

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Sétif -1-

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du Diplôme de Master "LMD"

Option : Electrochimie des matériaux

Thème :

**Elaboration et caractérisation de l'oxyde de plomb déposé
sur ITO**

Présenté par :

TRAUCHE Moufida

Encadré par :

Dr. HABELHAMES Farid

Soutenu le 30/06/2014

Jury de Soutenance :

Président : BENAMRANI Hassen

MCA

Université sétif-1

Rapporteur: HABELHAMES Farid

MCA

Université sétif-1

Examineur : CHIRITI Mabrouk

MCB

Université sétif-1

Examineur: ISSADI Saifi

MCB

Université sétif-1

Promotion 2013/2014

Sommaire

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I. Semi-conducteurs.....	3
I.1 Différents types de semi-conducteurs.....	3
I.2 Dopage des semi-conducteurs intrinsèques.....	4
I.2.1 Dopage de type n.....	4
I.2.2 Dopage de type p.....	4
II. Le plomb et ses oxydes.....	5
II.1 Plomb.....	5
II.2 Oxydes intermédiaires de Pb.....	6
II.2.1. Stœchiométrie.....	6
II.2.2. Conductivité électrique.....	7
II.3 Propriétés de PbO.....	8
II.3.1 Chimiques.....	8
II.3.2 Physiques et mécaniques.....	9
III. Electrodes semi-conductrices.....	10
IV. Photoelectrochimie des semi-conducteurs.....	12
V. Applications des semi-conducteurs dans les cellules photovoltaïques.....	12
V.1 Définition d'une cellule photovoltaïque.....	12
V.2 Paramètres des cellules photovoltaïques.....	12
V.3 Types de cellules photovoltaïques.....	14
V.3.1. Les cellules photovoltaïques inorganiques.....	14
• Cellules au silicium monocristallin.....	14
• Cellules au silicium polycristallin.....	14
• Cellules au silicium amorphe hydrogéné.....	14
V.3.2. Les cellules photovoltaïques organiques.....	15
• Cellules à base de matériaux moléculaires.....	15
• Cellules à base de polymères.....	15

V.3.3 Cellules photovoltaïques électrochimiques.....	16
--	----

Chapitre II

Techniques et méthodes expérimentales

I. Produits chimiques.....	17
I.1. Solvants et électrolyte support.....	17
I.2. Les réactifs.....	17
II. Cellule de mesure et électrodes.....	17
III. Techniques expérimentales utilisées.....	18
III.1. Voltampérométrie cyclique (VC).....	18
III.1.1. Principe.....	18
III.1.2. Avantages de la voltampérométrie.....	20
III.2. Chronopotentiométrie.....	20
III.4. Spectroscopie d'impédance.....	20
III.4.1. Principe.....	20
III.4.2. Avantages de la méthode.....	23
III.5. Spectroscopie UV-visible.....	23
III.5.1. Principe.....	24
III.5.2. Utilisation de la spectroscopie UV-visible.....	24
III.6. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	25
III.7. Analyse par rayons X et identification des phases.....	25

Chapitre III

Résultats et discussions

I. Etude de comportement.....	26
I.1. Electrodéposition de Pb Sur une électrode en Platine	26
I.1 Sur une électrode d'ITO.....	27
1. Electrodéposition de plomb par chronoampérométrie.....	28
II. Caractérisation des films de PbO obtenus.....	29

II.1 DRX.....	29
II.2 Caractérisation électrochimique par VC.....	30
II.3 Caractérisation par Spectroscopie d'impédance.....	31
II.4 UV- vis.....	32
II.5 MEB.....	33
II.6 Application en photoélectrochimie.....	35
Conclusion	
Références	

LISTE DES FIGURES

chapitre I

Fig.I.1. Représentation de semi-conducteurs extrinsèques : a) type n (SiP) b) type p (SiB)....	5
Fig.I.2. La stœchiométrie de l'oxyde PbO, Dans cette maille il y a 1 cation Pb^{2+} et un anion O^{2-}	6
Fig.I.3. Schéma de diagramme des oxydes intermédiaires dans le domaine PbO-PbO ₂	7
Fig.I.4. Couches d'oxygène intercalées et un changement de la coordination autour de Pb et O ; (c) Séquence et les changements dimensionnels principaux [4].....	8
Fig.I.5. Formation de bandes dans les solides par réunion des atomes isolés en un réseau....	11
Fig.I.6. Bandes d'énergie et représentation bidimensionnelle d'un réseau de semi-conducteur intrinsèque.....	11
Fig.I.7. Caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque : (a) dans le noir (en tirets). (b) sous éclairage (en trait continu).....	13
Fig.8. Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant.....	16

Chapitre II

Fig.II.1. L'allure générale de la courbe voltampérométrique.....	19
Fig.II.2. Circuit électrique équivalent de Randles.....	21
Fig.II.3. Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.....	22

Chapitre III

Fig.III.1. voltampérogramme cyclique relatif à une solution de $[NaNO_3+Pb(NO_3)_2] /H_2O$, obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre -1 et +1,5 V/ECS, à une vitesse de balayage de 10 mV/s.....	26
Fig.III .2. voltampérogramme cyclique relatif à une solution de $[NaNO_3+Pb(NO_3)_2] /H_2O$ sur une électrode d'ITO, obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre +0.8 et -1.2 V/ECS, à une vitesse de balayage de 10 mV/s.....	27
Fig.III.3. Electrodeposition par chronampérométrie du plomb à partir d'une solution de $[NaNO_3(1M)+Pb(NO_3)_2(2.10^{-2})] /H_2O$ pour une durée de temps de 120s.....	28

Fig.III.4 Analyse DRX d'un film de PbO obtenu pour 5H et 40H de recuit.....	30
Fig.III.5. Voltampérogramme cyclique relatif aux films de PbO déposés sur ITO dans une solution de NaNO_3 obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre -1 et 1.5 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.....	31
Fig.III.6. Diagrammes d'impédances correspondant aux films de PbO déposé sur ITO pour 5 heures et 40 heures de recuit. Enregistrés sur une gamme de fréquence 100 mHz et 100kHz.....	32
Fig.III.7. spectres UV-visible de films de PbO déposés sur des lames d'ITO pour deux durées de recuit (5 heures et 40 heures).....	33
Fig.III.8. Image MEB d'un film de PbO obtenu par chronoampérométrie déposé sur ITO ; (a) et (b) : 5 heures de recuit, (c) et (d) : 40 heures de recuit.....	34
Fig.III.9. Variation de photocourant en fonction du potentiel correspondant aux films de PbO effectuée en présence d'une source de lumière polychromatique dans l'électrolyte support....	35

Dédicaces

Je dédie ce travail :

*À Celle à qui mon cœur depuis sa naissance n'a pas pu éprouver
qu'amour et reconnaissance, à celle qui a donné un sens à mon existence
en m'offrant une éducation digne de confiance*

À ma chère Mère Louiza

Je tiens particulièrement à dédier ce travail à mon marie

Nasreddine

*qui toujours présent pour m'aide beaucoup de près et de loin et qui
m'a inculqué un esprit de persévérance*

A la bougie de ma vie, et la lumière de mon cœur ma petite fille :

LODJAINÉ

A baux père : Lakhdar

A ceux qui pensent à moi mes sœurs : Siham et Nadia

A Mes frères : Abdelali, Imed, Hichem et Mohamed

A ma chère : Samiha

À toutes les familles : Traouche, Karari et Bouabda

À Toute la promotion de l'électrochimie des matériaux.

Toutes les personnes que j'aime beaucoup.

Pour tous je vous dis : Merci.

REMERCIEMENTS

Je remercie dieu de m'avoir donné la force et l'aide afin de pouvoir accomplir ce travail,

J'ai eu le plaisir d'effectuer ce travail au Laboratoire d'électrochimie et Matériaux - Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université FERHAT ABBAS de Sétif, dirigé par le docteur **HABELHAMES FARID**. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Mes vifs remerciements vont également au docteur **HABELHAMES FARID** pour m'avoir confié ce sujet et dirigé ces travaux, pour sa disponibilité, sa gentillesse.

Je suis très honoré par la présence, dans le jury, de Docteur BENAMRANI HASSEN, à l'Université de Sétif, je le remercie d'avoir présidé le jury cette mémoire.

Je remercie également Docteur ISAADI SAIFI, d'avoir accepté de participer et de juger ce travail, qu'il trouve ici mes vifs remerciements pour avoir bien voulu mobiliser de son temps et de ses compétences pour juger ce travail et participer au jury de ce mémoire

Mes remerciements vont également à Docteur CHIRITI MABROUK, Maître de Conférences, qu'elle trouve ici ma respectueuse reconnaissance pour avoir bien voulu mobiliser de son temps et de ses compétences pour juger ce travail et participer au jury de ce mémoire.

Je tiens aussi à présent mes sincères remerciements à Melle L. LAMIRI pour ses précieux conseils et son aide dans la réalisation de ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les collègues du laboratoire, le personnel administratif, technique, pour leur soutien moral, et à tous ceux et à toutes celles qui m'ont aidé de près ou loin à accomplir ce travail.

Résumé

Ce travail consiste à la synthèse et la caractérisation de l'oxyde de plomb PbO à partir de l'électrodéposition de plomb sur des plaques semi-transparentes d'ITO pour différentes durées de recuit (5 heures et 40 heures) sous s'oxygène pour former le PbO.

La caractérisation des échantillons sera effectuée par des méthodes électrochimiques (voltamétrie cyclique, spectroscopie d'impédance et les mesures photoélectrochimiques) et méthodes morphologiques et physique (MEB, DRX, UV-visible....).

l'étude montre que les films chauffés à 40heurs plus conductrices que 5heurs, et a partir des résultats des tests photoélectrochimiques, on résulte que l'oxyde de Plomb (PbO) déposé est un semi-conducteur de type n. aussi, les photocourants générés par le film de PbO chauffé pour 40 heures sont plus importants que celui chauffé pour 5 heures.

Abstract

This work consists with the synthesis and the characterization of oxide PbO lead starting from the lead electrodeposition on semi-transparent plates of ITO for different durations of annealing (5 hours and 40 hours) under is oxygenated to form PbO.

The characterization of the samples will be carried out by electrochemical methods (cyclic voltametry, spectroscopy of impedance and measurements photoelectrochemical) and morphological methods and physics (MEB, DRX, UV-visible....).

the study shows that the films heated with 40heurs more conducting than 5heurs, and starting from the results of the photoelectrochemical tests, it is resulted that the Lead oxide (PbO) deposited is a semiconductor of the type N. as, the photocurrents to generate by film of PbO heated for 40 hours are more important as that heated for 5 hours.

Introduction

Le prodigieux développement technologique de ce siècle marqué par l'invention du premier générateur électrique de l'homme dans l'espace, il s'accroît pour devenir une priorité à l'échelle nationale explique cette très brutale consommation d'énergie, surtout après la crise pétrolière des années 70. Le monde a pris conscience de l'importance de trouver des sources de remplacement énergétiques. L'énergie solaire constitue donc un haut de recherche stratégique, car la Terre reçoit en énergie supérieure à celle correspondant aux ressources fossiles totales. La cellule photovoltaïque s'avère le meilleur moyen pour la conversion directe de l'énergie solaire en énergie électrique. Ce dispositif de haute technologie est constitué principalement de semi-conducteurs capables de donner des rendements de conversion élevés. Le silicium constitue le matériau de base, mais beaucoup d'autres semi-conducteurs ont montré des rendements nettement supérieurs à celui du silicium. Il s'agit essentiellement de semi-conducteurs binaires ou ternaires, employés sous forme d'homo ou d'hétérojonctions, de diodes Schottky ou de structures M.I.S. (métal isolant semi-conducteur).

Les photoconducteurs commerciaux d'aujourd'hui sont basés presque exclusivement sur le semi-conducteur inorganique comme le Si, Ge, CdSe, CdTe, InP, GaAsetc.

Le présent travail constitue une contribution à la préparation et à l'analyse des couches minces d'un semi-conducteur conducteur (Oxyde de Plomb PbO) déposé électrochimiquement sur des plaques d'ITO (Oxyde d'étain dopé Indium SnO₂:In). Il inclut également l'étude des propriétés électrochimiques, photoélectrochimiques qui a été menée par des méthodes électrochimiques : voltampérométrie cyclique, méthodes d'impédances et par la chronoampérométrie.

Le mémoire est divisé en trois chapitres:

~ Le premier chapitre est consacré à des données théoriques avec des généralités sur les semi-conducteurs dont le mono-oxyde de Plomb (PbO) comme exemple.

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

~ Le troisième chapitre englobe les principaux résultats qui porte sur la description, l'interprétation et la discussion des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail, L'ensemble de ce travail nous a permis de dégager d'intéressantes conclusions .

Chapitre I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Le premier chapitre est consacré à des données théoriques avec des généralités sur les semi-conducteurs dont le mono-oxyde de Plomb (PbO) comme exemple.

I. Semi-conducteurs

En électronique on différencie trois types de matériaux: les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs. Dans ces différents matériaux, les électrons de la couche externe de chaque atome participent aux liaisons atomiques : c'est la bande de valence. La conduction de l'électricité dans un matériau donné est caractérisée par le déplacement des charges qu'il contient en réponse à une tension qu'on lui applique. Pour avoir une conduction de l'électricité il faut fournir assez d'énergie à ces électrons pour qu'ils franchissent la bande interdite qui sépare la bande de valence de la bande de conduction. Celle-ci est plus ou moins large suivant le matériau que l'on considère [1,2].

I.1 Différents types de semi-conducteurs

Les semi-conducteurs II-VI sont des corps composés : ils contiennent en proportion égale des éléments de la colonne II_B et des éléments de la colonne VI_B de la classification périodique.

On peut ainsi avoir des corps binaires (ex : ZnS, CdS, GaAs,...), ternaires (ex : GaAlAs,...) ou quaternaires. Ce type de variation est très important car il permet de déterminer la composition de tout alliage susceptible d'être déposé sur un substrat par épitaxie.

Parmi les semi-conducteurs on distingue deux grandes catégories : Les semi-conducteurs intrinsèques et les semi-conducteurs extrinsèques. La conduction dans un matériau est le déplacement des charges électriques négatives réelles (électrons), qui engendre un déplacement de charge électriques positives fictives (trous ou lacunes) dans le sens opposé (sens conventionnel du courant) [3].

I.2 Dopage des semi-conducteurs intrinsèques

Les semi-conducteurs intrinsèques sont ceux dont le comportement électrique ne dépend que de la structure électronique de leur matériau. De ce cas, les porteurs sont tous créés en excitant des électrons dans la bande de valence. En conséquence, un nombre égal d'électrons et de trous est créé.

I.2.1 Dopage de type n

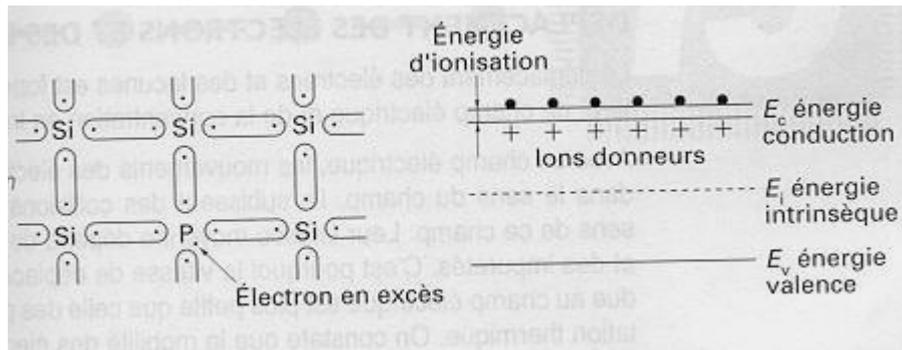
Le but d'un dopage de type n est de produire un excès d'électrons porteurs dans le semi-conducteur.

Afin de comprendre comment un tel dopage s'effectue, considérons le cas du silicium (Si). Les atomes de Silicium ont quatre électrons de valence, chacun étant lié à un atome de Si voisin par une liaison covalente. Si un atome ayant cinq électrons de valence, comme le phosphore (P), l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sb), est incorporé dans le réseau cristallin, alors cet atome présentera quatre liaisons covalentes et un électron libre. Cet électron, qui n'est pas un électron de liaison, n'est que faiblement lié à l'atome et peut être facilement excité vers la bande de conduction.

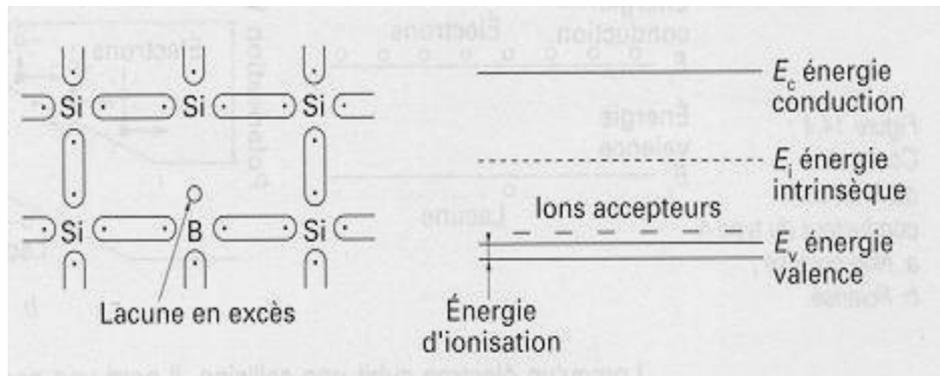
Les atomes à cinq électrons ont un électron supplémentaire à «donner», ils sont appelés atomes donneurs. Les matériaux ainsi formés sont appelés semi-conducteurs de type n parce qu'ils contiennent un excès d'électrons négativement chargés.

I.2.2 Dopage de type p

Le but d'un dopage de type p est de créer un excès de trous. Dans ce cas, un atome trivalent, généralement un atome de bore, est substitué à un atome de silicium dans le réseau cristallin. En conséquence, il manque un électron pour l'une des quatre liaisons covalentes des atomes de silicium adjacents, et l'atome peut accepter un électron pour compléter cette quatrième liaison, formant ainsi un trou. Quand le dopage est suffisant, le nombre de trous dépasse de loin le nombre d'électrons. Les trous sont alors des porteurs majoritaires et les électrons des porteurs minoritaires. Les atomes de ce genre sont appelés accepteurs et le semi-conducteur de type p .



a) Type *n*



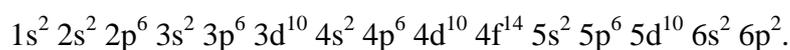
b) Type *p*

*Fig.I.1. Représentation de semi-conducteurs extrinsèques : a) type *n* (SiP) b) type *p* (SiB)*

II. Le plomb et ses oxydes

II.1 Plomb

Le plomb se classe dans le tableau périodique avec le carbone, le silicium, le germanium, et l'étain dans le groupe IV. Il occupe la 82^{ème} case. Sa configuration électronique est la suivante :



Le plomb est susceptible de prendre dans ses composés les valences +2 et +4. La valence +1 quelquefois signalée (sous oxyde Pb_2O et ses dérivés, halogénures) n'a jamais été confirmée.

Dans la littérature une grande attention a été donnée aux oxydes dont les formules stœchiométriques sont : PbO , Pb_3O_4 et PbO_2 . De nombreux auteurs ont signalé d'autres oxydes dans lesquels le degré d'oxydation se trouve compris entre +4 (PbO_2) et +8/3 (Pb_3O_4). Ces oxydes sont appelés les oxydes intermédiaires ou les méta-plombates non stœchiométriques.

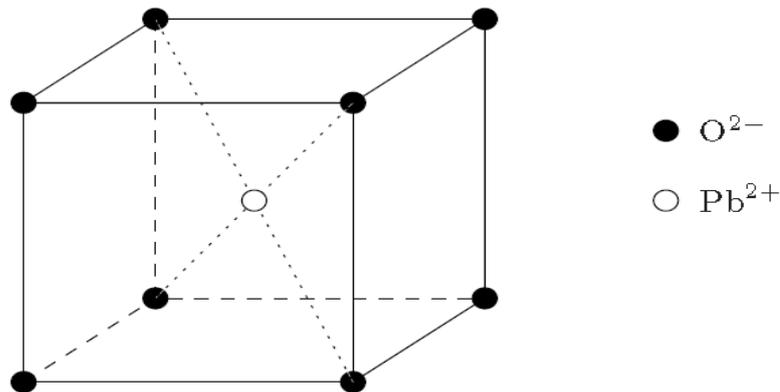


Fig.I.2. La stœchiométrie de l'oxyde PbO , Dans cette maille il y a 1 cation Pb^{2+} et un anion O^{2-}

II.2 Oxydes intermédiaires de Pb

II.2.1. Stœchiométrie

Anderson et Sterns [4] ont suivi les phases intermédiaires formées durant l'oxydation de tet- PbO avec l'oxygène à 310 °C pour des temps de réaction différents ainsi que durant la désintégration de PbO_2 à 300-330 °C sous vide ou en azote. Ces températures sont relativement basses ce qui permet l'étude des altérations structurales lentes avant l'établissement de l'équilibre. Les oxydes intermédiaires sont présentés sur le schéma de la fig.1. A des rapports O : Pb, $x=1.08$ à 1.41, un système biphasé est formé, appelé tet- $\text{PbO} + \text{PbO}_n$. Le dernier composé est un oxyde non stœchiométrique avec une composition variable et une cellule élémentaire pseudo-cubique. Pendant la décomposition thermique du PbO_2 dans la région $x = 1.57$ à 1.98, un système biphasé $\text{PbO}_2 + \alpha\text{-PbO}_x$ est formé. Il a été suggéré que la cellule élémentaire de $\alpha\text{-PbO}_x$ est monoclinique avec une formule à l'état idéal similaire à $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$ ($\text{PbO}_{1.583}$) qui contient une certaine concentration des lacunes d'oxygène.

La formation de l'oxyde pseudo-cubique PbO_n à partir de tet- PbO est un processus topochimique intéressant. La fig.3 donne la relation entre la structure des cellules élémentaires de tet- PbO et PbO_n .

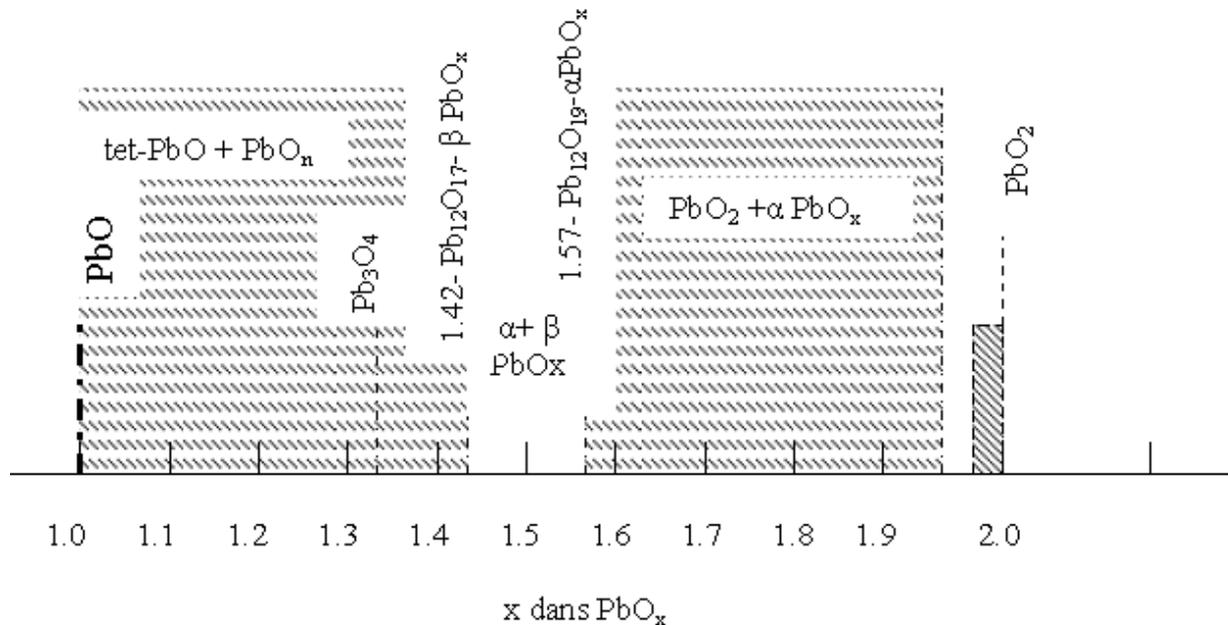


Fig.1.3. Schéma de diagramme des oxydes intermédiaires dans le domaine PbO - PbO_2

Tet- PbO possède une structure sous forme de couches (fig.I.4). Les cellules élémentaires contiennent des couches de Pb et d'oxygène ainsi que des couches vides. Dans le cas de PbO_n (fig.I.4.b), ces couches sont partiellement remplies par O_2 . Dans ce cas, la coordination autour des ions Pb et O est faiblement changée. Le réarrangement structural de tet- PbO en PbO_n est montré sur la fig.I.4.c.

II.2.2. Conductivité électrique

Lappe [5] a préparé des oxydes de plomb avec différents teneurs d'oxygène par arc électrique dans des atmosphères contenant différentes proportions oxygène-argon. D'après ses résultats, le bioxyde PbO_2 possède une grande conductivité $10_2 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Lorsque le pourcentage d'oxygène dans le mélange gazeux diminue sous 25%, des oxydes avec une basse valence se forment et la conductivité diminue atteignant $10^{-10} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ dans le cas de tet - PbO . Puisque les oxydes de plomb sont semi-conducteurs, leur conductivité dépend des défauts dans leurs réseaux cristallins.

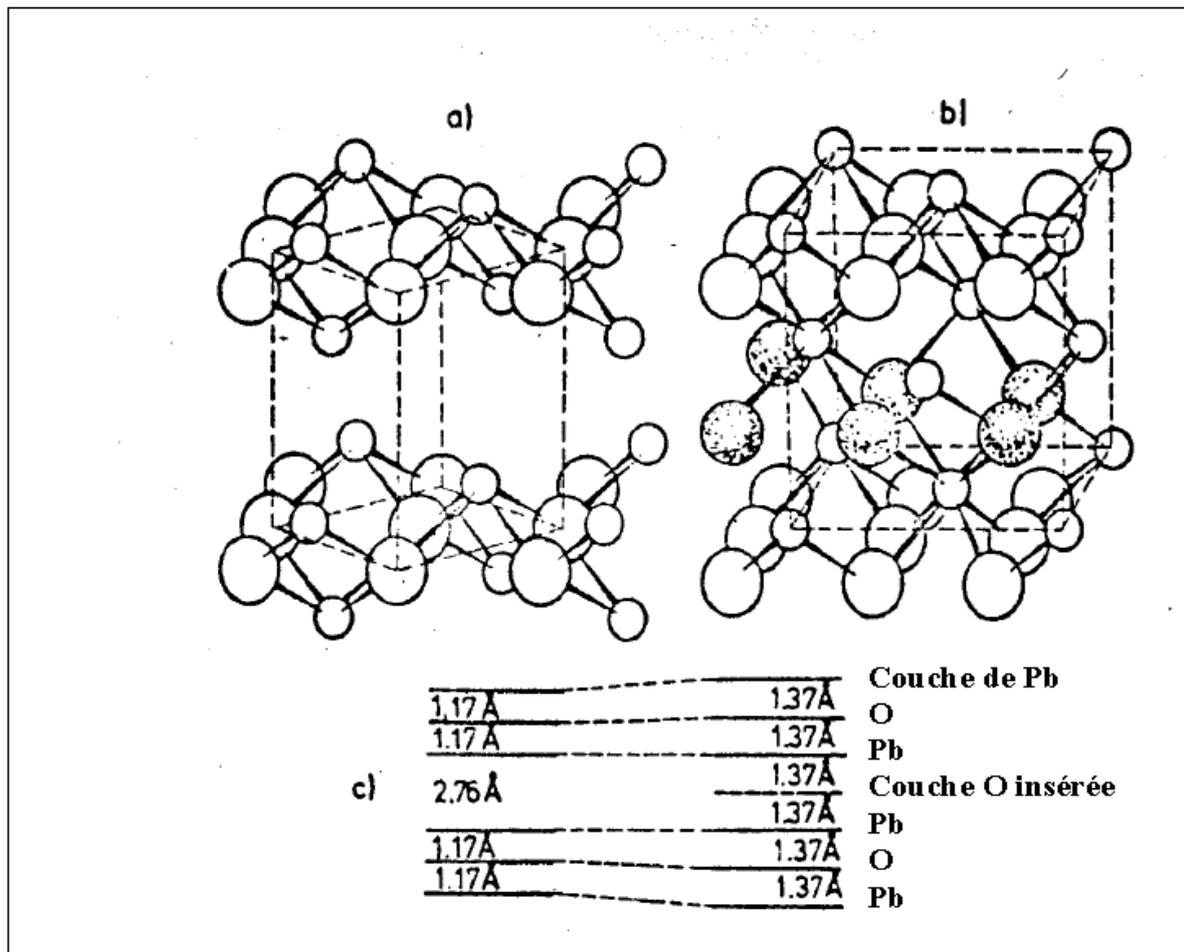


Fig.I. 4. Couches d'oxygène intercalées et un changement de la coordination autour de Pb et O ; (c) Séquence et les changements dimensionnels principaux [4]

II.3 Propriétés de PbO

II.3.1 Chimiques

Il résiste bien aux agents chimiques, mais se ternit à l'air par suite de la formation superficielle d'un carbonate basique (la céruse). Le plomb fond à 327°C. Sous de très fortes pressions, la température de fusion s'abaisse légèrement (326°C à 150 atm. et 321°C à 2000 atm). Le plomb est très résistant aux acides, par ailleurs il est très énergiquement attaqué par les bases : soude, potasse, chaux. Il est également attaqué par les halogènes et en particulier le fluor.

Par conséquent, les tuyaux de plomb placés dans du ciment portland ou de la chaux hydraulique doivent être recouverts d'un enduit protecteur. Ce fait est dû à la réaction basique de prise du ciment et de ses homologues.

L'eau s'oxyde facilement à l'air soit à froid, soit plus encore à chaud; l'eau qui n'est pas purgée d'air et qui séjourne dans les tuyaux de plomb quelque temps, devient impropre à la consommation; les sels de plomb sont en effet des poisons violents (saturnisme). C'est la raison pour laquelle on a tendance à remplacer les tuyaux de plomb par des tuyaux en matière plastique.

II.3.2 Physiques et mécaniques

C'est un métal mou (rayable à l'ongle), il est gris bleuâtre, brillant quand il n'est pas corrodé, malléable et peu tenace. De densité 11,3, il est le plus dense des métaux usuels. On peut laminier le plomb facilement, c'est le plus mou des métaux lourds. Il est d'autant plus mou qu'il est plus pur.

On peut par compression à 200 MPa en agglomérer les feuilles de plomb en une masse compacte. Comprimé à 500 MPa, il s'écoule à travers les fissures comme un liquide. La phase élastique du plomb à la traction comme à la compression est extrêmement réduite. La limite de rupture à la traction est de l'ordre de 13,5 MPa pour les plombs couramment utilisés dans les travaux publics. A partir d'une certaine valeur de charge à la compression, l'écoulement du plomb se produit sans rupture. Le module d'élasticité est de 17000 MPa et son coefficient de Poisson est de 0,44.

La fragilité du plomb est très faible, en revanche en le soumettant à des chocs répétés, on le rend cassant et sec d'autant plus que la température est élevée.

Grâce à son bas point de fusion (328°C) cet alliage peut aisément être soudé avec un simple gaz à flamme ou encore coulé. Le plomb s'allie facilement à l'étain (métal pour soudures) et à l'arsenic. Par contre, il s'allie très mal au cuivre et au fer.

Ses composés chimiques ont d'importantes applications :

- le minium sert comme sous-couche de peinture anti rouille pour protéger le fer de l'action de l'humidité,
- la litharge et la céruse servent comme pigments colorants.

Allié à l'antimoine à raison d'environ 9 %, qui augmente sa dureté et sa résistance à la corrosion, le plomb sert à confectionner les caractères d'imprimerie et les plaques d'accumulation.

III. Electrodes semi-conductrices

Les propriétés électroniques des solides sont habituellement décrites en termes de modèles de bandes, qui traitent du comportement d'un électron évoluant dans le champ créé par le noyau atomique et tous les autres électrons [6, 7, 8]. Considérons la formation d'un réseau solide, tel que **Cu**, **Si** ou **TiO₂**. Lorsque les atomes isolés, qui sont caractérisés par des orbitales vides et des orbitales remplies, sont assemblés en un réseau contenant environ 5.10^{22} atomes/cm³, de nouvelles orbitales moléculaires se créent.

Ces orbitales sont si voisines qu'elles forment essentiellement des bandes continues; les orbitales liantes, remplies, constituent la bande de valence, et les orbitales antiliantes vides, la bande de conduction (Figure.I.5). Ces bandes sont séparées par une région interdite ou bande vide d'énergie E_g , qui est habituellement de l'ordre de quelques électrons-volts. Lorsque $E_g \ll kT$, ou lorsque les bandes de valence et de conduction se recouvrent, le matériau est un bon conducteur de l'électricité (par ex: Cu, Ag). Dans ces conditions, il existe dans le solide des niveaux d'énergie électronique qui sont remplis et vides pratiquement à la même énergie, si bien qu'un électron peut passer d'un niveau à l'autre avec seulement une faible énergie d'activation. Pour des valeurs plus élevées de E_g (par ex: dans le cas de **Si**, pour lequel $E_g = 1.1$ eV), la bande de valence (BV) est presque remplie et la bande de conduction (BC) presque vide. C'est l'excitation thermique des électrons qui produit le transfert de BV à BC, et libère un trou dans BV qui peut être rempli par un électron de BV. Un tel matériau est appelé semi-conducteur intrinsèque. La densité n_i d'électrons BV et la densité p_i de trous dans BV sont donnés par l'expression [6]:

$$n_i = p_i \approx 2.5 \times 10^{19} \exp\left(\frac{-E_g}{2KT}\right) \text{cm}^{-3}$$

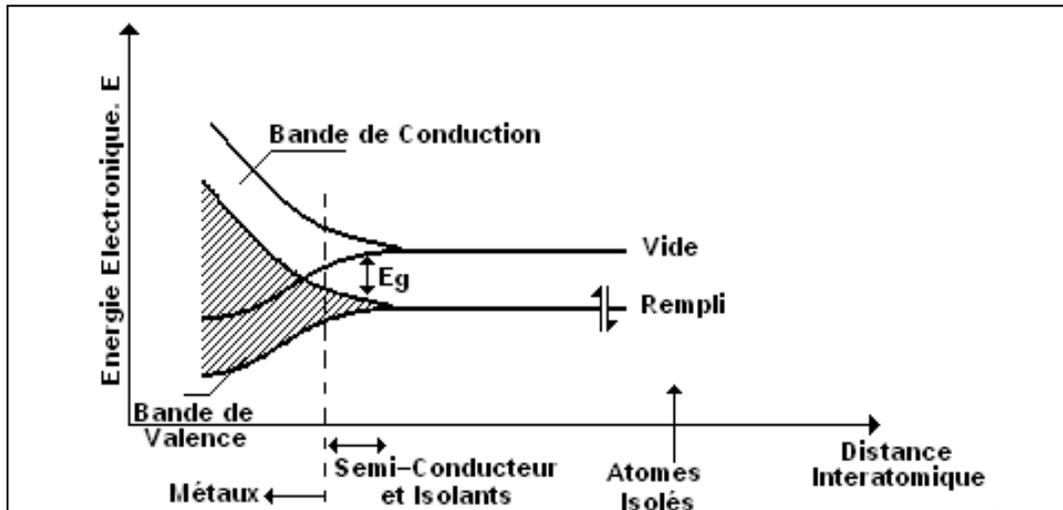


Fig.I.5. Formation de bandes dans les solides par réunion des atomes isolés en un réseau

Les transporteurs mobiles (électrons et trous) se déplacent dans le semi-conducteur de la même manière que les ions en solution. Les mobilités u_n et u_p de ces espèces sont supérieures de plusieurs puissances de 10 à celles des ions en solution. Par exemple, pour le silicium, $u_n = 1350$ et $u_p = 480 \text{ cm}^2 \cdot \text{v}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les matériaux tels que $E_g > 1.5 \text{ eV}$, il y a si peu de transporteurs créés par excitation thermique à température ambiante qu'à l'état pur, ces solides sont des isolants électrique (par ex: GaP et TiO_2 , pour lesquels E_g vaut respectivement 2.2 et 3.0 eV).

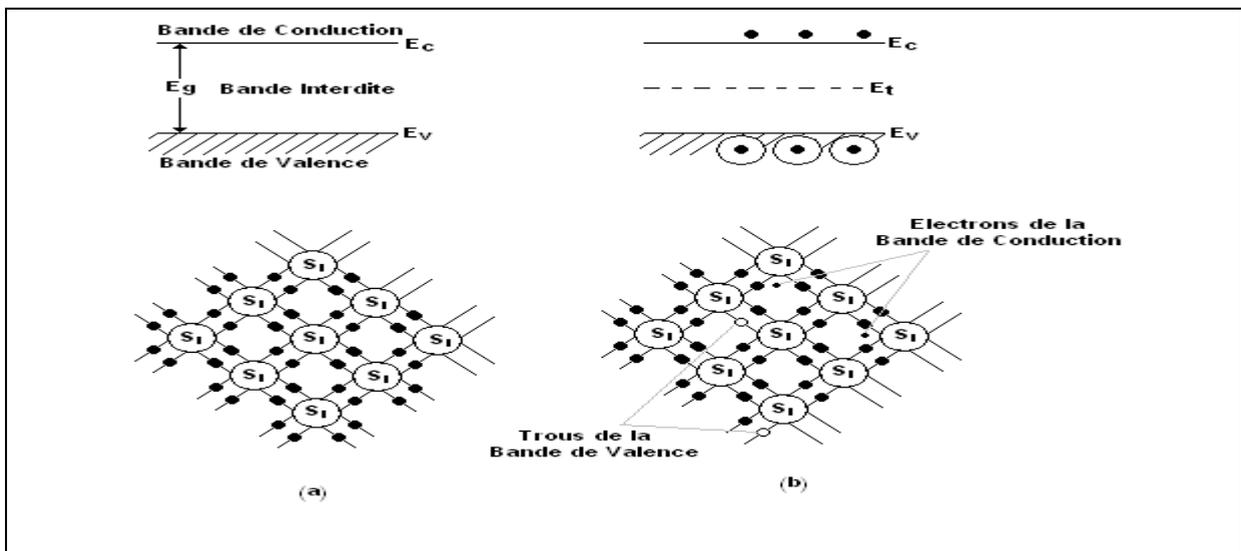


Fig.I.6. Bandes d'énergie et représentation bidimensionnelle d'un réseau de semi-conducteur intrinsèque. (a): Au zéro absolu (ou pour $E_g \gg kT$) et pour un réseau parfait, il n'y a ni trous ni électrons. (b): A une température pour laquelle quelques liaisons du réseau sont rompues, produisant des électrons dans BC et des trous dans BV

IV. Photoélectrochimie des semi-conducteurs

Dans les expériences photoélectrochimiques, l'irradiation d'une électrode par une lumière absorbée par le matériau de l'électrode, produit un courant (le photocourant) qui dépend de la longueur d'onde, du potentiel de l'électrode et de la composition de la solution. Ces corrélations apportent des informations sur la nature du processus photoélectrochimique, les grandeurs énergétiques associées et la cinétique.

Les études photoélectrochimiques sont souvent engagées pour parvenir à une meilleure connaissance de la nature de l'interface électrode/solution. Cependant, ces phénomènes sont également considérés pour leurs applications pratiques potentielles, parce que la production d'un photocourant représente la conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique et chimique. Etant donné que la plupart des réactions photoélectrochimiques se produisent sur des électrodes semi-conductrices, il convient d'examiner brièvement la nature des semi-conducteurs et de leur interface avec la solution.

V. Applications des semi-conducteurs dans les cellules photovoltaïques

V.1 Définition d'une cellule photovoltaïque

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

V.2 Paramètres des cellules photovoltaïques

Le tracé de la variation du courant en fonction de la tension (*figure.I.7*), dans le noir et surtout sous éclairage permet d'évaluer les performances d'une cellule photovoltaïque via l'extrait des différents paramètres photovoltaïques (I_{sc} , V_{oc} , ff , η) [9] :

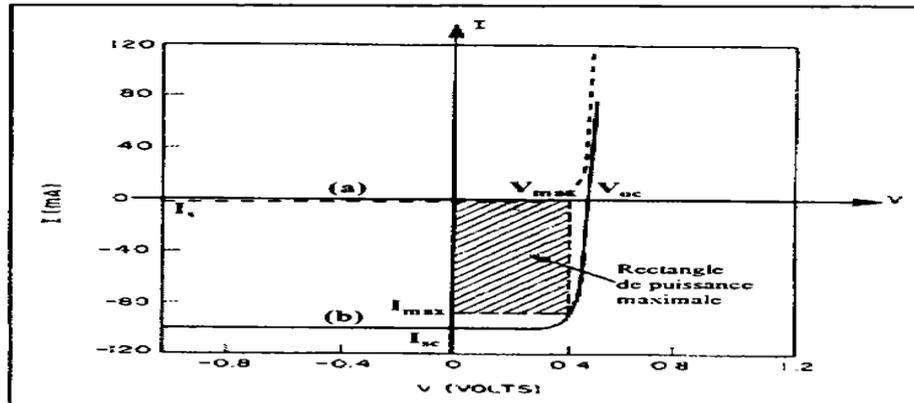


Fig.I.7. Caractéristique I-V d'une cellule photovoltaïque : (a) dans le noir (en tirets). (b) sous éclairement (en trait continu).

- le courant de court-circuit I_{sc} , est le courant qui circule à travers la jonction sous illumination sans application de tension.
- La tension de circuit ouvert V_{oc} est la tension mesurée lorsqu'aucun courant ne circule dans le dispositif photovoltaïque.
- Le facteur de forme ff est le rapport de la puissance maximale au produit de la tension en circuit ouvert et du courant de court-circuit soit :

$$ff = \frac{P_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}} = \frac{V_{max} \times I_{max}}{V_{oc} \times I_{sc}}$$

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

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

$$\eta = \frac{P_{\max}}{P_{in}} = \frac{ff \times I_{Sc} \times V_{oc}}{P_{in}}$$

V.3 Types de cellules photovoltaïques

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

V.3.1. Les cellules photovoltaïques inorganiques

Les cellules photovoltaïques inorganiques qui dites aussi au silicium, représentent 99 % des ventes mondiales de panneaux solaires, la technologie de cette filière est la plus avancée, pour preuve, la faible différence entre le rendement théorique de 27 % et les meilleurs modules de laboratoire d'un pied carré qui ont un rendement de 20,8 % ; ainsi le rendement du meilleur module commercial de grande taille (1 m²), est de 15,3 %. On peut distinguer trois grandes filières [9,10] .

- **Cellules au silicium monocristallin**

La filière du silicium monocristallin qui regroupe les cellules produites à partir de silicium tiré puis découpé en plaquette circulaire.

- **Cellules au silicium polycristallin**

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

- **Cellules au silicium amorphe hydrogéné**

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

Il existe un autre type de cellules peu connue c'est la cellule dite tandem qui s'obtient par l'empilement monolithique de deux cellules simples. En combinant deux cellules (couche mince de silicium amorphe sur silicium cristallin) absorbant dans des domaines spectrales et se

chevauchant on améliore le rendement par rapport à celui des cellules simples qu'elles soient amorphes, monocristallines ou polycristallines.

V.3.2. Les cellules photovoltaïques organiques

Les semi-conducteurs organiques peuvent présenter une intéressante alternative au Silicium du fait d'un coût de production plus faible. Les techniques de production employées pour les molécules organiques présentent une mise en oeuvre moins onéreuse que celles de silicium cristallin. La combinaison des propriétés des polymères qui ont un faible coût par rapport au silicium et les techniques de procédés bas ouvre une perspective d'application des matériaux organiques dans les panneaux solaires. Il existe trois types de ce genre de cellules : les cellules photovoltaïques à base de matériaux moléculaires à base de polymères et les cellules photovoltaïques électrochimiques [10,11].

• Cellules à base de matériaux moléculaires

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

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

• Cellules à base de polymères

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

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

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

V.3.3 Cellules photovoltaïques électrochimiques

Inspiré par la photosynthèse Grätzel et col [12]. Au début des années quatre-vingt-dix du siècle précédent ont développé des cellules solaires qui fonctionnent selon un principe différent de celui décrit dans les paragraphes précédents. Ces cellules sont composées d'un électrolyte, d'un colorant et d'un semi-conducteur inorganique [13-15].

L'absorption de la lumière par des molécules de colorant greffées à la surface de l'oxyde métallique provoque un passage des électrons de l'état fondamental S_0 à l'état excité S^* (fig.8). Les électrons sont ensuite injectés dans la bande de conduction de l'oxyde ayant un niveau énergétique proche de celui de l'état excité. Un processus d'oxydoréduction se met en route dans la solution et permet d'intercepter le retour des électrons vers l'état S^+ en réduisant rapidement le colorant oxydé. La tension aux bornes de la cellule provient de la différence entre le niveau de fermi de l'oxyde et le potentiel d'oxydoréduction de la solution.

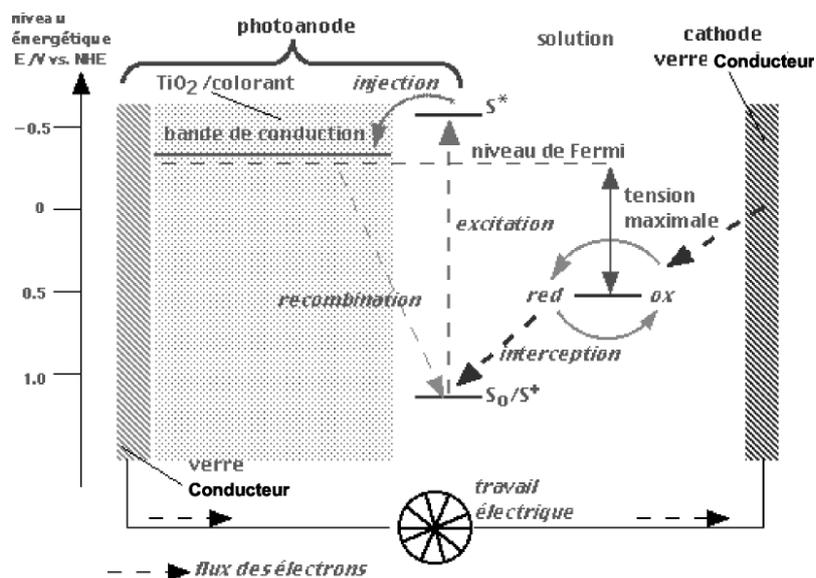


Fig.I.8. Schéma énergétique de la cellule solaire à colorant.

Le choix du colorant, de l'oxyde de la solution est crucial pour produire des cellules de bonne qualité. Le meilleur rendement mesuré et certifié par le centre de test de mesures (NREL) aux Etats-Unis est de 10,4 % [16]. Des tests de stabilité effectués par le même organisme montrent que la durée de vie des cellules est de 20 ans en fonctionnement .C'est pourquoi les cellules de Grätzel dont le coût de fabrication est modéré sont aujourd'hui au stade de la commercialisation.

Chapitre II

Techniques et méthodes expérimentales

Nous décrivons dans ce chapitre la nature des produits chimiques, les électrodes et la cellule, utilisés au cours de ce travail. Nous présentons aussi les méthodes et les techniques expérimentales utilisées qui sont: la voltampérométrie cyclique (VC), la spectroscopie d'impédance (SIE) et la spectroscopie UV-Vis.

I. Produits chimiques

I.1. Solvants et électrolyte support

Le solvant utilisé est l'eau (H_2O), et le sel support ($NaNO_3$). Ces composés sont des produits (Aldrich) purs pour analyse.

I.2. Les réactifs

Les réactifs utilisés ont été, nitrate de plomb ($Pb(NO_3)_2$ contenant $2 \cdot 10^{-2}M$), et le nitrate de sodium ($NaNO_3$) 1M

II. Cellule de mesure et électrodes

L'étude par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance a été effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes :

- L'électrode de référence est au calomel saturée (ECS), dont le potentiel par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH) est de + 0,242 V.
- L'électrode auxiliaire (contre électrode) est une plaque de platine de surface $0,5 \text{ cm}^2$
- L'électrode de travail c'est une lame d'oxyde d'indium et d'étain (ITO).

La cellule et les électrodes utilisées lors des mesures de spectroscopie d'impédance réalisées en solution, sont identiques à celles utilisées en voltampérométrie cyclique. L'étude a été portée sur des films de monoxyde de plomb déposé sur une lame d'ITO.

L'appareil utilisé pour la caractérisation électrochimique est le Voltalab 40 (PGP 301) radiomètre piloté par un logiciel voltamaster permettant de choisir la méthode d'analyse et le traitement des données.

III. Techniques expérimentales utilisées

III.1. Voltampérométrie cyclique (VC)

III.1.1. Principe

C'est la technique la plus utilisée en électrochimie car elle possède la particularité de pouvoir à la fois élaborer un matériau et ensuite de le caractériser [17,18]. La voltampérométrie cyclique (VC) mesure le potentiel d'oxydation et de réduction d'un monomère ou d'un polymère par rapport à une électrode de référence.

C'est une méthode d'analyse dans un état non-stationnaire qui consiste à suivre l'évolution du courant lors d'un balayage de potentiel appliqué à l'électrode de travail.

Le potentiel appliqué varie en fonction du temps selon un signal triangulaire répétitif dépendant du nombre de balayage effectué. Étant donné que le potentiel est balayé selon une certaine vitesse, le courant pourra aussi être porté en fonction du temps. Le courant mesuré à deux composantes soit celle faradique et capacitive.

Le principe général de la voltampérométrie est donc l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié à l'excitation (le potentiel) qui est responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel).

Dans le cas de la voltampérométrie linéaire, l'évolution de la tension a pour expression :

$$E(t) = E_0 \pm v t \quad (1)$$

Le signe plus dans l'équation précédente correspond à un balayage vers les tensions positives, le signe moins correspond à un balayage vers les tensions négatives.

Où :

E_0 : est la valeur initiale de la tension d'électrode.

v : est la vitesse de balayage en tension.

La figure 1 représente l'évolution du potentiel d'électrode qui suit un potentiel modifié linéairement avec le temps.

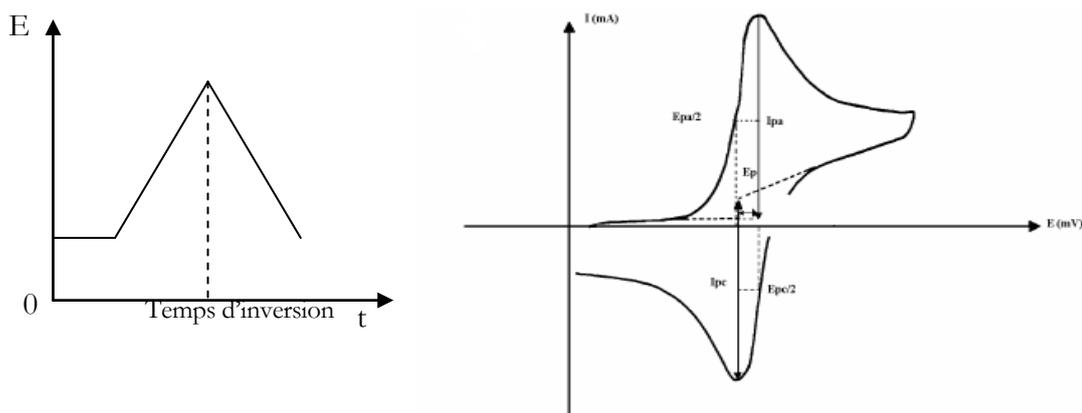


Fig.II.1. L'allure générale de la courbe voltampérométrique

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées sous la forme intensité en fonction du potentiel. Comme le montre la forme du potentiel, le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les espèces qui peuvent être oxydés ou réduites dans l'intervalle de potentiel du balayage. Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel d'oxydation de l'espèce électroactive, puis chute lorsque la concentration d'espèce Red ou Ox est en baisse autour de la surface de l'électrode. Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui réduira le produit formé lors de la première réaction d'oxydation, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic d'oxydation. Par conséquent, donne des informations sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique [19].

Ainsi, par exemple, si le transfert électronique à la surface est rapide et que le courant est limité par la diffusion des espèces vers l'électrode de surface, le pic de courant sera proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage.

III.1.2. Avantages de la voltampérométrie

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie cyclique on peut citer :

- La rapidité de mesures.
- La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
- L'étude de la ré-oxydation des produits formés aux électrodes.
- L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses.

III.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une mesure du potentiel E en fonction du temps t .

Cependant, d'après les recommandations de l'IUPAC (International union of pure and applied chemistry), elle se limite aux techniques pour lesquelles : d'une part, le signal d'excitation i est constant ou variable avec le temps t et non nul (ce qui implique au moins une réaction électrochimique) ; et d'autre part, le transfert de matière est assuré par la seule diffusion.

Dans le cas considéré, c'est-à-dire dans celui de l'existence d'une réaction électrochimique en régime de diffusion pure, la modification transitoire des espèces électroactives qui en résulte entraîne une variation temporelle de la réponse à toute excitation électrique appliquée à l'électrode indicatrice. C'est ainsi que la chronoampérométrie à courant constant conduit à des réponses $E = f(t)$ appelées chronoampérogrammes.

III.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

III.4.1. Principe

Cette méthode permet d'étudier un système électrochimique et d'obtenir des informations concernant la cinétique de phénomènes électrochimiques. Les propriétés physiques et chimiques du système électrochimique peuvent être mises en corrélation avec un ou plusieurs éléments (résistances, capacitances et inductances) d'un circuit électrique équivalent afin de vérifier un mécanisme électrochimique. D'un point de vue plus spécifique, l'impédance

électrochimique décrit la réponse d'un système électrochimique à une tension ou à un courant alternatif en fonction de sa fréquence. Comme dans le cas de la loi d'Ohm, l'impédance Z s'exprime en Ω . La résistance et l'impédance traduisent une résistance du système au passage du flux d'électrons (courant). En courant alternatif, cette résistance s'appelle l'impédance et peut être décomposée en plusieurs contributions. Si l'exemple d'une cellule électrochimique est prise, il pourrait être considéré que la cinétique du transfert de charge aux électrodes, la vitesse des réactions chimiques à ces mêmes électrodes ainsi que la diffusion des espèces de la solution vers l'électrode constituent de petits phénomènes résistifs contribuant à l'impédance totale du système.

Si ces éléments du circuit électrique sont placés en série, l'expression mathématique de l'impédance totale sera décrite par l'équation (2) [20] :

$$Z_{\text{totale}} = \sum Z_i \quad (2)$$

Où Z_i représente l'impédance de chacune des composantes du circuit.

Dans le cas où les éléments du circuit sont placés en parallèles, l'impédance totale deviendra alors [20] :

$$Z_{\text{totale}} = \sum 1/Z_i \quad (3)$$

Le modèle de Randles [21,22] permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface et s'applique particulièrement aux phénomènes physicochimiques tels que l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.

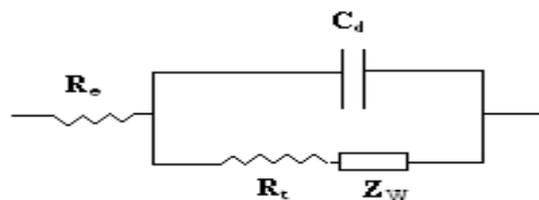


Fig.II.2. Circuit électrique équivalent de Randles.

Ce circuit comprend :

R_e : résistance de l'électrolyte.

R_t : résistance de transfert de charge.

C_d : capacité de la double couche.

Z_W : impédance de diffusion de Warburg.

Cette technique permet de déterminer la résistance de transfert de charge de l'interface solution/électrode. En général, le potentiel est fixé au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence est variée. Le diagramme, partie imaginaire en fonction de la partie réelle de cette impédance est le plus utilisée afin d'extraire la résistance de transfert de charge comme présenté à la figure II.3.

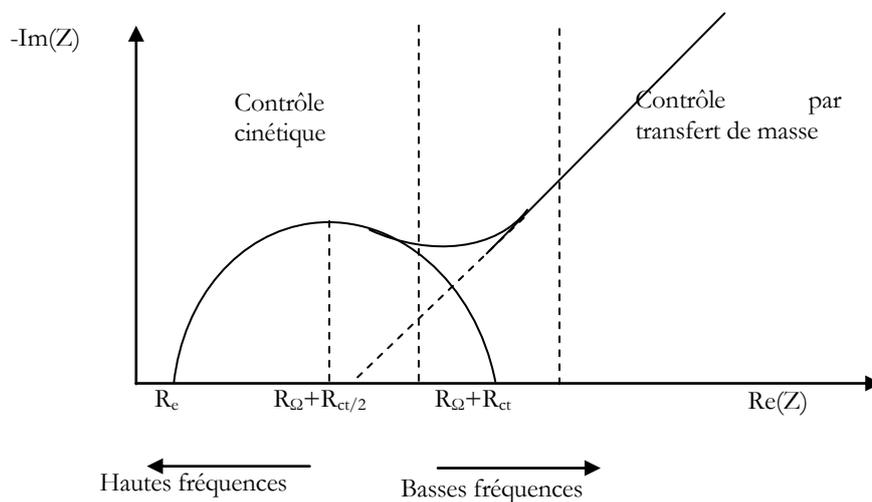


Fig.II.3. Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.

La situation intermédiaire à un modèle purement capacitif ou résistif va conduire à l'obtention d'un demi-cercle. À partir de ce demi-cercle, il est possible de déduire plusieurs paramètres intéressants. Aux hautes fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses permettra d'avoir accès à la résistance ohmique du système (R_e). Aux basses fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses donne une bonne approximation de la résistance pure du système étudié ($R_e + R_t$). Pour un système de type de Randles, cette résistance correspond à la somme de la résistance non compensée du système (résistance de l'électrolyte R_e) à laquelle s'ajoute la résistance due à la polarisation (résistance de transfert de charge R_t) [23].

La résistance de transfert de charge augmente lorsqu'il y a absorption de molécules sur la surface conductrice. Plus la surface est bloquée, et de manière générale lorsque la concentration de surface des molécules est grande, plus cette résistance augmente.

III.4.2. Avantages de la méthode

Parmi les avantages de cette méthode d'analyse on peut citer:

- La possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car la réponse peut être stable et être moyenne sur une longue période du temps.
- Au moyen de cette méthode, on peut aussi identifier aisément à partir de la réponse du système, les contributions liées à l'électrolyte et celle liées à l'électrode.

Ces avantages ouvrent un champ d'application vaste tel que:

- a) La mesure de la conductivité des électrolytes, dans les liquides ou dans des matériaux solides (polymères organiques conducteurs conjugués).
- b) L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes, (application à la corrosion, accumulateurs....) où les mécanismes réactionnels sont composés d'une séquence d'étapes, chimiques et électrochimiques et chacune est caractérisée par ses propres paramètres électriques.

III.5. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-vis fait intervenir dans sa gamme les transitions entre les états d'énergie électronique. Les molécules d'un groupe peuvent occuper plusieurs niveaux vibrationnels, qui ne sont séparés que par de faibles variations énergétiques, un tel groupe de molécules subit la même transition électronique il se produit des variations simultanées d'état vibrationnel et rotationnel entraînant des absorptions énergétiques diverses produisant une raie spectrale.

L'ensemble de ces raies donne naissance à une bande d'absorption.

III.5.1. Principe

Un spectre UV-vis est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons UV par la méthode qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevées, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité monte de l'orbitale de plus haut énergie, grâce au quanta énergétique absorbé.

Il est essentiel naturellement que la fréquence ν de la radiation absorbée correspondante à la différence énergétique $\Delta E = h\nu$ entre les deux orbitales concernées [24] ou h est la constante de Plank ($h = 6,6310^{-34}$ Js).

L'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde de l'échantillon et de l'épaisseur traversée par la lumière.

La relation reliant l'intensité du rayonnement utilisé, le rayonnement transmise, l'épaisseur de la couche du milieu homogène et la concentration de la substance absorbante s'exprime par la loi de BEER-LAMBERT:

$$I = I_0 \exp(-K.L.C)$$

I : intensité de la lumière transmise (I toujours inférieure à I_0)

I_0 : intensité de la lumière incidente

C : concentration molaire de la solution en mol / dm³

K : coefficient molaire d'absorption

L : épaisseur

A partir de cette loi, deux grandeurs caractéristiques l'intensité de l'absorption :

- La transmission : $T = I_0/I$ (exprimée en pourcentage)
- L'absorbance A : $A = \log(I_0/I) = K.L.C$

III.5.2. Utilisation de la spectroscopie UV-visible

Le plus souvent on se sert des spectres UV-visible pour déterminer:

- la pureté des substances chimiques
- la composition d'un mélange dont les composants et leurs caractéristiques spectrales sont connus

- la constante d'un équilibre chimique dans les solutions.
- la constante de dissolution des substances absorbantes.
- la constante d'acidité ou basicité des substances chimiques.

III.6. 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.

III.7. 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 :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \cdot \lambda$$

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

Chapitre III

Résultats et discussions

I. Etude de comportement

I.1. Electrodéposition de Pb Sur une électrode en Platine

La figure III.1 représente voltampérogramme cyclique, relatif à une solution de $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ ($2 \cdot 10^{-2}$ M), NaNO_3 (1M) / H_2O sur une électrode de Pt, obtenus sur une gamme de potentiel comprise entre -1 et +1,5 V/ECS, à une vitesse de balayage de 10 mV/s.

On observe lors de balayage de potentiel positif un pic à 0,9 V/ECS correspondant à l'oxydation du plomb, Au retour, on constate un pic situé à -0,18 V/ECS correspond à la réduction du Pb.

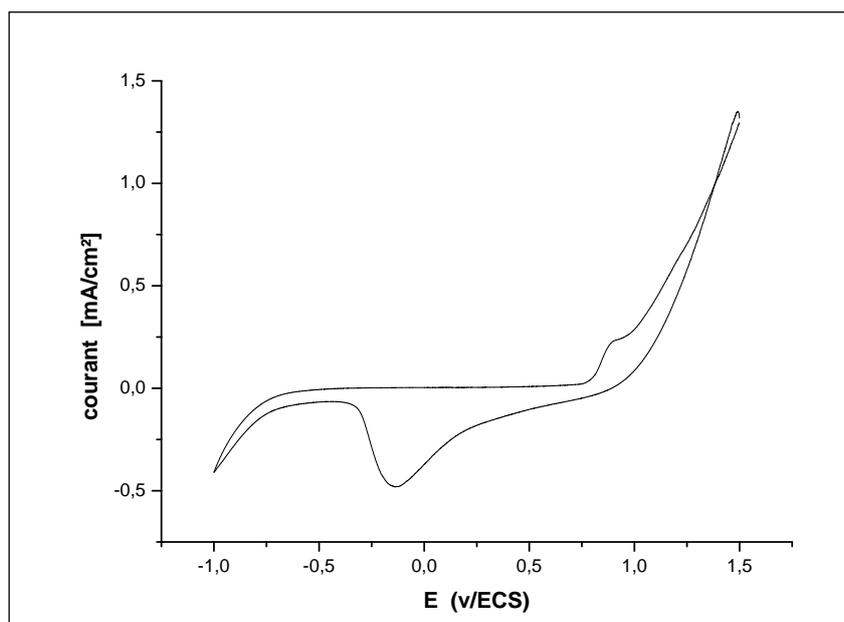


Fig.III.1. voltampérogramme cyclique relatif à une solution de $[\text{NaNO}_3+\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$, obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre -1 et +1,5 V/ECS, à une vitesse de balayage de 10 mV/s.

I.2. Sur une électrode d'ITO

La figure III.2 représente un voltampérogramme cyclique relatif à une solution de $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ($2 \cdot 10^{-2}$ M), NaNO_3 (1M) / H_2O sur une électrode d'ITO, ($2,5\text{cm} \times 1\text{cm}$), obtenus sur une gamme de potentiel comprise entre +0.8 et -1.2 V/ECS, à une vitesse de balayage de 10 mV/s.

On observe lors de balayage de potentiel positif un pic à $E = -0.06$ V /ECS correspondant à l'oxydation du plomb Pb, Au retour, on constate un pic situé à $E = -0,75$ V/ECS correspondant à la réduction de Pb^+ .

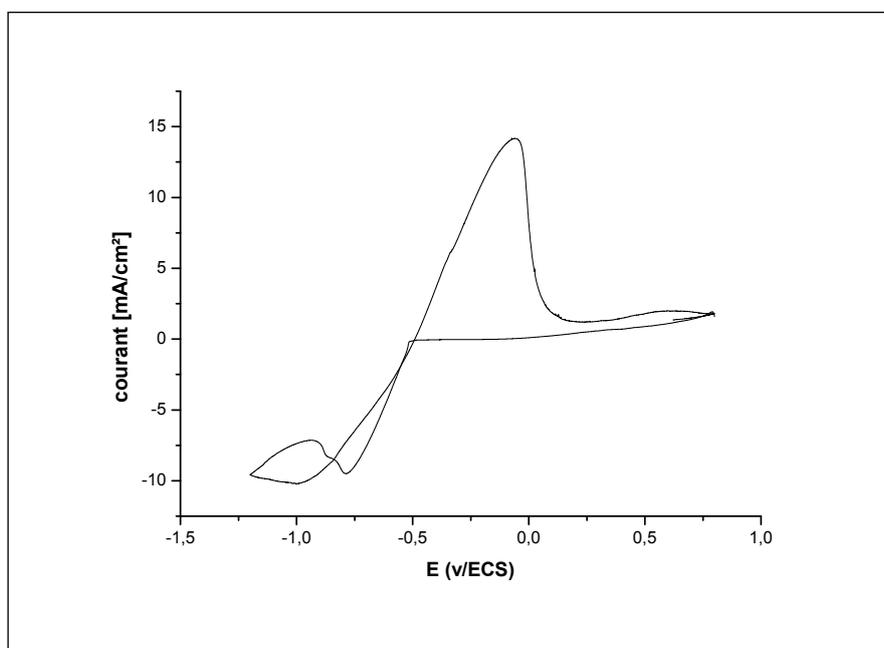


Fig.III.2. voltampérogramme cyclique relatif à une solution de $[\text{NaNO}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ sur une électrode d'ITO, obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre +0.8 et -1.2 V/ECS, à une vitesse de balayage de 10 mV/s.

I.3. Electrodeposition de plomb par chronoampérométrie

L'électrodeposition également par chronoampérométrie (**FigureIII.3**), dans la même solution utilisée précédemment pour la voltampérométrie cyclique, en imposant un potentiel de -750 mV (potentiel de pic de réduction de Pb dans le voltamogramme cyclique) pour une durée de temps de 120s.

Afin d'obtenir des films très minces. Nous avons trouvés que les films formés par chronoampérométrie donnent de bonnes réponses électrochimiques c'est pour cette raison nous avons choisi dans ce qui suit la chronoampérométrie comme la technique de préparation de films.

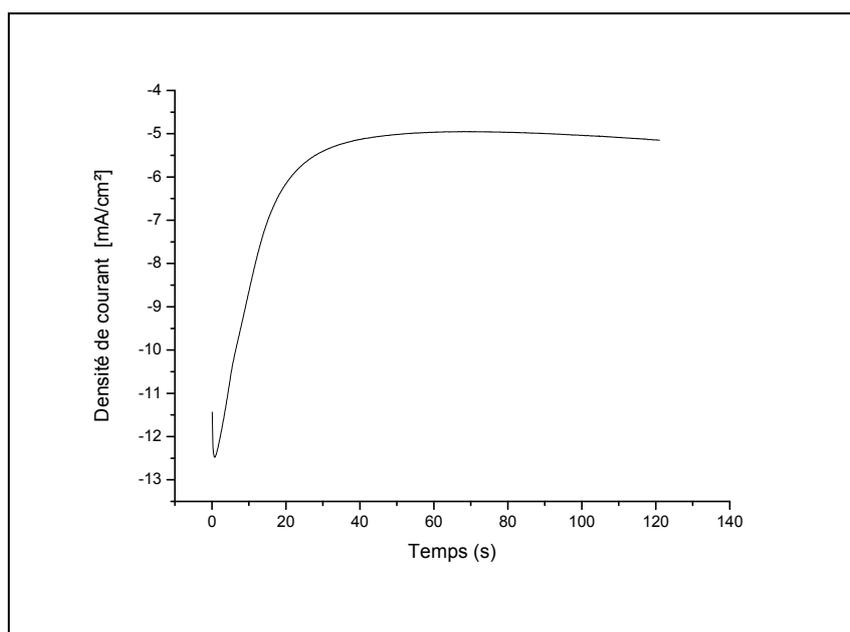
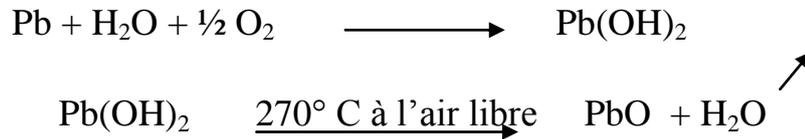


Fig.III.3. Electrodeposition par chronoampérométrie du plomb à partir d'une solution de $[\text{NaNO}_3(1\text{M})+\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(2.10^{-2})]$ pour une durée de temps de 120s.

II. Caractérisation des films de PbO obtenus

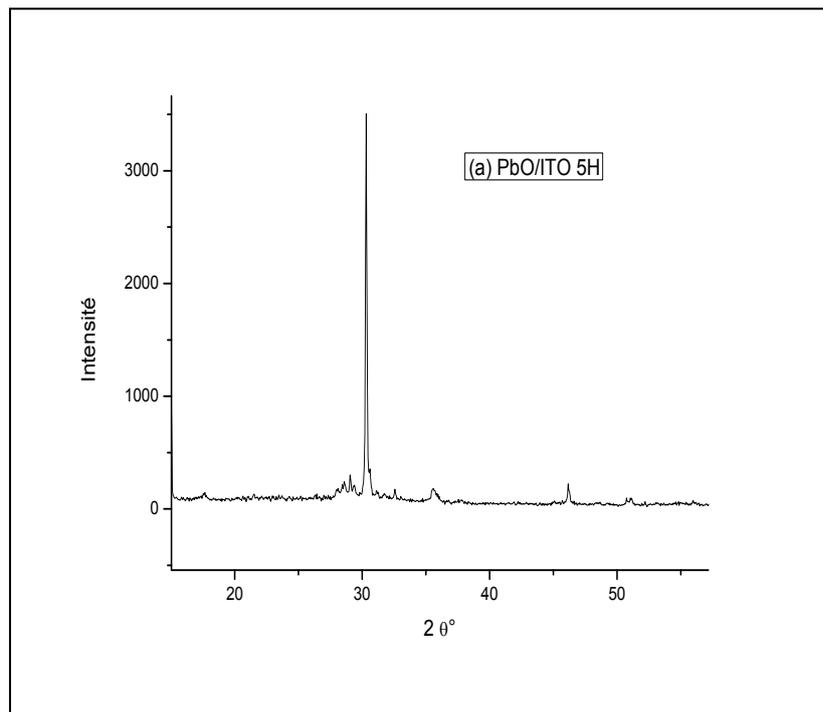
Après l'obtention des films de Plomb déposés sur ITO on a effectué un recuit dans un four à 270°C à l'air libre, pour oxydés le plomb en mono-oxyde de plomb (PbO) et pour différentes durée de recuit (5 heures, 40 heures) selon la réaction suivante :



II.1 DRX

La Figure (III.4) présente les spectres de diffraction des couches minces de l'oxyde de Plomb sur deux durées de recuit (à 270°C), 5 heures et 40 heures.

Elle met en évidence l'obtention de la forme cristalline de PbO. Comme le montre les spectres la raie observée à $2\theta \sim 30.08^\circ$, 28.71° pour les deux échantillons peut être attribuée à la réflexion du plan (200) et (011) respectivement de la phase cristalline orthodromique (majoritaire) et tetragonal de PbO [25,26]. Alors que les autres raies correspondent aux substrats (ITO/Verre).



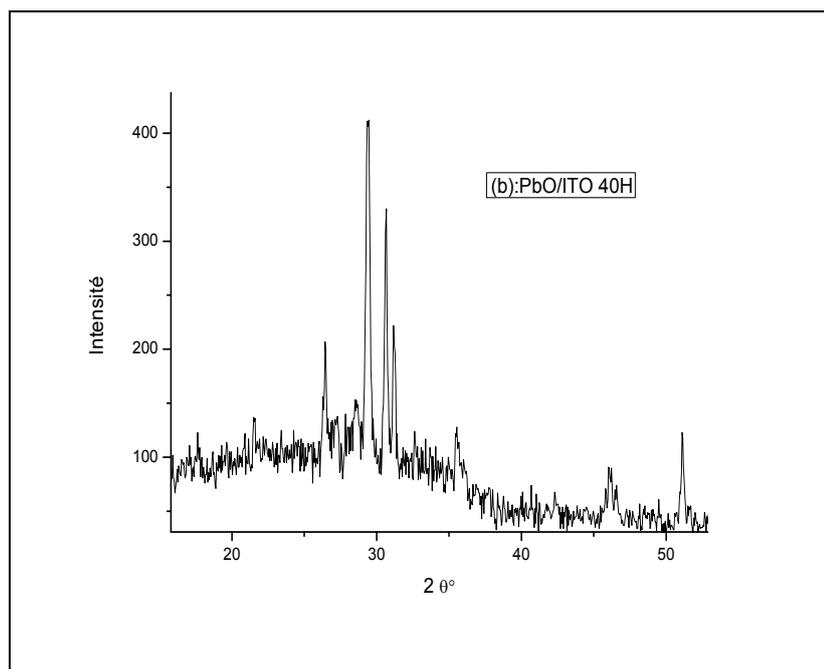


Fig.III.4. Analyse DRX d'un film de PbO obtenu pour 5H et 40H de recuit

II.2 Caractérisation électrochimique par VC

La figure.III.5 représente les voltampérogrammes cycliques relatifs aux films de PbO déposés sur ITO pour 5 et 40 heures de recuit, dans l'électrolyte support (NaNO_3 (1M) / H_2O) obtenus sur une gamme de potentiel comprise entre +1.5 et -1 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

On observe lors de balayage de potentiel aller deux pic à $E = -0,5$ et à $+0,7$ V/ECS correspondant à l'oxydation du PbO. Au retour, on constate un pic situé à $E = -0,35$ V/ECS correspondant à la réduction de PbO.

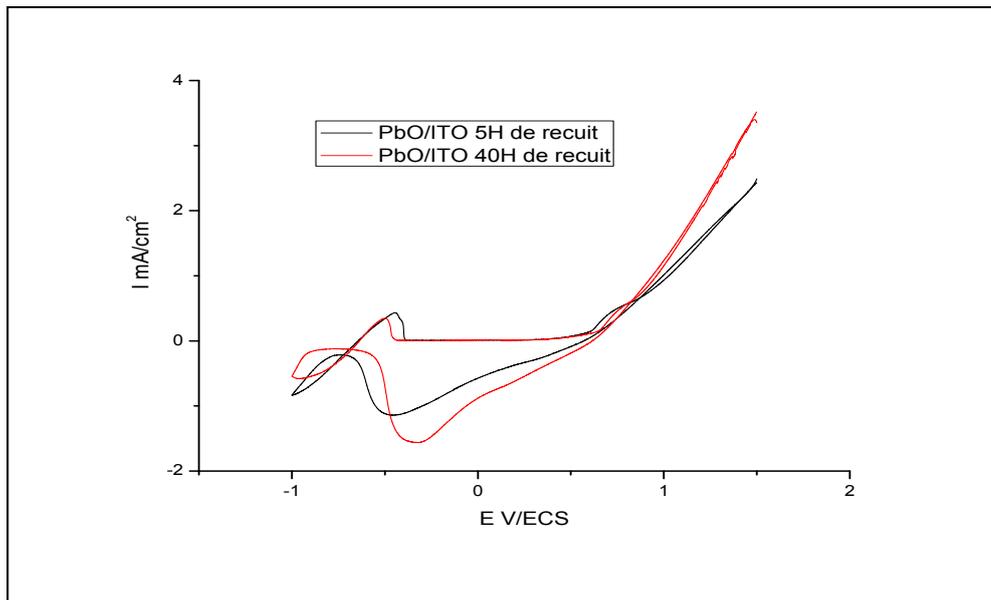


Fig.III.5. Voltampérogramme cyclique relatif aux films de PbO déposés sur ITO dans une solution de NaNO_3 obtenu sur une gamme de potentiel comprise entre -1 et 1.5 V/ECS, à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

II.3. Caractérisation par Spectroscopie d'impédance

L'analyse par spectroscopie d'impédance a été effectuée dans un système solvant/électrolyte support en absence de nitrate de plomb, à potentiel d'abandant.

La figure III.6 représente les diagrammes d'impédances correspondant aux films de PbO déposé sur ITO pour 5 heures et 40 heures de recuit.

Les diagrammes d'impédance montrent, vers les hautes fréquences, un arc de cercle correspondant au transfert de charge, vers les faibles valeurs de fréquence, le diagramme d'impédance montre une droite linéaire de pente 45° ; correspondant au processus diffusionnel

On remarque que le diamètre de demi-cercle pour le film chauffé pour 40 heures est un peu petit que celle de 5 heures, ceci signifie par la diminution de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) suggère une augmentation de la conductivité.

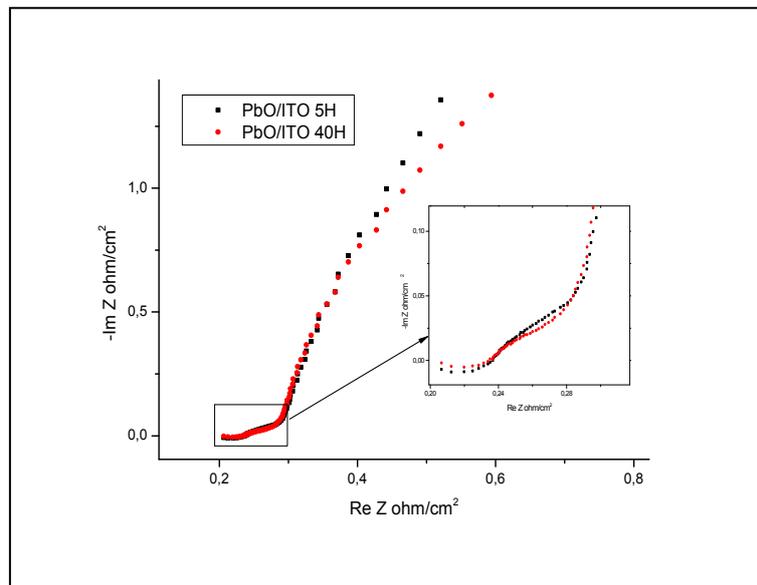


Fig.III.6. Diagrammes d'impédances correspondant aux films de PbO déposés sur ITO pour 5 heures et 40 heures de recuit. Enregistrés sur une gamme de fréquence 100 mHz et 100 kHz.

II.4 UV- vis

La figure.III. 7 représente les spectres UV-visible de films de PbO déposés sur des lames d'ITO pour deux durées de recuit (5 heures et 40 heures).

On observe que l'absorbance de film chauffé durant 40 heures est plus importante que ceux de 5 heures sur toute la gamme des longueurs d'onde. Cette évolution du spectre est attribuée à la modification de la structure du matériau et à l'obtention d'un autre matériau ayant d'autres propriétés optiques.

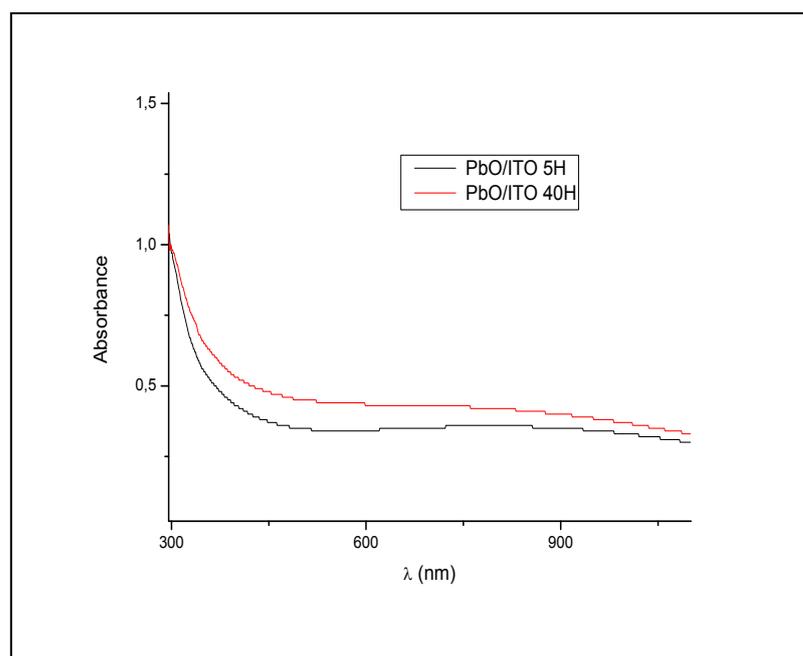


Fig.III.7. Spectres UV-visible de films de PbO déposés sur des lames d'ITO pour deux durées de recuit (5 heures et 40 heures).

II.5 MEB

L'analyse par MEB (microscope à balayage électronique) des couches minces de PbO déposées potentiostatiquement sur ITO (figure.III.8), 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 250 (fig.III.8a, 8c) et 5000 (fig.III.8b, 8d) montrent que le film obtenu a une morphologie d'une " boue crique " très probablement due en raison du rétrécissement lors du recuit.

Ce film est composé de grands agrégats principaux de 1 à 10 μm d'une manière similaire pour chaque substrat. Cependant la répartition des agglomérats dans les deux cas n'est pas la même.

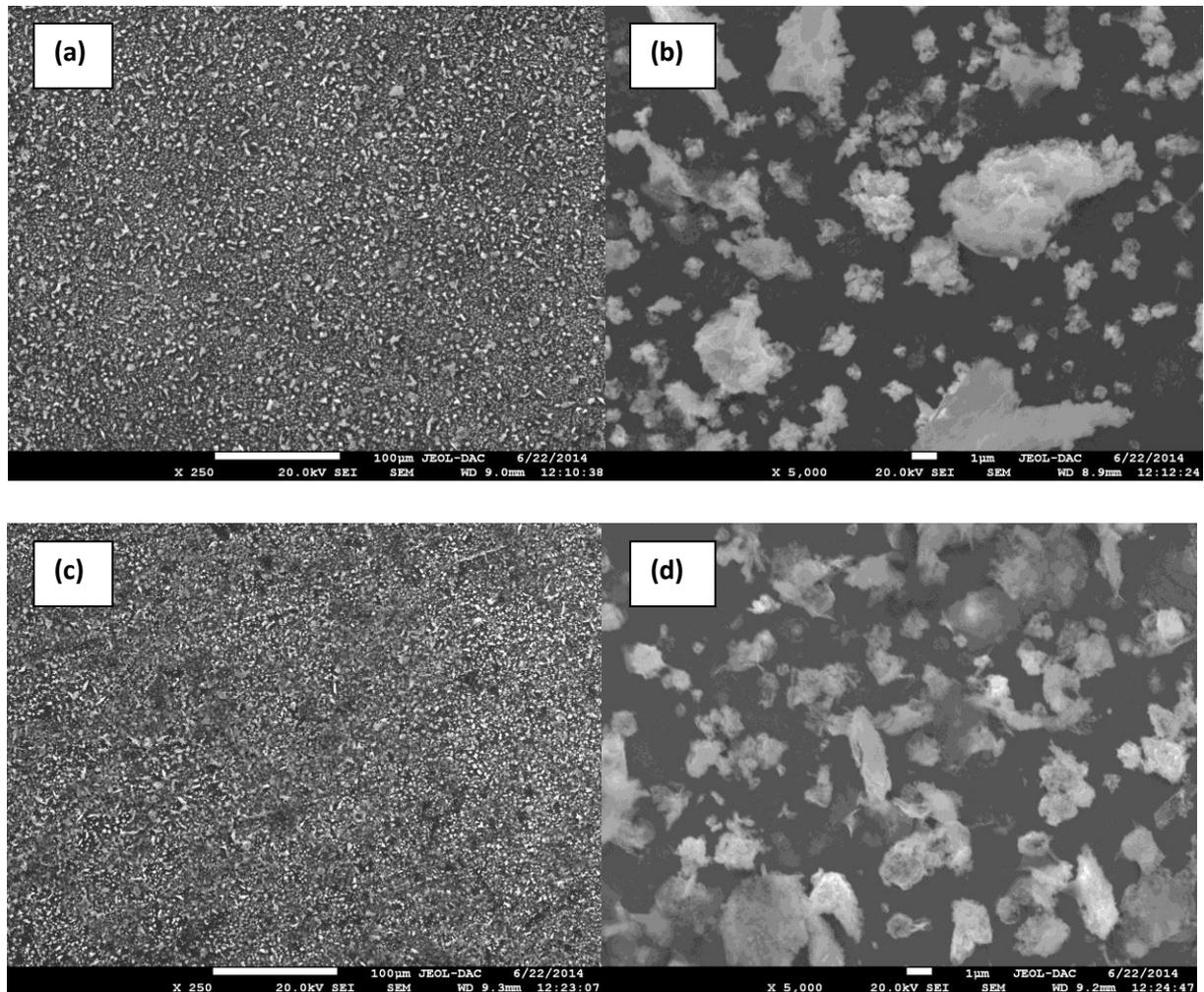


Fig.III.8. Image MEB d'un film de PbO obtenu par chronoampérométrie déposé sur ITO ; (a) et (b) : 5 heures de recuit, (c) et (d) : 40 heures de recuit.

II.6 Application en photoélectrochimie

La figure III.9 montre la variation de photocourant en fonction du potentiel effectuée en présence d'une source de lumière polychromatique dans l'électrolyte support.

On remarque que les photocourants générés sont des photocourants anodiques sous un potentiel positif, ce qui confirme que l'oxyde de Plomb (PbO) déposé est un semi-conducteur de type n [27]. Aussi, des photocourants des films chauffés pour 40 heures sont plus élevés par rapport à ceux chauffés à 5 heures.

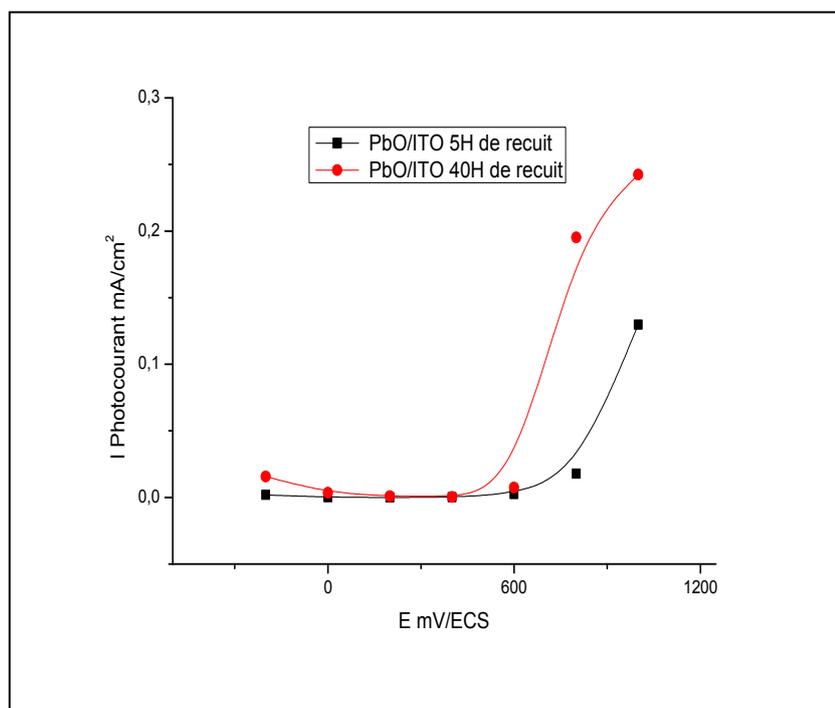


Fig.III.9. Variation de photocourant en fonction du potentiel correspondant aux films de PbO effectuée en présence d'une source de lumière polychromatique dans l'électrolyte support.

Conclusion

Dans ce travail nous avons élaboré des films de l'oxyde de plomb (PbO) déposés sur des plaques d'ITO pour différentes durées de recuit (5 heures et 40 heures), en vue d'avoir des informations sur l'application de ces matériaux dans les cellules photovoltaïques.

L'électrodéposition de plomb a été effectuée par chronoampérométrie conduit à la formation d'un film sur la surface d'électrode d'ITO. L'analyse du film obtenu après un recuit à 270°C durant 5 et 40 heures a été effectuée par voltampérométrie cyclique qui montre des pics anodiques et cathodiques caractéristiques respectivement à l'oxydation et la réduction de l'oxyde de plomb (PbO) formé.

Les mesures d'impédance ont permis de mettre en évidence un processus de transfert de charge aux hautes fréquences suivi d'un autre purement diffusional aux faibles fréquences, caractérisés respectivement par un arc de demi-cercle, suivi par une droite de pente 45°. Cependant, le diamètre de demi-cercle relatif au film chauffé durant 40 heures est un peu petit que celui de 5 heures, ceci suggère une diminution de la résistance de transfert de charge (R_{ct}).

Les propriétés optiques montrent l'absorbance de film chauffé durant 40 heures est plus importante que ceux de 5 heures sur toute la gamme des longueurs d'onde.

La morphologie des films de PbO électrodéposés sur des substrats en ITO a été montrée par le MEB, ils présentent généralement une structure boue crique très probablement due en raison du rétrécissement lors du recuit.

A partir des résultats des testes photoélectrochimiques, on résulte que l'oxyde de Plomb (PbO) déposé est un semi-conducteur de type n. aussi, les photocourants générés par le film de PbO chauffé pour 40 heures sont plus importants que celui chauffé pour 5 heures.

-
- [1] C. B. Murray , C. R. Kagan, M. G. Bawendi., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30 (2000) 545.
- [2] A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornawski, M. Haase, H. Weller.,
Adv. Funct. Mat., 12 (2002) 40.
- [3] F. Chandezon, P. Reiss, Les nanocristaux semiconducteurs fluorescents-des nanocristaux
aux applications multiples *Technique de l'ingénieur, Traité de physique de chimie,*
RE22 (2004), 1-15.
- [4]. J. S. Anderson and M. Sterns, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11 (1959) 272.
- [5]. F. Lappe, *J. Phys. Chem. Solids.*, 23 (1962) 1563.
- [6]. V. A. Myamlin and Yu. V. Pleskov, " *Electrochemistry of Semiconductors*, " Plenum
Press, New York, 1967
- [7]. A. Many, Y. Goldstein, and N. B. Grover, " *Semiconductor Surfaces*, " No. Holland
Publ. Co., Amsterdam, 1965.
- [8]. G. Ertl and H. Gerischer, *ibid*, Chap. 7.
- [9] Tom Markvart, Luis Castañer, *practical handbook of photovoltaics*, Elsevier, (2003).
- [10] Lionel Sicot, *étude et réalisation de cellules photovoltaïques en polymère*, Thèse
doctorat, paris sud, (2003).
- [11] Mimoun Oukachmih, *les cellules photovoltaïques à base de matériaux organiques*
discotiques, Toulouse, (2003).
- [12] B.O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353 (1991) 737.
- [13] M. Grätzel, *Inorganic Chemistry*, (2005), 44, 6841-6851.
- [14] C. Longo, M-A. De Paoli, *J. Braz. Chem. Soc.*, 14 (2003) 889-901.
- [15] Greg P. Smestad, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 55 (1998) 157- 178
- [16] <http://dcwww.epfl.ch/icp/ICP-2/scellfr.html>.
- [17] F. Le Floch, A. Thuair, G. Bidan, J-P. Simonato; 14 (2009) 145705.
- [18] E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz *J. Electroanal. Chem.*; 1491-2 (1983) 101-113.
- [19] D. Devilliers et É. Mahé, *Cellules électrochimiques: aspects thermodynamiques*
Cinétiques; (2003).
- [20] Southampton Electrochemistry Group. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, John
Wiely and Sons, Chichester, England; (1985) p.251-283.
- [21] Princeton Applied Research. *Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)*
Note AC-1, p.1-13.

- [22] M.Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters dans: A.J. Bard (Ed.). *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York; 15 (1989).
- [23] E. Sabatini, I. Rubinstein, *Journal of Physical Chemistry*; 91(1987) 6663.
- [24] C. Ehrenbeck, K. Juttner, *Electrochim. Acta*; 41 (1996) 511.
- [25] L. M. Droessler, Hazel E. Assender, Andrew A.R. Watt, *Mater. Lett.* 71(2012)51
- [26] B. Jia, L. Gao, *Materials Chemistry and Physics* 100 (2006) 351–354
- [27] F. Habelhames, B.Nessark a, M.Girtan, *Materials Science in Semiconductor Processing* 13 (2010) 141–146