

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



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option: Génie Electrochimique

Par

ZERGUINE WIDED

THÈME

Électrosynthèse et caractérisation de semiconducteur pour des applications dans les cellules photoélectrochimiques

Soutenue le 31/03/2021 devant le Jury:

BENACHOUR Djafer	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
ABDI Djamila	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directrice de thèse
ZOUAOUI Ahmed	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examineur
MOKRANI Cheikh	M.C.A.	Univ Mohamed boudhiaf. M'sila	Examineur
BAHLOUL Ahmed	Professeur	Univ.Mohamed El Bachir El Ibrahimi B.B.A	Examineur
KHELLADI Med Redha	Professeur	Univ.Mohamed El Bachir El Ibrahimi B.B.A	Examineur

Remerciements

Une partie de cette thèse a été réalisée dans le Laboratoire d'énergétique et d'électrochimie du solide (LEES) et une partie a été réalisée dans le laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM) de l'Université Sétif-1.

Je remercie tout d'abord Madame le Professeur ABDI Djamila, directrice de ma thèse, d'avoir dirigé ce travail avec une grande persévérance. J'ai beaucoup apprécié son aide précieuse, ses conseils, ses grandes qualités humaines, sa disponibilité et ses compétences scientifiques.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur Pr. BENACHOUR Djafer, Professeur à l'Université Sétif-1, pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur Zouaoui Ahmed, Professeur à l'Université Sétif-1, pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse

J'exprime toute ma gratitude à Messieurs Ahmed Bahloul et Khalladi Med Redha, Professeur à l'Université de Bordj Bou Arreridjet MOKRANI Cheikh , Professeurs à l'Université de M'Sila de m'avoir fait l'honneur de participer à ce jury.

Mes remerciements vont également à Madame FOUZIA Malika, Professeur à l'Université à l'Université Sétif-1, Directrice de Laboratoire d'énergétique et d'électrochimie du solide de l'Université Sétif-1, pour m'avoir accepté dans le laboratoire, ses conseils, l'aide apporté lors de la rédaction de ma thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur Belkacem Nessark, Professeur à l'Université à l'Université Sétif-1, l'ex Directeur de laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM) de l'Université Sétif-1 et Pr. MAOUCHE Naima directrice actuelle de laboratoire pour m'avoir acceptée dans le laboratoire, ses conseils, l'aide apportée lors de la rédaction de ma thèse.

Bien entendu, je n'ai pas réalisé ce travail seule, la recherche est en effet le fruit d'un travail d'équipe. Je voudrais donc remercier le plus sincèrement toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser ce travail.

A mes parents

A mon Mari et mes enfants

A mes frères et sœurs

Et à tous les proches

Table des matières

Introduction	6
Chapitre I	8
Etude Bibliographique	
I. Généralités sur les semi-conducteurs	9
I.1. Notion de conducteur, isolant et semi-conducteur	9
I.2. Les Courants dans les semi-conducteurs	11
I.3. Types des semi conducteurs	11
I.3.1. Semi-conducteur intrinsèque	11
I.3.2. Semi-conducteur extrinsèque	12
I.4. Structure de bande et niveau de Fermi	14
I.5. Interface entre semiconducteur et électrolyte	15
I.5.1 Double couche	15
I.5.2 Couche de charge d'espace	15
I.6. Généralités sur le plomb et ses composés	16
I.6.1. Le plomb	16
I.6.2 Propriétés physiques	16
I.6.3. Le monoxyde de plomb (PbO)	23
I.6.3.1. Gap du PbO	23
I.6.3.2. Propriétés optiques	23
I.7. Thermodynamique du système électrochimique Pb/H₂O/H₂SO₄	23
I.7.1. Photoélectrochimie (semi-conducteur/electrolyte)	24
I.8. Photoélectrochimie sur semi-conducteurs	25
I.8.1. Introduction	25
I.8.2. Photoeffets sur électrodes Semi-conductrices	26
I.9. Expression quantitative du photocourant	29
I.10. Applications des semiconducteurs :	30
I.10.1. Détecteurs de radiation électromagnétique	30

Table de matières

I.10.2. Détecteurs d'Ultra Violet	31
I.10.3. Les détecteurs photovoltaïques	32
I.10.4. Les émetteurs de radiation électromagnétique	32
I.10.5. Les diodes électroluminescentes	33
I.10.6. Les lasers	34
I.10.7. Cellules photoélectrochimiques	35
Chapitre II	38
Techniques d'élaboration et de caractérisations	
II.1. Appareillage et matériaux expérimentaux	39
II.1.1. Produits chimiques	39
II.1.2. Le bain d'électrolyse	39
II.1.3. Les électrodes	39
II.1.4. Appareillage et montage électrochimique	40
II.2. Techniques électrochimiques d'élaboration et caractérisation	40
II.2.1 Électrodéposition	40
II.2.2 Voltampérométrie cyclique	41
II.2.2.1 Principe de la méthode	41
II.2.2.2 Expression mathématique du courant et du potentiel de pic	42
II.2.2.3 Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques	43
II.2.3. Chronoampérométrie	44
II.2.6. Électrodéposition en mode pulsé	45
II.2.6.1 Principe	45
II.2.6.2 Paramètres du régime pulsé	46
II.2.5 Diffraction des rayons-X	49
II.2.6 Microscopie électronique à balayage	50
II.2.5. Spectroscopie UV-visible	52
II.2.7. La technique photoélectrochimique	54

Chapitre III	
Résultats et discussions	
Chapitre III	57
Partie 1 : Elaboration et caractérisation physicochimique de PbO	
III.1.1. Préparation des films	58
III.1.3. Effet de temps de recuit	60
III.1.4. Aspect morphologique	62
III.1.5. Caractérisation Photoélectrochimique	63
III.1.6. Propriétés optiques	65
III.1.6. Conclusion	67
Chapitre III	68
Partie 2 Elaboration et caractérisation des films de PbO:Zn	
III. 2.1. Elaboration des films PbO:Zn	69
III.2.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage et EDX	70
III.2. 3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)	72
III.2.4. Etude photo-électrochimique	73
Conclusion Générale	77
Références bibliographiques	80
Annexe	87

Introduction

Durant ces deux dernières décennies, de grands efforts de recherches et de développements ont été accomplis dans le domaine de la conversion photonique de l'énergie solaire. Ces recherches étaient plutôt orientées vers la conversion en énergie électrique avec le développement des cellules photovoltaïques, qui utilisent des semiconducteurs à faible largeur de bande interdite (gap). Des résultats importants ont été obtenus dans ce domaine, avec des rendements de conversion en excès de 20 % au stade du laboratoire [1]

Depuis l'invention du transistor et le développement de l'industrie des semi-conducteurs, la micro-électronique a été marquée par une course suite à la miniaturisation des composants à l'échelle nanométrique. L'étude des propriétés de ces nano-objets est le domaine des nanosciences qui connaît un développement spectaculaire de par le monde depuis les années 1990, quoique les physiciens se soient intéressés aux propriétés des nanocristaux depuis les années 1980. La mise au point, dans les années 1990, de techniques de synthèse chimique performantes et sélectives en taille de dispersions colloïdales de nanocristaux a permis des avancées significatives dans le domaine.

Actuellement, un grand nombre d'applications utilisent le monoxyde de plomb comme matériau de cathode dans les générateurs électrochimiques (à électrolytes aqueux ou solides) [2] et dans les cellules photovoltaïques [3,4]. Le monoxyde de plomb ou PbO existe sous deux variétés naturelles α et β . Le gap de monoxyde de Plomb en couches varie entre 1.5 et 2.8 eV, ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Le gap de l'oxyde de plomb est de type direct.

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

Ce travail de thèse portera sur la synthèse et la caractérisation des couches minces d'oxyde de plomb (PbO) dopés et non dopés par électrodéposition. Ce procédé a l'avantage de fournir une large variété morphologique de particules présentant une bonne qualité cristalline et permettant d'envisager diverses applications dont celles relatives à la photoélectrochimie qui sera au cœur de ce travail.

A cet effet nous avons subdivisé cette thèse en trois chapitres qui sont organisés comme suit :

Le premier chapitre est consacré à la recherche bibliographique sur les semiconducteurs, notamment la description des différentes méthodes de synthèse de PbO, sa structure cristalline et ses principales propriétés physico-chimiques.

Le second chapitre portera sur l'électrodéposition du PbO sous la forme de couches minces. Les différentes méthodes et techniques de caractérisation électrochimiques et spectrophotométriques, morphologiques, structurales et optiques à savoir : la chronoampérométrie, la voltampérométrie cyclique (VC), la diffractométrie de rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie UV-Visible y sont décrites.

Le troisième chapitre, décrira en détail dans la première partie l'élaboration et la caractérisation des couches minces de PbO. Et la deuxième partie comportera l'élaboration de PbO dopé au Zinc. L'influence des différents paramètres électrochimiques et les conditions d'élaboration de ce matériau sur la morphologie et les propriétés optique, électrochimiques et structurales sont présentées dans ce chapitre.

Une synthèse sur les résultats obtenus ainsi que les perspectives sont finalement dégagés dans la conclusion générale.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Ce chapitre sera consacré dans la première partie à la description des semiconducteurs, nous y présenterons les principales méthodes de leur préparation, leurs propriétés et les applications qui en découlent. Dans la seconde partie de ce chapitre nous porterons l'attention sur les propriétés photoélectrochimiques des semiconducteurs. La troisième partie, comportera plus précisément une mise au point bibliographique sur l'oxyde de plomb (PbO) et ses propriétés.

I. Généralités sur les semiconducteurs

Depuis l'invention du transistor et le développement de l'industrie des semiconducteurs, la micro-électronique a été marquée par une course suite à la miniaturisation des composants. L'étude des propriétés de ces nano-objets est le point de mire des nanosciences qui connaît un développement spectaculaire de par le monde depuis les années 1990. Notons que les physiciens s'intéressent aux propriétés des nanocristaux depuis les années 1980. La mise au point, dans les années 1990 des techniques de synthèse chimique performantes et sélectives en taille de dispersions colloïdales de nanocristaux a permis des avancées significatives dans le domaine des nanosciences [5,6].

I.1. Notion de conducteur, isolant et semiconducteur

Les différentes notions que nous allons exposer sont établies à la base de la théorie des bandes connue en physique et qui n'est autre qu'une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci.

- a- **Les conducteurs** qui sont par définition des matériaux conduisant le courant électrique sont caractérisés par des électrons de valence complètement délocalisés et la dernière bande occupée est partiellement remplie avec une très bonne conductivité électrique. Par exemple les métaux (Au, Ag, Cu, Al ...) sont considérés comme les meilleurs conducteurs.
- b- **Les isolants** matériaux ne conduisant pas l'électricité sont caractérisés par une hauteur de la bande interdite plus grande que les conducteurs et les bandes d'énergie les plus

faibles sont entièrement pleines avec une très mauvaise conductivité. Le diamant est un bon exemple d'isolant.

- c- **Les semiconducteurs** ont en principe les caractéristiques des isolants avec la différence et la probabilité qu'ils peuvent conduire l'électricité dans certaines conditions. Car on peut établir que les électrons de la couche de valence occupent complètement la bande permise d'énergie la plus élevée (bande de valence). Mais la distance séparant cette bande pleine de la première bande vide supérieure dans le diagramme énergétique (bande de conduction), c'est à dire la hauteur de la bande interdite d'un semi-conducteur est faible ($\approx 1 \text{ eV}$) alors qu'elle est notable pour les vrais isolants. La conduction d'un semi-conducteur est faible et varie beaucoup avec la température. Le silicium et le germanium sont de bons exemples de semiconducteurs.

Dans la **figure I.1** est illustré une bonne schématisation de la structure des bandes dans le conducteur, l'isolant et le semiconducteur. Par ailleurs le **tableau 1** donne une idée de classement sur leurs conductivités.

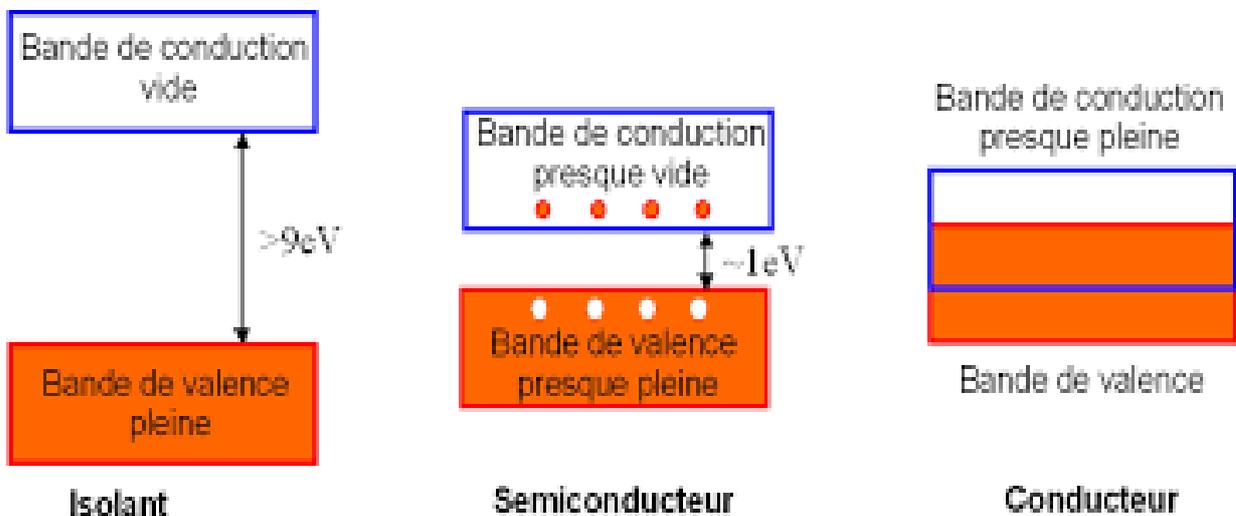


Figure I.1 : Schéma de bande de matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants [7].

Tableau I.1 : Classement des matériaux selon la conductivité [8]

Matériaux	Conducteurs	Semi-conducteurs	Isolants
$\sigma \text{ (}\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}\text{)}$	$\geq 10^2$	$10^{-9} - 10^2$	$< 10^{-9}$

I.2. Les Courants dans les semi-conducteurs

Les courants dans le semi-conducteur résultent du déplacement des porteurs de charge, électrons et trous, sous l'action de différentes forces, l'origine de ces forces étant un champ électrique (courant de conduction) ou un gradient de concentration (courant de diffusion) [9]. Le courant de conduction (J) est le courant que l'on rencontre dans les métaux et qui est proportionnel au champ électrique :

$$J_n = q \cdot n \cdot \mu_n \cdot E \quad (I.1)$$

$$J_p = q \cdot p \cdot \mu_p \cdot E \quad (I.2)$$

E : Champ électrique

q : Charge de l'électron (cb)

μ_n : Mobilité des électrons ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

μ_p : Mobilité des trous ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Ces relations sont valables pour des champs électriques suffisamment faibles pour que la vitesse des porteurs reste proportionnelle au champ. Le courant total s'écrit alors selon [9]:

$$J_{tot} = q(n\mu_n + p\mu_p)E = \sigma E \quad (I.3)$$

Ainsi, la conductivité $\sigma(T)$ et la résistivité $\rho(T)$, sont données par :

$$\sigma(T) = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (I.4)$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (I.5)$$

I.3. Types de semi conducteurs

I.3.1. Semi-conducteur intrinsèque

Possède très peu d'impuretés, actuellement c'est le germanium Ga qui est le semiconducteur le plus pur que l'on sache fabriquer. La quantité d'électrons qui peuvent agir dans la conduction n'est fonction que de la température du semi-conducteur intrinsèque. Ces semiconducteurs ont peu d'applications pratiques (thermistances, capteurs,...) [10].

I.3.2. Semi-conducteur extrinsèque

Il contient des "impuretés", ces impuretés pouvant apporter des électrons participant à la conduction (éléments de V^{ème} colonne comme le phosphore P, on obtient alors un semiconducteur de type n) ou diminuant le nombre d'électrons participant à la conduction (éléments de III^{ème} colonne comme le bore B, on obtient un semi-conducteur de type p). L'introduction de ces impuretés agit directement sur la bande interdite et donc sur le caractère résistant conducteur d'un matériau semi-conducteur. La concentration d'impureté caractérise le caractère semiconducteur du matériau extrinsèque. Ces matériaux ont beaucoup plus d'applications que les semiconducteurs intrinsèques (transistors, diodes, cellule photovoltaïques...) [10].

I.4. Structure de bande et niveau de fermi

Un matériau semi-conducteur se caractérise par sa structure de bande. La bande de valence correspond à la bande d'énergie la plus élevée entièrement remplie d'électrons. La bande de conduction est définie comme le premier niveau énergétique au-dessus de la bande de valence où accèdent les électrons excités.

A T=0 les électrons occupent les orbitales moléculaires individuelles des bandes selon le principe de construction. Si chaque atome fournit un électron s, les orbitales les plus basses sont occupées, l'orbitale occupée la plus haute à T=0 est appelée niveau de Fermi ; elle se trouve près du centre de la bande[11].

Aux températures supérieures à T=0, la population P des orbitales est donnée par la distribution de Fermi-Dirac, une version de la distribution de Boltzmann qui tient compte du fait qu'un niveau ne peut être occupé que par deux électrons au maximum. Cette distribution est de la forme :

$$P = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} \quad (I.6)$$

Où : μ est le potentiel chimique

k : constante de Boltzmann

T : température absolue

Chapitre I Etude Bibliographique

Aux énergies élevées ($E \gg \mu$), on peut négliger le terme 1 du dénominateur de la distribution de Fermi-Dirac, et la population pour $T > 0$ ressemble à une distribution de Boltzmann dans la mesure où elle diminue exponentiellement lorsque l'énergie augmente [11]

$$P = e^{-(E-\mu)/kT} \quad (I.7)$$

Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque parfait, E_F se situe au milieu de la bande interdite. En réalité, les matériaux semi-conducteurs sont dopés soit naturellement à cause d'un certain nombre d'imperfections (impuretés, vacances, atomes interstitiels, dislocations) au cours de leur élaboration, soit intentionnellement. Le dopage consiste à introduire des électrons supplémentaires par substitution d'atomes comme nous l'avons mentionné dans les extrinsèques avec le bore et le phosphore.

Supposons qu'on substitue des atomes de valence n (par exemple, Silicium - 4) par des atomes de valence $n+1$ (phosphore -5). Sous l'application d'un champ électrique, ces électrons vont facilement migrer vers des niveaux d'énergie supérieure, assurant la conduction électrique. De la même manière, on peut considérer que les vacances en oxygène dans un oxyde semi-conducteur agissent comme des donneurs d'électrons. La non-stœchiométrie (due par exemple à un excès d'ions métalliques) induit une conduction par les électrons. Ces semi-conducteurs sont notés de type n (les porteurs majoritaires sont des charges négatives). L'ajout de ces électrons supplémentaires provoque un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction comme on peut le voir sur la **(figure I.2)**.

Si par contre, aux atomes de valence n (silicium -4), on substitue des atomes de valence $n-1$ (bore - 3), on crée des matériaux accepteurs d'électrons. On parle de génération de trous dans la bande de valence. Ces matériaux sont notés p . Dans ce cas le niveau de Fermi se situe près de la bande de valence.

Sur cette **figure (I.2)** sont présentés la distribution de Fermi et le diagramme de bandes pour les trois cas. L'amplitude de ces déplacements est fonction de la concentration en donneurs ou accepteurs.

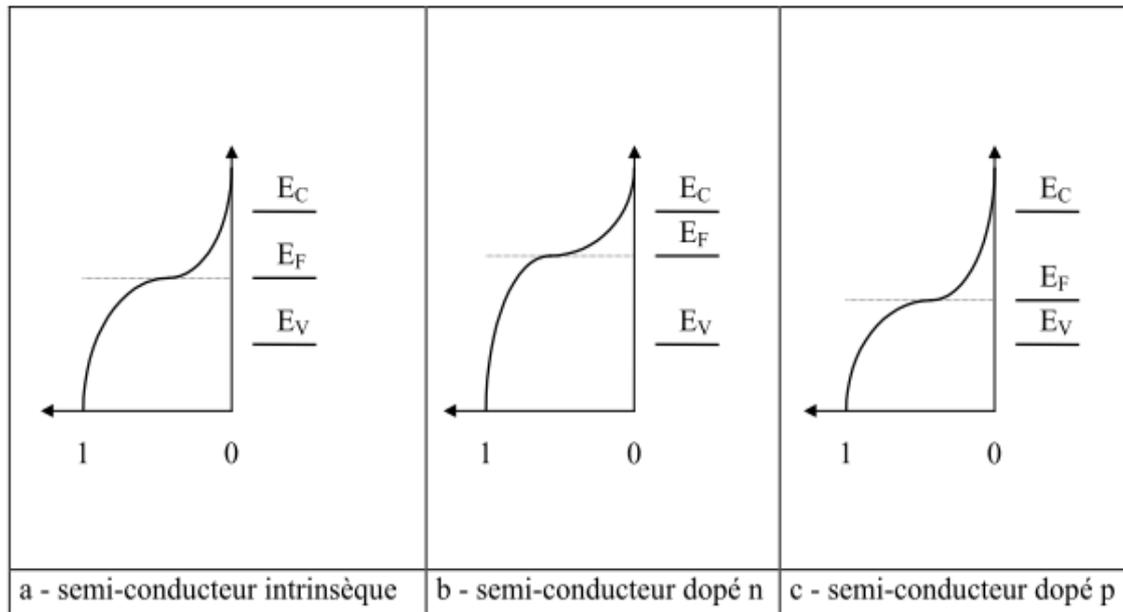


Figure I.2 : Diagramme de bandes et distribution de Fermi dans les semi-conducteurs intrinsèques et dopés

Cette variation de la position du niveau de Fermi en fonction de la nature des impuretés (ou des dopants) et de leur densité, est un fait important car des réactions d'oxydation ou de réduction sur des oxydes semi-conducteurs vont entraîner un changement du niveau de Fermi qui se traduira par une variation de la résistance électrique du semi-conducteur.

I.5 Interface semiconducteur-électrolyte

La mise au contact d'une électrode semiconductrice (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 [12]:

$$q_{ESC} = q_{sol} = C \Delta\phi \quad \text{I-8}$$

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

Habituellement, la densité de charge libre qui existe dans le semiconducteur 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 semiconducteur 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.5.1 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 solvatés 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 diffusée peut s'étendre sur plusieurs dizaines d'Angströms, selon la concentration de l'électrolyte. Alors que l'épaisseur varie en sens inverse de cette dernière.

I.5.2 Couche de charge d'espace

Du côté de l'électrode, la distribution de la charge qui contrebalance celle de la couche ionique d'un métal est différente à celle d'un semiconducteur. Dans un semiconducteur, 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'Angströms d'épaisseur, appelée par les physiciens du solide couche de charge d'espace (analogue à la couche ionique diffuse précédente ; comme illustrées sur la **figure I.3**.

En effet, « la couche de charge d'espace » étant équivalente à une capacité CSC en série avec la capacité de la couche de Helmholtz CH, et la charge dans les deux couches étant la même en valeur absolue, on peut écrire, en conséquence la relation (I-9) que:

Chapitre I Etude Bibliographique

$$\frac{\Delta\phi_{SC}}{\Delta\phi_H} = \frac{C_H}{C_{SC}} \quad (I-9)$$

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

La conséquence essentielle de variation du potentiel électrique ϕ dans le semiconducteur 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:

$$n_{surf} = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{q_e}{K_B T} \cdot \Delta\phi_{SC}\right) \quad (I-10)$$

$$p_{surf} = p_0 \cdot \exp\left(\frac{q_e}{K_B T} \cdot \Delta\phi_{SC}\right) \quad (I-11)$$

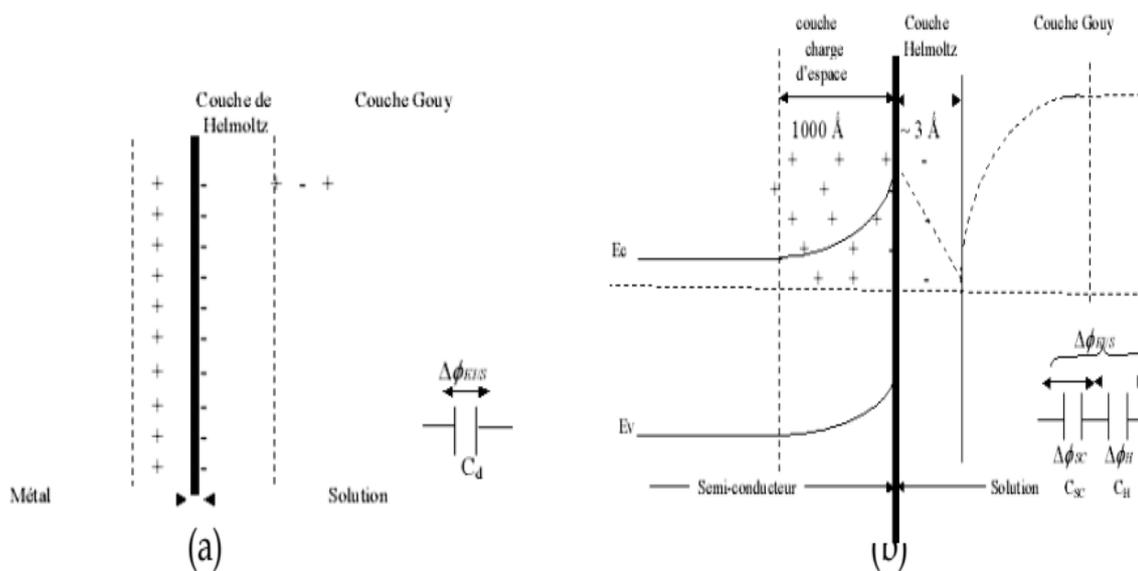


Figure I.3. Structure de l'interface : (a) métal /solution (b) semiconducteur/solution

I.6.Généralités sur le plomb et ses composés:

I.6.1.Le plomb :

Le plomb est un métal gris bleuâtre, de numéro atomique 82. Il fait partie du groupe 14 (ou IVa) du tableau périodique des éléments. Sa structure cristalline est cubique centrée ($a = 4.939 \text{ \AA}$). Il a une densité de 11.34, il est ductile, mou et fond à 327.46 °C et sa température d'ébullition avoisine les 1726.39 °C , le plomb résiste bien à la corrosion atmosphérique, une couche protectrice en oxyde insoluble protège le métal, ses composés sont susceptibles de prendre les valences +2, +3 et +4 [13]

I-6.2 Propriétés physiques:

Dans le tableau I.2 sont rassemblées les propriétés physiques essentielles

Tableau I.2 Propriétés physiques essentielles de plomb.

Aspect	gris bleuté
Structure cristalline	cubique à face centrées (C.F.C)
Masse atomique	207, 2 g / mole
Nombre atomique	82
Température de fusion	327, 42 °C
Capacité thermique massique à 20°C	0,125 J/g. K
Enthalpie de fusion	22,90 J/g
Masse volumique - à 20°C	11,35 g/cm ³
Résistivité à 20 °C	20,65 μ W .cm.

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

Chapitre I Etude Bibliographique

Les règles de Hume-Rothery précisent les conditions dans lesquelles la substitution des atomes de plomb par ceux du soluté peut avoir lieu. Il faudra, en particulier, que le diamètre des atomes du soluté ne diffère pas de plus de 14 à 15% de celui des atomes du solvant ; dans le cas contraire, le domaine de solubilité sera très faible. Le durcissement est possible avec tous les éléments pour lesquels le diagramme d'équilibre avec le plomb laisse prévoir une certaine solubilité à l'état solide exemple de l'alliage Pb-Sn (**Figure.I.4**).

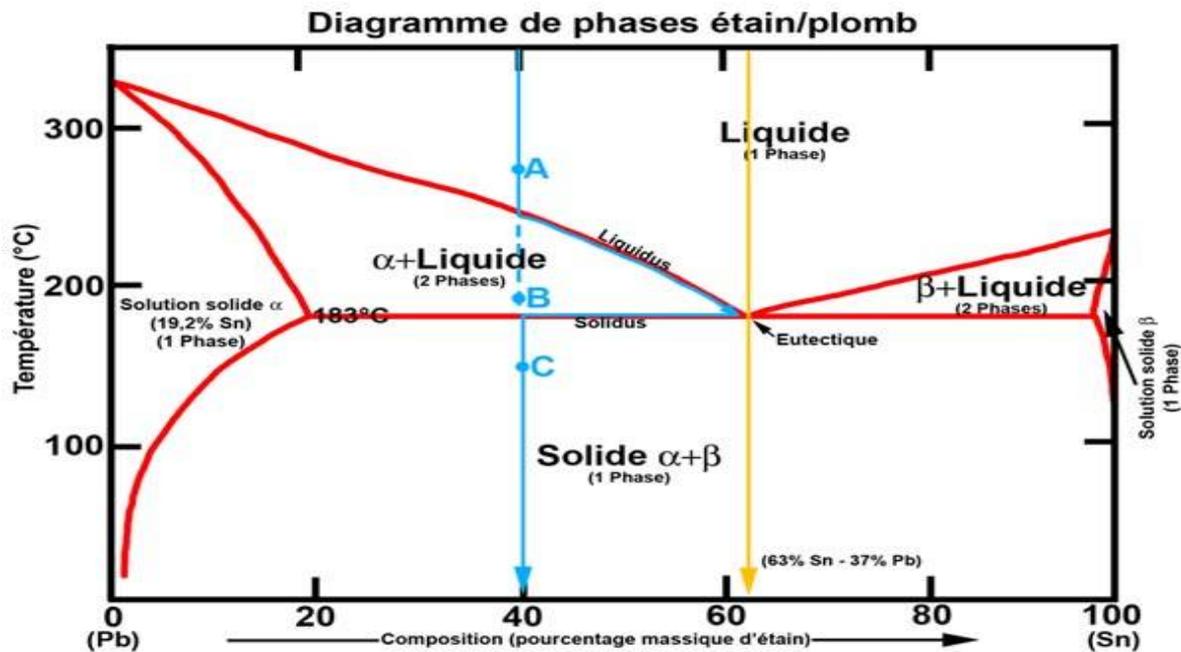


Figure.I.4 : Diagramme de phase PbSn

La monocouche de l'oxyde de plomb dans une jonction Schottky rectifié dans un appareil photovoltaïque a été illustrée récemment par Darbe et coll.[14]. Des oxydes de plomb existent dans une gamme de stœchiométrie et il est bien connu que le rapport d'oxygène détermine la bande interdite [15]. Il existe deux formes de Pb(II) O la litharge et le massicot qui sont tous les deux stables à température et pression ambiante. Des deux formes cristallines la litharge est celle existant aux plus basses températures ; la litharge est rouge avec une structure tétragonale SnO en couches. Elle est produite par chauffage Pb à environ 600°C dans l'air ou O₂ [16,17].

La gamme de compositions homogènes pour le PbO tétragonal n'a pas été déterminée de façon concordante, et les propositions se situent dans une fourchette de 49,9 à 52,4 % - O [18]. Le massicot est la phase de PbO existant à la température la plus élevée. Il est jaune avec

Chapitre I Etude Bibliographique

une structure orthorhombique en chaîne et est stable au-dessus de 488°C [16,17] et jusqu'au point de fusion à environ 890°C [19]. La stabilité relative des phases (PbO_{tet}) et massicot (PbO_{orth}) est très sensible aux impuretés [20] et les divergences existant dans la littérature concernent les températures de transition de phase [21]. En étudiant l'effet de la pression hydrostatique sur la température de transformation de PbO_{tet} à PbO_{orth} , White et coll [22] ont déterminé que les pressions élevées stabilisent PbO_{orth} et qu'à la pression hydrostatique de 0,1 MPa les deux phases sont en équilibre à 543°C. Différents groupes ont étudié la gamme de stoechiométrie pour PbO_{orth} et il s'avère qu'elle se situe entre 49,95 et 53,1 % O [21].

Les cellules de l'unité cristallographique des deux phases de PbO sont montrées dans la **Fig. 1.5**

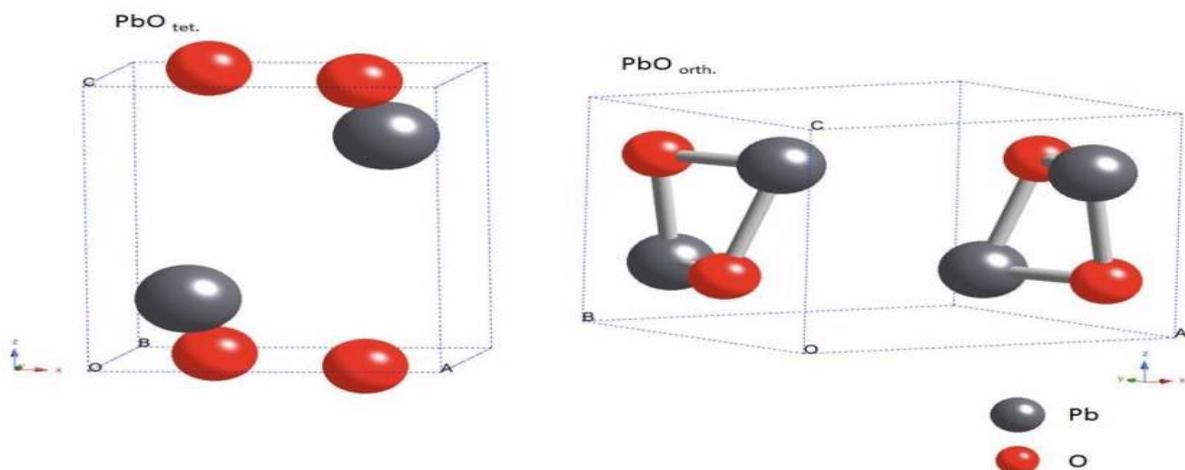


Figure I.5. Les cellules de l'unité de PbO orthorhombiques et tétragonales

Pb_3O_4 est appelé minium ou cordon rouge. C'est un oxyde mixte qui se comporte chimiquement comme un mélange de Pb(II)O et Pb(IV)O_2 [18]. Dans Pb_3O_4 , le Pb(IV)O_6 octaèdre est formé de chaînes partageant des bords opposés, qui sont liés par le Pb(II) les atomes sont coordonnés de façon pyramidale par trois atomes d'oxygène. Il peut être obtenu par chauffage du BBV (PbO) dans l'air à 450-500°C [23]. Wriedt [21] signale la présence d'une phase tétragonale noire Pb_3O_4 ($\text{Pb}_3\text{O}_4\text{-T}$), stable au-dessus de -103°C, qui se dissocie en Pb_2O_3 et PbO et dans des conditions de pression élevée sans échange d' O_2 et de plus à basse

Chapitre I Etude Bibliographique

température Pb_3O_4 la phase orthorhombique (Pb_3O_4 -R) qui est stable entre -268°C et -103°C . Sa cellule est l'unité représentée dans la **Fig.I.6**.

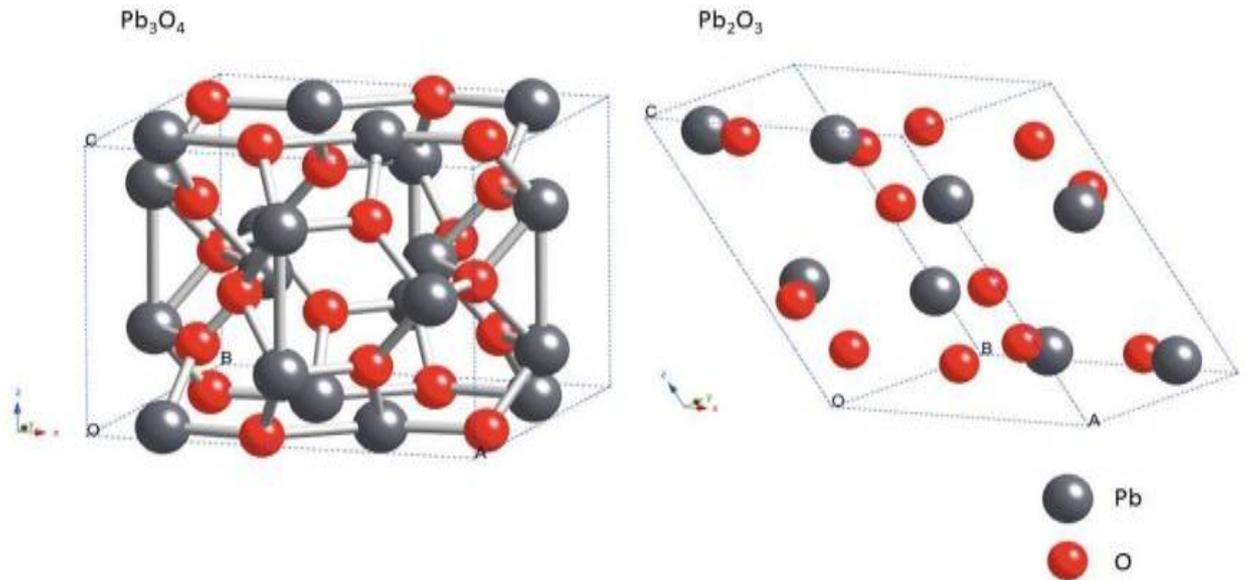


Figure I.6. Les cellules de l'unité de Pb_3O_4 et Pb_2O_3

La phase $Pb_{12}O_{17}$ est certainement décrite dans la littérature sans avoir été caractérisée. Il a été rapporté que les deux phases cubique et orthorhombique, apparaissent également sous le nom de β - PbO_x [24].

$Pb_{12}O_{19}$ a également été décrite sous plusieurs termes différents, à savoir Pb_5O_8 , O_7 , $Pb_{11}Pb_9O_{14}$, l' α -BBV $_x$, β - $PbOPbO_{1,57x}$, et $Pb_{12}O_{19}$. Cette variété de stoechiométrie similaire a été attribuée à $Pb_{12}O_{19}$, compte tenu de l'ampleur dans l'homogénéité de la gamme cette phase. $Pb_{12}O_{19}$ a une structure cristalline monoclinique qui forme des cristaux bruns ou noirs [25]. La phase haute pression α - PbO PbO_2 , ou 2-II, est noir avec une structure orthorhombique colombite, formé et à des pressions supérieures à 3 MPa [23]. Une troisième forme polymorphe du BBV2 existe à des pressions plus élevées [21].

Les cellules de l'unité de cristal sous trois différentes phases de PbO_2 sont présentées à la **Fig.I.7**.

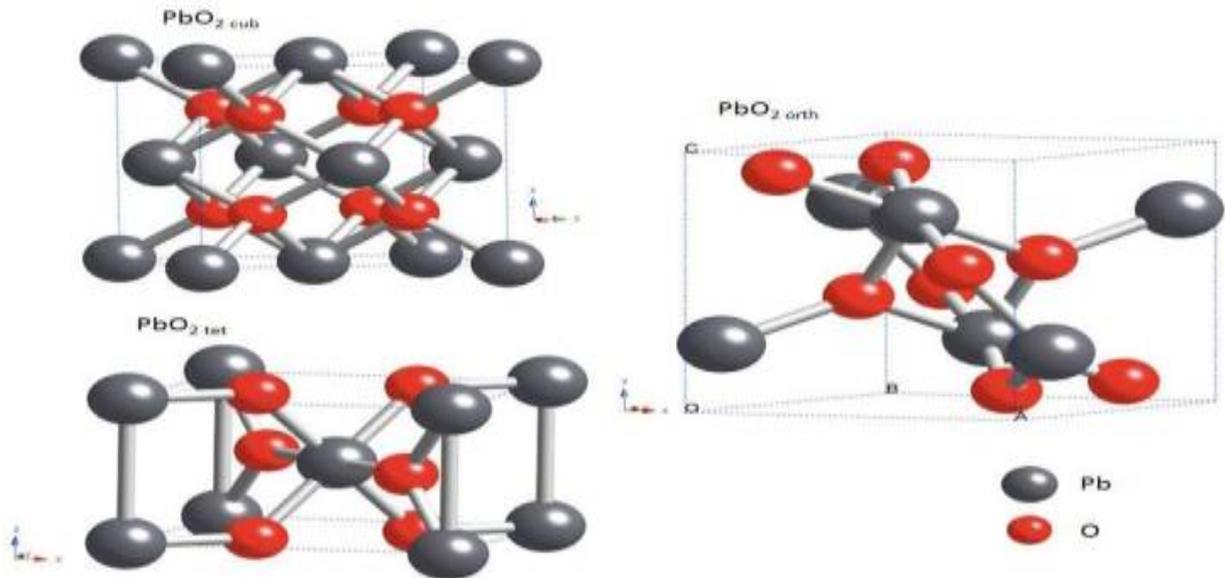


Figure I.7. Les cellules de l'unité de $m\bar{3}$ orthorhombique et BBV tétragonale²

La phase sesquioxide Pb_2O_3 à haute pression de structure monoclinique est de couleur noir vitreux. Elle peut être produite par la décomposition des PbO_2 ou PbO à environ $600^\circ C$, sous une pression d'oxygène de 1,4 kbar. Dans cette structure, les atomes de $Pb(II)$ sont situés entre les couches de distorsion de l'octaèdre $Pb(IV)O_6$ [23]. En plus des phases stables décrites d'oxyde de plomb, un certain nombre de phases métastables existent qui sont citées dans la littérature[21]. Les phases stables sont énumérées dans le **Tableau I.3**

Tableau I.3. Phases stables d'oxyde de plomb

Couleur	Nom	Stoechiometrie	Structure cristalline	Energie de gap	oxyde
June	massicot, β PbO	PbO	orthorhombique	2,8ev	Pb(II)
Rouge	litharge, α PbO	PbO	tétraogonale	1,9ev	Pb(II)
Rouge vif	minium; plomb rouge	Pb ₃ O ₄	tétragonale	2,1ev	Pb (II) et Pb (IV)
	Pb ₁₂ O ₁₇	Pb ₁₂ O ₁₇			
Marron fonce/noir	Pb ₁₂ O ₁₉	Pb ₁₂ O ₁₉	monoclinique	1,28ev	
Vitreux noir	Sesquioxyde de plomb, Pb métaplombat	Pb ₂ O ₃	Monoclinique	1,4ev	
Marron	β plattnérite, PbO ₂ - I, oxyde plombique	PbO ₂	tétraogonale, structure du rutilé	1,4ev	Pb(IV)
	α , examen minutieux, PbO ₂ - II	PbO ₂	orthorhombique, colombite		
	PbO ₂ - II	PbO ₂	Cubique		

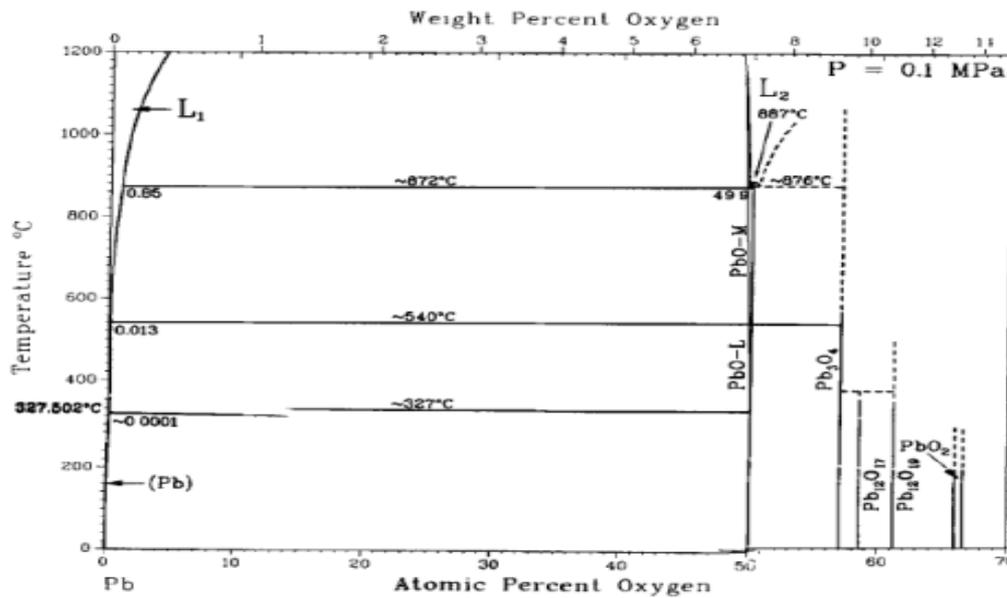


Figure I.8 : Diagramme de phases plomb-oxygène- [18].

La toxicité est toujours une préoccupation lors de la manipulation du plomb, et est un paramètre complexe à quantifier qui a besoin de plus d'enquête [26]. Cependant, le plomb est moins toxique que le Cd, qui est actuellement utilisé dans la production de cellules solaires [27]. Le recyclage peut être accompli par la dissolution de PbO dans l'acétate d'éthyle et la formation d'acétate de plomb solide [26]

I.6.3. Le monoxyde de plomb (PbO):

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

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

Il existe sous deux formes allotropiques. Conformément à la nomenclature internationale, on appelle orthorhombique la phase de couleur jaune aux températures élevées

$\text{PbO} \rightarrow \alpha \text{PbO}$ la transformation est très lente.

I.6.3.1. Gap du PbO :

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

direct.

I.6.3.2. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques du PbO dépendent de l'interaction d'ondes électromagnétiques avec les électrons du semi-conducteur. Une onde électromagnétique interagissant avec ce matériau sera complètement absorbée par celui-ci si l'énergie associée $E = h\nu = hc/\lambda$ est capable de transférer des électrons de la bande de valence à la bande de conduction c'est-à-dire d'être au moins égale à la largeur de la bande interdite (gap). Ainsi, si l'on veut que le matériau soit transparent dans toute l'étendue du visible, il est nécessaire que le gap soit au moins aussi large que la plus grande des énergies associées aux fréquences du spectre visible (400 nm à 800 nm). Une bonne transparence dans tout le spectre du visible sera donc assurée par une valeur de la bande interdite au moins égale à 2.8eV

I.7. Thermodynamique du système électronique Pb/H₂O/H₂SO₄

Du diagramme E/pH, on peut déterminer les réactions chimiques, électrochimiques homogènes et hétérogènes, ayant lieu sur les électrodes de l'accumulateur au plomb, ainsi que les domaines de stabilité des différents systèmes d'électrodes. Le diagramme potentiel/pH du système Pb/H₂O est construit par Pourbaix [26] voir **Figure I.9** mais le diagramme pour le système Pb/H₂O/H₂SO₄ est construit par Armstrong et al [27]

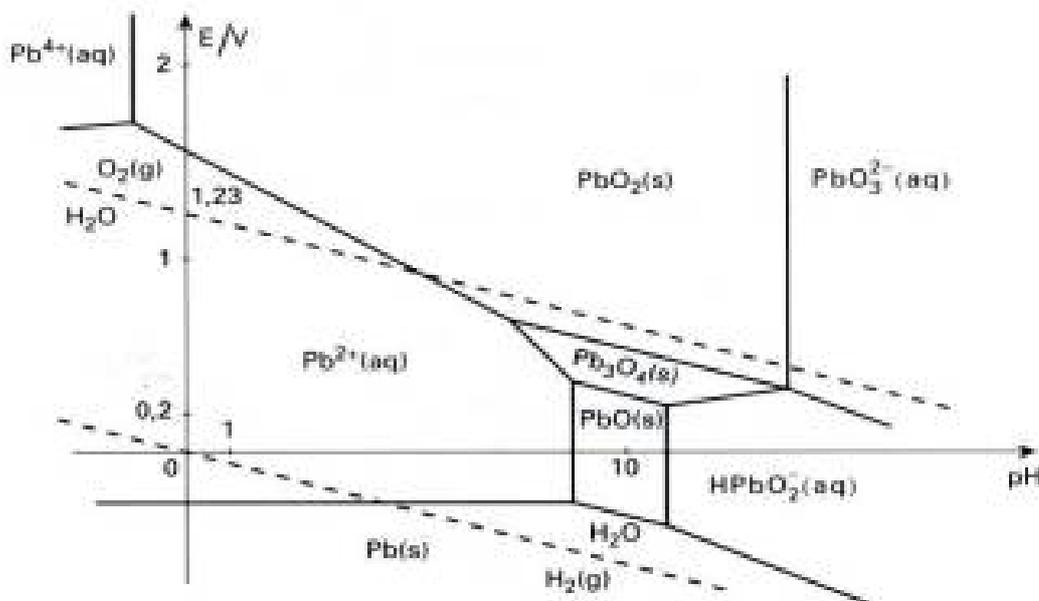


Figure I.9: Diagramme E/pH du système Pb/H₂O/H₂SO₄ à 25 °C [27].

Comme l'eau participe dans le système, sur ce diagramme sont portés les potentiels d'équilibre des électrodes d'oxygène et d'hydrogène en relation avec le pH. Sur la **figure I.9** est représenté le diagramme E/pH en présence d'ionsulfates. D'après ce diagramme l'obtention des sulfates basiques de plomb dépend est essentiellement du pH. Nous remarquons aussi que la variété α -PbO₂ est stable en milieu basique tandis que la variété β -PbO₂, est stable en milieu acide, un mélange de α et β -PbO₂ peut être obtenu dans les zones de pH intermédiaire [28].

I.7.Photoélectrochimie (semi-conducteur/electrolyte)

I.7.1.Définition

La photoélectrochimie est la partie de la chimie qui étudie les processus d'échanges électroniques qui sont initiés ou induits par une radiation lumineuse arrivant sur un matériau. Honda [29] a défini que la photoélectrochimie est l'ensemble des réactions sur une électrode dans un état excité. L'excitation peut concerner directement l'électrode métallique ou semi-conductrice ou les molécules adsorbées à la surface d'une électrode ou à l'interface électrode/électrolyte. Ces réactions peuvent être une suite d'excitations des composés réactifs en solution. La photoélectrochimie concerne plus les matériaux semi-conducteurs. C'est un instrument chimique puissant permettant d'évaluer la photoactivité ou l'activité sous radiation appropriée des matériaux semi-conducteurs cristallins ou nanocristallins, tel que le PbO [30]. La photoélectrochimie est aussi conçue généralement comme étant une étude qui porte sur l'effet de l'irradiation sur le processus de transfert de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Ainsi, une réaction photoélectrochimique est l'ensemble des phénomènes qui permettent la conversion de l'énergie des photons d'une radiation lumineuse en énergie électrique (paires électron-trou), cette dernière énergie pouvant induire ensuite des réactions chimiques telles que les réactions d'oxydation et de réduction. La nature du courant et du potentiel, rend compte des réactions qui se déroulent à l'interface de l'électrode de travail (ET) et l'électrolyte. Les réactions qui ont lieu à la surface de l'électrode de travail en contact avec l'électrolyte dépendent de la nature de l'électrode ou du matériau mais aussi des entités que comporte l'électrolyte. En variant le potentiel, le courant varie. Le potentiel est varié entre un premier potentiel E1 et un deuxième E2 et ce domaine de potentiels définit alors la zone d'électro-activité. Ce domaine est souvent petit de (l'ordre de 2.5 V) afin de pouvoir détecter les réactions d'oxydation et de réduction soit du matériau soit des composés présents dans l'électrolyte. Dans le domaine d'électro-activité, l'ensemble des phénomènes peuvent être élucidés par la chimie des interfaces qui explique le mouvement ou

transfert des charges et la variation d'énergie des bandes aux interfaces semi-conducteur/électrolyte et interfaces métal/électrolyte.

I.8.Photoelectrochimie des semiconducteurs

I.8.1. Introduction

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

I.8.2.Photoeffets sur électrodes semi-conductrices :

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n, mis au contact d'une solution contenant le couple Oxydant/Réducteur (O/R), qui est illustré par la **figure 10**. Ainsi qu'il a été montré dans le paragraphe précédent, on constate qu'une région de charge d'espace large de 50 à 2000Å° (selon le niveau de dopage et $\Delta\phi$) s'est formée dans le semi-conducteur, à l'interface. La direction du champ électrique dans cette région est telle que tous les trous créés en excès se déplacent de cette région vers la surface, et que tous les électrons en excès se déplacent vers le sein du semi-conducteur. Lorsque l'interface est irradiée avec une lumière d'énergie supérieure à la bande vide E_g , les photons sont absorbés et des paires électron-trou sont créées (**Figure I.10**). Quelques-unes d'entre elles, en particulier celles qui sont formées au-delà de la région de charge d'espace, se recombinent en produisant un effet thermique.

Cependant, le champ de charge d'espace facilite la séparation entre électrons et trous. Ceux-ci sont distribués sur la surface à un potentiel effectif équivalent à la limite de la bande de valence, ils rendent possible l'oxydation de R en O tandis que les électrons se déplacent dans le circuit extérieur en suivant le câble de l'électrode. L'irradiation d'une électrode semi-conductrice de type n favorise ainsi la photo-oxydation (ou bien, elle donne naissance à un courant photoanodique). Ce fait est illustré par les courbes i-E représentées sur la **figure 13a**.

Lorsque, à l'obscurité (courbe 1), on augmente le potentiel de l'électrode semi-conductrice, on n'observe aucun courant parce qu'il y a peu de trous dans le semi-conducteur susceptibles d'accepter les électrons de la forme réduite du couple redox, situés à des potentiels compris dans la bande interdite. Pour des potentiels très positifs cependant, un courant anodique d'obscurité peut être créé par des phénomènes de claquage. Une irradiation (courbe 2) entraîne l'apparition d'un courant photoanodique (iph) aussi longtemps que le potentiel de l'électrode reste supérieur à E_{fb} (potentiel des bandes plates), de sorte que la séparation trou/électron peut avoir lieu. Ainsi l'apparition du photocourant se produit-elle pour un potentiel proche de E_{fb} (bien que les processus de recombinaison en surface puissent repousser ce potentiel d'apparition vers des valeurs plus positives). La photo-oxydation de R en O a lieu lorsqu'on applique des potentiels moins positifs que ceux qui sont nécessaires pour effectuer l'opération sur une électrode de métal inerte (courbe 3). Cette oxydation apparemment plus facile représente la contribution de l'énergie lumineuse à l'amorce du processus d'oxydation; pour cette raison, de tels processus sont fréquemment appelés réactions "photoassistées" à l'électrode.

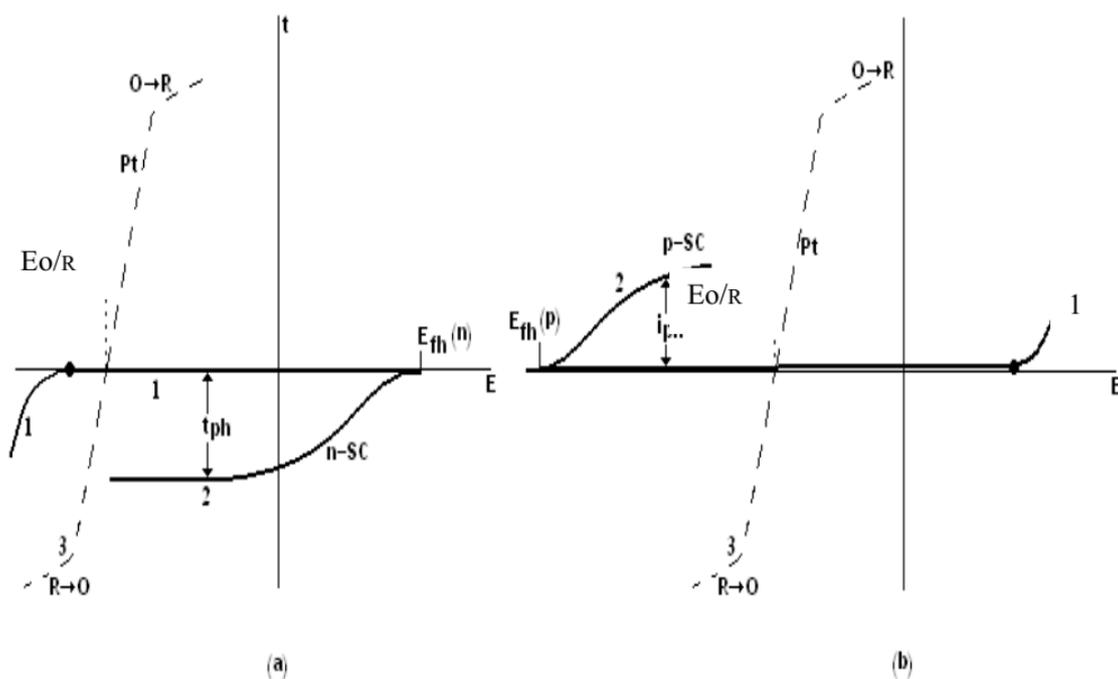


Figure I. 10: Courbe intensité-potential pour une solution contenant le couple O/R. (a): Semiconducteur de type n, à l'obscurité (courbe 1) et sous irradiation (courbe 2). (b) Semiconducteur de type p, à l'obscurité (courbe 1) et sous irradiation (courbe 2). Pour (a) et (b), la courbe 3 est la courbe i-E sur électrode de platine

Chapitre I Etude Bibliographique

Le comportement d'un semi-conducteur de type p en présence d'un couple redox dont le potentiel est situé dans la bande interdite est analogue à celui d'un matériau de type n (**Figure I.11**). Dans ce cas, le champ dans la région de charge d'espace déplace les électrons vers la surface et les trous vers le sein du matériau. Ainsi, l'irradiation d'un matériau de type p donne-t-elle naissance à un courant photocathodique et à des photoréductions photoassistées. Dans ces conditions, des courbes I-E typiques sont représentées sur la **figure 11b**.

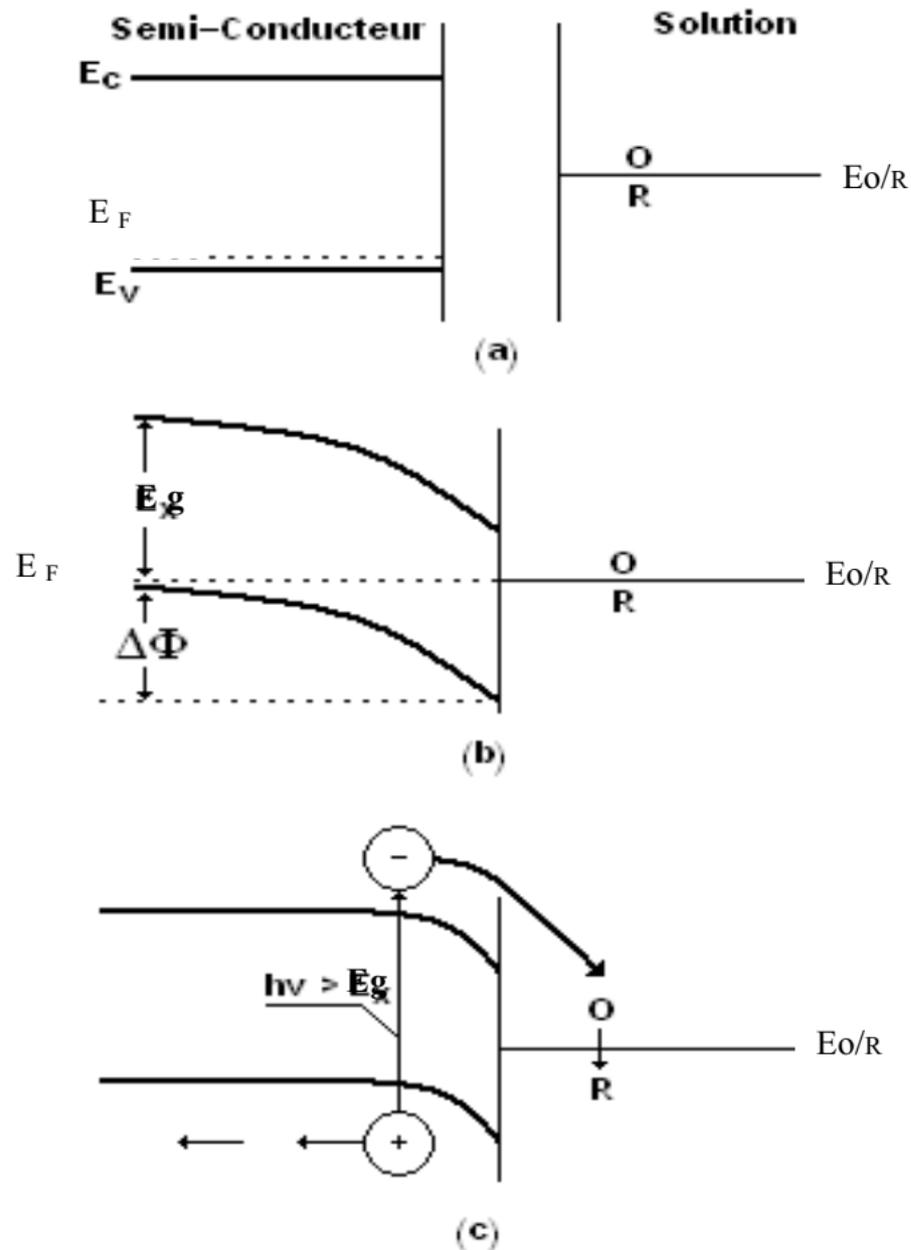


Figure I.11: Formation d'une jonction entre un semi-conducteur de type p et une solution contenant le couple O/R. (a): Avant mise au contact et à l'obscurité. (b): Après mise au contact (à l'obscurité). (c): Jonction sous irradiation.

Il faut noter que les photoeffets ne sont généralement pas observés sur des matériaux de type n pour des couples redox dont le potentiel est plus négatif que E_{fb} . Dans ce cas, les bandes sont courbées vers le bas; les transporteurs principaux tendent à s'accumuler près de la surface (c'est-à-dire qu'une couche d'accumulation se forme) et le comportement du semiconducteur tend vers celui d'une électrode de métal inerte. De la même façon, une couche d'accumulation (de trous) se forme dans un matériau de type p pour des couples dont le potentiel est supérieur à E_{fb} .

I.9. 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 $e^{-} + h^{+} \rightarrow eBv$ 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 Gärtner-Butler, correspondant à l'application par Butler(1977) de la relation de Gärtner (1959) établie pour une interface métal/semi-conducteur].

Cette relation (relation de Gärtner) est la suivante:

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

Des expressions approximatives encore plus simples peuvent être admettre la relation

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

Où : q_e ($= 1,60218 \times 10^{-19}$ C) est la charge électronique,

j_0 est la densité de puissance lumineuse incidente ($s^{-1} \text{ cm}^{-2}$),

α est le coefficient d'absorption linéaire monochromatique (cm^{-1}),

L est la longueur de diffusion du trou (cm),

W épaisseur de la couche d'appauvrissement et K_B est la constante de Boltzman

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-12)

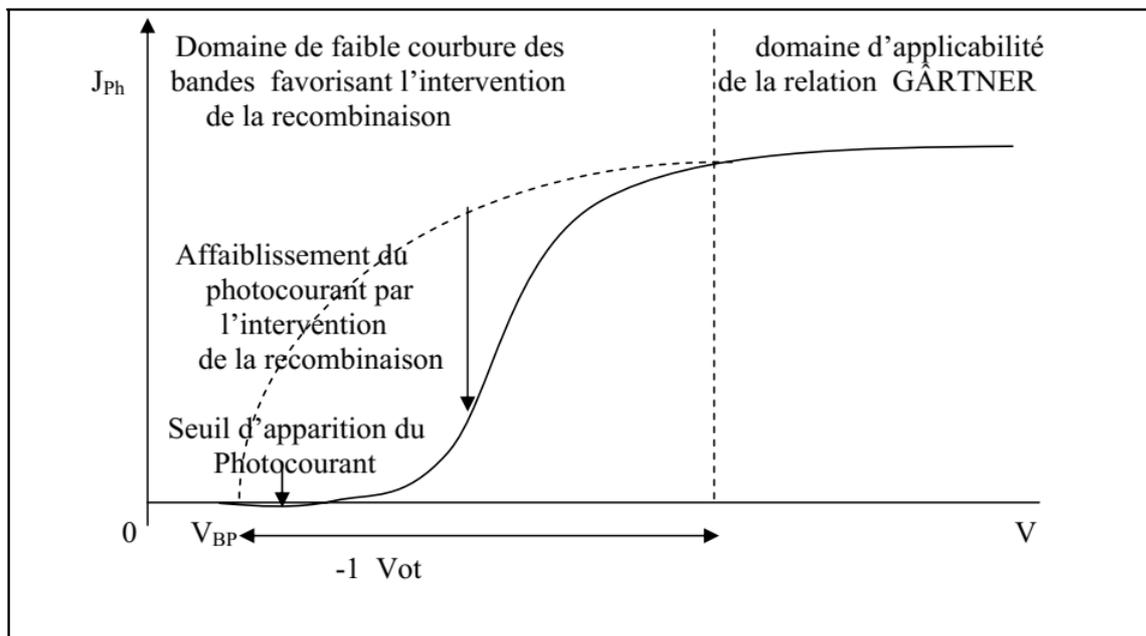


Figure I.12:- Caractéristique du photocourant-potential (à l'état stationnaire) dans le cas d'un semi-conducteur de type n (et d'un photocourant non limité par la cinétique du transfert de charge à l'interface ESC/solution.

I.10.Applications des semiconducteurs

Vu l'importance et l'ampleur des propriétés des semiconducteurs, leurs domaines d'applications s'élargissent de plus en plus. Nous évoquons dans ce qui suit quelques exemples de leurs usages dans différents domaines.

I.10.1. Détecteurs de radiation électromagnétique

Le principe de base repose sur la création d'une paire électron-trou en illuminant un matériau semiconducteur utilisé selon son gap c.-à-d. selon la longueur d'onde du rayonnement à détecter comme le montre le schéma ci-dessous.

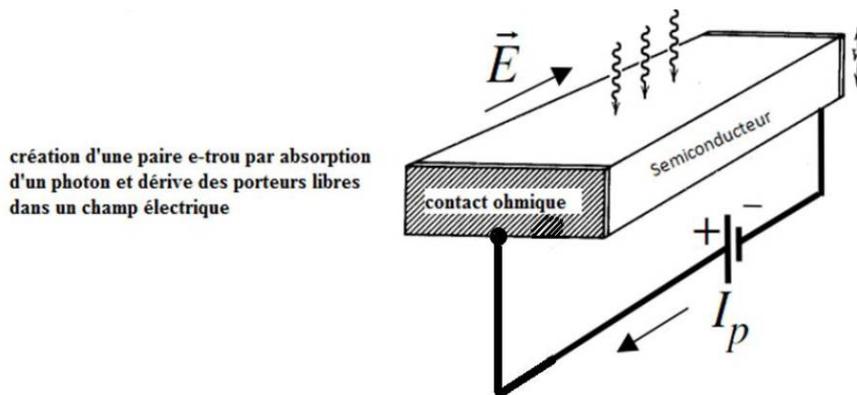


Figure.I.13. Le principe de la photoconduction dans les semiconducteurs

On peut citer plusieurs dispositifs mettant à profit ce phénomène tels que les détecteurs UV, détecteurs photovoltaïques et bien sûr, il y en a plusieurs qu'on ne peut énumérer dans ce contexte. [31]. La figure .I.13. illustre le principe de la photoconduction dans les semiconducteurs.

I.10.2. Détecteurs d'Ultra-Violet

Les rayons Ultra-Violet ont une grande longueur d'onde d'une valeur de 280nm, sont produits par le soleil en grandes quantités. La couche d'ozone en absorbe une grande partie, le reste pénètre l'atmosphère. [32]

Les détecteurs de rayonnement UV sont capables de déceler des rayonnements entre 265 nm et 280 nm, la plage des UV présentant le moins de parasites.

Ces détecteurs trouvent leurs applications dans les deux secteurs, le militaire et le civil. On peut les utiliser soit comme :

- dosimètre personnel dans les milieux riches en UV
- détecteurs d'incendies
- identification ou guidage des missiles par leurs traces.

Chapitre I Etude Bibliographique

Les photo-détecteurs disponibles actuellement sont à la base de matériaux ayant des gaps couvrant les UV en terme de longueurs d'ondes, par exemple, un film mince de diamant dont le gap E_g est de 5,4 eV, l'équivalent d'une longueur d'onde de 230nm, ou d'un film de SiC dont le gap E_g est de 2,9 eV, l'équivalent d'une longueur d'onde de 430nm ; néanmoins l'usage d'un filtrage est nécessaire car ces dispositifs ne possèdent pas une sélectivité précise des UV. Les nitrures d'éléments de la colonne III présentent un fort intérêt pour la détection optique grâce à leurs gaps énergétiques variant entre 1,9 eV (650nm) et 6,2 eV (200nm). En utilisant les alliages, une combinaison des éléments III-Va donne naissance à de bons détecteurs et surtout qu'ils sont stables dans des environnements physiques et chimiques à risque.

I.10.3. Les détecteurs photovoltaïques [33]

Les détecteurs photovoltaïques occupent une place privilégiée dans la conversion de l'énergie lumineuse en une énergie électrique [34]. Ces détecteurs exploitent les caractéristiques de la jonction PN. Les paires électron-trou créées par absorption de photons sont séparées par le champ électrique existant dans la jonction donnant lieu à une certaine différence de potentiel V_{oc} aux bornes du semiconducteur utilisé. Cette V_{oc} est proportionnelle au flux des photons absorbés ; Bien sûr une fois que le circuit est fermé, un courant I s'établit, comme le montre la **Figure I.14** ci-dessus.

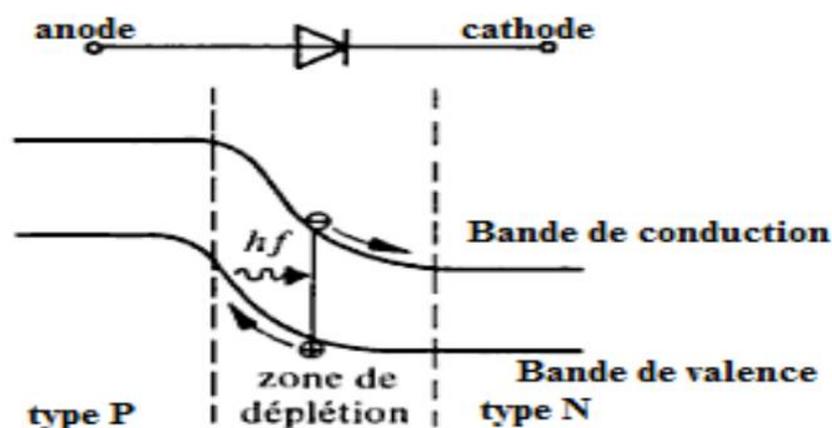


Figure I.14 : L'absorption d'un photon dans la zone de déplétion d'une jonction PN

I.10.4. Les émetteurs de radiation électromagnétique

Chapitre I Etude Bibliographique

Il ya Plus de 70 ans que l'émission d'une radiation électromagnétique par unsemiconducteur, selon l'excitation utilisée, fût constatée et dont l'explication a été donnéeet comprise plus tard en se basant sur la théorie des semiconducteurs. [35]

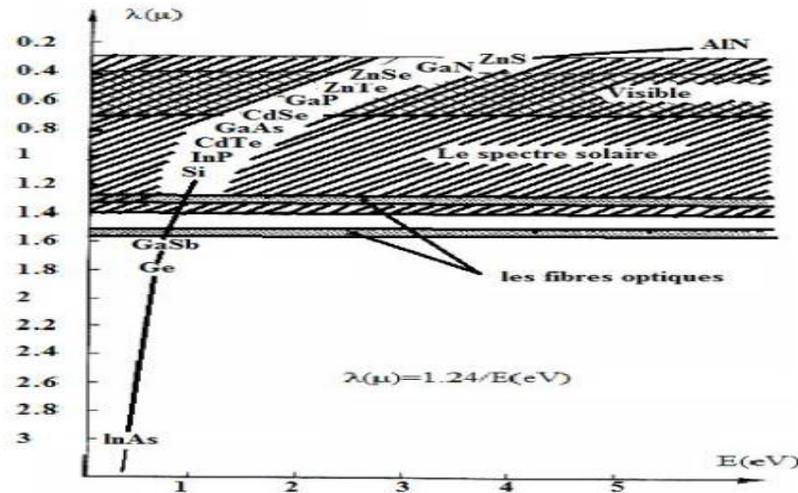


Figure.I.15. La variation de la longueur d'onde en fonction du gap du SC.

Sous certaines conditions, la recombinaison de porteurs de charge provoque l'émission d'une radiation lumineuse. Afin d'obtenir une émission en quantité suffisante, le matériau de base dans lequel est formée la jonction, est dopé jusqu'à la dégénérescence. La longueur d'onde du rayonnement émis est déterminée par la largeur de la bande interdite et dépend donc du matériau utilisé. Toutes les valeurs du spectre lumineux peuvent être atteintes avec les matériaux actuels. **La Figure. I.15 présentée** ci-dessus donne la variation des longueurs d'ondes des émissions de certains semiconducteurs les plus utilisés en fonction de l'énergie. L'utilisation de ce phénomène a été exploitée dans plusieurs applications, tels que l'éclairage, l'affichage, la signalisation avec des conditions d'utilisations simples, un meilleur rendement et des performances remarquables relativement, bien sûr, aux autres composants utilisés dans le même domaine vis-à-vis du rapport entre l'énergie dissipée et l'énergie lumineuse émise.

I.10.5. Les diodes électroluminescentes

Le choix d'un matériau semi-conducteur pour une diode électroluminescente (DEL) dépend de la longueur d'onde d'émission désirée qui est en relation directe avec la valeur du gap du matériau et de sa nature pour avoir un rendement élevé. Une diode électroluminescente, généralement appelées les DEL ou LED (de l'anglais **light-emitting diode**), est l'un des composants optoélectroniques les plus connus, capable d'émettre de la

Chapitre I Etude Bibliographique

lumière une fois mise en circuit [36]. Les LED sont unidirectionnelles ne laissent passer le courant électrique que dans un seul sens comme le montre la figure ci-dessous I.16, de plus elle produit un rayonnement monochromatique ou polychromatique en convertissant l'énergie électrique.

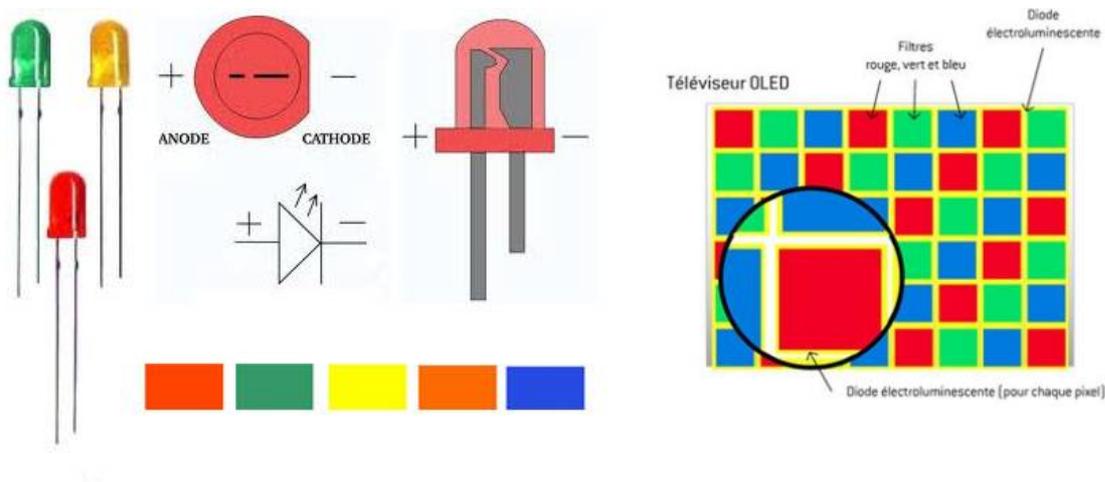


Figure.I.16. Les diodes électroluminescentes et leurs symboles électroniques.

Les LED sont utilisées dans le domaine des communications courtes distances (Infra Rouge sur fibres optiques), l'éclairage général, aussi dans la construction des écrans de télévision plats et comme source d'illumination principale dans les écrans de télévision à LED comme le montre la figure ci-dessus I.16

I.10.6. Les lasers

Pour réaliser des composants optoélectroniques efficaces, il faut favoriser certains phénomènes par rapport aux autres, par exemple, favoriser les recombinaisons radiatives, pour avoir soit absorption ou émission spontanée. En utilisant le phénomène de l'émission et en le stimulant, on a pu créer ce qu'on appelle les lasers qui sont d'une très large utilisation et dans tous les domaines. [37] La diode Laser, encore appelée Laser à semiconducteurs, Laser à injection, Laser à jonction, Laser à hétérojonctions, Laser à puits quantiques ou même Laser à diode dit LD est une diode à semiconducteur, précisément une diode électroluminescente, conçue et utilisée de façon à exploiter l'effet laser.

L'émission stimulée ou un photon incident induit la recombinaison radiative d'une paire électron-trou. Le photon émis possède la même phase et la même direction que

Chapitre I Etude Bibliographique

lephoton incident. C'est le mécanisme découvert par Einstein en 1917 par lequel le rayonnement peut être amplifié et qui est exploité dans tout type de laser.

Les diodes Laser sont très utilisées comme convertisseurs de signaux du domaine électronique dans le traitement et stockage des informations et au domaine optique (ou photonique) dans leur transmission. La modulation de la porteuse optique par les signaux électriques se fait directement par le courant injecté.

Cette modulation directe est différente de la modulation externe qui s'effectue dans un composant modulateur spécifique. Leur intérêt dans ces domaines réside dans cette technique utilisée qui est plus économique en coût de composants comme de puissance et de commande. En s'appuyant sur de nouveaux concepts, il est possible de contourner certaines limitations des sources d'émissions. Par exemple, l'absence de sources dans la région spectrale 3-5 μm du moyen infrarouge qui est très intéressante du point de vue des applications constituant une fenêtre de transparence de l'atmosphère pour les transmissions optiques, ne tient qu'à des limitations fondamentales [38].

I.10.7. Cellules photoélectrochimiques

L'objet de la photoélectrochimie est l'étude des modifications des propriétés électrochimiques de l'interface solide/solution électrolytique dues à l'illumination. Cette modification peut affecter l'une ou l'autre des deux phases en contact selon leur nature.

L'effet photoélectrochimique correspond à la transformation de l'énergie des photons absorbés par ce système en énergie électrochimique.

Bien que Becquerel [39] ait découvert dès 1839 l'influence de la lumière sur un système électrochimique, la photoélectrochimie est une science toute récente. En effet, ses travaux sur l'illumination du système solide/solution électrolytique restèrent sans suite pendant plus d'un siècle ; les théories sur la structure de la matière ne permettant pas à l'époque une explication satisfaisante du phénomène observé. Il a fallu attendre 1955 pour que Brattain et Garrett [40] étudient de façon plus approfondie l'influence de l'illumination sur le comportement électrochimique du germanium. Le développement des théories de la physique du solide et leur application aux semi-conducteurs permettent dès lors de tenter une interprétation des phénomènes observés.

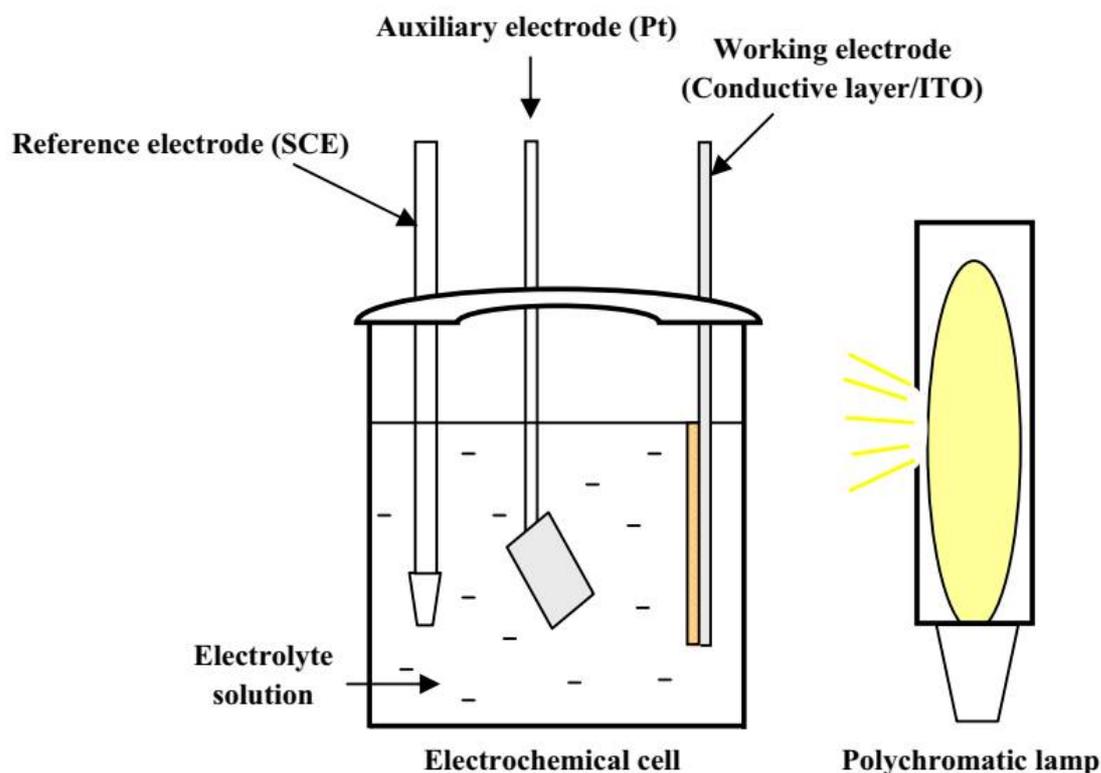


Figure. 1.16. Cellule photoélectrochimique à base de semiconducteur [41-43]

D'autres études sur le comportement photoélectrochimique de nombreux matériaux suivirent, mais le véritable départ de la photoélectrochimie peut se situer vers 1969, époque vers laquelle Fujishima et Honda [44] montrèrent que, sur le dioxyde de titane, l'illumination entraîne une modification du potentiel d'apparition de la réaction d'oxydation de l'eau, mettant ainsi clairement en évidence la transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrochimique et ainsi l'utilisation possible de la photoélectrochimie dans le domaine de la conversion de l'énergie. Mais ce n'est qu'à partir de 1975 que l'on assiste à un développement spectaculaire de cette discipline, comme en témoigne le nombre important de grands laboratoires (publics et privés) qui publient dans ce domaine. A l'heure actuelle, les processus fondamentaux de la photoélectrochimie sont bien compris et des utilisations possibles ont été signalées. Dans la **Figure. 1.16.** est reporté l'image d'une cellule photoélectrochimique à base de semiconducteur..

Puisque la photoélectrochimie correspond à la transformation de l'énergie électromagnétique en énergie électrochimique, les processus fondamentaux de ces phénomènes seront présentés sous leur aspect énergétique, ce qui est un mode de présentation commode dans ce domaine.

I.10.7. a. Influence de l'illumination

Les interactions de la lumière avec les interfaces solide/ solution électrolytique peuvent se subdiviser en quatre types.

I - Les photons, le plus souvent de faible énergie, peuvent être absorbés par le solide ou la solution électrolytique, ce qui a pour effet d'augmenter la température, et, par voiede conséquence, d'accélérer la cinétique des réactions électrochimiques qui avaient lieu initialement dans l'obscurité.

II - Les photons d'énergie suffisante peuvent conduire à une émission photoélectronique du solide susceptible de provoquer des réactions de réduction.

III - Les photons peuvent aussi être absorbés par une espèce en solution qui sera alors portée dans un état excité, la désexcitation pouvant se réaliser par échange électronique entre cette espèce et la bande de conduction du semiconducteur.

IV - Enfin les photons peuvent être absorbés par les solides semi-conducteurs provoquant un transfert électronique de bande à bande ou, éventuellement, entre bande et niveaux énergétiques discrets, ce dernier mécanisme étant beaucoup moins probable et de ce fait de moindre importance dans les processus de photoélectrochimie. Dans ce qui suit, nous nous intéresserons au transfert bande à bande qui prend toute son importance en photoélectrochimie.

Chapitre II

Techniques d'élaboration et

de caractérisations

Ce deuxième chapitre est entièrement consacré à la description des matériaux, des dispositifs et des différentes méthodes et techniques utilisées pour l'élaboration et la caractérisation des dépôts électrochimiques des couches minces d'oxyde de plomb.

II.1. Appareillage et produits

Le matériel nécessaire ainsi que l'appareillage expérimental consacré à la réalisation de nos couches, les différents produits chimiques, le bain d'électrolyse, les électrodes, les cellules et le montage électrochimique sont présentés dans cette partie du travail. Les différentes techniques d'élaboration et de caractérisation de nos échantillons sont aussi décrites.

II.1.1. Produits chimiques

Pour l'élaboration des couches minces d'oxyde de plomb (PbO) nous avons utilisé le sel de Plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), produit Sigma Aldrich, comme précurseur de plomb, et précurseur d'oxygène, le nitrate de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) comme précurseur de zinc et le nitrate de sodium (NaNO_3 , Produit Biochem) pour l'analyse électrochimique et l'étude photoelectrocatalytique.

II.1.2. Bain d'électrolyse

En nous inspirant des résultats de l'étude bibliographique concernant la synthèse des films minces de l'oxyde de plomb, nous avons opté pour le choix du milieu réactionnel, où la composition chimique de la solution électrolytique a été préparée de la façon suivante : dans un milieu aqueux, on dissout une quantité de nitrates de plomb (0.02M) dans l'eau bidistillée, et le NaNO_3 (1M) comme sel support. La préparation des couches, ainsi que leur caractérisation électrochimique et optique ont été effectués à l'air libre et à température ambiante.

II.1.3. Electrodes :

- **Electrode de référence :** Les valeurs de potentiel sont mesurées par rapport à une électrode de référence au Calomel Saturé (ECS). Celle-ci est placée dans un capillaire contenant l'électrolyte support.

- **Electrode auxiliaire** : L'électrode utilisé est soit un fil ou une plaque de platine. Cette dernière est maintenue parallèle à l'électrode de travail pour assurer une bonne répartition des lignes de courant.

- **Electrode de travail** : L'électrode de travail sur laquelle sont électrodéposés nos matériaux est une plaque d'ITO (acronyme anglais de (indium tin oxide)) dont une seule face est recouverte de l'oxyde d'étain (SnO_2) dopé à l'Indium. Cette électrode de travail transmet environ 80% de la lumière dans le domaine visible c'est une électrode optiquement semi-transparente. Elle est préalablement traitée avant d'être introduite dans la cellule électrochimique puis nettoyée par ultrason avec de l'acétone et de l'éthanol, et enfin avec de l'eau distillée durant 15 min.

II.1.4. Appareillage et montage électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat/galvanostat (Voltalab PGZ 301) piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel Voltmaster4, qui permet de choisir la méthode, les paramètres expérimentaux et le traitement des données. Le montage électrochimique est utilisé pour l'élaboration des films de l'oxyde de plomb ainsi que leur caractérisation électrochimique et photoélectrochimique.

II.2. Techniques électrochimiques et spectroscopie d'élaboration et caractérisation

II.2.1 Électrodéposition

L'électrochimie est le domaine de la chimie qui traite les relations entre les courants électriques et les réactions chimiques produites à l'interface de deux systèmes conducteurs échangeant des charges électriques. Par exemple, lors de la mise en contact d'un métal M avec un électrolyte (solution contenant des ions), un échange électronique s'établit entre les atomes du métal et ses ions M^{n+} dissous dans la solution: ceci se traduit par une réaction d'oxydoréduction :



La figure II.1 présente le schéma du montage expérimental qui est généralement utilisé. Trois électrodes, reliées et contrôlées par un Potentiostat/Galvanostat, sont plongées dans un bain électrolytique aqueux contenant les espèces ioniques à des concentrations adéquates. Une première électrode dite électrode de travail est le substrat lui-même sur lequel le PbO est électrodéposé. Le substrat doit être conducteur afin de lui appliquer un certain potentiel. Une deuxième électrode appelée contre électrode sert à mesurer la densité de courant lors de la réaction de l'électrodéposition. Et la troisième électrode est l'électrode de référence

dont le potentiel est fixe et ne varie pas au cours de l'électrodéposition et dont le rôle est la mesure et le suivi du potentiel. Le substrat commence à se recouvrir de PbO lorsqu'il est porté à un certain potentiel pouvant entraîner une oxydation ou une réduction selon la réaction chimique souhaitée. À l'aide des diagrammes potentiel-pH, on peut prédire les conditions de stabilité des métaux dans les solutions [45].



Figure II.1 : Schéma du système utilisé pour l'étude électrochimique.

L'électrodéposition de films PbO montre que la technique utilisée permet d'obtenir des couches denses.

II.2.2 Voltampérométrie cyclique

II.2.2.1 Principe de la méthode

La voltampérométrie cyclique est définie comme une méthode transitoire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation : $E = E_i + v \cdot t$ (1) où

E: Potentiel de l'électrode indicatrice (en Volt)

E_i : Potentiel initial appliqué à l'électrode.

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

t : Temps (s)

Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une réponse (courant) à l'excitation (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 réponse de la technique est un voltampérogramme cyclique caractéristique des propriétés d'oxydoréduction du matériau étudié [46,47].

La voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile. L'allure générale de la courbe voltampérométrique (voltampérogramme) ainsi que ses principales grandeurs sont représentées par la **figure II.2**.

Les principales grandeurs d'un voltamogramme cyclique sont :

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

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

$E_{pa1/2}$, $E_{pc1/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

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

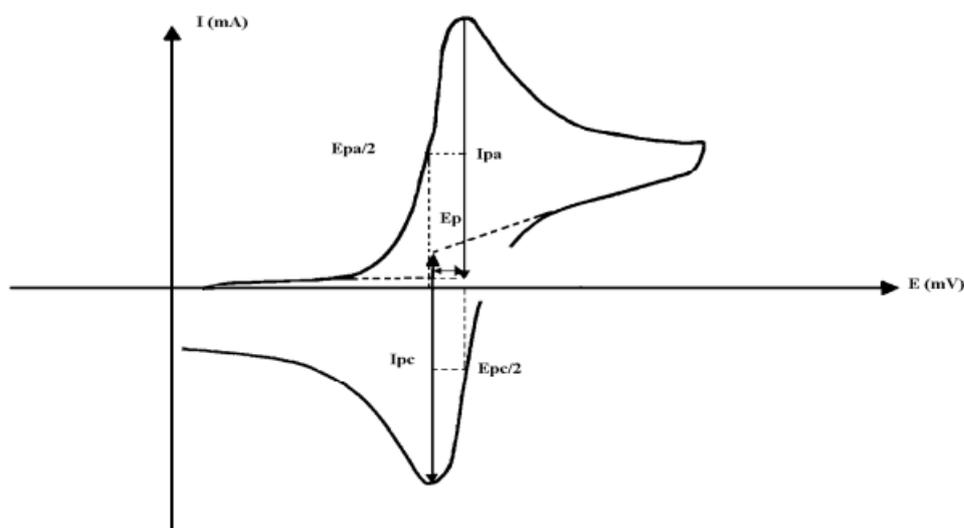


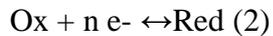
Figure II.2 : Allure générale de la courbe voltampérométrique et ses grandeurs caractéristiques.

II.2.2.2 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 par Randles et Sevcik [48,49] pour des systèmes rapides et par

Delahay [50] pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue par Matsuda et Ayabe [51] aux systèmes semi-rapides. Les travaux de Nicholson et Shain [52] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

1- Dans le cas d'un transfert de charge rapide



Le courant du pic est donné par l'expression:

$$I_p = (0,269) A n^{3/2} D_{\text{Red}}^{1/2} \cdot C_{\text{Red}} v^{1/2} \text{ exprimé en (mA)} \quad (3)$$

Et le potentiel du pic par:

$$E_p = E_p^{1/2} + 0,029/n \text{ exprimé en (mV)} \quad (4)$$

La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par:

$$E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n \text{ exprimé en (V) à } 25^\circ\text{C} \quad (5)$$

Et le rapport des courants de pics :

$$I_{pa}/I_{pc} = 1 \quad (6)$$

2- Si le transfert de charge est semi rapide, le courant du pic est donné par :

$$I_p = (0,269) A n^{3/2} D^{1/2} C_{\text{Red}} K_s v^{1/2} \quad (7)$$

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

$$I_p = (0,269) A n (\alpha n)^{1/2} D_{\text{Red}}^{1/2} v^{1/2} C_{\text{Red}} \quad (8)$$

Avec:

K_s : constante de vitesse

α : coefficient de transfert

D_{Red} : coefficient de diffusion en cm^2/s

C : concentration de l'espèce au sein de l'électrolyte en mole/l

v : vitesse de balayage V/s

A : surface d'électrode en cm^2

n : nombre total d'électrons échangés.

II.2.2.3 Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$) et $E_p = f(\text{Log}(v))$ 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, la réaction est régie uniquement par 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. Et 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 $30/nF$ (mV), 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.2.2.4. Avantages de la méthode

Parmi les nombreux avantages de cette méthode on peut citer:

la rapidité de la mesure, la possibilité de limiter le nombre de réaction en jouant sur l'étendue du potentiel balayé, l'étude de la réoxydation des produits formés à l'électrode, la possibilité d'étudier des réactions inverses, l'analyse des solutions et la détermination des conditions d'oxydation ou de réduction (nature, concentration.....) ainsi que la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et la surface spécifique du matériau conducteur,

II.2.3. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode offre un intérêt particulier dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques. Elle permet aussi, à l'aide des modèles théoriques, de mettre quantitativement en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline [53]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell (absence de complication cinétique) [54].

$$i = nFC \left(\frac{D}{\pi t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.1})$$

avec :

i : Densité du courant appliquée (A/cm^2).

n : Nombre d'électrons d'échange.

F : Constante de Faraday ($96500 \text{ C}/\text{mol}$).

D : Coefficient de diffusion (cm^2/s).

C : Concentration (mol/l).

t : Temps (s).

La courbe courant-temps relative à la germination tridimensionnelle (**Figure II.3**) comprend trois zones distinctes [55, 56] :

Zone 1 : Correspond à la charge de la double couche électrique et au temps nécessaire pour la formation des premiers germes de nucléation

Zone 2 : Correspond à la croissance des germes ainsi formés

Zone 3 : fait état de la diffusion des ions dans la solution et traduit l'étape limite de la réaction de croissance des germes.

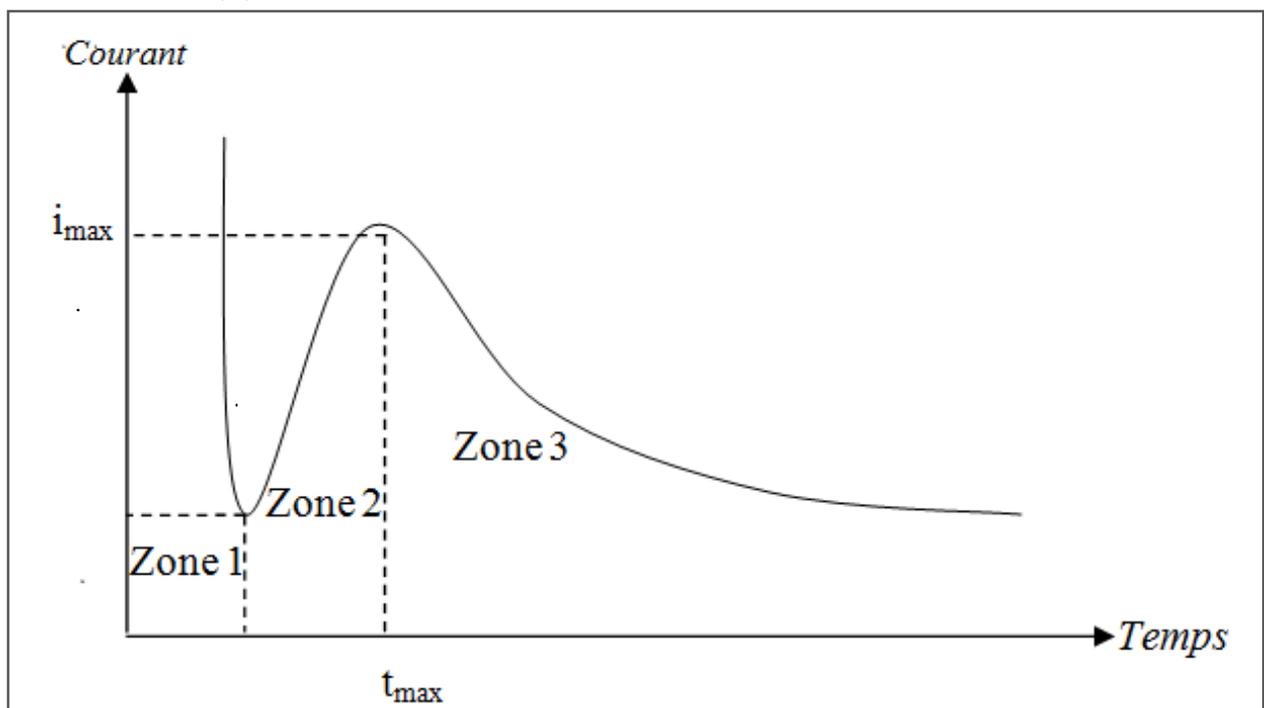


Figure II.3 : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

II.2.4 Electrodeposition en mode pulsé

II.2.4.1 Principe

Dans le procédé d'électrodeposition par impulsions [57], le potentiel ou le courant est alterné rapidement entre deux valeurs différentes, ce qui provoque une série d'impulsions d'amplitude prédéterminée.

L'électrodeposition en mode pulsé est une technique souvent signalée dans la littérature comme susceptible d'améliorer la qualité des dépôts et les propriétés mécaniques et physiques des films ainsi que d'augmenter la vitesse de déposition [58]. L'utilisation de cette

technique permet donc d'élargir considérablement le champ d'application de l'électrodéposition (diminution des effets de bords, affinement de la structure sans ajouts d'additifs, ...).

Pratiquement, tous les métaux et alliages sont cités comme pouvant tirer bénéfice de cette technique au niveau de propriétés aussi variées que l'aspect, la structure, la répartition de l'épaisseur, la dureté, la composition ou la pureté des dépôts.

Cette technique de synthèse consiste à faire varier le courant ou le potentiel au cours du temps, fournissant ainsi des paramètres supplémentaires comme la forme, la fréquence ou l'amplitude du signal. Les régimes électriques modulés préconisés dans la littérature relèvent généralement de formes simples. Les plus usuels sont représentés dans la **Figure II.4**.

➤ Le régime de courant pulsé simple (**Figure II.4**) : un courant cathodique I_c est imposé pendant un temps t_c et le circuit est ouvert pendant un temps t , représentant une pause à courant nul. Dans ce type de régime, le temps cathodique t_{off} est plus couramment appelé dans la littérature t_{on} .

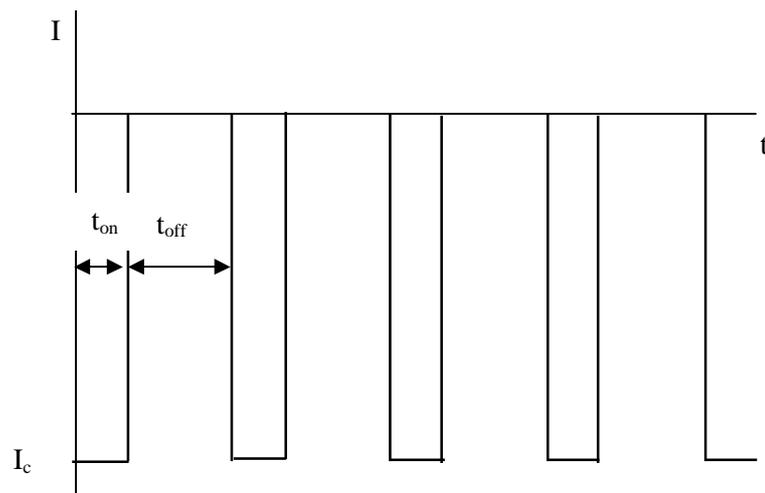


Figure II.4 : Régime de courant pulsé simple.

➤ Le régime de courant pulsé avec inversion périodique du courant (**Figure II.5**) est défini par un courant cathodique I_c imposé pendant un temps t_c et un courant anodique I_a , de signe opposé, imposé pendant un temps t_a

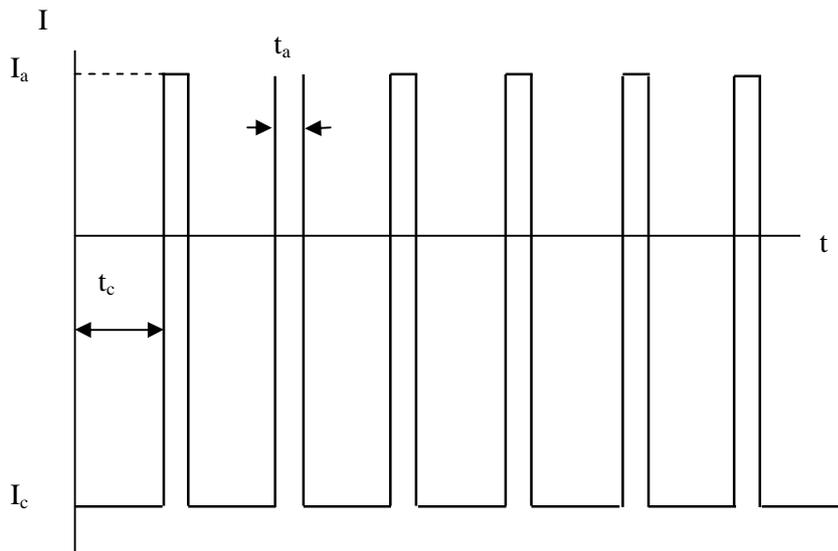


Figure II.5: Régime de courant pulsé avec inversion périodique du courant.

➤ Le régime de courant pulsé avec inversion puis interruption du courant (**Figure II.6**) : ce régime est une combinaison des deux premiers. En effet, ce régime se caractérise par un courant cathodique I_c imposé pendant un temps t_c , puis par un courant anodique I_a imposé pendant un temps t_a et finalement une pause à courant nul pendant un temps t_{off} .

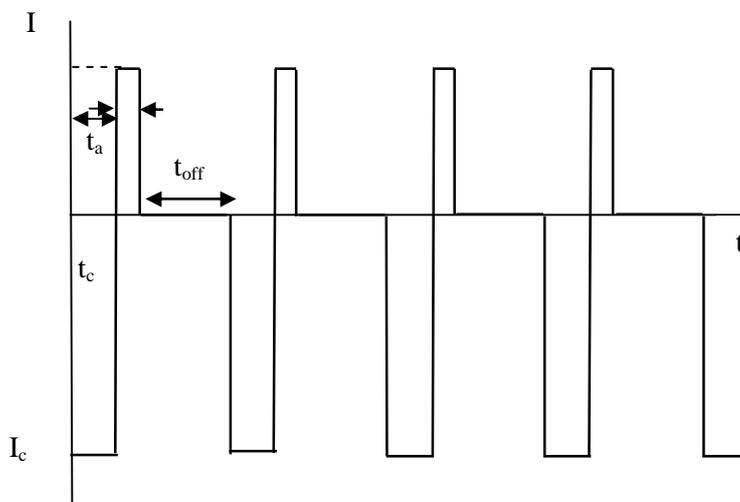


Figure II.6 : Régime de courant pulsé avec inversion puis interruption du courant.

Ces différents régimes sont utilisés selon le but recherché. En effet, les différentes performances que peuvent apporter la synthèse en mode pulsé ne relèvent pas des mêmes caractéristiques du régime électrique. Ainsi, les caractéristiques électriques optimales permettant d'améliorer l'aspect et la répartition de l'épaisseur ne seront pas les mêmes selon qu'il s'agit de remédier à une mauvaise répartition des lignes de courant ou à un renouvellement insuffisant de l'interface électrode-électrolyte. Il convient donc, en premier lieu, de rechercher les raisons pour lesquelles le régime continu est insuffisant et d'identifier l'influence de chaque paramètre du régime choisi sur les différentes propriétés des dépôts étudiés.

II.2.4.2 Paramètres du régime pulsé

L'électrodéposition en courant pulsé fournit des paramètres supplémentaires comparativement à l'électrodéposition en courant continu où seul le potentiel ou la densité de courant appliquée lors de la synthèse est modulable [58, 59].

Les paramètres électriques pour un régime pulsé simple sont les suivants :

- Temps de l'impulsion (t_{on})
- Temps de relaxation (t_{off})
- Densité de courant impulsionnelle cathodique (j_p)

A partir de ces paramètres, nous pouvons exprimer deux autres paramètres :

- Densité de courant moyenne (j_m) :
$$j_m = j_p * \theta \quad (I.10)$$

- Rapport cyclique (θ) :
$$\theta = (t_{on}/(t_{on}+t_{off})) * 100 \quad (I.11)$$

- Fréquence (f) :
$$f = 1/(t_{on}+t_{off}) \quad (I.12)$$

De nombreuses comparaisons ont été réalisées entre les films synthétisés en mode pulsé et ceux réalisés par électrodéposition en régime continu. Il est donc intéressant d'étudier plus précisément les travaux se rapportant à ces comparaisons.

La littérature fait mention de nombreuses études réalisées concernant les métaux [60-63], les semi-conducteurs [64-67], et les matériaux composites [68-71]. En effet, ces matériaux présentent de nombreuses propriétés pouvant s'appliquer à la réalisation de cellules solaires ou à la protection anticorrosion.

Un grand nombre de semi-conducteurs tel que ZnO, TiO₂, SnS, CdTe [65-74] sont élaborés à l'état de couche mince par électrodéposition, et notamment en mode pulsé. Car ce mode permet de contrôler les propriétés des semi-conducteurs tels que la stœchiométrie, la morphologie, le taux de dopage, le type de conductivité ou encore la valeur du gap. Certaines de ces études ont cependant montré que les films présentaient parfois un aspect dendritique [68-72], donnant ainsi des propriétés de qualité moyenne et des propriétés optiques plus élevées que pour des films élaborés en mode continu [67].

II.2.5 Diffraction des rayons-X :

a/ Principe :

Les rayons-X sont des radiations électromagnétiques de très courtes longueurs d'onde (entre 0,01 et 5 nm environ). A cause de leurs propriétés, les rayons-X sont utilisés dans divers domaines et pour différents intérêts. Ils sont capables de donner des informations sur les structures des cristaux. Le principe des rayons-X consiste en une interaction de ces derniers avec la matière à analyser. On peut envisager les interactions corpusculaires photons électrons, les interactions photons-noyaux sont négligeables [75]. L'énergie de ce rayonnement est généralement exprimée en eV, elle peut être exprimée par la relation suivante:

$$E = h \times C / \lambda$$

h: la constante de Planck.

C : la vitesse de la lumière.

λ: la longueur d'onde des rayons-X.

b/ Loi de Bragg :

Bragg proposa une explication simple des angles observés pour les faisceaux diffractés par un cristal. On n'obtient des rayons diffractés que lorsque les rayons réfléchis par les plans parallèles interfèrent de façon additive. Il ya diffraction d'un rayonnement-X par un milieu cristallin, lorsque les rayons réfléchis par deux plans voisins de la même famille de plan (hkl) ont une différence de marche d'un nombre entier de longueurs d'onde $\delta = n \lambda$ où δ est la différence de marche entre deux rayons réfléchis sur deux plans voisins et λ la longueur d'onde du rayon-X incident.

$$\delta = BC + CD = 2d \sin \theta$$

Où d est la distance perpendiculaire entre les plans, et θ l'angle d'incidence du rayon.

Or on a $\delta = n \lambda$, d'où: $n \lambda = 2 d h k l \sin \theta$

h, k, l : Indices de Miller.

c/ Identification des échantillons :

L'analyse par diffraction des rayons-X a été effectuée sur poudre en adoptant la méthode de Debye Scherrer. Nous avons utilisé un diffractomètre type APD-15 Philips 2134 et une anticathode en cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ avec sélection de la raie $K\alpha$. De la loi de Bragg $\lambda = 2d \sin\theta$, nous déduisons la valeur de la distance réticulaire pour chacune des raies des spectres des échantillons et nous les comparons à celles données par les fiches A.S.T.M (American System Testing Metal) N° 25-447 respectivement de **PbO**

d/ Calcul de la taille des cristallites :

La taille des cristallites est déterminée généralement par la méthode de Scherrer [76] en exploitant les raies des spectres de diffraction des rayons-X. Le calcul est basé sur l'équation

suivante :

$$B = k\lambda / D \cos\theta$$

$$D = 0,94 \lambda / B \cos\theta$$

Avec : **B** : Largeur de la raie à mi-hauteur

λ : longueur d'onde de l'anticathode

k : constante (0,94).

D : taille des cristallites (en \AA).

II.2.6 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB en français et SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique d'imagerie très répandue dans de nombreuses disciplines (notamment en physique, chimie, biologie, médecine...) permettant principalement d'observer la morphologie (forme, dimension, arrangement de particules, etc.), la topologie de surface (relief, texture, etc.), la composition chimique (ratios relatifs d'éléments chimiques) et fournir de précieuses informations cristallographiques (structure atomique). Son intérêt est de permettre des résolutions allant jusqu'à l'ordre de quelques nanomètres, contrairement à un microscope optique dont la résolution ne peut pas descendre en-dessous de 400 nm, longueur d'onde la plus courte possible pour un rayonnement visible. Le principe du microscope électronique à balayage repose sur l'émission d'un faisceau d'électrons par une cathode, dit faisceau incident. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. En de plus amples détails :

Un système de bobines qui se comportent comme des lentilles pour les ondes électroniques permet de faire converger le faisceau vers l'échantillon. Le point de convergence se déplace de manière à balayer la surface de l'échantillon. Les électrons incidents interagissent avec l'échantillon sur une profondeur qui augmente avec leur énergie et diminue avec le numéro atomique moyen de celui-ci. Les électrons incidents peuvent interagir de plusieurs manières avec l'échantillon (**Figure II.7**). Ces interactions conduisent à l'émission de nouveaux faisceaux d'électrons ou bien de photons, chaque faisceau possédant sa propre énergie, sa propre localisation dans l'espace et donne des renseignements spécifiques sur l'échantillon [77,78].

Les trois faisceaux les plus importants et donc détectés par la plupart des microscopes électroniques à balayage sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, et les rayons X. Pour pouvoir être observé, chaque faisceau nécessite l'utilisation d'un détecteur spécifique.

En chaque point, les détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés comptent le nombre de particules recueillies, qui sont ensuite cartographiées. Classiquement, une cartographie affiche sur un écran la quantité de particules détectées en chaque point, en représentant chacun d'entre eux par un pixel affiché en niveau de gris (ou bien une couleur spécifique) différent suivant la quantité de particules détectées. Les détecteurs de rayons X comptent le nombre de photons recueillis mais également leur énergie/longueur d'onde sur l'ensemble de la surface balayée.

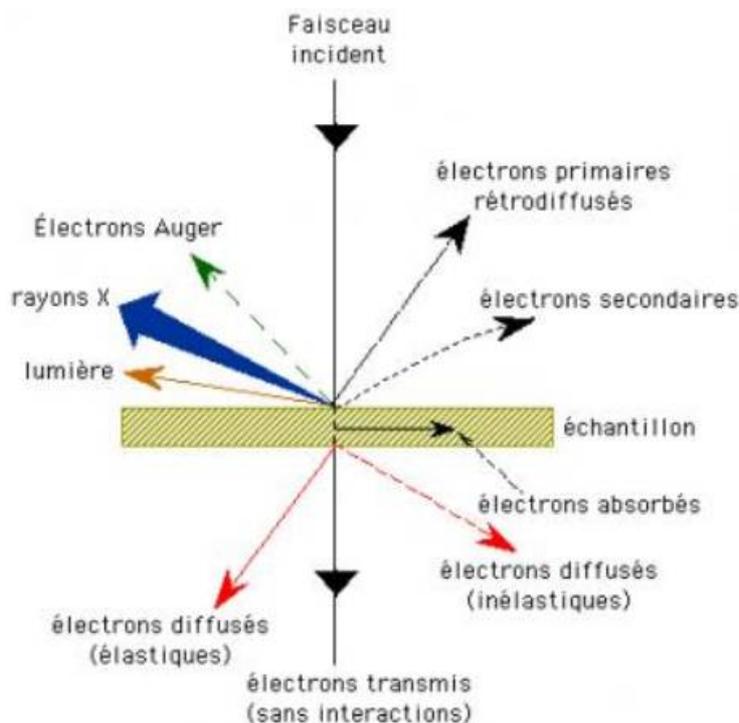


Figure II.7 : Microscopie électronique à balayage : interaction entre les électrons et l'échantillon.

L'équipement utilisé dans le cadre des travaux de cette thèse est le MEB conventionnel Philips XL 30. Il s'agit d'un microscope électronique classique, permettant d'obtenir des images en électrons secondaires ou électrons rétrodiffusés, ainsi que des spectres de rayons X. L'enceinte est placée sous vide pouvant atteindre 10^{-2} Pa ($7,5 \times 10^{-5}$ Torr).

II.2.7. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie d'absorption Ultra-violet Visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle repose sur le phénomène d'absorption de l'énergie électromagnétique par une substance. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. La longueur d'onde dans la région de l'ultraviolet est généralement exprimée en nanomètre (10^{-9} m) ou en angströms (10^{-10} m). L'absorption est portée en nombres d'ondes λ qui est mesuré en cm^{-1} . La région de l'ultraviolet proche est celle allant de 200 à 380 nm. L'atmosphère est transparente dans cette région et on peut utiliser du matériel optique en quartz pour balayer entre 200 et 380 nm. L'absorption de l'oxygène atmosphérique commence vers 200 nm et s'étend vers la région des longueurs d'ondes plus courtes accessibles à la spectrométrie ultraviolette sous courant d'azote ou sous vide (révélant la région allant de 200 à 185 nm).

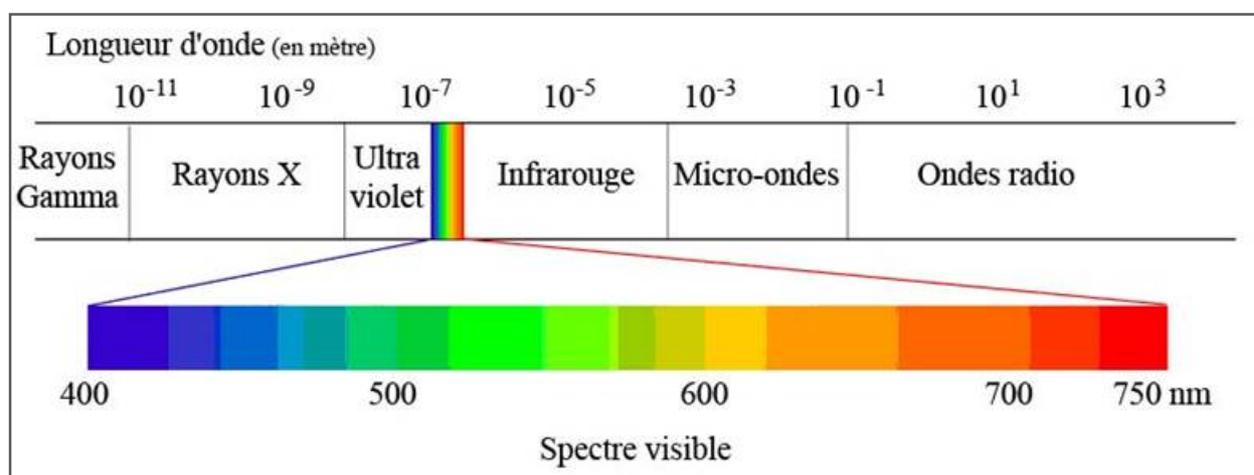


Figure II.8 : Domaine spectral de la lumière Visible.

Lorsque le rayonnement apporte une énergie $E = h\nu$, un électron de valence passe à un niveau excité et le rayonnement incident en est absorbé. Toute spectroscopie d'absorption correspond à une transition d'un état d'énergie faible vers un état d'énergie plus élevé [79]. Les spectres des molécules organiques enregistrés dans le visible et l'ultraviolet sont des spectres d'absorption. On les obtient à l'aide d'un spectrophotomètre qui compare, pour chaque longueur d'onde, l'énergie transmise à l'énergie incidente. La plupart des états excités ont une courte durée de vie. La majorité de l'énergie ultraviolette, absorbée est réémise par fluorescence ou, phosphorescence ou peut être transformée en énergie thermique. Au cours du processus d'excitation, une molécule, absorbe un quantum d'énergie dont la valeur est donnée en fonction de la fréquence du rayonnement provoquant la transition, par la relation :

$$\Delta E = h \times \nu = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (\text{II.3})$$

Où :

ΔE : Energie absorbée au cours de la transition électronique.

h : Constante de Planck = $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s.

ν : Fréquence (Hertz).

λ : Longueur d'onde (nm).

c : Vitesse de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹ dans le vide.

La quantité d'énergie mise en jeu au cours de l'excitation est inversement proportionnelle à la longueur d'onde nécessaire pour provoquer la transition. Ainsi, une lumière de courte longueur d'onde est plus énergétique qu'une lumière de longueur d'onde supérieure. Les longueurs d'ondes caractéristiques de l'ultraviolet et du visible qui s'étendent de 50 à 900 nm environ fournissent généralement des énergies d'excitation électronique variant de 1000 à 35 kcal/mol. Le domaine spectral de la lumière visible est bien illustré dans **la figure II.8**.

La longueur d'onde de la radiation qui correspond au maximum d'absorption est désignée par λ_{max} et l'intensité d'une bande est exprimée en générale en fonction du coefficient d'extinction molaire ϵ à partir de la loi de Beer-Lambert [80]:

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \cdot C \cdot L = A \quad (\text{II.4})$$

Où :

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation incidente.

I : Intensité de radiation émise par l'échantillon.

E : Coefficient d'extinction molaire.

C : Concentration de la substance à analyser.

L : Epaisseur de la cellule à échantillon.

A : Absorbance.



Figure II.9 : spectrophotomètre double faisceau Shimadzu UV-1800.

L'analyse des films composites préparés a été effectuée en utilisant un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau UV-1800 (Shimadzu) (Figure II.9).

II.2.8. La technique photoélectrochimique

La caractérisation par la technique photoélectrochimique est basée sur la mesure et l'analyse du photocourant. Son principe consiste à éclairer la couche à caractériser, avec de la lumière monochromatique, et d'en extraire le photocourant par la technique de détection synchrone, appelée également la technique du lock-in. Le photocourant est défini comme la différence entre le courant mesuré sous illumination et celui mesuré à l'obscurité.

L'illumination du semi-conducteur, à condition que l'énergie des photons soit supérieure à la largeur de la bande interdite, peut provoquer dans la zone d'absorption des

photons la création de paires électron- trou, séparées en électrons et trous sous l'influence du champ qui règne dans la zone de charge d'espace. Dans cette dernière zone, la concentration en porteurs de charges devient différente de sa valeur dans l'obscurité et on peut définir pour chaque espèce, électrons et trous, des niveaux appelés quasi-niveaux de Fermi, différents du niveau de Fermi commun pour les deux espèces à l'équilibre.

Comme le nombre de porteurs majoritaires (électrons dans le cas d'un semi-conducteur de type n) n'est que peu modifié par l'illumination, le quasi-niveau de Fermi correspondant sera peu différent du niveau de Fermi alors que la valeur de celui correspondant aux porteurs minoritaires en sera plus éloignée.

Sous illumination, les électrons et les trous possèdent donc des potentiels électrochimiques distincts pouvant conduire à des réactions électrochimiques distinctes.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III

Partie 1

Elaboration et caractérisation physicochimique de PbO

Au présent chapitre nous présenterons les protocoles de synthèse des films d'oxyde de plomb PbO déposés sur le substrat verre conducteur ITO. Ensuite, nous procéderons à la description des caractérisations structurales, morphologiques et spectroscopiques des produits synthétisés ITO/PbO.

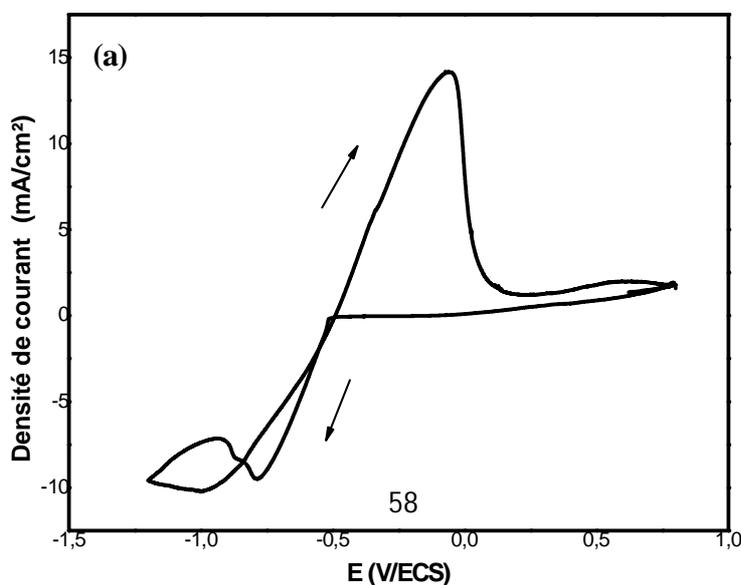
III.1.1.Préparation des films

Les films d'oxyde de plomb (PbO) déposés sur substrat ITO ont été élaborés en deux étapes:

- La première est l'électrodéposition de plomb (Pb) sur l'électrode de travail ITO qui a été réalisée dans une solution électrolytique par chronoampérométrie. Un potentiel constant ($E = -0,75$ V/SCE) a été appliqué (figure III.1.1-b), ce potentiel a été déduit en exploitant le voltamogramme cyclique relatif à la réduction de Pb^{2+} (voir pic de réduction de Pb^{2+} en Pb) (figure III.1.1-a).



- Dans la seconde étape, les films de Pb déposés sur le substrat ITO ont été rincés avec de l'eau distillée et recuits à $270^\circ C$ pendant des temps différents (5 h, 15 h, 40 h) pour atteindre les différents stades d'oxydation de PbO. La température de recuit a été choisie comme étant la température minimale pour l'oxydation, en dessous de la dégradation de l'ITO à $300^\circ C$ [81]



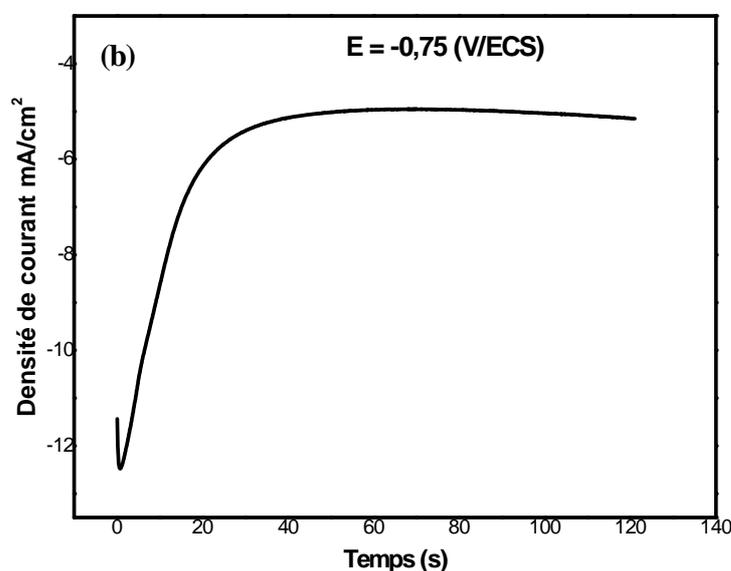


Figure III.1.1: (a) Voltamogramme cyclique des électrodes d'ITO obtenues entre -1,2 et 0,7 V dans une solution aqueuse de: 1M NaNO₃, 0,02M Pb (NO₃)₂,
(b) Chronoampérogramme de l'électrodeposition de Pb sur substrat ITO à - 0,75 V/ ECS

La figure III.1.2 montre le spectre de diffraction des RX du film d'oxyde de plomb (PbO) obtenu après 5 heures de recuit à 270 °C. L'existence de deux phases d'oxyde de plomb différentes a été constatée et les pics relatifs sont indexés dans les motifs; la phase tétragonale et l'orthorhombique. Notons que la majorité des pics correspondent à la phase orthorhombique du PbO (01-077-1971).

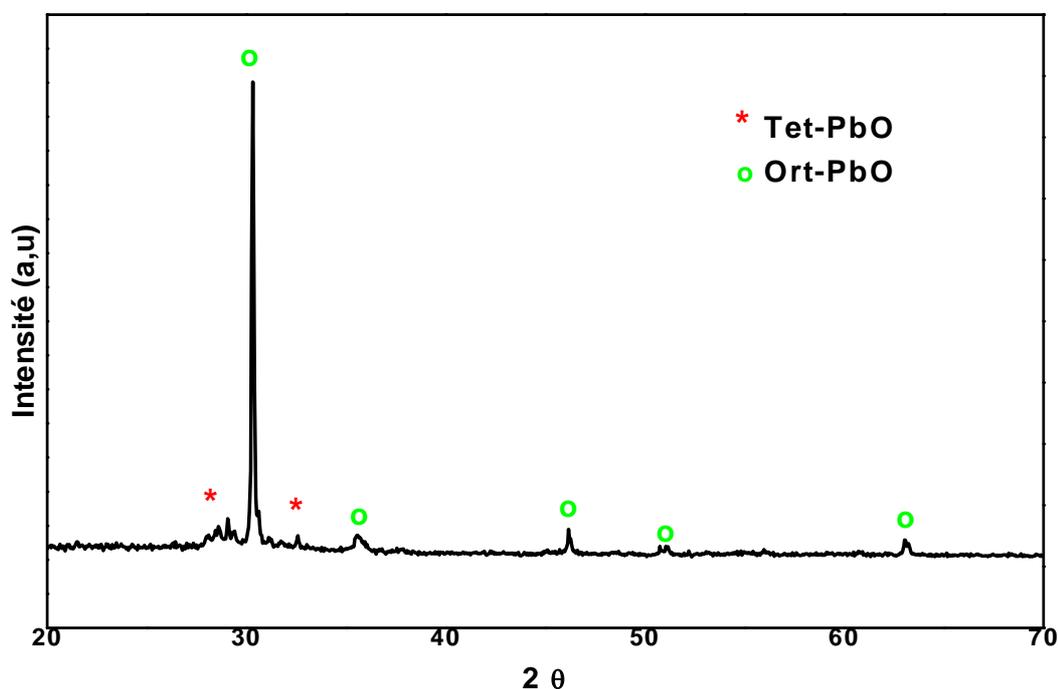


Figure III.1. 2. Spectre de diffraction des rayons X de PbO(recuit pendant 5 heures).

III.1.3. Effet de temps de recuit

Les diagrammes de DRX ont été enregistrés pour des films minces de plomb après un traitement thermique d'oxydation dans l'air libre à 270 ° C pendant des durées différentes de (5, 15 et 40 heures). La figure III.1.3 montre l'évolution des diffractogrammes des films minces d'oxyde de plomb pour une durée maximale allant jusqu'à 40 heures de recuit. Après 5 h de traitement thermique à 270 ° C, l'oxydation a encore progressé, montrant deux phases d'oxyde de plomb qui sont indexées dans les diagrammes et peuvent être attribuées aux phases tétragonale et orthorhombique, avec toutefois des structures majoritaires de la forme orthorhombique (o-PbO), qui augmente à 15 heures. Des pics supplémentaires ont également été observés, que l'on a attribué à la présence de Pb_3O_4 monoclinique (motif: 01-076-1831). Après 40 heures de recuit, la phase tétragonale pure (t-PbO) a été majoritairement observée, elle concorde avec le motif théorique t-PbO (01-072-0151).

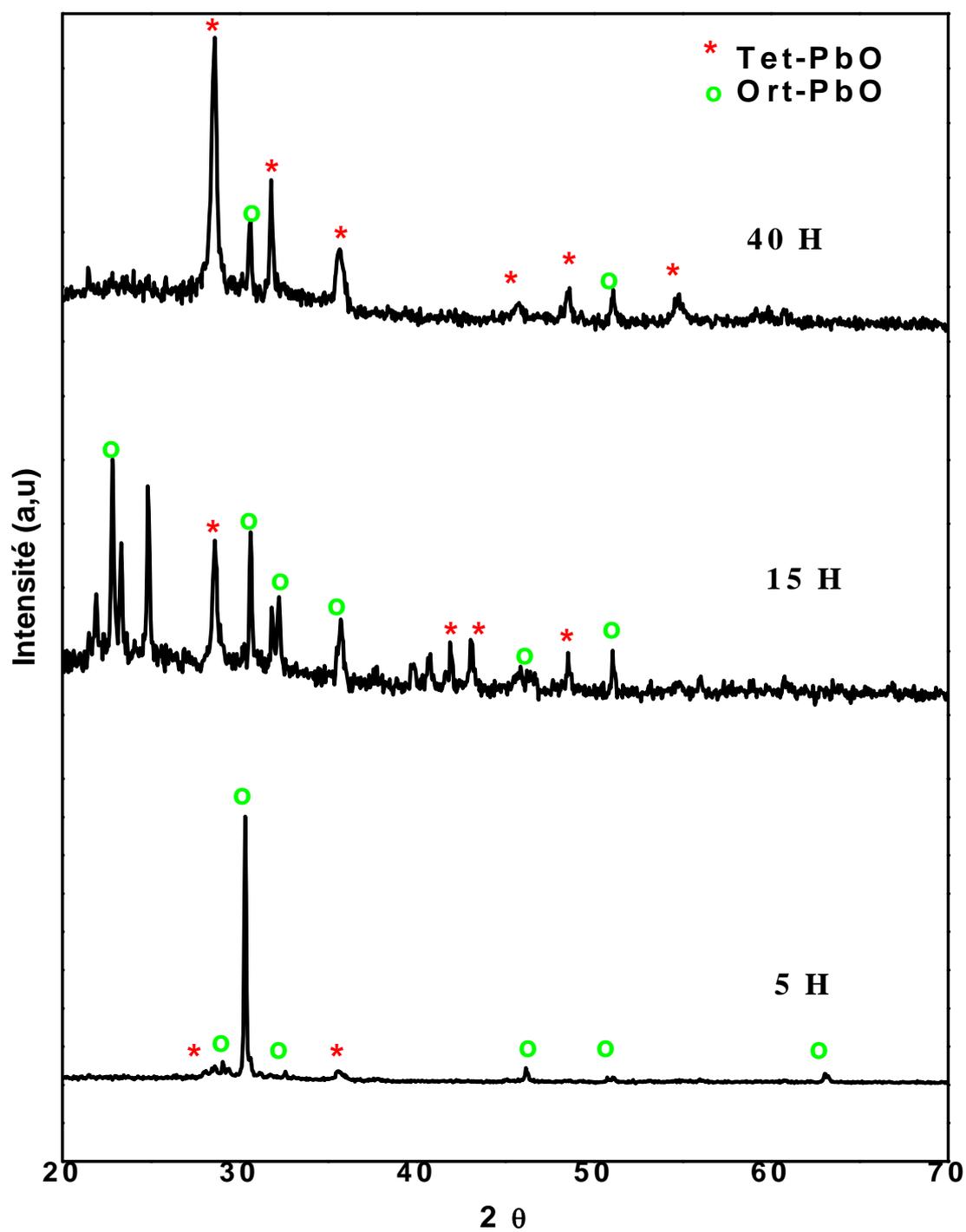


Figure III.1.3 : Diffractogrammes des films d'oxyde de plomb obtenus à 270 ° C pendant différentes durées de recuit (5, 15 et 40 heures).

III.1.4. Aspect morphologique

Une fois l'identification structurale effectuée nous procédons à l'étude et au suivi de l'évolution de la morphologie et de l'homogénéité des films par microscope a balayage électronique (MEB).

Des micrographies ont été enregistrées pour des films contenant les deux phases de PbO (figure III.I.4), qui montrent des surfaces de films compactes d'apparence lisse. L'augmentation de l'épaisseur (1,2 μm à 5 heures à 1,9 μm à 40 heures) avec l'augmentation du temps d'oxydation peut être attribuée à l'incorporation continue d'oxygène dans le réseau à mesure que l'oxydation progresse.les épaisseurs ont été estimées par profilométrie.On peut remarquer une densification plus importante avec l'accroissement du temps de recuit et des tailles de particule de l'ordre micrométrique qui sont plus faibles pour les films obtenus à un temps de recuit plus grand 40 heures. Ce changement dans la densité peut s'expliquer par le passage d'une variété allotropique à une autre (de l'orthorhombique vers la tétragonale) avec des améliorations de l'homogénéité du film [81].Notons qu'avec un temps de recuit plus important un amoncellement de particules sous formes de petits agrégats est bien visible.

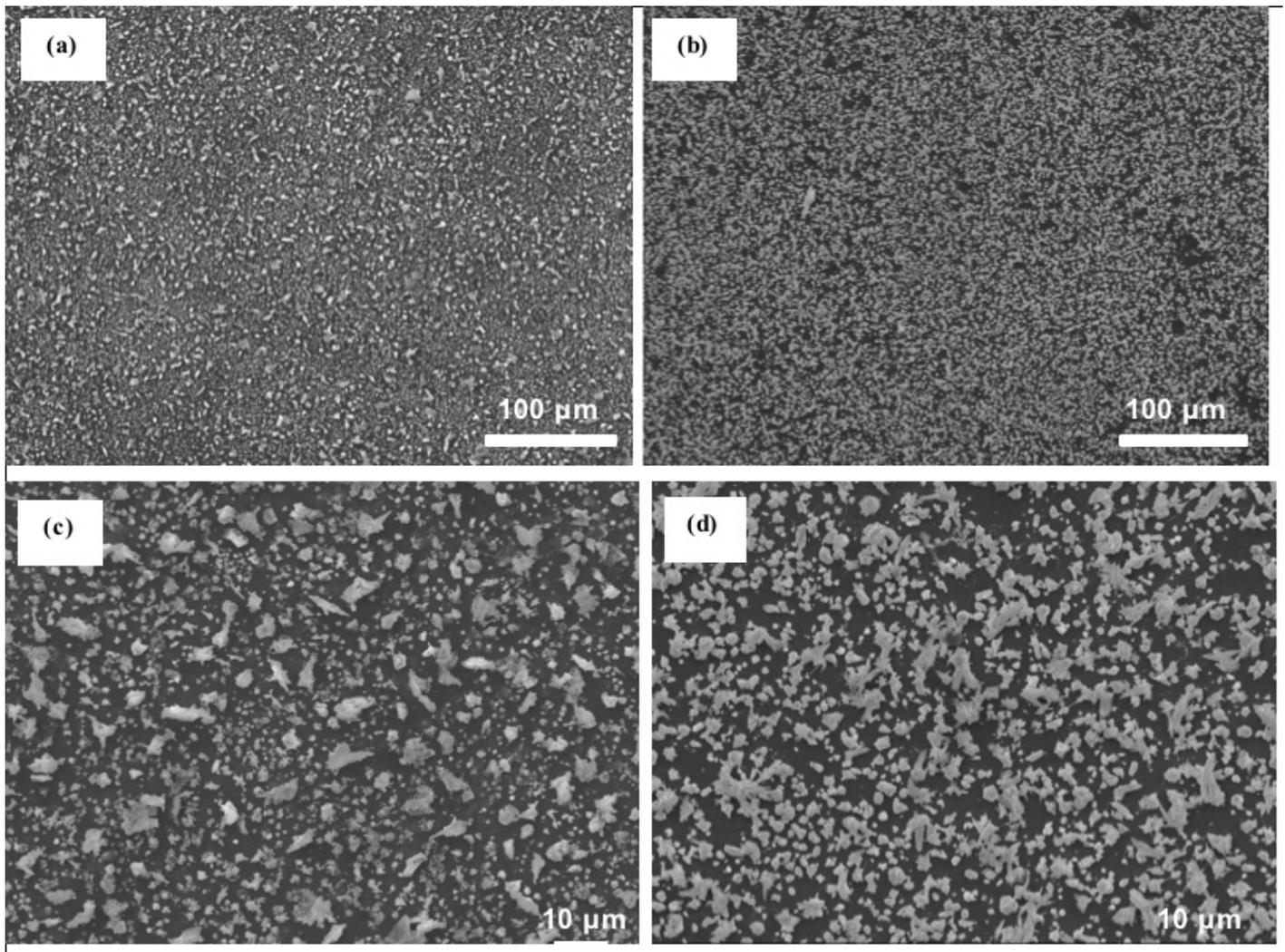


Figure III.1.4 : Images MEB de PbO obtenues à 270 ° C pendant: (a, c) 5 heures (b, d) 40 heures.

III.1.5. Caractérisation Photoélectrochimique

Les films de PbO ainsi déposés sur le substrat ITO ont été utilisés comme électrode de travail dans une cellule photoélectrochimique pour étudier leur comportement sous illumination. Les courbes de photocourant-temps typiques pour des expériences effectuées dans une solution d'électrolyte H₂O/K₂SO₄ ont été enregistrées. Les films déposés ont été polarisés à -0,2 V/SCE, et après stabilisation du courant, l'électrode de travail a été irradiée avec une lampe UV monochromatique pendant 20 s (puissance et longueur d'onde à préciser). On remarque que l'oxyde de plomb présente des photocourants cathodiques sous un potentiel négatif (figure III.1.5), confirmant qu'un semi-conducteur inorganique de type p est obtenu dans ces conditions [82, 83]. La présence de la région de charge d'espace suggère que ces semi-conducteurs PbO peuvent produire des photocourants sous illumination.

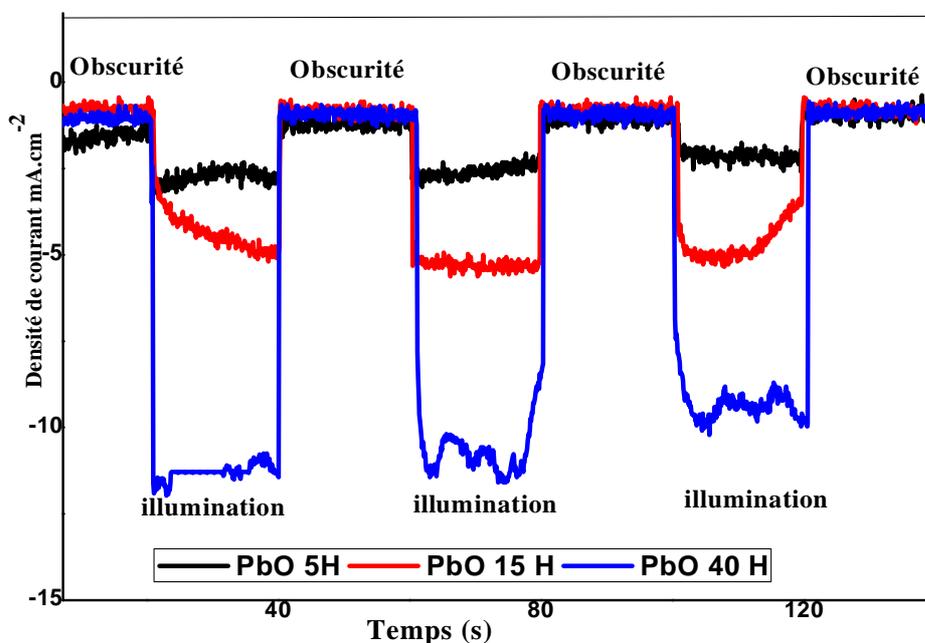


Figure III.1.5 : Densités de photocourants générées sous illumination en fonction du temps pour les électrodes de PbO/ITO préparées à différents temps de recuit.

La figure III.1.6 montre la densité des photocourants obtenus à potentiel imposé ($E = -0,2 \text{ V/SCE}$) pour des électrodes de PbO/ITO à différents temps de recuit (5, 15, 40 heures) en contact avec une solution d'électrolyte sous un éclairage lumineux monochromatique. Il est bien mis en évidence que la réponse du photocourant augmente avec le temps de recuit, les densités de courants dépassent les $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour 40 heures de recuit.

Ces réponses indiquent bien que nos films en absorbant la lumière excitent les électrons de la bande de valence qui transitent vers la bande de conduction avec formation d'un champ électrique provoquant la séparation des charges électrons-trous et conduisant ainsi à la création du photocourant. C'est ainsi que cette énergie des photons incidents transformée en énergie électrochimique pourra être utilisée dans différents dispositifs.

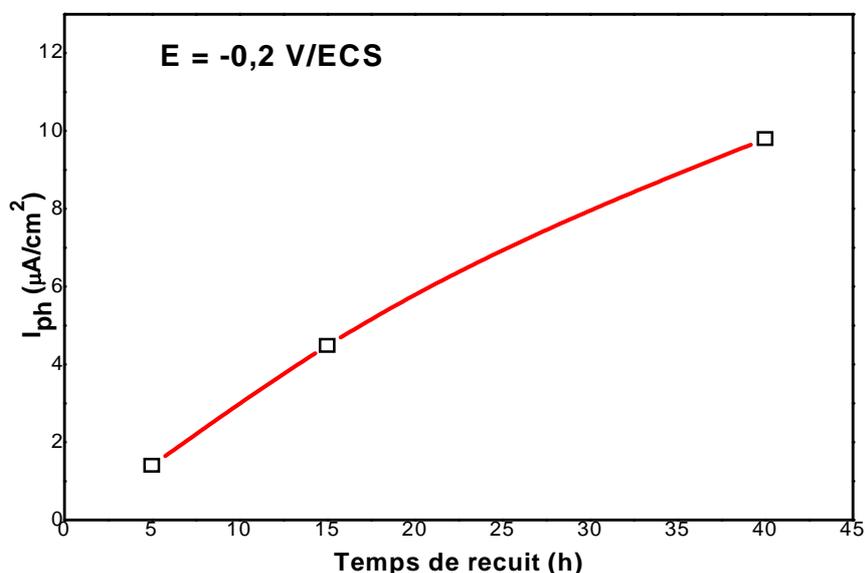


Figure III.1.6 : Densités de photocourants à potentiel imposé ($E = -0,2 \text{ V/ECS}$) pour les électrodes de PbO/ITO obtenues à des temps de recuit croissants (5, 15, 40 heures)

III.1.6. Propriétés optiques

L'investigation des films obtenus par spectroscopie UV-Vis a donné lieu à des courbes d'absorption que nous avons exploitées pour estimer les énergies de gap des différents films.

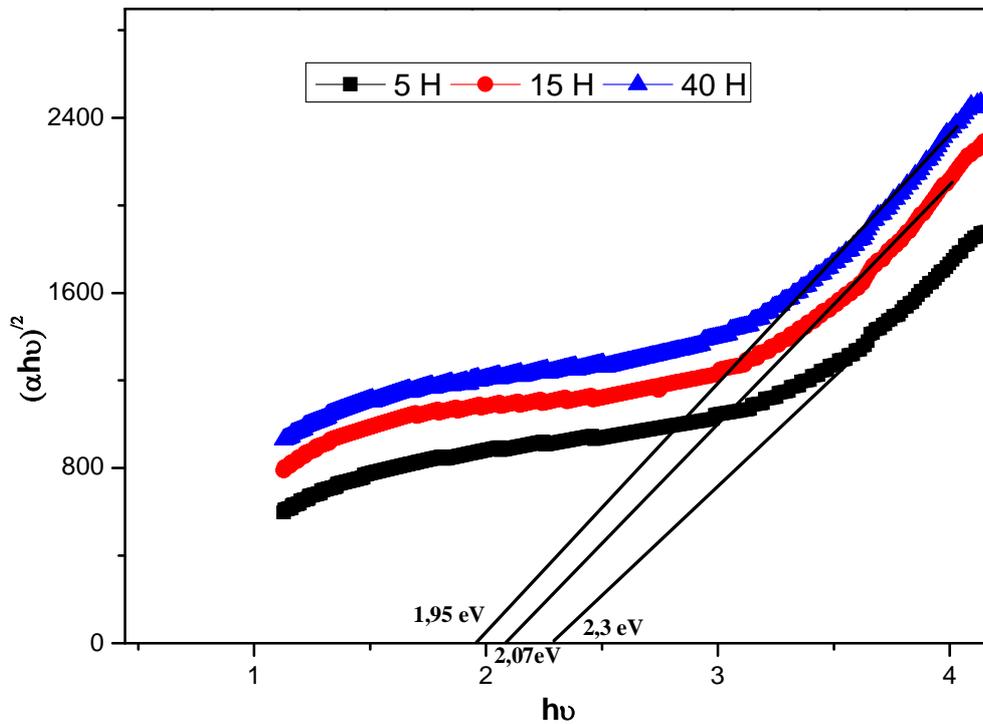


Figure III.1.7 : Absorption optique pour les films de PbO pour différents temps de recuit.

En nous référant aux travaux théoriques [84, 85] et en utilisant la relation de Tauc nous avons calculé la bande interdite d'énergie (E_g) des différents films à la base de la représentation graphique:

$$\alpha = A (h\nu - E_g)^n / h\nu \quad (2)$$

Dans laquelle A est une constante, $h\nu$ est l'énergie des photons et α est le coefficient d'absorption. Le nombre n dépend de la nature de la transition: $n = 1/2$ ou $2/3$ pour les transitions directes et $n = 2$ ou 3 pour les indirectes, selon qu'elles sont respectivement autorisées ou interdites. $n = 1/2$ a donné le meilleur ajustement à la courbe expérimentale.

Une observation attentive de la figure III.1.7. montre que l'écart d'énergie augmente avec le temps de recuit, et les valeurs trouvées dans ce travail correspondent bien aux compositions de phase trouvées par DRX. Une proportion considérable du film est oxydée après 5 h, ce qui permet de déterminer la bande interdite par des mesures d'absorption. À ce stade, le film est constitué d'un mélange de PbO orthorhombique et tétragonal et la bande interdite se situe juste en dessous de 2,3 eV, ce qui est juste au milieu entre les valeurs rapportées pour les deux phases PbO. La bande interdite diminue avec l'augmentation de la formation de PbOtétragonal à 15 h, approchant 2,07 eV, proche de la valeur théorique attendue pour un film cristallisant dans la phase tétragonal. Pour des traitements thermiques plus longs (40 h), les films subissent une transformation de PbO orthorhombique à tétragonal pur, avec une bande interdite de 1,95 eV.

Tableau III.1. Variation de l'énergie de gap en fonction de temps de recuits

Temps de recuit (heures)	5 h	15 h	40 h
Energie de gap (eV)	2,3	2,07	1,95

Les matériaux avec une bande interdite directe d'environ 1,95 eV étaient considérés comme des absorbants prometteurs dans les applications photovoltaïques à couches minces [86]. Les semi-conducteurs à bande interdite plus grande sont utilisés comme couche de trous dans la fabrication de cellules solaires, ils peuvent également être utilisés comme couche interfaciale dans les cellules solaires à base de pérovskites [87, 88]

Conclusion

Dans cette partie nous avons montré la possibilité de synthèse de plusieurs variétés allotropiques de PbO sous formes de films minces par chronoampérométrie dont les deux phases importantes qui sont la phase tétragonale et orthorhombique et ceci en fonction du temps de recuit. Ces deux phases présentent une homogénéité et de bonnes propriétés optiques et photoélectrochimiques

Chapitre III :Partie 2
Elaboration et caractérisation des films de
PbO:Zn

III. 2.1. Elaboration des films PbO:Zn

L'électrodéposition des films de Pb/Zn sur l'électrode d'ITO a été effectuée par la technique d'électrodéposition en mode pulsé. Cette méthode est obtenue en faisant varier le potentiel d'une manière périodique entre deux valeurs différentes pour le dépôt de Pb/Zn. Il en résulte une série d'impulsions. Chaque impulsion ou saut de potentiel, maintenue à une valeur de potentiel constant de -750 mV/ECS pour une période de temps fixée ($t_1= 5s$) correspond à la déposition de plomb (Pb) alors que celle maintenue à -1400 mV/ECS est relative au dépôt de Zn à différentes durées de dépôts ($t_2=1, 2$ et $3s$). (figure III.2.1)

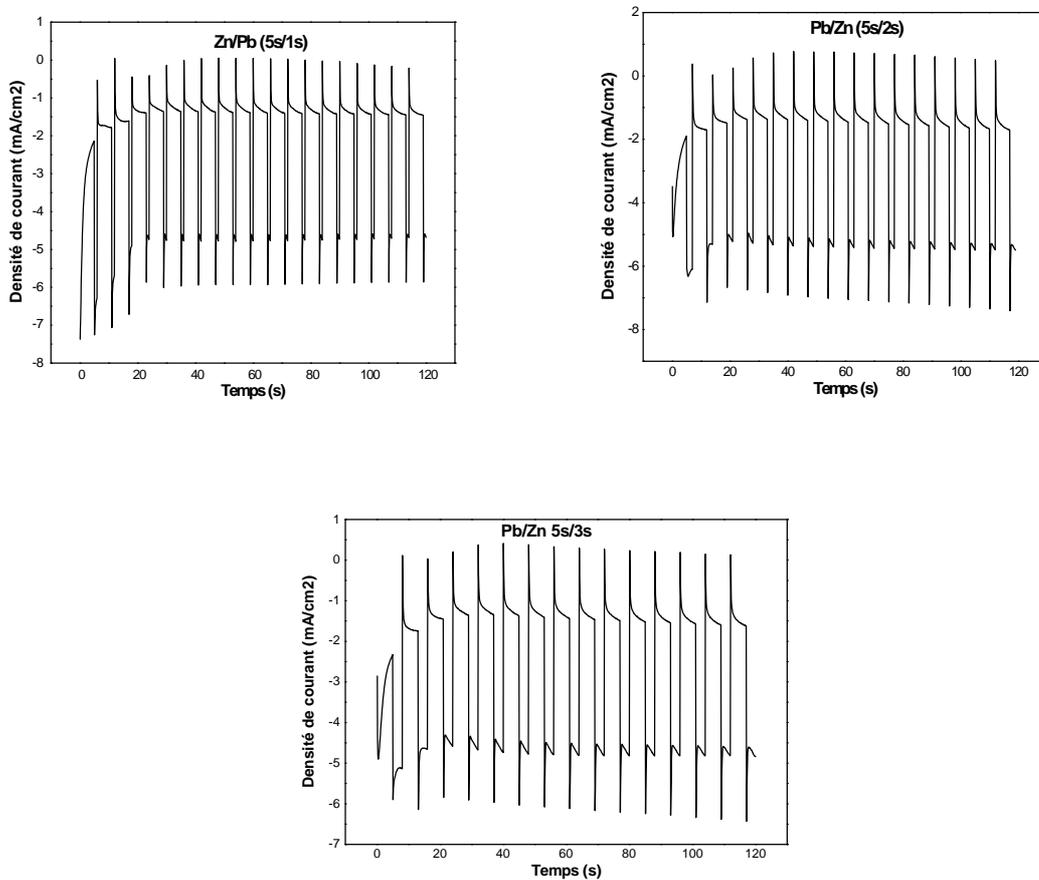


Figure III.2.1. Electrodeposition en mode pulse pour l'élaboration de Pb(t_1)/Zn(t_2) à différents impulsions (5s/1s), (5s/2s), (5s/3s)

Les films de Pb/Zn déposés sur le substrat ITO ont été rincés avec de l'eau distillée ensuite ils ont subi un recuit à 270 °C pendant 40 h pour atteindre l'oxydation de PbO dopé par le Zinc (PbO :Zn) . La température du recuit a été choisie comme étant la température minimale pour l'oxydation de Pb, en dessous de la dégradation de l'ITO à 300°C et pour éviter l'oxydation de zinc.

III.2.2.Caractérisations par microscopie électronique à balayage et EDX

L'aspect morphologique des couches minces de PbO:Zn (5s/3s) déposées sur ITO a été analysé par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé avec l'EDX.

Comme le montre clairement la figure III.2.3, la morphologie du film mince obtenue avec un agrandissement de 600 fois présente une compacité de la surface parsemée de particules sous forme d'aiguilles enchevêtrées avec la présence des agglomérats de zinc visible avec un agrandissement de 1000 fois.

Le spectre EDX des films de PbO :Zn (figure III.2.2) préparés présente des pics du Plomb (Pb), de zinc (Zn) et de l'oxygène (O) qui caractérisent la formation de l'oxyde de plomb dopé au zinc.

Elements	Wt %
O	7.77
Na	11.87
Mg	0.11
Al	0.22
Si	7.46
In	5.41
Ca	1.64
Zn	18.98
Pb	46.53
Total	100.00

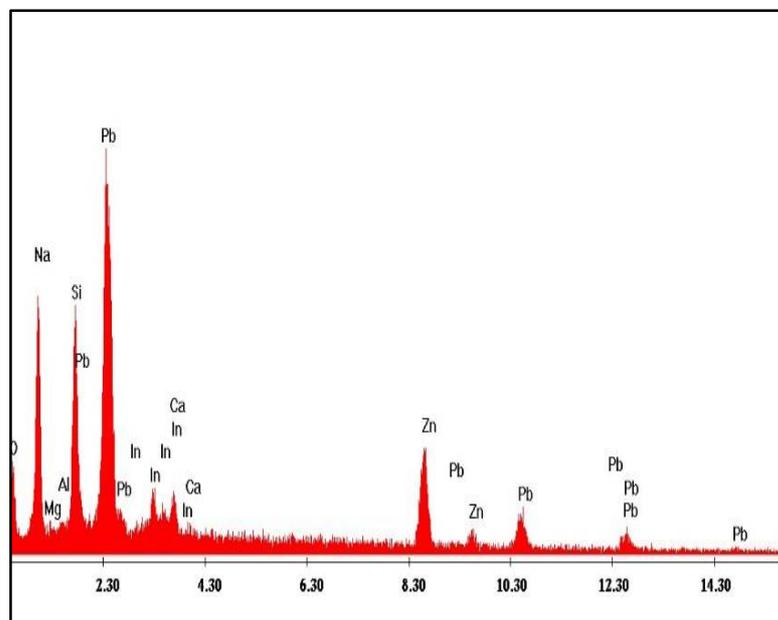


Figure III.2.2: Analyse par EDX de PbO:Zn

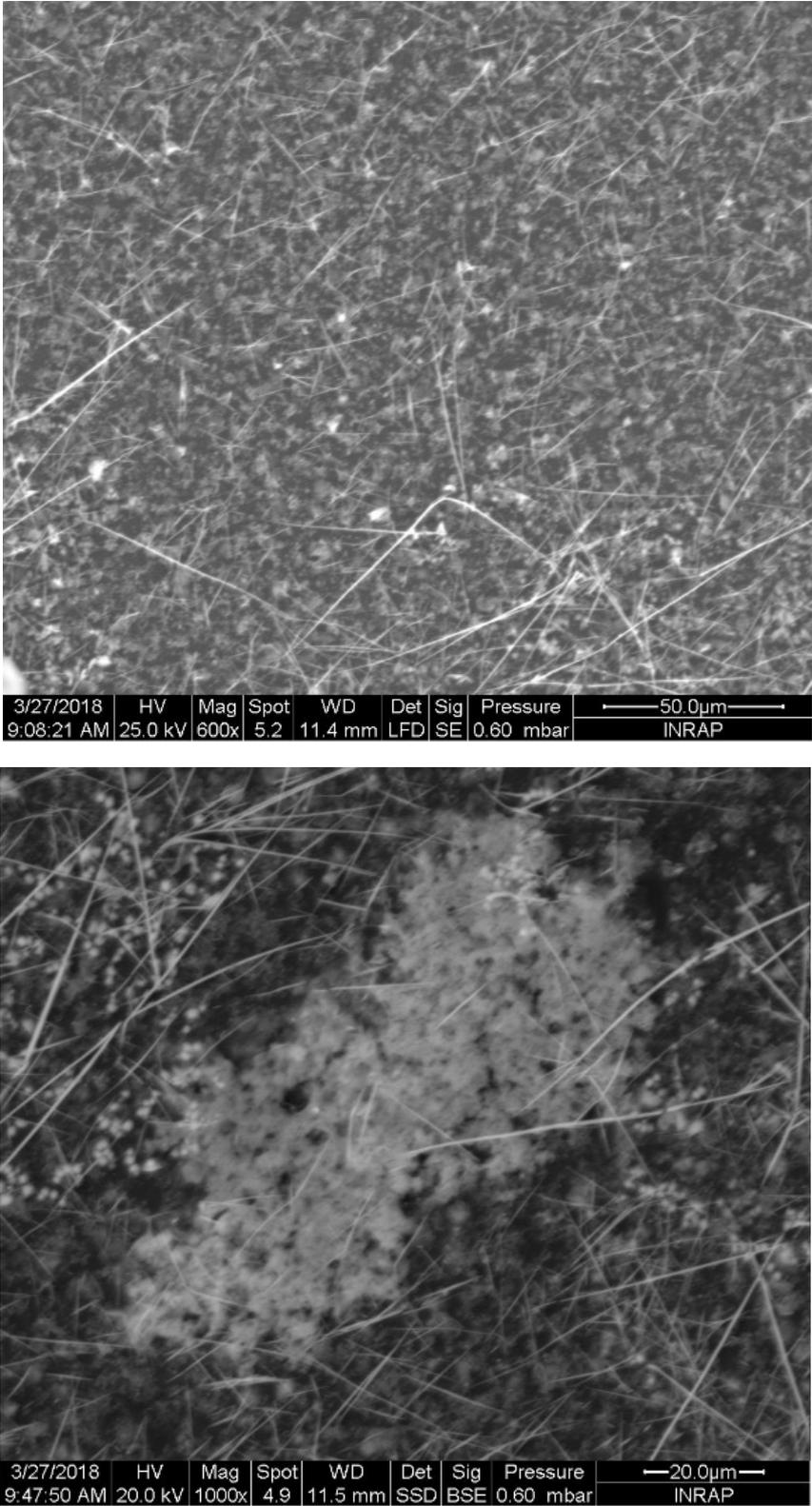


Figure III.2.3 : Images MEB d'un film de PbO dopé au zinc (PbO :Zn)

III.2. 3.Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX).

L'analyse par DRX a été réalisée sur les films de PbO et de PbO:Zn (5s/3s) déposés sur ITO (Figure III.2.4).

La figure III.2.4 montre les diffractogrammes (DRX) des films de PbO dopés et non dopés par le Zn (PbO et PbO :Zn). Les pics correspondent bien au profil de la carte JCPDS 05-0561 (correspondant à la phase tétragonale)avec absence de pics d'impuretés ce qui indique la pureté de la phase de l'échantillon et confirme également que l'incorporation de zinc n'affecte pas la structure tétragonale du PbO. Il est clair que la cristallinité et l'élargissement des pics augmentent avec le dopage par le zinc, et fournissent ainsi la preuve d'un mélange au niveau des particules. Il est intéressant de noter que pour le PbO non dopé le pic intense élevé est situé à $2\theta = 28,6$ (101) alors qu'il y a un décalage d'intensité du pic à $2\theta = 35,7$ plan (002) pour l'échantillon dopé. Avec l'augmentation de la concentration du dopage, le décalage des positions de pic, l'amélioration de l'intensité et l'élargissement des pics peuvent être clairement visualisés sur la figure 1b. Les propriétés de décalage vers un angle plus élevé indiquent que les atomes de Zn^{2+} se substituent dans les sites du réseau Pb^{2+} car le pic majeur du zinc est d'environ $2\theta = 36$ [89], et c'est la direction de croissance préférée (002), au lieu du plan (101) [90,91].

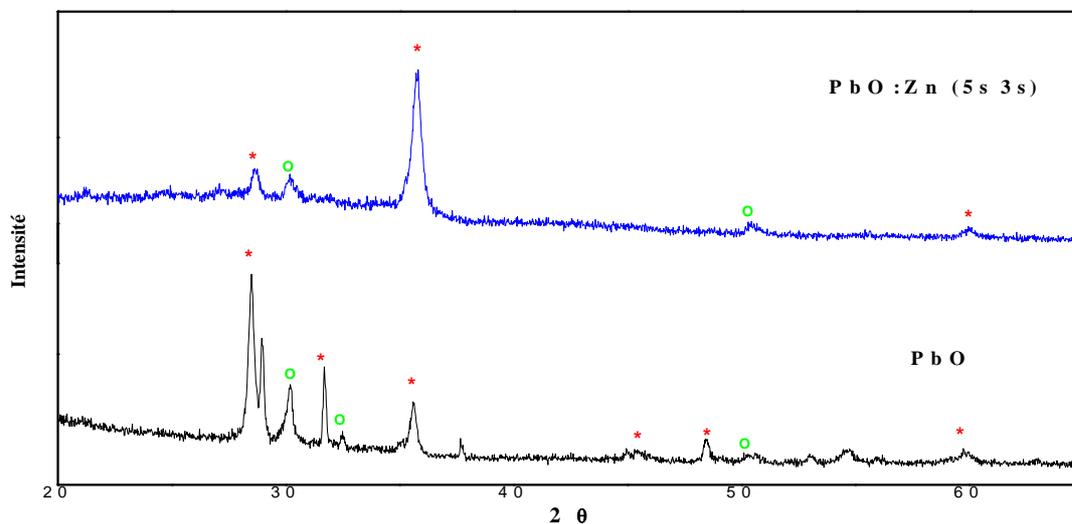


Figure III.2.4 :Diffractogrammes des films de PbO et PbO/Zn (5s/3s)

III.2.4. Etude photo-électrochimique

La figure III.2.5 montre la variation de la densité de courant en fonction du temps d'une électrode de PbO dopée et non dopée par le zinc, à un potentiel imposé de -200 mV/ECS (Fig. (a)) et $+200$ mV/ECS (Fig. (b)), dans une solution d'électrolyte (K_2SO_4/H_2O) avec une excitation par la lumière monochromatique chaque 20 seconde.

On remarque dans la figure III.2.5.(a) pour le PbO non dopé qu'après chaque illumination une diminution de densité de courant qui se stabilise ensuite après quelques secondes. Le courant atteint la même intensité dès que la cellule est remise dans l'obscurité.

En revanche on remarque pour les films de PbO dopé par le zinc (PbO/Zn) une augmentation de densité de courant sous illumination qui augmente avec le taux de dopage par le zinc. Ces valeurs positives de densité de courant montrent que le semi-conducteur est de type n (n-PbO/Zn).

Ce qui est confirmé par la figure (b) dont le film de PbO ne présente aucun photocourant sous illumination à $+200$ mV/ECS, mais les films de PbO dopé par le zinc (PbO :Zn) montrent des photocourants positifs, qui donnent des informations sur la transformation de type de semiconducteur de type p (p-PbO) au type n (n-PbO :Zn).

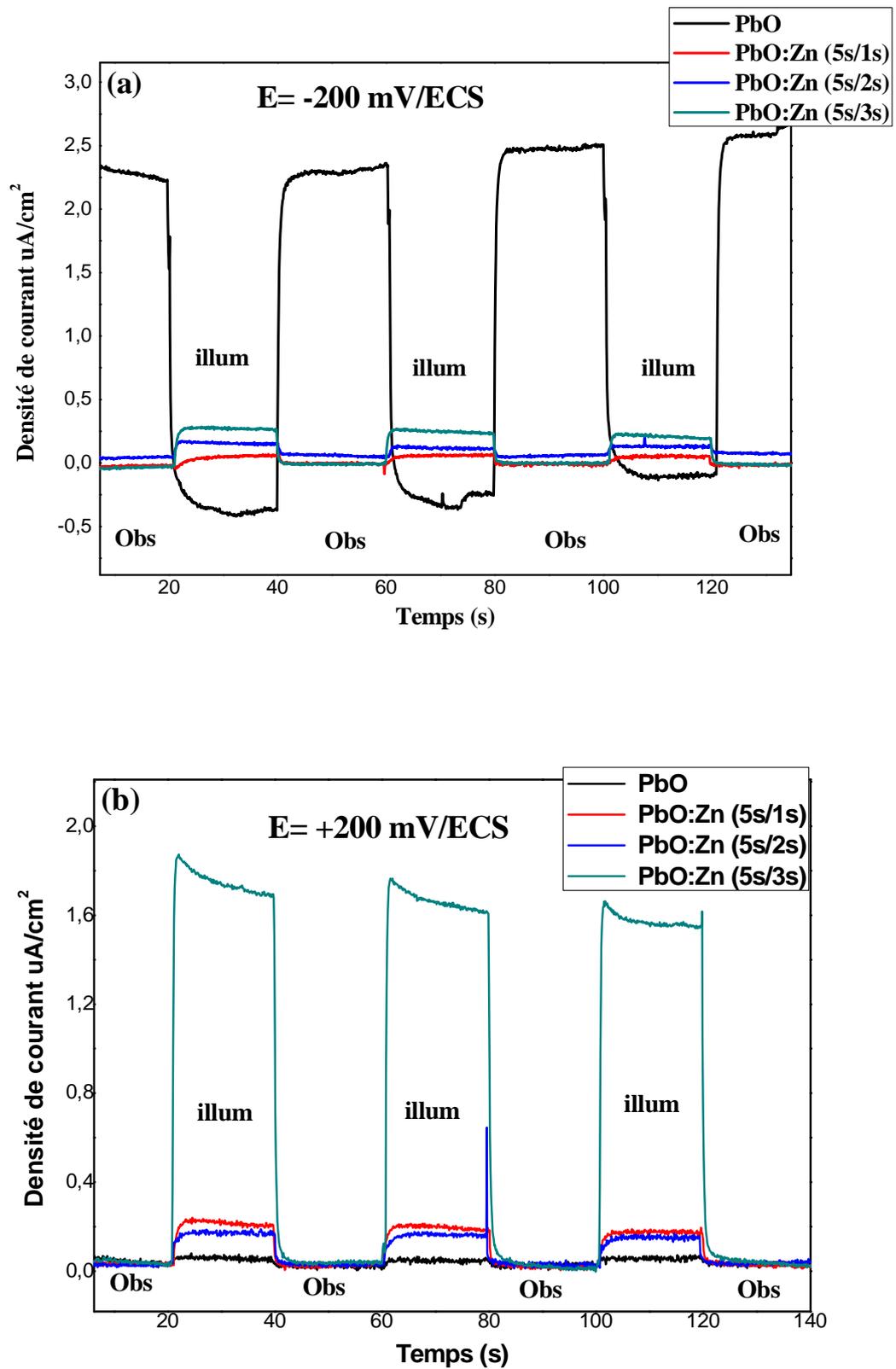


Figure III.2.5 :Variation de la densité de courant en fonction du temps d'une électrode de PbO dopé et non dopé par le Zinc a un potentiel imposé de (a) -200 mV/ECS et (b) $+200 \text{ mV/ECS}$, dans une solution d'électrolyte

Conclusion

En conclusion on peut constater qu'il a été aisé pour nous de synthétiser des films d'oxyde de plomb non dopé et dopé au zinc par la technique pulsée qui s'est avérée être aussi efficace que la chronoampérométrie classique. Ces oxydes se présentent sous la phase tétragonale et affichent un bon comportement photoélectrochimique et surtout conduisent à la transformation du type de semiconducteur de type p (p-PbO) au type n.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé la méthode d'électrodéposition directe pour obtenir l'oxyde de plomb (p-PbO) et l'électrodéposition en mode pulsé pour élaborer l'oxyde (PbO/Zn) en effectuant son dopage par le zinc, ce dernier est considéré comme un semi-conducteur de type n. Cet oxyde est déjà utilisé dans les cellules solaires sous forme de couche mince. A cet effet, différents modes opératoires électrochimiques pour l'électrosynthèse de l'oxyde de plomb en milieu aqueux ont été proposés dans ce travail. Ces films d'oxyde sont prédestinés pour l'application dans le domaine des cellules photoélectrochimiques.

Dans ce travail nous avons élaboré des films de l'oxyde de plomb (PbO) après l'électrodéposition de Plomb (Pb) sur des plaques d'ITO pour différentes durées de recuit, en vue de l'application de ce semiconducteur dans les cellules photoélectrochimiques.

-L'électrodéposition de plomb a été réalisée par chronoampérométrie et a conduit à la formation de films adhérents et homogènes sur la surface d'électrode d'ITO.

-L'analyse structurale d'un tel film obtenu après un recuit à 270°C durant 5, 15 et 40 heures effectuée par DRX a montré l'existence de deux phases d'oxyde de plomb bien distinctes dont les pics relatifs qui sont indexés dans les motifs correspondent aux deux phases tétragonale et orthorhombique. Notons que la majorité des pics correspondent à la phase orthorhombique du PbO pour les temps de recuits 5 et 15 heures. Cependant après 40 heures de recuit, seule la phase tétragonale pure (t-PbO) a été majoritairement observée. Avec une densification dans la morphologie plus importante avec l'accroissement du temps de recuit et des tailles de particules de l'ordre micrométrique qui sont plus faibles pour les films obtenus avec le temps de recuit le plus grand (40 heures).

-L'étude photoélectrochimique montre que l'oxyde de plomb présente des photocourants cathodiques sous un potentiel négatif, confirmant qu'un semi-conducteur inorganique de type p est obtenu dans ces conditions.

-La réponse du photocourant augmente avec le temps de recuit et les densités de courants dépassent les 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour 40 heures de recuit. Les films subissent une transformation de PbO orthorhombique en tétragonal pur, avec une bande interdite de 1,95 eV.

- L'élaboration des films PbO/Zn à été faite par électrodéposition des films de Pb/Zn par la technique d'électrodéposition en mode pulsé suivi d'un recuit à 270 °C pendant 40 h pour atteindre l'oxydation de PbO dopé par le Zinc (PbO/Zn).

-Du point de vue morphologique le film mince (PbO :Zn) présente une compacité avec la présence des agglomérats de zinc et le spectre EDX de ce film présente des pics relatifs du Plomb (Pb), de zinc (Zn) et de l'oxygène (O) qui caractérisent l'oxyde de plomb dopé au zinc.

-Les décalages vers un angle plus élevé des diffractogrammes (DRX) indiquent que les atomes de Zn^{2+} se sont substitués dans les sites du réseau Pb^{2+} car le pic majeur du zinc est d'environ $2\theta = 36$ et c'est la direction de croissance préférée au lieu du plan (101).

-La caractérisation photoélectrochimique montre que le dopage des films de PbO conduit à la transformation du type de semiconducteur de type p (p-PbO) au type n (n-PbO :Zn).

Perspectives :

Comme nous prévoyons :

- L'élaboration d'une diode P/N (p-PbO/n-PbO :Zn)
- La synthèse d'autres nouveaux matériaux semiconducteurs par le dopage de PbO par d'autres éléments chimique comme (Mn, Cu...) en vue d'améliorer les propriétés photoconductrices permettant de donner des rendements énergétiques meilleurs

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann and M. Powalla, *Prog. Photovolt.* **19** (2011) 894.
- [2] P. Gao, YiLiu, WeixinLv, RuiZhang, WeiLiu, XianfuBu, GuanghuaLi, LixuLei, *Journal of Power Sources* 265 (2014) 192.
- [3] L. M. Droessler, H. E. Assender, A.R. Watt, *Materials Letters* 71 (2012) 51.
- [4] M. Sharon, Y.S. Lee, C.N. Whang, S. Ghosh, *J Solid State Electrochem.* 2(1998) 386.
- [5] C. B. Murray , C. R. Kagan, M. G. Bawendi., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 30 (2000) 545.
- [6] A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornawski, M. Haase, H. Weller., *Adv. Funct. Mat.*, 12 (2002) 40.
- [7] J. P. Colinge, C. A. Colinge, *physics of semiconductor devices*, kluwer academic publishers, (2002) 16.
- [8] H. T. Grahn, *Introduction to Semiconductor Physics*, world scientific publishing Co. Pte. Ltd, (1999).
- [9] S. M. Sze, Kwok. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, (2006) p30.
- [10] F. Chandezon, P. Reiss, *Les nanocristauxsemionducteurs fluorescents-des nanocristauxnaux applications multiples* Technique de l'ingénieur, *Traité de physique de chimie*, RE22 (2004)
- [11] D.F. Shriver, P.W. Atkins, *Chimie inorganique*, Boeck université, (1999) p107.
- [12] A.J. Bard ,and L.R. Faulkner, *Electrochimie: Principes, Methodes and Applications*, Masson, Paris (1983).
- [13] *HandBook of Chemistry and physics*, 1982, p. ed 62 et 63.
- [14] H. M. Zeyada and M. M. Makhlof, "Role of annealing temperatures on structure polymorphism, linear and nonlinear optical properties of nanostructure lead dioxide thin films," *Opt. Mater.* 54(2016)181.
- [15] O. Kappertz, R. Drese, C. Liesch, R. Jayavel, M. Wuttig, *Thermal stability of lead oxide films prepared by reactive DC magnetron sputtering*, *Physica Status Solidi (A) Applied Research.* 194(2002)192.
- [16] F.A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Fifth Edition, John Wiley & Sons, Inc., (1988).
- [17] A. Earnshaw, N. Greenwood, *Chemistry of the Elements*, Second Edition, Butterworth-Heinemann, 2002.

-
- [18] A. H. Wriedt, H. Wriedt, A., The O-Pb (Oxygen-Lead) System, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 9 (1988) 106.
- [19] R. R. W.B. White, F. Dache, "W.B. White, F. Dache, R. Roy, Highpressure - high-temperature polymorphism of the oxides of lead, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44 (1961) 170.
- [20] W. Kwestroo, J. de Jonge, P.H.G.M. Vromans, Influence of impurities on the formation of red and yellow PbO, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 29 (1967) 39.
- [21] W.B. White, F. Dache, R. Roy, High-pressure - high-temperature polymorphism of the oxides of lead, *Journal of the American Ceramic Society*, 44 (1961) 170.
- [22] A. Earnshaw, N. Greenwood, *Chemistry of the Elements*, Second Edition, Butterworth-Heinemann,
- [23] J.C.Campbell, High-Gain Bandwidth Product Si/InGaAs avalanche photodetectors , in conference on optical fiber communication technical digest, ofc 97, pp35-36, 16- 21 Feb 1997 Dallas,USA.
- [24] W. Mindt, "W. Mindt, Electrical properties of electrodeposited PbO₂ films, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 1076.
- [25] H.J. Terpstra, R.A. De Groot, C. Haas, The electronic structure of the mixed valence compound Pb₃O₄, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58 (1997) 561.
- [26] Pourbaix, *Atlas D'Equilibres Electrochimiques*, Gauthiers-Villars, Paris, 1963.
- [27]J. Armstrong, I. Dugdale, W.J. McCusker. *D.H. Collins (Ed.)*, *Power Sources 1966*, Pergamon, Oxford (1967), pp. 163-176
- [28] Henry Mathieu, *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques - 5ème édition*, DUNOD, 2004
- [29] M. Takahashi, K. Tsukigi, T. Uchino, T. Yoko, *Thin Solid Films* 388 (2001) 231.
- [30] L. Villarreal Teresa, Peter. Bogdanoff, Pedro. Salvador, N. Alonso-Vante, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 83 (2004) 347.
- [31]Abdallah Lyoussi, " Détection de rayonnements et instrumentation nucléaire ",EDP Sciences,2010.
- [32] Daniel Blanc *Détecteurs de particules (Compteurs et scintillateurs, mécanisme et réalisation)*, (Authier André) 1959.
- [33]Pierre-André, Paratte, Philippe Robert , " *Traité d'électricité , systèmes de mesures* ", (Presses Polytechniques et Universitaires Romandes)1996.
- [34] Y. Diawara, J. F. Currie, S. I. Najafi, J. L. Brebner, *Détecteurs photovoltaïques au silicium amorphe hydrogéné*,*Canadian Journal of Physics*, 68 (1990)

-
- [35] Gilles Willett , " De la communication à la télécommunication " , (Presses de l'Université de Laval) 1989.
- [36] Laurent Berthelot, Thèse de Doctorat "Réalisation et caractérisation de composants luminescents à base de semiconducteurs organiques : Diodes à hétérojonction PVK/Alq3 : Diodes hybrides GaN/Organique " Ecole central de Lyon, 1999.
- [37]Ronald Brown , " Les lasers : instruments de la technique moderne " , (LAROUSSE) 1969.
- [38] Fabien Bretenaker, Nicolas Treps , " Le laser : 50 ans de découvertes " , (EDP Sciences) 2010
- [39] E. Becquerel. - C.R. Acad. Sci. 9 (1839) 561.
- [40] W.-H. Brai-Tain, C.-G.-B. Garrett. – Bell, System Techn j. 34 (1955) 129.
- [41] F. Habelhames, W. Zerguine, L. Lamiri, B. Nessark, H. Derbal-Habak, Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.), 26 (2013) 373
- [42] F. Habelhames, L. Lamiri, W. Zerguine, B. Nessark, Materials Science in Semiconductor Processing 16 (2013) 727
- [43] F. Habelhames, B. Nessark, M. Girtan, Materials Science in Semiconductor Processing 13 (2010) 141
- [44] A. Fujishima, K. Honda. - Nature 37 (1972) 238
- [45]. H. Ishizaki, M. Imaizumi, S. Matsuda, M. Izaki, T. Ito, Thin Solid Films, 411 (2002) 65
- [46] E. Schouler, G. Giroud, M .Kleitz, Journal de chimie physique, 70 (1973) 1309.
- [47] D. Ravaine, J. L. Souquet, Journal de chimie physique, 71 (1974) 693.
- [48] J. E. B. Randles 1994, Trans. Faraday. Soc., 44 (1948) 327.
- [49] A. Sevicik, Collect. Czech. Chem. Commun., 13 (1948) 349.
- [50] P. Delahay, J. Am. Chem. Soc., 75 (1953).
- [51] H. Matsuda, Y. Ayabe, Z. Electrochem., 59 (1955) 494.
- [52] R. Nicholson, I. Schain, Anal. Chem., 36 (1964) 706.
- [53] B. Trémillon, "Electrochimie Analytique et Réaction en Solution", Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [54] C. M. A. Brett, A. M. O. Brett, "Electrochemistry: Principles Methods and Applications". Oxford University Press Inc, New York (1994).
- [55] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, A. I. Barrado, R. Pardo, E. Barrado, A. M. Martinez, Electrochim. Acta.50 (2005) 2047.

-
- [56] Y. Castrillejo, M. R. Bermejo, E. Barrado, A.M. Martinez, *Electrochem. Acta*.51 (2005) 1941.
- [57] M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanam, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 3313.
- [58] B. Nguyen, *Electrodéposition par courants pulsés, Techniques de l'ingénieur M1627* (1998).
- [59] P. Benaben, F. Durut, *Nickelage électrolytique -Mise en œuvre-, Techniques de l'Ingénieur M1611* (2003).
- [60] H. X. Wang, S. K. Guan, X. Wang, C. X. Ren, L. G. Wang, *Acta Biomaterialia* , 6 (2010)1743
- [61]D. Landolt, A. Marlot, *Surface and Coatings Technology*, 169 (2003) 8.
- [62] D. Melciu, N. Maidee, *Pulse-Electroplating: Process Parameters and Their Influence on the Formed Microstructure*, Chalmers university of technology gothenburg, Sweden (2015).
- [63]N.J. Gerein, J.A. Haber, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 17372.
- [64] J. Sasano, K. Motomura, M. Nagai, F. B. Mohamad, M. Izaki, *Electrochemistry*, 79 (2011) 831.
- [65] M. Lakhdari, F. Habelhames, B. Nessark, M. Girtan, H. Derbal-Habak, Y. Bonnassieux, D. Tondelier, J.M. Nunzi, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 84 (2018) 21102.
- [66] I.H. Lo, J.Y. Wang, K.Y. Huang, J.H Huang, W.P. Kang, *J. Power. Sources.*, 308 (2016) 29.
- [67] R.K. Sharma, G. Singh, A.C. Rastogi, *Solar Ener. Mat. Solar Cells* 82, (2004) 201.
- [68] N.R. de Tacconi, C.R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, T. Pauporté, D. Lincot, *Electrochem. Comm.*, 5 (2003) 220.
- [69] W. Wang, F-Y. Hou, H. Wang, H-T. Guo, *Script. Mater.*, 53 (2005) 613.
- [70] D. Thiemig, R. Lange, A. Bund, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 7362.
- [71] P. Gyftou, E.A. Pavlatou, N. Spyrellis, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2008) 5910.
- [72] T. Yoshida, K. Miyamoto, N. Hibi, T. Siguira, H. Minoura, D. Schlettwein, T.Oekermann, G. Schneider, D. wohrle, *Chem. Lett.*, 27 (1998) 599.
- [73] K. Takeuchi, M. Ichimura, E. Arai, Y. Yamazaki, *Solar En. Mat. Solar Cells*, 75 (2003) 427.
- [74]S.A. Lajevardi, T. Shahrabi, *Applied Surface Science* 256 (2010) 6775.
- [75]Michael F. L'Annunziata, *Handbook of Radioactivity Analysis. The atomic nucleus, nuclear radiation,and the interaction of radiation withmatter. The Montague Group* (2020), Oceanside, CA, United States

-
- [76] B. Ingham, M.F. Toney, in *Metallic Films for Electronic, Optical and Magnetic Applications*, (Elsevier Science) 2014
- [77] E. Ruska, *Microsc Acta Suppl.* **5** (1980) 1.
- [78] T. Brouri, *Élaboration et étude des propriétés électriques de couches minces et de nanofils de ZnO*, Thèse de doctorat, Université Paris-Est, (2011).
- [79] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, "Identification spectrométrique de composés organiques", Ed. DeBoeck, Bruxelles, 5^{ème} édition (1998).
- [80] M. Zitouni, Thèse de Doctorat, Université de Batna, Algérie (2011).
- [81] L. M. Droessler, H. E. Assender, A.R. Watt, *Mater. Lett.* **71**, 51 (2012)
- [82] S. Radhakrishnan, M. N. Kamalasanan, P.C. Mehendru, *J. Mater. Sci.* **18**, 1912 (1983)
- [83] P. Veluchamy, M. Sharon, D. Kumar, *J. Electroanal. Chem.* **315**, 293 (1991)
- [84] J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors* (New York, Plenum) p. 159, 1974)
- [85] J.I. Pankove, *Optical Processes in semiconductors* (Prentice-Hall, Inc. 1971)
- [86] D. Pathak, T. Wagner, T. Adhikari, J.M. Nunzi, *Synth. Metals* **200**, 102 (2015)
- [87] P.U. Asogwa, *Chalcogenide Lett.* **8**, 163 (2011)
- [88] T. Adhikari, M. Shahiduzzaman, K. Yamamoto, O. Lebel, J.M. Nunzi, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **160**, 294 (2017)
- [89] D. Chu, Y.P. Zeng, D. Jiang, *Mater. Lett.* **60**, (2006) 2783
- [90] T.M. Hammad, J.K. Salem, R.G. Harrison, R. Hempelmann, Nasser K. Hejazy, *J. Mater. Sci Mater. Electron.* **24**, (2013) 2846
- [91] N. Mythili, K. T. Arulmozhi, *J Mater Sci: Mater Electron* **25** (2014)3984

Annexe

Annealing effect on the optical and photoelectrochemical properties of lead oxide[★]

Wided Zerguine^{1,2}, Djamila Abdi², Farid Habelhames^{1,*}, Meriem Lakhdari¹, Hassina Derbal-Habak³, Yvan Bonmassieux⁴, Denis Tondelier⁴, Jinwoo Choi⁴, and Jean Michel Nunzi⁵

¹ Laboratoire d'électrochimie et matériaux, Département de génie des procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif-1, 19000, Algeria

² Laboratoire d'énergétique et d'électrochimie du solide, Département de génie des procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif-1, 19000, Algeria

³ Laboratoire des Technologies Innovantes (LTI), Université de Jules Verne, IUT de l'Oise Allée de la Faïencerie 60100 Creil, France

⁴ Laboratoire de Physique des Interfaces et des Couches Minces, Ecole Polytechnique, CNRS UMR 7647, 91128 Palaiseau, France

⁵ Department of Chemistry, Department of Physics, Engineering Physics and Astronomy, Queen's University, Kingston, Ontario K7L-3N6, Canada

Received: 15 September 2018 / Received in final form: 13 October 2018 / Accepted: 30 November 2018

Abstract. Effect of the annealing oxidation time of electrodeposited lead (Pb) on the phase formation of lead oxide (PbO) films is reported. The phase structure, optical properties, size and morphology of the films were investigated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and UV-vis spectroscopy. The relationship between structure and photoelectrochemical properties was investigated. Thin films of PbO produced via air annealing of electrodeposited lead consist of a mixture of two phases, orthorhombic (*o*-PbO) and tetragonal (*t*-PbO), that determine the material properties and effectiveness as absorber layer in a photoelectrochemical device. The proportion of tetragonal *t*-PbO increases for longer heat treatments. After 40 h, the sample consists mainly of tetragonal *t*-PbO. The p-type semiconducting behavior of lead oxide was studied by photocurrent measurements. Different heat treatments yield variations in the ratio of tetragonal to orthorhombic lead oxide that effect on device performances, where devices with a higher content of tetragonal *t*-PbO show higher photocurrent than with the orthorhombic phase.

1 Introduction

The chemistry of semiconductor materials has contributed significantly in the past decades to the development of nanotechnologies. These materials have stimulated the interest of the scientific and industrial communities owing to new developments and uses as semiconductor nanostructures [1].

Lead oxide (PbO) is a semiconductor of particular interest as considerable progress was achieved in its preparation and applications. PbO has been widely used in batteries [2], solar cells [3], gas sensors [4], photonics [5,6], radiation shielding materials [7,8], digital X-ray detectors [6–9,10], biomedical [7–11] and photocatalytic applications [12].

PbO is an indirect band gap semiconductor with tetragonal *t*-PbO, also named β -PbO, and orthorhombic *o*-PbO, also named α -PbO phases. The tetragonal and orthorhombic phases of PbO have band gaps of 1.9–2.2 eV and 2.6 eV, respectively [13,14]. Several new routes were recently developed to synthesize PbO semiconductors, such as calcination [15], sonochemistry [16], gel combustion [17], anodic oxidation [18], hydrothermal synthesis [19] and thermal decomposition [20]. PbO is a photoactive semiconducting metal oxide. However, the tetragonal *t*-PbO form is found to be more photoactive than the orthorhombic *o*-PbO phase [21,22].

Recent theoretical and experimental studies have suggested the use of lead oxides as earth-abundant compounds for photovoltaic cells owing to their remarkable optical and electronic properties [23,24], showing large absorption cross sections and large carrier mobilities. The design of photovoltaic cells depends on materials' band gaps [25–27], which justifies additional studies [28,29].

In this work, the effect of annealing oxidation of electrodeposited lead on the phase formation of lead oxide *t*-PbO and *o*-PbO films is reported. Samples were

[★] Contribution to the topical issue “Materials for Energy harvesting, conversion and storage (Icome 2017)”, edited by Jean-Michel Nunzi, Rachid Bennacer, and Mohammed El Ganaoui.

* e-mail: habelhamesfarid@yahoo.fr

characterized by XRD, SEM, UV-vis, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and photoelectrochemistry; the latter were conducted by photocurrent measurements.

2 Experimental

2.1 Materials and film preparation

Commercial lead nitrate ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Aldrich) was used. The electrolyte solution was sodium nitrate (NaNO_3 , Sigma-Aldrich) dissolved in deionized water. Indium-tin oxide (ITO) coated glass substrates from Xinyan Technologies ($<20 \Omega\cdot\text{cm}^{-2}$) were successively rinsed with detergent, deionized water, acetone and isopropyl alcohol. Each rinsing step was carried out in an ultrasonic bath for 15 min, followed by drying at 120°C .

An aqueous solution with $2.10 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$ and $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ dissolved in deionized water was used throughout film preparation. A conventional three-electrode cell setup was used, consisting of the ITO substrate as working electrode, a saturated calomel electrode (SCE) as reference electrode and a platinum auxiliary electrode. Electrochemical tests were carried out at room temperature using a PC-controlled potentiostat (Voltalab 50, Radiometer). X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained with a Philips X'Pert Pro Multipurpose X-ray diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation $\lambda K\alpha^{1/4} 1.5418 \text{ \AA}$. The diffraction spectra were recorded at room temperature in the 2θ range $20\text{--}70^\circ$. Scanning electron microscopy (SEM) characterization of PbO films deposited on ITO was performed with a Hitachi S-4800 model at 5 kV. Photocurrent measurements of the films were carried out in $0.1 \text{ M K}_2\text{SO}_4$ electrolyte using a UV lamp monochromatic source with $\lambda = 365 \text{ nm}$. PbO/ITO films were characterized by UV-Vis absorption spectroscopy using a UNICAM 300 UV-vis-NIR spectrophotometer.

3 Results and discussion

3.1 Film preparation

Lead oxide (PbO) films deposited on ITO substrate were elaborated in two steps:

- First one is electrodeposition of lead (Pb) onto ITO working electrode, which was carried out in a one-compartment cell containing the electrolyte solution. A constant potential $E = -0.75 \text{ V}$ versus SCE (Fig. 2b) was applied, which demonstrated effective reduction (Eq. (1)) from the cyclic voltammogram (Fig. 1b).



- Second, the Pb films deposited on the ITO substrate were rinsed with distilled water and annealed at 270°C for different time periods (5, 15, 40 h) to attain different stages of oxidation. The annealing temperature was chosen as the minimum temperature for oxidation, below ITO degradation at 300°C [28].

Figure 2 shows the XRD patterns of the lead oxide film produced after 5 h annealing at 270°C . Two different lead

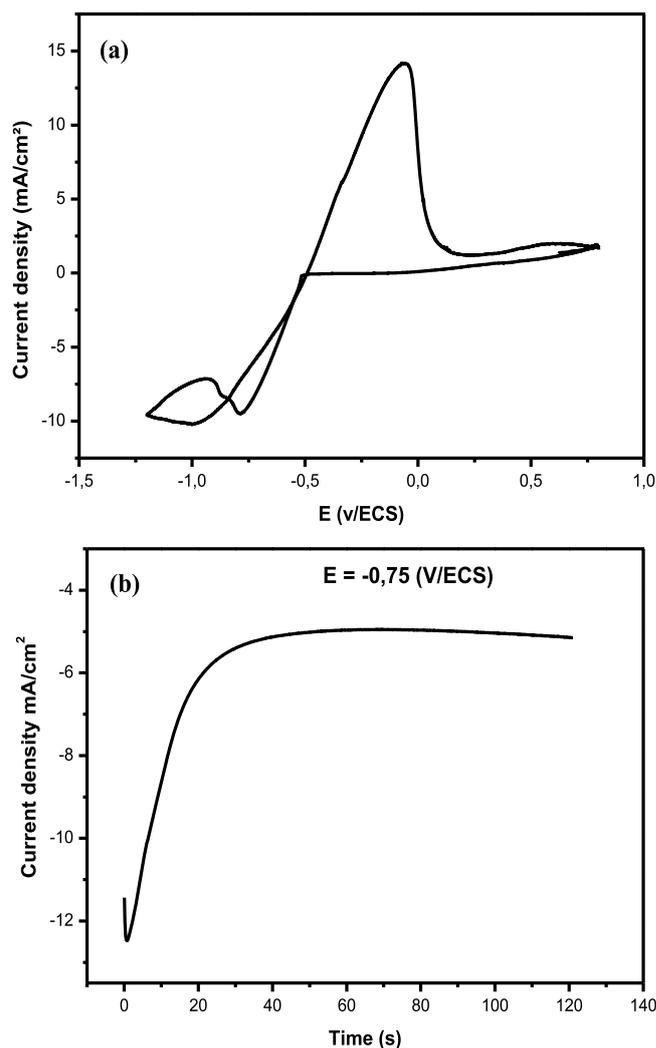


Fig. 1. (a) Cyclic voltammogram for the ITO electrodes obtained at -1.2 to 0.7 V in aqueous solution of $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, $1.8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$, (b) Chronoamperogram related to Pb formation on ITO substrate under -0.75 V versus ECS potential.

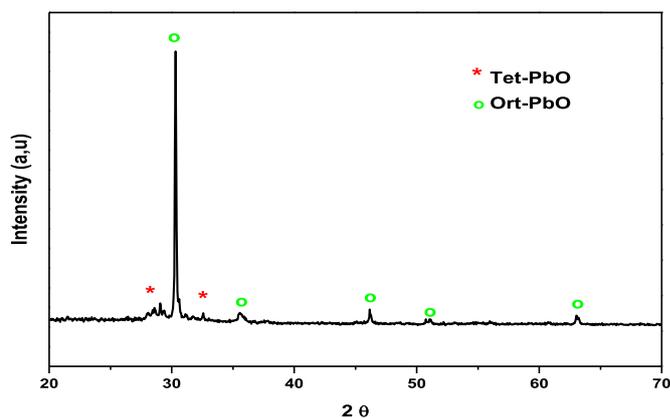


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of the PbO electrode annealed for 5 h.

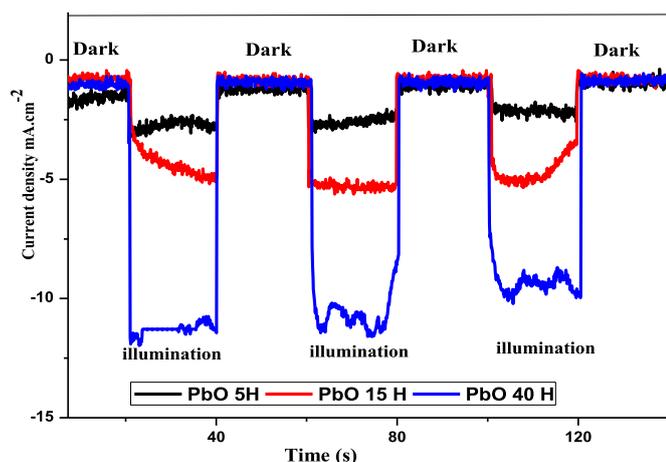


Fig. 3. Photocurrent density as function of time for PbO/ITO electrodes prepared under different annealing times.

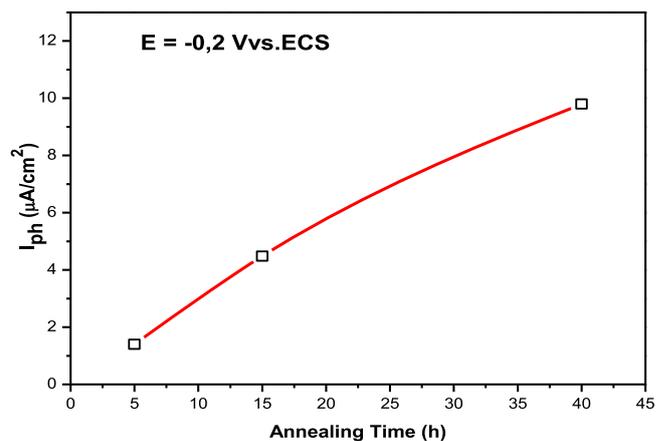


Fig. 4. Photocurrent density at the applied potential $E = -200$ mV/ECS for PbO/ITO electrodes with different annealing times (5, 15, 40 h)

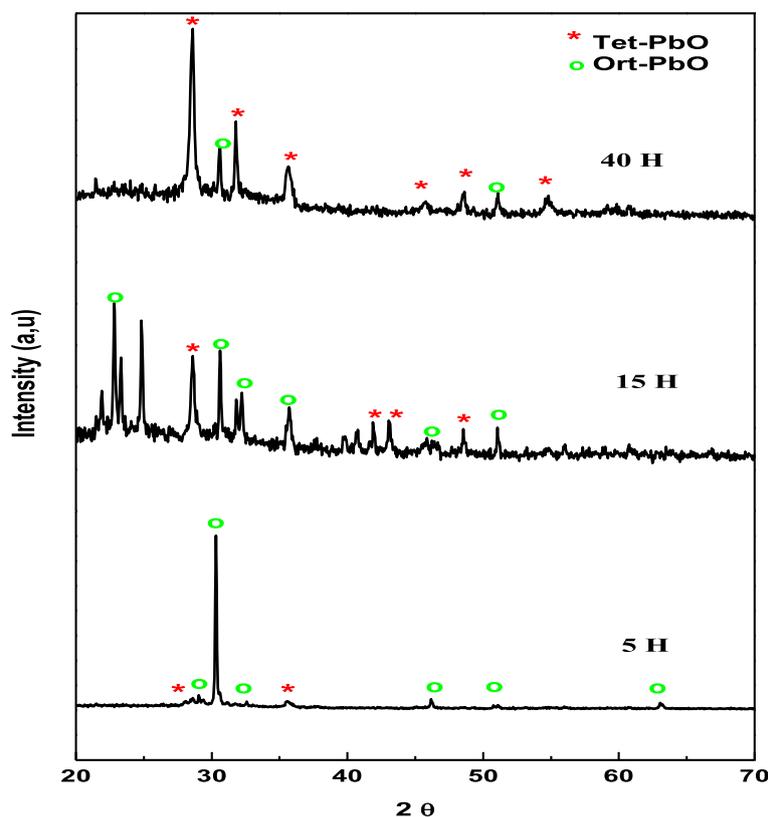


Fig. 5. XRD patterns of the annealing lead oxide products produced at 270 °C for different times (5, 15 and 40 h).

oxide phases can be indexed in the patterns: tetragonal and orthorhombic. Majority of the structures correspond to the orthorhombic phase of PbO (01-077-1971).

3.2 Photoelectrochemistry

PbO films deposited on ITO substrate were used as the working electrode in a photoelectrochemical cell. Typical photocurrent–time curves for experiments run in $\text{H}_2\text{O}/\text{K}_2\text{SO}_4$ electrolyte solution were recorded. The deposited films were polarized at -0.2 V versus SCE, and after

stabilization of the current, the working electrode was irradiated with a monochromatic UV lamp light for 20 s. It can be seen that lead oxide presents a cathodic photocurrent under negative potential (Fig. 3), confirming that a p-type inorganic semiconductor is obtained under these conditions [30,31]. Presence of the space-charge region suggests that these PbO semiconductors may produce photocurrents under illumination.

Figure 4 shows the photocurrent density at the applied potential $E = -0.2$ V versus SCE for PbO/ITO electrodes with different annealing times (5, 15, 40 h) in contact with

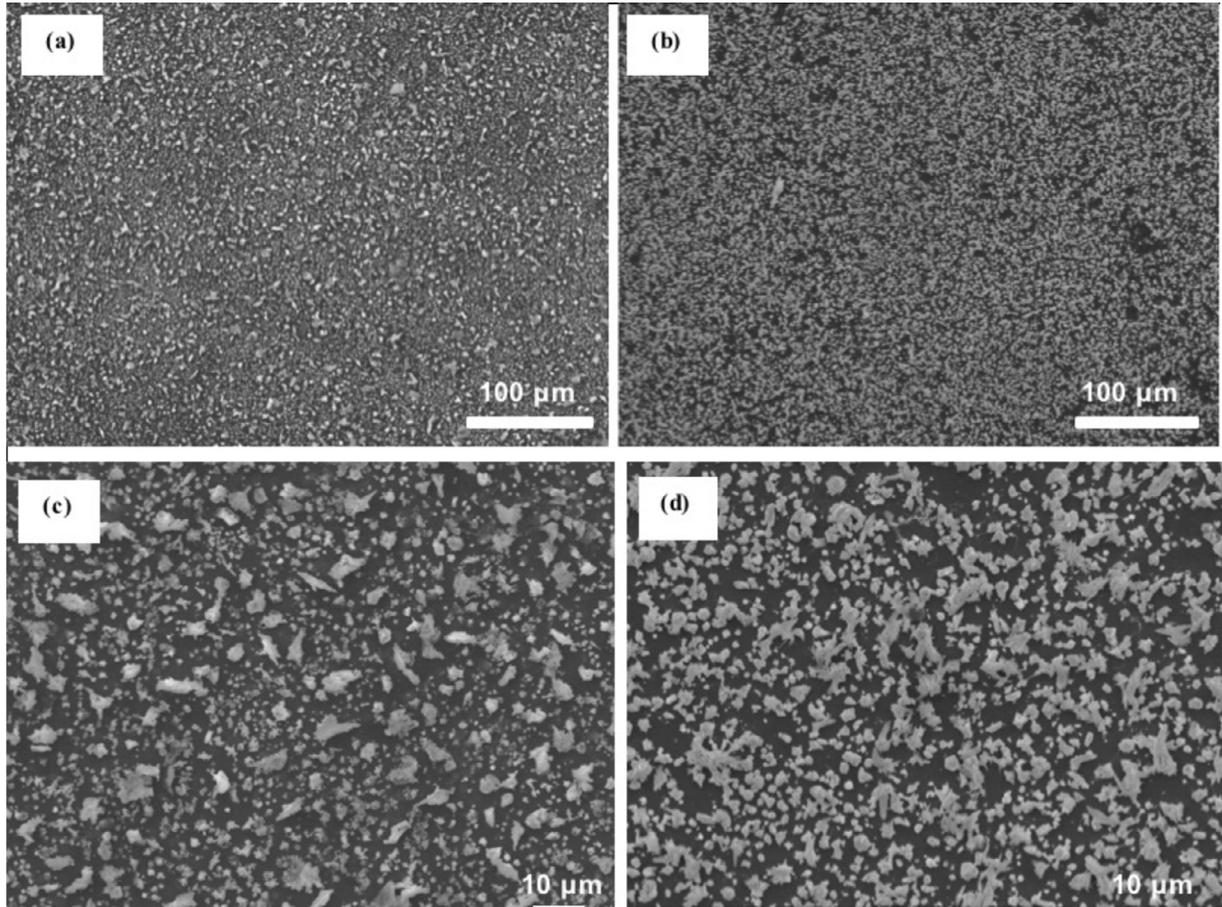


Fig. 6. SEM images of PbO obtained by thermal annealing at 270 °C for: (a, c) 5 h (b, d) 40 h.

an electrolyte solution under monochromatic light illumination. It shows that the photocurrent response increases with annealing time.

3.3 XRD annealing time

XRD patterns were recorded for thin films of lead after oxidation heat treatment in air at 270 °C for different times (5, 15, 40 h). **Figure 5** shows the evolution of XRD patterns for thin films of lead oxide at various times over a 40-h period. After 5 h of heat treatment at 270 °C, oxidation has progressed further, showing two phases of lead oxide, which can be indexed in the patterns – tetragonal and orthorhombic – but majority of the structures had the orthorhombic form (*o*-PbO), which increases at 15 h. Some additional peaks were also observed, which were attributed to the presence of monoclinic Pb₃O₄ (Pattern: 01-076-1831), both of which are indexed in the pattern. But after 40 h only the pure tetragonal (*t*-PbO) phase was observed, which corresponds to the theoretical *t*-PbO pattern (01-072-0151).

3.4 Morphology

Evolution of the film morphology and homogeneity was studied by SEM. Micrographs were recorded for films containing the two PbO phases (**Fig. 6**), which show reasonably smooth compact film surfaces. The increase in

thickness (1.2 μm at 5 h to 1.9 μm at 40 h) with increasing oxidation time can be attributed to the continuous incorporation of oxygen into the lattice as the oxidation progresses. This change corresponds to small changes in allotrope density with improvements of film homogeneity [28].

3.5 Optical absorption

The energy band gap (E_g) of the films calculated using the Tauc relation (2) [32,33]:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^n / h\nu, \quad (2)$$

where A is a constant, $h\nu$ is photon energy and α is the absorption coefficient. n depends on the nature of the transition: $n = 1/2$ or $2/3$ for direct transitions and $n = 2$ or 3 for indirect ones, depending on whether they are allowed or forbidden, respectively. $n = 1/2$ gave the best fit to the experimental curve.

A close observation of **Figure 7** shows that the energy gap increases with annealing time, and the values found in this work correspond well with the phase compositions found by XRD. A considerable proportion of the film is oxidized after 5 h, which allows for band gap determination through absorption measurements. At this point, the film consists of a mixture of orthorhombic and tetragonal PbO and the band gap lies just below 2.3 eV,

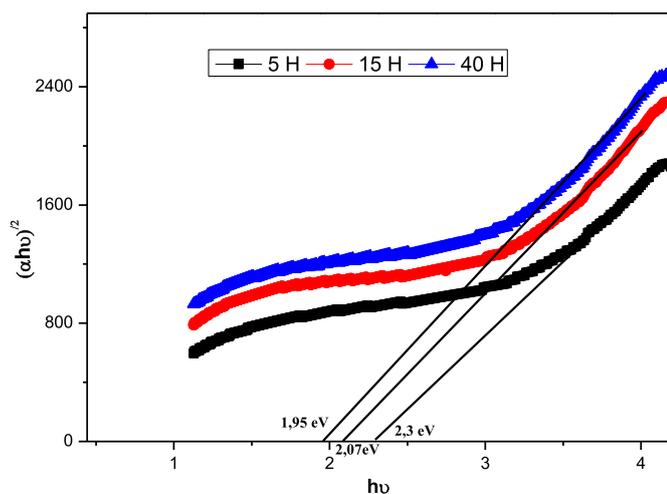


Fig. 7. Optical-absorption experiments for the PbO films for different annealing time.

which is right in the middle between reported values for the two PbO phases. The band gap decreases with increasing formation of tetragonal PbO at 15 h, approaching 2.07 eV, close to the expected value for a tetragonal film. For longer heat treatments (40 h), films undergo transformation from orthorhombic to pure tetragonal PbO, with 1.95 eV band gap. Materials with a direct band gap around 1.95 eV were considered as promising absorbers in thin film photovoltaic applications [34]. Larger band gap semiconductors are used as a window layer in solar cell fabrication [35]; they can also be used as interfacial layer, like for advanced perovskite solar cells [36].

4 Conclusion

PbO films were prepared by the annealing at 270 °C of electrodeposited lead. The XRD patterns indicated a phase transformation from orthorhombic to tetragonal, the proportion of orthorhombic (*o*-PbO) increases up to 15 h but decreases for longer heat treatments. After 40 h, the samples consist mainly of the tetragonal (*t*-PbO) structure. The p-type semiconducting behavior of lead oxide was studied by photocurrent measurements. Materials with a direct band gap around 1.95 eV are considered as promising absorbers in thin film photovoltaic applications.

Author contribution statement

W. Zerguine, F. Habelhames and M. Lakhdari elaborated the samples. W. Zerguine, H. Derbal-Habak, D. Tondelier and J. Choi carried the characterization and analysis of the thin-films. D. Abdi, F. Habelhames and Y. Bonnassieux analyzed and interpreted the data. D. Abdi, F. Habelhames and J.M. Nunzi wrote the paper, discussed the conclusions and critical revisions.

References

1. R. Yousefi, A. Khorsand Zak, F. Jamali-Sheini, N. Ming Huang, W.J. Basirun, M. Sookhastian, *Ceram. Int.* **40**, 11699 (2014)
2. W. Liu, B. Ma, Y. Fu, K. Zhang, M.A. Mezaal, F. Li, X. Zhao, L. Lei, *J. Solid State Electrochem.* **21**, 35 (2017)
3. D.B. Patel, I. Mukhopadhyay, *J. Phys. D Appl. Phys.* **48**, 025102 (2015)
4. J.K. Srivastava, P. Pandey, V.N. Mishra, R. Dwivedi, *J. Nat. Gas Chem.* **20**, 179 (2011)
5. Z. Chann, L. Wei, C. Wenzhe, Y. Xiaoyun, C. Shuguang, X. Xueqing, *Ceram. Int.* **40**, 2669 (2014)
6. J. Cimek, R. Stępień, M. Klimczak, I. Zalewska, R. Buczyński, *Opt. Mater.* **73**, 277 (2017)
7. M.E. Mahmoud, A.M. El-Khatib, M.S. Badawi, A.R. Rashad, R.M. El-Sharkawy, A.A. Thabet, *J. Clean Prod.* **176**, 276 (2018)
8. R. El-Mallawany, M.I. Sayyed, M.G. Dong, Y.S. Rammah, *Radiat. Phys. Chem.* **151**, 239 (2018)
9. G. Zentai et al., *Proc. SPIE Med. Imaging* **5030**, 77 (2003)
10. O. Semeniuk, O. Grynko, G. Juska, A. Reznik, *Sci. Rep.* **7**, 13272 (2017)
11. M.A. Shah, *Int. J. Biomed. Nanosci. Nanotechnol.* **1**, 3 (2010)
12. L. Shao-you, C. Yuan-dao, Q. Tao-yu, O. Li-hui, Z. Cheng-gang, F. Qing-ge, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **28**, 2584 (2018)
13. M. Nafees, M. Ikram, S. Ali, *Appl. Nanosci.* **7**, 399 (2017)
14. M. Baleva, V. Tuncheva, *J. Mater. Sci. Lett.* **13**, 3 (1994)
15. L. Li, X. Zhu, D. Yang, L. Gao, J. Liu, R. Vasant Kumar, J. Yang, *J. Hazard. Mater.* **203–204**, 274 (2011)
16. M.J. Soltanian Fard, F. Rastaghi, N. Ghanbari, *J. Mol. Struct.* **1032**, 133 (2013)
17. M.K. Mahmoudabad, M.M. Kashani-Motlagh, *Inorg. Chem. Commun.* **24**, 32 (2012)
18. D.P. Singh, O.N. Srivastava, *Nano-Micro Lett.* **3**, 255 (2011)
19. B. Jia, L. Gao, *Mater. Chem. Phys.* **100**, 351 (2006)
20. F. Behnoudnia, H. Dehghani, *Inorg. Chem. Commun.* **24**, 32 (2012)
21. T.L. Blair, *J. Power Sources* **73**, 47 (1998)
22. J.C. Schootmiller, *J. Appl. Phys.* **37**, 3505 (1966)
23. M.M. Foroughi, M. Ranjbar, *J. Cluster Sci.* **28**, 2847 (2017)
24. Y.N. Zhuravlev, D.V. Korabel'nikov, *Phys. Solid State* **59**, 2296 (2017)
25. V.N. Suryawanshi, A.S. Varpe, M.D. Deshpande, *Thin Solid Films* **645**, 86 (2018)
26. U. Jabeen, T. Adhikari, S. Mujtaba Shah, D. Pathak, T. Wagner, J.M. Nunzi, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **78**, 34811 (2017)
27. U. Jabeen, T. Adhikari, S. Mujtaba Shah, J.M. Nunzi, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **78**, 34810 (2017)
28. L.M. Drossler, H.E. Assender, A.R. Watt, *Mater. Lett.* **71**, 51 (2012)
29. H. Zhang, *J. Ouyang, Org. Electro.* **12**, 1864 (2011)
30. S. Radhakrishnan, M.N. Kamalasanan, P.C. Mehendru, *J. Mater. Sci.* **18**, 1912 (1983)

31. P. Veluchamy, M. Sharon, D. Kumar, J. Electroanal. Chem. **315**, 293 (1991)
32. J. Tauc, *Amorphous and Liquid Semiconductors* (Plenum, New York, 1974) p. 159
33. J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, NJ, 1971)
34. D. Pathak, T. Wagner, T. Adhikari, J.M. Nunzi, Synth. Metals **200**, 102 (2015)
35. P.U. Asogwa, Chalcogenide Lett. **8**, 163 (2011)
36. T. Adhikari, M. Shahiduzzaman, K. Yamamoto, O. Lebel, J.M. Nunzi, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **160**, 294 (2017)

Cite this article as: W. Zerguine, D. Abdi, F. Habelhames, M. Lakhdari, H. Derbal-Habak, Y. Bonnassieux, D. Tondelier, J. Choi, J.M. Nunzi, Annealing effect on the optical and photoelectrochemical properties of lead oxide, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **84**, 30301 (2018)

Résumé

Des couches mince d'oxyde de plomb dopé ou non dopé par le zinc (PbO et PbO :Zn) ont été synthétisées par voie électrochimique. Les nanostructures ont été élaborées par électrodéposition à potentiel imposé direct (ED) et à potentiel pulsé (EP) sur des plaques d'ITO, à partir d'une solution de nitrate de plomb (Pb(NO₃)₂). Les résultats montrent que les propriétés photoélectrochimiques des films minces de PbO obtenus par voie de l'électrodéposition pulsée sont meilleures par rapport à ceux obtenus par électrodéposition directe. Pour le dpage de PbO par le zinc nous avons choisi la méthode EP pour l'élaboration de couches minces de PbO:Zn et nous avons fait varier le temps de dépôt de zinc. Les films obtenus ont été utilisés comme électrodes de travail dans la photoélectrochimie.

Les caractérisations physico-chimiques montrent que les propriétés et la photo-activité des films de PbO sont meilleures aux longue durées de recuit (40 heures). L'analyse par la diffraction des rayons X montre que les structure de PbO. Les images au microscope électronique à balayage (MEB) présentent un changement significatif vers des nanorodes à faible durée d'électrodéposition. La réponse du photocourant a révélée que la une conductivité des films minces de PbO est de type p et que la réponse était plus élevée pour PbO :Zn.

Mots clés: Oxyde de plomb, Couches minces, Electrodéposition pulsée, photoélectrochimie

Abstract

Thin layers of lead oxide doped or not doped with zinc (PbO and PbO: Zn) have been synthesized electrochemically. The nanostructures were developed by direct imposed potential (ED) and pulsed potential (EP) electrodeposition on ITO plates, from a solution of lead nitrate (Pb (NO₃)₂). The results show that the photoelectrochemical properties of thin films of PbO obtained by pulsed electrodeposition are better compared to those obtained by direct electrodeposition. For the zinc plating of PbO we chose the EP method for the production of thin ZnO: Zn layers and we varied the zinc deposition time. The films obtained were used as working electrodes in photoelectrochemistry.

Physico-chemical characterizations show that the properties and photoactivity of PbO films are better at long annealing times (40 hours). X-ray diffraction analysis shows that the structures of PbO. Scanning electron microscope (SEM) images show a significant shift towards nanorodes with low electroplating duration. The photocurrent response revealed that the conductivity of PbO thin films is p-type and the response was higher for PbO: Zn.

Keywords: Lead oxide, Thin films, Pulsed electrodeposition, photoelectrochemistry

ملخص

تم تصنيع طبقات رقيقة من أكسيد الرصاص مخدر أو غير مخدر بالزنك (PbO) و (PbO: Zn) كهربائياً. تم تطوير الهياكل النانوية من خلال ترسيب كهربائي للجهد المفروض المباشر (ED) والجهد النبضي (EP) على ألواح ITO، من محلول من نترات الرصاص (Pb (NO₃)₂). وأظهرت النتائج أن تعتبر الخصائص الكهروكيميائية للأغشية الرقيقة لـPbO التي تم الحصول عليها عن طريق الترسيب الكهربائي النبضي أفضل مقارنة بتلك التي تم الحصول عليها عن طريق الترسيب الكهربائي المباشر. بالنسبة لطلاء الزنك لـPbO، اخترنا طريقة EP لإنتاج طبقات ZnO الرقيقة وقمنا بتغيير وقت ترسيب الزنك. تم استخدام الأفلام التي تم الحصول عليها كقطب كهربائي عاملة في الكيمياء الكهروضوئية. تظهر الخصائص الفيزيائية والكيميائية أن الخصائص والنشاط الضوئي لأغشيةPbO تكون أفضل في أوقات التلدين الطويلة (40 ساعة). يُظهر تحليل حيود الأشعة السينية أن هياكلPbO وصور المجهر الإلكتروني الماسح (SEM) تُظهر تحولاً كبيراً نحو العقد النانوية مع مدة ترسيب كهربائي منخفضة. أظهرت استجابة التيار الضوئي أن موصلية أغشيةPbO الرقيقة هي من النوع p وأن الاستجابة كانت أعلى بالنسبة لـPbO: Zn.

الكلمات المفتاحية: أكسيد الرصاص ، الأغشية الرقيقة ، الطلاء الكهربائي النبضي ، الكيمياء الكهروضوئية