et Zhitomirsky et autres [53,54,55] et elle est différente à celles obtenues par d'autres auteurs sur les électrodes de verre conducteur qui ont montré un film plus structuré et micro-particulaire [56]. Ces grands agrégats sont décorés par de petits agrégats montrant par là que l'étape initiale de la germination sur le substrat métallique continue d'une manière différente sur le gel $\text{TiO}(\text{OH})_2$ qui commence à se former. Cette différence de germination peut être attribuée à la différence dans la résistivité entre le substrat et le premier film et par conséquent la réduction de NO_3^- avec production des OH^- se fait aux endroits où les pertes ohmiques sont

minimales conduisant ainsi à un accroissement de la densité du courant local. Ce qui favorise l'augmentation du dépôt $\text{TiO}(\text{OH})_2$ à ces endroits. Notons que les joints des grains sur le platine sont plus grands que les autres formés sur l'acier ce qui met en évidence l'influence directe de la nature du substrat sur le processus de germination des grains. Cette différence dans la taille des grains peut trouver son explication dans le fait qu'en présence du platine on favorise la réaction catalytique de décomposition de l'excès du H_2O_2 sur ce dernier. Lors du traitement thermique les résidus découlant de la réaction de réduction de celui-ci conduit par évaporation à ces différences dans la taille des grains et surtout des joints de grains du platine. Notons que les réactions catalytique de décomposition de l'eau oxygéné ont été antérieurement mises en évidence par les auteurs Gyoichi Nogami et Yoshihiro Ogawa [57].

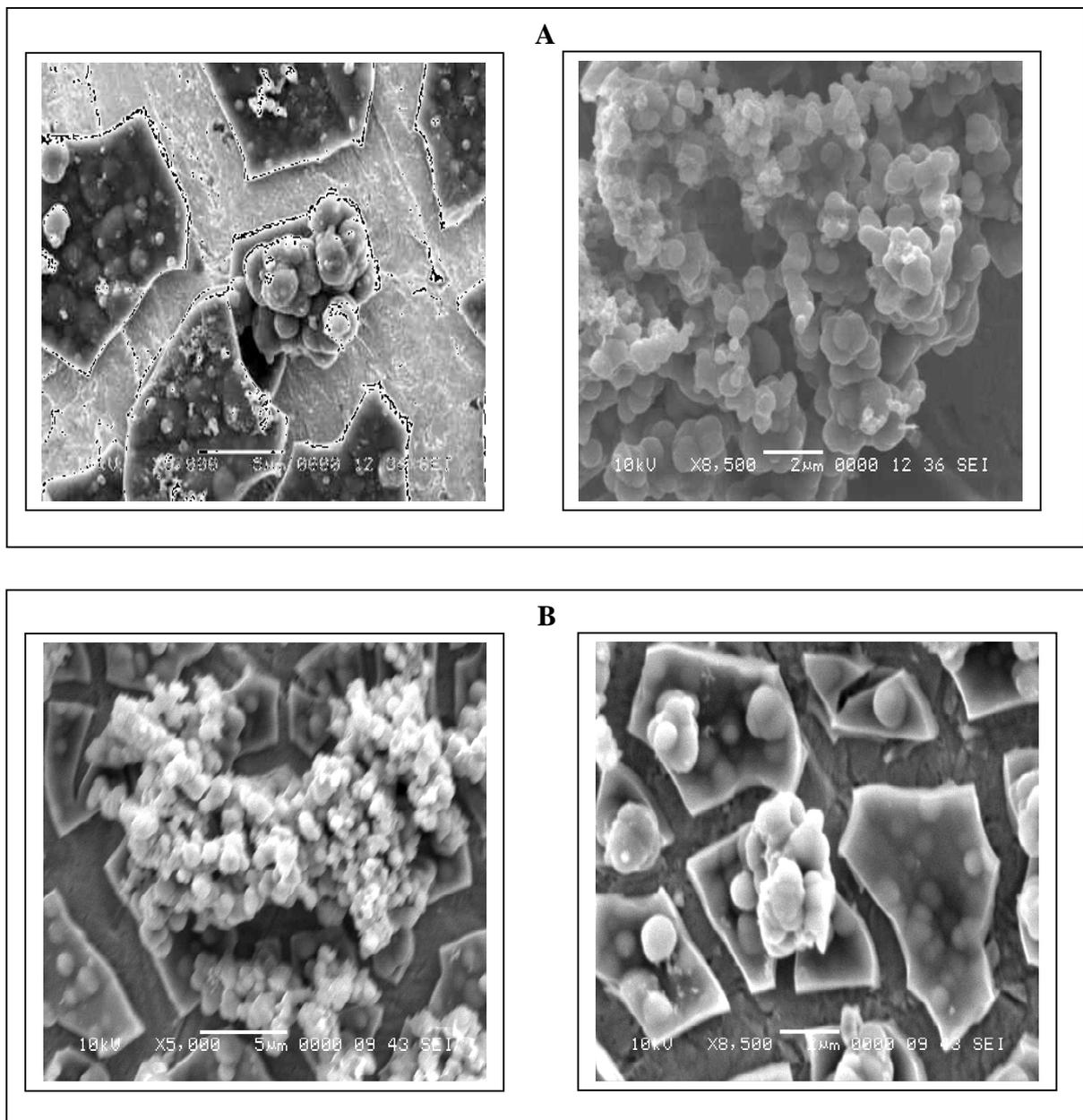


Figure (III-9) : Image MEB d'un film de TiO_2 obtenu par chronoampérométrie sur :

(A) Pt et (B) Acier à différents agrandissements.

La seconde micrographie avec l'agrandissement de 8500 indique que le film a une structure poreuse ouverte avec une taille de grain de gamme submicronique, essentiellement formé de particules rapprochées à la forme sphérique, non-orientées, aléatoirement reliées et de particules mal remplies, cette structure est tout à fait différente de celle rapportée par Natarajan et Nogami sur verre conducteur [26] qui était plutôt compacte. La différence dans la composition des bains électrolytiques des dépôts et du substrat pourrait être responsable de cette différence structurale entre leur structure et la notre. Notons également que la morphologie du bioxyde de titane sur le platine est plus poreuse que celle de TiO_2 sur l'acier.

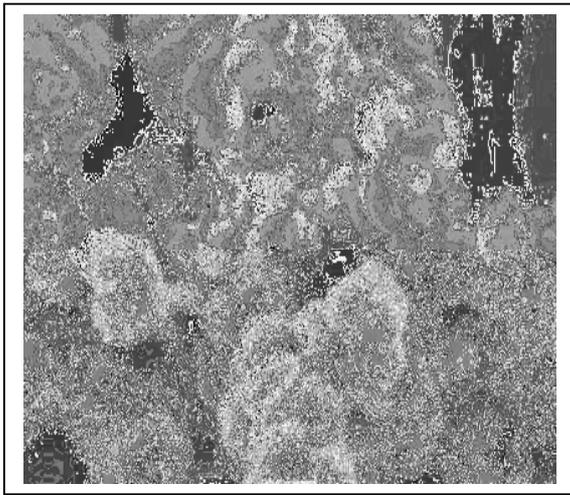


Figure (III-10) : Image MEB d'un film de TiO_2 obtenu par chronoampérométrie sur l'acier agrandissement de 13000.

L'observation soigneuse de la micrographie avec le plus fort agrandissement 13000 montre que les grains s'agglomèrent dont la taille est de quelques dizaines de nanomètres se présentant sous forme de très petites cristallites sphériques et poreuses.

III.1.2.3.2. Caractérisation structural par DRX :

La Figure (III-11) présente les spectres de diffraction des couches minces du bioxyde de titane sur deux substrats métalliques (platine et acier) cristallisés à 400°C pendant une heure. Elle met en évidence l'obtention de la forme cristalline de TiO_2 .

Comme le montre les spectres la raie observée à $2\theta \sim 25^\circ$ pour les deux échantillons peut être attribuée à la réflexion du plan (101) de la phase cristalline anatase de TiO_2 [58] alors que les autres raies correspondent aux substrats (platine et acier) respectivement. La faible intensité du pic peut découler de la faible proportion de TiO_2 cristallisé (quantité du dépôt) sur la surface.

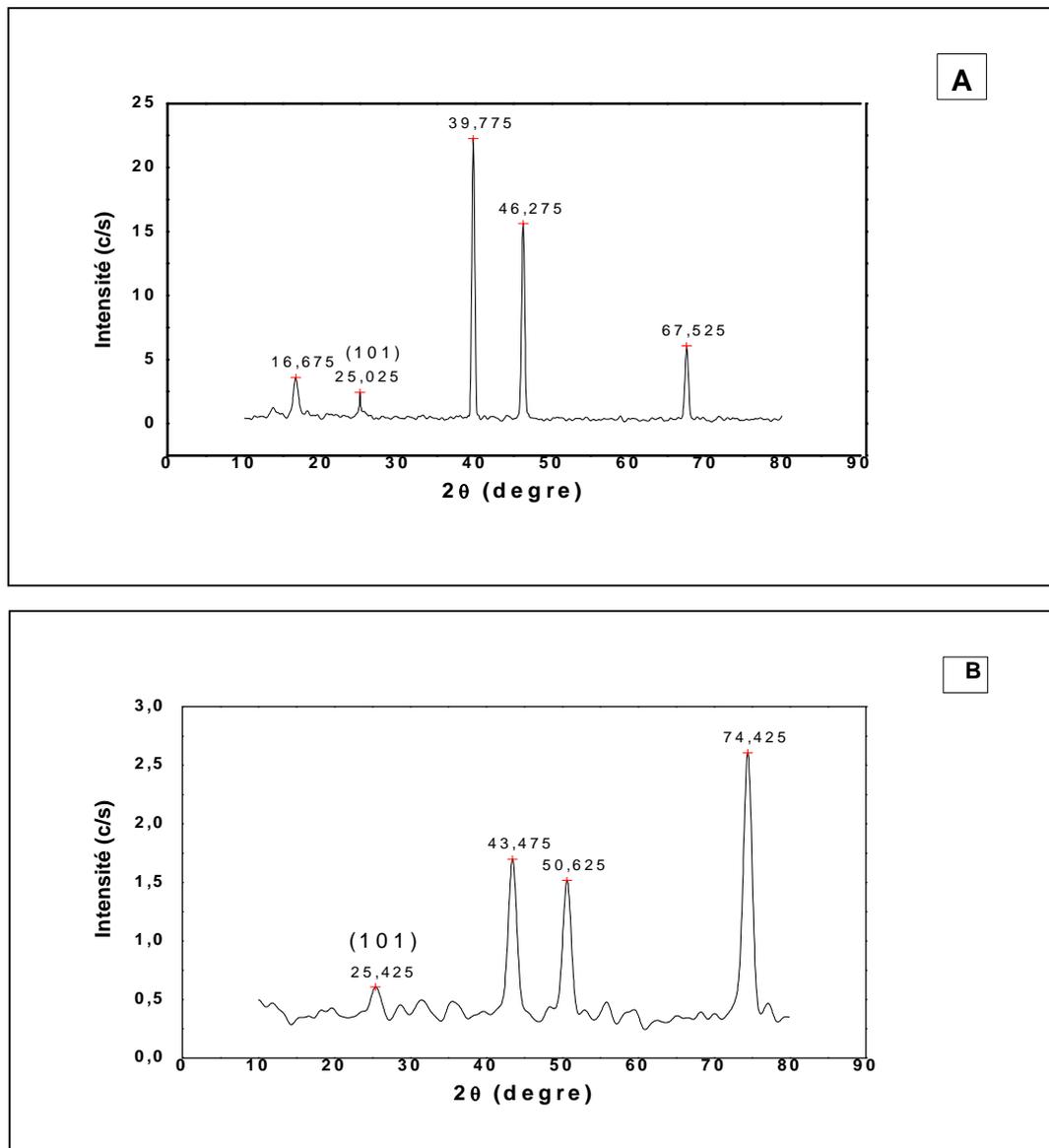


Figure (III-11): Analyse DRX d'un film de TiO₂ obtenu par électrodeposition (A) sur Pt (B) sur L'acier

III.1.2.3.2. Caractérisation chimique par SIMS :

L'analyse par spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) vient compléter l'étude de la caractérisation physique et confirmer la présence de l'oxyde et d'autres éléments. Comme on peut le voir en figure(III-12a et b) le spectre présente une distribution homogène des éléments TiO₂, TiOH et O sur tout le film et une distribution de l'élément H⁺ variable sur tout le profil de la surface aussi bien de l'acier que celle du platine. Confirmant ainsi l'établissement du même processus réactionnel électrolytique avec les deux substrats.

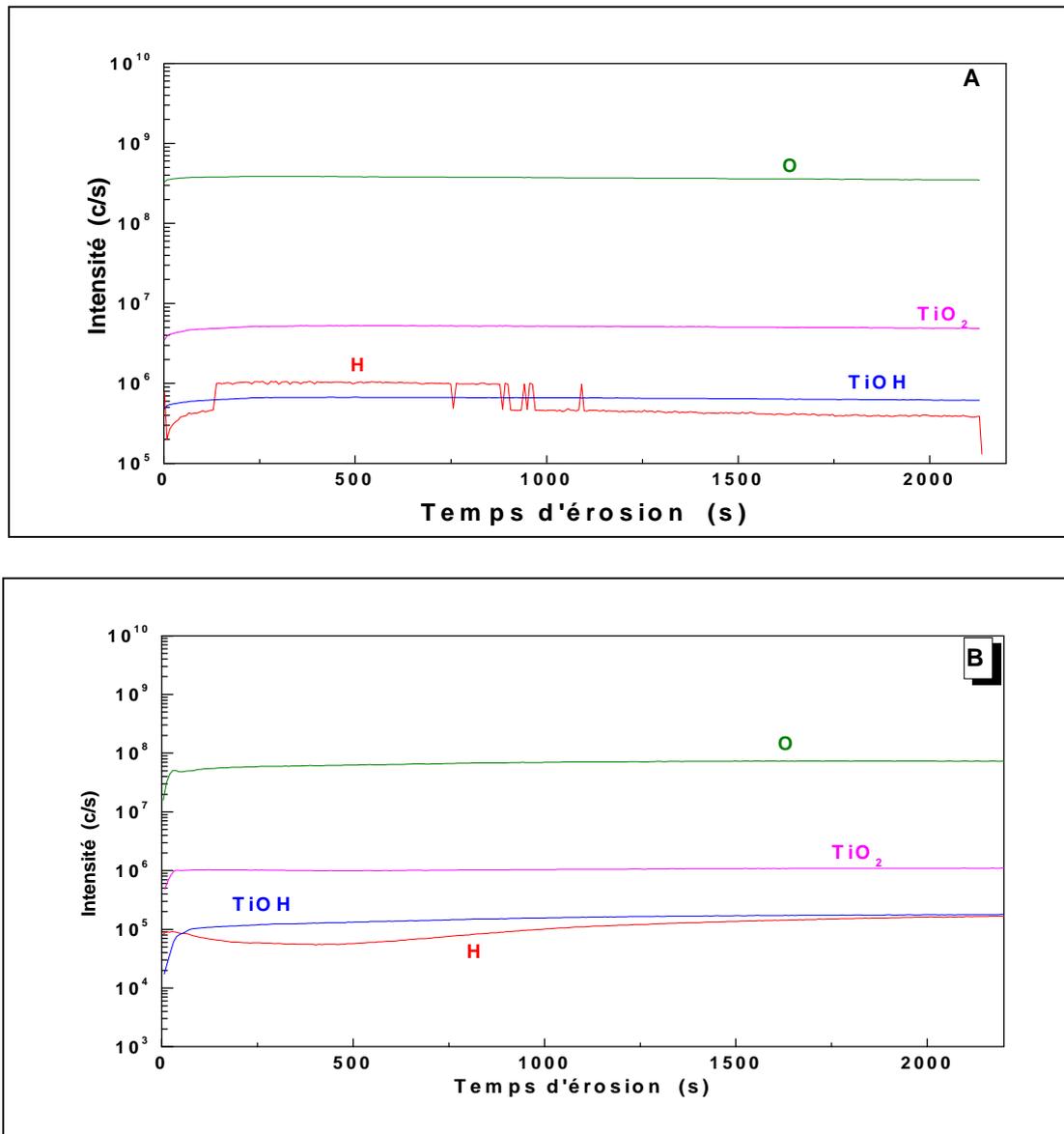


Figure (III-12): Spectre de l'analyse SIMS d'un film de TiO_2 obtenu par électrodeposition (A) sur Pt, (B) sur L'acier

III.1.2.4. Caractérisation électrochimique des différents films de titane électrodéposés :

Après l'établissement de la caractérisation physique qui nous a confirmé l'obtention de l'anatase cristallisé et permis de distinguer la morphologie de ces couches. Il s'impose à nous de procéder à la caractérisation électrochimique par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance.

III.1.2.4.1. Résultats de l'étude voltampérométrique :

Après l'élaboration des dépôts nous avons jugé nécessaire de procéder à une étude comparative du comportement électrochimique d'une part des films de TiO_2 obtenus par

passivation de la plaque de titane et d'autre part de ceux obtenus par électrodéposition sur une électrode de platine et d'acier inoxydable avant et après le recuit. Le milieu d'exploration est le K_2SO_4 aqueux 0.1M. L'électrode de référence est une électrode en (Ag/AgCl). La plage de tension explorée se situe entre (-100 et +700 mV/ (Ag/AgCl)).

III.1.2.4.1.1. Comportement électrochimique de TiO_2 sur Ti :

La figure (III-13) représente les voltampérogramme cycliques correspondant au film de TiO_2 obtenu par passivation de la plaque de Ti, enregistrés dans une gamme de potentiel allant de -1 à 1,5V/ECS, à une vitesse de balayage de 25 mV/s. Ils sont caractérisés par un faible courant anodique de l'ordre du nanomètre lors du balayage aller et au delà de -0.5V donnent lieu à un large palier anodique caractérisant un large domaine de passivation de Ti. Les enregistrements successifs des voltampérogrammes (cyclage répétitif) restent inchangés montrant la stabilité de la couche d'oxyde formée.

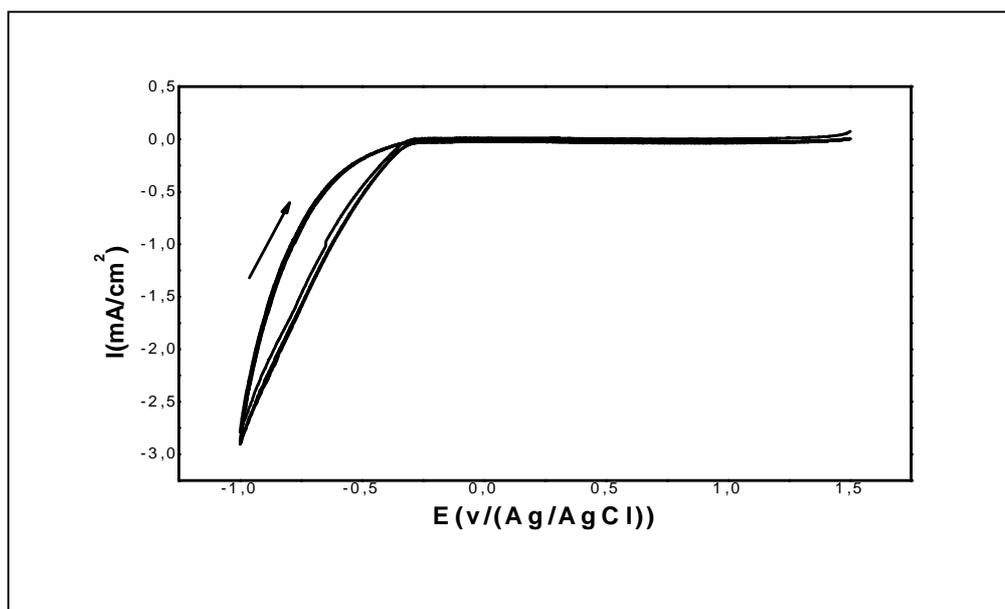


Figure (III-13) : Voltampérogrammes cycliques relatifs au film TiO_2 sur Ti dans une solution de K_2SO_4 0.1M.

III.1.2.4.1.2. Comportement électrochimique de TiO_2 sur platine et acier avant le recuit:

Les voltampérogrammes cycliques en figure (III-13) enregistrés entre -1000 et 700 mV/(Ag/AgCl) avec une vitesse de balayage de 25 mV/s, sont relatifs au films de TiO_2 obtenu par chronoampérométrie sans recuit sur l'électrode de platine et d'acier respectivement dans une solution de K_2SO_4 . Ils présentent au balayage aller (coté anodique)

à - 350 mV/ECS un pic assez marqué attribué à l'oxydation de l'espèce Ti(III) (espèce de l'hydroxyde) et au retour une bosse peu marquée pour l'acier et un pic pour le platine aux environs de -650 mV/(Ag/AgCl) correspondant à la réduction de Ti(IV) (l'espèce hydroxyde) sur la surface en contact avec l'électrolyte conformément à la réaction suivante:

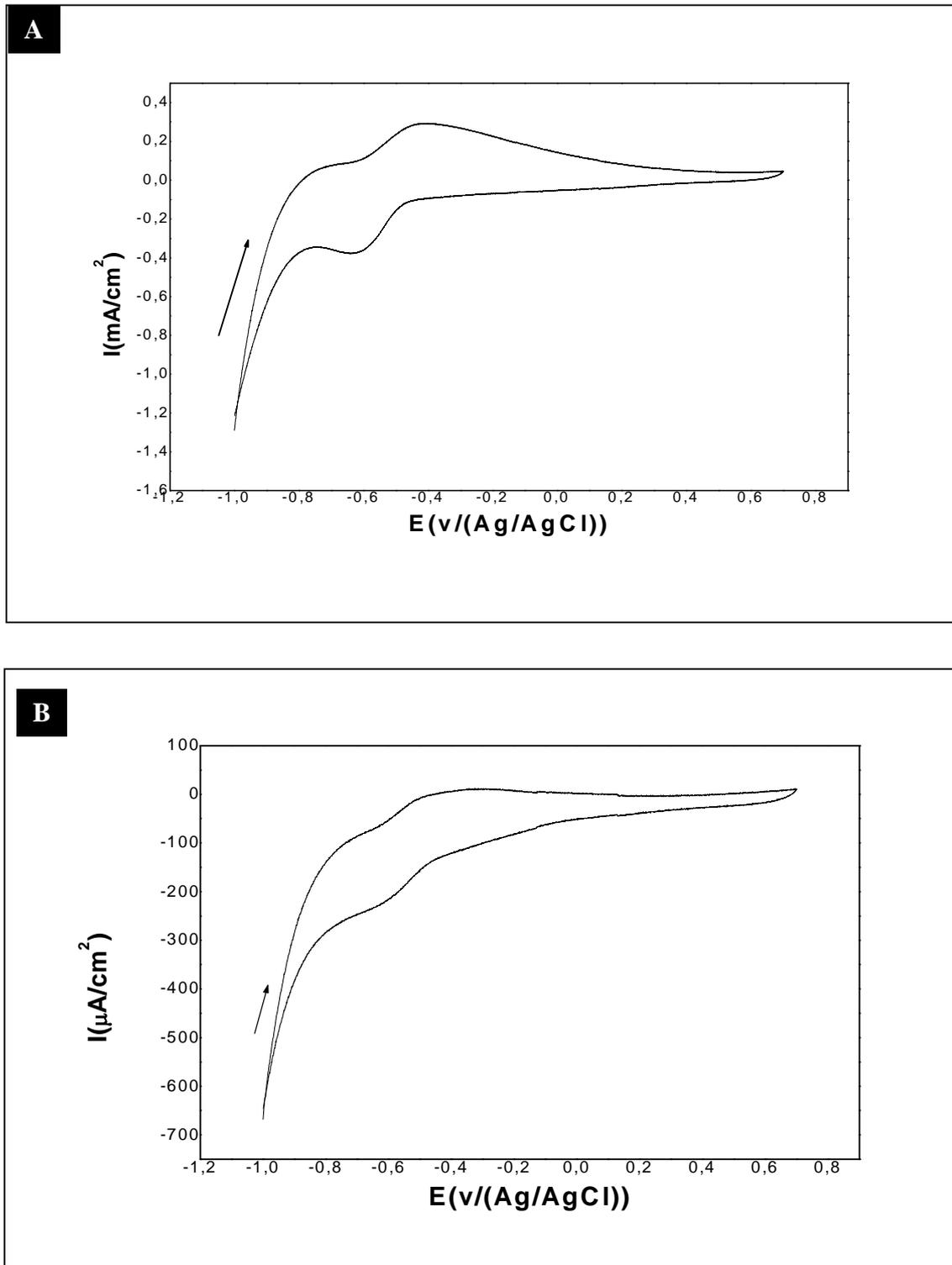
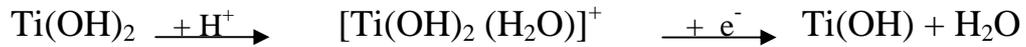


Figure (III-14): Voltampérommes cycliques relatifs au gel film du TiO₂ sur le Pt (A) et sur l'acier (B) dans une solution K₂SO₄ 0.1M.

Ces pics ont été également observés par d'autres auteurs [53,59,60] avec de légers déplacements en potentiels, cependant on constate des différences par rapport aux résultats de V. B. Baez, B.E. Hayden et col [61,62] dont l'origine est due aux différences des conditions expérimentales utilisées par ces auteurs. Ces derniers ont utilisé la pyrolyse comme technique d'obtention, une température de recuit beaucoup plus élevée que la notre ; mentionnant que le recuit a lui-même peut beaucoup changer le comportement à l'interface. Dans notre cas la technique utilisée est l'électrodéposition et nos films n'ont pas subi de recuit en plus du fait de l'usage des solutions neutres dans nos essais au lieu des solutions alcalines utilisées par ces auteurs ce qui peut également contribuer à ces différences (le pH affecte beaucoup les réponses électrochimiques de ces films).

Ainsi, comme le montre les courbes le comportement du film (gel) de TiO_2 sur une électrode de platine est semblable à celui observé sur l'acier. On peut voir que les dépôts non encore cristallisés sur les deux électrodes conduisent à une réponse électrochimique similaire, différemment du film obtenu par passivation sur le Ti.

III.1.2.4.1.3. Comportement électrochimique de TiO_2 sur l'acier après le recuit :

Nous exposons en figure (III-15) les voltampérogrammes cycliques relatifs au film de TiO_2 cristallisé après recuit, enregistrés dans un domaine de balayage des potentiels -1000 et 700 mV/(Ag/AgCl) avec une vitesse de 25 mV/s dans une solution de K_2SO_4 0.1M à l'obscurité.

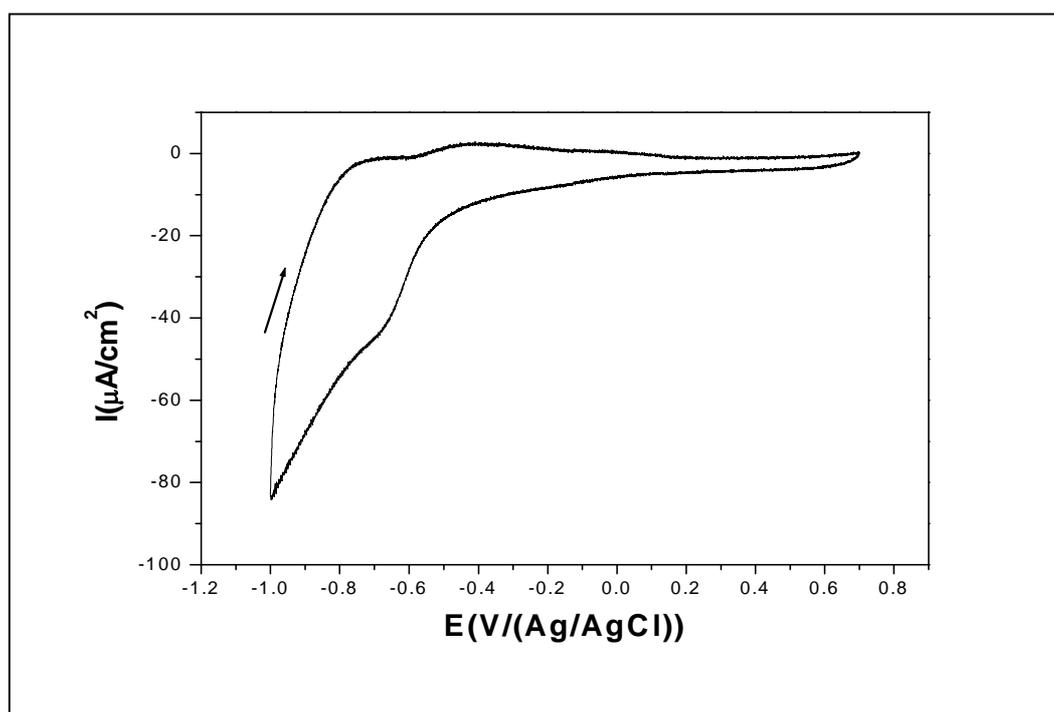


Figure (III-15) : Voltampérogramme cyclique à l'obscurité relatif au film TiO_2 obtenu par électrodéposition à potentiel 1.3V sur l'acier.

On observe aux potentiels plus négatifs que $-0.2V/(Ag/AgCl)$ une bosse anodique à $-0.55V/(Ag/AgCl)$ et un semblant de pic cathodique à $-0.78V/(Ag/AgCl)$ non défini suivie de la réaction de dégagement de H_2 . La bosse anodique étant attribuée à l'oxydation d'espèce $Ti(III)$ en surface et le pic à la réduction de l'espèce $Ti(IV)$. Ces pics ont été également observés par d'autres auteurs [53,59,60] avec de légères nuances.

Les résultats de Baez et col [61,62] quand à eux présentent des différences par rapport aux nôtres qui peuvent découler des différences dans les conditions expérimentales utilisées par ces auteurs (la technique utilisée pyrolyse, la température de recuit beaucoup plus élevée que la notre).

La possibilité de formation additionnelle d'autre oxydes de l'acier pendant le recuit dans notre cas peut aussi affecter le comportement à l'interface acier / TiO_2 . Ainsi, comme le montre ces courbes le comportement du gel oxyde hydraté sur l'électrode de l'acier est très similaire à celui du film de TiO_2 après recuit et donc après cristallisation sur l'acier. Il se distingue par un déplacement des potentiels des pics accompagné par une diminution de l'intensité des courants des deux pics du système redox, attestant que le film formé après le recuit à $400^\circ C$ est plus résistant que le gel sans recuit. Ceci peut provenir du phénomène de cristallisation, car la densité des électrons ainsi que leur mobilité devient plus importante.

III.1.2.4.1.4. Comportement électrochimique de TiO_2 sur le platine après le recuit :

La figure (III-16a-b) montre l'évolution de la densité du courant en fonction de la tension appliquée en milieu K_2SO_4 dans un domaine de potentiel compris entre $-1.2V$ et $+1.2V$. La vitesse de balayage du potentiel étant gardé à $25 mV.s^{-1}$. La courbe (A) relative à l'électrode de platine affiche un important pic anodique à $-1V/(Ag/AgCl)$ avec un autre pic cathodique lors du balayage retour à $-0.4V/(Ag /AgCl)$. Probablement le premier pic peut être dû à l'oxydation de l'hydrogène adsorbé lors de la réduction alors que le pic cathodique correspond à la réduction de l'oxygène adsorbé à la surface du platine. Notons que les phénomènes d'adsorption et de désorption de H_2 et O_2 sur platine sont connus depuis longtemps surtout en milieu H_2SO_4 .

La courbe (III-16B) correspondant à l'électrode Pt/ TiO_2 se distingue de l'autre par de plus faibles intensités du courant avec une allure assez proche à celle obtenue pour l'électrode de platine seule courbe (III-16A) (si l'on excepte les courants importants associés aux phénomènes d'adsorption et désorption de H_2 et O_2). Le film de TiO_2 formé sur cette dernière lui confère une certaine passivité. L'absence de la réaction d'oxydoréduction de l'espèce Ti^{+4}/Ti^{+3} sur le dépôt Pt/ TiO_2 caractérisé par une grande porosité tel que démontrée

dans la micrographie de la fig(III-9A) induisant l'interférence du comportement électrochimique de platine sur la réponse du dépôt. D'après ces constatations il ressort que le comportement électrochimique de TiO_2 obtenu sur platine, se distingue nettement de celui observé sur acier et Titane.

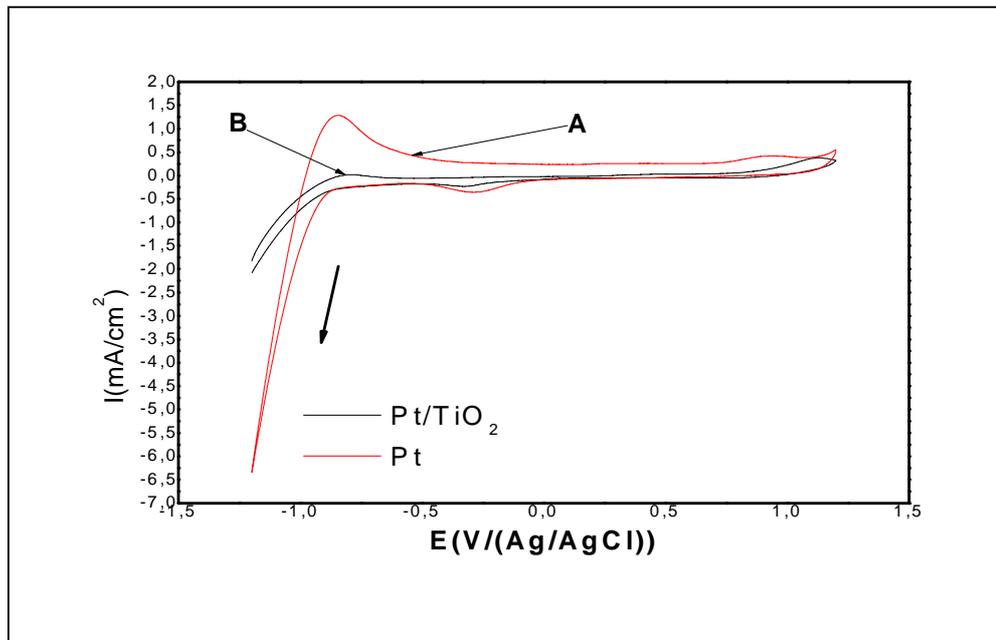


Figure (III-16) : Voltammogrammes cycliques à l'obscurité relatifs au Pt et au film TiO_2 sur Pt obtenu par l'électrodéposition à potentiel 1.3 V

III.1.2.4.1.5. Etude photo électrochimique de l'électrode $\text{TiO}_2/\text{Acier}$:

Le voltampérogramme cyclique en figure (III-17) représente la réponse de l'électrode $\text{TiO}_2/\text{Acier}$ dans une solution de K_2SO_4 (0.1 M) sous illumination d'une lampe UV de longueur d'onde 365 nm, enregistrée sur une gamme de potentiel comprise entre -1 V et 0.8 V/ECS, à une vitesse de balayage de 25 mV/s.

En figure (III-18) on y superpose la réponse voltampérométrique à l'obscurité. Comme on peut le voir l'allure des courbes correspondant au film est similaire dans les deux réponses électrochimique avec toutefois une augmentation visible dans l'intensité des densités de courant du pic et même dans la zone passive du voltampérogramme obtenu sous illumination comparativement avec celui enregistré à l'obscurité. On constate que l'augmentation importante de la densité de courant au potentiel 0.6V/(Ag/AgCl) du voltampérogramme enregistré sous illumination est de l'ordre de 12 fois plus grande par rapport au voltampérogramme enregistré à l'obscurité fig (III-16). Cette amplification des courants est essentiellement due à la production des photoporteurs minoritaires sous illumination avec la lumière UV. En effet la génération des photocourants débute lorsque le semi conducteur est

éclairé par des photons d'énergie $h\nu$ supérieur ou égale à la bande de gap L'absorption de ces photons dans la zone superficielle du semi conducteur se traduit par l'excitation des électrons de la bande de valence qui avec le supplément d'énergie passent dans la bande de conduction créant ainsi des paires électrons _ trous d'électrons selon l'équation [63] :



Il en découle près de la surface une augmentation dans les porteurs de charges n et p à la fois.

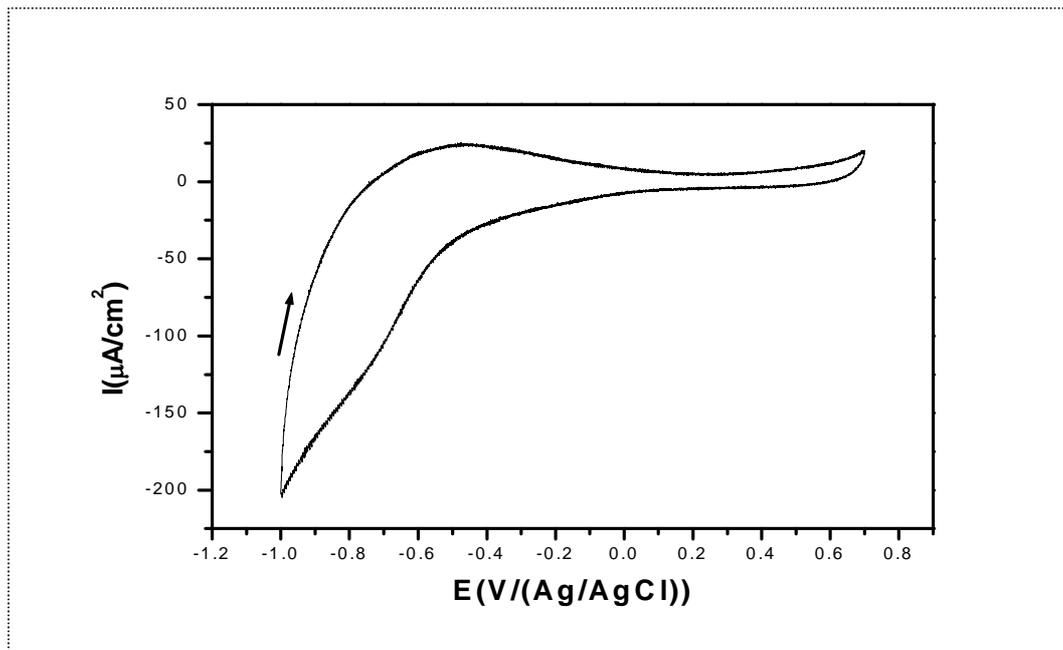


Figure (III-17): Voltampérogramme cyclique relatif au film TiO_2 sur l'acier obtenu par l'électrodéposition à potentiel 1.3V sous l'illumination UV 365 nm.

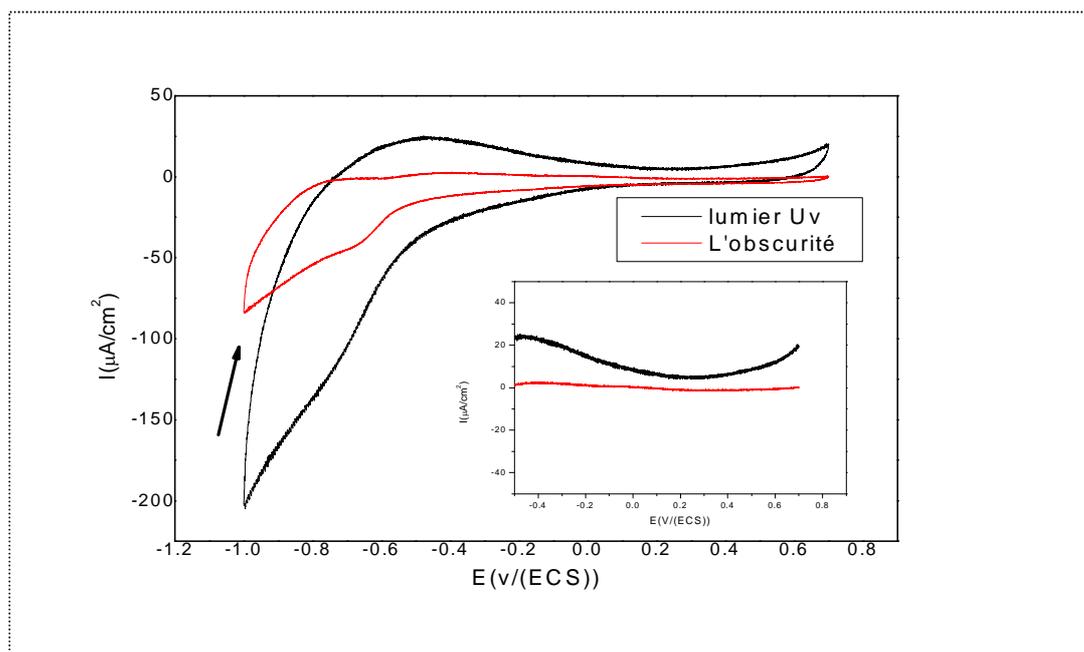


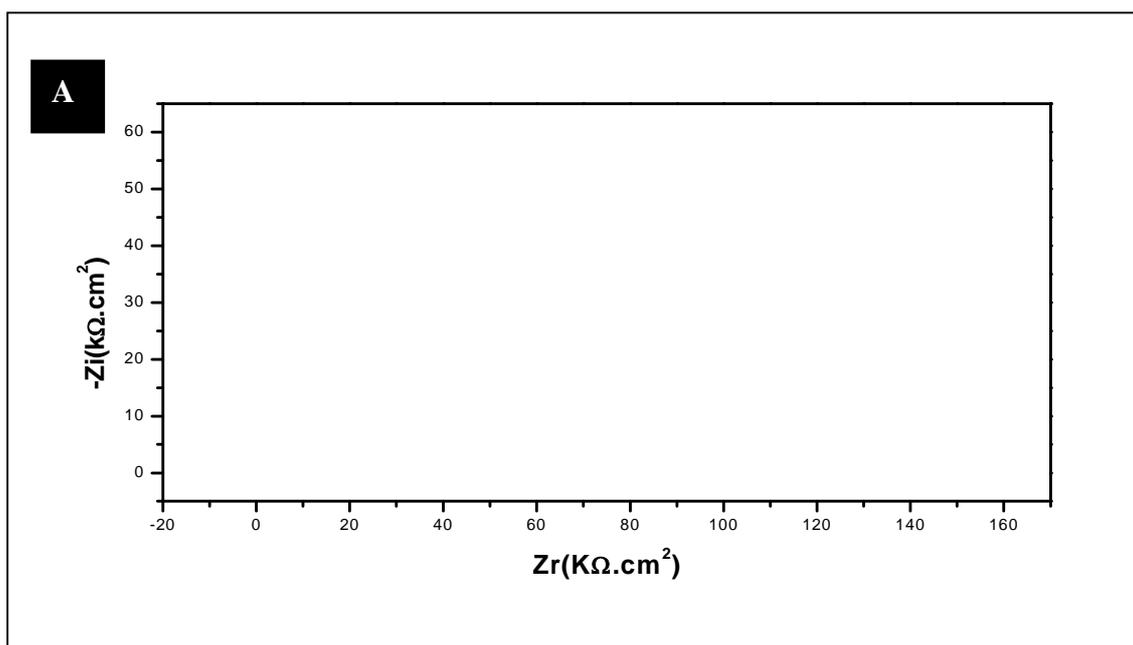
Figure (III-18) : Voltampérogrammes cycliques relatifs au film de TiO_2 sur l'acier obtenu par l'électrodéposition à potentiel 1.3V sous l'illumination UV 365nm et en absence de lumière

III.1.2.4.2. Résultats de l'étude par spectroscopie d'impédance :

Pour l'expérimentation, on a utilisé un système électrochimique à trois électrodes pour les mesures d'impédance à l'aide d'un logiciel. On a tracé les diagrammes d'impédance au potentiel d'abandon car la mesure d'impédance n'a de sens que si le point de fonctionnement est stationnaire. Après plusieurs essais, nous avons choisis un domaine de fréquence compris entre 102 KHz et 10mHz. Le balayage en fréquence se fait de manière décroissante. Au moyen d'un logiciel Volta Master 4 on a pu déterminer toutes les valeurs des paramètres électrochimiques.

III.1.2.4.2.1. Electrode Ti /TiO₂ :

La figure (III-19A) représente le diagramme d'impédance relatif à une électrode TiO₂/Ti dans le plan complexe (diagramme Nyquist) $-Im(Z)$ en fonction $Re(Z)$. Le diagramme de Nyquist montre un demi cercle caractéristique d'un transfert de charge électronique. Rojas et col [64] qui ont exploré le comportement de l'électrode Ti/ TiO₂ ont observé un comportement similaire. Les valeurs de la résistance de l'électrolyte R_e aux valeurs des hautes fréquences sont estimées par l'extrapolation de l'arc de cercle jusqu'à l'axe des réels. Alors que l'on estime les valeurs de R_{tc} (résistance de transfert de charge) aux faibles fréquences par détermination du rayon de demi cercle et les valeurs de C_d (capacité de la double couche (à partir des valeurs f_c et de R_{tc}). Toutes ces grandeurs sont représentées dans le tableau (2)



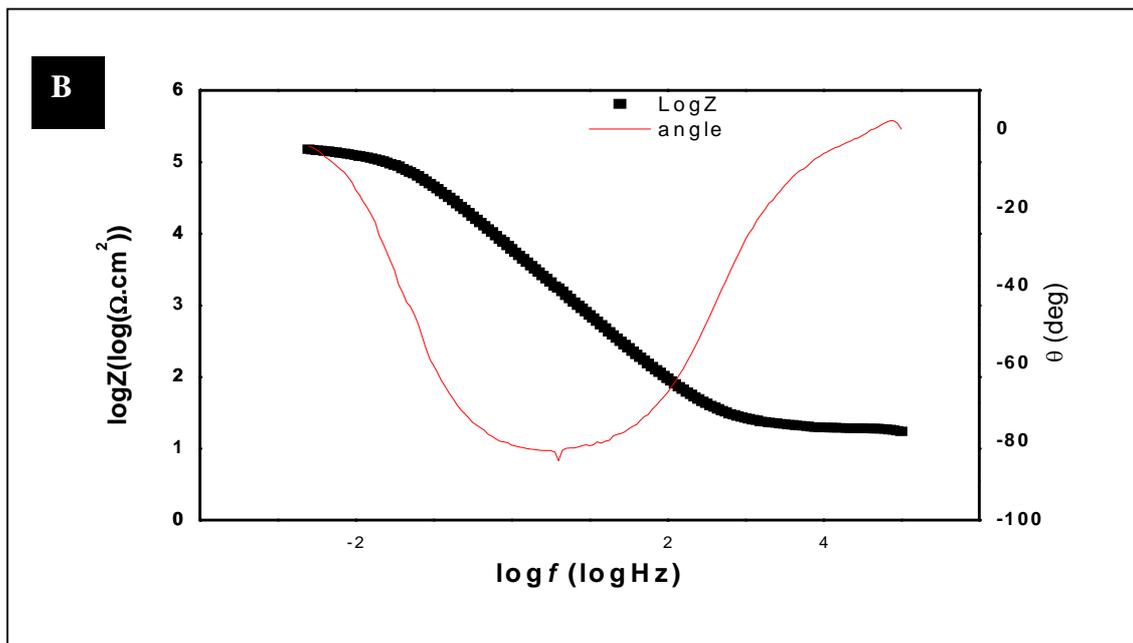


Figure (III-19) : (a) Diagrammes d'impédances relatifs à un film de gel TiO_2 / Ti obtenu par passivation.
(b) Diagrammes de Bode correspondant au même film.

Le graphe de Bode figure(III-19B) donnant la représentation en fonction de $\log Z$ et l'angle θ confirme les résultats obtenus par Nyquist (obtention d'une boucle unique).

III.1.2.4.2.2. Résultats de l'électrode Pt / TiO_2 sans recuit et après recuit :

La figure (III-20A) est relative aux diagrammes d'impédances correspondants au film du gel hydraté sur platine dans le plan complexe avant recuit et à ce même film après recuit à 400°C . On remarque, que les deux diagrammes se composent d'un arc de cercle aux hautes fréquences jusqu'aux basses fréquences caractéristique d'un processus de transfert de charge dont le circuit électrique équivalent est composé d'une résistance (R_{tc})-en parallèle avec une capacité (C_d). La fréquence à laquelle correspond le sommet de l'arc du cercle a pour valeur $f_c = 1/2\pi R_{tc} C_d$. Les deux diagrammes ont des allures identiques mais se distinguent par les valeurs des paramètres électriques estimées (résistance de l'électrolyte (R_e), résistance de transfert de charge (R_{tc}) et capacité de la double couche) qui sont également regroupées dans le tableau 1.

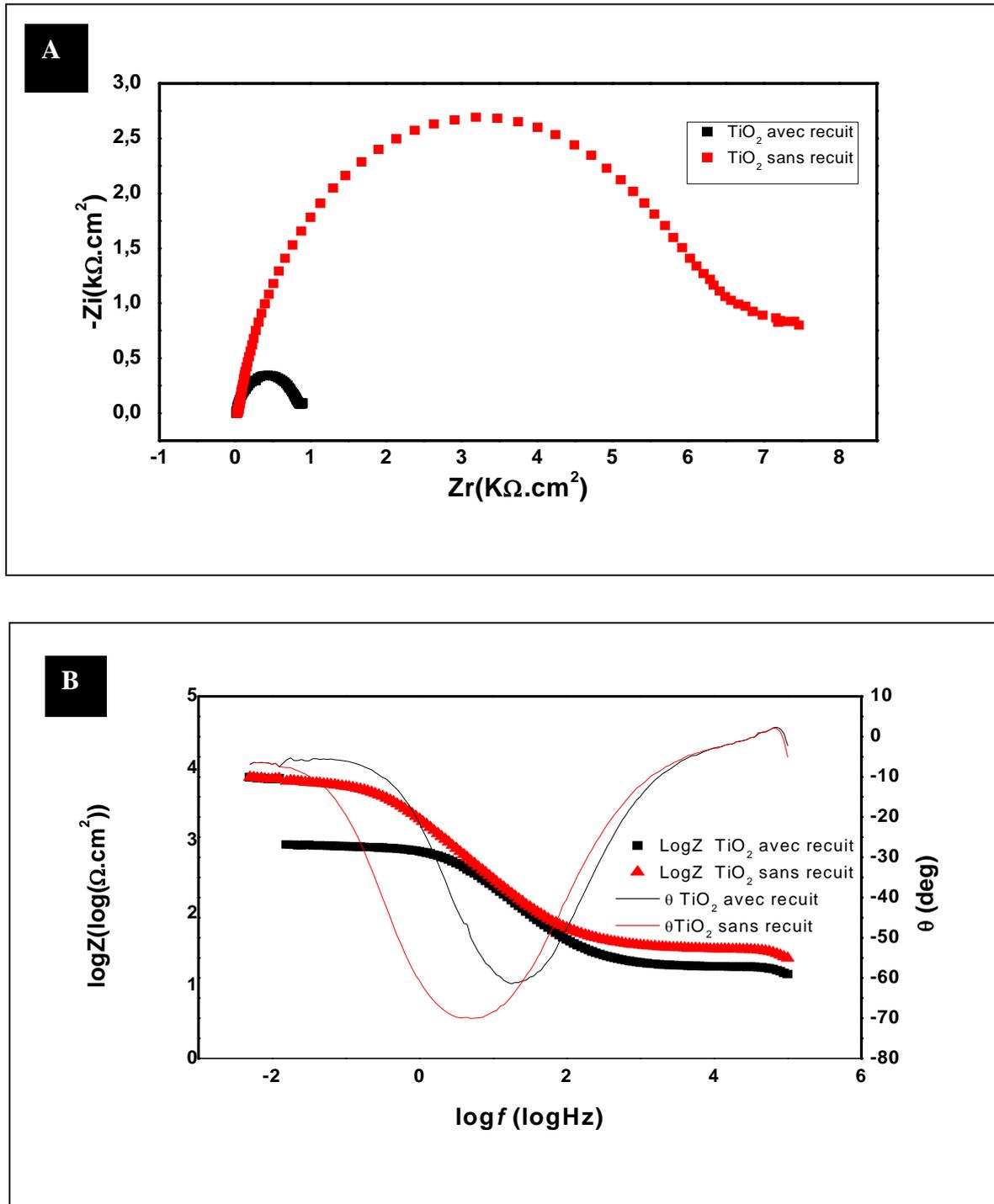


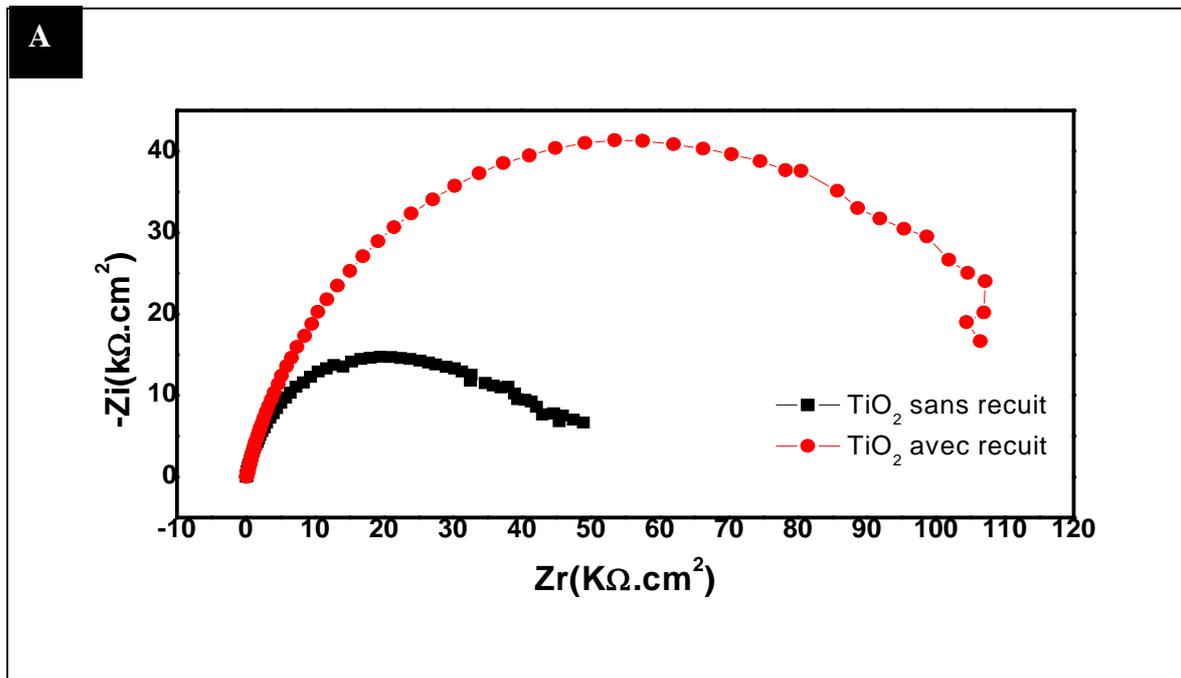
Figure (III-20) :(a) Diagrammes d'impédances relatifs à un film de TiO_2 obtenu par une solution $0.02 \text{TiOSO}_4 + 0.03\text{H}_2\text{O}_2 + 0.1\text{KNO}_3$ sur Pt avant et après le recuit .
(b) Diagrammes de Bode correspondant au même film.

Le spectre d'impédance obtenu au potentiel à l'abondant est également présenté dans la figure (III-20B) sous forme diagramme de Bode. Le spectre dans la région de haute fréquence, $\log |Z|$ tend à devenir constant avec l'augmentation de la fréquence. C'est une réponse typique du comportement résistif elle correspond à la résistance de la solution. Dans

la région moyenne de fréquence, un rapport linéaire entre le $\log |Z|$ et $\log f$ est observé avec une pente proche de 1 aussi bien pour le gel sans recuit que pour le film cristallisé. Dans la gamme des basses fréquences, le comportement résistif de l'électrode se fait remarquer à ce niveau. Ces diagrammes donnent lieu au circuit électrique équivalent composé de R_{tc} - C_d en parallèle et les deux en série avec la résistance (R_c) (figure (III-22)).

III.1.2.4.2.3. Electrode Acier /TiO₂ sans recuit et après recuit :

Le même protocole d'investigation par spectroscopie d'impédance a été mené pour les oxydes électrosynthétisés sur acier avant et après recuit. On peut voir sur la figure (III-21A) les deux diagrammes d'impédances correspondant au films de TiO₂ gel et cristal sur acier respectivement. Là également on constate que les deux diagrammes s'ils présentent de légères différences dans la forme générale obtenue ils ont néanmoins la même allure composée d'un arc de cercle depuis les hautes fréquences jusqu'aux basses fréquences qui est caractéristique d'un processus de transfert de charge. Par ailleurs c'est le même comportement obtenu avec les couches de TiO₂ sur Pt ou seuls les valeurs des grandeurs électrochimiques (R_c , R_{tc} et C_d) reportées sur le tableau 2 se distinguent nettement. Un comportement similaire à celui ci a été déjà décrit par plusieurs auteurs [65,66,67].



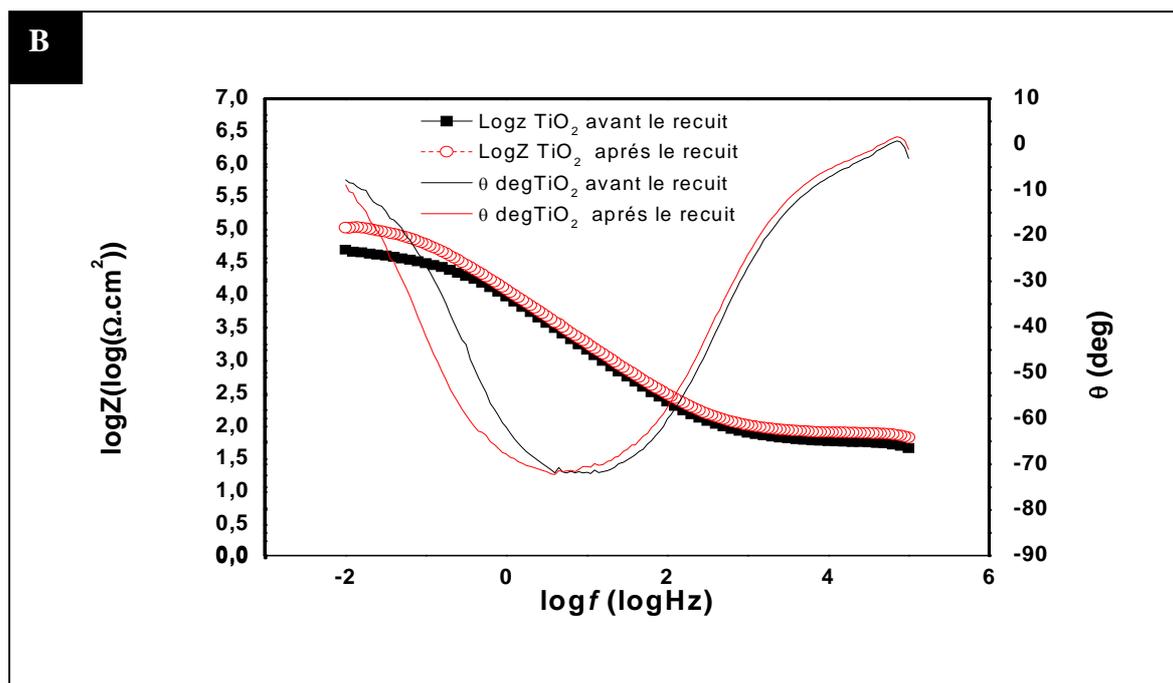


Figure (III-21) : (a) Diagrammes d'impédances relatives au film de gel $Ti(OH)_2$ obtenu par une solution $0.02 TiOSO_4 + 0.03H_2O_2 + 0.1KNO_3$ sur l'acier.
(b) Diagrammes de Bode correspond au même film.

L'évolution de $\log Z$ en fonction de $\log f$ (diagramme de Bode) donnée en figure (III-21:b) enregistrée dans un domaine de fréquence allant de 100 KHz jusqu'à 10mHz confirme l'établissement des mêmes processus indiqués par le diagramme de Niquist.

Les valeurs des paramètres électrochimiques (R_c , R_{tc} et C_d) obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique pour toutes les électrodes synthétisées sont réunis dans le tableau (1)

Type d'électrode	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($K\Omega.cm^2$)	C_d ($\mu F/cm^2$)
Ti / TiO_2	18.99	106.380	33.43
Pt / TiO_2 (sans recuit)	20.12	6.84	91.56
Acier / TiO_2 (sans recuit)	56.23	45.53	21.94
Pt / TiO_2 (recuit à 400°C)	18.02	0.862	73.15
Acier / TiO_2 (recuit à 400°C)	77.62	117.138	18.42

Tableau 1: Valeurs des paramètres électrochimiques des films de TiO_2 obtenus avant et après le recuit

Une comparaison des multiples paramètres impédancemétriques reportés dans le tableau (1) nous conduit aux constatations suivantes :

*Les valeurs affichées diffèrent selon la nature du substrat sur lequel les dépôts sont électrochimiquement synthétisés et ceci aussi bien pour les électrodes Pt /TiO₂ et Acier/ TiO₂ (sans recuit) que pour les électrodes Pt /TiO₂ et Acier/ TiO₂ (après recuit à 400°C). Ce résultat peut s'expliquer par l'introduction de l'effet de la taille des grains et des joints des grains comme l'ont montré les images micrographiques figure (III-10A-B). Puisque la conduction dans le cas d'un oxyde métallique est essentiellement assurée par les joints de grains [68,69,70]. La taille des joints de grains dans l'électrode Pt/TiO₂ est plus grande que celle de l'électrode Acier/TiO₂. En plus la structure craquelée et plus poreuse du film sur platine nous mène à penser que la conduction entre deux grains peut être assurée par la couche de platine plutôt qu'uniquement par celle du dioxyde de titane. C'est à dire que la présence d'un contact interfacial entre la couche de platine servant de support à la couche de l'oxyde et l'électrolyte améliore la conductivité de la couche électroactive (TiO₂).

* Nous pouvons aussi noter que l'augmentation de la taille de la boucle capacitive dans le cas de l'électrode TiO₂/Acier (recuit à 400°C) par rapport à l'électrode TiO₂/Acier (sans recuit) est bien marquée, que nous avons attribué au processus de transfert de charge (le film gel plus conducteur que le film cristallisé à 400°C pour les raisons que nous avons cités auparavant).

*Nous pouvons constater également remarquer le rapprochement les valeurs de R_{tc} de TiO₂/Acier (recuit à 400°C) et Ti/TiO₂ même si les mécanismes de formation des deux couches ne sont pas les mêmes ces couches présentent des similitudes de comportement.

Ci dessous nous donnons pour ces diagrammes d'impédance le circuit électrique modélisant le système électrochimique, qui est le même que celui décrit par Xiaoli Cui et col [67].

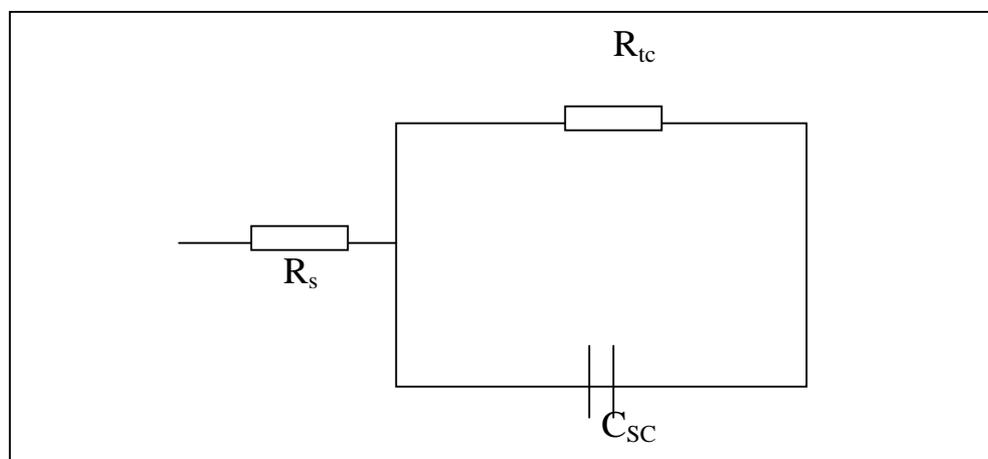


Figure (III-22) : Circuit équivalent pour l'interface TiO₂/électrolyte

III.2. Electrodeposition du bioxyde de titane sur L'ITO :

Vu l'importance d'usage du verre conducteur ITO dans l'usage des piles photovoltaïques nous avons complété l'étude de l'électrodeposition du bioxyde de titane sur ce substrat pour voir son influence sur les propriétés des couches obtenues et les différences essentielles avec celles élaborées sur les matériaux métalliques.

La procédure de dépôt du bioxyde de titane sur l'ITO est la même que celle utilisée avec les autres substrats avec toutefois des valeurs différentes des potentiel imposés au cours de l'électrodeposition.

III.2.1. Elaboration des dépôts par voie voltampérométrique:

La figure (III- 24) illustre les voltampérogrammes cycliques relatifs aux couches de TiO_2 obtenues sur ITO à partir du même électrolyte précédemment décrit.

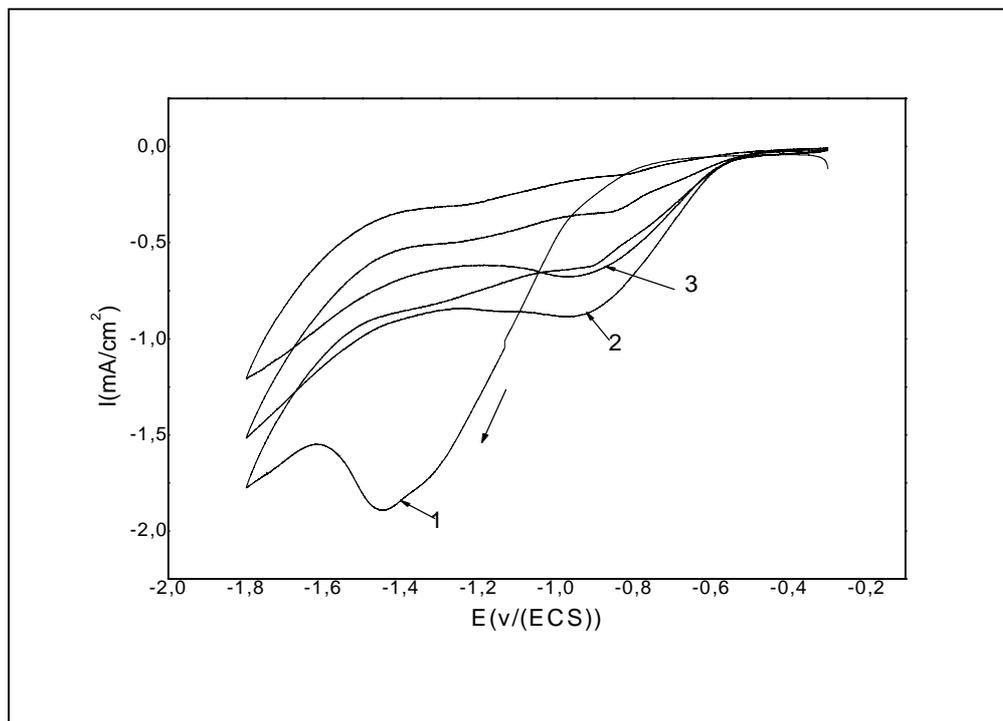


Figure (III-23): Voltampérogrammes cycliques de l'électrodeposition de TiO_2 à partir d'une solution $0.02 \text{TiOSO}_4 + 0.03\text{H}_2\text{O}_2 + 0.1\text{KNO}_3$ sur ITO.

Ces voltampérogrammes ont été tracés sur un large domaine de tension allant de -0.2 V à $-1,8$ V / ECS. Comme on peut le constater nous remarquons du côté cathodique lors du premier cycle un important pic à $-1,4$ V pouvant s'expliquer par la réduction des ions nitrates (NO_3^-) précédée par la formation d'une couche de l'oxohydroxyde $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Au balayage

retour aucun courant anodique n'est observé indiquant l'irréversibilité de ce pic. Le comportement affiché lors du second cycle est un peu différent avec un déplacement bien marqué du potentiel du pic cathodique d'une valeur de 0.3V avec une diminution de l'intensité de la densité du courant. Ces résultats concordent bien avec ceux de la littérature [45]. Le décalage de potentiel peut être dû à l'augmentation du pH au niveau de la surface de l'électrode. Cette croissance du pH résultant de la génération des ions hydroxyde (OH^-) peut provenir soit de la réduction des ions NO_3^- ou celle de l'eau (H_2O). Selon Natarajan et Kang-Jin [26,45], c'est la première réaction de réduction qui est responsable de la production des ions hydroxydes. Alors que la décroissance de l'intensité de la densité du courant peut s'expliquer par le fait que le dépôt s'effectuant lors du second et troisième cycle se fait sur une surface différente (premiers germes du dépôt) et donc sur une couche moins conductrice que la surface initiale (substrat).

III.2.2. Elaboration des dépôts par chronoampérométrie :

Une série de chronoampérogrammes enregistrés à différents potentiels imposés (-0.9V, -1V, -1.1V et -1.2V/(Ag/AgCl)) figure (III-24) correspond à l'obtention des couches minces de TiO_2 en mode galvanostatique.

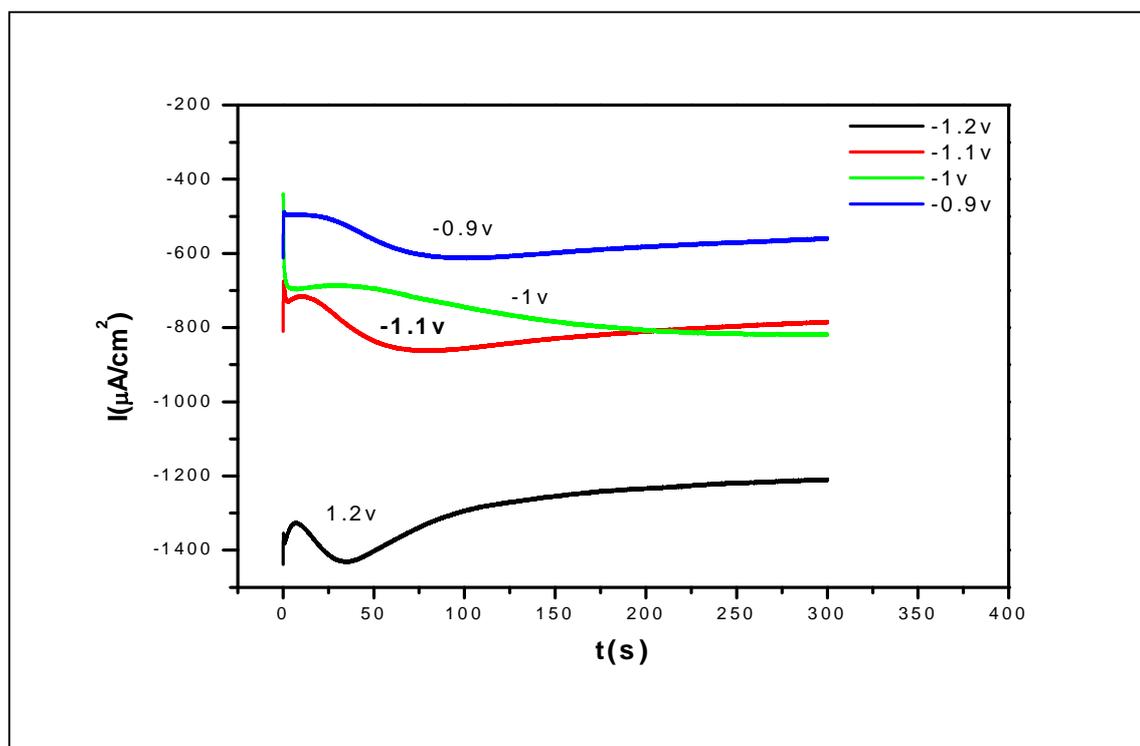


Figure (III-24) : Chronoampérogrammes de l'électrodéposition de TiO_2 à différents potentiels sur ITO

Tous les chronoampérogrammes montrent une première augmentation du courant dû à la charge de la double couche et également au temps nécessaire pour former les premiers germes suivie d'une décroissance de la courbe courant-temps correspondant à la croissance des germes (la nucléation), donc à l'augmentation de la surface active de l'électrode. Après quoi on observe une augmentation stationnaire du courant traduisant le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitante pour la réaction de croissance du film déposé, même réponse obtenu avec les substrats métalliques.

III.2.3. Caractérisation des couches de TiO_2 :

III.2.3.1. Analyse microscopique des dépôts obtenus sur ITO par MEB:

Comme il a été effectué avec les couches formées sur les autres substrats, nous avons également soumis les dépôts obtenus sur l'ITO sous microscope électronique à balayage pour visualiser l'aspect morphologique de ces couches et les différences qu'elles peuvent comporter par rapport aux autres.

La Figure (III-26) montre les micrographies correspondantes du TiO_2 déposé potentiostatiquement à E imposé avec différents grossissements.

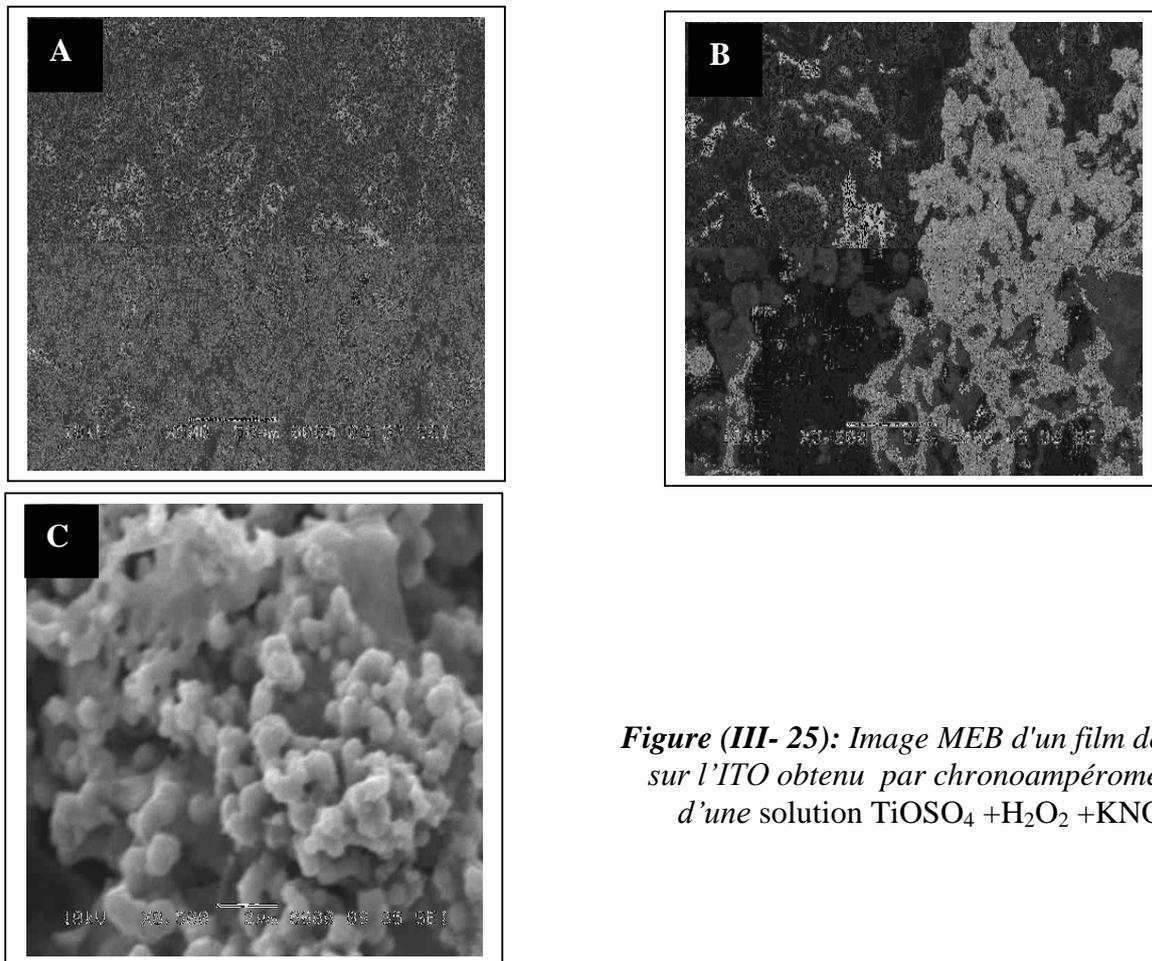


Figure (III- 25): Image MEB d'un film de TiO_2 sur l'ITO obtenu par chronoampérométrie d'une solution $\text{TiOSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KNO}_3$

La première image du MEB (avec un grossissement de 500) des couches minces de TiO_2 sur ITO permet de voir une superposition de deux couches distinctes avec deux morphologies différentes. La couche enveloppante en relief a une structure poreuse composée de grands agrégats, tandis que la seconde couche située en dessous semble moins compacte, elle est composée d'agrégats de différentes formes et tailles présentant des craquelures. La méthode utilisée (la chronoampérométrie a été répétée deux fois pour chaque film avec une étape de séchage à 100°C pendant 10 min entre chaque répétition) ; la surface de l'ITO étant plus lisse et moins rugueuse que celle des métaux ceci implique automatiquement une germination différente lors de la première couche sur le verre conducteur avec des parties de surface non totalement recouvertes. Cette différence de germination peut conduire à une différence dans la résistivité entre la première couche et la deuxième et par là peut affecter la réaction de réduction des ions nitrate NO_3^- avec production des OH^- s'effectuant aux endroits où les pertes ohmiques sont minimales, conduisant ainsi à une élévation du courant local et donc à une augmentation du dépôt $\text{TiO}(\text{OH})_2$ à ces endroits similairement à ce qui a été constaté avec les substrats métalliques. La deuxième couche visible du dépôt en relief est constituée de particules plus fines que la première couche déposée directement sur l'ITO, on peut suggérer que cette différence est fonction de certains paramètres dont le plus important est la surface elle-même (après séchage et évaporation on a affaire à une surface totalement différente). On peut constater selon les résultats de [44,45] l'obtention d'une structure avec texture micro particulaire du dépôt présentant une similarité avec notre première couche.

Avec un plus fort grossissement (5000) en figure 31-b on remarque que les grands agrégats observés se composent de petits rassemblements de grains fortement compactés ayant une forme plutôt sphérique.

Une morphologie similaire à celle-ci a été reportée par d'autres auteurs sur (verre conducteur ITO) [44], alors que Nogami et col utilisant un substrat similaire (électrodes de verre conducteur) ont observé une morphologie différente [26]. Cette différence résulte essentiellement de la nature du bain électrolytique utilisé par ces derniers.

Nos couches différentes aussi de celles obtenues par d'autres auteurs sur l'acier, le carbone et le platine [53,55,71]. Ces agrégats sont formés de plus petits agrégats plus ou moins sphériques, de différentes tailles et avec une structure poreuse. Cependant, leur texture est différente de celle obtenue sur l'acier et le platine confirmant le fait de l'influence directe de la nature du substrat sur le mode de germination.

La micrographie avec le plus fort agrandissement 8500 permet d'estimer la taille des petits agrégats de forme sphérique dont le diamètre est compris entre 0,05 et 0,30 μm . Ces

petits agrégats sont insérés à l'intérieur des plus gros agrégats créant ainsi des méso pores. Ce qui met en évidence la structure poreuse de TiO_2 ainsi obtenu.

III.2.4. Etude du comportement électrochimique du film de titane déposé sur ITO :

Par analogie à l'étude faite sur les dépôts élaborés sur le platine et l'acier on a exploré le comportement électrochimique des films de TiO_2 obtenus par électrodéposition sur électrode de verre conducteur (ITO) avant et après le recuit, par voltampérométrie cyclique et spectroscopie d'impédance en milieu aqueux de K_2SO_4 0.1 M. L'électrode de référence est une électrode en (Ag/AgCl).

III.2.4.1. Résultats de la voltampérométrie de l'électrode ITO/ TiO_2 sans recuit :

Le voltampérogramme cyclique (III-26) enregistré entre -1000 et 700 mV/(Ag/AgCl) à une vitesse de balayage de 25 mV/s, donne le comportement du film de TiO_2 obtenu par chronoampérométrie sans recuit sur l'électrode de verre conducteur dans une solution de K_2SO_4 . Il présente un pic au balayage aller (coté anodique) à -700 mV/ECS avec une quantité de charge estimée de 1.19 mC/cm^2 attribué à l'oxydation de l'espèce Ti(III) (espèce de hydroxyde) et aucun pic au balayage retour avec un important courant cathodique se distinguant des voltampérogrammes obtenus avec le titane le platine et l'acier.

Cette différence de comportement impliquant l'influence du substrat est imputée à la différence dans la morphologie des couches obtenues malgré le fait que l'électrodéposition se fait dans les mêmes conditions opératoires.

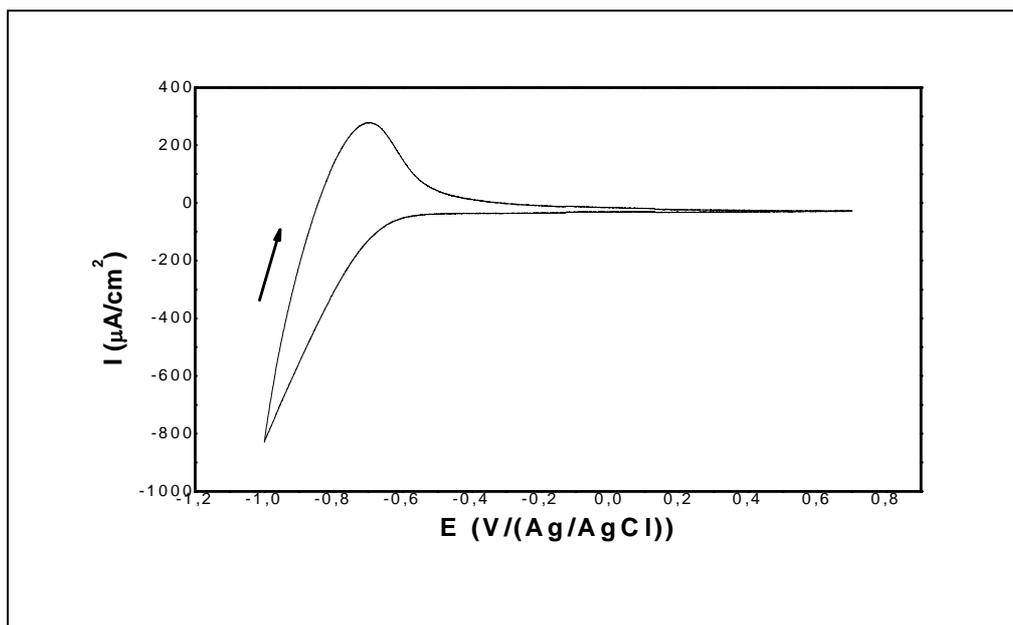


Figure (III-26): Voltampérogramme cyclique relatif au film gel du TiO_2 sur ITO dans une solution K_2SO_4 0.1M.

Les couches obtenues sur substrats métalliques semblent être plus passivantes que celle obtenue sur ITO. En plus les courants cathodiques observés indiquent que ces films ont une adsorption assez élevée des ions H^+ par rapport aux autres.

Par ailleurs le même pic anodique a été également observé par B. O'Regan et col [71] sur une électrode ITO/TiO₂ traité thermiquement à 450°C à pH 7 avec un léger déplacement du potentiel du pic (par rapport à nos valeurs) ; mentionnant que nos électrodes n'ont pas été traitées thermiquement. A ce niveau on constate que le comportement électrochimique sur les deux électrodes est approximativement le même (l'oxydation de l'espèce Ti (III) (espèce de hydroxyde).

Les résultats des travaux de Baez et Hayden [61,62] donnent un comportement différent à celui de nos films et ceci en raison des différences dans les conditions expérimentales utilisées (la technique utilisée pyrolyse, l'usage de la température de recuit en notant que nos films n'ont pas subi de recuit. En plus l'usage des solutions neutres dans nos essais au lieu des solutions alcalines utilisées par ces auteurs peut également contribuer à ces différences (le pH jouant un rôle très important dans les électrolytes).

III.2.4 .2. Résultats de la voltampérométrie de l'électrode ITO /TiO₂ avec recuit :

La figure (III-27) représente le voltampérogramme cyclique relatif au film de TiO₂ enregistré dans un domaine balayant les potentiels de -1000 à 700 mV/ECS avec une vitesse de 25 mV/s dans une solution de K₂SO₄ 0.1M à l'obscurité. On observe un pic anodique à -0.55V/(Ag/AgCl) avec une quantité de charge estimée de 0.23mC/cm² attribué à l'oxydation de l'espèce Ti(III) (espèce de hydroxyde) et pas de pic cathodique. Ainsi aux potentiels plus positifs que -0.2V/(Ag/AgCl) un plateau des courants presque négligeables. Ce comportement est identique à celui observé sur la même électrode sans recuit à 400°C avec un léger déplacement des potentiels vers les valeurs plus positives et une diminution remarquable des densités de courant. Ce déplacement des potentiels peut s'expliquer par la différence de pH à l'interface ITO/TiO₂ (sans recuit) et ITO/TiO₂ (avec recuit à 400°C) ou le changement d'état de surface après le recuit tel que l'augmentation du facteur de rugosité (qui peut affecter beaucoup plus les intensités). Par contre la diminution des densités de courant peut être due à la décroissance de la surface active (atténuation de la quantité de Ti(OH)₂ superficielle) et l'augmentation du facteur de rugosité. Ce comportement est similaire à celui trouvé B. O'Regan et col sur une électrode ITO/TiO₂ à pH 7 [72] et F. Y. Oliva sur des électrodes de Ti/TiO₂ préparés par pyrolyse et par voie électrochimique à pH 4.5 [59]. Cependant on constate des différences par rapport aux résultats de Baez et col [61] et J. Zhang et col qui ont

formé des dépôts sur une électrode de graphite/TiO₂ par pyrolyse [73]. Là également on peut imputer ces différences aux conditions expérimentales utilisées par ces derniers (la technique utilisée pyrolyse, la température de recuit beaucoup plus élevée que la notre en plus du fait que dans notre cas la surface active (Ti(OH)₂) est plus petite et le facteur de rugosité est plus grand. L'usage des solutions neutres dans nos essais au lieu des solutions alcalines ou acides utilisées dans ces travaux peut également contribuer à ces différences.

En comparant ces résultats à ceux obtenus pour le platine et l'acier, on peut rapprocher ce comportement un peu plus à celui des couches formées sur l'acier et voir qu'il diffère de celui observé sur le platine. D'où nous pouvons affirmer que le comportement électrochimique peut être directement lié à la totalité de la surface active au facteur de rugosité à la taille du grain et au joint de grain, en sorte à la nature du matériau.

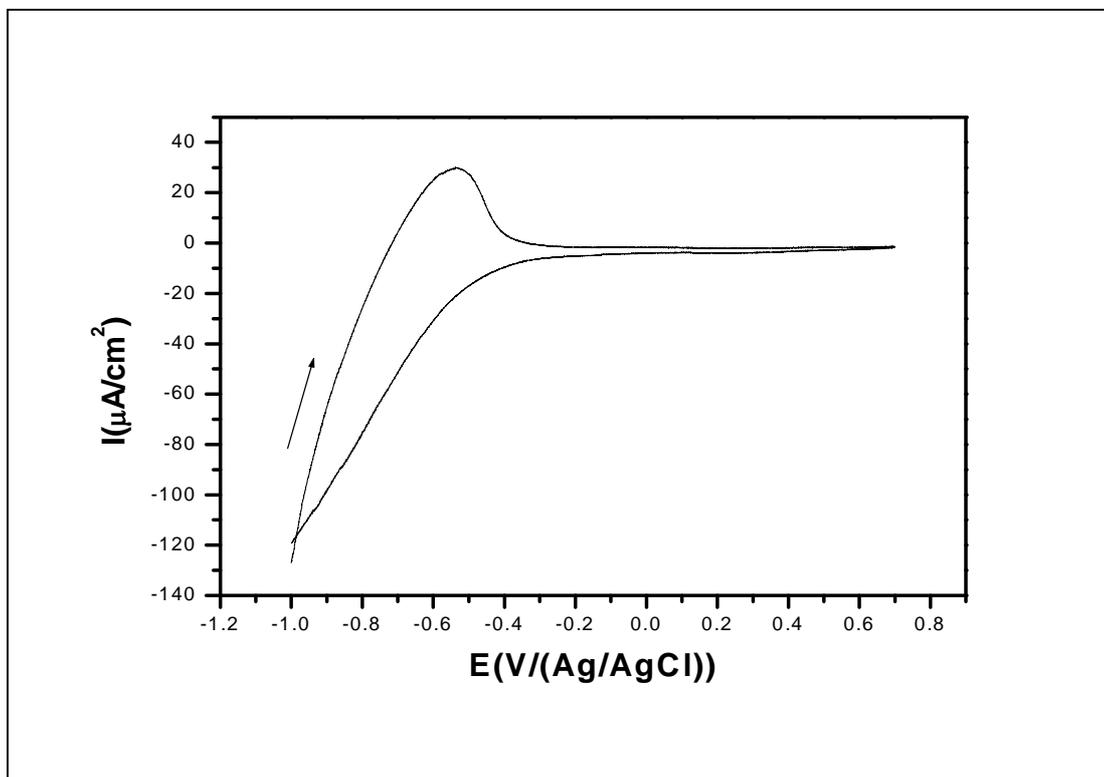


Figure (III-27) : voltampérogramme cyclique à l'obscurité relatif au film TiO₂ sur ITO

III.2.4.3. Etude photo électrochimique de l'électrode ITO/TiO₂ :

Vu l'importance des photocourants dans les performances des cellules photovoltaïques, leur intensité, leur génération, nous avons procédé à deux modes pour les générer et par là voir les nuances qui peuvent en découler.

A) Génération de photocourant par voltampérométrie cyclique :

Les deux voltampérogrammes cycliques affichés sur la figure (III-28) correspondent à la réponse de l'électrode ITO/TiO₂ dans une solution de K₂SO₄ (0.1 M) à l'obscurité et sous

illumination au moyen d'une lampe UV de longueur d'onde 365 nm, explorant une plage de potentiel comprise entre -0.2 V et 0.8 V/ECS, à une vitesse de balayage de 25 mV/s. Comme on peut le voir l'allure des courbes correspondant au comportement du film à l'obscurité est identique à celle du film enregistré sous illumination. Notons que les intensités des densités de courant dans le premier cas sont plus faibles et donnent lieu à un plateau des courants moyennement stable. La forme de ces courbes est typique au comportement d'un semi-conducteur de type n à l'obscurité. Cependant au delà de 0.1 V/(Ag/AgCl), on observe une augmentation importante de la densité du courant du voltampérogramme enregistré sous éclairage. Comme nous l'avons mentionné lors de l'étude du photocourant des oxydes élaborés sur substrats métalliques cette amplification des courants est essentiellement due à la production des photoporteurs minoritaires sous illumination avec la lumière UV. En effet le TiO_2 étant un semi conducteur type n, c'est l'injection des trous (h^+) dans la bande de valence qui conduit à la migration des porteurs photogénérés du type minoritaire h^{+*} vers l'interface, où ils peuvent alors subir le transfert en solution en produisant un courant anodique dans la zone de déplétion (appauvrissement). Ce processus s'effectue avant qu'ils n'aient la possibilité de se recombiner et ainsi d'être annihilés.

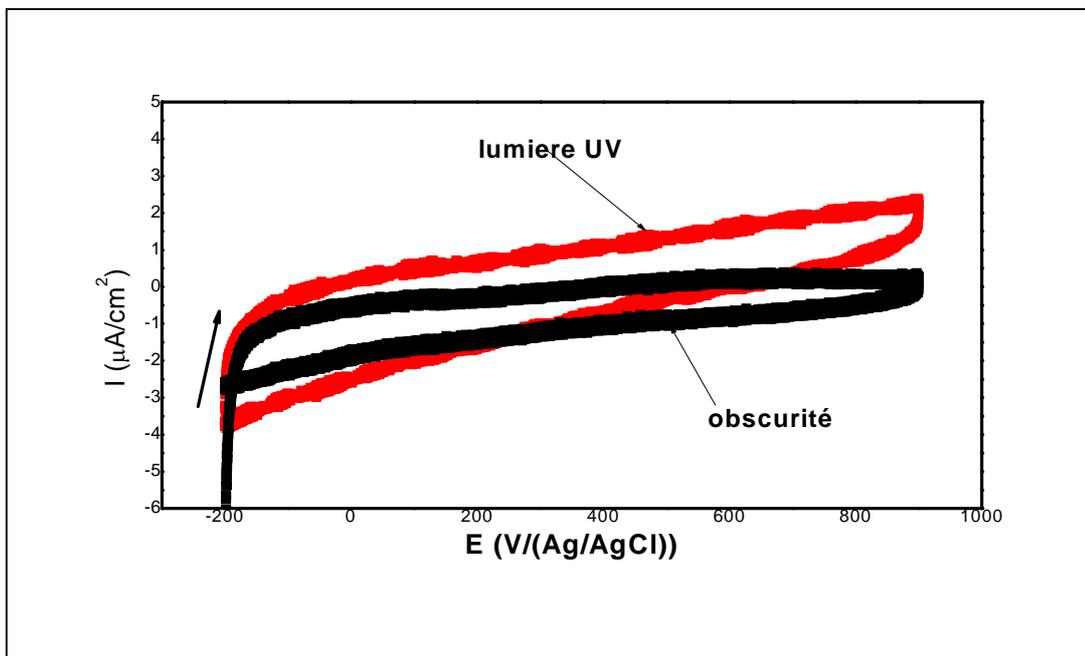


Figure (III-28) : Voltampérogrammes cycliques relatifs au film TiO_2 sous l'illumination UV 365nm et à l'obscurité.

Ceci nous conduit à affirmer que l'oxyde que nous avons électrosynthétisé est un semi-conducteur de type n photoactif dans ce domaine UV puisque les photocourants sont observés dans la zone anodique. En comparant les photocourants estimés pour les deux électrodes

ITO/TiO₂ et acier/TiO₂, il s'avère que ces derniers ont une plus petite valeur pour la première comparativement avec la deuxième électrode. Ceci peut être attribué à la quantité de matière photoélectroactive (TiO₂) comme l'ont signalé J. Georgieva et col [74].

B) Génération de photocourant par potentiel imposé :

La figure (III) illustre la réponse de la densité du photocourant en fonction du temps à potentiel imposé de 0.9V/(Ag/AgCl) dans une solution de 0.1M K₂SO₄ enregistré sous illumination-obscurité successivement. Elle nous permet de voir la réponse de la photoactivité des films de TiO₂. L'allure de la courbe obtenue ressemble à la même allure des courbes de la décharge des piles. Avec deux portions de réponse du courant en fonction de temps différentes, une portion montrant la réponse sous éclaircissement qui exprime la migration des photoporteurs minoritaires (h⁺* dans ce cas) vers l'interface en produisant un photocourant. En même temps, les porteurs photogénérés majoritaires (e⁻*) migrent en sens opposé vers l'intérieur de l'ITO. L'autre portion représente la réponse à l'obscurité, avec une descente brusque du courant une fois l'illumination stoppée jusqu'à l'atteinte d'un courant presque nul, montrant le fait du rétablissement de l'état d'équilibre de l'électrode, et qu'il en découle une absence d'électrons près de la surface du semi-conducteur. D'une manière générale, le semi-conducteur type n ne permet donc d'observer qu'un courant cathodique; tandis que le courant anodique est presque nul.

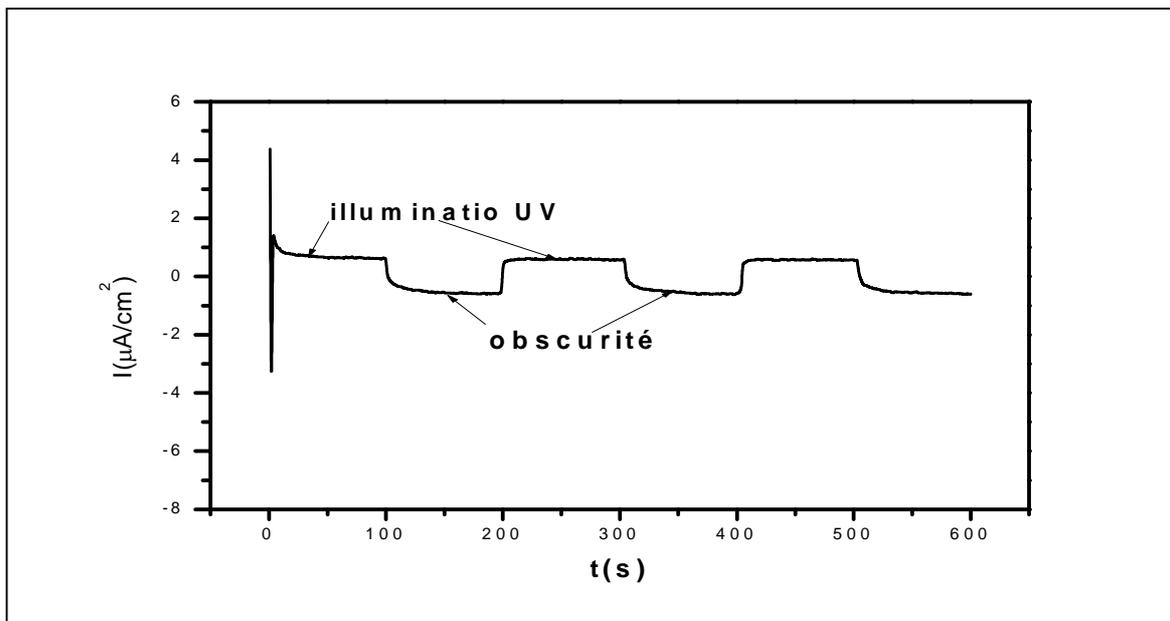


Figure (III-29) : Chronoampérogrammes relatifs au film de TiO₂ sur l'ITO en présence et en absence de l'illumination UV 365nm à potentiel 0.9V

Si on éclaire une deuxième fois, on observe une augmentation brusque du courant et ce dernier revient à la même valeur de la première portion, ceci confirme bien le fait que l'électrode obtenue est photo active et à caractère semi-conducteur type n.

III.2.4.4. Résultats de l'impédancemétrie :

L'étude par spectrométrie d'impédance des dépôts sur ITO a été menée dans un système électrochimique à trois électrodes tout comme pour les dépôts sur substrats métalliques. Les diagrammes d'impédance ont été tracés au potentiel d'abandon et le choix du domaine de fréquence compris entre 100 KHz et 10mHz n'a été fixé qu'après plusieurs essais. Le balayage en fréquence se fait de manière décroissante.

III.2.4.4.1 Electrode ITO/TiO₂ avant et après le recuit :

La figure (III-30) représente le diagramme d'impédance relatif à une électrode ITO/TiO₂ avant et après le recuit dans le plan complexe (diagramme Nyquist) $-Im(Z)$ en fonction $Re(Z)$. Le diagramme de Nyquist montre un arc de cercle caractéristique d'un transfert de charge électronique pour les dépôts (gel et cristallisé). Elle permet d'estimer les valeurs de la résistance de l'électrolyte R_e aux hautes fréquences (par l'extrapolation de l'arc de cercle jusqu'à l'axe des réels), aux faibles fréquences on déduit la valeur de R_{tc} et de C_d (à partir des valeurs f_c et de R_{tc}). Toutes ces valeurs sont rassemblées dans le tableau (3). Les spectres d'impédance obtenus à potentiel à l'abondant pour les mêmes électrodes sont présentés dans la fig. sous forme diagramme de Bode. Les spectres illustrent que dans la région de haute fréquence, $\log |Z|$ tend à devenir constant avec l'augmentation de la fréquence. C'est une réponse typique du comportement résistif et correspond à la résistance de solution. Dans la région moyenne de fréquence, un rapport linéaire entre la $\log |Z|$ et $\log f$ est observé avec une pente voisine de 1. Dans la gamme de basse fréquence, le comportement résistif de l'électrode devient plus affirmé. Le circuit électrique équivalent de R_{tc} - C_d en parallèle et les deux en série avec la résistance (R_c) est donné en figure (III-31). Les valeurs des paramètres électrochimiques (R_c , R_{tc} et C_d) obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique pour toutes les électrodes synthétisées sont réunis dans le tableau (2).

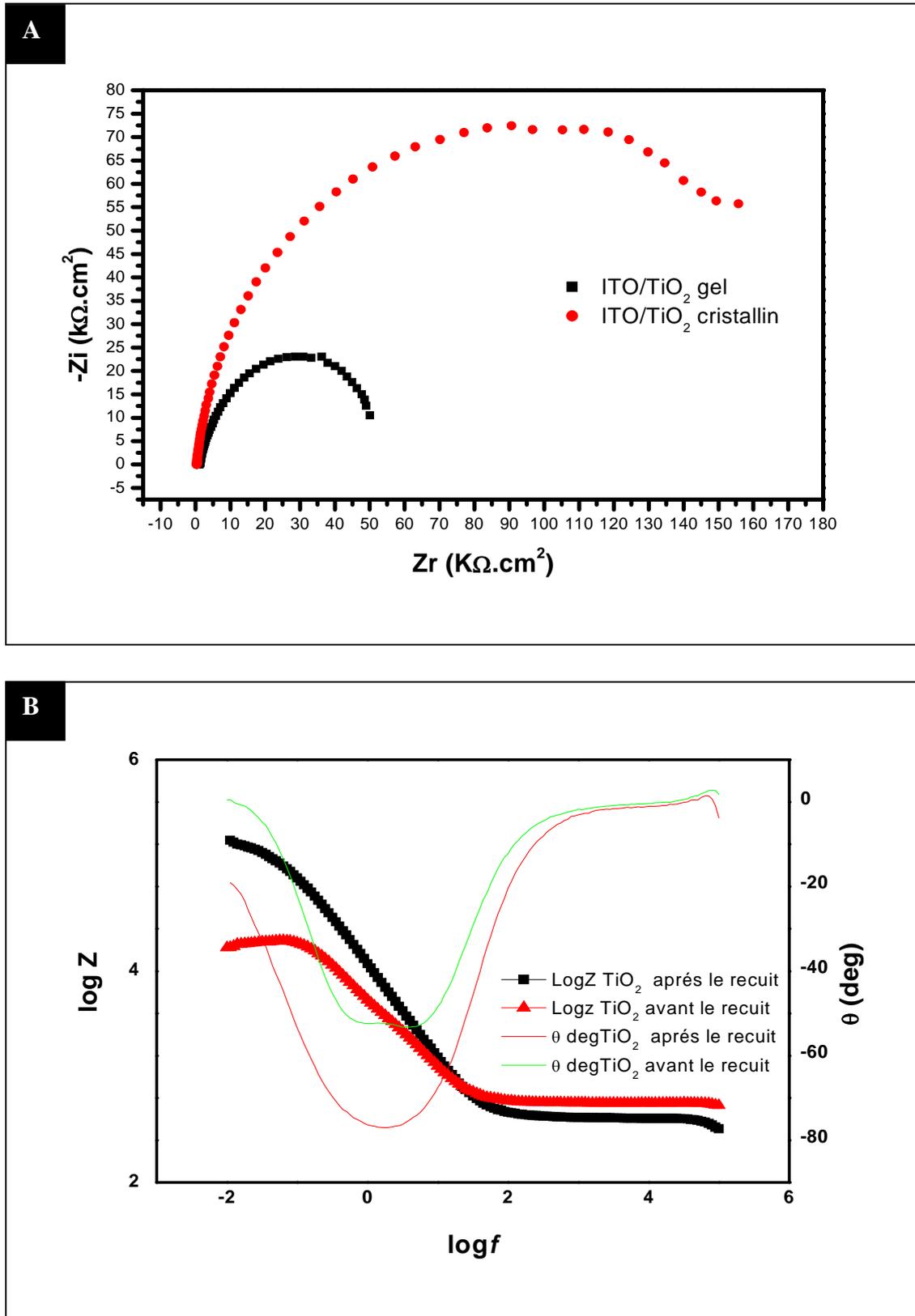


Figure (III-30): Diagrammes d'impédances relatifs à un film TiO₂ obtenu sur ITO sans recuit et avec recuit. Diagrammes de Bode correspondant.

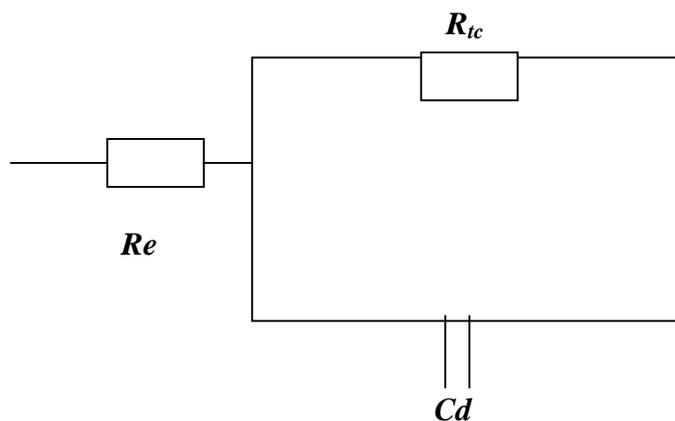


Figure (III-31) : Circuit équivalent pour l'interface TiO_2 /électrolyte.

Type d'électrode	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_{tc} ($K\Omega.cm^2$)	Cd ($\mu F/cm^2$)
ITO / TiO_2 (sans recuit)	888.6	54.56	58.33
ITO / TiO_2 (recuit à $400^\circ C$)	308.3	172	18.50

Tableau 2: Valeurs des paramètres électrochimiques des films de TiO_2 obtenus avant et après recuit.

Une lecture de ce tableau nous permet de faire le constat suivant :

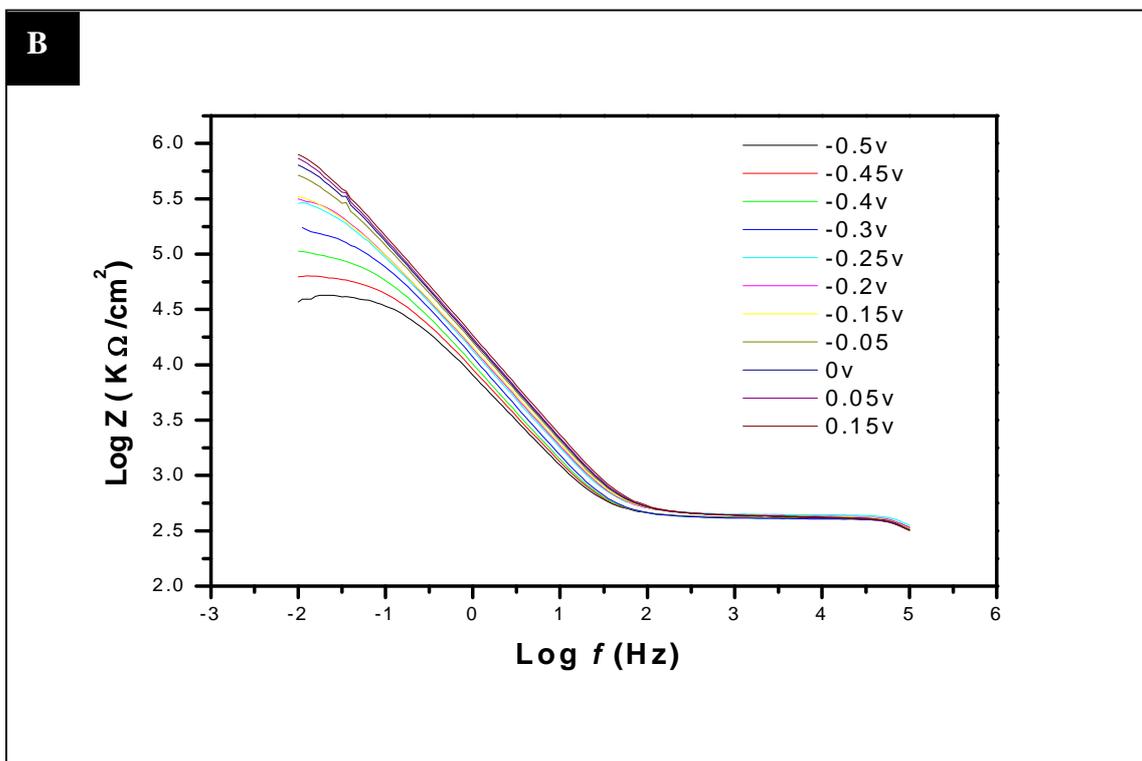
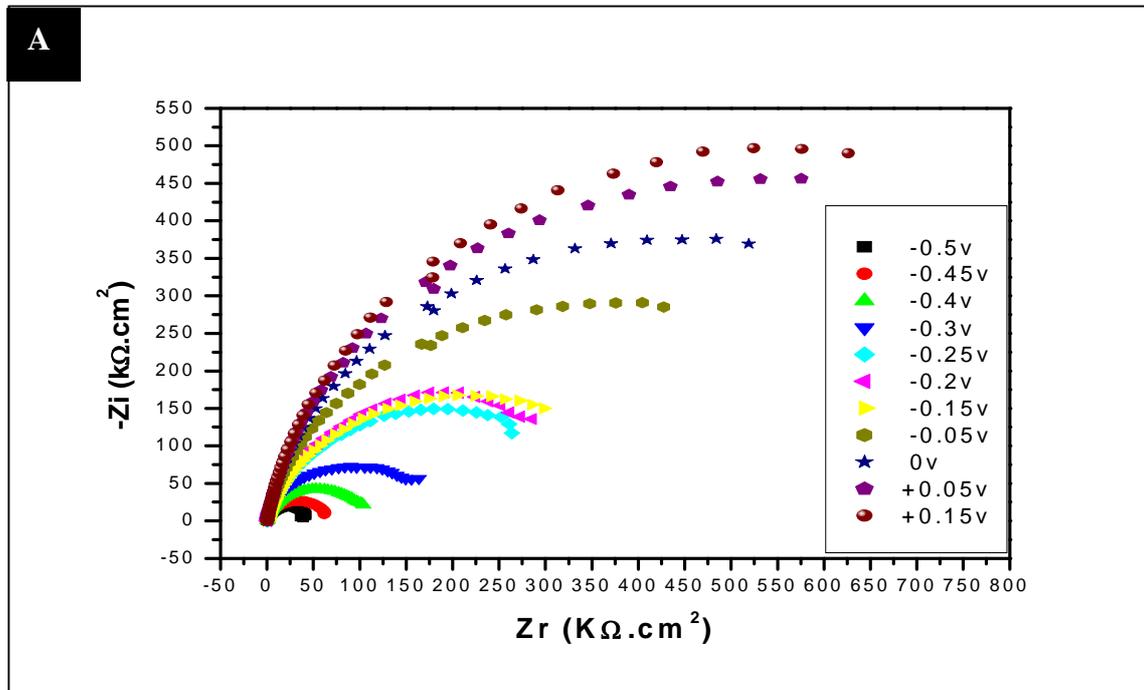
*Une importante augmentation de la taille de la boucle capacitive dans le cas de l'électrode ITO/ TiO_2 (recuit $400^\circ C$) par rapport à l'électrode ITO/ TiO_2 (sans recuit) est bien évidente ce qui se traduit sur la valeur de R_{tc} qui est plus importante celle-ci est imputée au processus de transfert de charge s'effectuant aussi bien sur le gel que sur le film cristallisé. Ceci montre que le gel est plus conducteur que le film cristallisé à $400^\circ C$ là aussi en raison de la présence des facteurs cités auparavant (le degré d'hydratation et la rugosité de la surface qui sont directement reliés à la température)

*Nous pouvons noter d'une part une dissemblance des résistance d'électrolyte (mieux visualisée sur le diagramme de Bode que celui de Nyquist) qui peut s'expliquer par le gradient de pH instauré à l'interface électrolyte- TiO_2 .

III.2.4.4.2. Influence du potentiel sur les diagrammes d'impédances:

La figure (III-32) représente le diagramme d'impédance de Nyquist et Bode relatif à une électrode ITO/ TiO_2 cristallisée à $400^\circ C$ sous l'effet d'une gamme des potentiels situés dans la zone de déplétion allant de 0.5 v jusqu'à 0.15 V à l'obscurité.

L'application des potentiels anodiques croissants (potentiels de la zone de déplétion) dans une solution K_2SO_4 0.1M mène à l'augmentation des boucles capacitives des diagrammes d'impédances au fur et mesure que E augmente .Elles gardent toutefois la même valeur de la résistance d'électrolyte et elles affichent une augmentation remarquable de la résistance de transfert de charge et une diminution de la capacité de la double couche.



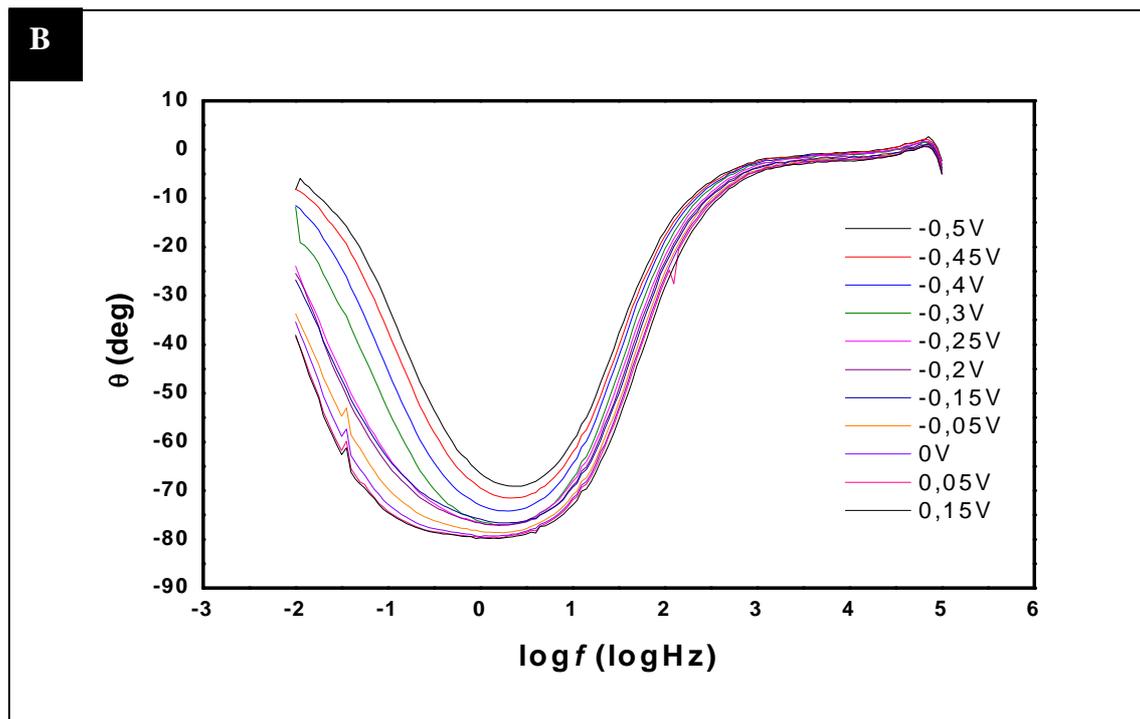


Figure (III-32): Diagrammes d'impédances de Nyquist relatifs à un film TiO_2 obtenu sur ITO avec recuit à 400°C . Effet des potentiels appliqués: (a) Nyquist, (b) Bode

Les diagrammes d'impédance de Bode confirment le fait que les diagrammes de Nyquist ne possèdent en fait qu'une seule boucle capacitive (transfert de charge pur).

Ce comportement est similaire à celui observé par J. Marsh et D. Gorse [75] ces derniers décrivent un comportement électrochimique de semi-conducteur type n de TiO_2 .

III.2.4.4.3. Détermination du potentiel des bandes plates:

Comme il a été révélé au chapitre 2 lors d'un contact neutre du semi conducteur avec un métal ou un électrolyte conduisant à une charge nulle de la couche de charge d'espace du semi conducteur on n'observe ni ancrage dans les bords des niveaux d'énergies ni courbures des bandes. Cet état est appelé bandes plates et le potentiel des bandes plates est un facteur très important dans l'étude électrochimique des semi conducteurs.

Grâce à une représentation de la variation de l'inverse de la capacité de double couche carré en fonction du potentiel de zone de déplétion donnée par Mott-Schottky on a pu déterminer le potentiel des bandes plates et par là confirmer une fois de plus le type de semi-conducteur de nos dépôts. En utilisant les valeurs des capacités de la double couche tirée à partir des

diagrammes d'impédance précédents, nous avons fait appel à cette représentation en figure (III-33).

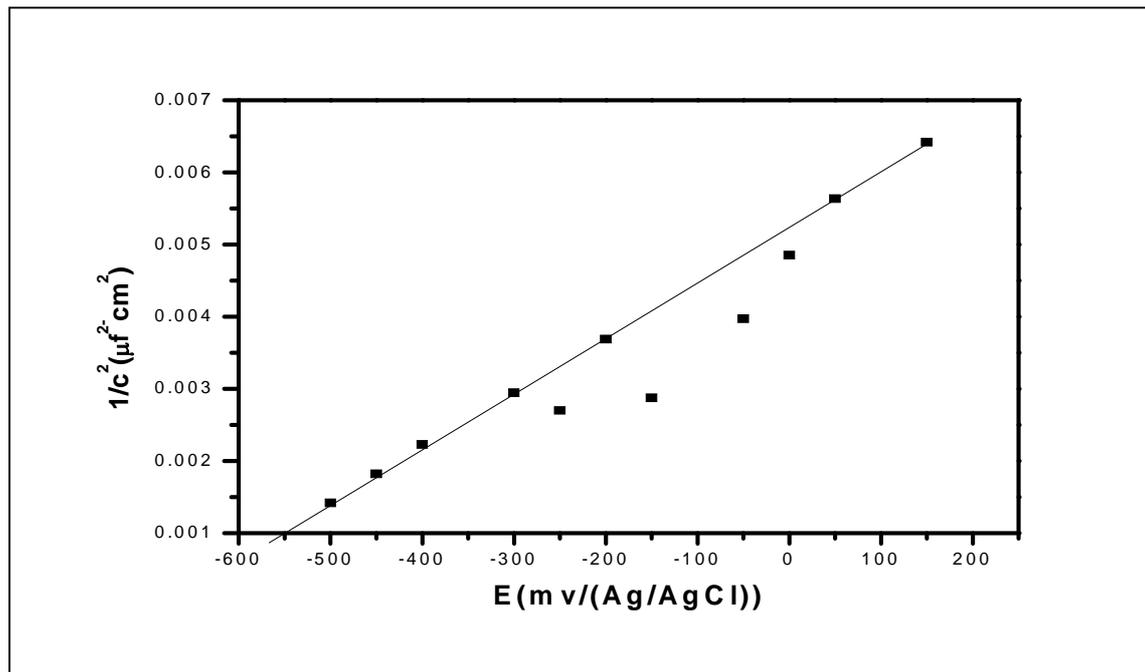


Figure (III-33): - Graphe de Mott-Schottky pour la détermination du potentiel de bandes plates V_{BP} , pour le TiO_2

Le graphe de Mott-Schottky relatif à nos dépôts représente une droite ne passant pas par l'origine avec une pente positive. Cette pente positive confirme que les couches de semi-conducteur du TiO_2 sont de type n. Ainsi nous pouvons estimer une valeur de $-0.6 V/(Ag/AgCl)$ pour le potentiel des bandes plates V_{BP} par l'extrapolation de la droite et l'intersection avec l'axe du potentiel. Cette valeur est proche de celle estimée par Simons, Dolata et col [76,77].

III.2.4.5. Effet de dopage des colorants :

Le colorant ayant un très grand et important rôle dans la pile de Gratzel, il joue le rôle de médiateur dire que c'est lui qui directement sous excitation de la lumière en s'oxydant éjecte son e dans la bande de conduction du TiO_2 et par la facilite la génération du courant dans la pile, c'est pourquoi nous avons jugé nécessaire de ne finir ce travail qu'après avoir testé nos électrodes en les dopants par un colorant fréquent et stable chimiquement. Pour récolter le plus grand nombre d'information et similairement aux résultats précédents nous avons mené l'étude par voltampérométrie et par spectroscopie d'impédance.

III.2.4.5.1. Etude voltampérométrique:

La figure (III-34) montre les voltampérogrammes cycliques relatifs à une électrode de TiO_2/ITO dopée par le colorant bleu de méthyle et un autre non dopé immergée dans une solution de K_2SO_4 (0.1 M), sous éclairage d'une lampe UV. La plage de potentiel varie de: -0.3 V à 1 V pour l'électrode dopée, et de -0.3V à 0.9V (Ag/AgCl) pour l'électrode non dopée, avec une vitesse de balayage égale à $25 \text{ mV} / \text{s}$ pour les deux.

Nous observons un accroissement bien défini du courant (S) pour l'électrode dopée par rapport à l'électrode non dopée, cette augmentation indique que le colorant (S) joue un rôle de simulateur du courant. Ce colorant (S) est griffé à la surface de TiO_2 sous forme une couche. Il adsorbe les photons incidents qui le promeuvent en état électroniquement excité S^* , d'où il est à même d'injecter un électron dans la bande de conduction du dioxyde de titane. C'est à dire le colorant chargé converti les photons lumineux en électrons. Tout en s'adsorbant à la surface de chaque grain en pénétrant dans le bioxyde de titane poreux, ce qui se traduit par un courant additionnel que l'on peut voir ici dans la partie anodique entre -300 et $0 \text{ mV}/\text{Ag}/\text{AgCl}$. Un tel mécanisme est rapporté par Gratzel [2]. Pour un très bon rendement de la pile plusieurs facteurs doivent être remplis par le colorant (stabilité chimique, stabilité thermique, domaine d'adsorption de la lumière).

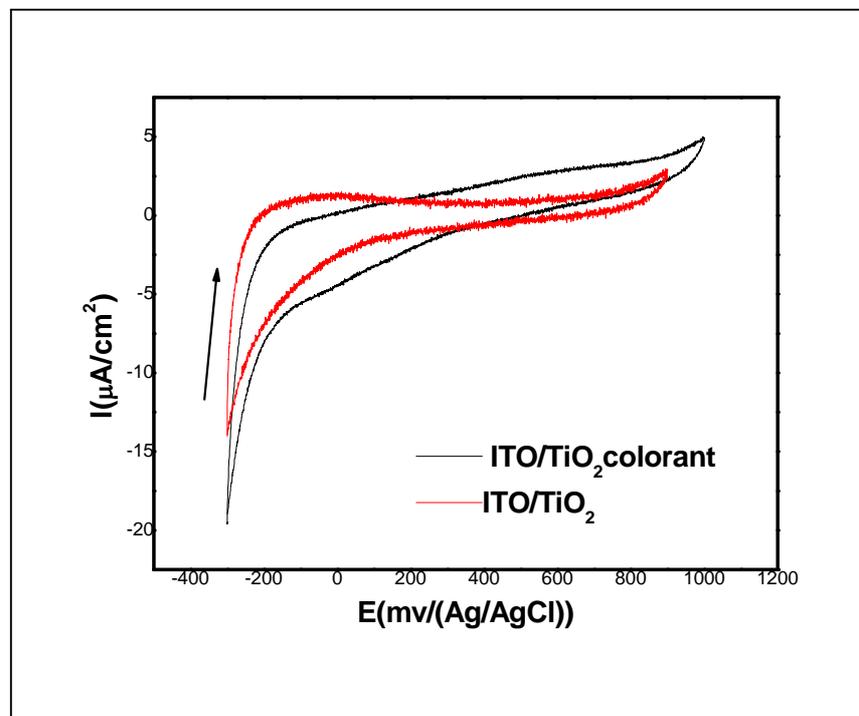


Figure (III-34) : Voltampérogrammes cycliques relatifs au film de TiO_2 sur l'ITO avec et sans colorant

III.2.4.5.2. Résultats de l'étude de spectroscopie d'impédance:

Les réponses de spectroscopie d'impédance en absence et en présence du colorant Fig (III-35) affichent une valeur de R_t plus faible (conductivité plus importante) de l'oxyde dopé avec le colorant comparativement à celle de l'oxyde non dopé.

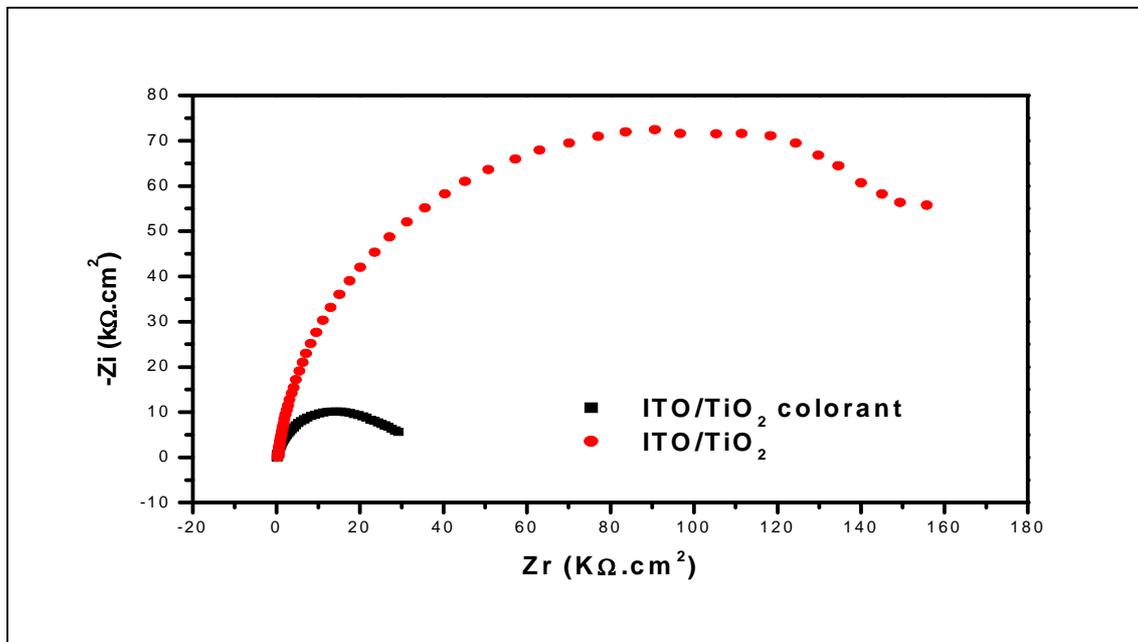


Figure (III-35): Diagrammes d'impédances de Nyquist relatifs à un film TiO₂ avec et sans colorant.

III.3 Conclusion :

En conclusion, on a pu voir que la synthèse électrochimique notamment la chronoampérométrie permet l'obtention de films d'oxydes nanocristallins de TiO₂ aussi bien sur substrats métalliques que sur verre conducteur et que ces derniers présentent une structure poreuse, qu'ils sont du type n et génèrent des photocourants assez importants. Avant recuit ces films sont sous forme de gels présentant une conductivité plus importante que celle des films cristallisés après recuit. Ce phénomène peut s'expliquer par une meilleure continuité de l'état amorphe par rapport à l'état cristallin qui doit probablement présenter une discontinuité entre et à travers les grains et les joints de grains d'où la forte résistibilité. En plus le degré d'hydratation dans le gel étant plus important ceci est en faveur d'une meilleure conductivité. La nature du substrat affecte beaucoup la croissance de ces films qui présentent des nuances de comportement électrochimique. La présence du colorant augmente la conductivité de ces films.

CONCLUSION
GENERALE

Conclusion Générale

Au cours de ce travail nous avons élaboré des couches minces de TiO_2 par électrodéposition comme nous avons essayé d'élucider le comportement électrochimique semi-conducteur- électrolyte, et vérifié ainsi que les films du bioxyde de titane synthétisés ont une activité photonique.

Dans un premier temps, nous avons optimisé les conditions opératoires pour l'élaboration des couches minces de TiO_2 sur plusieurs substrats (Ti, Pt, acier et verre conducteur ITO) et caractérisé ces couches par des méthodes physiques et électrochimiques.

L'analyse de surface par SIMS a permis d'identifier le TiO_2 dont la phase essentielle est l'antase mise en évidence par la DRX. L'investigation micrographique de l'état superficiel de nos couches au MEB montre l'obtention de films nano poreux avec des différences notables dans la taille des grains et joints de grains découlant de la différence de germination propre à chaque substrat.

L'étude électrochimique montre que la nature du substrat ainsi que la taille des grains et les joints de grains influent beaucoup sur les propriétés électrochimiques des couches de TiO_2 synthétisés. Mentionnant que nous avons pu observer des nuances de comportement entre les gels et les couches cristallines obtenues après recuit.

La caractérisation photoélectrochimique par une lampe UV de ces couches montre leur activité photoélectrochimique.

La méthode expérimentale des graphes de Mott-Scottky nous a permis de connaître le type de semi-conducteur obtenu et d'estimer son potentiel de bandes plates. Nous avons pu constater que nos oxydes (TiO_2) sont des semi-conducteur de type n dont le potentiel de bande plate a une valeur de $- 0.6 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$.

Enfin, le dopage de nos couches de TiO_2 /ITO par un colorant de bleu de méthyle conduit à une amélioration de leur conductivité.

Nous jugeons que les couches de bioxyde de titane que nous avons électrochimiquement synthétisés sont dignes d'intérêt et qu'elles peuvent être préconisées pour un éventuel usage dans le domaine de la photocatalyse. Cependant si l'on veut les utiliser dans les cellules photovoltaïques de Gratzel il faudrait envisager quelques perspectives pour la poursuite de ce travail en introduisant de nouveaux paramètres pour améliorer leur comportement électrique surtout les oxydes cristallisés comme l'usage des surfactants, le choix des colorants dopants et autres.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUE

Références Bibliographiques

- [1] B.O'Rgan, M. Grätzel , Nature,353 (1991), 737.
- [2] M. Grätzel, J.Photochem. Photobiol.C: Photochem. Rev. 4 (2003),145.
- [3] M.A.Green, K.Emry, D.L.King, S.Igari, W.Warta, Prog. Photovolt. Res. Appl. 11 (2003), 347.
- [4] A.Goetzberger, K. Ptrisch, A. C. Arias, A. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, Nature. 395 (1998), 256.
- [5] M. Kondo, A. Matsuda, J. Thin Solid Films. 457 (2004), 97.
- [6] C. R. Dickson. Solar Cells, 19 (1987), 189.
- [7] LE Roux h., L. Glasser, Journal of Materials Chemistry, 7(5) (1997), 843.
- [8] L. A.Bursill, B. G. Hyde, Prod. Solid Chem., 7(1972), 177
- [9] M. Koelsch, S. Cassaignon, J.F. Guille-moles, J.P. Jolivet, Thin Solid Films, 403–404 (2002), 312.
- [10] L.Nikolaiv, « chimie moderne. Edition Mir Moscou.(1974)
- [11] S. Karuppuchamy, J-M. Jeonga, D.P. Amalnerkarc, H. Minourab. Vacuum, 80 (2006), 494.
- [12] M. H. Habibi, H. Vosooghianmm, J.Photochem. Photobiol.A: Chem.. 174(2005), 45.
- [13] G. Waldner , M. Pourmodjib, R. Bauer , M. Neumann-Spallart. J.Chemosphere 50 (2003), 989.
- [14] K. Sunada, T. Watanabe, K. Hashimoto, J Photochemi. Photobiol.A: Chemi.156 (2003), 227.
- [15] M. Radecka J. Thin Solid Films. 451–452 (2004), 98
- [16] M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel, J. Am. Chem.Soc. 115 (1993), 6382.
- [17] S. Y. Huang, L. Kavanfl, I. Exnar, M. Gratzel, J. Electrochem. Soc. 142 (1995), 9.
- [18] Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk, J.Photochemi.Photobiol C: Photochemis Rev., 1 (2000), 1.

- [19] Raghavan Subasri , Tadashi Shinohara, *Electrochemistry Communications*, 5 (2003), 897.
- [20] H. Choi , E. Stathatos , Dionysios D. Dionysiou, *Applied Catalysis B: environmental*. 63 (2006), 60.
- [21] K.L. Choy, *J. Progress in Materials Science*. 48 (2003), 57.
- [22] L. Kavan, M. Gratzel, *J Electrochim. Acta*. 40(1995), 652.
- [23] Matsumoto Y, Adachi H, Hombo J. *J Am Ceram Soc*. 76(1993), 769
- [24]S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, H. Minoura. *Vacuum*, 1 (2007), 708.
- [25] Y. Ishikawa, Y. Matsumoto. *Solid State Ionics*.151 (2002), 213.
- [26] C. Natarajan and G. Nogami, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996), 1547.
- [27] Rosen. Shacham,David. Avenir,Daniel. Mandler, *J.Sol-Gel Science and Technology*.31 (2004), 329.
- [28] I. Zhitomirsky. *J. Mater Lett*.33(1998),305.
- [29] K. Kamada, M. Mukai, Y. Matsumoto, *Electrochim. Acta*. 47 (2002), 3309.
- [30] C.Rochaix, « *Electrochimie Thermodynamique Cinétique*». Edit. Nathan. (1996).
- [31] D. Tench, L. F. Warren. *J. Electrochem. Soc*.130 (1983), 869.
- [32] T. Pauporte, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002), 539.
- [33] T. Pauporte, R. Corte, M. Froment, B. Beaumont, D. Lincot, *Chem. Mater*. 14 (2002), 4702.
- [34] Th. Pauporte´, D. Lincot. *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001), C310.
- [35] J.Besson, « *Précis de thermodynamique cinétique électrochimiques*». Edit. Marketing. (1984).
- [36]H.Mathieu, «*Physique semiconducteurs et des composants électroniques*» .Edit.Masson, (1998).
- [37] Bernard Tremillon. *Electrochimie Analytique et réaction en solution*». Edit. Masson, 2(1993) 99.
- [38] A.J.Bars, L.R.Faulkner, «*Electrochimie Principe, méthode et application*». Edit. Masson .1983

- [39] H. Gerischer. *J. Electrochim. Acta.* 35 (1990), 1677.
- [40] G. Nogami. *J. Electrochem. Soc.* 133 (1986), 525.
- [41] I. Zhitomirsky, A. Kohn, L. Gal-Or, *J. Mater. Lett.* 25 (1995), 223.
- [42] Y. Matsumoto, Y. Ishikawa, M. Nishida. *J Phys Chem B.* 104 (2000), 4204
- [43] Y. Ishikawa, Y. Matsumoto. *Electrochimica. Acta.* 46 (2001), 2819.
- [44] S. Karuppuchamy, K. Nonomura, T. Yoshida, T. Sugiura, H. Minoura, *J Phys. Chem. Solid.* 64 (2003), 1737.
- [45] Hyeon-Ju Ana, Song-Rim Janga, R. Vittala, Jiwon Leeb, Kang-Jin Kima, *J. Electrochim. Acta.* 50 (2005), 2713.
- [46] Wendy. C. Grande, Jan. B. Talbot, *J. Electrochem. Soc.* 3 (1993), 140.
- [47] Jean Besson et Jacques Guttan «Manipulation d'Electrochimie». Edit. Masson. (1975).
- [48] I. Zhitomirsky, *J. Mater. Lett.* 35(1998), 188.
- [49] G. Oskam, J. G. Long, A. Natarajan, P. C. Searson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 1927.
- [50] C. Saby, B. Ortiz, G. Y. Champagne, D. Belanger, *Langmuir.* 13(1997) ,6805.
- [51] M. Finot, Ph. D. Thesis, Edmonton, Alberta, Canada, (2000).
- [52] I. Zhitomirsky, L. Gal-Or, A. Kohn, H. W. Henniscke, *J. Materials Science,* 30(1995), 5307.
- [53] J. Georgieva, S. Armanyanov, E. Valova, I. Poulis, S. Sotiropoulos, *Electrochim. Acta.* 51 (2006), 2076.
- [54] I. Zhitomirski, L. Gal-Or, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996), 819.
- [55] I. Zhitomirski, L. Gal-Or, A. Kohn, *J. Materials Science.* 32 (1997) 803.
- [56] S. Karuppuchamy, J.-M. Jeong, D. P. Amalnerkar, H. Minoura, *J. Vacuum.* 80 (2006), 494.
- [57] G. Nogami, R. Shiratsuchi, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993), 917.
- [58] S. Karuppuchamy, M. Iwasaki, H. Minoura, *Vacuum.* 81 (2007), 708.
- [59] F. Y. Oliva, L. B. Avalle, O. R. Cámara, *J. Electroanal. Chem.* 534 (2002), 19.
- [60] F. Y. Oliva, L. B. Avalle, E. Santos, O. R. Cámara, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 146 (2002), 175.

- [61] V. B. Baez, D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem.* 382 (1995), 59.
- [62] B.E. Hayden, D.V. Malevich, D. Pletcher, *Electrochem. Commun.* 3 (2001), 390.
- [63] J. Jaume , C. Debiemme-Chouvy, J. Vigneron , M. Herlem , E.M. Khoumri, J. L. Sculfort, D. Le Roy, A. Etcheberry, *J. Phys. III France.* 4 (1994), 273.
- [64] M.I Rojas, M.J. Esplandiu, L.B. Avalle, E.P.M. Leiva, V.A. Macagno, *J. Electrochim. Acta.* 43 (1998), 1785.
- [65] S. E. Moulton, J. N. Barisci, A. Bath, R. Stella, G. G. Wallace, *Langmuir*, 21(2005), 316.
- [66] B. Huber, A. Brodyanskib, M. Scheib, A. Orendorz, C. Ziegler, H. Gnaser, *J. Thin Solid Films.* 472 (2005), 114.
- [67] Xiaoli Cuia, Zhiyu Jiangb, *J. Chinese. Chem. Soc.* 50(2003), 1003.
- [68] C. L. Yuan, S. G. Wang, W. H. Song, T. Yu, J. M. Dai, S. L. Ye, Y. P. Sun, *App. Phy. Lett.* 75(1999), 3853.
- [69] C.L.Yyan, Y.Zhu, P.P.Ong, Z.X.Shen, C.K.Ong, *J.Solid State communication.* 129 (2004), 551.
- [70] F. Rosaria, Ph.D. thesis, EPFL, Lausanne, Suisse, (1997).
- [71] I. Zhitomirski, *J. Materials Science.* 34 (1999), 2441.
- [72] E. Topoglidis, A. E.G. Cass, B. O'Regan, J.R. Durrant, *J f Electroanal. Chem.* 517 (2001), 20.
- [73] J. Zhang, C. Yang, G.Chang, H. Zhu, M. Oyama, *J. Mater. Chem.Phy.* 88 (2004), 398.
- [74] J. Georgieva, S. Armyanov , E. Valova , I. Poulis , S. Sotiropoulos, *Electrochem. Commun.* 9 (2007), 365.
- [75] J. Marsh, D. Gorse, *J Electrochim. Acta.* 43(1998), 659.
- [76] W. Simons, L. Pauwels, A. Hubin, *Electrochim. Acta.* 47 (2002), 2169.
- [77] M. Dolata, P. Kedzierzawski ,J. Augustynski , *Electrochim.Acta.* 41(1996),1287.

Résumé:

Dans le cadre de la conception des cellules solaires nanocristallines à base des colorants notre travail s'inscrit comme une humble contribution à l'élaboration et la caractérisation des photoanodes du bioxyde de titane par électrodéposition (chronampérométrie). Les résultats expérimentaux montrent l'influence de la nature des différents substrats utilisés (platine, acier et verre conducteur ITO) sur les dépôts obtenus avant et après recuit constitués essentiellement d'anatase selon l'analyse RX et SIMS. L'analyse par MEB met en évidence une structure nanocristalline poreuse de TiO_2 . L'étude des propriétés électrochimiques et photoélectrochimiques par (VC et SIE) rend compte des différences relatives aux paramètres (I, E, C, R et photocourant) des différents dépôts. Mots clés: Electrodéposition, Cellules solaires nanocristallines, TiO_2 , Photoanode.

Abstract

Our work constitutes an humble contribution to the elaboration and characterization of titanium dioxide as photoanode predestined to the dye nanocrystalline solar cells by electrodeposition (chronamperometry). Experimental results show the nature influence of the different used substrate (platinum, steel and conductor glass ITO) on the films obtained before and after annealing. These later are essentially constituted by anatase according to RX and SIMS analyses. SEM analysis shows porous nanocrystalline structure. The electrochemical and photoelectrochemical investigations by (CV and IES) illustrate the main differences of parameters (I, E, C, R et photocurrent) corresponding to the different films oxides.

Keywords: Electrodeposition, Nanocrystalline solar cells, TiO_2 , Photoanode.

الملخص:

في إطار صناعة الخلايا الشمسية النانو بلوريا المعتمدة على الصبغات يندرج عملنا البسيط هذا في صناعة و تشخيص المهابط الضوئية المكونة من ثاني أكسيد التيتانيوم المتحصل عليها عن طريق عملية الترسيب الكهروكيميائي (كرونوأمبيرومترية). إن النتائج المتحصل عليها قد أظهرت مدى تأثير نوعية اللبوسات المستعملة (فولاذ و ITO و Pt) على الطبقات المتحصل عليها قبل و بعد معالجتها حراريا و المتكونة أساسا من الاناتاز حسب التشخيص SIMS و RX. أما التشخيص بواسطة MEB فقد بين بوضوح البنية المسامية النانو بلوريا. أما الدراسة الكهروكيميائية و الكهروضوئية بواسطة (VC و SEI) أظهرت اختلافات نسبية في المقادير التالية (I, E, C, R) والتيار الكهروضوئي لمختلف الأفلام. مفاتيح الكلمات: الترسيب الكهروكيميائي، ثاني أكسيد التيتانيوم، الخلايا الشمسية النانو بلوريا، المهابط الضوئية.