

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

Faculté de Génie Electrique et d'Informatique
Département d'Electronique



MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Electronique
Option : **Microélectronique**

Présenté par :
FRAOUCENE Henia

Thème :

Effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO₂ nanotube.

Devant le jury d'examen :

Mr LAGHROUCHE Mourad	Professeur	UMMTO	Président
Mr BELKAÏD Mohammed Saïd	Professeur	UMMTO	Rapporteur
Mr HADDAB Salah	Maître de Conférences A	UMMTO	Examineur
Mr MOUDOUD Mustapha	Maître de Conférences A	UMMTO	Examineur
Mlle HOCINE Dalila	Maître de Conférences B	UMMTO	Examinatrice

Remerciements

Le modeste travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire des Technologies Avancées de la Faculté de Génie Electrique et d'Informatique (LATAGE) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.

Je tiens à exprimé ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements au professeur M.S. Belkaïd, Doyen de la Faculté de Génie Electrique et d'Informatique de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou pour la confiance qu'il a placée en moi, pour ses précieux conseils, son soutien et sa disponibilité dont il a fait preuve durant la préparation du présent travail.

Je voudrais également remercier M^{elle} Dj. Zalouk, Poste Graduation Doctorat en électronique spécialité Microélectronique, pour m'avoir permis de mener à bien ce travail, pour sa présence et ces conseils dans les moments difficiles .

Je tiens à adresser mes plus vifs remerciements à M^r AZAM, professeur au département de physique de m'avoir accueilli dans leur laboratoire (polissage mécanique).

Pour leurs grande gentillesse, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont donné accès aux différentes techniques d'analyse : M^r S.AMIROUCHE (MEB) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, et M^{elle} ,HATEM Dj (quatre pointes), Maître de Conférences B à l'UMMTO, Mr M. AZAZ (DRX), Professeur à l'USTHB, Alger.

Je remercie vivement Monsieur LAGHROUCHE Mourad, Professeur à l'UMM Tizi-Ouzou, pour m'avoir fait l'honneur en acceptant de présider le jury.

Je tiens à remercier Monsieur HADDAB Salah, Monsieur MOUDOUD Mustapha et Mademoiselle HOCINE Dalila, Maîtres de conférences à l'UMM Tizi-Ouzou, membres des jurys, pour leurs éminentes contributions à l'évaluation de ce projet.

En fin, grand merci à tous les collègues du laboratoire ainsi que les êtres qui me sont chers en reconnaissance de leurs affections et leurs soutiens, grand grand merci.

Je dédie ce travail :

- ❖ *à la mémoire de ma sœur Radia ;*
- ❖ *à mes parents ;*
- ❖ *à mes frères et sœurs ;*
- ❖ *à Yacine et ma petite Wafaa ;*
- ❖ *à tous ceux qui me sont chers.*

Sommaire

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

Chapitre I : Etat de l'art sur l'oxyde de titane (TiO₂) et les nanotubes de TiO₂.

Introduction.....	3
I.1. Le dioxyde de titane	3
I.1.1. Historique	3
I.1.2. Présentation du TiO ₂	3
I.1.3. Les propriétés structurales du TiO ₂	4
I.1.4. Propriétés électroniques.....	5
I.1.5. Les propriétés optiques	6
I.1.5.1. Spectre de transmittance.....	6
I.1.5.2. Indice de réfraction du TiO ₂	7
I.1.5.3. Gap du TiO ₂	7
I.1.6. Défauts et mobilité des atomes.....	9
I.2. Les nanotubes d'oxyde de Titane	10
I.2.1. Historique	10
I.2.2. Les propriétés des nanotubes d'oxyde du titane	10
I.2.2.1. Caractérisation structurale et élémentaire.....	10
I.2.2.2. Propriétés optique.....	13
I.2.2.3. Propriétés électrique.....	16
I.2.3. Elaboration des structures nanotubulaires.....	17
I.2.3.1. L'anodisation électrochimique.....	17
I.2.3.2. Mécanisme de croissance des structures nanotubulaires.....	18
I.2.4. Les facteurs influençant la croissance des couches nanotubulaires de TiO ₂	21
I.2.4.1. Type d'électrolyte.....	21
I.2.4.2. Influence du potentiel.....	21
I.2.4.3. Influence de la concentration en fluorures.....	22
I.2.4.4. Influençant de la température.....	22
I.2.5. Les différentes générations des nanotubes de dioxyde de titane.....	23
I.2.5.1. Première génération.....	23
I.2.5.2. Deuxième génération	24
I.2.5.3. Troisième génération.....	25
I.2.5.4. Quatrième génération.....	27

I.3. Domaines d'applications des nanotubes de TiO_2	28
I.3.1. Photovoltaïque.....	28
I.3.2. Photocatalyse.....	30
I.3. 3. Capteurs de gaz.....	31
I.3.4. Biomédicales.....	32
Conclusion.....	32

Chapitre II : Interface semi-conducteur/électrolyte

Introduction.....	33
II.1.1. Définition d'un semi-conducteur.....	33
II.1.2. Théorie des bandes d'énergies	33
II.1.6. Notion de gap direct et gap indirect.....	34
II.1.6.1. Gap direct.....	35
II.1.6.2. Gap indirect.....	36
II.1.7. Semi-conducteur cristallin et semi-conducteur amorphe.....	36
II.2. L'électrolyte.....	37
II.2.1. Correspondance des échelles d'énergie de l'électrolyte.....	37
II.2.2. Interface semi-conducteur/ électrolyte.....	39
II.2.2.1. Modélisations de la double couche : modèle d'Helmholtz.....	40
II.2.2.2. Echange des électrons avec l'électrolyte.....	42
II.2.3. Capacité de double couche.....	43
Conclusion.....	45

Chapitre III : Les techniques expérimentales

Introduction.....	46
III.1. Les techniques d'élaboration.....	46
III.1.1. Définition du matériau utilisé.....	46
III.1.2. Préparation et traitement des échantillons.....	47
III.1.3. Anodisation électrochimique.....	48
III.2. Les techniques d'analyse de surface.....	49
III.2.1. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	49
III.2.2. Diffraction des rayons X.....	50

III.2.3. Traitement thermique.....	51
III.3. Les techniques électrochimiques.....	52
III.3.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	52
III.3.2. Représentation graphique de l'impédance.....	53
III.3.3. Exemple d'impédance de composants électriques et électrochimiques.....	54
III.4. Techniques de caractérisation électrique.....	55
III.4.1. Méthode des quatre pointes.....	55
III.5. Techniques de caractérisation optique.....	56
III.5.1. La spectrophotométrie.....	56

Chapitre IV : Résultats et Interprétations

Introduction.....	58
IV.1 Caractérisation morphologique des couches nanotubulaires de TiO ₂ par microscopie électronique à balayage.....	58
IV.1.1. Influence de la concentration en ions fluorures.....	58
IV.1.2. Influence du temps d'anodisation.....	61
IV.1.3. Caractéristique courants tension durant l'anodisation.....	64
IV.2. Caractérisation structurales des couches nanotubulaires de TiO ₂ par la technique de diffraction des rayons X.....	66
IV.3. Caractérisation électrique des échantillons anodisés.....	69
IV.3.1. Mesure de la résistance par carrée pour le titane pur.....	69
IV.3.2. Etude de l'influence des concentrations en ions fluorures sur la caractéristique courant-tension des échantillons anodisés.....	70
IV.3.3. Etude de l'influence du traitement thermique sur la caractéristique courant –tension des échantillons anodisés.....	72
IV.4. Caractérisation optique des échantillons anodisés.....	74
Conclusion.....	76
Conclusion générale.....	77
Bibliographies.....	79
Annexe.....	84

Tableau I.1 : Données cristallographiques des phases Anatase, Rutile et Brookite du TiO_2	5
Tableau I.2 : Caractéristique des phases Anatase et Rutile.....	8
Tableau I.3 : Quelques électrolytes utilisés pour l'élaboration des nanotubes.....	21
Tableau I.4 : Variation de l'épaisseur et la longueur des nanotubes en fonction de la température pour des électrolytes aqueux.....	23
Tableau II.1 : Largeur de la bande interdite, i correspond a un "gap indirect" et d a un "gap direct ".....	34
Tableau III.1 : Quelques propriétés physicochimiques du titane.....	45
Tableau III.2 : composition chimique du titane.....	46
Tableau III.3: Impédances des composants électriques de base pour la modélisation de l'impédance électrochimique	54
Tableau IV.1 : Caractéristiques morphologiques des nanotubes de TiO_2 en fonction du temps d'anodisation.....	63
Tableau IV.2 : Mesure de la résistivité des différents échantillons.....	71
Tableau IV.3 : Mesure de la résistivité par carrée des échantillons anodisés : A) avant recuit et B) après recuit.....	73

Chapitre I : Etat de l'art sur l'oxyde d'étain TiO_2 , les nanotubes de TiO_2 .

Figure I.1 : Structures des bandes calculées pour: a) Rutile, b) Anatase et c) Brookite.....	6
Figure I.2 : Spectre expérimental de transmittance d'un film de TiO_2 et ses enveloppes maximal et minimal.....	6
Figure I.3 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV.....	7
Figure I.4 : Position des BV et BC de quelques semi-conducteurs.....	8
Figure I.5: Représentation des densités d'états surfaciques comparativement à ceux du Volume.....	9
Figure I.6 : XRD à des échantillons nanotubes recuits à des températures entre 230 à 880°C dans une atmosphère d'oxygène pendant 3 h. A, R et T représentent Anatase, Rutile et le Titanium, respectivement.....	11
Figure I.7: Images MEB des nanotubes de TiO_2 représentent les vues de dessus : (a) avant recuit, (b) après recuit à 500 °C.....	12
Figure I.8 : Variation de la taille des cristallites d'Anatase et celle du Rutile en fonction de la température.....	13
Figure I.9 : Spectres de transmittance des nanotubes d'oxyde de titane recuit à 450°C et de substrat du verre en fonction de la longueur d'onde.....	13
Figure I.10 : Variation de l'indice de réfraction des nanotubes de TiO_2 recuit à 450°C en comparaison avec le substrat de verre dans la gamme 380-1050 nm.....	15
Figure I.11 : Absorbance des nanotubes de dioxyde de titane en fonction de la longueur d'onde.....	16
Figure I.12 : Variation du courant photoélectrique en fonction de l'épaisseur des nanotubes de TiO_2 mesurée à la longueur d'onde de 350 nm.....	17
Figure I.13: Description d'une cellule électrochimique dans laquelle l'échantillon Ti est anodisé.....	18
Figure I.14 : Représentation des différentes étapes de formation des nanotubes de TiO_2 ...	19
Figure I.15 : Représentation schématique de deux états de base dans la croissance de nanotubes de TiO_2	20
Figure I.16: Variation du diamètre de tube en fonction de potentiel appliqué par anodisation de Ti dans différents électrolytes.....	22
Figure I.17 : Anodisation de titane pendant 5 minutes dans (a) 0,5%, (B) 1%, (C) 5%, et (D) 10% HF des solutions.....	24

Figure I.18: Distribution du PH le long d'un tube.....	25
Figure I.19: Micrographie MEB montrant les morphologies des nanotubes synthétisés dans 2,0% de HF-DMSO pour 70 h à: (a, c, e) 40 V et (b, d, f) 60 V. faces supérieures (a, b), coupes transversales (c, d), et faces inférieures de tubes enlevées de la couche barrière sous-jacente (e, f).....	26
Figure I.20 : Elaboration de nanotubes de TiO ₂ auto-organisés par anodisation 20V d'un film de Ti dans un électrolyte contenant 0,5M HCl + 0,4 M H ₂ O ₂	27
Figure I.21 : Principe de fonctionnement d'une cellule Gratzel.....	28
Figure I.22 : Transferts électroniques dans une cellule Grätzel.....	29
Figure I.23 : Mécanisme du processus photocatalytique.....	30

Chapitre II : Interface semi-conducteur/électrolyte

Figure II.1 : Diagramme des bandes d'énergies d'un : a) conducteur, b) semi-conducteur et c) isolant.....	33
Figure II.2 : Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: a) direct, b) indirect.....	35
Figure II.3 : Densité d'état d'un semi conducteur : a) cristallin; b) amorphe.....	36
Figure II.4: Modèle de niveaux d'énergie d'un électrolyte contenant un couple redox.....	38
Figure II.5: Représentation du contact semi-conducteur/électrolyte avec les différentes régions.....	39
Figure II.6 : Modèle d'Helmholtz de la couche double électrique.....	40
Figure II. 7: Représentation schématique de la courbure des bandes lors d'un contact SC/électrolyte : a) situation des bandes plats, b) appauvrissement et c) accumulation.....	42

Chapitre III : Les techniques expérimentales.

Figure III.1 : Matériels utilisés pour le polissage mécanique : a) polisseuse, b) tapis de feutre.....	47
Figure III.2 : Anodisation du titane.....	48
Figure III.3 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).....	49
Figure III.4 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.....	50
Figure III. 5 : Four utilisé dans notre Laboratoire pour le recuit du titane anodisé.....	51
Figure III. 6: Schéma d'une fonction de transfert.....	51
Figure III.7: Représentation de Nyquist.....	53

Figure III.8 : Système des quatre pointes utilisées au sein de notre Laboratoire pour la mesure de la résistance par carrée.....	55
Figure III. 9: Schéma de principe du spectrophotomètre.....	56

Chapitre IV : Résultats et Interprétations.

Figure IV.1 : Micrographie MEB du substrat de titane.....	57
Figure IV.2 : Spectres EDS des phases : a) claire, b) sombre.....	58
Figure IV.3 : Micrographie MEB du substrat de titane.....	58
Figure IV.4 : Micrographies MEB des échantillons anodisés à 40V pendant 2h dans un électrolyte à base de mono éther éthylène glycol : a) 1wt% H ₂ O + 0.15wt% NH ₄ F, b) 1.5wt% H ₂ O + 0.1wt% NH ₄ F. ; c) 3wt% H ₂ O + 0.5wt% NH ₄ F, d) 2wt% H ₂ O + 0.3wt% NH ₄ F.....	59
Figure IV.5 : Concentrations de NH ₄ F et H ₂ O dans mono éther éthylène glycol.....	59
Figure IV. 6 : Images MEB surfaciques des nanotubes de TiO ₂ obtenues par anodisation des échantillons de titane dans l'éthylène glycol + 2wt% en eau et 0.3wt% de NH ₄ F sous 30V pendant : a) 1h, b) 2h, c) 3h et d) 4h.....	61
Figure IV.7 : Modèle géométrique utilisé pour calculer les caractéristiques géométriques d'une couche nanotubulaire. (a) face supérieure et (b) vue latérale.....	62
Figure IV.8: Influence du temps d'anodisation sur la fraction semi-conductrice.....	63
Figure IV.9 : Variation de l'intensité du courant des couches nanotubulaires anodisés à différents temps du maintien.....	64
Figure IV.10 : Diffractogramme des échantillons anodisés dans l'éthylène glycol + 2wt% en eau et 0.3wt% de NH ₄ F à 30V pendant 3h puis traité thermiquement à différentes températures.....	67
Figure IV.11 : Variation du courant en fonction de la tension sur le titane pur.....	69
Figure IV.12 : Caractéristiques courant-tension des échantillons du titane anodisés.....	70
Figure IV.12: Caractéristique courant-tension des échantillons anodisés à 45V durant 2h : a) avant recuit et b) après recuit.....	72

Introduction générale

De nombreux travaux sur la synthèse et les applications technologiques des matériaux nanostructurés se sont rapidement développés au cours de ces deux dernières décennies. Cet intérêt provient de la découverte du fait que leurs propriétés physiques à cette échelle, diffèrent de celles des solides de tailles conventionnelles (massif).

L'obtention de matériaux de taille et de forme contrôlées à l'échelle nanométrique est un prérequis nécessaire à de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que l'électronique (stockage de l'information), le photovoltaïque, l'optique (effet laser), la catalyse ou bien encore la médecine.

L'étude des nanomatériaux est un sujet en pleine expansion, d'intérêt tant fondamental que pratique. Les nanotubes de TiO_2 représentent une application très importante de la matière ultra divisée en raison de l'augmentation du nombre de sites réactionnels, suite à l'importance que prend la surface par rapport au volume. De tels matériaux présentent un intérêt majeur. En effet, tendre vers des tailles nanométriques permet non seulement une très importante amélioration des performances mais confère également de nouvelles propriétés aux matériaux. Dans ce contexte les méthodes chimiques de synthèse et plus particulièrement l'anodisation électrochimique est très attrayante car elle est connue pour permettre de synthétiser des structures poreuses et assurer le contrôle de cette porosité.

Dans cette étude nous portons notre intérêt à l'étude expérimentale des structures nanotubulaires de l'oxyde de titane (TiO_2) préparées par anodisation électrochimique de titane ainsi qu'à l'étude de l'effet des traitements thermiques sur les propriétés physiques : optique, structurale et électrique.

Ce travail présenté dans ce mémoire est articulé autour de quatre chapitres.

Le premier chapitre présente en premier lieu, quelques propriétés structurales, électroniques et optiques du dioxyde de titane. En deuxième lieu, nous nous sommes intéressés à la forme nanotubulaire de TiO_2 . Un accent sera mis sur le mécanisme de croissance des nanotubes de dioxyde de titane, les facteurs influençant sur leurs morphologies en évoquant les différentes générations obtenues jusqu'à ce jour.

Le deuxième chapitre comprend une présentation des bases théoriques sur l'électrochimie des semi-conducteurs. Nous y présentons ensuite les méthodes de caractérisations électrochimiques de l'interface semi-conducteur/électrolyte à savoir les mesures de capacités différentielles.

Le troisième chapitre décrit les étapes de préparation de nos échantillons ainsi que les différents dispositifs expérimentaux et les techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail à savoir la caractérisation morphologique (MEB), la caractérisation structurale (DRX), la caractérisation électrique (méthode des quatre pointes), la caractérisation optique (spectrophotomètre) et la caractérisation électronique à travers la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).

Le dernier chapitre est consacré aux différents résultats obtenus et leurs interprétations.

Ce travail sera clôturé par une conclusion générale qui rassemble les différents résultats obtenus et dégage les principales perspectives.

*Chapitre I : Etat de l'art
sur l'oxyde de titane (TiO₂)
et les nanotubes de TiO₂.*

Chapitre I : Etat de l'art sur l'oxyde de titane (TiO₂) et les nanotubes de TiO₂.

Introduction

Le présent chapitre est réservé à l'étude bibliographique des nanotubes de dioxyde de titane. En premier lieu nous présenterons un rappel sur les propriétés structurales, électriques et optiques du dioxyde de titane. Par la suite nous présenterons un état de l'art sur les propriétés, les différentes générations des nanotubes de dioxyde du titane élaboré par anodisation d'une feuille de titane. Un intérêt particulier sera accordé à la présentation de leurs différents domaines d'applications.

I.1. Le dioxyde de titane

I.1.1. Historique

Le titane a été découvert en 1791 par un prêtre britannique nommé William Gregor (1761-1817). Après examen des minerais trouvés en sables d'alluvion du fleuve de Helford à Mannaccan, il a pu séparer avec un aimant permanent un minerai dense et noir qu'il avait appelé le mannacanite (c'est-à-dire ilménite) [10]. Après la dissolution des cristaux d'ilménite dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, il avait obtenu une poudre insoluble. C'était le premier dioxyde de titane impur [5,71].

Indépendamment, en 1795 à Berlin, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth a découvert le même oxyde préparé à partir du rutile hongrois, et lui donna le nom latin Titane. La première grande quantité de métal titanique pur a été produite à General Electric (GE) par Mathew en 1910 [10].

I.1.2. Présentation du TiO₂

L'oxyde de titane est un matériau chimiquement stable, non toxique et biocompatible que l'on retrouve dans de nombreuses applications car il possède plusieurs propriétés intéressantes [6]. Ses propriétés optiques ainsi que sa non toxicité permettent au TiO₂ d'être employé par exemple comme écran anti UV dans les crèmes solaires [3,5].

Ses propriétés électriques ne sont pas moins variées. Lorsque sa composition est stoechiométrique, le TiO₂ se comporte comme un isolant, alors que quelques défauts suffisent pour le rendre semi-conducteur [11].

Il est envisagé d'utiliser le TiO₂ dans le domaine de l'électronique transparente, en tant qu'oxyde transparent conducteur pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques à base de silicium. Il est transparent vis-à-vis de la lumière du visible et du proche infrarouge, cela ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet [1,2], en raison de sa large bande interdite qui est de l'ordre de 3,2 eV.

I.1.3. Les propriétés structurales du TiO₂

Le dioxyde de Titane (TiO₂) est un semi conducteur de type N qui existe dans la nature sous plusieurs formes cristallographiques (onze variétés) ; les plus utilisées sont le rutile (R-TiO₂), l'anatase (A-TiO₂) et la brookite (B-TiO₂) [1,4]. Le TiO₂ possède un diagramme de phases riche avec plusieurs séquences de transformations à des pressions élevées. La cotunnite est obtenue à la dernière phase pour la pression de 60 GPa.

Pour chaque structure le titane est en coordinance octaédrique : Dans le Rutile : les ions O²⁻ forment un empilement hexagonal compact déformé. Dans l'Anatase ils forment un empilement cubique compact déformé ; Alors que dans les deux structures les cations Ti⁴⁺ occupent les moitiés des sites octaédriques, les octaèdres TiO₆ s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La Brookite a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes [6, 11]

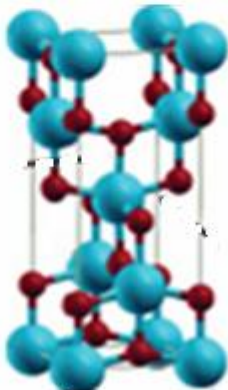
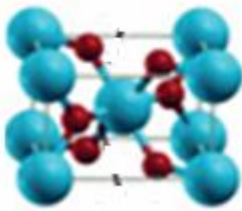
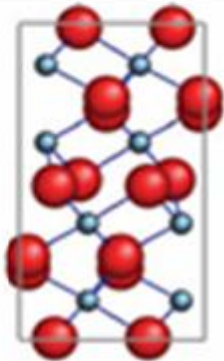
	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	Tétragonale	Tétragonale	Orthorhombique
Groupe d'espace	I4 ₁ /a md	P 4 ₂ /m nm	Pbca
Paramètre de maille (A)	a = 3,7852 c = 9,5139	a = 4,5930 c = 2,9590	a = 5,4558 b = 9,1819 c = 5,1429
Maille élémentaire			

Tableau I.1 : Données cristallographiques des phases Anatase, Rutile et Brookite du TiO₂

[13]. **I.1.4. Propriétés électroniques** Les niveaux énergétiques du haut de la bande de valence sont principalement constitués des orbitales 2p des atomes d'oxygène (d'où la notation $p\pi$), tandis que les niveaux bas de la bande de conduction (BC) est formé en grande partie par les orbitales 3d des atomes de titane (d'où la notation d) comme le montre la figure I.1 [3].

Le TiO₂ se présente ainsi comme un matériau semi-conducteur avec une large bande interdite (band-gap). Les gaps du Rutile, d'Anatase et de la Brookite sont donc indirects, et ont pour valeur 3 eV, 3,2 eV et 3,1 eV respectivement [5,10]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet.

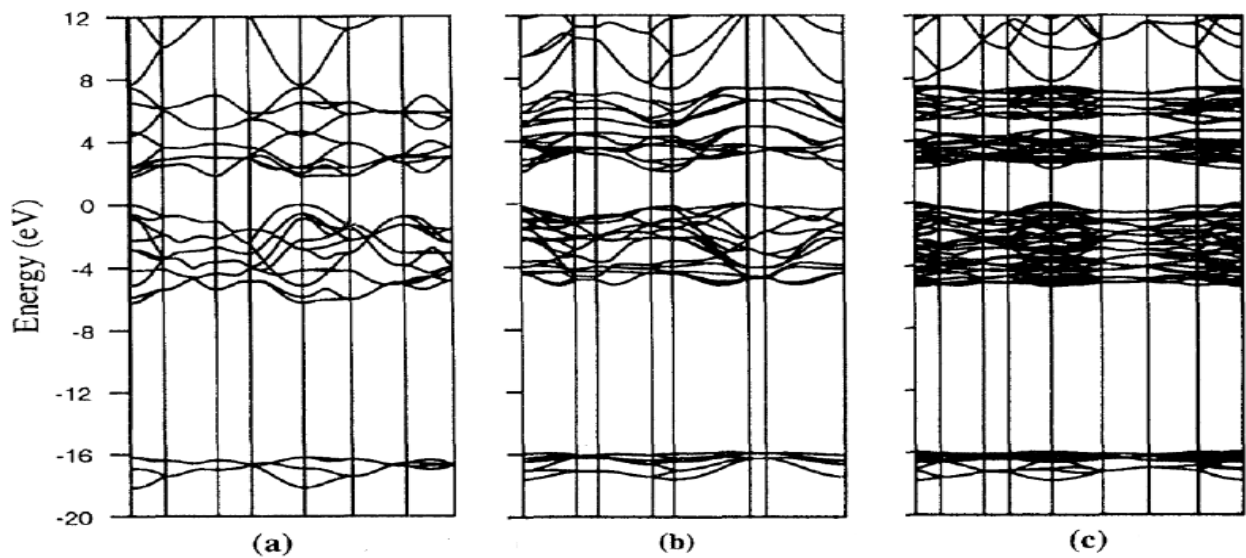


Figure I.1 : Structures des bandes calculées pour : Rutile (a), l'Anatase (b) et la Brookite (c) [5,10].

I.1.5. Les propriétés optiques

I.1.5.1. Spectre de transmittance

Les spectres de transmittance des films élaborés à une température de 400°C et sous une pression de 20 Torr sur des supports de verre ont été enregistrés pour des échantillons d'épaisseur divers. La transmittance de ces films est représenté à la figure (I.2).

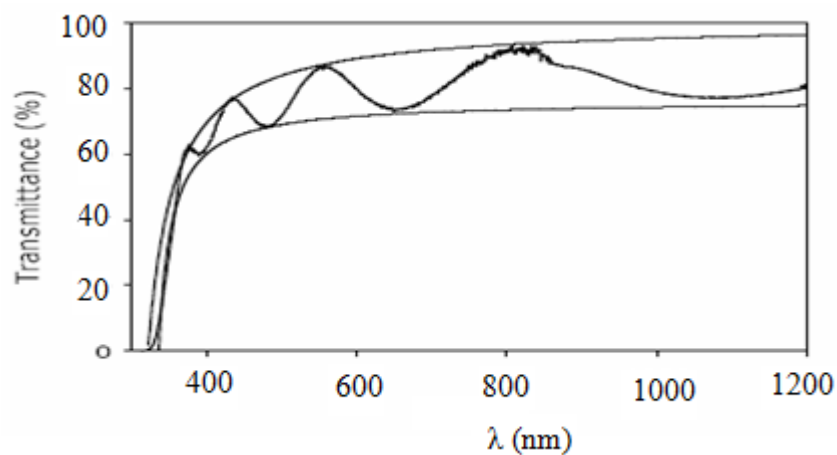


Figure I.2 : Spectre de transmittance d'un film de TiO₂ et ses enveloppes maximale et minimale [13].

Dans le domaine du visible les films de TiO₂ ont une transmittance élevée (> 60 – 80 %) [11], les oscillations observées sont le résultat des interférences aux interfaces air–film et film–substrat. Elles sont caractéristiques d'un matériau d'indice fort, déposé sur un support d'indice faible. C'est le cas de l'anatase ($n = 2,5$) sur le verre ($n = 1,49$) [13].

L'absorption fondamentale de la lumière correspond à des transitions entre les bandes, par exemple l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction [13]. La figure (I.3) illustre l'absorption du TiO₂ dans le domaine de l'ultraviolet.

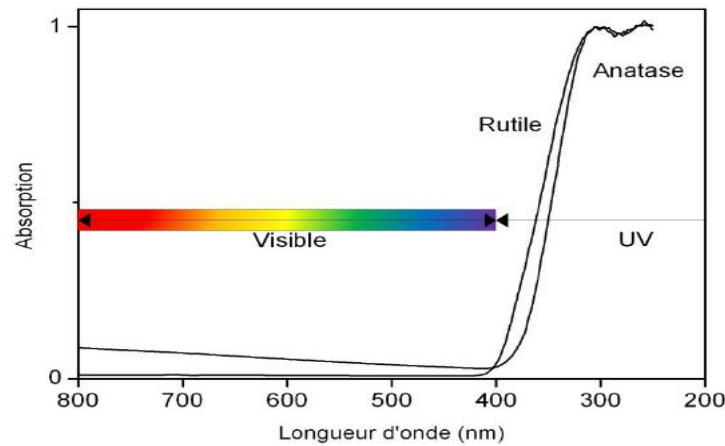


Figure I.3 : Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV [5].

I.1.5.2. Indice de réfraction du TiO₂

Les différentes variétés d'oxyde de titane ont un indice de réfraction n élevé dans le visible. Parmi les trois phases cristallines stables, c'est le Rutile qui possède le plus grand indice ($n \sim 2,66$) plus élevé que celui de la variété anatase ($n \sim 2,54$). Ceci combiné à un coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase Rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique...) [3,5].

I.1.5.3. Gap du TiO₂

L'oxyde de titane est un semiconducteur de grand gap au même titre que le ZnO (3,2eV) et le ZnS (2,7eV). A température ambiante, le gap optique du Rutile et de l'Anatase est de 3,0 eV et 3,2 eV, respectivement [1,5].

Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet. Ces propriétés optiques (grand indice de réfraction) [13], ainsi que sa non toxicité permettent au TiO₂ d'être employé par exemple comme écran anti UV pour les crèmes solaires.

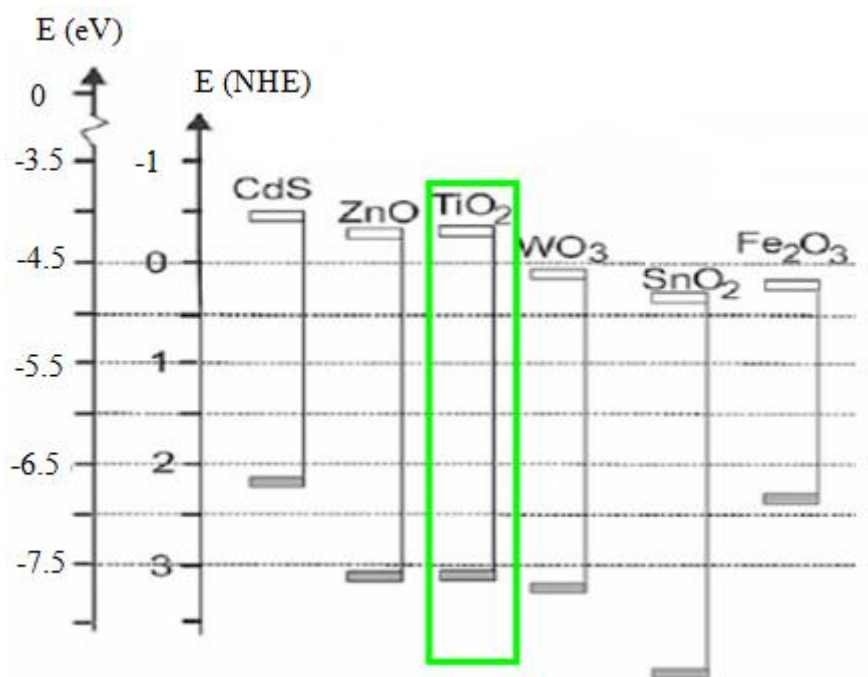


Figure I.4 : Position des BV et BC de quelques semi-conducteurs [13].

Le tableau (I.2) récapitule les différentes caractéristiques des phases Anatase et Rutile.

Anatase	Rutile
Métastable thermodynamiquement	Stable thermodynamiquement
Élaboré à basse température	Élaboré à haute température
Nano-structuré	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'Anatase.
Porteurs de charge plus mobiles	Porteurs de charge moins mobiles (davantage de recombinaisons)
Largeur de la bande interdite, $E_g = 3,2\text{eV}$ Photoconductivité élevée	$E_g = 3,0\text{ eV}$ Photoconductivité faible
Plus actif en photocatalyse Indice de réfraction : 2,561 - 2,488	Moins actif en photocatalyse Indice de réfraction : 2,605 - 2,903

Tableau I.2 : Caractéristique des phases Anatase et Rutile [6]

I.1.6. Défauts et mobilité des atomes

Comme tout cristal, le TiO₂ peut être pollué par des impuretés qui perturbent la construction des surfaces. Cependant ce sont les défauts intrinsèques du TiO₂ qui sont les plus intéressants pour comprendre ses propriétés. Ils se retrouvent aussi bien en surface que dans le volume et sont généralement créés lors d'un chauffage à haute température du cristal ($T > 850$ K) [2,10]. L'apparition d'états de surface en haut de la bande de valence et en bas de la bande de conduction réduisant ainsi le gap.

La figure (I.5) représente une comparaison des états de la surface à ceux du volume, le gap d'énergie est diminué du fait des défauts structuraux.

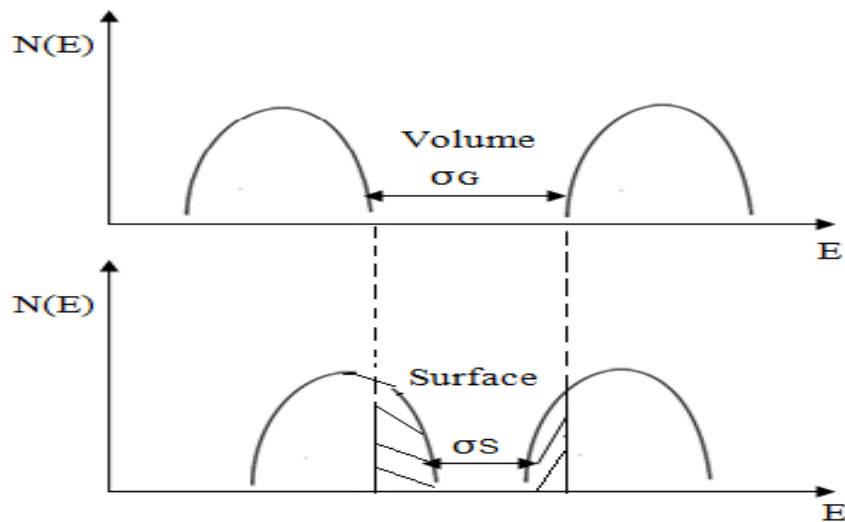


Figure I.5: Représentation des densités d'états surfaciques comparativement à ceux du volume [10].

Les défauts se déplacent dans le solide de deux manières :

- Diffusion d'atomes de O : lorsque un atome est voisin immédiat d'une lacune d'oxygène, il peut se déplacer sur ce site libre. A son tour, un nouvel atome peut agir de même, et ainsi de suite. La mobilité des atomes d'oxygène peut donc être vue comme une migration de lacunes.
- Diffusion d'atomes de Ti : dans le cas de la structure Rutile, les atomes de titane ont été observés migrant préférentiellement selon la direction [001] sous la forme de Ti interstitiels.

I.2. Les nanotubes d'oxyde de titane

I.2.1. Historique

L'histoire des nano structures auto organisées de TiO₂ est étroitement associée a celle de l'aluminium. En 1999, Zwillig et ces collaborateurs obtenus des structures nanoporeuses auto-organisée de TiO₂ par anodisation de titane dans un électrolyte à base de fluorure [19]. En 2001, Gong et ses collègues fabriquent des structures très uniformes de TiO₂ par anodisation de Ti dans un électrolyte à base de HF [18]. La longueur des nanotubes pour cette première génération d'environ 500 nm.

Dans la deuxième génération, la longueur des nanotubes a été augmentée à environ 7 mm par un contrôle approprié du pH d'électrolyte qui devrait être élevé, mais reste acide. Dans la troisième génération, les nanotubes de TiO₂ ayant des longueurs pouvant atteindre environ 1000 mm ont été réalisés employant un électrolyte non-aqueux, polaire organique comme le formamide, le diméthylsulfoxyde, l'éthylène glycol ou le diéthylène glycol. Cette découverte a eu un impact extraordinaire sur la communauté scientifique internationale.

I.2.2. Les propriétés des nanotubes d'oxyde du titane

I.2.2.1. Caractérisation structurale et élémentaire

Il est connu que les réseaux des nanotubes de dioxyde de titane fabriqués par anodisation d'une feuille de titane ont une structure amorphe [10, 23,72]. Plusieurs études montrent que les tubes peuvent être convertis à Anatase ou un a mélange d'Anatase et Rutile à haute température [76]. La figure (1.6) montre un spectre de DRX obtenu pour des échantillons recuit aux différentes températures.

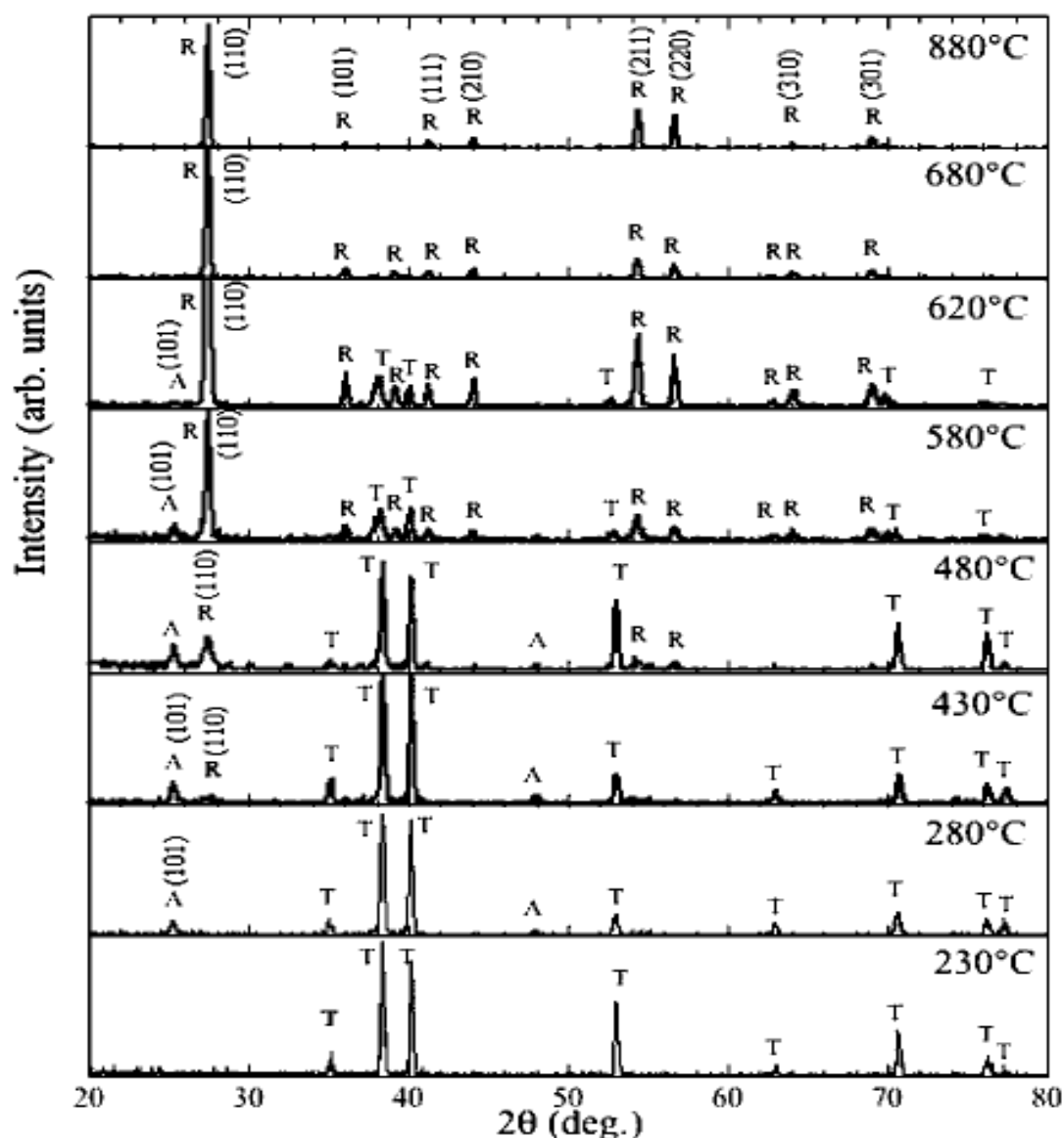


Figure I.6 : XRD des échantillons nanotubes recuits à des températures entre 230 à 880°C dans une atmosphère d'oxygène pendant 3 h. A, R et T représentent Anatase, Rutile et le Titanium, respectivement [19]

A partir des mesures XRD on peut remarquer que les échantillons commencent à se cristalliser en phase Anatase à des températures entre 230 et 280 °C [28, 30]. A partir de la température de 430°C, la phase Rutile commence à apparaître. Lorsque la température de recuit est augmentée jusqu'à 680°C, un pic d'intensité plus élevée est obtenu indiquant que la phase Rutile est hautement cristallin suivant le plan (110), tandis que l'Anatase (101) présente quelque centaines de nanomètres de longueur. La Transformation complète de Rutile se produit dans la plage de température de 620-680°C [27,29].

Il peut également être vu sur le diagramme de diffraction que la réflexion du support de titane devient réduite à des températures entre 430 et 580°C et ils disparaissent entièrement à environ 680°C.

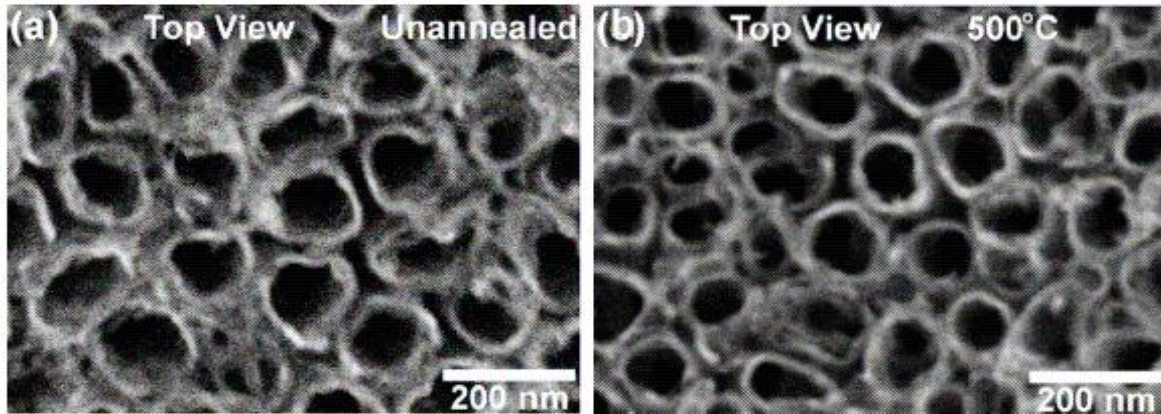


Figure I.7: Images MEB des nanotubes de TiO₂ représentent les vues de dessus : (a) avant recuit, (b) après recuit à 500 °C [26].

La figure 1.7 montre les images des nanotubes de TiO₂ obtenus par oxydation anodique d'une feuille de titane. Nous observons un réseau de nanotubes ordonnés sur la feuille de titane avec une couche barrière d'oxyde séparant les nanotubes et la feuille de titane. La figure (a) montre la vue de dessus des nanotubes non recuits avec un diamètre environ 100 nm, La hauteur des tubes est d'environ 430 nm. La figure (b) montre la vue de dessus après le recuit des nanotubes à 500°C. Nous constatons que la forme des nanotubes n'est pas été affectées par le recuit à 500°C.

Sur la figure (I.8) nous donnons la taille des cristallites en fonction de la température de recuit. Nous remarquons que la taille des cristallites d'Anatase varie de 17 nm à 40 nm entre 300 °C et 500 °C. Celle du Rutile est de 17 nm à 500 °C. La taille des cristallites d'Anatase diminue après 500 °C alors que celle du Rutile augmente. Nous avons observé qu'à 500 °C la morphologie des nanotubes ne changent pas alors que la structure cristalline a clairement changé [26, 77, 78].

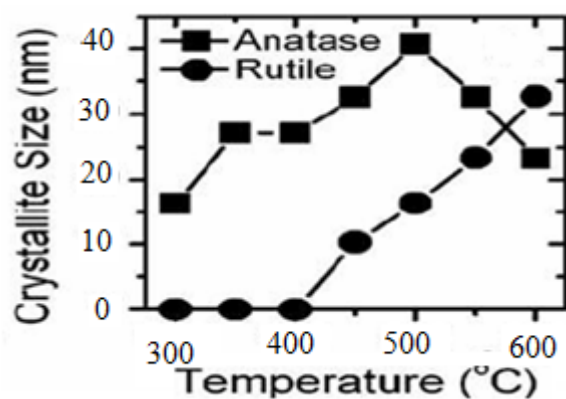


Figure I.8 : Variation de la taille des cristallites d'Anatase et celle du Rutile en fonction de la température [26].

I.2.2.2. Propriétés optiques

Le comportement optique des nanotubes de dioxyde de titane est similaire à celle rapporté pour l'oxyde de titane en couche mince [19,30]. La différence englobant les maximums et les minimums de l'amplitude de l'enveloppe dans le spectre de transmission. La figure (I.9) représente le spectre de transmittance des nanotubes de TiO₂ recuit à 450°C en fonction de la longueur d'onde.

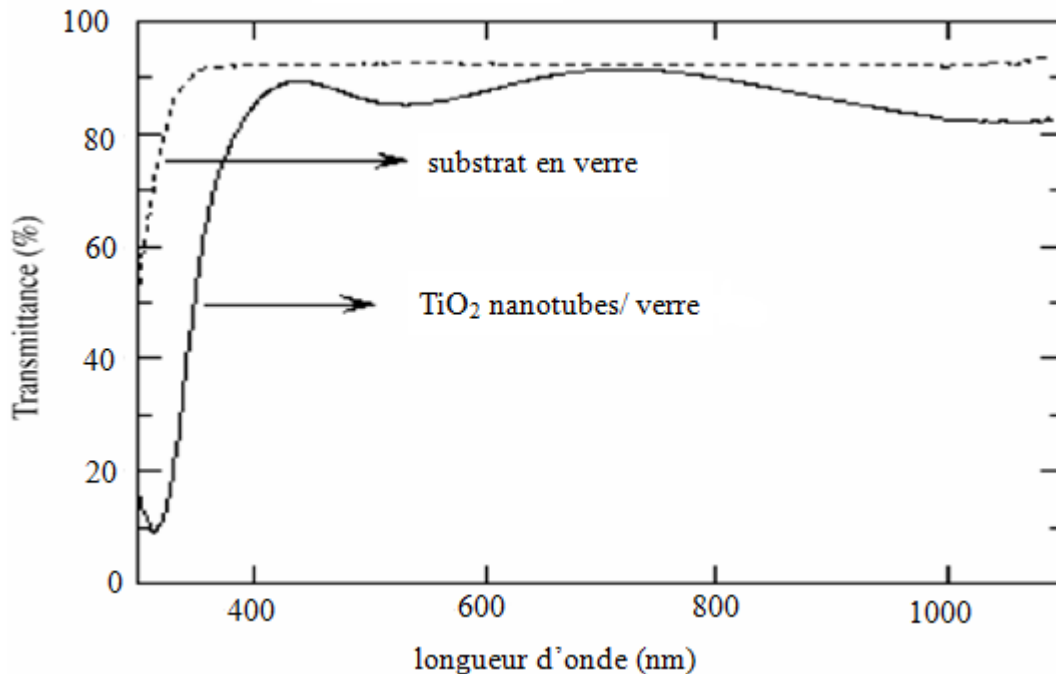


Figure I.9 : Spectres de transmittance des nanotubes d'oxyde de titane recuit à 450°C et de substrat du verre en fonction de la longueur d'onde [30].

L'absorption (ou densité optique) des nanotubes de TiO₂ ont été estimées à partir du spectre de transmittance 'T' en suppose que toute la lumière incidente est soit transmise ou absorbée, la réflexion ou la diffusion étant négligeable en utilisant la relation [18]:

$$A = -\log (T) \quad I.1$$

Le coefficient d'absorption de l'échantillon a été calculé en utilisant la relation

$$\alpha = 2,303 (A / d) \quad I.2$$

Où «d» est l'épaisseur de l'échantillon, qui peut être déterminé en utilisant la relation:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2 [\lambda_2 n(\lambda_1) - \lambda_1 n(\lambda_2)]} \quad I.3$$

Où λ_1 et λ_2 sont les longueurs d'onde correspondant aux deux maxima ou minima adjacents et $n(\lambda_1)$ et $n(\lambda_2)$ sont les indices de réfraction de λ_1 et λ_2 respectivement.

L'indice de réfraction des nanotubes de dioxyde de titane a été calculé en utilisant le spectre de transmission dans la gamme 380-1100 nm employant la méthode de l'enveloppe:

$$n(\lambda) = \sqrt{S + \sqrt{S^2 - n_0^2(\lambda) n_s^2(\lambda)}} \quad I.4$$

$$S = \frac{1}{2} [n_0^2(\lambda) + n_s^2(\lambda)] + 2 n_0 n_s \frac{T_{\max}(\lambda) - T_{\min}(\lambda)}{T_{\max}(\lambda) * T_{\min}(\lambda)} \quad I.5$$

Où n_0 et n_s sont les indices de réfraction de l'air et le nanotube de TiO₂ respectivement, $T_{\max}$ est le maximum de l'enveloppe et $T_{\min}$ est le minimum de l'enveloppe.

La figure (I.10) représente la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde.

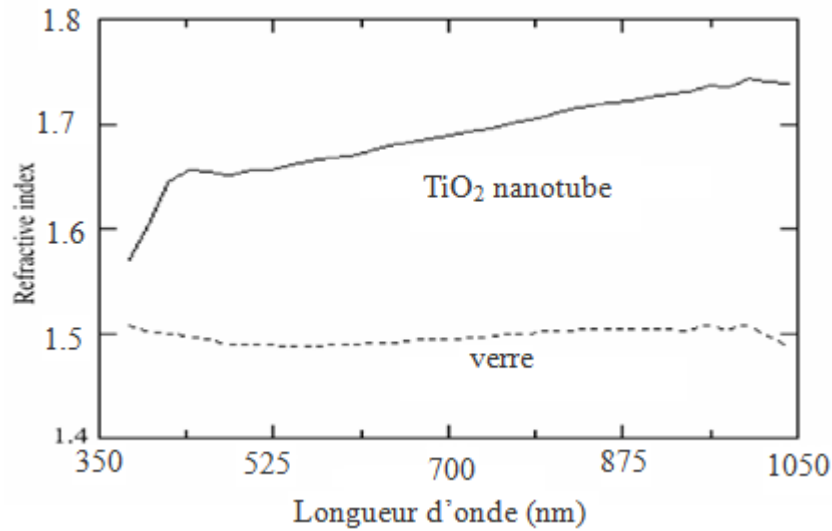


Figure I.10 : Variation de l'indice de réfraction des nanotubes de TiO₂ recuit à 450°C en comparaison avec le substrat de verre dans la gamme 380-1050 nm [30].

L'indice de réfraction moyen du tableau de nanotubes (450°C recuit) a été trouvé à 1,66 dans le domaine visible (380-800 nm) [18, 29].

À partir du spectre de transmission, l'indice de réfraction du verre est calculé en fonction de longueurs d'onde en utilisant la relation :

$$n_s(\lambda) = \frac{1}{T_s(\lambda)} + \sqrt{\frac{1}{T_s^2(\lambda)} - 1} \quad \text{I.6}$$

Où T_s est la transmittance de verre.

La porosité de l'architecture des nanotubes de TiO₂ a été déterminée à partir de la relation :

$$\text{Porosité (\%)} = \left[1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1} \right] * 100 \quad \text{I.7}$$

Où $n = 1,66$ et $n_d = 2,5$, sont les indices de réfraction de la structure de nanotube recuit à 450°C et des films d'Anatase non poreuses respectivement. Le faible indice de réfraction est dû à la porosité élevée de l'architecture des nanotubes. Le diamètre des nanotubes est très inférieur à la longueur d'onde de la lumière dans le domaine du visible, ce qui réduit la réflexion de la

lumière à partir de la surface de l'architecture [27, 30]. La figure (I.11), illustre l'absorbance des nanotubes de TiO₂ en fonction de la longueur d'onde.

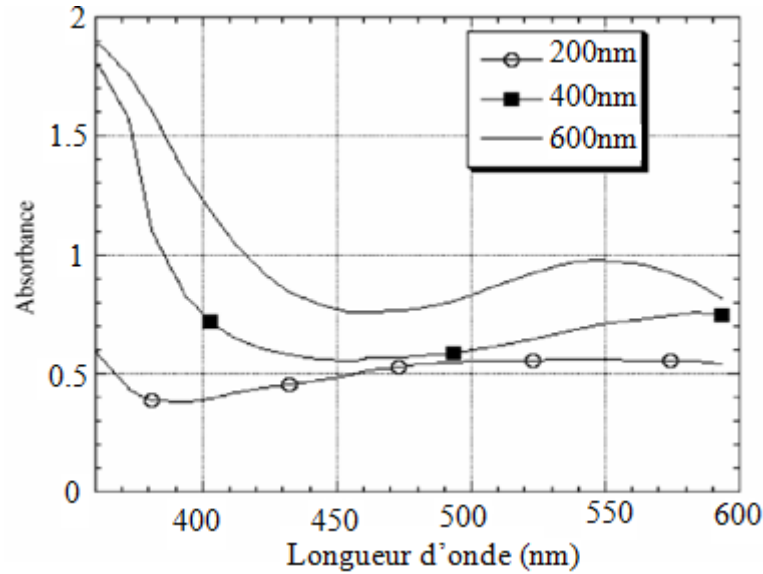


Figure I.11 : Absorbance des nanotubes de dioxyde de titane en fonction de la longueur d'onde [27].

Le coefficient d'absorption α et la largeur de bande interdite E_g sont liés par la relation :

$$(\alpha h\nu)^s = h\nu - E_g \quad \text{I.8}$$

Où n est la fréquence, h est la constante de Planck, et $s = 0, 5$ avec $E_g = 3, 2$ eV pour la phase Anatase et 3,05 eV pour la phase Rutile.

I.2.2.3. Propriétés électriques

D'après Les travaux de Craig A. Grimes, Gopal K. Mor [18], Les propriétés électroniques des nanotubes de TiO₂ ont été déduite par la mesure de photocourant. Le photocourant généré dépend de l'état de cristal. Le spectre photocourant (figure (I.12)) été enregistrés lors d'une impulsion de lumière à une longueur d'onde de 350 nm a été appliqué pendant 10s. Pour les nanotubes recuit à 450°C, une première augmentation rapide du courant sont enregistrées, suivies par une progressive diminution de photocourant avec le temps. Ce comportement a été expliqué par un début de recombinaison des porteurs [22].

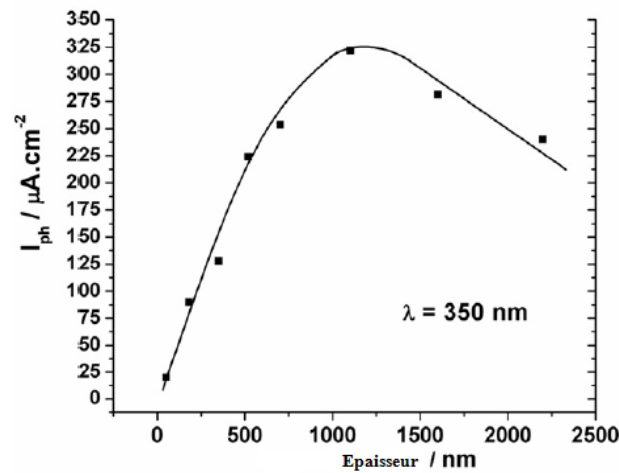


Figure I.12 : Variation du courant photoélectrique en fonction de l'épaisseur des nanotubes de TiO₂ mesurée à la longueur d'onde de 350 nm [22].

Pour les couche nanotubes de TiO₂ recuit, le courant photoélectrique augmente de façon continue au cours du temps pendant l'illumination, On introduit dans la largeur de la bande interdite de TiO₂ anatase ($E_g = 3,2$ eV), qui agissent comme des sites de piégeage de la lumière en raison de la gravure électrochimique induite par l'oxyde formé. Pendant l'illumination au cours du temps, les pièges sont remplis avec une charge photogénéré qui peuvent augmenter la durée de vie des porteurs de charge. Par conséquent, le photocourant augmente progressivement à mesure que les sites soient remplis [19].

I.2.3. Elaboration des structures nanotubulaires

Parmi les différentes méthodes de fabrication des nanotubes, l'anodisation électrochimique qu'est offre une bonne adhérence une bonne conductivité électrique puisque la couche d'oxyde croît directement à partir du substrat métallique de titane [65,73].

I.2.3.1. L'anodisation électrochimique

L'anodisation, appelée également oxydation anodique, C'est une opération qui, par un processus électrolytique, substitue à la couche d'oxyde (Titanium) qui recouvre naturellement le titane, une couche d'oxyde d'épaisseur plusieurs centaines de fois supérieure. En effet, l'épaisseur de la couche d'oxyde naturelle est de l'ordre d'une centaine de nanomètres, alors que la couche obtenue par anodisation est couramment de l'ordre de la dizaine de micromètres. Celle-ci peut même atteindre, dans des conditions particulières, plusieurs centaines de micromètres [17,72].

L'anodisation est un procédé électrolytique de traitement de surface ; elle octroie aux matériaux une meilleure résistance à l'usure, à la corrosion et à la chaleur [16,73].

La pièce subissant l'anodisation est connectée à la borne positive d'une alimentation de courant continu et placée dans un électrolyte où il sert comme anode. La cathode est généralement une plaque ou une barre de platine, bien que des matériaux tels que le carbone est parfois utilisé. La figure (I.13) illustre la cellule électrochimique utilisée lors de l'anodisation.

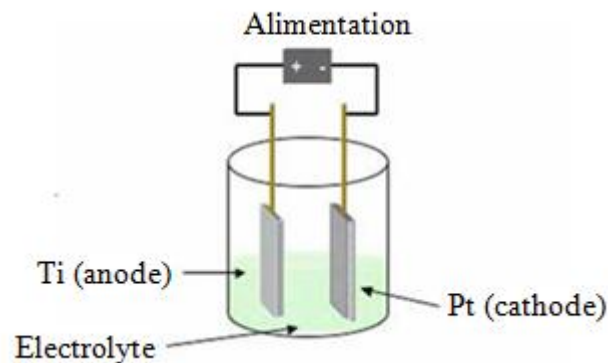


Figure I.13: Description d'une cellule électrochimique dans laquelle l'échantillon Ti est anodisé [17].

I.2.3.2. Mécanisme de croissance des structures nanotubulaires

Les nanotubes de TiO₂ se forment par simple anodisation de titane dans une solution électrolytique contenant en générale du fluor ou des ions chlorures [18,73, 74]. On distingue principalement cinq étapes :

- La première étape consiste à la formation d'une couche mince d'oxyde sur la surface de titane (fig I.14.a) [19];
- Dissolution localisée de cette couche pour former des petits trous (pores individuels) (fig I.14.b) ;
- La croissance des pores et le début de formation d'une couche poreuse (I.14. c) ;
- La croissance continue de la couche poreuse ; l'élargissement, ainsi que l'approfondissement du pore. Le résultat est un pore et présence de reste de la couche poreuse (vide entre les pores) (Fig I.14. d) ;
- Les nanotubes complètement développées [20].

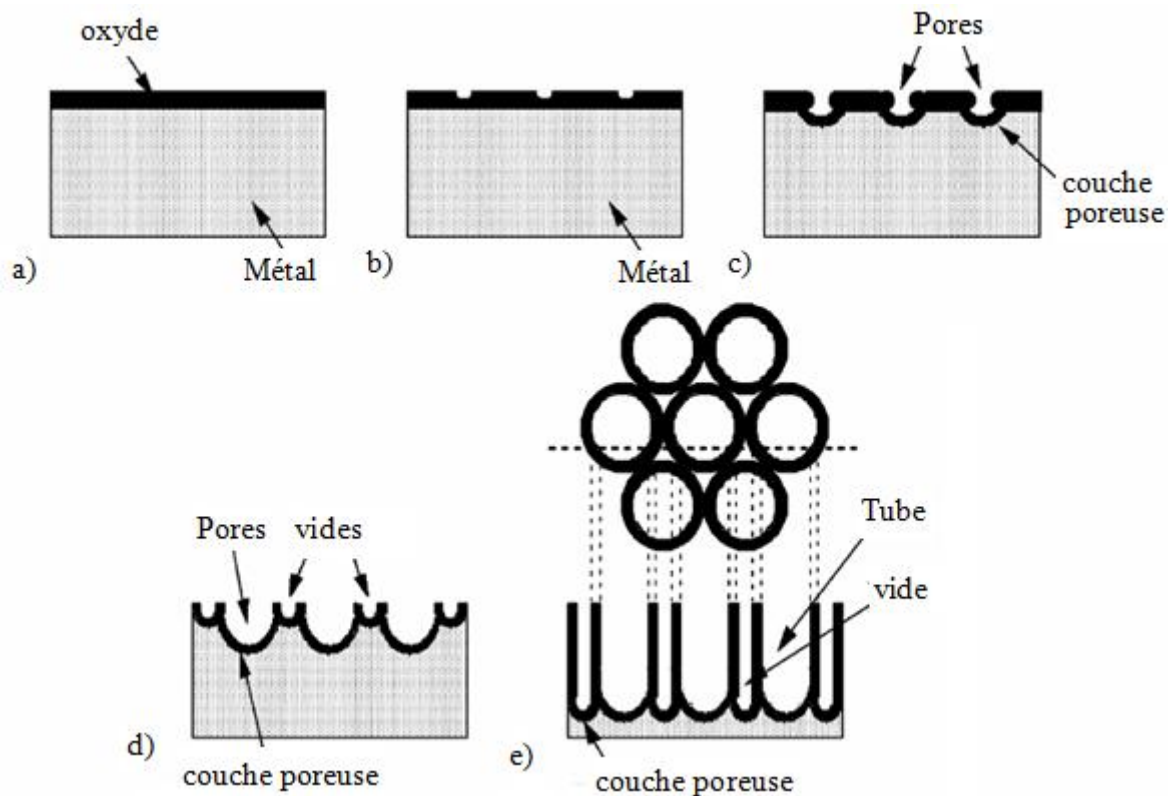


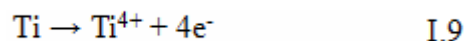
Figure I.14 : Représentation des différentes étapes de formation des nanotubes de TiO₂ [22].

Le processus d'anodisation comprend essentiellement deux phénomènes principaux: l'un est l'oxydation et l'autre la dissolution [20, 22,23].

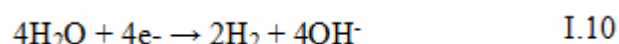
Gravure électrochimique

Au début de l'anodisation ,une couche d'oxyde est initialement formée en raison du l'interaction des cations métalliques Ti⁴⁺ avec les ions d'oxygène O₂⁻ ou OH⁻ dans l'électrolyte, peut être considérée comme répartie uniformément sur toute la surface. Après la formation d'une couche d'oxyde initiale, ces anions migrent à travers la couche d'oxyde atteignant l'interface métal / oxyde où ils réagissent avec le métal [18,24, 72].

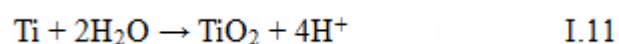
- Réactions anodiques:



- La réaction cathodique étant la réduction de H₂O au niveau de la contre électrode:

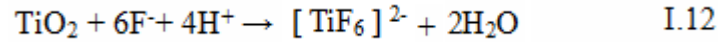


- La réaction globale connue sous le nom de réaction d'hydrolyse assistée par champ électrique s'écrit alors comme suit :

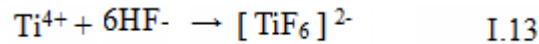


Dissolution chimique

Dissolution chimique de l'oxyde de titane sous forme de complexes de fluorure soluble. Le fluorure d'hydrogène (HF) est prédominant dans une solution de fluorure acide. En la présence d'une solution de fluorure acide, la couche d'oxyde se dissout localement et nanotubes sont créés à partir de petits trous qui sont formés dans la couche d'oxyde (I.12). Ces fosses sont créés à partir des réactions suivantes entre TiO₂ et HF:



Les cations Ti⁴⁺ seront éjectés à l'interface métal / oxyde sous application d'un champ électrique qui se déplace vers l'interface oxyde / électrolyte.



Le taux de croissance d'oxyde à l'interface métal / oxyde (la gravure électrochimique) et la vitesse de dissolution d'oxyde à l'interface pore/électrolyte (dissolution chimique) devenir égal, par la suite, l'épaisseur de la couche nanotubulaire reste inchangée.

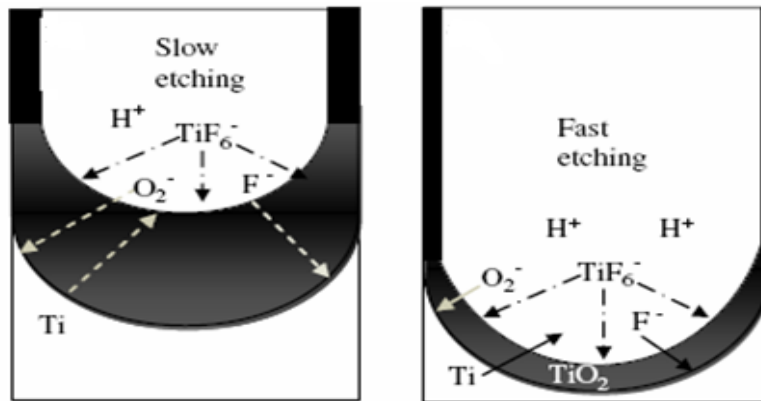


Figure I.15 : Représentation schématique de deux états de base dans la croissance de nanotubes de TiO₂ [24].

I.2.4. Les facteurs influençant la croissance des couches nanotubulaires de TiO₂

La croissance des couches nanotubulaires dépend de plusieurs facteurs. Nous citerons principalement le potentiel d'anodisation, le pH, la température et la concentration des constituants du bain électrolytique.

I.2.4.1. Type d'électrolyte

L'électrolyte le plus utilisé depuis la découverte des nanotubes de dioxyde de titane est la solution d'acide fluorhydrique. En raison de l'existence de différentes concentrations d'ions, Le type d'électrolyte à l'influence sur la structure des nanotubes.

Dans le tableau (I.3) présente une liste de quelques électrolytes utilisés pour l'élaboration des nanotubes.

	Electrolyte utilisé	Voltage	temps (minutes)	diamètre du tube (nm)	longueur de nanotubes (µm)
1.	HF 0.5 %	20 V	120	100	0.2-0.5
2.	HF 1%	20 V	120	90-110	0.5-5
3.	0.5% HF + 5 g/l Na ₂ HPO ₄	20 V	120	100	2.4
4.	1 M (NH ₄) ₂ SO ₄ + 0.5% NH ₄ F	20 V	120	110	1.8
5	H ₂ O–glycerol (50:50 vol. %), 0.27 % ³ NH ₄ F	20 V	120	60-120	0.15–3
6	0.5 wt% NH ₄ F in CH ₃ COOH	20 V	120	20	0.1–0.5

Tableau I.3 : Quelques électrolytes utilisés pour l'élaboration des nanotubes [27].

I.2.4.2. Influence du potentiel

La tension d'anodisation est le maître qui contrôle le diamètre du tube [27, 74]. Il a été montré que ce diamètre est proportionnel à la tension d'anodisation et en général la relation est décrite par l'équation suivante :

$$d = K * V$$

La constante $k = 2 \times f_a$, où f_a désigne le facteur de croissance de la couche d'oxyde qui est égal à 2.5 nm/V pour le TiO₂.

Une vaste gamme de diamètres des nanotubes peut être obtenues par anodisation dans un électrolyte contenue 1 M de H₃PO₄ + 0,3% de HF, il a été démontré que le diamètre du tube peut être cultivées dans la gamme de 15 à 120 nm dans le gamme de potentiel entre 1 et 25 V [27, 18]. En utilisant des électrolyte partiellement aqueux, un mélange de glycérol-eau / 0,27 M NH₄F, le diamètre du tube a été étendue à partir de 20 jusqu'à 300 nm dans la gamme de potentiel entre 2 et 40 V [22].

La figure (IV.9) illustre la variation du diamètre des nanotubes en fonction du potentiel.

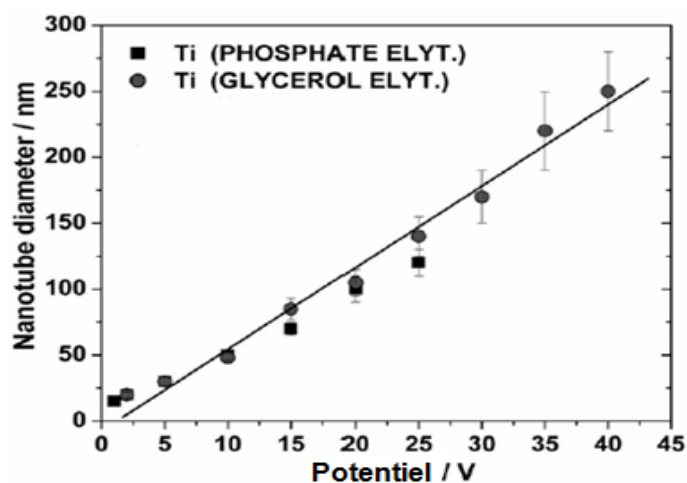


Figure I.16: Variation du diamètre de tube en fonction du potentiel d'anodisation dans différents électrolytes [22].

I.2.4.3. Influence de la concentration en fluorures

Les fluorures sont des espèces capables de dissoudre le TiO₂, il est évident qu'ils aient un rôle essentiel dans la formation du tube. Une concentration adéquate d'ions fluorures est nécessaire à la formation des couches nanotubulaires. La concentration en ions fluorures nécessaire à la croissance des tubes dans des électrolytes aqueux, doit être comprise entre 0,1 à 0,3 M. En dehors de cette gamme, la conception de nanotubes n'est plus possible. Pour des électrolytes purement organiques, la gamme de concentration peut être prolongée vers des concentrations plus élevées (jusqu'à 0,5 M), mais il est difficile de préparer ces électrolytes, à cause de la faible solubilité des fluorures [31, 74].

I.2.4.4. Influençant de la température

La température d'anodisation a un effet non négligeable dans la formation de nanotubes de TiO₂. Pour des électrolytes organiques (glycérol par exemple), la température a une influence importante sur la morphologie résultante. Alors que pour d'autres électrolytes, tels que les électrolytes aqueux (par exemple (NH₄)₂SO₄/NH₄F), les températures ambiantes sont les plus appropriées pour obtenir des couches nanotubulaires.

Température d'anodisation	Epaisseurs des nanotubes (nm)	longueurs des nanotubes (nm)
5°C	34	224
25°C	24	176
35°C	13,5	156
50°C	09	120

Tableau I.4 : Variation de l'épaisseur et la longueur des nanotubes en fonction de la température pour des électrolytes aqueux [18].

I.2.5. Les différentes générations des nanotubes de dioxyde de titane

L'élaboration et l'obtention des réseaux hautement organisés des nanotubes de TiO₂ sont conditionnées par le meilleur choix des paramètres de synthèse (potentiel d'anodisation, concentration en ions fluorures). Selon ces différents paramètres d'élaborations, on a pu distinguer jusqu'à présent quatre générations de nanotubes d'oxyde de titane.

I.2.5.1. Première génération

La structure nanotubulaire de TiO₂, a été observée pour la première fois par Zwillig et ses collaborateurs en 1999 de l'école de Mine de Paris [10], par anodisation d'une feuille de titane dans une cellule électrochimique à deux électrodes avec une cathode de platine dans une solution d'acide fluorhydrique (HF).

À des faibles tensions d'anodisation ; la morphologie du film obtenu est similaire à celle d'alumine poreuse avec une taille de pores de 15 à 30 nm [18]. On augmente la tension d'anodisation la structure présente d'ondulations le long des parois du tube avec une longueur allant de 200 à 500 nm. Cette limite en taille a été expliquée par le fait que les ions fluorures

(entre 0,1 à 0,3 M) dissolvent la majeure partie de l'oxyde qui se forme sur le métal empêchant ainsi la formation de plus longs nanotubes.

La figure (I.17) présente la morphologie d'anodisation d'une feuille de titane à tension constante dans un électrolyte à base de HF avec une augmentation progressive de la concentration (à partir de 0,5% à 10%),

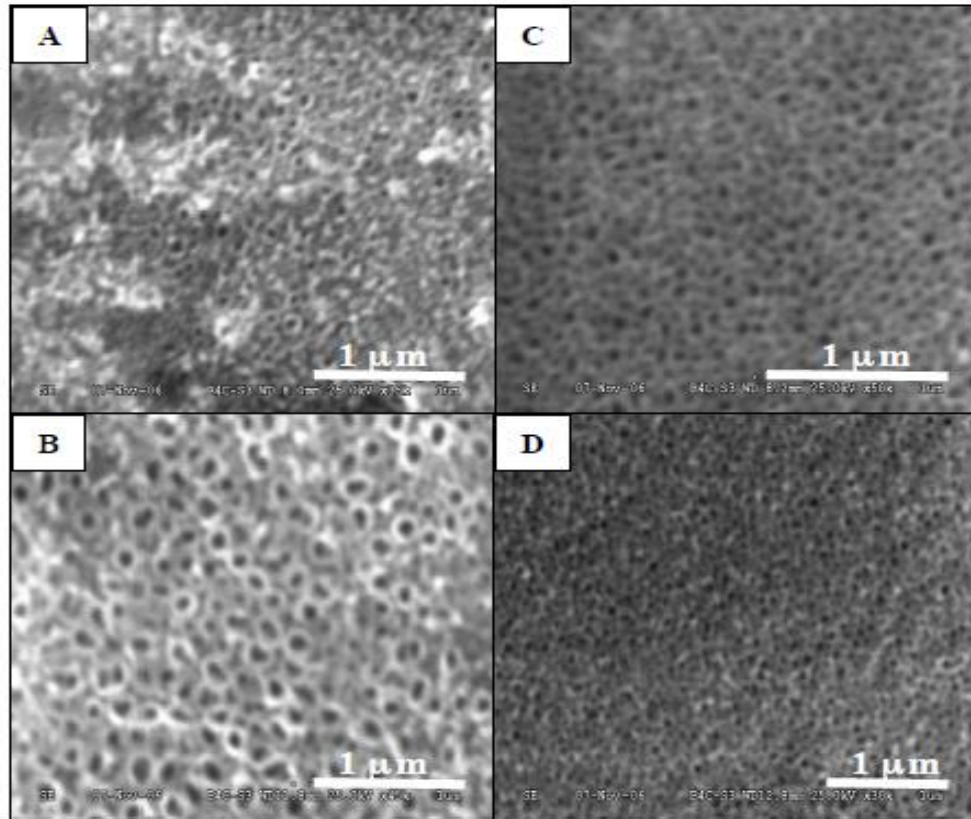


Figure I.17 : Anodisation de titane pendant 5 minutes dans (a) 0,5%, (B) 1%, (C) 5%, et (D) 10% HF des solutions [18].

La morphologie des nanostructures subi une transformation détectable avec la variation de la concentration de HF. À de faibles concentrations de HF (figures A et B), les nanopores présentait des structures tubulaires distinctes. Les nanostructures formées à des concentrations plus élevées (figure (I.17.C et D) présentent des tubes connectés et le diamètre des nanopores progressivement diminué, approximativement de 100 nm à 50 nm [25].

I.2.5.2. Deuxième génération

En utilisant des électrolytiques appropriés contenant des sels de fluorure tels que : NaF et NH₄F au lieu de HF et tenant compte du gradient de pH à l'intérieur du tube ; il a été montré que la vitesse de dissolution de TiO₂ pouvait réduite, entraînant ainsi la croissance des couches nanotubulaires excédent 2 µm d'épaisseur [15].

Macak et ces collaborateurs [18] ont également rapporté que le taux de dissolution de TiO₂ et du titane dans des électrolytes contenant les ions fluorures est plus élevé dans une solution à pH faible (figure I.18). L'épaississement des couches nanotubulaires a été expliqué par la forte dissolution du titane au fond des pores (acidification localisée due à la dissolution du titane et du l'oxyde de titane).

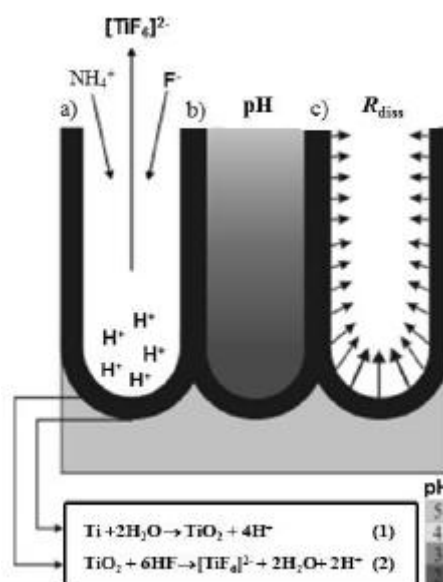


Figure I.18: Distribution du PH le long d'un tube.

I.2.5.3. Troisième génération

Cette génération concerne les tubes lisses, réguliers, ne présentent pas d'ondulations [18]. Ces nanotubes ont été élaboré dans des électrolytes non aqueux mais organiques tels que : le Formamide (FA) ; Dimethyl formamide ; Dimethyl Sulfoxide ; Ethylene Glycol ; Glycerol et même un mélange de Methanol, eau et le HF; etc [22, 18].

Les nanotubes obtenus sont caractérisés par un plus faible diamètre des pores et une longueur de tubes pouvant atteindre 70 µm. Une structure directionnelle parfaite peut être

également obtenue pour ce type d'électrolyte [10]. La figure (I.19) représente les images MEB des échantillons de titane anodisés dans HF-DMSO.

Très récemment des nanotubes de 1000 μm de longueur ont été développés par le groupe de Schmuki en utilisant des électrolytes à base d'éthylène glycol [22, 23].

La longueur maximale des nanotubes a été obtenue avec une courte période d'anodisation, ce qui implique un taux de croissance plus rapide. Nous attribuons ce comportement:

- (a) une mince couche d'oxyde qui favorise la migration des ions à travers l'interface oxyde-métal
- (B) une diminution de la vitesse de gravure chimique [23, 18].

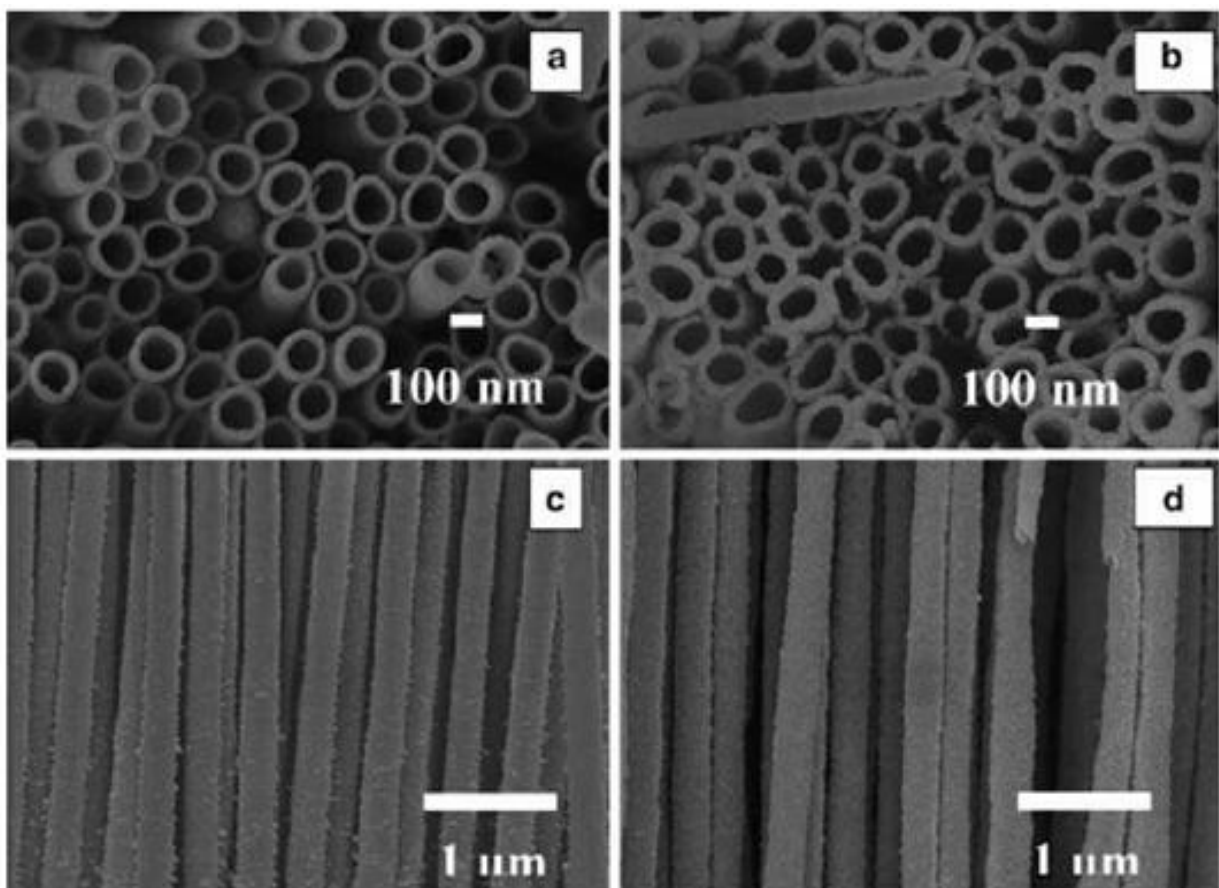


Figure I.19: Micrographie MEB montrant les morphologies des nanotubes synthétisés dans 2,0% de HF-DMSO pour 70 h à: (a, c) 40 V et (b, d) 60 V. faces supérieures (a, b), coupes transversales (c, d) [18].

1.2.5.4. Quatrième génération

Ces nanotubes sont connus par le nom RBA (Rapid Break-down Anodization) [27] et ont été synthétisés dans des milieux exempts de fluor (HCl, NaCl, H₂O₂, etc.) à des voltages suffisamment élevés et à des temps de maintien très courts (quelques secondes). Des attaques localisées se créent sur l'oxyde et deviennent par la suite des sites de nucléation pour la croissance de nanotubes. Les nanotubes sont caractérisés par une distribution non homogène sur la surface et une croissance en agglomérations irrégulières [18]. La figure (I.20) représente une image MEB du Ti anodisé dans un mélange de HCl et H₂O₂.

En 2005, Nakayama a annoncé la formation des paquets de nanotubes, c'est-à-dire des blocs de tubes plutôt que des tableaux, par anodisation d'une feuille de titane dans une solution d'acide perchlorique.

En 2007, Richter et ses collaborateurs ont synthétisés des nanotubes dans des électrolytes contenant des sels de chlore (0,4 M et un pH autour de 1,5) en combinaison avec des acides oxalique, formique, trichloroacétique, gluconique, hydrochlorique et sulfurique. Les diamètres de tubes étaient entre 15 et 35 nm et l'épaisseur d'environ 5 nm [25].

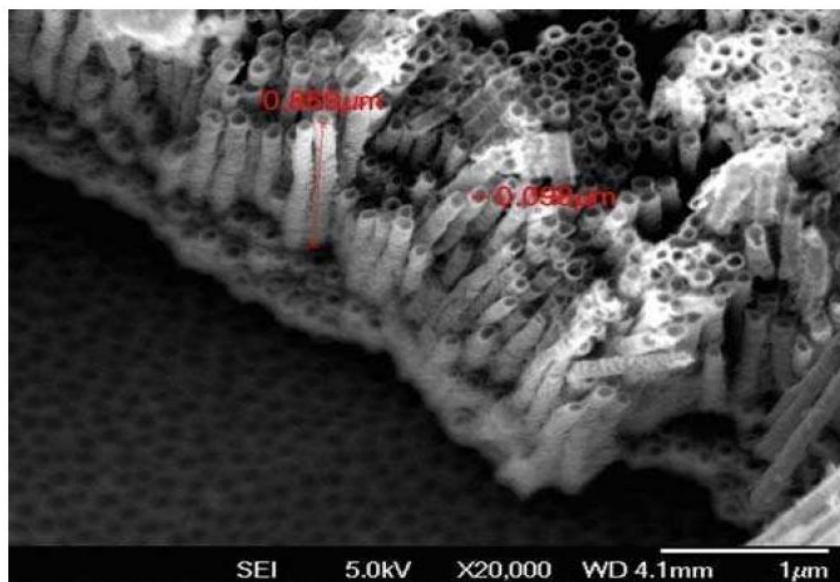


Figure I.20 : Elaboration de nanotubes de TiO₂ auto-organisés par anodisation à 20V d'un film de Ti dans un électrolyte contenant 0,5M HCl + 0,4 M H₂O₂ [18].

I.3. Domaines d'applications des nanotubes de TiO₂

L'oxyde de titane est susceptible d'être intégrés dans des dispositifs pour des applications dans différents domaines : photovoltaïque, photocatalyse, capteur de gaz, biomédical, etc.

I.3.1. Photovoltaïque

Une application a pris son essor au début des années 90. Elle concerne le photovoltaïque. Ce nouveau champ d'applications a été grandement ouvert par l'invention de Grätzel [34]. Les rendements de départ étaient de 7,1% pour atteindre des rendements certifiés de 11% [36].

Contrairement au photovoltaïque conventionnel, l'absorption de la lumière et le transport des charges sont deux tâches dissociées dans les cellules Grätzel. La lumière est absorbée par un pigment photosensible appelé "dye", déposé à la surface des nanoparticules d'oxyde de titane. Ces nanoparticules baignent dans un électrolyte, généralement une solution d'ions iodure et triiodure (I^- / I_3^-), assurant la conduction jusqu'aux électrodes [68, 69]. La figure (I.21, 22) illustre le principe de fonctionnement de la cellule.

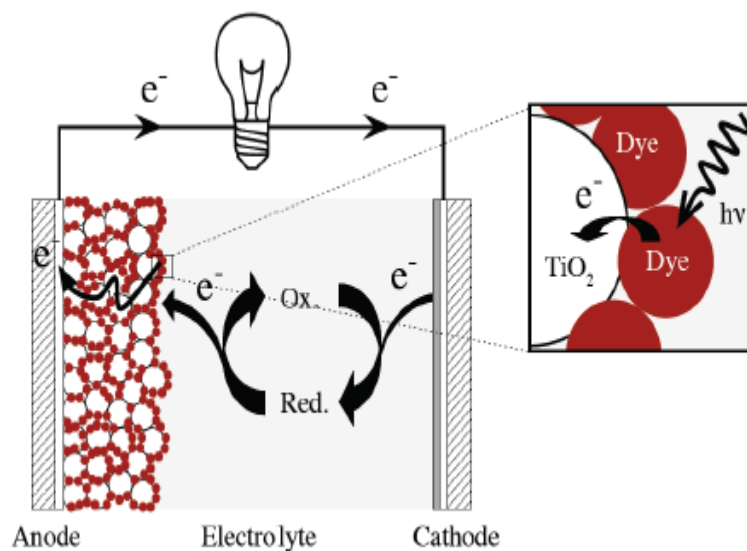
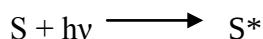
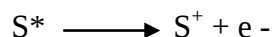


Figure I.21 : Principe de fonctionnement d'une cellule Grätzel [70].

Sous illumination ; Le colorant (dye) absorbé sur la surface des particules de TiO₂, absorbent les photons d'énergie $h\nu$ qui le font passer d'un état électronique S à un état excité S^* [68].

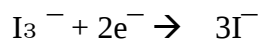


Cet électron sera ensuite injecté dans la bande de conduction du semi-conducteur. Cette injection n'est possible que si l'énergie de l'électron produit par le colorant est supérieure et égale à celle de la bande de conduction du semi-conducteur.



L'électron injecté traverse alors la couche de semi-conducteur jusqu'à l'anode et passe dans le circuit extérieur jusqu'à la cathode.

A la cathode, cet électron qui a perdu de l'énergie durant son parcours se recombine au réducteur de l'électrolyte, l'ion triiodure, pour former l'ion iodure I⁻ [69,70].



Finalement, l'ion iodure (I⁻) réagira avec le colorant oxydé et lui fournira un électron, ce qui fait revenir le système à son état initial. Tout ceci forme une boucle, ce qui permet d'avoir un circuit électrique.

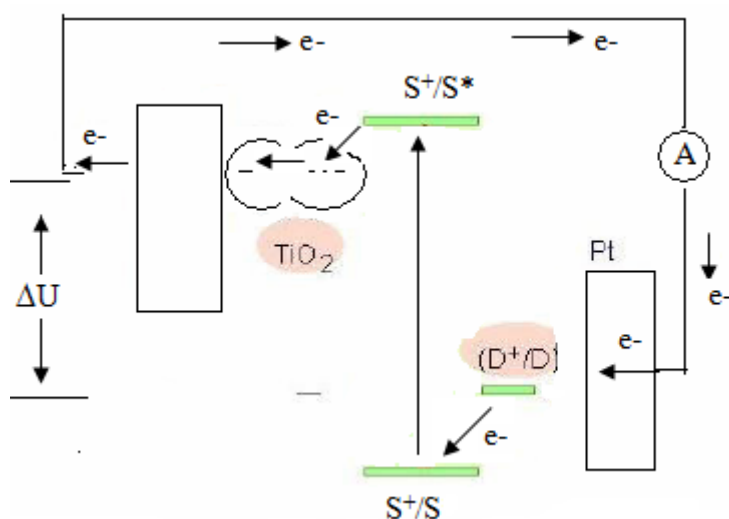


Figure I.22 : Transferts électroniques dans une cellule Grätzel [69].

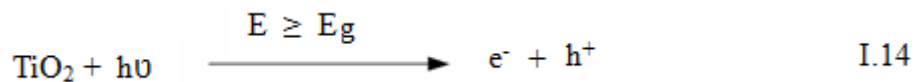
Le temps de recombinaison de l'électron, injecté précédemment dans la BC du TiO₂, est plus faible que le temps de réaction entre S⁺ et le réducteur de la solution (de l'ordre de la

nanoseconde). Ce différentiel de vitesse empêche toute recombinaison une fois l'électron injecté dans le semi-conducteur et assure une bonne séparation des charges.

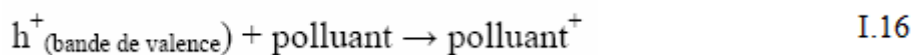
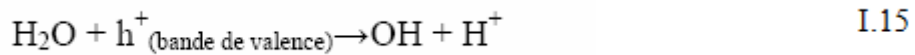
I.3.2. Photocatalyse

La Photocatalyse a fait l'objet de nombreuses investigations et des applications. Apparue en 1970 suite à des travaux de Fujishima et Honda [5, 34, 35] qui ont utilisé une photoanode de TiO₂ de structure anatase ($E_g = 3,2\text{eV}$) irradiée par la lumière solaire pour décomposer l'eau. Par la suite, Grimes et col ont appliqué un rayonnement UV sur des rangées fortement ordonnées des nanotubes de dioxyde de titane et ont constaté que l'épaisseur des parois des nanotubes est un paramètre principal qui influence l'activité photocatalytique.

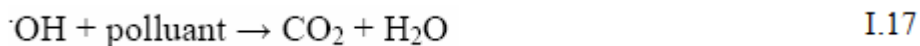
La Photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur (TiO₂) (figure I.23) ; L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite du SC (TiO₂) a pour effet le passage d'un électron de la BV à la BC et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la BC et un trou sur la BV. Cette étape initiale est représentée par cette réaction [36] :



Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de TiO₂, suivant les réactions :



Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction (I.15) participent également à la dégradation des polluants [35] :



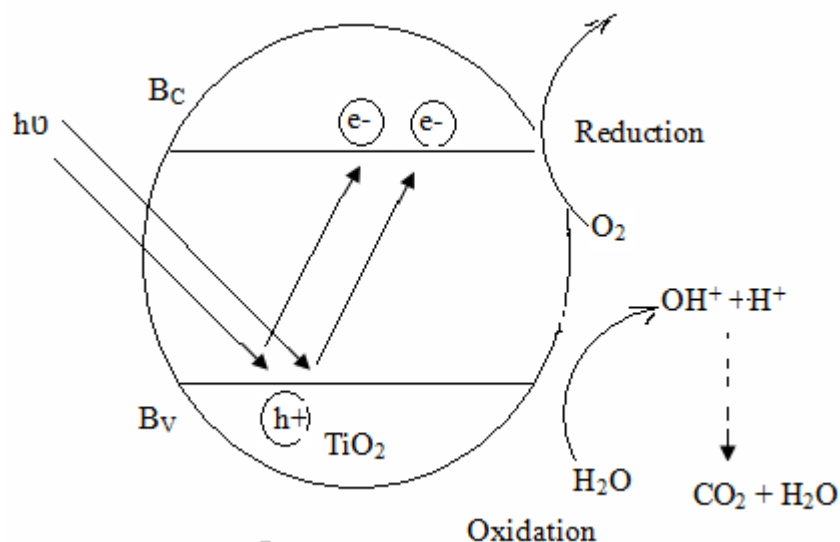


Figure I.23 : Mécanisme du processus photocatalytique [35, 18].

L'Anatase et le Rutile, sont connus pour leurs activités photocatalytiques [5]. Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux variétés. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'Anatase (3,23 eV) et du Rutile (3,02 eV) [3,13] et la position de la bande de valence permet la formation de trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées.

I.3. 3. Capteurs de gaz

La pollution de l'air est un des problèmes qui a besoin du développement de détecteur de gaz surtout dans les pays industriels. Au début des années 60, il y a la découverte des oxydes semi-conducteurs qui sont capables de détecter des gaz. Le TiO₂ est un des oxydes semi-conducteurs utilisés pour sa meilleure sensibilité au gaz comme le gaz d'oxygène et particulièrement quand il est dopé avec des impuretés comme le niobium Nb.

Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physique change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. D'une manière générale un capteur est composé de deux éléments principaux [32]: l'élément sensible sur lequel passe la réaction avec l'espace gazeuse, et le transducteur : est un dispositif qui permet la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal qu'on peut mesurer facilement. Le principe de la détection repose sur la variation de la conductivité électrique d'un oxyde métallique quand celui-ci est mis en contact avec un nouvel environnement gazeux [33].

I.3.4. Biomédicales

Une application très importante de la modification de surface de titane est dans des applications biomédicales. Aujourd'hui, Environ 40 % des matériaux biomédicaux sont basés sur le titane ou les alliages de titane.

Conclusion

A travers le présent chapitre, on arrive à comprendre l'histoire des nanotubes de dioxyde de titane (TiO₂), à savoir le mécanisme de croissance et les facteurs influencent sur leurs morphologies. En raison de leurs propriétés structurales, optiques et électriques, les nanotubes de TiO₂ sont intégrés dans diverses applications.

Chapitre II : Interface semi-conducteur/électrolyte

Chapitre II : Interface semi-conducteur/électrolyte**Introduction**

Ce présent chapitre est réservé à l'étude bibliographique du comportement électrochimique de l'interface semi-conducteur/électrolyte.

En premier lieu, nous introduisons des rappels de quelques propriétés essentielles et nécessaires des semi-conducteurs dans leurs applications en relation dans des contacts avec des électrolytes, la solution électrolytique et l'interface semi-conducteur/électrolyte. En deuxième lieu, nous présenterons les méthodes de caractérisation de l'interface semi-conducteur/électrolyte.

II.1. Les semi- conducteurs**II.1.1. Définition d'un semi-conducteur**

Un semi-conducteur est un matériau à l'état solide, qui conduit l'électricité à température ambiante, mais moins aisément qu'un métal conducteur. La conductivité électrique désigne la capacité d'un corps à conduire un courant électrique lorsqu'une tension lui est appliquée. C'est l'une des propriétés physiques qui varie le plus d'un corps à l'autre.

Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants. À des températures élevées, ou en présence d'impuretés ou de lumière, la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement, pouvant même devenir comparable à celle des métaux.

II.1.2. Théorie des bandes d'énergies

Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes [42]. Cette théorie stipule qu'un électron dans un solide ne peut prendre que des valeurs d'énergies comprises dans certains intervalles que l'on nomme « bande », plus spécifiquement bandes permises, lesquelles sont séparées par d'autres bandes appelées bandes d'énergie interdites ou bandes interdites.

Lorsque la température du solide tend vers le zéro absolu, on distingue deux bandes d'énergies permises [43] :

1. La dernière bande complètement remplie, appelée « bande de valence » ;

2. La bande d'énergie permise suivante appelée « bande de conduction ».

La bande de valence (BV) est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction. La bande de conduction (BC) appelé bande de plus hautes énergies ; Les électrons de cette bande sont libres de se déplacer (d'où le nom de conduction) : ils participent donc aux courants.

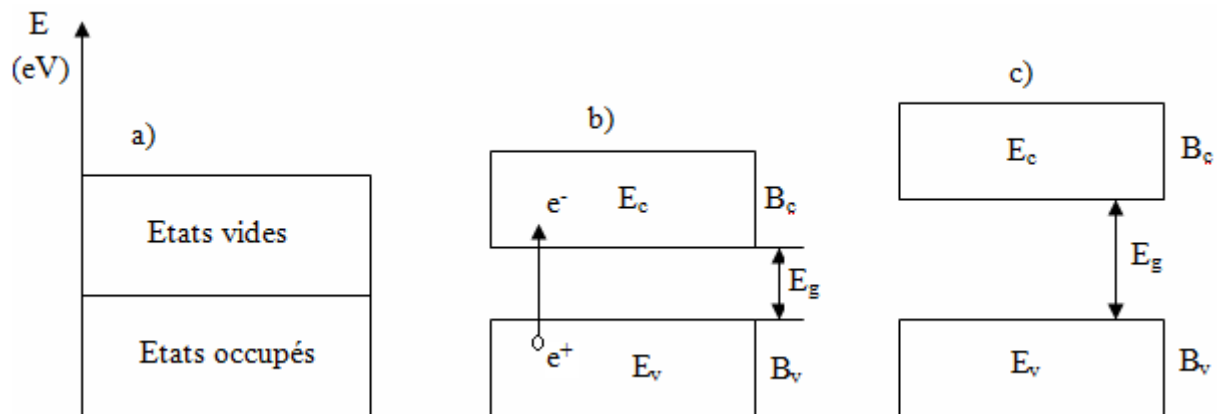


Figure II.1 : Diagramme des bandes d'énergies d'un : a) conducteur, b) semi-conducteur et c) isolant [42].

Dans les semi-conducteurs ou les isolants (à 0°K), la bande de valence est totalement occupée et la bande de conduction est entièrement vide. Les deux bandes d'énergies sont séparées par une 'bande interdite' dont la largeur correspond à la différence entre le niveau haut de la bande de valence et le niveau bas de la bande de conduction [44].

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

II.1. 3. Notion de gap direct et gap indirect

La famille des matériaux semi-conducteurs, à bande interdite de l'ordre de 1eV, peut être divisée en deux groupes : les matériaux à gap direct, comme la plupart des composés

issus des colonnes III et V du tableau périodique des éléments chimiques, et les matériaux à gap indirect, comme le silicium (colonne IV) (voir tableau II.1) [47].

La notion de gap direct et indirect est liée à la représentation de la dispersion énergétique d'un semi-conducteur: Diagramme E (Energie) - k (Vecteur d'onde). Ce diagramme permet de définir spatialement les extrema des bandes de conduction et de valence.

Cristal	Gap	E_g , eV		Cristal	Gap	E_g , eV	
		0 K	300 K			0 K	300 K
Diamant	i	5.4		HgTe	d	-0.30	
Si	i	1.17	1.11	PbS	d	0.286	0.34-0.37
Ge	i	0.744	0.66	PbSe	i	0.165	0.27
α Sn	d	0.00	0.00	PbTe	i	0.190	0.29
InSb	d	0.23	0.17	CdS	d	2.582	2.42
InAs	d	0.43	0.36	CdSe	d	1.840	1.74
InP	d	1.42	1.27	CdTe	d	1.607	1.44
GaP	i	2.32	2.25	ZnO		3.436	3.2
GaAs	d	1.52	1.43	ZnS		3.91	3.6
GaSb	d	0.81	0.68	SnTe	d	0.03	0.18
AlSb	i	1.65	1.6	ACl		—	3.2
SiC(hex)	i	3.0	—	AgI		—	2.8
Te	d	0.33	—	Cu ₂ O	d	2.172	—
ZnSb		0.56	0.56	TiO ₂		3.03	—

Tableau II.1 : Largeur de la bande interdite, i correspond a un "gap indirect" et d a un "gap direct " [48].

II.1.3.1. Gap direct

On parle de semi-conducteur à gap (bande interdite) direct, un semi-conducteur dont le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont face a face (même valeur de k) (voir figure II.2.a) [49, 50].

La nature du gap joue un rôle fondamental dans l'interaction du semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique, et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique. On peut remarquer, pour l'instant, que dans un SC à gap direct un électron du haut de la BV qui acquière une énergie E_G passe dans la BC sans changer de quantité de mouvement ($\Delta p = \hbar \Delta k = 0$) [48]:

$$\vec{p} = m \vec{v} = \hbar \mathbf{k} \quad \text{II.1}$$

Le seuil d'absorption optique est égal à :

$$\omega = \frac{E_g}{\hbar} \quad \text{II.2}$$

II.1.3.2. Gap indirect

On parle de semi-conducteur à gap indirect, lorsque le maximum de la bande de valence n'est pas en face du minimum de la bande de conduction (ils correspondent à des vecteurs d'onde k différents) (figure II.2.b) [46,42].

A basse température, ou il y a peu de phonons dans le cristal, la transition n'est possible que si l'énergie du photon est suffisante pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Le seuil d'absorption apparaît donc pour une fréquence [48]:

$$\omega = \frac{E_g}{\hbar} + w(k) \quad \text{II.3}$$

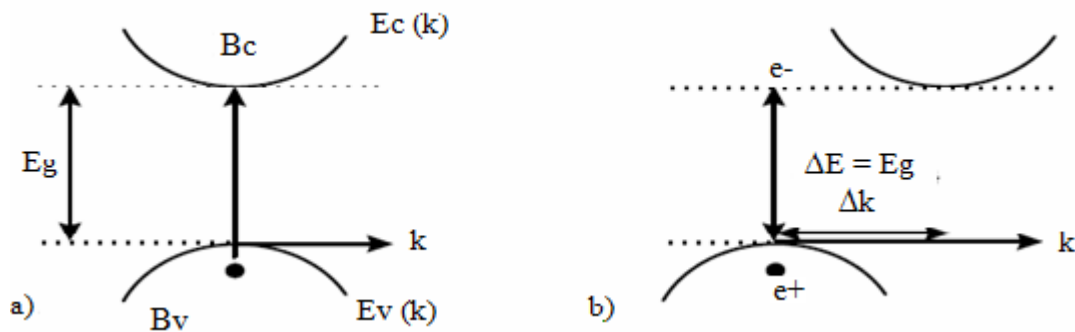


Figure II.2 : Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: a) direct, b) indirect [46].

II.1.4. Semi-conducteur cristallin et semi-conducteur amorphe

Les semi-conducteurs cristallins sont des solides qui possèdent la propriété de périodicité dans l'espace c'est-à-dire qui possèdent un réseau cristallin invariant par translation, contrairement aux semi-conducteurs amorphes qui ne possèdent pas la propriété de périodicité dans l'espace [47].

L'état cristallin est caractérisé par des bandes de conduction et de valence bien marquées et séparées par une bande interdite (figure II.3.a). Les différents types de défauts

que l'on peut rencontrer dans cette structure en faible nombre peuvent créer des états discrets dans la bande interdite.

Dans un solide amorphe, l'ordre atomique à grande distance a disparu mais l'existence d'un ordre local préserve l'existence d'une bande de valence et d'une bande de conduction [42].

Le désordre et les distorsions d'angles entre les liaisons dans un SC amorphe, sont à l'origine de l'apparition d'une chute de densité d'états quasi-exponentiellement avec l'énergie aux extrémités des bandes de valence et de conduction (figure II.3.b).

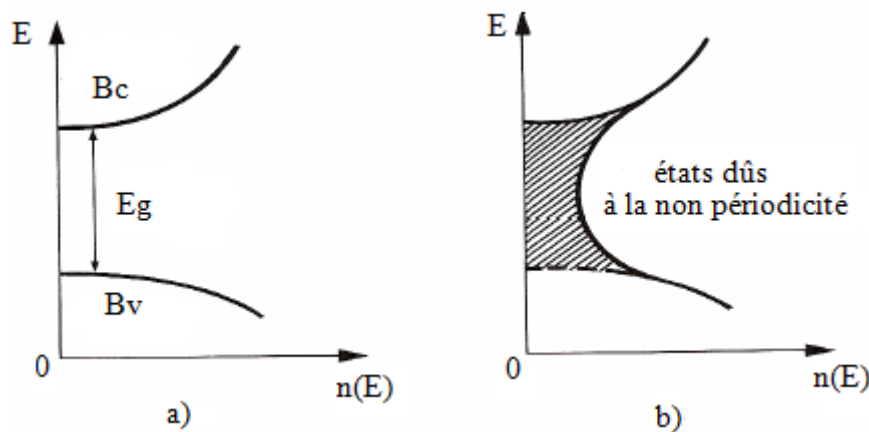


Figure II.3 : Densité d'état d'un semi conducteur : a) cristallin; b) amorphe [47].

II.2. L'électrolyte

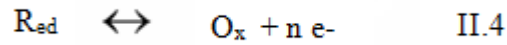
C'est un composé permettant le passage du courant électrique par déplacement d'ions quand il est à l'état liquide ou en solution. Une solution électrolyte est isotrope, l'électrolyte et le semi-conducteur constituent les deux phases de l'interface. Quand un couple redox est présent dans un électrolyte, la tendance des espèces à céder ou à capter un électron est représentée par un niveau d'énergie.

II.2.1. Correspondance des échelles d'énergie de l'électrolyte

Pour interpréter les échanges de charges entre le semi conducteur et la phase liquide, Gerischer, dans une série d'étude, a établi un modèle dans lequel l'électrolyte, contenant un couple redox, est décrit selon un modèle de niveau d'énergie semblable à celui d'un semi-conducteur [9,37].

Ce modèle repose sur le principe que le transfert isoénergétique de charge entre l'électrode et la solution se fait par effet tunnel à travers la couche d'Helmholtz.

Considérons la réaction équilibrée.



L'espèce Red se comporte comme un donneur d'électrons et l'espèce Ox comme un accepteur d'électrons. Ainsi, de la même façon que dans le solide. On peut définir des niveaux d'énergie dans les solutions qui sont des niveaux occupés par l'électron correspondant à l'espèce Red et des niveaux vides correspondant à l'espèce Ox. L'écart entre ces deux niveaux d'énergies E_{ox} et E_{red} représente l'énergie moyenne au transfert d'un électron d'une espèce vers une autre et est égale à 2λ .

Les énergies E_{Red} et E_{ox} associées à ces espèces correspondent aux niveaux énergétiques où la probabilité $W(E)$ de présence d'un électron dans les orbitales de l'ion est maximale. Les fluctuations thermiques des dipôles de solvant (de niveau d'énergie) font que la représentation de $W(E)$ est sous forme de deux gaussiennes centrées pour E_{red} et E_{ox} qui s'expriment par les relations suivantes :

$$W_{ox}(E) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda K_B T}} \cdot e^{-\frac{(E-E_{ox})^2}{4\lambda K_B T}} \quad \text{II.5}$$

$$W_{red}(E) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda K_B T}} \cdot e^{-\frac{(E-E_{red})^2}{4\lambda K_B T}} \quad \text{II.6}$$

Avec : E_{ox} : l'énergie la plus probable associée aux états vides

E_{red} : l'énergie la plus probable associée aux états occupés

K_B : constante de Boltzmann

T: température.

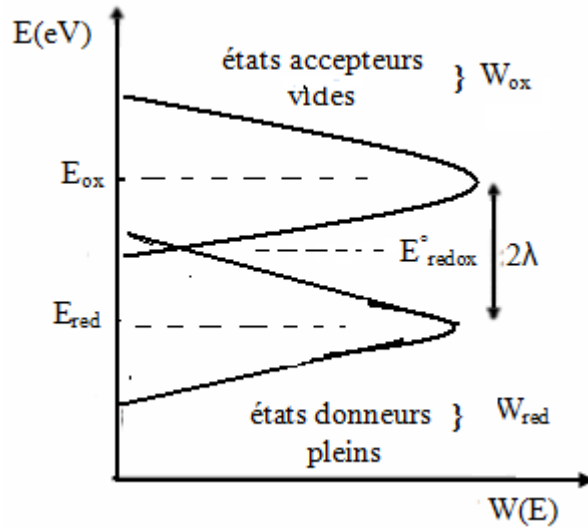


Figure II.4: Modèle de niveaux d'énergie d'un électrolyte contenant un couple redox [9].

Un couple redox sera caractérisé par une énergie standard E_{Redox}^0 définie par la relation :

$$E_{\text{red}}^0 = \frac{E_{\text{ox}} + E_{\text{red}}}{2} \quad \text{II.7}$$

A l'équilibre, elle est assimilée à l'énergie du niveau de Fermi du couple redox lorsque les concentrations des deux espèces sont égales. De façon plus générale, le niveau E_{redox} d'un couple à l'équilibre, est donné par la relation :

$$E_{\text{redox}} = E_{\text{red}}^0 - K_B T \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad \text{II.8}$$

E_{redox}^0 est reliée au potentiel standard redox V_0 du couple redox en solution par la relation:

$$E_{\text{redox}}^0 = -eV_0 - K_B T \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad \text{II.9}$$

II.2.2. Interface semi-conducteur/ électrolyte

Lors du contact d'un semi-conducteur avec un électrolyte, le système évolue vers une situation d'équilibre définie par l'égalisation des niveaux de Fermi des deux phases ($E_{\text{Fsc}} = E_{\text{Fel}}$) [7, 9]. Cela provoque un transfert d'électrons dont le sens est conditionné par la position relative des niveaux de Fermi (donc par les énergies de Fermi). La conséquence de ce transfert est la séparation des charges de signes contraires et l'apparition des couches ou zones de charges de part et d'autre de l'interface. On distingue deux types de zones situées du côté de

l'électrolyte à savoir la Couche d'Helmholtz et la couche de Gouy-Chapmann [37, 38], et celle située du côté du semi-conducteur, c'est la région de charges d'espace.

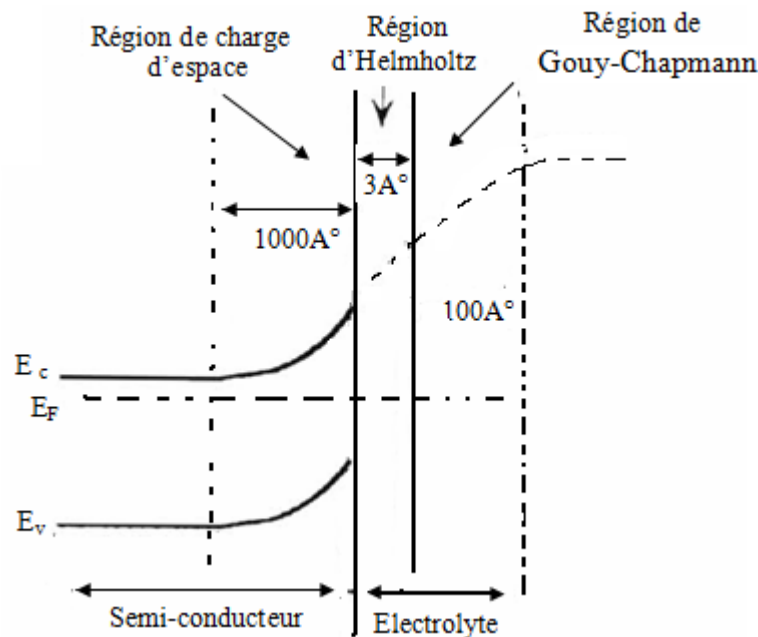


Figure II.5: Représentation du contact semi-conducteur/électrolyte avec les différentes régions [37].

- La couche d'Helmholtz, dans la région directement adjacente au semi-conducteur ; son épaisseur est de l'ordre de 0,3 à 0,5 nm.
- La couche de Gouy-Chapman, elle s'étend vers le volume de la solution, et contient un excès d'ions dispersés de même signe. Son épaisseur est négligeable dans le cas d'une solution concentrée et peut atteindre 10nm dans le cas d'une solution diluée.
- La zone de charge d'espace (ZCE), elle est constituée essentiellement pour un SC de type n, de donneurs ionisés (positifs) non compensés. Son épaisseur varie selon le nombre de porteurs libres de 0,1 à quelques microns.

II.2.2.1. Modélisations de la double couche : modèle d'Helmholtz

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour rendre compte des propriétés électriques de la double couche. Principalement le modèle d'Helmholtz (1853), le modèle de Gouy-Chapman (1910) et le modèle de Stern (1924) [38]. Nous nous intéressons particulièrement au modèle d'Helmholtz.

Helmholtz fut le premier à étudier la nature capacitive de l'interface entre un conducteur électronique solide et un conducteur ionique liquide, interface qu'il modélisa par deux répartitions superficielles de charges, l'une de nature électronique côté électrode, l'autre de nature ionique et de signe opposé côté électrolyte [39].

C'est le modèle le plus simple de la double couche électrique, il est constitué de deux régions chargées différemment (polarités opposées) et séparées par une distance d_H de l'ordre de grandeur d'un diamètre moléculaire (de 3 à 5 Å environ) [4,37]. Une telle structure peut être assimilée à un condensateur plan représenté par une capacité C_H indépendante du potentiel :

$$C_H = \frac{dq}{d\Delta u} = \frac{\epsilon_{H_2O} \epsilon_0}{L_H} \quad \text{II.10}$$

Où ϵ_{H_2O} représente la constante diélectrique de l'eau adsorbée, ϵ_0 la constante de permittivité ($F.m^{-1}$), q la densité de charges dans la double couche ($C.m^{-2}$), $\Delta\Phi$ la différence de potentiel (V) aux bornes de la double couche ($\Delta\Phi = \Phi_m - \Phi_s$) et L_H son épaisseur (m) avec:

$$L_H = \left[\frac{\epsilon\epsilon_0}{8 C \pi Z^2 q^2} KT \right]^{1/2} \quad \text{II.11}$$

Z : nombre de charge de l'ion ;
 q : charge de l'électron ;
 C : concentration de la solution.

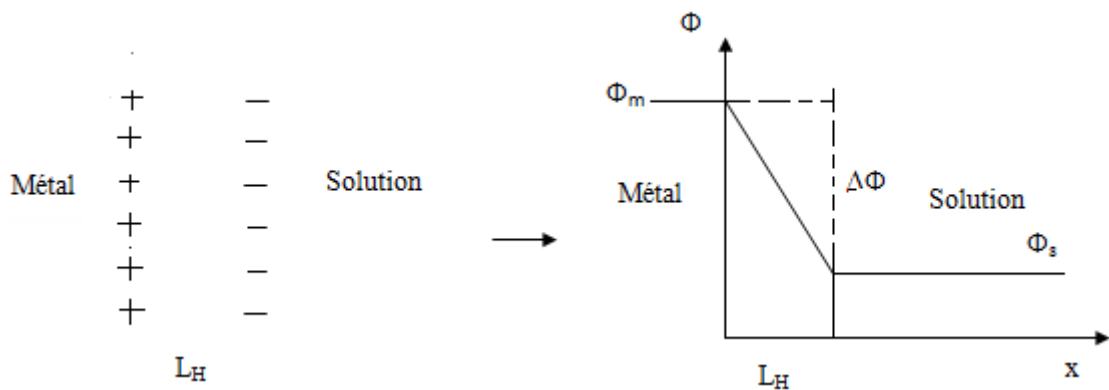


Figure II.6 : Modèle d'Helmholtz de la couche double électrique [37].

D'après la relation [II.11], on voit que la différence de potentiel et la densité de charges étant liées, la capacité de double couche du modèle d'Helmholtz ne dépend ni du potentiel ni des espèces en solution. Avec $\epsilon_0 \gg 9 \cdot 10^{-12} F.m^{-1}$, $\epsilon_{H_2O} \gg 78$ à 25°C et en admettant que $L_H \gg 1nm$, on obtient pour C_H une valeur de $0,7 F.m^{-2}$ soit $70 \mu F.cm^{-2}$.

II.2.2.2. Echange des électrons avec l'électrolyte

La différence de potentiel qui s'établit dans un semi-conducteur en contact avec un électrolyte conduit à une courbure des bandes énergétique de conduction et de valence.

Le sens du transfert de charges entre le semi-conducteur et l'électrolyte dépend de la position relative des niveaux de Fermi des deux phases (E_F et $E_{F \text{ redox}}$) avant leur mise en contact. Trois situations peuvent être envisagées dans le cas d'un semi-conducteur de type n

- $E_F = E_{F \text{ redox}}$: nous avons une situation d'équilibre, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de transfert de charges entre les deux phases. Le semi-conducteur est dit en situation de bandes plates (Figure II.7.a). Cette appellation vient du fait que dans ces conditions, absence de charges et donc de champ électrique, les bandes ne sont pas courbées. Le potentiel de l'électrode par rapport à une référence de potentiel dans l'électrolyte est appelé potentiel de bandes plates (E_{Fb}).
- $E_F > E_{F \text{ redox}}$: les électrons vont se mouvoir du semi-conducteur (qui prend une charge positive) vers la solution (qui se charge négativement), d'où création d'une zone appauvrie en porteurs majoritaires du côté du semi-conducteur (ZCE). Le champ électrique résultant de l'excès de charges ralentit le transfert électronique jusqu'à son arrêt. Une barrière énergétique (barrière Schottky) se forme à l'interface avec une forte courbure de bandes vers le haut (Figure II.7.b). Pour quitter le semi-conducteur et passer en solution, l'électron doit donc surmonter la barrière Schottky qui traduit également la chute de potentiel dans la ZCE.
- $E_F < E_{F \text{ redox}}$: les électrons vont se mouvoir de l'électrolyte (qui prend une charge positive) vers le semi-conducteur (qui se charge négativement) d'où création d'une zone accumulée en porteurs majoritaires du côté du semi-conducteur (ZCE). Une barrière énergétique (barrière Schottky) se forme à l'interface avec une forte courbure de bandes vers le bas (Figure II.7.c).

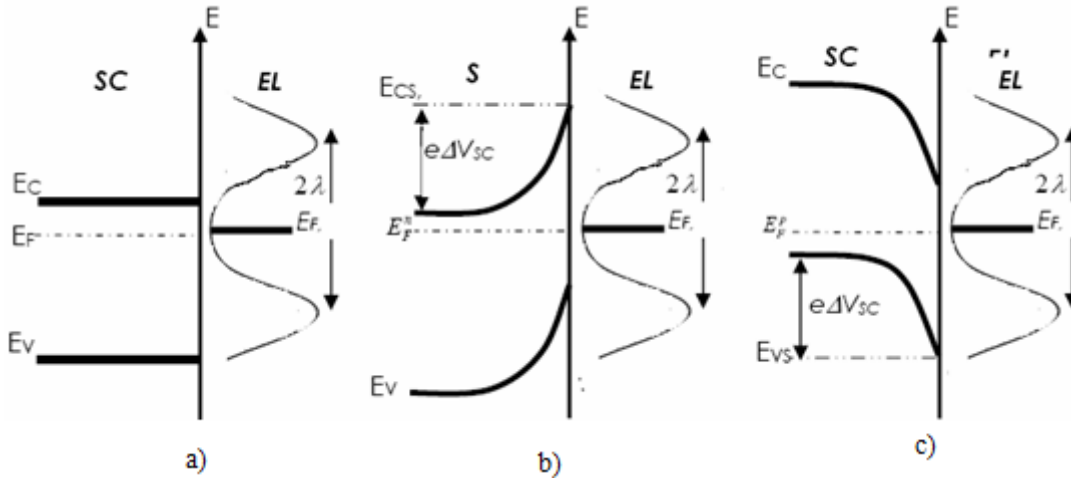


Figure II. 7: Représentation schématique de la courbure des bandes lors d'un contact SC/électrolyte : a) situation des bandes plats, b) appauvrissement et c) accumulation.

II.2.3. Capacité de double couche

La présence de la zone de charge d'espace entraîne une inclinaison positive ou négative des bandes d'énergies au voisinage de la surface, ce qui se traduit par une différence de potentiel entre l'intérieur et l'extérieur du semi-conducteur [7].

La différence de potentiel à l'interface semi-conducteur/électrolyte est la somme de trois termes dus : à la charge d'espace, à la couche d'Helmholtz et à la couche de Gouy-chapman dans l'électrolyte. La capacité de la double couche équivalente se présente donc sous la forme :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{sc}} + \frac{1}{C_h} + \frac{1}{C_{gc}} \quad \text{II.12}$$

En général, le terme C_{sc} est très inférieur aux capacités de double couche d'Helmholtz et Gouy- Chapman et l'on a en pratique $C \approx C_{sc}$. La mesure de la capacité d'une électrode semi-conductrice permet donc d'obtenir une information directe sur la charge d'espace.

La relation entre la capacité de la charge d'espace et la chute de potentiel à travers le semi-conducteur est donnée par l'intégration de l'équation de Poisson [38]. À une dimension l'équation de Poisson s'écrit:

$$\frac{d^2 U(x)}{dx^2} = - \frac{\rho(x)}{\epsilon \epsilon_0} \quad \text{II.13}$$

Où $\rho(x)$ est la densité de charge au sein de la zone de charge d'espace, ϵ : constante diélectrique du semi-conducteur, ϵ_0 la permittivité du vide et $U(x)$ désignant le potentiel.

Pour un profile de dopant constant N_D dans le cas d'un semi-conducteur de type n, la densité $\rho(x)$ peut prendre N_D comme valeur dans la zone de charge d'espace.

On obtient par l'intégration de l'équation de Poisson, l'expression suivante pour le champ électrique E régnant à l'interface ($x=0$) :

$$\left(\frac{dU}{dx} \right)_{x=0} = \left(\frac{2eN_D}{\epsilon\epsilon_0} \right)^{1/2} \left(U_{sc} - \frac{KT}{e} \right)^{1/2} \quad \text{II.14}$$

Le théorème de Gauss appliquée au sein de la zone de charge d'espace permet d'écrire :

$$\left(\frac{dU}{dx} \right)_{x=0} = \frac{Q_{sc}}{\epsilon\epsilon_0 S} \quad \text{II.15}$$

Où Q_{sc} est la charge totale et S est la surface de l'électrode semi-conductrice.

La capacité de la charge d'espace est reliée à la charge Q_{sc} par la relation :

$$C_{sc} = \frac{dQ_{sc}}{dU} \quad \text{II.16}$$

A partir des trois dernières équations, on tire la capacité de la charge d'espace :

$$C_{sc} = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0 e N_D}{2} \right)^{1/2} \left(U_{sc} - \frac{KT}{e} \right)^{1/2} \quad \text{II.17}$$

Ce qui conduit à la relation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(U_{sc} - \frac{KT}{e} \right) \quad \text{II.18}$$

Où U_{sc} est la différence de potentiel dans le semi-conducteur. En remplaçant U_{sc} en fonction du potentiel appliqué U et du potentiel de bandes plates U_{bp} ($U_{sc}=U- U_{bp}$). La dernière relation conduit à :

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(U - U_{bp} - \frac{KT}{e} \right) \quad \text{II.19}$$

La variation de C_{sc}^{-2} en fonction du potentiel appliqué U conduit à la droite de Mott Schottky [4]. Expérimentalement, on détermine à l'aide de la pente de cette droite la concentration du dopant N , c'est-à-dire les porteurs majoritaires du matériau, et par l'extrapolation de la droite à $C_{sc}^{-2} = 0$, permet de déterminer le potentiel de bandes plates U_{bp} à (KT/e) près [40].

Conclusion

Nous avons ici, sur la base de l'électrochimie des semi-conducteurs, explicité la compréhension du comportement de l'interface semi-conducteur/électrolyte, les différents modèles de caractérisation en appuis sur le modèle d'Helmholtz et la modélisation de la double couche par la mesure de la capacité différentielle.

Chapitre III : Les techniques expérimentales.

Chapitre III : Les techniques expérimentales.

Introduction

Ce chapitre est réservé à la présentation des différentes techniques utilisées au cours de notre travail, une description des appareils utilisés pour l'élaboration et la caractérisation des couches nanotubulaires de dioxyde de titane. Nous présentons et décrivons d'abord les techniques de préparation, de traitement des échantillons et d'élaboration des nanotubes de TiO_2 . Nous nous intéresserons ensuite aux techniques d'analyse de surface parmi lesquelles nous citons la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X (DRX). Des techniques d'analyses électrochimiques nous citerons la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et pour la caractérisation électrique nous présenterons et utiliserons la méthode des quatre pointes ; pour la caractérisation optique nous nous intéresserons à la spectrophotométrie.

III.1. Les techniques d'élaboration

III.1.1. Définition du matériau utilisé

Le titane est un élément chimique, métallique de symbole **Ti** et de numéro atomique **22** (Ar, $3d^2$, $4s^2$) [10,15]; il peut se présenter sous plusieurs états d'oxydation comme de nombreux métaux de transition. Plusieurs oxydes correspondant à ces degrés d'oxydation:

- Monoxyde de titane TiO - Ti(II) ;
- Trioxyde de dititane Ti_2O_3 - Ti(III) ;
- Dioxyde de titane TiO_2 - Ti (IV) ;
- Trioxyde de titane TiO_3 - Ti(VI).

Le tableau (III.1) regroupe les différentes propriétés physicochimiques du titane.

Propriétés du métal	Température du transus β $T_{\alpha\beta}$ (en °C)	Température de fusion T_{fus} (en °C)	Température d'ébullition $T_{\text{éb}}$ (en °C)	Potentiel d'extraction photoélectrique E_i (en eV)	Potentiel standard redox $E^\circ_{\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}}$ (en V/ENH)
Valeurs	882	1670	3287	4,33	-1,63

Tableau III.1 : Quelques propriétés physicochimiques du Titane [15].

Le titane est placé parmi les métaux facilement oxydables (métaux passivables) vu son potentiel électrochimique standard qui se place au voisinage de l'aluminium, entre le

magnésium et le zinc. Son domaine de stabilité thermodynamique se situe au-dessous du domaine de stabilité thermodynamique de l'eau. Malgré cela, le titane est très résistant à la corrosion. Cette résistance résulte de la formation en plusieurs étapes d'une couche de passivation épaisse de quelques nanomètres, constituée majoritairement d'oxyde de TiO_2 .

Le tableau (III.2) résume les différentes compositions chimiques du titane utilisé le long de ce travail, leurs pourcentages massique (Wt) et atomique (At).

élément	Wt%	At%
Ti	97.08	97.38
Si	1.83	2.52
Cl	0.09	0.10

Tableau III.2 : Composition chimique du titane

III.1.2. Préparation et traitement des échantillons

Durant l'anodisation, plusieurs paramètres influent sur la formation des nanotubes de TiO_2 . Pour cela les échantillons du titane subissant l'anodisation, doivent avoir une surface purement propre. Un traitement de surface est nécessaire pour que les échantillons soient prêts à être traités. Ce résultat est assuré par la succession de différentes opérations.

En premier lieu, on découpe le titane que nous aurons utilisés pour l'anodisation, sous forme des plaques métalliques carrées de 1 cm de côté, de 2 mm d'épaisseur puis dressés à l'aide d'une lime, suivie d'un polissage mécanique sous eau avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissante allant de 220 à 1200 pour rendre la surface du titane plane et brillante, de façon à ce qu'elle ne présente aucune rayure susceptible de gêner l'examen micrographique. L'opération est suivie d'un polissage de finition à l'aide d'un tapis de feutre en rotation, imbibé d'alumine pour donner l'aspect miroir aux échantillons. La figure (III.1) illustre le schéma de la polisseuse et le tapis de feutre utilisé le long de ce travail.

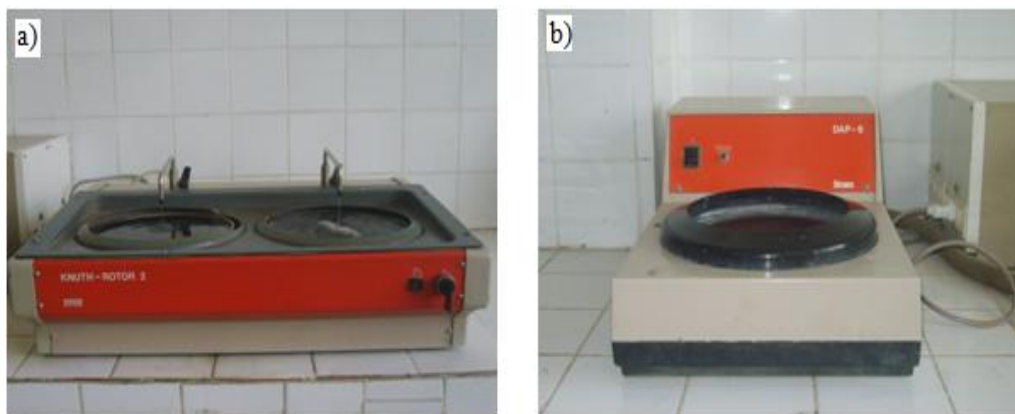


Figure III.1 : Matériels utilisés pour le polissage mécanique : a) polisseuse, b) tapis de feutre

En deuxième lieu, le polissage chimique des échantillons sert à débarrasser tous types de polluants organiques provenant de polissage mécanique. Ce type de traitement de surface contient plusieurs étapes.

- Dégraissage : en utilisant un bain d'acétone sous ultrasons, les échantillons ont été immergés dans cette solution pendant 15 minutes, à température ambiante. Ces derniers ont été rincés à l'eau distillée puis séchés à l'air chaud. Le dégraissage sert à éliminer tous les contaminants provenant de l'étape de polissage.
- Décapage : permettant de dissoudre la couche d'oxyde naturelle inhomogène qui se forme. Les échantillons sont immergés dans une solution contenant 20 % de HF et 80% de HNO_3 pendant 15 mn puis rincés à l'eau distillée et séchés à l'air chaud.

III.1.3. Anodisation électrochimique

L'anodisation électrochimique du titane a été réalisée dans une cellule d'électrolyse (voir chapitre I, figure I.13). L'anodisation de titane a été effectuée, à température ambiante, dans un électrolyte à base de mono éther éthylène glycol pour différents temps de maintien et concentration en ions fluorures.

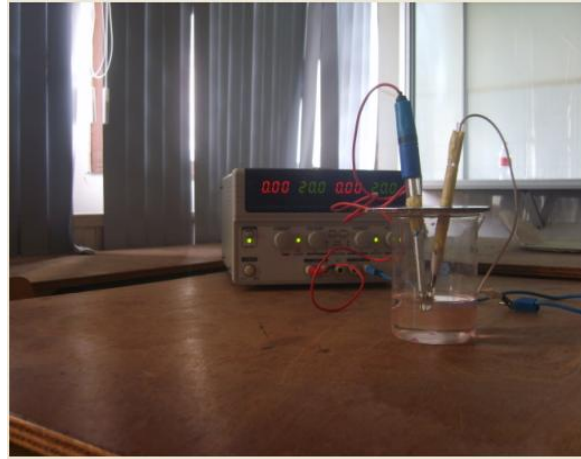


Figure III.2 : Anodisation du titane.

III.2. Les techniques d'analyse de surface

III.2.1. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [21]. Un MEB va permettre d'observer la topographie de surface d'échantillons ; de visualiser les échantillons en trois dimensions. Il donne des informations sur les relations entre les différentes structures. La figure (III.3) présente le schéma de principe d'un MEB.

Le principe du MEB est de balayer point par point la surface d'un échantillon par une sonde électronique et à transmettre. Les informations provenant de l'interaction faisceau incident-matériaux (le signal du détecteur : électrons Auger, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et photons X) à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident [59].

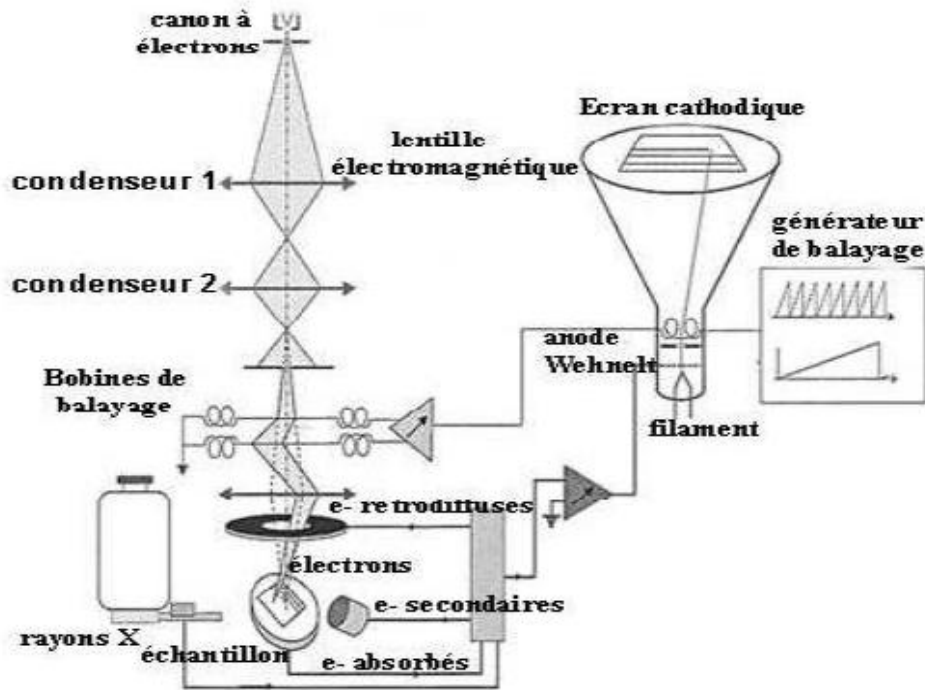


Figure III.3 : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB) [21].

Ce microscope électronique à balayage est équipé principalement par :

- Une colonne,
- Un ensemble électronique,
- Un système d'analyse et de traitement des données.

III.2.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement des atomes au sein d'un matériau cristallisé. Le type d'arrangement géométrique 3D (réseau) et les distances entre atomes (taille de la maille en Å) constituent schématiquement une carte d'identité "unique" pour chaque composé [58].

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié à certains angles (voir figure III.4). La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée [56] :

$$2 d_{(hkl)} \sin \theta = n \lambda \quad \text{III.1}$$

avec :

$d(hkl)$: distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl) .

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la réflexion.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

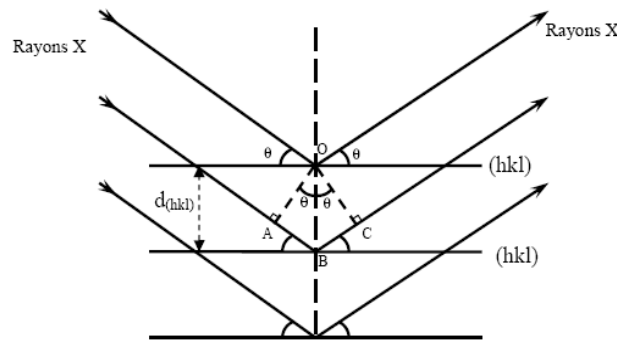


Figure III.4 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l [55].

Donc, si nous connaissons la longueur d'onde du faisceau de rayons X, nous allons pouvoir, à partir de la mesure de l'angle θ , déterminer les distances interréticulaires $d(hkl)$ caractéristiques du matériau. L'identification des phases et des structures cristallines de l'échantillon peut être effectuée par simple comparaison des spectres enregistrés avec les bases de données des fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) [57].

Les spectres de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de marque PANALYTICAL de type Expert pro, muni d'un logiciel Data score pour l'acquisition des données, disponible à l'USTHB, Alger.

III.2.3. Traitement thermique

On rappelle que l'oxyde de titane possède plusieurs phases, dont les plus communes sont l'Anatase, le Rutile et la Brookite. Pour le recuit thermique des échantillons anodisés, nous avons utilisé un four de marque « Lenton furnaces » disponible au laboratoire LATAGE de notre faculté.



Figure III. 5 : Four utilisé dans notre Laboratoire pour le recuit du titane anodisé.

III.3. Les techniques électrochimiques

III.3.1. La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) est une technique puissante pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques [47]. Elle permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global (résistance de transfert de charge, capacité de double couche...etc.).

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié [53]. Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure III.6). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $Y(\omega) = H(\omega) * X(\omega)$, $X(\omega)$ et $Y(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$ [51].

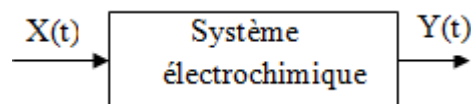


Figure III. 6: Schéma d'une fonction de transfert.

Classiquement, la perturbation imposée est sinusoïdale. Le signal appliqué est donc de la forme $x(t) = A \sin(\omega t)$ et la réponse du système est $y(t) = B \sin(\omega t + \Phi)$ avec une fréquence f , une pulsation $\omega = 2\pi f$ et un déphasage Φ [54]. L'impédance électrochimique se définit comme étant le nombre complexe $Z(\omega)$ résultant du rapport :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} \quad \text{III.2}$$

$\Delta E(\omega)$ est la perturbation imposée à un potentiel choisi E_0 , et $\Delta I(\omega)$ la réponse en courant du système étudié avec une composante continue I_0

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe qui peut être écrit sous deux formes équivalentes:

$$Z(\omega) = |Z(\omega)| e^{j\Phi(\omega)} \quad \text{III.3}$$

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) = |Z| \cos \varphi + j |Z| \sin \varphi \quad \text{III.4}$$

Avec $j = \sqrt{-1}$, $|Z|$ étant le module de l'impédance, Φ le déphasage, Z_r la partie réelle, Z_j la partie imaginaire.

Le module de l'impédance $|Z|$, peut être exprimé comme suit:

$$|Z| = \sqrt{(Z_r^2 + Z_j^2)} \quad \text{III.5}$$

La phase de l'impédance $\varphi(\omega)$ est définie par :

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad \text{III.6}$$

L'admittance Y est définie comme l'inverse de l'impédance ($Y=1/Z$).

III.3.2. Représentation graphique de l'impédance

Il existe deux représentations des données d'impédance électrochimique [51,52] :

1. La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $-Z''(\omega)$ en fonction de la partie réelle de l'impédance $Z'(\omega)$ pour les différentes fréquences. Elle permet d'obtenir :
 - La résistance de l'électrolyte R_e ou chute ohmique (domaine haute fréquence)
 - La résistance de transfert de charge R_t (domaine basse fréquence)

- La capacité $C = 1/2\pi f_{\max} R_t$

2. La représentation de Bode comprend deux graphiques où le module de l'impédance $|Z|$ et la phase Φ sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires [47]. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist.

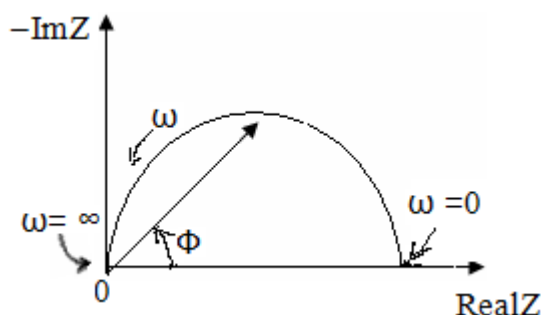


Figure III.7: Représentation de Nyquist.

III.3.3. Exemple d'impédance de composants électriques et électrochimiques

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier [54]. Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R , la capacité C ou même l'inductance L .

Le tableau (III.3) regroupe les différents composants électriques élémentaires, l'équation de leur courant en fonction de la tension, et leur impédance.

composé	Courant Vs potentiel	Impédance
Résistance R	$E = IR$	$Z = R$
Inductance L	$E = L \, di/dt$	$Z = j\omega L$
Capacité C	$I = C \, dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$
Elément à Phase Constante (CPE) Q		$Z = 1/Q(j\omega)^\alpha$

Tableau III.3 : Impédances des composants électriques de base pour la modélisation de l'impédance électrochimique [54].

L'impédance d'un élément résistif est indépendante de la fréquence du réseau est un réel [53]. Sa représentation graphique dans le plan de Nyquist est un point sur l'axe des réels.

L'impédance d'un inducteur augmente au fur et à mesure que la fréquence augmente. Les inductances ont seulement un composant imaginaire d'impédance. En conséquence, le courant à travers une capacité est en déphasage de -90 degrés par rapport à la tension.

L'impédance en fonction du comportement en fréquence d'une capacité est opposée à celle d'une inductance. L'impédance d'une capacité diminue si la fréquence est augmentée. Les inductances ont également seulement un composant imaginaire d'impédance. Le courant à travers une capacité est en déphasage de 90 degrés par rapport à la tension.

III.4. Techniques de caractérisation électrique

III.4.1. Méthode des quatre pointes

La méthode des quatre pointes est une technique de caractérisation qui permet de mesurer la résistivité des couches minces. Le principe de cette méthode consiste à appliquer sur l'échantillon quatre pointes métalliques qui peuvent être soit alignées ou disposées en carré.

Dans le cas des pointes alignées, deux pointes servent à amener le courant : ce sont les deux pointes externes ou deux pointes adjacentes dans le cas des pointes disposées en carré, une différence de potentiel apparaît entre les deux pointes restantes. Cette méthode permet de déterminer le rapport $(\Delta V)/I$ qui est relié à la résistivité du matériau par la relation suivante :

$$\rho = 4,53 \, e \, \frac{V(v)}{I(A)} \, (\Omega / m) \quad \text{III.7}$$

Avec : e l'épaisseur du film.

$$R_{\square} = 4.53 \, \frac{V(v)}{I(A)} \, (\Omega) \quad \text{III.8}$$



Figure III.8 : Système des quatre pointes utilisées au sein de notre Laboratoire pour la mesure de la résistance par carrée.

III.5. Technique de caractérisation optique

III.5.1. La spectrophotométrie

La spectrophotométrie est une technique d'analyse qualitative et quantitative, de substances absorbant un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 300 et 900 nm avec le type d'appareil utilisé [67].

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche d'intensité I_0 traverse une solution d'un chromophore, ce dernier absorbe certaines longueurs d'onde (la solution apparaît colorée) et restitue une intensité I du faisceau initial; le domaine de longueurs d'onde absorbées préférentiellement s'appelle la couleur complémentaire.

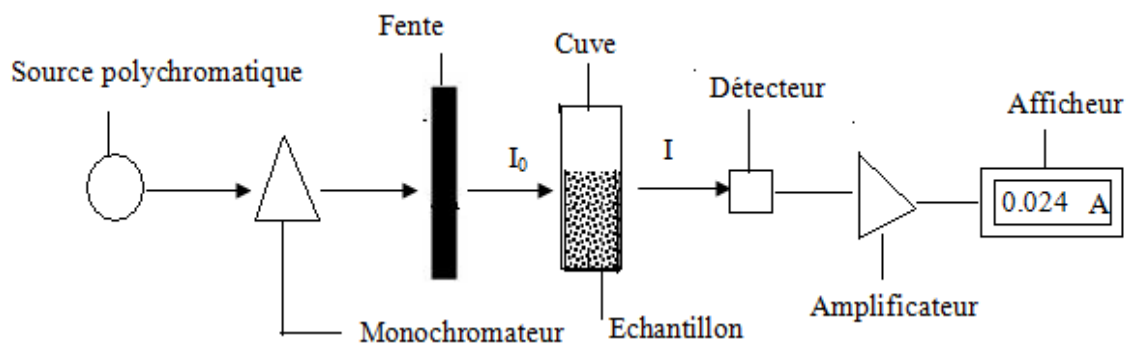


Figure III. 9: Schéma de principe du spectrophotomètre [67].

La spectroscopie UV-visible nous permet de mesurer la transmittance ($T=I/I_0$) ou l'absorbance ($A= \log I_0/I = - \log T = \log (1/T)$) [66], où I_0 est l'intensité lumineuse incidente et I est l'intensité mesurée après la traversée du film. Une ligne de base est soustraite aux spectres mesurés en mesurant la transmission d'un substrat vierge placé sur le trajet du faisceau préalablement aux mesures sur échantillons. La spectroscopie permet aussi de déduire le coefficient d'absorption molaire (noté ϵ) qui est le rapport entre l'absorbance d'une solution colorée et la longueur du chemin optique traversé par un rayonnement monochromatique dans un milieu donné. La loi de Beer-Lambert permet de calculer ce coefficient en utilisant la relation suivante :

$$\epsilon = \frac{A}{c * d} \quad \text{III.8}$$

Avec A l'absorbance de la solution traversée, C sa concentration molaire exprimée en mol.L^{-1} et d'épaisseur d d'un milieu, exprimée en cm.

Chapitre IV : Résultats et Interprétations.

Chapitre IV : Résultats et Interprétations.**Introduction**

Le présent chapitre regroupe et interprète les différents résultats obtenus au cours de notre travail à savoir l'étude de l'influence du temps d'anodisation et la concentration des ions fluorures sur le mécanisme de croissance des nanotubes de TiO_2 . Par la suite une compréhension de l'effet des différents aspects sur les propriétés semiconductrices par la mesure de la résistance par carrée.

IV.1 Caractérisations morphologiques des couches nanotubulaires de TiO_2 par microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage est la technique utilisée pour la caractérisation des surfaces des nanotubes de TiO_2 synthétisées dans différentes conditions.

IV.1.1. Influence de la concentration en ions fluorures

La figure (IV.1) représente une image MEB formée à partir d'un signal d'électrons rétrodiffusés (BSE) sur un échantillon du titane utilisé ayant subi du traitement de surface. Sur la figure (IV.1). On remarque l'existence des deux phases, une phase claire et une autre sombre. La figure (IV.2) représente les spectres EDS des phases claire et sombre.

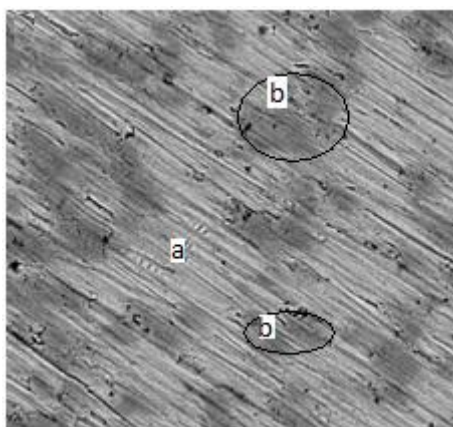


Figure IV.1 : Micrographie MEB du substrat de titane.

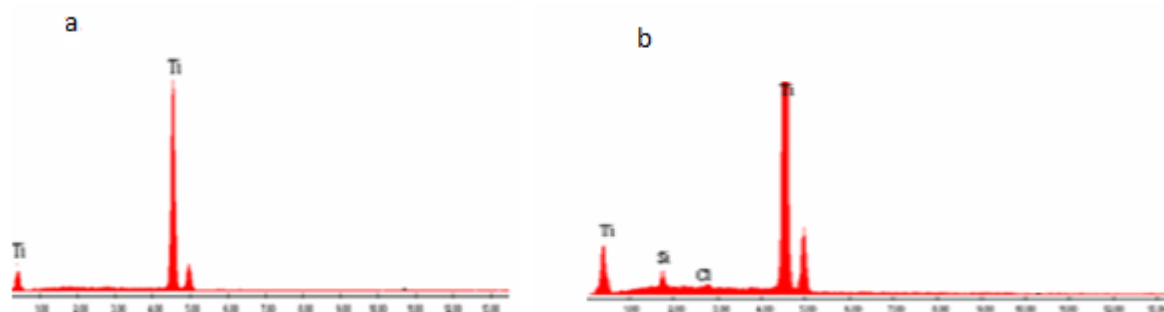


Figure IV.2 : Spectres EDS des phases : a) claire, b) sombre.

L'analyse EDS relatif à la phase claire de la micrographie MEB de titane pur, met en évidence des pics relatifs uniquement au titane (figure IV.2.a), sur la figure (IV.2.b), l'analyse EDS, nous donnons des pics de Cl et de Si par contre un pic intense du titane, ce qui conduit à dire que cet échantillon n'est pas vraiment pur. Il contient des impuretés (polluants) provenant de l'étape de polissage.

La figure (IV.3) représente une image MEB obtenue sur le substrat de titane ayant subi les traitements de surface. Le titane pur a une morphologie lisse, régulière mais elle contient quelques rayures provenant de l'étape du polissage mécanique.

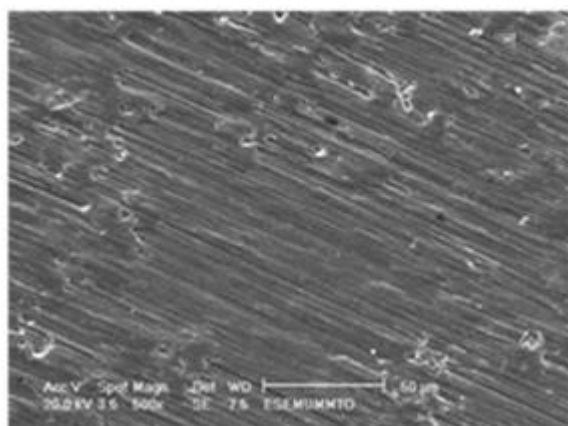


Figure IV.3 : Micrographie MEB du substrat de titane.

La figure (IV. 4) présente les images MEB obtenus par anodisation des feuilles du titane à une tension de 40V pendant 2 heures dans une solution à base de mono éther éthylène glycol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) qu'est un dérivé d'éthylène glycol avec différentes concentrations de NH_4F et de H_2O .

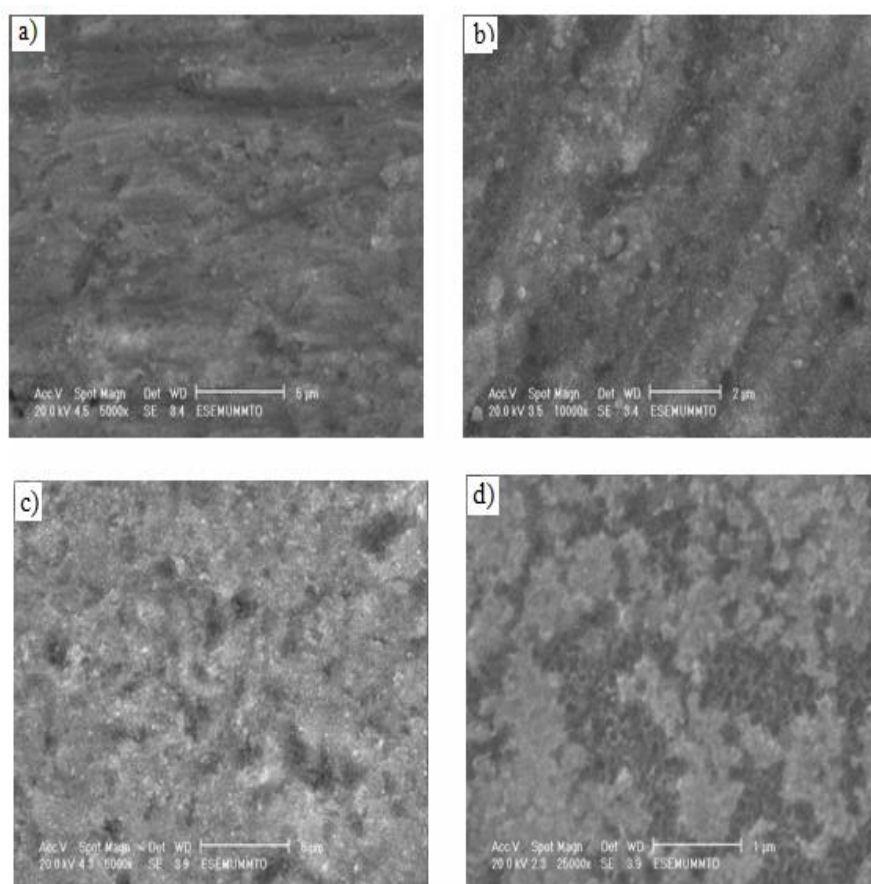


Figure IV.4 : Micrographies MEB des échantillons anodisés à 40V pendant 2h dans un électrolyte à base de mono éther éthylène glycol :

- a) 1wt% H₂O + 0.15wt% NH₄F, b) 1.5wt% H₂O + 0.1wt% NH₄F
 c) 3wt% H₂O + 0.5wt% NH₄F, d) 2wt% H₂O + 0.3wt% NH₄F.

La figure (IV.5) regroupe les concentrations de NH₄F et de H₂O dans les différentes solutions :

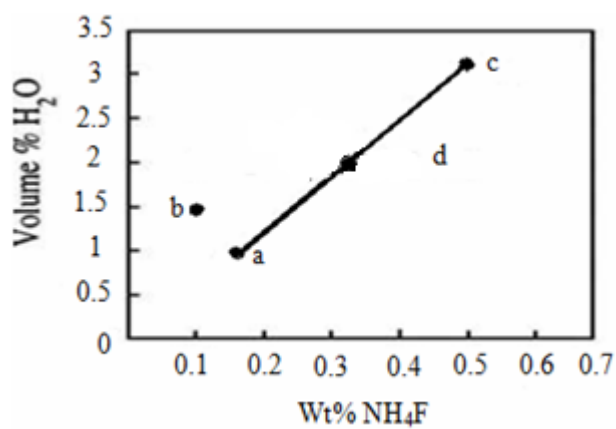


Figure IV.5 : Concentrations de NH₄F et H₂O dans mono éther éthylène glycol.

En utilisant le mono éther éthylène glycol pour obtenir des nanotubes de TiO_2 par anodisation d'une feuille du titane, avec les concentrations de NH_4F varie entre 0.1 à 0.5 wt % et H_2O entre 1 à 3 wt%. A travers les micrographies MEB obtenus, la formation des nanotubes à lieu dans le cas ou la concentration de NH_4F est de 0.3 wt% et celle de H_2O égale à 2 wt%, pour cela le diamètre interne de ces tubes a été estimé à 0.18 μm . Par contre dans les autres solutions, en comparant ces résultats avec l'image MEB du titane pur (figure I.7), on remarque qu'il y a bien formation d'une couche d'oxyde et le début de création des pores (fosses) dans les images (b et c), cela s'explique par la mauvaise viscosité de solvant utilisé ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$) (masse volumique est de 0.938 qu'est inférieure à celle d'eau) et la faible concentration de NH_4F .

IV.1.2. Influence du temps d'anodisation

La figure (IV.6) présente les micrographies MEB obtenues sur des échantillons de titane anodisés à différents temps, soient 1h, 2h, 3h et 4h sous 30V dans la même solution d'électrolyse contient l'éthylène glycol + 2 wt% en eau et 0.3 wt% de NH_4F .

L'analyse MEB montre bien que des structures nanotubulaires ont été obtenues en introduisant l'éthylène glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) dans le bain électrolytique qui conduisant à la formation des nanotubes non seulement réguliers, uniformes avec des propriétés morphologiques différentes [18,22]. La régularité des nanotubes est principalement liée à la forte viscosité des solutions organiques. La viscosité a un impact important sur la diffusion des espèces présentes dans l'électrolyte, c'est-à-dire sur la cinétique de croissance des nanotubes et donc sur leurs morphologies [31].

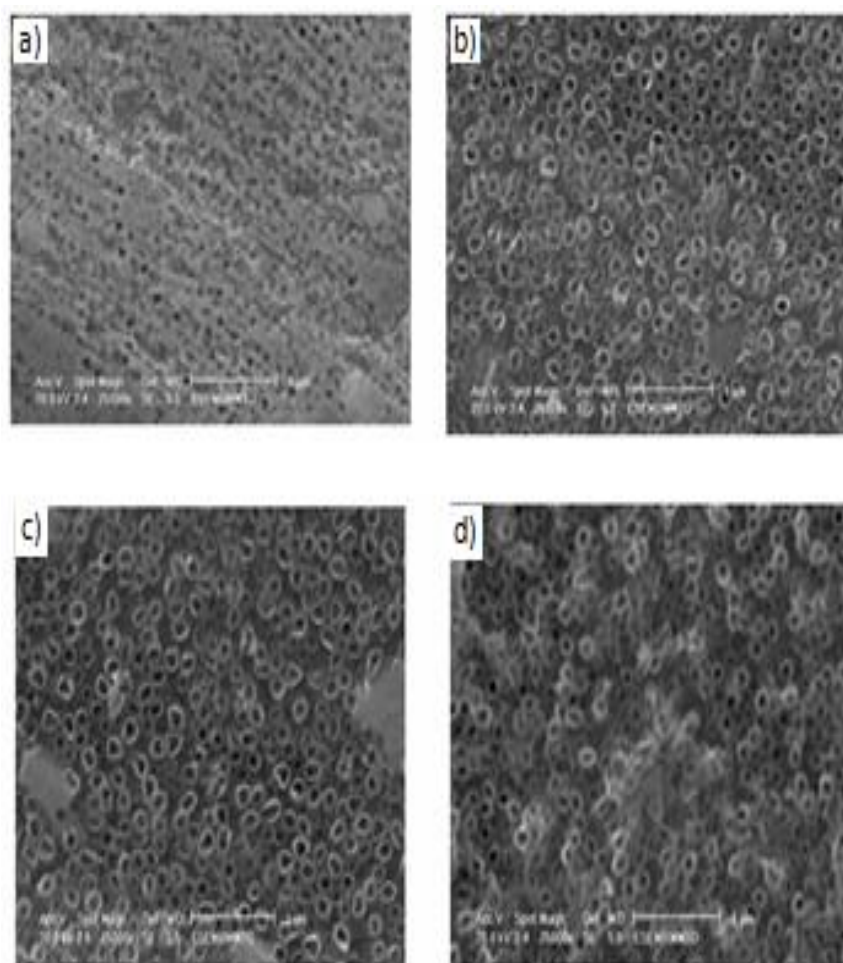


Figure IV. 6 : Images MEB surfaciques des nanotubes de TiO_2 obtenues par anodisation des échantillons de titane dans l'éthylène glycol + 2wt% en eau et 0.3wt% de NH_4F sous 30V pendant : a) 1h, b) 2h, c) 3h et d) 4h.

Les images (b, c et d) de la figure (IV.6), nous montreront bien la formation des nanotubes de dioxyde de titane avec différents paramètres géométriques. En comparant la figure (IV.6.a) à celle de Ti pur (figure IV.3), on constate qu'il y a création des trous (pores) sur la surface de titane.

Les valeurs moyennes des paramètres géométriques des nanotubes déterminés à partir des analyses MEB : le diamètre extérieur (D_{ext}), le diamètre intérieur (D_{int}), l'épaisseur des parois (w), l'espace entre les nanotubes (x) sont regroupés dans le tableau (IV.1).

Pour calculer les caractéristiques géométriques, le réseau hexagonal de nanotubes uniformes, identiques et séparés de la même distance a été considérés (Figure IV.7) [62,63].

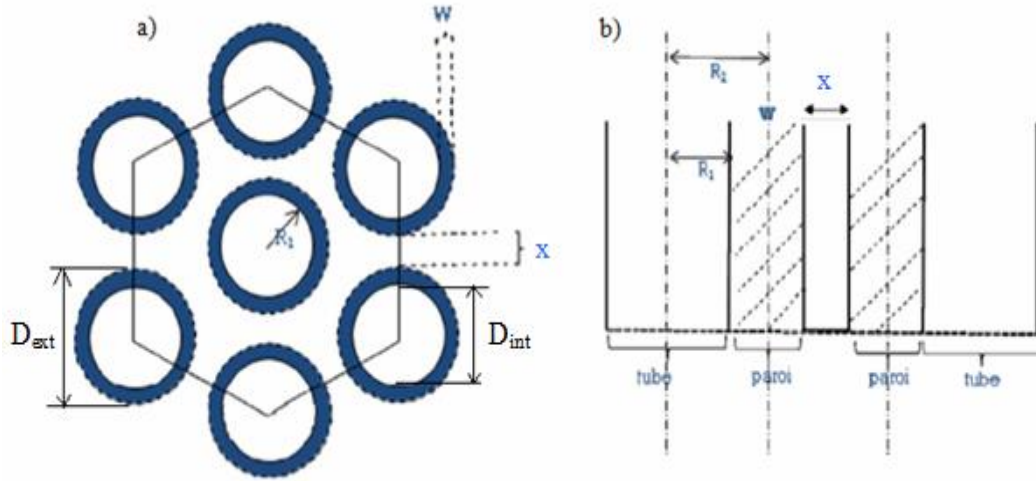


Figure IV.7 : Modèle géométrique utilisé pour calculer les caractéristiques géométriques d'une couche nanotubulaire. (a) face supérieure et (b) vue latérale [62].

La fraction du solide semi conducteur, couvrant la surface de TiO_2 (φ), est donnée par la relation suivante [62] :

$$\varphi = \frac{2\pi w(w+D_i)}{\sqrt{3}(D_i+2w+x)^2} \quad \text{IV.1}$$

La densité des pores (n), définie comme le nombre de pores occupant une surface de 1cm^2 , a été estimée en utilisant l'expression suivante [63] :

$$n = \frac{10^{14}}{\sqrt{3}.D_0^2} \quad \text{IV.2}$$

La périodicité (p) qui informe sur le niveau de performance des nanotubes est donnée par la relation :

$$p = D_i + 2W + x \quad \text{IV.3}$$

Le tableau (IV.1) résume les différentes caractéristiques morphologiques des nanotubes de TiO_2 , élaborés sous 30V à différents temps d'anodisation.

Temps	x (μm)	D _{int} (μm)	D _{ext} (μm)	w (μm)	φ (%)	P
1 h	0.44	0.12	-	-	-	-
2 h	0.25	0.44	0,50	0.06	0.17	0.81
3 h	0.44	0.38	0,50	0.13	0.21	1.08
4 h	0.06	0.25	0,44	0.06	0.37	0.43

Tableau IV.1 : Caractéristiques morphologiques des nanotubes de TiO_2 en fonction du temps d'anodisation.

La figure (IV.8) illustre l'influence du temps d'anodisation sur la fraction du solide couvrant la surface de TiO_2 . On note que la plus faible fraction du solide couvrant la surface du TiO_2 est obtenue sur les nanotubes formés durant 2 heures d'anodisation ($\varphi = 17\%$), alors qu'avec 4 heures d'anodisation cette fraction est nettement supérieure, elle est de 37%.

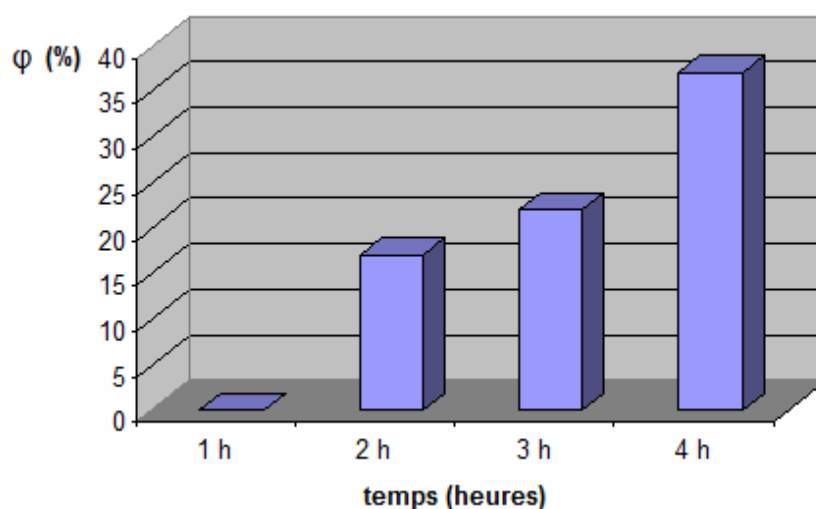


Figure IV.8: Influence du temps d'anodisation sur la fraction semi-conductrice.

IV.1.3. Caractéristique courant - tension durant l'anodisation

A travers la mesure de l'intensité du courant durant le processus d'anodisation, en essayerons de suivre l'évolution de croissance des couches nanotubulaires du dioxyde de titane et de déterminer les réactions pour chaque stade de croissance.

La figure (IV.9) illustre La variation de l'intensité du courants en fonction du temps d'anodisation pour quatre séries d'expériences différents en temps de maintien à une tension de 30V.

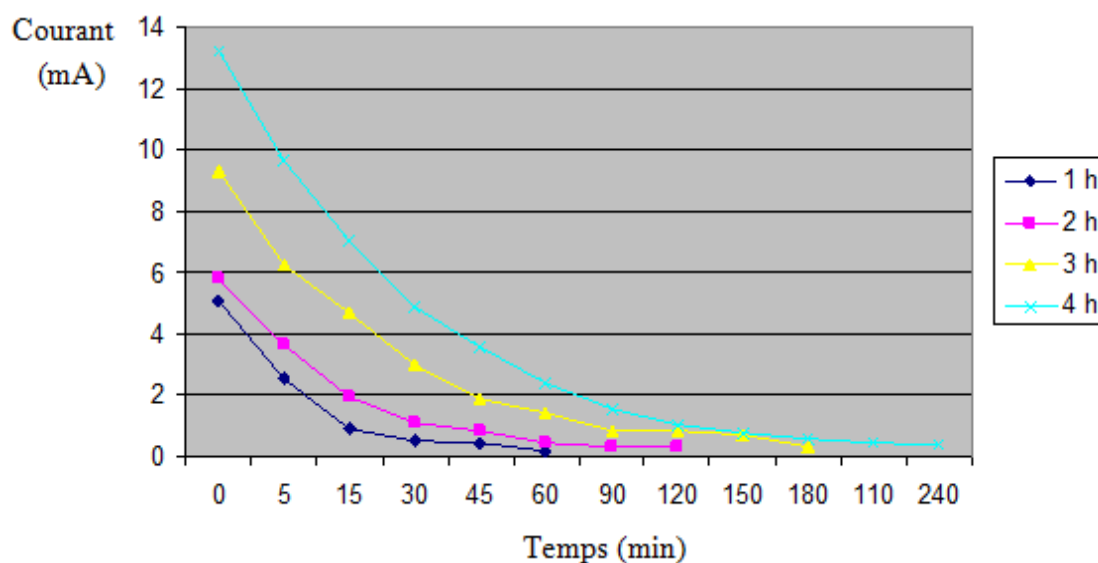
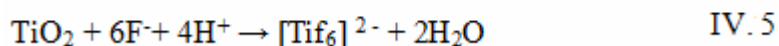


Figure IV.9 : Variation de l'intensité du courant des couches nanotubulaires anodisés à différents temps de maintien.

Sur ces courbes, nous observons une diminution importante du courant durant les premières minutes d'anodisation. En effet, la croissance des couches nanotubulaires est gouvernée par une compétition entre l'oxydation anodique, favorisant la formation d'une couche d'oxyde compact de TiO_2 (réaction IV.4). Et la dissolution chimique, entraînant la formation d'une couche nanotubulaire de TiO_2 (réaction IV.5).



Durant les premières minutes d'anodisation, l'oxydation est la réaction prédominante, le champ électrique est progressivement réduit par le dépôt de TiO_2 sur la surface du titane. Après la réduction totale du courant, ce dernier atteint les valeurs quasi stationnaires. C'est l'étape de formation de la couche nanotubulaire. Dans ce cas, la vitesse de croissance des pores est égale à la vitesse de dissolution de l'oxyde.

La variation de l'intensité du courant en fonction du temps obtenu est typique à celle obtenu pour les solutions organiques. Mais, elle est différente dans les solutions aqueuses [64, 77, 78]. Dans le cas des solutions aqueuses, l'élévation du courant observé juste avant l'état stationnaire a été expliquée par la dissolution de l'oxyde de titane, assisté par le champ électrique [65]. Cette dissolution a été le plus souvent attribuée à la nature agressive de l'électrolyte, entraînant en conséquence une croissance aléatoire (irrégulière) des nanopores [18, 22]. Dans notre situation, l'éthylène glycol possède une viscosité assez importante. Cette dernière a un impact considérable sur la diffusion de toutes les espèces existant dans la solution.

IV.2. Caractérisation structurale des couches nanotubulaires de TiO_2

L'analyse structurale des couches nanotubulaires de TiO_2 a été effectuée par la technique de diffraction des rayons X (DRX). La DRX permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement des atomes au sein d'un matériau, l'identification des phases présentes dans les couches nanotubulaires et la détermination de leurs nature cristalline ou amorphe.

L'identification des phases cristallines s'appuie sur la comparaison des valeurs expérimentales des distances réticulaires obtenues sur des échantillons après diffraction avec les données des fichiers des références J.C.P.D.S (Joint Committee Powder Diffraction Standard) réalisé par ASTM (American Society of Testing and Material) qui recense la plupart de ces informations (voir annexe).

La figure (IV.10) présente le spectre de DRX obtenu sur le titane anodisé à 30V pendant 2heures dans le mono éther éthylène glycol sans recuit thermique.

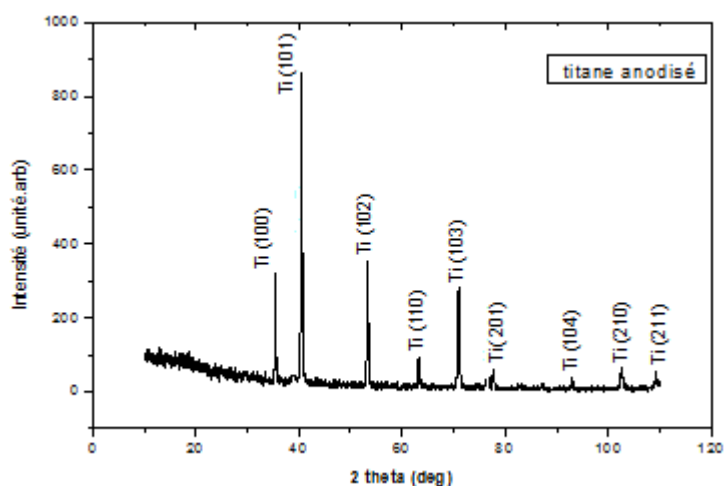
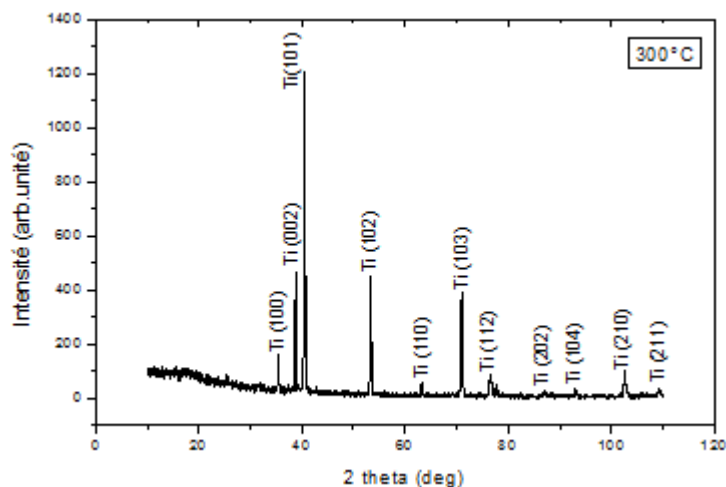
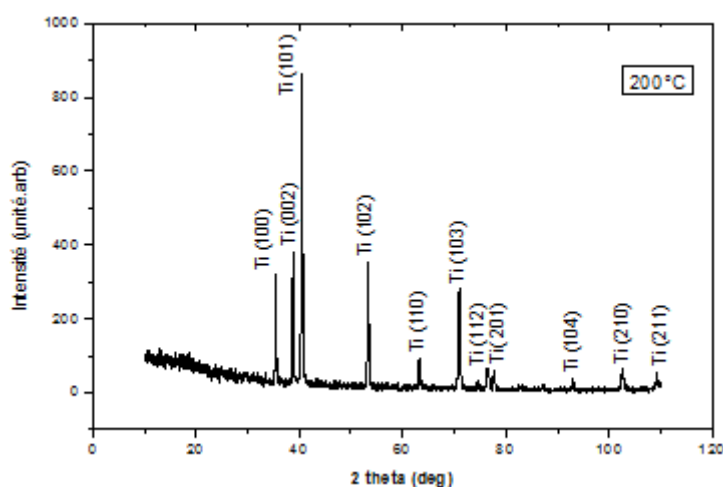


Figure IV.10 : Diffractogramme du titane anodisé dans le mono éther éthylène glycol + 2wt% H₂O et 0.3wt% de NH₄F à 30V pendant 2heures sans traitement thermique.

Le spectre associé au titane anodisé sans recuit thermique, met en évidence la présence de plusieurs pics relative au l'oxyde de titane à 35.094 ° (100), 40.171 ° (101), 53.005 ° (102), 62.951 ° (110), 70.663° (103), 77.370° (201), 92.732° (104), 105.802° (210) et 109.046° (211) indiquant que les nanotubes de TiO₂ obtenues ont une structure cristallographique amorphe c'est-à-dire que ne présentent aucune phase cristalline.

La figure (IV.11) présente les spectres de diffraction des rayons X obtenus sur les nanotubes de TiO₂ synthétisés dans le mono éther éthylène glycol + 2wt% H₂O et 0.3wt% de NH₄F à 30V pendant 2heures, puis traité thermiquement allant de 200°C à 800°C pendant 3 heures.



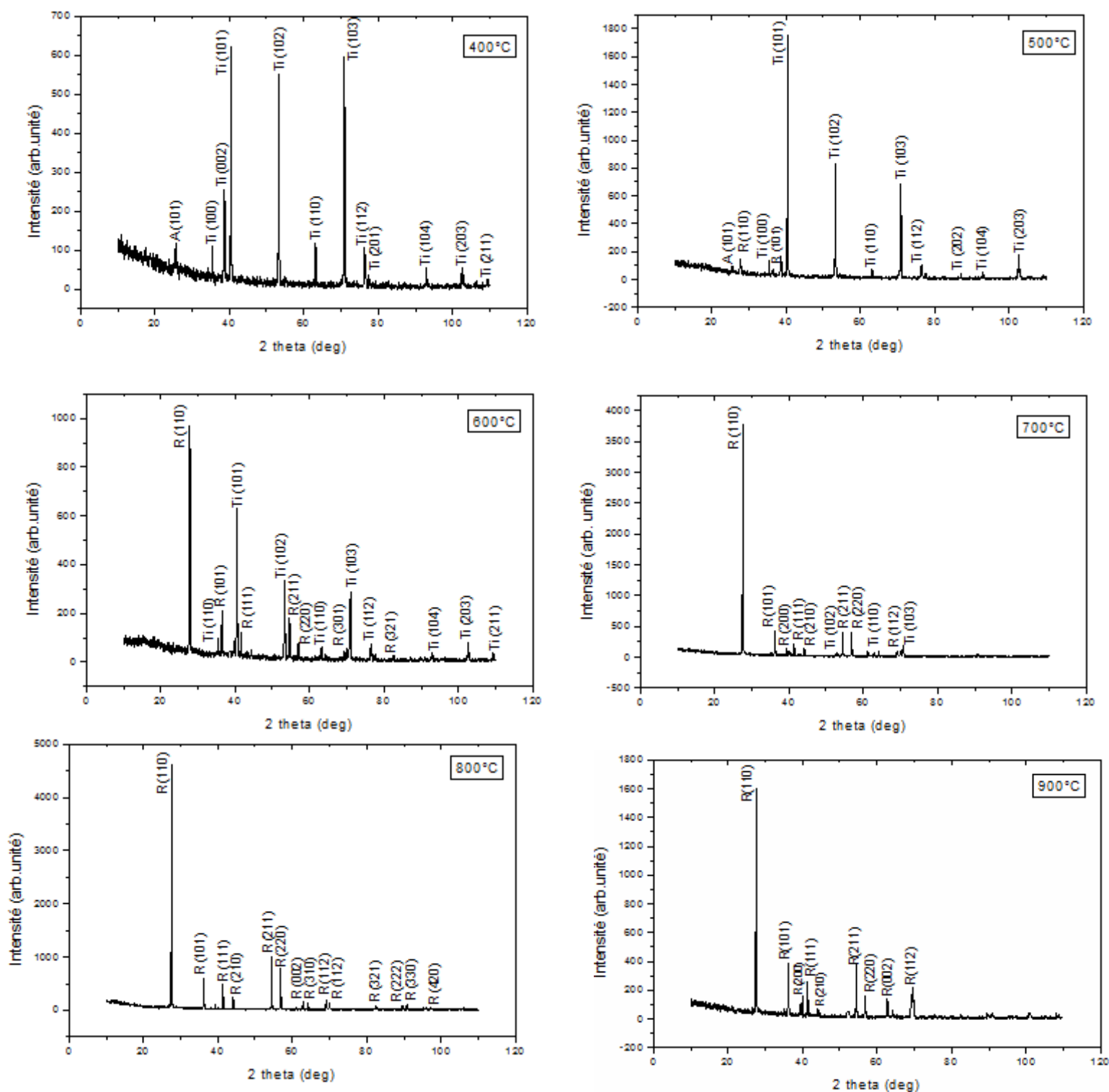


Figure IV.11 : Diffractogrammes des échantillons anodisés dans le mono éther éthylène glycol + 2wt% de H_2O et 0.3wt% de NH_4F à 30V pendant 2h puis traités thermiquement allant de 200°C à 800°C pendant 3heures.

Selon la série des spectres de DRX, les nanotubes de TiO_2 obtenus par oxydation anodique puis traités thermique mettent bien en évidence la présence des phases cristallines. Les échantillons commencent à se cristalliser en phase Anatase à des températures entre 400 et 500 °C, des pics relative à l'Anatase dont les plans (101), (103) et (215). A partir de la température de 500°C, la phase Rutile commence à apparaître suivant le plan (110) ($2\theta=27,45^\circ$). Lorsque la température de recuit atteint les 600°C, la phase Anatase disparaît ou la phase Rutile est la prédominante suivant les plans (110), (101), (111), (210), (211) et (220). Le premier pic qui apparaît à $2\theta = 27.45$, correspondant au plan (110) est le plus intense. La transformation complète de la phase Rutile se produite à température de 700°C.

Le traitement thermique effectué sur les échantillons anodisés est nécessaire à la formation des phases cristallines. La structure amorphe obtenue avant recuit a été complètement transformée en structure cristalline.

IV.3. Caractérisation électrique des échantillons anodisés

La quatre pointes est la technique utilisée pour la mesure de la résistance par carrée des différents échantillons anodisés le long de ce travail. Il s'agit dans cette méthode de réaliser quatre contacts ohmiques séparés d'une même distance (est égal à 1mm), grande devant la dimension des contacts. On injecte un courant électrique entre les deux pointes externes et la mesure de la différence de potentiel entre les deux pointes internes permet de remonter à la résistivité de la couche.

IV.3.1. Caractéristique Courant -tension pour le titane pur

La figure (IV.11) illustre la caractérisation électrique courant - tension obtenue sur le titane pur.

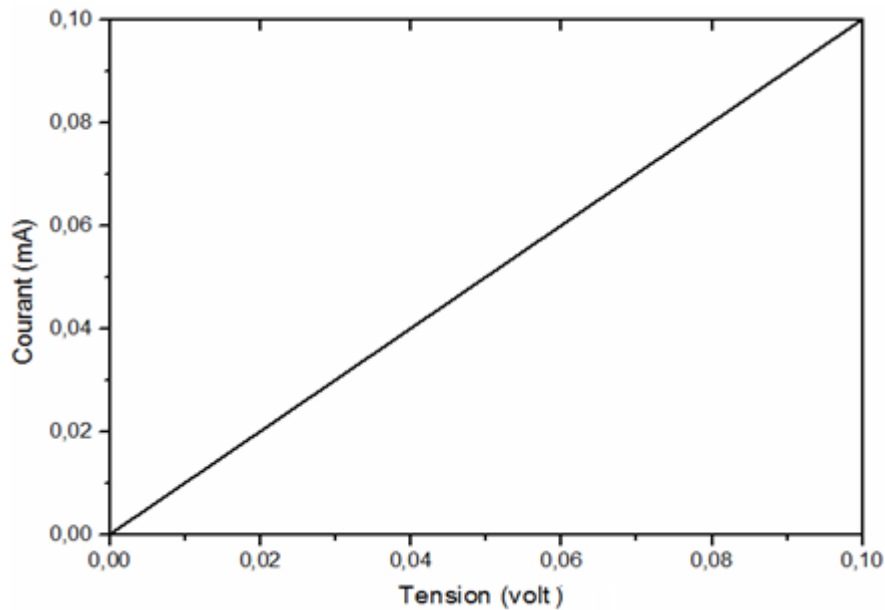


Figure IV.11 : Variation du courant en fonction de la tension sur le titane pur.

A travers ce graphe on constate que le courant et la tension varient d'une manière linéaire ($V=R \cdot I$), qui nous permettons d'obtenir la résistance par carrée en appliquant la relation suivante :

$$R_{\square} = 4,53 \frac{V(v)}{I(A)} (\Omega)$$

Et la résistivité ρ (Ω / m) est définie par :

$$\rho = 4,53 e \frac{V(v)}{I(A)} (\Omega / m)$$

Où e est l'épaisseur du film.

Pour cela on a : $R_{\square} = 4,32 \cdot 10^3 \Omega$.

A partir de résultat obtenu du mesure de la résistance par carrée, on peut dire que le titane pur (non anodisé) à un comportement électrique similaire à celui des semi-conducteurs ($10^{-6} < \rho (\Omega m) < 10^{10}$).

IV.3.2. Etude de l'influence des concentrations en ions fluorures sur les caractéristiques courant-tension des échantillons anodisés

La figure (IV.12) présente une série de caractéristique courant- tension obtenue sur des échantillons de titane ont été anodisés à une tension de 40V pendant 2 heures dans différents solutions (a, b, c et d) (figure IV.5).

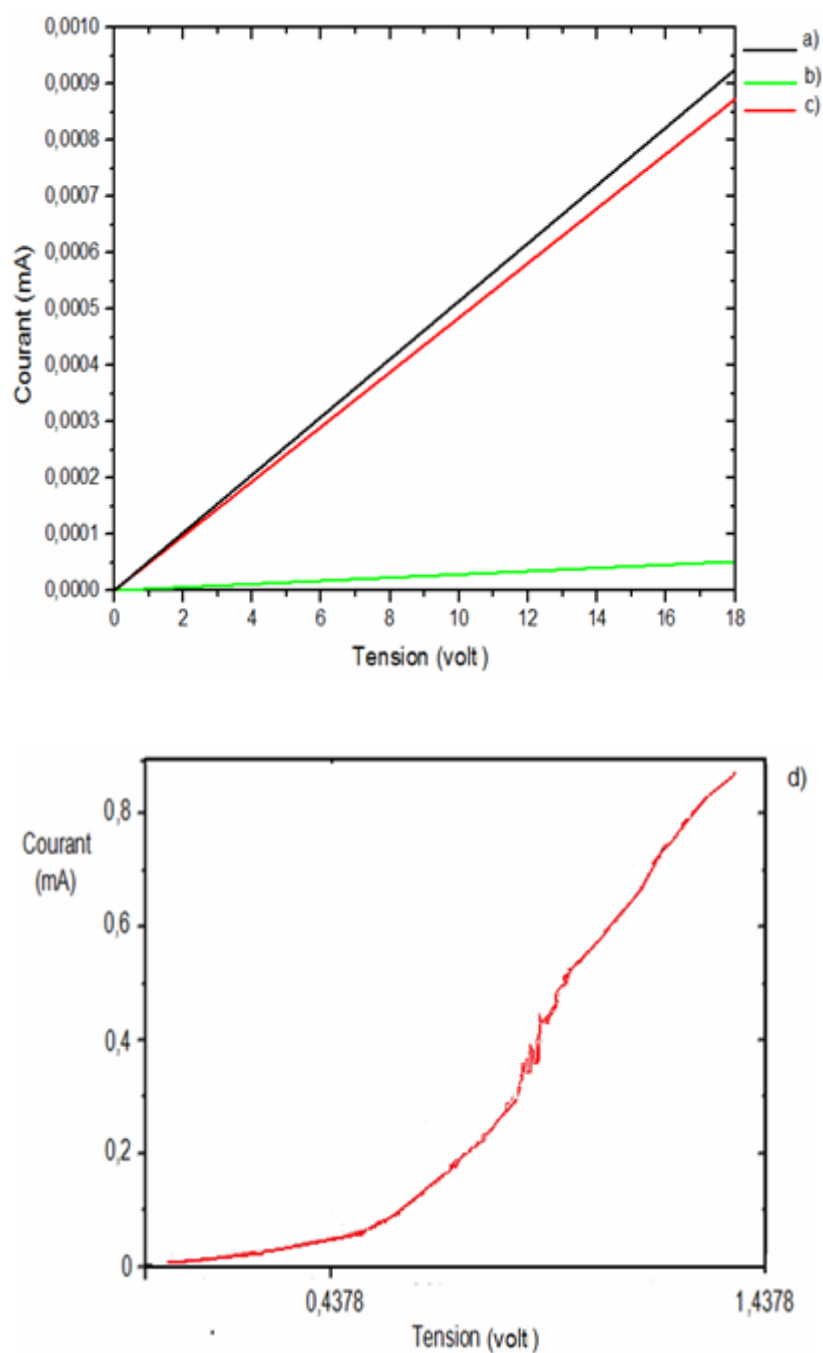


Figure IV.12 : Caractéristiques courant-tension des échantillons du titane anodisés.

Les figures (a, b et c) sont similaires entre elles, montrent une augmentation linéaire du courant en fonction du tension. Pour chaque figure nous avons calculé la résistance par carrée et la résistivité ou l'épaisseur de la couche formée est égale à $1\mu\text{m}$. Les résultats sont regroupés dans le tableau (IV.2).

L'allure du schéma (d) peut être décomposée en trois régions différentes. La première région dans laquelle l'intensité du courant varie linéairement avec la tension. La deuxième partie, où le comportement électrique présente une forme parabolique. Par contre sur la dernière région le comportement est linéaire (une droite).

Bain utilisé	$R_{\square}$ ($\Omega/\square$)	ρ (Ω/m)
A	$6,97 \cdot 10^7$	$6,97 \cdot 10^1$
B	$6,34 \cdot 10^9$	$6,34 \cdot 10^3$
C	$7,24 \cdot 10^8$	$7,24 \cdot 10^2$
D	$R1=2,76 \cdot 10^4$ $R2=7,65 \cdot 10^3$	$R1=2,76 \cdot 10^{-2}$ $R2=7,65 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV.2 : Mesure de la résistivité des différents échantillons.

D'après les résultats obtenus de la mesure de la résistivité des différents échantillons (a, b et c) anodisés dans différentes conditions (concentration en ions fluorures), on constate que le comportement électrique de ces derniers est similaire à celui des semi-conducteurs, Cette résistance est propre à l'oxyde formé sur le substrat de titane, donc le flux électrique n'a pas dépassé la couche d'oxyde.

Pour l'échantillon (d), dans la première région on a obtenu une résistivité de l'ordre de $2,76 \cdot 10^{-2} \Omega m$, donc le comportement électrique de l'échantillon dans cette phase est celui des semi-conducteurs (résistance propre de l'oxyde). La deuxième région à une forme parabolique peut être due au défaut de l'oxyde formé sur le Ti (type d'oxyde). La dernière partie, où le courant varie linéairement avec la tension, la résistivité est de $7,65 \cdot 10^{-3} \Omega m$, c'est-à-dire que l'échantillon dans cette phase a un comportement électriquement semi-conducteur. Cette résistance est celle propre du métal (titane), le flux électrique traverse l'interface oxyde/métal.

IV.3.3. Etude de l'influence du traitement thermique sur la résistance par carrée des échantillons anodisés

L'influence du traitement thermique sur les caractéristiques électriques des échantillons anodisés a été également étudiée. La figure (IV.13) présente les courbes de polarisation de deux échantillons du titane anodisés à 45V durant 2heures dans une solution qui contient 0,3

wt% de NH_4F et 2wt% de H_2O in mono éther éthylène glycol avant et après traitement thermiquement.

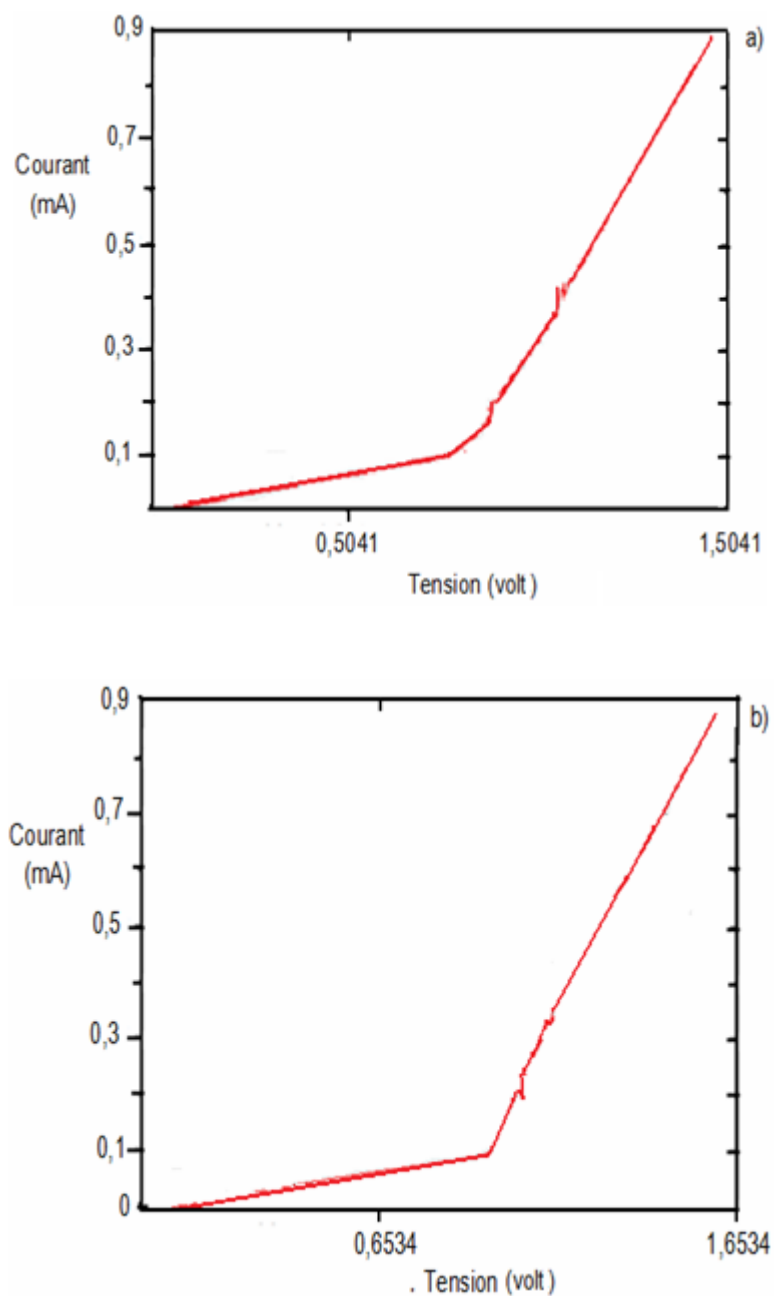


Figure IV.13: Caractéristique courant-tension des échantillons anodisés à 45V durant 2h :

a) avant recuit et b) après recuit.

Les courbes de caractérisation sont similaires avec ou sans recuit thermique. Le calcul de la résistivité est regroupé dans le tableau (IV.3).

échantillons	$R_{\square} (\Omega/\square)$	$\rho (\Omega/m)$
avant recuit (A)	$R_1 = 4,53 \cdot 10^4$ $R_2 = 3,88 \cdot 10^3$	$R_1 = 4,53 \cdot 10^{-2}$ $R_2 = 3,88 \cdot 10^{-3}$
après recuit (B)	$R_3 = 4,53 \cdot 10^4$ $R_4 = 3,69 \cdot 10^3$	$R_3 = 4,53 \cdot 10^{-2}$ $R_4 = 3,69 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV.3 : Mesure de la résistivité des échantillons anodisés :

A) avant recuit et B) après recuit.

Le calcul de la résistivité à travers les différentes régions de chaque échantillon, permet d'assimiler leurs comportements électriques à celui des semi-conducteurs. Le traitement thermique a pour but de surélever et stabiliser les couches d'oxydes formés sur le substrat du titane. En effet, le résultat obtenu d'après la mesure de la résistivité après recuit n'a pas varié par rapport à celui avant recuit.

IV.4. Caractérisation optique des échantillons anodisés

La caractérisation optique des couches nanotubulaires de dioxyde de titane (TiO_2) a été effectuée à l'aide d'une Spectroscopie UV –Visible disponible au laboratoire plastique de l'université de Limoges, la gamme spectrale s'étend de la longueur d'onde : $\lambda = 200$ à 800 nm.

La figure (IV.14) présente les spectres réflexion des échantillons anodisés à 30V pendant 2heures dans le mono éther éthylène glycol + 2wt% H_2O + 0,3wt% de NH_4F puis traités thermiquement allant de 300 à 900°C .

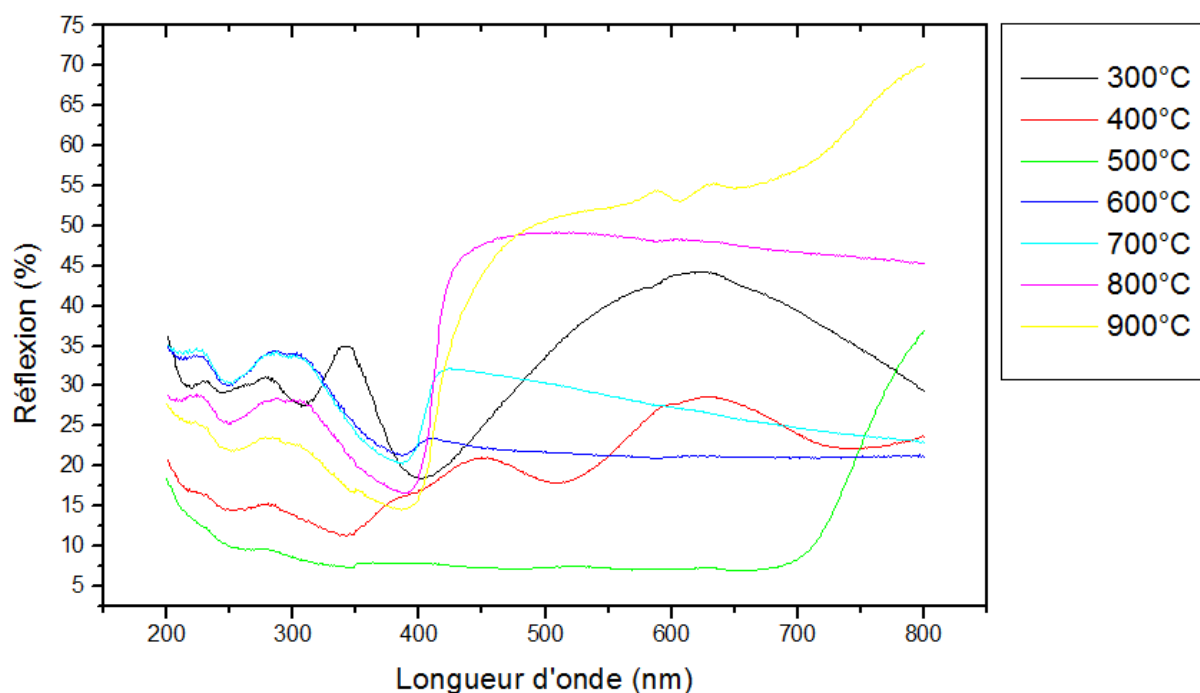


Figure IV. 14: Spectre de réflexion des échantillons anodisés puis traités thermiquement.

Les spectres que nous avons obtenus sont conformes à ceux obtenus dans la littérature pour les films de TiO₂ nanotubes [79]. Comme le montre cette figure, la réflexion des couches nanotubulaires de TiO₂ est plus faible à 500°C ; ce qui indique une faible activité recombinante des électrons et des trous comme expliqué par [79]; tandis qu'à 700°C, la réflexion de ces couches est la plus importante.

D'après Liu et al [79], le gap du TiO₂ nanotube augmente avec l'augmentation de la température jusqu'à 500°C favorisant une meilleure absorption (faible réflexion avec la formation de la phase Anatase), et diminue au-delà de cette température à cause de l'augmentation de la taille des grains et la formation de la phase Rutile en accord avec les spectres DRX obtenus (Figure IV.11). Ceci explique l'augmentation de la réflexion des échantillons recuits à 700°C.

Les spectres de réflexion montrent l'influence de traitement thermique (formation des phases cristallines Anatase et Rutile) sur le taux de réflexion des couches nanotubulaires de TiO₂. La structure Anatase a été identifiée comme étant la variété la plus efficace [13], cette différence est attribuée principalement à : largeur de la bande interdite, la mobilité des charges créées dans le semi-conducteur sous l'impact des photons absorbés.

Conclusion

Dans ce chapitre, on a étudié l'effet des différents paramètres de synthèse à savoir l'influence de la concentration d'ions fluorures et le temps d'anodisation sur la morphologie des nanotubes de dioxyde de titane. La caractérisation électrique par la méthode des quatre pointes des différents échantillons anodisés permet d'étudier la résistivité et leurs comportements électriques s'apparente à celui des semi-conducteurs.

La diffraction des rayons X effectuée sur les échantillons anodisés et traités aux différentes températures ont montré que les phases détectées sont purement cristallines et la phase Anatase commence à disparaître à partir de 600°C.

La caractérisation optique effectuée sur les échantillons anodisés et traités thermiquement allant de 300° à 900°C montre le taux de réflexion des couches nanotubulaires de TiO_2 avec la formation des phases cristallines.

Conclusion générale

Les nanostructures hautement ordonnées, notamment les nanotubes de dioxyde de titane, occupent une place importante dans le domaine de la recherche au cours de ces dernières années en raison de la diversité de leurs applications : photocatalyse, capteurs de gaz, biomédical, stockage et conversion de l'énergie solaire (photovoltaïque).

Nous avons présentés dans notre travail, l'effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales des nanotubes de dioxyde de titane élaboré par le processus d'anodisation électrochimique d'une feuille de titane à différentes conditions de synthèse (temps d'anodisation, concentration d'ions fluorures).

Dans le cadre de l'élaboration nous avons mis au point un réseau hautement ordonné des nanotubes de TiO_2 , par le choix de conditions expérimentales adéquates. En effet des structures nanotubulaires ont été obtenues en utilisant un milieu organique à base d'éthylène glycol.

L'analyse par microscopie électronique à balayage des échantillons réalisés montre à travers les micrographies des couches nanotubulaires de TiO_2 que ces dernières sont caractérisées par des propriétés morphologiques différentes. Les couches nanotubulaires de TiO_2 formées dans un bain à base d'éthylène glycol + 2wt% en eau et 0.3wt% de NH_4F sous une tension de 30 volts pendant 4 heures présentent une grande fraction du solide couvrant la surface du TiO_2 , elle est de 37% dans ce cas ; par contre la plus faible fraction obtenue durant 2 heures d'anodisation dans la même solution, elle est de 17%.

Le processus d'oxydation anodique conduit à la formation des couches nanotubulaires de structure amorphe. Les échantillons anodisés dans l'éthylène glycol possèdent une viscosité importante et influe considérablement sur la diffusion des espèces ; la faible diffusion des espèces chimiques, durant l'anodisation, entraîne une faible vitesse de dissolution chimique. Les courbes courant-tension obtenues durant l'anodisation montrent les différentes étapes de formation des nanotubes de TiO_2 et présentent un état stationnaire, à cette phase c'est l'étape de formation de la couche nanotubulaire.

La DRX permet d'identifier les phases présentes dans les couches nanotubulaires et la détermination de leurs natures. Lorsque la température de recuit est augmentée jusqu'à 600°C, la phase Anatase disparaît ; cette structure est largement utilisée dans plusieurs domaines

notamment en photocatalyse et en photovoltaïque. La transformation complète en phase Rutile se produit à la température de 700°C.

Nous avons effectué la mesure de la résistivité des échantillons anodisés sous différentes conditions, en utilisant la méthode des quatre pointes. Les courbes de caractérisations électriques des échantillons ont présentés un comportement électrique similaire à celui des semi- conducteurs.

Les spectres de réflexion montrent l'influence de traitement thermique sur le taux de réflexion des couches nanotubulaires de TiO_2 avec la formation des structures cristallines Anatase et Rutile.

En termes de perspective, il nous paraît intéressant dans une première étape de synthétiser des nanotubes de TiO_2 en utilisant d'autres bains électrolytiques et les caractériser pour obtenir des échantillons avec des propriétés optoélectroniques permettant leur utilisation en tant que couches antireflet dans le but d'améliorer le rendement de conversion de dispositifs électroniques.

Dans une seconde étape, réaliser des structures nouvelles de cellules solaires à l'aide d'hétérojonction avec le silicium comme substrat sur lequel seront déposées des couches de nanotubes de TiO_2 .

Bibliographie

Bibliographie

- [1] B. Emmanuel, thèse de Doctorat, « Croissance par ablation laser pulsé de nouvelles phases d'oxyde de Titane pour l'électronique transparente et la conversion de photons », Universités d'Orléans, 2010.
- [2] P. Convers, thèse de Doctorat, « Etude par STM de la déposition d'agrégats d'or sur TiO₂ et mesure de l'émission électronique secondaire induite par l'impact d'agrégats sur une surface », Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne, 2005.
- [3] B. Thomas, thèse de Doctorat, « Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de TiO₂ (B) nanométrique pour accumulateur lithium ion », Université de Nantes, 2009.
- [4] O. Rahim, A. Ben Chenna, T. Zaiz, K. Chaouch, T. Lanez, sci. fond. appl, vol. 3 N°. 2, 85-98, 2011.
- [5] S. Pardis, thèse de Doctorat, « Synthèse de nanoparticules d'oxyde de titane par pyrolyse Laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique », Université Paris Sud XI, 2011.
- [6] S. Christos, thèse de Doctorat, « Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur support microfibreux », Institut national polytechnique de Toulouse (France), 2007.
- [7] G. Diadioly, thèse de Doctorat, « Mise en évidence de la structure duplex des films minces formes sur des aciers inoxydables austénitiques : type aisi 304 et 316 », Université Cheikh Anta Diop de Dakar, 2003.
- [8] A. Benyoucef, thèse de Doctorat, « Développement de surface a base de dioxyde de titane par PVD pour une application aux cellules solaires », Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, 2008.
- [9] G. Diariatou, thèse de Doctorat, « Protection de photoélectrodes semiconductrices par des composites à base de polymères organiques conducteurs » Université de Paris 6, 1988.
- [10] S. Srimala, A. Khairul, S. Saharudin, Ch. Lai, IOP Conf. Mat, Sc.21, 012002, 2011.
- [11] O. Boussoum, thèse de Magister, « Etude de l'effet d'une couche mince de TiO₂ sur les paramètres d'une cellules solaires au Silicium », UMMTO, 2011.
- [12] D. Daniela, thèse de Doctorat, « Elaboration and study of TiO₂ nanostructures for hydrogen generation via photolysis of water », École doctorale ParisTech, 2011.

- [13] C M. Leroy, thèse de Doctorat, « Films mesoporeux de TiO_2 ou ZrO_2 dopes EuIII De la localisation des ions EuIII à l'étude des corrélations entre les propriétés de luminescence et la réactivité de surface », Université Bordeaux 1 (France), 2009.
- [14] L. Camille, thèse de Doctorat, « Impact de nanoparticules de TiO_2 et de nanotubes de carbone sur les végétaux », Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (Agro Paris Tech), 2011.
- [15] L. Luc, thèse de Doctorat, « Elaboration, caractérisation physico-chimique et simulation thermo-cinétique de couches d'oxydes de titane sous faisceau laser Nd-YAG impulsif », Ecole centrale de Lyon, 2002.
- [16] M. Woytasik, G. Julie, C. Villebasse. Paris-Sud-XI, vol 02, N° 01, 2008.
- [17] P-G. Aurélie, thèse de Doctorat « Etude des procédés de colmatage d'alliages d'aluminium anodisé ». Université Henri Poincaré Nancy-I. 2007.
- [18] A. Craig, L. Grimes, K. Mor. Gopal, University Park, PA 16802 USA. 2009.
- [19] K. Mor. Gopal, K. Oommen. M. Varghese, M. Paulose, S. Karthik, A. Craig, L. Grimes, Sol Ener, Mat, Solar Cells 90 - 2011–2075. 2006
- [20] V-N. Shantikumar, A. Balakrishnan, K- R- V. Subramanian, A. Amanu, M. Asha, B. Deepika. Mater. Sci., Vol. 35, No. 4, August 2012.
- [21] M-B. Raphaël, thèse de Doctorat « Minéralogie quantitative au microscope électronique à balayage et analyse d'images Application à la caractérisation minéralogique de résidus miniers » École Polytechnique de Montréal. 2003.
- [22] V. B. Dmitry, C.W. Frank, « Titanate and Titania Nanotubes, Synthesis, Properties and Applications », School of Engineering Sciences, University of Southampton, Southampton, UK, RSC Nanosc, Nanotechnology N°12, 2010.
- [23] S. Srimala, A-S. Khairul, L. Zainovia, T. TeohWah, Mat. Sc. Eng, 21, 365603, 2010.
- [24] C-M. Claudiu, B-S. Andrei, P. Cristian, Mat. Sci, Vol. 72. N°4, 2010.
- [25] L. Tian, K. Bhargava Ram, I. Ahmad, L. Menon, M. Holtz, Journal of Applied Physics, 97, 026101-3, 2005.
- [26] O-A. Komla, R-Y. Salah, S. Yves, Mat. Sc. Eng, 63172, 2007.
- [27] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, Mat Sci, 11 3–18, 2007.
- [28] S. Srimala, A.S. Khairul, W. Chin, Mat. Sc. Eng. N°21, 012002, 2011.
- [29] H.C. Liang, L. Xiang-zhong, J. Janusz, Mat. Sc. Eng. N°31, 241-249, 2001.
- [30] T. Sekino, IMRAM, University, Aoba-ku, Applied Physics 117, 17–32, 2010.

- [31] S. Karthik, K-M. Gopal, E-P. Haripriya, Y. Sorachon, P. Maggie, K-V. Oomman, A-G. Craig, *Nanotechnology* 18, 065707 (11pp), 2007.
- [32] F. Parret, thèse de Doctorat, « méthode d'analyse sélective et quantitative d'un mélange gazeux à partir d'un micro capteur à oxyde métallique nano particulaire » université de Toulouse, 2006.
- [33] J-A. Cobos, thèse de Doctorat, « metal additive distribution in TiO_2 and SnO_2 semiconductor gas sensor nanostructure material », Université de Barchalona, 2001.
- [34] M- C. benachour, thèse de Doctorat, « Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO_2 dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs » Université Mentouri-constantine, 2011.
- [35] K. Tomkouani, thèse de Doctorat, « Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux » Université de Poitiers; 2011
- [36] H. Bensouyad, thèse de Doctorat, « élaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées de dioxyde de titane (TiO_2) dopées et non dopées avec le ZrO_2 et le ZnO obtenues par voie sol-gel. » Université Mentouri-constantine, 2011.
- [37] B. Bakary, thèse de Doctorat « Contribution a l'étude de l'interface arsénure de gallium / électrolyte non aqueux » Université CHEikh.A.Diop, 1993.
- [38] Y. Sayad, Université Med Cherif M, Souk Ahras A. U. 2012 /2013.
- [39] S. Rael, B. Davat, B. Belhachemi. F-G, ISBN 2-909968-10-3, 2002.
- [40] G. Horowitz, A. Bourrasse, *phy.app.* 15.463-476, 1980.
- [41] C. Lyon, « Propriétés électriques des conducteurs et des semi-conducteurs » (MCC) C.E.S.I.R.E. Université J.Fourier Grenoble. 1, 2009.
- [42] A. chovet, P. masson, école polytechnique de Marseille, 2005.
- [43] L. Luc, « Physique et technologie des composants de puissance », université de Bordeaux 1, 2003.
- [44] J-B.Desmoulins, « Cours Interface physique-chimie Dispositifs électroniques », Institut national de science de Cachan, Département de physique, 2000.
- [45] D. galayko, A. Todd. UPMC, 2005.
- [46] N. Benahmed benabdallah, mémoire de Magister « Propriétés physiques des semi-conducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe » université Tlemcen, 2006.

- [47] Dj. Zalouk, mémoire de Magister, « Elaboration et caractérisation électronique et électrochimique des oxydes formés thermiquement sur quelques matériaux passivables (Titane, Aluminium, Acier inoxydable et Cuivre)» Université M'Hamed Bougara, 2010.
- [48] S. Bernard, C. Herman, « physique des semi-conducteurs », édition ellipses, 1990.
- [49] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur>.
- [50] B. Multon, « Composants de l'électronique de puissance semi-conducteurs et passifs », ENS de Cachan Antenne de Bretagne, 2001.
- [51] J. Jean-Baptiste, thèse de Doctorat, « Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu » Institut national polytechnique de Toulouse, 2007.
- [52] S. Joly-marcelin, thèse de Doctorat, « étude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable martensitique : utilisation d'une cellule a couche mince », université de Toulouse, 2012.
- [53] S. Idris, thèse de Doctorat, «modélisation par impédance d'une pile à combustible PEM pour utilisation en électronique de puissance », INPL, 2006.
- [54] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur>.
- [55] K. Laurent, thèse de Doctorat, « Etude expérimentale de la microstructure et des propriétés électriques et optiques de couches minces et de nanofils d'oxydes métalliques (d-Bi₂O₃ et ZnO) synthétisés par voie électrochimique » Université Paris-Est, 2008.
- [56] F. Forest, « Alimentations à découpage, convertisseurs à résonance », Université de Strasbourg, 2009.
- [57] M. Chappey, « composant semi conducteur : réalisation fonctionnement caractéristiques », Dunod, 1969.
- [58] M. Lavabre, « Electronique de puissance » D.E.S Physique, 1996.
- [59] M. Berd, mémoire de Magister, « Etude de la dispersion capacitive des électrodes rugueuses par la méthode de spectroscopie d'impedance : Influence du désordre de surface et de l'adsorption anionique », Université Mentouri Constantine, 2005.
- [60] S-R.Morison, « electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes», chapitres 2 et 3, Plenum press, New York, 1980.
- [61] T. Hong, G.W. Walter, M. Nagumo, Corros. Sci, vol 38, N°9, 1996.
- [62] P. Pu, H.Cachet, E.M.M.Sutter, Electrochim. Acta 55, 5938– 5946, 2010.
- [63] A.G. Kontos, A.I. Kontos, D.S Tsoukleris, V. Likodimos, J. Kunze, P. Schmuki, P. Nanotechnology, N° 20, 045603 1-9, 2009.

- [64] L. Chetibi, thèse de Doctorat, « Elaboration et étude des biomatériaux nanostructurés de type Hydroxyapatite/MWCNTs/TiO₂/Ti » université Constantine, 2014.
- [65] R-S. York, S-R. Rupashree, C. Krista, S. Biplab, M. Mano, Mat,sci, N°6, 2892-2957; 10.3390/ma6072892, 2013.
- [66] H. Melhem, thèse de Doctorat, « Nouvelles électrodes poreuses de TiO₂ à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide » Institut XLIM UMR CNRS 7252, N ° 62, 2011.
- [67] V.A. Myamlin, V. Pleskov, Electrochemistry of semiconductors, Plenum Press, New York, 1967.
- [68] F-Z. Kherchaoui née Ghomrani, thèse de Doctorat, « élaboration et caractérisation de couche minces de ZnO :Al et ZnO :Al /TiO₂ » UMBB, 2011/2012.
- [69] N. Boughnim, D. Tripoul, J. Audibert, « Cellule photovoltaïque de Graetzel », Université de Nice Sophia-Antipolis, Licence physique, 2008
- [70] A-L. Rudd, C-B. Breslin, Electrochim. Acta. 45, 4015, 2000.
- [71] I. Athanassios, L. Vlassis, S. Thomas, S-T. Dimitrios, F. Polycarpos, R. Ioannis, P. George, K. Doohun, K. Julia, S. Patrik, Chem. Mater., Vol. 21, N° 4, 2009.
- [72] R. Poulomi, S. Berger, P. Schmuki, Chem. Int. Ed, 50, 2904 – 2939, 2011.
- [73] G. Dawei, A. Craig, K-V. Oomman, Mat. Res.Vol. 16, N°12, 2001.
- [74] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, 621, 254–266, 2008.
- [75] F. Di Quarto, A. Di Paola, S. Piazza, C. Sunseri, Solar Energy Mat, 11, 419, 1985.
- [76] B.Swati, R. Tushar, L. Pinaki, B. Anjan and B. Subhayan, International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing, Vol. 2, No. 1, Février 2014.
- [77] Z. Xiaoxing, Z. Jinbin, J. Yichao, X. Peng and T. Ju , ISSN 1424-8220, 7 March 2012.
- [78] H. Andrew, M. Amanda and M. Hu, ISSN 1424-8220, October 2012.
- [79] R. Liu et al. / Materials Research Bulletin 48, 1458–1467, 2013.

Annexe

Pattern : 00-044-1294		Radiation = 1.540600 2thi h k l					Quality : High			
Ti		35.094	25	1	0	0				
		38.422	30	0	0	2				
		40.171	100	1	0	1				
Titanium		53.005	13	1	0	2				
		62.951	11	1	1	0				
		70.663	11	1	0	3				
		74.160	1	2	0	0				
		76.221	9	1	1	2				
		77.370	6	2	0	1				
		82.292	1	0	0	4				
		86.762	1	2	0	2				
		92.732	1	1	0	4				
		102.364	2	2	0	3				
		105.802	1	2	1	0				
		109.046	4	2	1	1				
		114.283	3	1	1	4				
		119.261	1	2	1	2				
Lattice : Hexagonal S.G. : P63/mmc (194) a = 2.95050 c = 4.68260 Z = 2 Mol. weight = 47.90 Volume [CD] = 35.30 Dx = 4.506 I/Icor = 0.90										
Color: Gray Sample source or locality: Sample was obtained from A.D. Mackay Inc. General comments: Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 6.7%. Additional pattern: Validated by calculated pattern. Additional pattern: To replace 5-682. General comments: Component of pyrotechnic boom powders. Data collection flag: Ambient.										
Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., ICDD Grant-in-Aid (1993) CAS Number: 7440-32-6										

Radiation : CuKα1	Filter : Monochromator
Lambda : 1.54056	crystal d-sp : Diffractometer
SS/FOM : F17=387(0.0026,17)	Internal standard : Si

Pattern : 01-078-2486

Radiation = 1.540600

Quality : Calculated

[illegible]

Pattern : 00-021-1276

Radiation = 1.540600

Quality : High

TiO ₂ Titanium Oxide Rutile, syn <i>Also called:</i> titania			2th i h k l									
			27.447 36.086 39.188 41.226 44.052 54.323 56.642 62.742 64.040 65.480 69.010 69.790 72.410 74.411 76.510 79.822 82.335 84.260 87.464 89.557 90.708 95.275 96.017 97.177 98.514 105.099 106.019 109.406 116.227 117.527 120.059 122.788 123.660 131.847 136.549 140.052 143.116 155.870	100 50 8 25 10 60 20 10 10 2 20 12 2 1 4 2 6 4 2 8 4 6 6 4 1 2 2 2 4 2 2 8 8 8 6 8 12 2 2	1 1 2 1 2 2 3 1 2 2 3 4 2 1 1 1 3 1 4 5 2 3 3 4 5 1 1 1 4 2 4 5	1 0 0 1 0 1 2 0 1 2 0 1 2 3 0 1 2 1 3 0 1 2 3 2 2 0 3 1 3 2 2 3 2 3 4 3	0 1 0 1 0 1 0 2 0 1 1 2 1 2 2 0 2 0 3 3 0 1 2 1 3 2 2 1 3 0 					

Résumé

Des réseaux hautement ordonnés de nanotube de dioxyde de titane (TiO_2) ont été élaborés par l'utilisation de la méthode d'anodisation électrolytique d'une feuille de titane de dimension d'environ 1cm du côté et 2 mm d'épaisseur ayant une pureté de 97.98%. Afin d'avoir une structure nanotubulaire de TiO_2 , nous avons optimisé deux paramètres de synthèses dont les concentrations d'ions constituant le bain électrolytique ainsi que le temps d'anodisation. Par la suite, nous nous sommes intéressés à la compréhension de l'effet des températures de recuit sur les différentes propriétés à savoir les propriétés électriques et surtout structurales.

Mots clés : TiO_2 , anodisation, nanotube de TiO_2 , traitement thermique.