

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

Faculté de Génie de construction

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention d'un diplôme de master académique en Génie Mécanique

Option : Energétique

Thème

ELABORATION ET CARACTERISATION DES COUCHES MINCES, POREUSES ET NANO TUBULAIRES DE TIO₂ POUR UNE APPLICATION PHOTOVOLTAÏQUE

Présenté par :

Mlle KEDDAM Smina Mlle IMEDJAIDRENE Ouiza Proposé par : Mme R.ZEDEK

Dirigé par : Mlle S.MENDIL

Devant les jurys d'examen :

- Mr ZAZI Nacer,	Professeur, UMMTO, Président.
- Mr KERKADI Samir,	Maitre-assistant « A », UMMTO, Examinateur.
- Mlle MENDIL Sabrina,	Maitre de conférence « B », UMMTO, Encadreur.
- Mme ZEDEK Rezika,	Doctorante, UMMTO, Co-encadreur.

Promotion 2018-2019

Remercíements

En premier lieu, nous tenons à remercier DIEU Tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour mener à bien notre travail.

Nous tenons avant tout à remercier notre promotrice *Mme S.MENDIL* et Co-promotrice *Mme R.BEN KACI* pour leurs aides, conseils, disponibilités durant toute la période de ce projet de fin d'études.

Nos vifs remerciements s'adressent à *Mme L.REKEB* maître de conférence à l'université de Mouloud Mammeri de Tízi Ouzou pour son aide, ses conseils précieux et pour tous les moyens qu'elle nous a mis à notre disposition.

Nous avons à cœur également de remercier les ingénieurs de laboratoire de génie mécanique qui ont eu la gentillesse de nous aider.

Nous remercions également les membres de jury qui ont l'amabilité d'accepter d'examiner ce travail.

Enfín, nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes parents, quí sont toujours à mes côtés, quí m'ont encouragé et soutenu dès mon enfance, grâce à eux que j'ai pu atteindre ce succès Que Dieu les protège

A la pensé de mon cher grand père.

A mon frère Chabane.

A mes sœurs Karíma, Nora, Nadía, Adídí et Lydía

A mes petits anges Arezki, Youcef, Sila, Iliz et Yani

A mes beaux-frères Said, Samir et Hakim

Et à mon cher ami Yacoub et ma chère amie et collègue Ouiza

Et tous mes amís et collègues sans exceptions

Smína

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A la mémoire de mon cher papa.

A ma mère qui est toujours à mes côtés, qui m'a encouragée et m'a soutenues depuis mon enfance, grâce à elle que j'ai pu atteindre ce sucées. Que dieu me la protège.

A mes frères et sœurs en partículier ma chère **Lydia** et toute ma famille.

A une personne qui m'a vraiment soutenue dans cette période de mémoire ; mon cher cousin **Samy**.

A ma chère **Thinhinane** et **Nacim**.

A ma chère collègue **Smína**.

A tous mes amís et collègues sans exception.

Ouiza

Introduction générale	1
Chapitre I :les semi-conducteurs	
I.1 Introduction	3
I.2 Différentsmatériaux	3
I.2 .1 Les conducteurs	3
I.2.2 Les isolants	3
I.2.3 Les semi-conducteurs (SC)	4
I.3 Bandes d'énergie	4
I.4 Notion de gap direct et gap indirect	5
I.4.1 Gap direct	6
I.4.2 Gap indirect	7
I.5 Propriétés des semi-conducteurs	7
I.5.1 Semi-conducteurs purs (intrinsèques)	7
Nature de la conduction dans un semi-conducteur pur	8
I.5.2 Semi-conducteurs extrinsèques (dopés)	9
Semi-conducteur de type N	9
Semi-conducteur de type P	10
La jonction PN	10
I.6 Semi-conducteur cristallin et semi-conducteur amorphe	11
I.7 L'électrolyte	12
I.7.1 Niveaux d'énergies dans un électrolyte	12
I.7.2 Interface semi-conducteur/ électrolyte	14
I.7.3 Conduction électrique des semi-conducteurs et échange des électrons avec l'électrolyte	15
Conclusion	17

Chapitre II: Etat de l'art sur l'oxyde de titane (TiO2) et des couches minces du TiO2

I.Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	20
I.1.Les propriétés des TCO	21
I.2.Différents types d'oxydes	23
I.3.Différents types des défauts dans les oxydes transparents conducteurs (TCO)	23

Sommaire

I.4.Critères de choix des oxydes transparent conducteurs	
I.5.Application des oxydes transparents conducteurs (TCO)	
I.6.Utilisation des TCO comme couche antireflet	
II. Le titane	27
II.1.Historique	
II.2.Généralités	
II.3. Propriétés du titane	
III. Le dioxyde de titane (TiO ₂)	28
III.1.Présentation du TiO2	
III.2.Les propriétés du TiO2	
Les 11 variétés de TiO2	
III.3.Domaine d'application de Tio2	
Santé et beauté	
Environnement	
Sport	
Peinture et revêtement	
L'alimentation	
Les énergies	
IV. Les couches minces	34
IV.1.Définition d'une couche mince	
IV.2.Principe de dépôt des couches minces	
IV.3.Les différentes techniques de dépôt des couches minces	
V.les nanotubes de dioxyde de Titane	36
V.1.Historique	
V.2.Elaboration des structures nano tubulaires	
V.3.L'anodisation électrochimique	
V.4.Mécanisme de croissance des structures nano tubulaires	
V.5.Gravure électrochimique	39
V.6.Les facteurs influençant la croissance des couches nano tubulaires de TiO2	40
V.7.Domaines d'applications des nanotubes de TiO2	40
V.7.a. L'énergie solaire photovoltaïque (ou énergie photovoltaïque ou EPV)	

Chapitre III	: Techniques	expérimentales
---------------------	--------------	----------------

I. Elaboration de films de TiO2 par anodisation éle	ctrochimique du titane42
I.1. les électrodes utilisées	
I.2. Préparation des électrodes	
I.2.1. Principe de l'enrobage	
I.2.2. Nettoyage des échantillons	
I.3. Anodisation électrochimique	45
I.4. Le recuit des échantillons anodisés	
II. Les techniques d'analyses et de caractérisations	électrochimiques47
II.1. Technique d'analyse de surface	47
II.1.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)	
II.2.Les techniques électrochimiques	
a) La chronopotentiométrie	
b) La chronoampérométrie	
c) La voltampérométrie cyclique	
d) Voltamètrie linéaire : courbes intensité-potentiel	
Chapitre IV: Résultats et discu	ssions
I. Techniques d'analyses	51
I.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	
I.1.1.Microstructure d'un échantillon de titane pur	
I.1.2. Microstructure d'un échantillon de titane anodisé	
I.1.3. Microstructures des échantillons de titane anodisés	
I.1.3.a. première concentration de l'électrolyte	
I.1.3.b. deuxième concentration de l'électrolyte	
I.2. Etude électrochimique	
Conclusion générale	

References bibliographie

Liste des figures

Figure I.1 : Diagramme des bandes d'énergies pour les trois types de matériaux5
Figure I.2: Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: a) direct, b) indirect7
Figure I.3 : cas du silicium intrinsèque8
Figure I.4 : Le dopage de type N9
Figure I.5 : Le dopage de type P10
Figure I.6 : migration des charges mobiles vers le plan de jonction10
Figure I.7 : Densité d'état d'un semi-conducteur : a) cristallin; b) amorphe11
Figure I.8 : Modèle de niveaux d'énergie d'un électrolyte contenant un couple redox définie
par Grischer13
FigureI.9 :Egalisation des niveaux de Fermi lors de la formation d'une interfaceSC/électrolyte
Figure I.10 Caractéristiques courant-tension et schémas de bandes en fonction de la tension
appliquée pour un semi-conducteur de type p avec un courant de réduction saturé15
Figure I.11 : Caractéristiques courant-tension et schémas de bandes en fonction de la tension
appliquée pour un semi-conducteur de type N avec un courant d'oxydation saturé15
Figure II.1 :Les TCO les plus couramment utilisés comme électrode transparente pour les
cellules solaires
Figure II.2 : Quelques applications des TCO
Figure II.3 : (a) Structure de la phase rutile de TiO2. (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de
l'octaèdre constitutif du rutile27
Figure II.4: (a) Structure de la phase anatase de TiO2. (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de
l'octaèdre constitutif de l'anatase
Figure II.5: (a) Structure de la phase brookite de TiO2. (Ti en rouge, O en bleu)(b) structure
de l'octaèdre constitutif de la brookite
Figure II.6: Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO2
Figure II.7: Position des BV et BC de quelques semi-conducteurs
Figure II.8: Synoptique des différentes techniques de dépôt des couches minces
Figure II.9: Description d'une cellule électrochimique dans laquelle l'échantillon Ti est
anodisé
Figure II 10: Représentation des différentes étapes de formation des nanotubes de TiO2 39

Figure II.11: Représentation schématique de deux états de base dans la croissance
denanotubes de TiO240
FigureIII.1:les électrodes de travail 'Titane42
Figure III.2: Schéma de principe d'un échantillon enrobé à chaud :a)Appareil utilisé pour
l'enrobage, b) l'échantillon préparé43
Figure III.3: Matériels utilisés pour le polissage mécanique : a)polisseus, b) tapis de feutre
rotatif44
FigureIII.4 : Dispositif d'anodisation d'une plaque du titane46
FigureIII.5: Four utilisé pour le recuit des échantillons anodisés
FigureIII.6: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB)
FigureIII.7: Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en
l'absence d'une limitation par le transport de matière
FigureIII.8: dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et d'impédance
électrochimique (AUTOLAB)
Figure IV.1: micrographie MEB e spectre EDS
Figure IV.2 : Micrographie MEB et spectre EDX obtenues à la surface. Titane anodisé et
recuit à 450°C,b)spectreEDS associé
figure IV.3: Images MEB surfaciques des nanotubes de TiO2 obtenues par anodisation des
échantillons de titane dans l'éthylène glycol + 5wt% en eau et 0.3wt% de NH4F pendant 1h
Sous une tension : a) 20V, b) 40V, c) 60V
Figure (IV.4): Images MEB surfaciques des nanotubes de TiO2 obtenues par anodisation des
échantillons de titane dans l'éthylène glycol + 2wt% en eau et 0.3wt% de NH4F pendant 1h
Sous des tensions : a) 20V, b) 40V, c) 60V
Figure IV.5: Modèle géométrique utilisé pour calculer les caractéristiques géométriques d'une
couche nanotubulaire. (a) face supérieure et (b) vue latérale55
Figure (IV.5) : Courbes voltampérométrique de Ti pur et anodisé pendant 1 heure(courbe de
Tafel)

Liste des tableaux

Fableau I.1: la rgeure de la bande interdite	.6
Tableau II.1: Données cristallographiques des phases Anatase, Rutile et Brookite	de
ГіО2	.24
Cableau II.2: Caractéristique des phases Anatase et Rutile	60
Tableau IV.1 : Paramètres géométriques de 2 couches de nanotubes de TiO2 (surf	ace
géométrique L: longueur des tubes; Dint: diamètre interne; Dext: diamètre externe; X: v	ride
entre les tubes; w:épaisseur des murs et la surface spécifique	.55
Tableau IV.2 : paramètres électrochimiques obtenus par les tracés des courbes	de
Гafel	.58

Nomenclature

- TCO: Les oxydes transparents conducteurs
- CdO: oxyde de cadmium
- Nm : nanomètre
- eV: Électronvolt
- **σ**: Sigma
- S.cm-1 : Conductivité électrique
- cm-3 : Centimètre cube
- **μ**: *Micro*
- **ρ**: résistivité
- T: facteur de transmission
- **R** : *Réflectance ou facteur de réflexion*
- A: absorbance ou facteur d'absorption
- T: Le facteur de transmission
- ØT: lumière transmise
- ØR : l'intensité de la lumière réfléchie au niveau de sa surface
- A: le facteur d'absorbation
- ØA: l'intensité de la lumière absorbée
- Ø0: l'intensité lumineuse incidente
- a: le coefficient d'absorbation
- **K** : coefficient d'extinction
- λ : Lamda
- π : *pi constante d'Archimède*
- n: l'indice de réfraction
- **Q** : *facteur de qualité*
- **r** : résistance carré.
- **D**: épaisseur du film
- %: pour cent
- Cm : *centimètre*
- **ITO**: oxyde transparent isolant

HMF : heat mirror films **LED** : *Light Emitting Diode* K:kelvin C° : degré celsius MPa : megapascal Nm : nanomètre g:gramme **BC** : bande de conduction **BV:** *bande de valence* **UV :** *ultra violet* **HF** : *fluorure d'hydrogène* **EPV** : *L'énergie solaire photovoltaïque* **MEB** : *microscopie électronique* à *balayage* **EDS** : Energy Desperssive Spectroscopy **I** : *densité de courant (A.m*⁻²) **I**₀: densité de courant d'échange ($A.m^{-2}$) a : coefficient de transfert **F** : nombre de Faraday (C.mol⁻¹) **R** : constante des gaz parfaits(mol⁻¹.K⁻¹) wt : le pourcentage en masse

Introduction générale

L'élaboration des matériaux sous forme de couches minces présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. Les matériaux élaborés sous forme de couches minces possèdent en particulier des propriétés physico-chimiques différentes de celles des matériaux massifs. L'étude des propriétés physiques des matériaux nanostructures présente un grand intérêt pour les communautés scientifiques et industrielles. En effet, lorsque l'on diminue la taille des composants d'un objet jusqu'à l'échelle nanométrique, les propriétés physiques de ces objets s'en trouvent modifiées et même améliorés. L'interprétation physique a donné une naissance à une nouvelle recherche sur le dépôt en couches minces d'une famille d'oxydes qui joue le rôle de la transparence et la conduction au même temps qu'on l'appelle les oxydes transparents conducteurs (TCO).

Durant les dernières années, Les oxydes semi-conducteurs en couches minces, et en particulier le dioxyde de titane ont fait l'objet de très nombreux travaux de recherches. Le développement de ces matériaux est lié à leurs intéressantes propriétés physiques. Le dioxyde de titane (TiO_2) est un semi-conducteur présent des propriétés électriques et optiques intéressantes.

Ce mémoire, articulé en quatre chapitres, porte spécifiquement sur l'élaboration et la caractérisation des couches minces, et plus précisément sur des couches poreuses et nano tubulaires de TiO₂. Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire de physique et chimie des matériaux (LPCM).

Dans le premier chapitre, nous exposons quelques notions de bases essentielles à l'étude de la théorie des semi-conducteurs. Ensuite nous nous sommes intéressés aux mécanismes de transfert de charges à l'interface semi-conducteur/ électrolyte.

Le deuxième chapitre est consacré à une synthèse bibliographique détaillé concernant les oxydes transparents conducteurs(TCO), en particulier le dioxyde de titane (TiO2). Dans un premier temps, nous présentons les propriétés physiques et chimiques (optiques, électroniques, structurales......) du TiO2. Dans un second temps, nous citons leur domaine d'application. 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), ainsi que les caractérisations électrochimiques (courbes intensités-tension).

Le dernier chapitre résume les différents résultats obtenus et leurs interprétations.

Le travail sera clôturé par une conclusion générale qui résume toutes les informations acquises durant cette étude.

I.1 Introduction

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides utilisés pour la fabrication des composants électroniques. Le matériau semi-conducteur le plus utilisé est le silicium (Si). Autres matériaux semi-conducteurs : germanium(Ge), arséniure de gallium (AsGa), phosphure d'indium (InP), le dioxyde de titane(TiO₂)... Ils sont caractérisés par leur résistivité qui peut varier de $10-4 \Omega$.m à 102Ω .m en fonction de la température (ρ diminue lorsque T augmente) : ils se situent donc entre les conducteurs et les isolants. Les semi-conducteurs ont été découverts au XIXème siècle mais leurs applications pratiques ont commencé en 1947 avec la découverte du transistor qui a remplacé les tubes à vide, encombrants, peu fiables et grands consommateurs d'énergie.

I.2 Différents matériaux

Les matériaux peuvent être classés par leurs propriétés électriques en trois types :

Les conducteurs, les semi-conducteurs et les isolants.

I.2 .1 Les conducteurs

Un conducteur est un matériau qui conduit aisément le courant électrique. Les meilleurs conducteurs sont des matériaux constitués d'un seul élément comme le cuivre, l'argent, l'or et l'aluminium, ces éléments étant caractérisés par des atomes ayant un seul électron de valence faiblement lié à l'atome. Ces électrons de valence peu retenus peuvent facilement se détacher de leur atome respectif et devenir des électrons libres. Par conséquent, un matériau conducteur possède beaucoup d'électrons libres qui, lorsqu'ils se déplacent tous dans la même direction, engendrent le courant.

I.2.2 Les isolants

Un isolant est un matériau qui ne conduit pas le courant électrique sous des conditions normales. La plupart des bons isolants sont des matériaux composés de plusieurs éléments, contrairement aux conducteurs. Les électrons de valence sont solidement rattachés aux atomes, laissant très peu d'électrons libres de se déplacer dans un isolant.

I.2.3 Les semi-conducteurs (SC)

Par son habilité à conduire le courant, un semi-conducteur est un matériau se situant entre le conducteur et l'isolant, ils se caractérisent par des atomes à quatre électrons. Un semiconducteur à l'état pur n'est pas un bon conducteur ni un bon isolant.

Les semi-conducteurs les plus utilisés sont : le silicium, germanium et le carbone.

I.3 Bandes d'énergie

Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes. 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 interdite, appelées aussi gaps.

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

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

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

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.

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.

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 [1].



Figure I.1 : Diagramme des bandes d'énergies pour les trois types de matériaux.

I.4 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 composésissus des colonnes III et V du tableau périodique des éléments chimiques, et les matériaux à gap indirect, comme le silicium (colonne IV) (voir tableau 1).

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. Ces extrema représentent dans un semi-conducteur à l'équilibre des domaines énergétiques ou la densité de porteur type P pour la bande de valence et type N pour la bande de conduction sont importantes. [2]

Cristal	Gap	Eg, eV		Cristal	Gap	Eg.	, eV
		0 K 300 K				0 K	300 K
Diamant	Ι	5.4		HgTe	d	-0.30	
Si	Ι	1.17	1.11	PbS	d	0.286	0.34-0.37
Ge	Ι	0.744	0.66	PbSe	i	0.165	0.27
aSn	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	Ι	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	
AlSb	Ι	1.65	1.6	ACl			3.2
SiC(hex)	Ι	3.0		AgI			2.8
Те	D	0.33		Cu ₂ O	D	2.172	
ZnSb		0.56	0.56	TiO ₂		3.03	

Tableau I.1 : Largeur de la bande interdite, i correspond à un "gap indirect" et d à un "gap direct"[3].

I.4.1 Gap direct

Un semi-conducteur à gap direct, lorsque le maximum de la bande de valence est au minimum de la bande de conduction ; donc ils correspondent au même vecteur d'onde(k).

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 EG passe dans la BC sans changer de quantité de mouvement ($\Delta p = \hbar \Delta k = 0$) [4]:

 $\vec{P} = m.\vec{V} = \hbar.k...$ I.1

Le seuil d'absorption optique est égal à :

 $\omega = \frac{Eg}{\hbar}$I.2

I.4.2 Gap indirect

On parle de semi-conducteur à gap indirect, lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande conduction se situent à des valeurs distinctes du vecteur d'onde (k) sur le diagramme E(k).[ils correspondent à des valeurs d'onde (k) differents]. [2]



Figure I.2: Structure de bande d'un semi-conducteur à gap: a) direct, b) indirect [4].

I.5 Propriétés des semi-conducteurs

I.5.1 Semi-conducteurs purs (intrinsèques)

Les semi-conducteurs purs sont des solides cristallisés : les atomes sont régulièrement disposés dans l'espace, ils forment un cristal. Dans le cas du silicium par exemple, chaque atome possède quatre électrons périphériques qu'il met en commun avec les quatre atomes voisins \rightarrow liaisons entre atomes assurant la rigidité du cristal. Sous l'effet de la température ambiante, certains électrons peuvent acquérir une énergie suffisante pour quitter une liaison entre deux atomes \rightarrow il y a alors création d'une paire électron/trou. L'atome de silicium correspondant devient alors un ion positif. [5]



Figure I.3 : cas du silicium intrinsèque.

• Nature de la conduction dans un semi-conducteur pur

Un semi- conducteur pur ou intrinsèque est un semi-conducteur dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs. Le courant électrique dans un semi-conducteur pur est constitué :

- d'électrons libres qui se déplacent entre les atomes ;

- d'électrons liés qui peuvent se déplacer de trou en trou : équivalent au déplacement d'un trou. Un trou est donc équivalent à une charge +e sautant d'atome en atome.

Dans un semi-conducteur pur, chaque électron libéré crée un trou \rightarrow concentration de trous = concentration d'électrons libres ($\approx 10^9$ e-/cm3 pour le silicium à 25 °C). Plus la température augmente, plus il y a création de paires électron/trou \rightarrow augmentation de la conductivité d'un semi-conducteur avec la température. [6]

I.5.2 Semi-conducteurs extrinsèques (dopés)

Dans le domaine de semi-conducteur, le dopage est l'action d'ajouter des impuretés en petites quantités à une substance pure afin de modifier ses propriétés de conductivité.

Les propriétés des semi-conducteurs sont en grande partie régies par la quantité de porteurs de charge qu'ils contiennent. Ces porteurs sont les électrons ou les trous. Le dopage d'un matériau consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Ces atomes vont se substituer à certains atomes initiaux et ainsi introduire davantage d'électrons ou de trous.

Les atomes de matériau dopant sont également appelés impuretés, et sont en phase diluée : leur concentration reste négligeable devant celle des atomes du matériau initial.

• Semi-conducteur de type N

Dans un cristal de semi-conducteur pur, on ajoute des impuretés (atomes étrangers) possédant 5 électrons périphériques pour un type N, ex : arsenic, phosphore, antimoine. C'est le dopage. Parmi ces 5 électrons périphériques, 4 forment des liaisons avec des atomes de silicium, le cinquième devient un électron libre. Les atomes d'impuretés sont appelés donneurs (d'électrons). Ils deviennent des ions positifs fixes par rapport au cristal.

Le nombre d'électrons libres augmente dans le cristal \rightarrow concentration d'électrons libres > concentration de trous. Les électrons sont majoritaires et les trous sont minoritaires, le semi-conducteur est de type N.[6]



Figure I.4 : dopage de type N

• Semi-conducteur de type P

De même, si on ajoute à un cristal de semi-conducteur pur des atomes d'impuretés possédant 3 électrons périphériques, il manque un électron pour assurer une liaison \rightarrow création d'un trou qui peut accepter un électron : les impuretés sont des accepteurs (d'électrons), ex: bore, gallium, aluminium, indium. Ils deviennent des ions négatifs fixes par rapport au cristal. Le nombre de trous augmente : concentration de trous > concentration

d'électrons libres. Les trous sont majoritaires et les électrons minoritaires. Les emiconducteur est de type P. [6]



Figure I.5 : Le dopage de type P

• La jonction PN

La jonction PN est la mise en contact d'un semi-conducteur de type P et d'un semiconducteur de type N, on observe au niveau de la jonction l'apparition d'une zone de charges d'espace, dans laquelle il n'a y pas de charges mobiles. En effet, à l'interface de ces deux couches, un champ électrique se forme dû à la différence de charge et empêche les électrons libres de rejoindre les trous.



Figure I.6 : Migration des charges mobiles vers le plan de jonction

I.6 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 [2].

L'état cristallin est caractérisé par des bandes de conduction et de valence bien marquées et séparées par une bande interdite (figure 6.a). Les différents types de défautsque l'on peut rencontrer dans cette structure en fiable nombre peuvent crées 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 [7].

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 6.b).



Figure I.7 : Densité d'état d'un semi-conducteur : a) cristallin; b) amorphe [2].

I.7 L'électrolyte

L'électrolyte est une solution conductrice de l'électricité. La présence d'ions, chargés électriquement, assure le caractère conducteur de la solution dont on peut distinguer :

- Électrolytes forts : des solutés qui se dissocient complètement dans le solvant donnant des solutions de forte conductivité électrique (comme les acides et les bases fortes).
- Électrolytes faibles : des solutés qui se dissocient partiellement dans le solvant donnant des solutions de faible conductivité électrique (comme les acides et les bases faibles).

I.7.1 Niveaux d'énergies dans un électrolyte

Pour représenter la structure énergétique d'une solution électronique, Gerischer 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 [2].

Dans un couple redox, l'espèce oxydée est représentée par un niveau d'énergie vacant E_{ox} qui possède un caractère accepteur d'électrons. L'espèce réduite est représentée par un niveau d'énergie plein E_{red} qui possède un caractère donneur d'électrons. 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 . Le niveau d'énergie représente l'énergie de solvatation de l'espèce qui dépond de son degré d'oxydation. En fait, cette énergie subit des fluctuations dans le temps, ce qui amène à considérer ces deux niveaux E_{ox} et E_{red} comme des maximums de distribution statique gaussiennes W_{ox} et W_{red} qui s'expriment par les relations suivantes [2]:

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

Avec : Eox : l'énergie la plus probable associée aux états vides

Ered : l'énergie la plus probable associée aux états occupés

K B: constante de Boltzmann.

T: température.

Un couple redox sera caractérisé par une énergie standard E°_{redox} définie par la relation suivante :

 $E_{red}^{\circ} = \frac{(E_{ox} + E_{red})}{2}....I.5$



Figure I.8 : *Modèle de niveaux d'énergie d'un électrolyte contenant un couple redox définie par Grischer* [8].

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 [2]:

E° redox est reliée au potentiel standard redox Vo du couple redox en solution par la relation:

$$E_{redox}^{\circ} = -eV_0 - K_B T \ln \frac{[OX]}{[red]} \quad \dots \quad I.7$$

I.7.2 Interface semi-conducteur/ électrolyte

Un électrolyte est généralement composé d'une espèce moléculaire présente sous la forme réduite et oxydée, nommée médiateur redox. Suivant la concentration en espèces réduites et oxydées, le potentiel d'oxydoréduction du médiateur rédox fluctue selon la loi de Nernst.

$$E = E^{\circ}(M/M^{-}) + \frac{RT}{nF} \ln[\frac{a^{U1}(M)}{a^{U1}(M^{-})}]....I.8$$

Il est alors possible de créer un parallèle avec les niveaux énergétiques décrits pour un solide en que les espèces réduites (Réd.) constituent des niveaux donneurs d'électrons

(orbitales occupées) et les espèces oxydées (Ox.) des niveaux accepteurs d'électrons (orbitales vides) (modèle de Gerischer). Un « pseudo » niveau de Fermi pour le couple oxydo-réducteur peut alors être défini comme étant un niveau statistique de présence des électrons à température ambiante, au même titre que le niveau de Fermi dans un solide. Ce niveau électronique intermédiaire entre les orbitales vides et occupées correspond en fait au potentiel d'oxydoréduction du médiateur redox. [9]



Figure I.9 : Egalisation des niveaux de Fermi lors de la formation d'une interface SC/électrolyte. [8]

I.7.3 Conduction électrique des semi-conducteurs et échange des électrons avec l'électrolyte

La différence de potentiel, qui s'établie dans un semi-conducteur en contact avec un électrolyte conduit à une courbure des bandes énergétique de conduction et de valence. Trois situations sont alors possibles :

• L'équilibre électrochimique est tel qu'aucune différence de potentiel ne s'établie entre l'électrode et la solution, ou bien l'électrode est polarisée de manière à ce que cette différence de potentiel soit nulle : Les bandes sont plates (fig.15-a). Le potentiel pour lequel cette situation est observée est nommé ²potentiel de bande plate (V_{pb}).

• Pour un semi-conducteur de type n (resp. type p), l'électrode est polarisée anodiquement (resp. cathodiquement), (fig.15-b). Les porteurs majoritaires (électrons pour un semiconducteur de type n et trous pour un type p) sont transférés profondément dans l'électrode et ne peuvent participer aux réactions électrochimiques. Le semi-conducteur est dit alors en situation d'appauvrissement.

• Pour un semi-conducteur de type n (resp. type p), l'électrode est polarisée cathodiquement (resp. anodiquement) (fig.15-c). Les porteurs majoritaires s'accumulent cette fois à la surface de l'électrode. L'établissement d'un courant entre l'électrode et l'électrolyte est possible. Les éventuelles réactions électrochimiques sont possibles. Le semi-conducteur est dit alors en situation d'accumulation. Dans tous les cas, la différence entre l'énergie des bords des bandes de conduction ou de valence (E_{cs} et E_{vs}) et celles des bandes au sein du matériau (E_c et E_v) est appelée courbure de bandes.



Fig I.10 : Caractéristiques courant-tension et schémas de bandes en fonction de la tension appliquée pour un semi-conducteur de type p avec un courant de réduction saturé.[8]



Fig I.11 : *Caractéristiques* courant-tension et schémas de bandes en fonction de la tension appliquée pour un semi-conducteur de type N avec un courant d'oxydation saturé.[8]

La situation d'appauvrissement interfaciale (fig.15-b) est très utile pour caractériser la nature d'un semi-conducteur (type n ou type p). En effet, dans une telle configuration de charge, la capacité d'interface C vérifie la relation de Mott-schotky :

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_{dc}^2} + \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e_0 N} \left(V - V_{bp} - \frac{kT}{e_0} \right) \quad \dots$$
 I.9

 C_{dc} étant la capacité de double couche, ε la constante diélectrique du milieu d'étude, ε_0 La permittivité du vide, N le taux de dopage, e_0 la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann, T la température, V_{pb} potentiel de bande plate et V le potentiel appliqué à l'électrode. V- V_{bp} représente la courbure des bandes du semi-conducteur et le tracé 1 / C2 en fonction potentiel appliqué conduira donc à une droite de pente positive pour un semiconducteur de type n et négative pour un de type p [9].

Conclusion

On a vu dans ce chapitre les différents matériaux. on s'est intéressé essentiellement sue les semi-conducteurs et leurs propriétés. Et dans le chapitre qui suit on va s'intéressé un exemple des SC très utilisés dans la nouvelle recherche qui est le dioxyde de titane (TiO2) qui est utilisé souvent sous forme de couches minces.

Références de chapitre I

[1] H.FRAOUCENE, mémoire Magistère, « effet de la température (traitement thermique) sur les propriétés optoélectroniques et structurales de TiO₂ nanotubes.

[2] Dj. Zalouk, mémoire de Magister, « Elaboration et caractérisation électronique et électrochimique des oxydes formés thermiquement sur quelques matériaux pasivables (Titane, Aluminium, Acier inoxydable et Cuivre)» Université M'Hamed Bougara, 2010.

[3] S. Bernard, C. Herman, « physique des semi-conducteurs », édition ellipses, 1990.

[4] N. Benahmed benabdallah, mémoire de Magister « Propriétés physiques des semiconducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe » université Tlemcen, 2006.

[5] Bauer S, Kleber S, Schmuki P, TiO2 nanotubes: tailoring the geometry in H3PO4/HF electrolytesElectrochem Commun (2006); 8:1321.

[6] J.M. Macak et al., TiO2 nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications Current Opinion in Solid State and Materials Science 11 (2007) 3–18

[7] A. chovet, P. masson, école polytechnique de Marseille, 2005.

[8] A. RENAUD, Thèse de Doctorat, « semi-conducteurs de type P pour une application en cellules solaires à colorant. Université de Nantes, 2013.

[9]Parkhutik VP, Shershulsky VI, Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium, J Phys D (1992); 25:1258.

Chapitre II : Etat de l'art sur l'oxyde de titane (TiO2) et des couches minces du TiO2.

Le présent chapitre est consacré à l'étude bibliographique de couches minces de dioxyde de titane et les nanotubes.

En premier lieu nous présenterons des rappels sur: les oxydes transparents conducteurs , le Titane et le dioxyde de Titane . Par la suite nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales, électriques, chimiques et optiques du dioxyde de titane et son domaine d'application. à la fin nous nous attelé à présenter l'état de l'art de ses propriétés .en dernier nous attacherons plus d'attentions sur les couches minces et les nanotubes de TiO2 . Un intérêt particulier sera accordé à la présentation de leurs différents domaines d'applications.

Les oxydes transparents conducteurs (TCO)

La découverte des TCO remonte au début du vingtième siècle c'est en 1907, quand Bädeker a constaté que les couches minces d'oxyde de cadmium (CdO) déposées à l'intérieur d'une chambre à décharge luminescente étaient à la fois conductrices et transparentes. Depuis cette découverte, l'intérêt technologique de ce type de matériaux est devenu très important, d'où les nombreux travaux réalisés avec succès dans ce domaine. Cette première observation a donné naissance à un thème de recherche nouveau qui demeure après un siècle un sujet d'actualité. Ainsi, de nombreuses méthodes de préparation ont été développées. De nombreux matériaux TCO sont apparus ensuite, citons en Particulier: SnO₂, ZnO₂, SnO4, SnO2 et le TiO₂.

Pour qu'un matériau soit transparent dans le domaine du spectre visible, il ne doit pas absorber la lumière dans l'intervalle de longueur d'onde allant de 380 à 750 nm; autrement dit, il doit posséder un gap optique supérieur à 3,1 eV (exemple, le verre). La plupart de ces matériaux présentent donc un caractère isolant

L'interprétation physique des données à ce comportement original quant aux propriétés électriques et optiques de ces matériaux a permis d'orienter, l'obtention de tels matériaux, présentant un bon compromis entre transparence à la lumière visible et bonne conductivité électrique, constitue un enjeu industriel important avec succès les travaux expérimentaux. Selon les résultats obtenus de nos jours, on peut classer les oxydes transparents conducteurs parmi les semi-métaux. [1]

Chapitre II : Etat de l'art sur l'oxyde de titane (TiO2) et des couches minces du TiO2.

Un excellent TCO est défini par une forte conductivité électrique combinée avec une faible absorption dans le visible. En général, ces deux caractéristiques sont liées à l'épaisseur de la couche déposée. Par exemple, elles dépendent de la taille des grains, qui, usuellement croit avec l'épaisseur du film. Les TCO les plus connus sont les oxydes d'indium, de cadmium, d'étain, de zinc et de gallium. Couramment, les oxydes sont dopés par un métal. Cependant ce dopant métallique n'est actif que lorsqu'il se substitue au métal primaire. La bande de conduction est alors, fortement perturbée par chaque atome dopant, la diffusion des électrons de conduction est alors accrue, et la mobilité et en conséquence la conduction chute. C'est pourquoi certains oxydes sont dopés avec du fluor, qui, lorsqu'il se substitue à l'oxygène, engendre une perturbation de la bande de valence, ce qui minimise la diffusion des électrons de conduction [2].

I.1.Les propriétés des TCO

I.1.a. Les propriétés électriques

La physique des semi-conducteurs à large gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ , s'exprimant en S.cm-1, est le produit de la densité de porteurs de charge N (cm-3), de la mobilité de porteurs de charge μ (cm2.V⁻¹s⁻¹), et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (C) (équation II.3) [3].

 $\sigma = \frac{1}{\rho} = N. q. \mu$ (Pour un semi-conducteur de type N)II.1

La résistivité ρ , définie comme étant l'inverse de la conductivité, s'exprime en (Ω .cm). Une propriété de surface importante dans le domaine des TCO est la et l'épaisseur dprésistance carrée R²(Ω), définie comme le rapport entre la résistivité de la couche suivant la relation [3] :

 $R^2 = \rho/d$ II.2

La conductivité des TCO est due soit à la présence de défauts de structure induisant une non-stœchiométrie de l'oxyde, soit à un dopage approprié. Le dopage permet d'augmenter la densité de porteurs libres de façon à placer le niveau de Fermi très proche de la bande de conduction, voire à l'intérieur de celle-ci pour les TCO fortement dopés. Ceci implique que la bande de conduction soit remplie en partie d'électrons à température ambiante, rendant ainsi les TCO conducteurs [3].

Chapitre II : Etat de l'art sur l'oxyde de titane (TiO2) et des couches minces du TiO2.

Une autre façon d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité des Porteurs. Toutefois, la mobilité est intrinsèquement dépendante des mécanismes de diffusion et ne peut être, par conséquent, contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un paramètre important influençant la conductivité [4].

I.1.b. Les propriétés optiques

Les propriétés optiques des matériaux sont régies par trois phénomènes essentiels que sont la transmission T (Transmit tance ou facteur de transmission), la réflexion R (Réflectance ou facteur de réflexion) et l'absorption A (absorbance ou facteur d'absorption) [5].

a. Le facteur de transmission T

Il est défini comme étant le rapport entre l'intensité de la lumière transmise (ØT) à travers un.

$$T = \frac{\phi T}{\phi 0}$$
 et $T\% = 100. T$ II .3

b. Le facteur de réflexion R

C'est l'intensité de la lumière qui est réfléchie au niveau de sa surface (\emptyset R) par rapport à l'intensité lumineuse incidente (\emptyset 0) [5].

 $\mathbf{R} = \frac{\phi \mathbf{R}}{\phi \mathbf{0}} \qquad \text{et} \qquad \mathbf{R} \% = \mathbf{100.R} \qquad \dots \qquad \text{II.4}$

c. Le facteur d'absorption A

C'est le rapport entre l'intensité de la lumière absorbée (ØA) et l'intensité lumineuse incidente (Ø0) [5].

 $A = \frac{\phi A}{\phi 0}$ et A% = 100.A II.5

* Le coefficient d'absorption

La loi de Beer-Lambert permet de relier le flux transmis, l'épaisseur de la couche d et le coefficient d'absorption α à l'aide de l'équation suivante [5] :

 $T = (1 - R)e^{-\alpha d}$ II.6

Avec :

T et R : Transmission et réflexion du film d'oxyde transparent conducteur.

 α étant le coefficient d'absorption du film, lié au coefficient d'extinction k qui traduit l'absorption du rayonnement par le matériau par la relation suivante :

Les mesures de la transmission, de la réflexion et de l'épaisseur des oxydes transparents conducteurs permettent de déduire l'indice de réfraction n, le coefficient d'extinction k et le gap E [5].

I.2.Différents types d'oxydes

Depuis une trentaine d'années, de nombreuses études portent sur l'utilisation de couches transparentes conductrices. De nombreux matériaux TCO sont apparus citons en particulier : *In203, Sn02, Zn0, Cd2Sn04, CdSn02,003: Sn (ITO), Zn0: Al, Sn02:* nb, *Sn02;Zn0: Al,In203: F ... etc.*

Mais trois matériaux spécifiques sont à l'honneur : l'oxyde de zinc ZnO l'oxyde d'étain SnO2 et le dioxyde de titane TiO₂. Ces oxydes ont en commun trois caractéristiques principales :

- 1. La largeur de la bande interdite est importante (> 3 eV)
- 2. Le composé stœchiométrique est un isolant.

3. Le matériau dégénéré possède une densité de porteurs élevée mais pas au point de créer une absorption dans le visible. En fait, les fréquences d'absorption se situent dans l'infrarouge, à la limite du visible. Le matériau est transparent au visible [6].

I.3.Différents types des défauts dans les oxydes transparents conducteurs (TCO)

Les défauts présents dans les TCO dépendent de la méthode de croissance et des conditions d'élaboration de ce matériau. On pourra énumérer les défauts suivants:

- 1. Défauts ponctuels (interstitiels, lacunes, atomes étrangers).
- 2. Défauts linéaires (dislocations et sous-joints de grains).
- 3. Défauts plans (macles, joints de grains).

Il existe d'autres types de défauts d'ordre thermique (Phonon) ou électrique (électrons, trou) [6].

I.4. Critères de choix des oxydes transparent conducteurs

Le facteur de qualité Q (appelé aussi figure de mérite Fm) d'un film mince TCO peut être défini comme le rapport Conductivité électrique σ / absorbance optique dans le visible A.

$Q = \sigma/A = -\{r Ln(T + R)\}^{-1} = T. \sigma. D$(II.8)

- D'où : σ [Ω ⁻¹cm⁻¹] conductivité électrique.
 - A [cm⁻1] coefficient d'absorption.
 - $r[\Omega]$ résistance carré.
 - T [%] transmission totale dans le visible.
 - **R** [%] réflectivité totale dans le visible.
 - **D** [cm] épaisseur du film.

La diversité des TCO et de leurs applications correspond au fait que le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité.il existe d'autres paramètres :

- * stabilité thermique, chimique et mécanique.
- * la toxicité.
- * le faible coût de préparation.
- * les contraintes de mise en œuvre.
- * La durée de vie.

I.5.Application des oxydes transparents conducteurs (TCO)

Les propriétés des TCO présentées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

a)Cellules solaires

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes. Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique (afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active) et une bonne conductivité électrique (pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photo générées).

La tenue du matériau est aussi un élément clé pour une cellule performante. Le TCO doit être inerte au flux d'hydrogène présent dans la phase de dépôt du silicium. En sa présence, l'ITO (oxyde transparent isolant) peut brunir et perdre de sa transparence, contrairement à une

couche mince de ZnO qui reste stable. De plus, la couche doit être stable dans le but de conserver ses propriétés électro-optiques pendant au moins quinze ans [7].



Figure II.1 : Les TCO les plus couramment utilisés comme électrode transparente pour les cellules solaires.

b) Capteurs à gaz

En présence de certains gaz, les propriétés électriques des OTC peuvent changer. Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité [6].

Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité,...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis [6].

c) Revêtements couches protectrices ou intelligentes

Les TCO sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface. La plus simple des applications est l'application directe d'une de leurs caractéristiques. En effet, les TCO réfléchissent les proches et lointains infrarouges. Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces
Chapitre II : Etat de l'art sur l'oxyde de titane (TiO2) et des couches minces du TiO2.

matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants (Heat Mirror films (HMF)).

d)Systèmes optoélectroniques

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO. Par exemple, des LED sont fabriquées avec la jonction ZnO/p-GaN [9]. Grâce à l'émergence de TCO de type p, des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en TCO ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour l'électronique transparente. Des jonctions PN ont été réalisées avec les TCO de type n communs tels que la jonction p-SrCu2O2/n-ZnO pour construire une LED [9].



Figure II.2 : Quelques applications des TCO [10].

I.6.Utilisation des TCO comme couche antireflet

Le fonctionnement des couches antireflets, repose sur l'adaptation de l'indice de réfraction de la couche de façon à produire des interférences destructives à une certaine longueur d'onde en tenant compte de l'épaisseur de la couche. Le matériau utilisé comme couche antireflet doit être non absorbant dans la gamme du spectre solaire [11].

II. Le titane

II.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 «sable noir », il a pu séparer avec un aimant permanent un minerai dense et noir qu'il avait appelé le mannacanite (c'est-à-dire ilménite) [11].

II.2. Généralités

Tableau : II.1 Généralité sur le titanume

Symbole	Ti
Numéro atomique	22
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 8, 4
Masse atomique	47,867 u
	⁴⁶ Ti(8 %),
	⁴⁷ Ti(7,3 %),
Isotopes les plus stables	⁴⁸ Ti (73,8 %),
	⁴⁹ Ti (5,5 %),
	⁵⁰ Ti (5,4 %)
Série	métaux de transition
Groupe, période, bloc	4, 4, d
Densité	4,51
Point de fusion	1.668 °C
Point d'ébullition	3.287 °C
Température de transformation allotropique	882°C
Température d'ébullition	3287°C
Conductivité thermique	16,7 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
La résistivité thermique à 20°C	47,8 . 10 ⁻⁸ Ω m
Coefficient de dilatation linéaire à 25 °C	8,5.10 ⁻⁵ K ⁻¹
Module d'élasticité	11.10 ⁻⁴ MPa

II.3. Propriétés du titane

Le titane fait partie des métaux de transition. C'est un métal léger et il n'est pas rare puisque les sources minérales sont réparties. il est très apprécié dans l'industrie à plus d'un titre car sa masse volumique est inférieure de 40 % à celle de l'acier mais sa résistance mécanique est importante ainsi que sa résistance au feu, et il a une excellente tenue à la corrosion. En outre, il est très biocompatible, comme l'or et le platine, il est utilisé dans des applications courantes telles que l'industrie du sport, l'automobile et même de la joaillerie.

III. Le dioxyde de titane (TiO₂)

III.1. Présentation du TiO2

Après la dissolution de William Gregor 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 [14,15]. 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.

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 [16]. Ses propriétés optiques ainsi que sa non toxicité permettent au TiO2 d'être employé par exemple comme écran anti UV dans les crèmes solaires [17,14].

Ses propriétés électriques ne sont pas moins variées. Lorsque sa composition est stœchiométriques, le TiO2 se comporte comme un isolant, alors que quelques défauts suffisent pour le rendre semi-conducteur [18].

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 [19,20], en raison de sa large bande interdite qui est de l'ordre de 3,2 eV.

III.2.Les propriétés du TiO2

III.2.1.les propriétés structurales

Le dioxyde de Titane (TiO2) est un semi-conducteur de type N qui existe dans la nature sous plusieurs formes cristallographiques (onze variétés)

Les 11 variétés de TiO2

Actuellement, onze variétés de dioxyde de titane sont répertoriées. Dont sept sont stables à température et à pression ambiante : la hollandite (TiO2(H)), le TiO₂(B), la ramsdellite (TiO2(R)), l'anatase, la brookite, le rutile et la columbiteisotype à Į-PbO2 (ou TiO2-II, columbite) [20-18]; et quatre qui ne sont stables qu'à haute pression : la baddeleyite (TiO2-III), le TiO2 type OI, le TiO2 type OII (cotunnite) et le c-TiO2 (type CaF2) [21-22]. Le tableau I.1 regroupe par ordre croissant de densité, les paramètres cristallins des variétés TiO2 et le nombre de motifs Z par maille.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés qu'aux phases rutile, anatase et brookite. Le TiO2 possède de nombreuses applications technologiques. L'anatase possède un indice de réfraction élevé et n'absorbe pas dans le visible ; ses propriétés optiques en font un très bon pigment blanc pour les plastiques, la peinture ou le papier [23]. La phase anatase a aussi été étudiée pour ses propriétés catalytiques et son utilisation en optoélectronique. De nombreuses études ont été également menées sur ces phases pour leurs applications en photo catalyse [24].

a)La phase rutile(RTiO2)

La structure TiO2 rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (figure I.1a), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti4+. Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont a = 0,45937 nm et c = 0, 29581 nm. C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Lorsqu'il est stœchiométrique, le TiO2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3 eV. Cependant, des écarts à la stœchiométrie peuvent être obtenus par recuit à haute température (> 500 °C) sous ultravide ou sous atmosphère réductrice et par l'interaction avec un faisceau de particules chargées (électrons ou ions). Des défauts ponctuels se présentant soit sous la forme d'ions du titane interstitiels (défauts majoritaires en cas de faibles sous-stœchiométries), soit sous la forme de lacunes d'oxygène

Chapitre II : Etat de l'art sur l'oxyde de titane (TiO2) et des couches minces du TiO2.

[27] sont alors créés, ce qui rend l'oxyde semi-conducteur de type n [26]. De plus, la constante diélectrique du rutile est bien plus élevée que celle du SiO2 couramment utilisé dans les dispositifs de microélectronique, ce qui en fait un remplaçant potentiellement intéressant [27,28].



Figure II.3 : (a) Structure de la phase rutile de TiO2. (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif du rutile [29].

Dans cette structure, chaque atome de titane est au centre d'un octaèdre (figure I.1b) légèrement distordu d'atomes d'oxygène avec quatre liaisons équatoriales Ti-O courtes (1,945 Å) et deux liaisons apicales plus longues (1,979 Å). L'enchaînement de ces octaèdres se fait soit par des arrêtes soit par des sommets. Les atomes d'oxygène sont, quant à eux, tous liés à trois atomes de titane (deux liaisons courtes et une liaison longue).

b) La phase anatase (A-TiO2)

L'anatase est une structure tétraédrique (figure I.2a) allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier (figure I.2b), Les distances dans le cristal sont très légèrement raccourcies par rapport à la phase rutile : quatre liaisons quasi-équatoriales courtes (1,933 Å) et deux liaisons apicales longues (1,978 Å) pour chaque atome de titane. Les atomes d'oxygène sont trivalents avec deux liaisons courtes et une liaison longue. L'anatase est

également un isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV [30,31]. Cette structure est formée à des températures plus basses que celles de la formation du rutile et encore de la brookite.

La phase anatase est surtout utilisée pour sa tonalité bleutée, et sa compatibilité avec les azurants optiques. Ils sont également moins abrasifs que les rutiles. En fait, cette phase a été peu étudiée, bien qu'elle intéresse beaucoup de chercheurs, à cause de son utilisation en photo-catalyse et dans la technologie des cellules solaires. Récemment, des monocristaux d'anatase ont été synthétisés, et leurs études ont montrées des propriétés électriques complètement différentes de celles du rutile. Ces observations sont en accord avec l'étude des propriétés électroniques et optiques des films minces d'anatase [32–33].



Figure II.4: (a) Structure de la phase anatase de TiO2. (Ti en bleu, O en rouge) (b) structure de l'octaèdre constitutif de l'anatase [29].

c)La phase brookite (B-Tio2)

La troisième forme cristalline métastable du TiO2 est la brookite de structure orthorhombique (figure I.3); ses paramètres de maille sont : a = 0, 546 nm; b = 0,918 nm ; c = 0,514 nm. La synthèse de la brookite pure est très difficile à réaliser. La plupart des études portant sur la synthèse du TiO2 brookite montrent la présence simultanée des phases de brookite et du rutile et/ou de l'anatase. A hautes températures, à partir de 750 °C, la brookite

Chapitre II : Etat de l'art sur l'oxyde de titane (TiO2) et des couches minces du TiO2.

se transforme en rutile. Elle a une masse volumique dm = 4.12 g/cm3, intermédiaire entre celle de l'anatase (dm = 3.89 g/cm3) et du rutile (dm = 4.25 g/cm3).

La brookite a un groupe de symétrie D2h [34, 35], il comprend huit molécules par maille. Les octaèdres TiO6 sont disposés en chaines parallèles à la direction [36], et celles-ci en couches parallèles. La phase brookite de TiO2 est moins symétrique que les phases rutile et anatase ce qui engendre des surfaces plus compliquées ayant une plus grande activité intrinsèque des sites acido-basiques de surface. Récemment certaines études ont examiné le comportement photocatalytique du TiO2-pure brookite en couches minces préparées par le procédé sol-gel et ont conclu sur une excellente performance photocatalytique pour la dégradation du propanol-2 gazeux.



Figure II.5: (a) Structure de la phase brookite de TiO2. (Ti en rouge, O en bleu)(b) structure de l'octaèdre constitutif de la brookite.

	Anatase	Rutile	Brookite
Structure	Tétragonale	Tétragonale	Orthorhombique
Groupe d'espace	I41 /a md	P 42 /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			

Ce tableau résume les données cristallographiques des phases les plus utilisées :

Tableau II.2: Données cristallographiques des phases Anatase, Rutile et Brookite du TiO2

III.2.2. 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)

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 [14,]. Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet.

III.2.3. Propriétés catalytiques

La définition correcte de la photocatalyse inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photosensibilisateurs. La photocatalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur. La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes :

- 9 Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
- 9 Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
- 9 Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
- 9 Désorption des produits ;
- 9 Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

Les réactions photocatalytiques avec le TiO2, sont limitées à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet UV (figure ...).



Figure II.6: Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO2

III.2.4. Indice de réfraction du TiO2

III.2.5. Gap du TiO2

L'oxyde de titane est un semi-conducteur 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 comme on les a citer précédemment [1,4].

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 II.7 : Position des BV et BC de quelques semi-conducteurs [12].Le tableau (I.2) récapitule les différentes caractéristiques des phases Anatase et Rutile.Tableau II.3 : Caractéristique des phases Anatase et Rutile [25].

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, Photoconductivité élevée Eg = 3,0 Ev Plus actif en photocatalyse	Eg = 3,0 Ev Photoconductivité faible Moins actif en photocatalyse Indice de réfraction : 2,605 - 2,903
Indice de réfraction : 2,561 - 2,488	

III.3. Domaine d'application de Tio2

• Santé et beauté

Dans les produits de soins de la peau et cosmétiques, le dioxyde de titane est utilisé comme pigment et comme épaississant pour les crèmes, il est utilisé à, notamment sous sa forme nanométrique pour sa transparence et sa capacité à absorber les UV.

• Environnement

Le dioxyde de titane empêche les émissions néfastes de pénétrer dans l'atmosphère (nettoie l'air que nous respirons).

• Sport

Remplacer les habituels maillots et cuissards noirs des cyclistes par une version blanche avec le dioxyde de titane intégré afin de renforcer la protection solaire.

• Peinture et revêtement

Le tio2 est un ingrédient essentiel pour obtenir des finitions blanches qui durent longtemps sur les bâtiments et aussi nous pouvons entourer d'un arc-en-ciel de teintes en hauts couleurs durables et aussi est un composant crucial de la révolution de peintures automobiles.

• L'alimentation

Dans de nombreux produits alimentaires, le TiO2 est utilisé comme colorant alimentaire (joue le rôle d'agent blanchissant) sous l'appellation E171.

• Les énergies

Un type de cellule photovoltaïque disponible sur le marché, les cellules Grätzel, utilise également du dioxyde de titane nanométrique afin de produire de l'énergie solaire par le biais d'un processus similaire à la photosynthèse employée par les plantes.

Alors on peut résumer le rôle de dioxyde de titane comme suit :

- Blanc éclatant Une substance d'une blancheur sans égale, avec un fort pouvoir colorant et opacifiant et un brillant unique.
- Résistant Sa stabilité sous l'effet de la chaleur, de la lumière et des intempéries, évite la dégradation des peintures et des films, ainsi que la fragilisation des plastiques.

- Protecteur En raison de sa capacité à diffuser et à absorber les rayonnements UV, le TiO2 est un ingrédient essentiel des crèmes solaires, lui permettant de protéger la peau des rayonnements UV nocifs et cancérigènes.
- Non toxique Du fait de sa non-toxicité et de sa non-réactivité, il peut être utilisé dans les produits alimentaires et pharmaceutiques sans affecter les autres ingrédients.
- Efficacité Il est utilisé dans les panneaux solaires ou pour réduire la concentration des polluants atmosphériques.

IV. Les couches minces

IV.1. Définition d'une couche mince

Une couche mince d'un matériau donné est un élément de ce matériau dont l'une des dimensions, qu'on appelle l'épaisseur, est fortement réduite de telle sorte qu'elle s'exprime en nanomètre. Cette couche déposée sur un substrat entraine une perturbation de la majorité des propriétés physiques [40].

La différence essentielle entre le matériau à l'état massif et à l'état de couches minces est liée au fait que dans l'état massif on néglige généralement, avec raison, le rôle des limites (les surfaces) dans les propriétés, tandis que dans une couche mince, ce sont au contraire les effets liés aux surfaces limites qui sont prépondérants. Il est assez évident que plus l'épaisseur sera faible et plus cet effet de bi-dimensionnalité sera prononcé, et qu'inversement lorsque l'épaisseur d'une couche mince dépassera un certain seuil l'effet d'épaisseur deviendra minime et le matériau retrouvera les propriétés bien connues du matériau massif [39].

L'intérêt des couches minces provient essentiellement de l'utilisation économique des matériaux en rapport avec les propriétés physiques et de la simplicité des technologiques mises en œuvre pour leur réalisation. Une grande variété de matériaux est utilisée pour produire ces couches minces [40].

IV.2.Principe de dépôt des couches minces

Pour former une couche mince sur une surface solide (substrat), les particules du matériau du revêtement doivent traverser un milieu conducteur jusqu'à un contact intime avec le substrat [39].

A l'arrivée sur le substrat, une fraction de la particule de revêtement adhère (grâce aux forces de Van der Waals) ou réagit chimiquement avec le substrat. Les particules peuvent être des atomes, molécules, ions ou fragments de molécules ionisées. Le milieu de transport peut être solide, liquide, gaz, ou le vide [39].

A/ Solide : dans cette situation, le substrat est en contact avec le solide et seules les particules qui diffusent du solide vers le substrat forment une couche. Souvent, il est très difficile d'obtenir des films minces par contact entre solides. Par exemple la diffusion de l'oxygène de la silice pour former une couche mince SiO2 sur un substrat de silicium [39].

B/ **Milieu liquide :** il est plus facilement utilisable que le premier cas car le matériau est plus versatile dans cet état (épitaxie en phase liquide, dépôt électrochimique, sol gel) [39].

C/ Gaz ou vide : par dépôt CVD car la différence entre le milieu gazeux et levide est le libre parcours moyen des particules [39].

Il n'existe pas une méthode standard de dépôt de couche mince qui peut être utilisée dans les différentes situations. La préparation du substrat est souvent une étape très importante pour les dépôts de couche mince afin d'obtenir une bonne adhésion [39].

Pour caractériser les différents processus de dépôt, il faut spécifier les paramètres suivants :

1. Le milieu transporteur (solide, liquide, gaz ou vide).

2. La nature des particules de revêtement (atomes, molécules, ions).

3. La méthode d'introduction du matériau de revêtement dans le milieu (mélange, dissolution, évaporation, réaction sur une des électrodes).

4. La nature de la réaction sur la surface du substrat (condensation, réaction chimique, implantation) [39].

IV.3.Les différentes techniques de dépôt des couches minces

Il existe de nombreuses techniques de dépôt des couches minces qui sont réparties en méthodes chimiques et méthodes physiques. Les méthodes chimiques se scindent en deux avec les dépôts en solution et des dépôts en phase vapeur. Pour les méthodes physiques, on retrouve les techniques de dépôts classiques comme la pulvérisation sous toutes ses formes,

l'évaporation, l'ablation laser. La figure II.10 résume le classement de toutes ces méthodes [4].



Figure II.8: Synoptique des différentes techniques de dépôt des couches minces.

V. les nanotubes de dioxyde de Titane

V.1.Historique

L'histoire des nano structures auto organisées de TiO2 est étroitement associée à celle de l'aluminium. En 1999, Zwilling et ces collaborateurs obtenus des structures nano-poreuses auto-organisée de TiO2 par anodisation de titane dans un électrolyte à base de fluorure [27]. En 2001, Gong et ses collègues fabriquent des structures très uniformes de TiO2 par anodisation de Ti dans un électrolyte à base de HF [26]. 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.

V.2. Elaboration des structures nano tubulaires

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 [28].

V.3.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 [27].

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 [24].

La pièce subissant l'anodisation est connectée à la borne positive d'une alimentation de courant continu et placés 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 (II.8) illustre la cellule électrochimique utilisée lors de l'anodisation.



Figure II.9: Description d'une cellule électrochimique dans laquelle l'échantillon Ti est anodisé [25].

V.4. Mécanisme de croissance des structures nano tubulaires

Les nanotubes de TiO₂ se forment par simple anodisation de titane dans une solution électrolytique contenant en générale du fluor ou des ions chlorures.

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) [27];
- 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 [28].

Figure II.10: Représentation des différentes étapes de formation des nanotubes de TiO₂ [30].

Le processus d'anodisation comprend essentiellement deux phénomènes principaux: l'un est l'oxydation et l'autre la dissolution [28, 30,31].

V.5.Gravure électrochimique

Au début de l'anodisation, une couche d'oxyde est initialement formée en raison du l'interaction des cations métalliques Ti^{4+} avec les ions d'oxygène O^{2-} 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 [26,32].

Réactions anodiques:

$$T_i \rightarrow T_i^{4+} + 4e^-$$

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

$$4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^-$$

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

$$T_i + 2H_2O \rightarrow T_iO_2 + 4H^+$$

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:

 $T_i O_2 + 6F + 4H^+ \to [T_i F_6]^{2-} + 2H_2 O$

Les cations Ti^{4+} seront éjectés à l'interface métal / oxyde sous application d'un champ électrique qui se déplace vers l'interface oxyde / électrolyte.

 $T_i^{4+} + 6HF^- \rightarrow [T_iF_6]^{2-}$

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 nano tubulaire reste inchangée.

Chapitre II : Etat de l'art sur l'oxyde de titane (TiO2) et des couches minces du TiO2.



Figure II.11: Représentation schématique de deux états de base dans la croissance de nanotubes de TiO₂[32].

V.6.Les facteurs influençant la croissance des couches nano tubulaires de TiO2

+principalement le potentiel d'anodisation, le pH, la température et la concentration des constituants du bain électrolytique.

V.7.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. mais dans notre cas, on va s'intéresser à l'application des NTs dans l'énergie solaire.

V.7.a. L'énergie solaire photovoltaïque (ou énergie photovoltaïque ou EPV)

est une énergie électrique produite à partir du rayonnement solaire grâce à des panneaux ou des centrales solaires photovoltaïques. Elle est dite renouvelable, car sa source qui est le Soleil est considérée comme inépuisable à l'échelle du temps humain. En fin de vie, le panneau photovoltaïque aura produit 20 à 40 fois l'énergie nécessaire à sa fabrication et à son recyclage.

Effet photovoltaïque

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière.

Principe de fonctionnement

L'effet photovoltaïque se manifeste quand un photon est absorbé dans un matériau composé de semi-conducteurs dopés p (positif) et n (négatif), dénommé comme jonction p-n (ou n-p). Sous l'effet de ce dopage, un champ électrique est présent dans le matériau de manière permanente (comme un aimant possède un champ magnétique permanent). Quand un photon incident (grain de lumière) interagit avec les électrons du matériau, il cède son énergie hv à l'électron qui se retrouve libéré de sa bande de valence et subit donc le champ électrique intrinsèque. Sous l'effet de ce champ, l'électron migre vers la face supérieure laissant place à un trou qui migre en direction inverse. Des électrodes placées sur les faces supérieure et inférieure permettent de récolter les électrons et de leur faire réaliser un travail électrique pour rejoindre le trou de la face antérieure.

Références chapitre II

[1]: Bourahla Meriem. Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxydes transparents conducteurs non dopées et dopées par voie sol-gel. 06/2017.

[2] : D. Vaufrey, « Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semiconducteurs organiques », Thèse de doctorat, Ecole centrale de Lyon, (2003)

[3] : F.Ynineb, « Etude et réalisation de structure a base d'oxyde de zinc ». Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2015)

[4]: S.Adachi, «Proprerties of Group-IV, III-V Semiconductors ».John Wiley and Sons Ltd (2005)

[5]: N.Boubrik, «Comparaison des effets antireflets du SnO2 et ZnO utilisé comme couches antireflet sur les propriétés de la cellule solaire à homo-jonction ». Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2013).

[6] :A.Mohammed-Karroubi, «Structure Oxyde/métal/Oxyde destinée à remplacer les oxydes transparents conducteurs classiques dans les cellules solaire par effet photovoltaïque ». Mémoire de Magister, Université d'Oran, (2012)

[7] : M.Chaoua, « Effet des couches conductrices et transparents sur les performances des cellules solaires Cu (In,Ga)Se2 », Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Sétif, (2014).

[8] : J. Y. Lee, J. H. Lee, H. Seung Kim, C. H. Lee, H. S. Ahn, H. K. Cho, Y. Y. Kim, B. H. Kong, et H. S. Lee, « A study on the origin of emission of theannealed n-ZnO/p-GaN heterostructure LED », Thin Solid Films, 517(17)(2009) 5157-5160.

[9]. H. Ohta, K. I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, et H. Hosono, «Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu2O2/n-ZnO», Applied Physics Letters, 77(4) (2000) 475-477.

[10]: G. Jerome, «Elaboration de couches minces d'oxyde transparents conducteurs par spray CVD assisté par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques». Thèse de Doctorat, École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers de Paris, (2009).

[11]. L. Remmache, «Silicium poreux passivé par des nitrures et des oxydes de silicium. Application aux revêtements anti réfléchissants». Thèse de Doctorat, Université Mentouri de Constantine, (2011)

[12]. M. Madani, «Réalisation des couches antireflets dans les cellules solaires à couches minces». Thèse de Magister, Université Abou-Baker Belkaid de Tlemcen, (2006).

[13] Pour l'utilisation dans les encre:http://www.chemcam.it/rdis%20rodi%20inks.pdf
[14]: 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

[15]: 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.

[16] 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.

[17] 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.

[18] 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.

[19] B. Emmanual, 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.

[20] 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.

[21] D. Daniela, thèse de Doctorat, « Elaboration and study of TiO2 nanostructures for hydrogen generation via photolysis of water », École doctorale ParisTech, 2011

[22] L. Camille, thèse de Doctorat, « Impact de nanoparticules de TiO2 et de nanotubes de carbone sur les végétaux », Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (Agro Paris Tech), 2011.

[23] L. Luc, thèse de Doctorat, « Elaboration, caractérisation physico-chimique et simulation thermocinétique de couches d'oxydes de titane sous faisceau laser Nd-YAG impulsionnel », Ecole centrale de Lyon, 2002.

[24] M. Woytasik, G. Julie, C. Ville basse. Paris-Sud-XI, vol 02, N° 01, 2008.

[25] P-G. Aurélie, thèse de Doctorat « Etude des procédés de colmatage d'alliages D'aluminium anodisé ». Université Henri Poincaré Nancy-I. 2007.

[26] A. Craig, L. Grimes, K. Mor. Gopal, University Park, PA 16802 USA. 2009.

[27] K. Mor. Gopal, K. Oomman. M. Varghese, M. Paulose, S. Karthik, A. Craig, L. Grimes, Sol Ener, Mat, Solar Cells 90 - 2011–2075. 2006

[28] V-N. Shantikumar, A. Balakrishnan, K- R- V. Subramanian, A. Amanu, M. Asha, B.Deepika. Mater. Sci., Vol. 35, No. 4, August 2012.

[29] 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.

[30] V. B. Dmitry, C.W. Frank, « Titanate and Titania Nanotubes, Synthesis, Properties and Applications», School of Engineering Sciences, University of Southampton, Southampton,

[31] S. Srimala, A-S. Khairul, L. Zainovia, T. TeohWah, Mat. Sc. Eng, 21, 365603, 2010.

[32] C-M. Claudiu, B-S. Andrei, P. Cristian, Mat. Sci, Vol. 72. N°4, 2010.

[33] L. Tian, K. Bhargava Ram, I. Ahmad, L. Menon, M. Holtz, Journal of Applied Physics,97, 026101-3, 2005

[34] O-A. Komla, R-Y. Salah, S. Yves, Mat. Sc. Eng, 63172, 2007.

[35] J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda , R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, MatSci, 11 3–18, 2007.

[36] S. Srimala, A.S. Khairul, W. Chin, Mat. Sc. Eng. N°21, 012002, 2011.

[37] H.C. Liang, L. Xiang-zhong, J. Janusz, Mat. Sc. Eng. N°31, 241-249, 2001.

[38] T. Sekino, IMRAM, University, Aoba-ku, Applied Physics 117, 17–32, 2010.
[39] S.Abed, «Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de Zinc obtenues par spray pyrolyse». Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine,

[40] K.Medjnoun, « Etude et réalisation de semi conducteur transparents ZnO dopé vanadium et oxyde de vanadium en couches minces pour application photovoltaïques ». Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, (2015).

[41] A.Mahroug, « Etude des couches minces d'oxde de zinc dopé Aluminium et Cobalt élaboré par la technique sol-gel spin coating. Application à la photodétection et au photocourant ». Thèse de doctorat, Université Frères Mentouri-Constantine, (2015). Ce chapitre est dédié à la présentation des différentes méthodes et techniques d'analyses utilisées au cours de ce travail, une description des appareils utilisés pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces de dioxyde de titane.

Nous exposons d'abord des méthodes expérimentales, électrochimiques et une description de matériaux (électrodes de TiO₂ préparées par oxydation anodique), de l'électrolyte et des montages effectués permettent, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Dans un second temps nous nous sommes intéressés à la technique d'analyse surfacique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et des techniques d'analyses électrochimiques.

I. Elaboration de films de TiO2 par anodisation électrochimique du titane

Il existe une variété de méthodes pour la préparation des films de dioxyde de titane (traitement thermique, Evaporation, Anodisation.....). Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la préparation de ces films par la méthode d'oxydation anodique des plaques de titane (Ti).

I.1. Les électrodes utilisées

Les échantillons utilisés dans notre étude sont :



Figure III. 1: les électrodes de travail ' Titane'

I.2. Préparation des électrodes

D'abord, nous découpons le titane que nous utiliserons pour l'anodisation électrochimique, sous forme des plaques métalliques carrées d'environ 1 cm de côté et 1 cm² de surface, puis les dressés à l'aide d'une lime. Avant de l'anodiser, il est nécessaire de l'enrober, dans le but de sélectionner la surface de travail désirée (la surface à anodiser).

I.2.1. Principe de l'enrobage

L'objectif de l'enrobage est de protéger les matériaux fragiles au cours de leur préparation et d'obtenir une netteté des bords parfaite. L'enrobage permet également de manipuler plus soigneusement et facilement les échantillons petits de forme irrégulière.

L'échantillon est positionné dans un cylindre d'enrobage de la presse d'enrobage et la résine adaptée (voir figure (2, (a)). Une température d'environ 170 °C et une pression de 250 bars sont appliquées pendant l'enrobage de l'échantillon. Un système de refroidissement à eau est utilisé pour réduire au maximum le temps d'enrobage. Puis l'échantillon est soudé par un fil de cuivre pour assurer un contact électrique, seule la face de travail est en contact avec l'électrolyte comme le montre la figure (2, (b)).



Figure (2) : Schéma de principe d'un échantillon enrobé à chauda) Appareil utilisé pour l'enrobage, b) l'échantillon préparé.

I.2.2. Nettoyage des échantillons

Pendant l'anodisation, plusieurs paramètres peuvent être influencés sur la formation de couches d'oxydes de TiO₂. Alors, il est important que les échantillons du titane subissant l'anodisation, doivent avoir une surface nettoyée (purement propre). Un traitement de surface est s'avère nécessaire pour que les échantillons soient prêts à être anodisés, une succession d'opérations a été effectuées:

La première phase consiste à rendre la surface des échantillons de titane plane et brillante, d'une façon à ce qu'elle ne présente aucune rayure susceptible de générer l'examen micrographique, les échantillons sont polis par des papiers abrasifs de différents granulométries allant de 800 à 1200 sous un jet continuel d'eau dé-ionisée, pour leurs donner un aspect miroir. Cette étape est suivie d'un polissage de finition à l'aide d'un tapis de feutre rotatif imbibé d'alumine jusqu'à obtention d'une surface miroir métallique. La figure (3) illustre le schéma de la polisseuse et le tapis de feutre rotatif utilisés le long de ce travail.



Figure (3) : Matériels utilisés pour le polissage mécanique :

a) Polisseuse, b) Tapis de feutre rotatif.

- la deuxième phase permet d'enlever toutes les impuretés absorbées en surface, de graisse et de la couche d'oxyde qui se forme naturellement. Ce type de polissage nécessite plusieurs étapes :
- Le dégraissage consiste à éliminer la pellicule graisseuse présente sur la couche superficielle des métaux qui confère un caractère hydrophobe à l'interface et qui gêne la suite des opérations. Dégraisser revient à annihiler l'adsorption de cette couche graisseuse sur le métal. Les échantillons sont dégraissés par leurs immersions dans une cuve contenant de l'acétone pure pendant 10 mn sous ultrasons, à température ambiante puis rincés à l'eau distillé et séchés à séchoir à cheveux.

- le décapage permet de dissoudre la couche d'oxyde naturelle inhomogène qui se forme naturellement. Les échantillons dégraissés sont immergés dans une solution contenant 20 % de HF et 80% de HNO₃ pendant 10 mn puis rincés à l'eau distillé et séchés à l'air chaud. Ils sont alors immédiatement immergés dans un électrolyte afin de minimiser l'oxydation superficielle.

I.3. Anodisation électrochimique

Pour former des couches d'oxydes de TiO_2 propre et homogène, un processus d'anodisation électrochimique a été effectué à température ambiante dans une solution d'éthylène glycol (EG) contenant 3% en poids de fluorure d'ammonium (NH₄F) et 5% en poids d'eau ultra-pure pendant 1 heure et 2 heures du temps pour différentes tensions d'anodisation (15,30,50 et 60). Une cellule à deux électrodes a été utilisée pour toutes les mesures d'anodisation, avec une plaque de platine (contre-électrode) permet le passage du courant au sein de la cellule électrochimique (voir figure (4)), séparée de l'électrode de travail (feuille de titane) d'une distance d'environ de 1 cm. Immédiatement après l'anodisation, les échantillons ont été trempés dans de l'eau ultra-pure pour éliminer l'électrolyte résiduel pendant 10 minutes, puis séchés dans un four à 50°C pendant 10 minutes.



Figure (4): Dispositif d'anodisation d'une plaque du titane.

I.4. Le recuit des échantillons anodisés

Nous avons suggéré au chapitre précédent que le dioxyde de titane présent différent allotropique, dont les plus communes sont l'Anatase, le Rutile et la Brookite. Alors il est nécessaire d'effectuer un recuit thermique des échantillons anodisés pour favoriser la structure cristalline désirée. Les échantillons de titane de dimension d'environ 1cm² sont traités thermiquement à l'air, à des températures de 450°C pendant un temps de maintien de 1 heure, le choix de cette condition expérimentale est lié à la formation de la phase Anatase de titane.

Nous avons utilisé un four (disponible au laboratoire de physiques et chimies des matériaux) de marque «NEYTECH QEX» piloté par un ordinateur, muni d'un logiciel NEYTECH programing qui permet de fixer la température et le temps de maintien. La figure (5)) est une illustration du four utilisé durant ce travail.



Figure (5) : Four utilisé pour le recuit des échantillons anodisés.

II. Les techniques d'analyses et de caractérisations électrochimiques

II.1. Technique d'analyse de surface

II.1.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour scanning electron microscopy) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique, également capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [1], de visualiser les échantillons en trois dimensions. Il donne des informations sur les relations entre les différentes structures. La figure (6) présente le schéma de principe d'un MEB. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, de longueurs d'onde caractéristiques pour établir la cartographie X de l'échantillon analysé :

Il s'agit du mode EDS (Energy Desperssive Spectroscopy).Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur une étendue choisie. On peut éditer autant de cartes X qu'il y a d'éléments à analyser.



Figure (6) : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB) [1].

Ce microscope électronique à balayage est équipé principalement par :

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

II.2. Les techniques électrochimiques

Il existe une variété de méthodes électrochimiques qui permettent d'accéder à des informations précieuses sur le comportement de différents matériaux vis-à-vis d'un électrolyte

a) La chronopotentiométrie

Technique consiste à mesurer l'évolution du potentiel en fonction du temps à un courant imposé. Lorsque le courant global est nul, la courbe obtenue représente l'évolution temporelle du potentiel d'abandon (potentiel de corrosion). Cette méthode permet d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent à l'électrode [4]. Elle permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamique ou d'impédance électrochimique

b) La chronoampérométrie

Cette méthode consiste à imposer un potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et mesurer la réponse en courant en fonction du temps. Elle permet d'étudier l'établissement des conditions stationnaires lorsque l'électrode de travail est soumise à une tension imposée pendant un temps suffisamment long [5].

c) La voltampérométrie cyclique

Technique consiste à parcourir un domaine potentiel avec une vitesse de balayage donnée et à mesurer le courant correspondant. L'analyse des voltamogrammes obtenus permet d'identifier les phénomènes se produisant à l'interface électrode-électrolyte [6, 7].

d) Voltamètrie linéaire : courbes intensité-potentiel

La voltamètrie est une méthode électrochimique qui consiste à enregistrer les diagrammes courant-tension en modes galvanostatique ou potentiostatique avec une vitesse de balayage constante en courant ou en potentiel respectivement. Ces courbes nous renseignent sur la vitesse de la réaction électrochimique, l'étape régissant le processus et sur d'éventuelles modifications de la surface d'échange.

Pour une réaction sous contrôle d'activation pure, l'équation de Bulter-Volmer permet de relier le courant traversant l'électrode à son potentiel :

$$I = I0\left(\exp^{\frac{\alpha n F\mu}{RT}}\right) - \left(\exp^{\frac{(1-\alpha)n F\mu}{RT}}\right)$$

-I : densité de courant (A.m⁻²)

- I_0 : densité de courant d'échange (A.m⁻²)

- α : coefficient de transfert anodique sens Red \rightarrow Ox
- F : nombre de Faraday (96485 C.mol⁻¹)
- R : constante des gaz parfaits (8,31 J. mol⁻¹.K⁻¹) ;

La courbe enregistrée est le logarithme décimal de la densité de courant, log(I) exprimé en A/cm^2 en fonction du potentiel appliqué E, exprimé en V/ECS. Dans notre cas, nous avons effectué un balayage en potentiel de -1V/ECS à +1.5 V/ECS avec une vitesse de balayage de 1mV/s. La figure (7) montre le tracé des droites de Tafel d'une courbe de polarisation log I – E.



Figure (7) : Courbe de polarisation et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre en l'absence d'une limitation par le transport de matière[8]

 β_C et β_A sont les coefficients de Tafel cathodique et anodique, i₀ est le courant d'échange

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la polarisation potentiocinétique des échantillons est illustré sur la figure (8). Il est constitué d'un potentiostat/Galvanostat de type AUTOLAB modèle 273A et est piloté par un ordinateur contenant un logiciel GPES par l'intermédiaire d'une interface IEEE. Les différentes électrodes sont connectées au potentiostat par l'intermédiaire d'un électromètre.



Figure (8) : Dispositif utilisé pour le tracé des courbes de polarisation et d'impédance électrochimique (AUTOLAB)

Références chapitre : III

[1] A. Craig, L. Grimes, K. Mor. Gopal, University Park, PA 16802 USA. 2009.

[2] 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.

[3] S. Karthik, K-M. Gopal, E-P. Haripriya, Y. Sorachon, P. Maggie, K-V. Oomman, A-G. Craig, Nanotechnology 18, 065707 (11pp), 2007.

Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons le comportement des couches minces (poreuses et tubulaires) de TiO₂ obtenues par l'anodisation électrochimique du titane, plongé dans un électrolyte éthylène glycol contenant du Fluorures d'ammonium (NH₄F) et de l'eau (H₂O), à différentes concentrations, L'une à 2wt% et l'autre à 5wt% en l'eau. De ce fait, on a étudié l'influence de la tension sur les paramètres géométriques des couches élaborées et formées au cours de l'anodisation en fonction de la concentration de l'électrolyte. Ainsi que de déterminer la tension et la concentration nécessaires et adéquates pour obtenir des couches poreuses et tubulaires de TiO₂. ceci nous a permis de faire une étude comparative vis a vis la morphologie des couches formées de TiO₂.

I. Techniques d'analyses

I.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage est une technique utilisée pour la caractérisation des surfaces des couches nanostructurées de TiO₂ synthétisées dans différentes conditions.

I.1.1. Microstructure d'un échantillon de titane pur

La figure (IV.1) illustre la morphologie de la surface et le spectre EDS associé pour l'échantillon de titane pur (après polissage mécanique et chimique)



Figure IV.1 : Micrographie MEB et spectre EDS obtenues à la surface.

a) Titane pur, b) spectre EDS associé.

D'après la figure. IV, on constate que la surface apparait avec un aspect irrégulier et homogène contenant deux contrastes différents vis a vis de la composition, le premier est gris qui correspond aux éléments légers et le deuxième apparait brillant qui est significatif des éléments lourds (Titane). L'analyse EDS correspondante (Figure. IV.1.b) confirme cette composition (TiO₂).

I.1.2. Microstructure d'un échantillon de titane après traitement thermique de recuit à 450°C.

La figure (IV.2) illustre la morphologie de la surface et le spectre EDS associé pour l'échantillon de titane après traitement thermique de recuit à 450°C.



Figure IV.2 : Micrographie MEB et spectre EDS obtenues à la surface.

a) Titane recuit à 450°C, b) spectre EDS associé.

Comparativement à la morphologie du titane pur (Figure.IV.1.a), on constate un aspect régulier suite au traitement thermique de recuit réalisé à la température de 450° C favorisant une recristallisation du TiO₂ et une réorganisation des atomes à l'intérieur de la structure, ce qui génère le passage de la structure amorphe à la structure cristalline du TiO₂.

I.1.3. Microstructures des échantillons de titane anodisés

I.1.3.a. Analyse des micrographies obtenues après anodisation dans un électrolyte d'éthylène glycol + 5wt% H₂O + 0.3wt% NH₄F

La figure (IV. 4) illustre les images MEB obtenus par oxydation électrochimique des plaques du titane à différentes tensions d'anodisation soient de : 20V, 40V et 60V pendant 1 heure dans une solution à base d'éthylène glycol+5wt%H2O et 0.3wt% de NH4F. L'analyse MEB nous montre l'apparition des tubes qui non pas de fromes régulier et la non répartition sur

toute la surface de substrat, ce qui traduit par la grande quantité du l'eau ajoutée dans l'éthylène glycol.



Figure IV.3: Images MEB surfaciques des nanotubes de TiO₂ obtenues par anodisation des échantillons de titane dans l'éthylène glycol + 5wt% en eau et 0.3wt% de NH4F pendant 1h Sous une tension : a) 20V, b) 40V, c) 60V

L'image MEB de la figure (IV.3.a), nous montre qu'il y a bien la formation d'une couche d'oxyde et le début de création des pores. Par contre dans les images des figures (b) et (c) nous montrons une détérioration de la couche d'oxyde et la non formation des tubes désirées, ce qui s'explique par l'excès d'ajout d'eau à l'éthylène glycol.

I.1.3.b. Analyse des micrographies obtenues après anodisation dans un électrolyte d'éthylène glycol + 2wt% H2O + 0.3wt% NH4F

La figure (IV.4) présente les micrographies MEB obtenues sur des échantillons de titane anodisés à différentes tensions, soient 20V, 40V et 60V pendant 1 heure dans une solution d'électrolyse contient l'éthylène glycol +2wt% en eau et 0.3wt% de NH₄F. L'analyse MEB montre bien que des structures nano tubulaires ont été obtenues on introduisant l'éthylène glycol ($C_2H_6O_2$) dans le bain électrolytique qui conduisant à la formation des nanotubes non seulement réguliers, uniformes avec des propriétés morphologiques différentes.



Figure (IV.4): Images MEB surfaciques des nanotubes de TiO₂ obtenues par anodisation des échantillons de titane dans l'éthylène glycol + 2wt% en eau et 0.3wt% de NH₄F pendant 1h Sous des tensions : a) 20V, b) 40V, c) 60V.

Sur les images (b) et (c) de la figure (IV.4), nous avons montré la formation des nanotubes de dioxyde de titane (TiO₂) avec différents paramètres géométriques. En comparant l'image (a) de la figure (IV.4) à celle de l'image (a) de figure (IV.1) du titane pur, on constate qu'il y a création des orifices (pores) sur la surface de titane.

Les valeurs moyennes des paramètres géométriques des nanotubes déterminés à partir des analyses MEB sont : le diamètre extérieur (Dext), le diamètre intérieur (Dint), l'épaisseur des parois (w), l'espace entre les nanotubes (x) sont regroupés dans le tableau (tableau IV.1).
Tableau IV.1 : Paramètres géométriques de 2 couches de nanotubes de TiO2 (surfacegéométrique L: longueur des tubes; Dint: diamètre interne; Dext: diamètre externe; X: videentre les tubes; w:épaisseur des murs et la surface spécifique.

Tension	L (nm)	Dint (nm)	Dext (nm)	X (nm)	W (nm)	Surface
d'anodisation						spécifique
						(cm2)
40V	206.67	22.5	36.5	12	31	20
60V	325	65.5	77.5	60	39	40

Pour calculer les paramètres géométriques, le réseau hexagonal de nanotubes uniformes, identiques et séparés de la même distance a été considérés (Figure IV.4).[4]



Figure IV.5: Modèle géométrique utilisé pour calculer les caractéristiques géométriques d'une couche nanotubulaire. (a) face supérieure et (b) vue latérale. [4]

La fraction du solide semi-conducteur, couvrant la surface de TiO₂ (ϕ), est donnée par la relation suivante:

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

La densité des pores (n), définie comme le nombre de pores occupant une surface de 1cm₂, a été estimée en utilisant l'expression suivante:

$$n = \frac{10^{14}}{\sqrt{3}Dex^2} \tag{IV.2}$$

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

$$\mathcal{P} = Dint + 2w + x \tag{IV.3}$$

Nous déduisons à travers les micrographies MEB obtenus pour les deux figures (IV.3) et (IV.4) que la formation des structures nano tubulaires à lieu dans le cas ou la concentration de NH₄F est de 0.3 wt% et 2 wt% en H₂O, ainsi que pour des tensions d'anodisation supérieure à 40V.

D'prés les résultats obtenus, nous constatons que la formation des nanotubes est principalement liée à la tension d'anodisation et à la forte viscosité des solutions organiques [1,2]. La viscosité de la solution et la tension d'anodisation ont un impact très important sur la diffusion des espèces présentes dans l'électrolyte et les paramètres géométriques respectivement, c'est-à-dire sur la cinétique de la formation et de la croissance des couches nano-tubulaires et donc sur leurs morphologies [3].

I.2. Etude électrochimique

Les courbes potentiodynamiques obtenues sur les échantillons de titane pur et anodisés sont représentées sur la figure (IV.5). Les mesures on été effectuées dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) simulée à l'eau de mer de pH basique, à une concentration de 3.5%. Ces courbes sont d'une grande nécessité pour la compréhension du comportement électrochimique des oxydes formés (potentiel de corrosion).



Figure (IV.5) : Courbes voltampérométrique de Ti pur et anodisé pendant 1 heure (courbe de Tafel).

On distingue deux branches :

Une branche cathodique s'étendant du potentiel de départ jusqu'au potentiel de corrosion (pic caractéristique). La réaction électrochimique mise en jeu est la suivante :

$$O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$$

Une branche anodique associée à la réaction d'oxydation : elle caractérise la dissolution du métal selon la réaction suivante :

$$Ti \rightarrow Ti^{4+} + 4 e^{-1}$$

Les différents paramètres cinétiques déduits à partir des tracés des courbes de Tafel pour les échantillons de titane pur et anodisés sont rassemblés dans le tableau (IV.2) suivant :

Echantillons	$I_p(A/cm^2)$	Rp (Ωcm ²)	Ecorr (V/ECS)	
Ti pure	5.3 10 ⁻⁵	3.86 10 ⁺³	-0.44	
Ti anodisé à 20V	4.8 10 ⁻⁸	6.0 10 ⁺⁷	-0.34	
Ti anodisé à 40V	5.58	11 10 ⁺⁹	-0.50	
	10-9			

Tableau IV.2 : paramètres électrochimiques obtenus par les tracés des courbes d e Tafel

D'après les résultats d'analyse obtenus, on note que les densités de courant de passivation I_p (densité de courant correspondant à la valeur du palier de passivité) sont de l'ordre de 5.58 nA/cm² et 48 nA/cm² pour les échantillons anodisés à 20V et 40V respectivement, alors que la densité de courant de passivation de l'échantillon non anodisé est plus importante, elle est de l'ordre de 53 μ A/cm².Les valeurs des densités de courant obtenues révèlent clairement que les couches d'oxydes ainsi formées à des tensions d'anodisation élevée sont plus protectrices. Ce résultat se confirme également par les très fortes valeurs des résistances de polarisation Rp obtenues pour les oxydes et qui sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de M Ω .cm⁻². Il est important de mentionner aussi que le domaine de passivité, des différents échantillons est très large. Il s'étend au delà de 1.25V/ECS.

Conclusion générale

Ce mémoire est basé sur l'élaboration et la caractérisation des couches de TiO2 (poreuses et nano tubulaires) dans deux électrolytes différents en concentration principalement à une durée de 60min par la méthode d'anodisation électrochimique. Au cours de ce travail, nous avons acquis une expérience d'élaboration des films d'oxydes de TiO₂ par la méthode d'anodisation électrochimique. Cette technique est très intéressante, moins couteuses et facile à réaliser. Elle présente d'avantage une bonne homogénéité de dépôt sur toute la surface du substrat.

Dans le cadre de cette étude, nous avons mis au point la technique d'élaboration des nanostructures de TiO2, par le choix des conditions expérimentales adaptées qui sont la tension d'anodisation, la température de recuit et le choix de l'électrolyte. En effet des nanostructures de TiO2 ont été obtenues en utilisant un milieu organique à base d'éthylène Glycol avec des pourcentages bien déterminés.

Les résultats montrent que processus d'oxydation anodique conduit à la formation des couches nanostructurées de type amorphe. Après recuit, il y'a passage d'une structure amorphe vers une structure totalement cristalline de la couche du TiO2.

Les analyses par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) montrent que les échantillons anodisés dans le premier électrolyte (éthylène glycol avec une concentration 2wt% en H₂O et 0.3wt% en NH₄F), sont dotés d'une structure nano tubulaire de TiO2 avec des paramètres bien déterminés à savoir le diamètre intérieur, le diamètre extérieur, la distance entre les tubes et l'épaisseur du tube. Il faut noter que ce premier électrolyte possède une viscosité importante qui influe considérablement sur la diffusion des espèces dans l'électrolyte, également la tension d'anodisation joue un rôle important dans la cinétique de croissance des différents paramètres géométriques des nanostructures élaborées.

Par contre, l'analyse au MEB des échantillons anodisés dans le deuxième électrolyte (éthylène glycol avec une concentration 5wt% en H_2O et 0.3wt% en NH_4F), a montré une structure poreuse à 20V mais qui n'a pas abouti à une structure nanotubulaire en fonction de la tension.

Ceci montre que même si la tension d'anodisation augmente, la structure nanotubulaire n'apparait pas et cela suite a la faible viscosité de l'électrolyte qui est bien dilué dans l'eau. dans cette étude comparative, on constate que la viscosité d'un électrolyte influe sur la formation des structures nano tubulaires de TiO2.

H En perspective ;

Elaboration des nanostructures de TiO_2 en utilisant d'autres solutions, et les caractériser pour obtenir des électrodes avec des bonnes propriétés optoélectroniques permettant leur utilisation en tant que couches antireflet dans le but d'améliorer les performances de la cellule solaire.

Réalisation des nouvelles cellules solaires par l'insertion de deux couches captant chacune une partie de la lumière du soleil pour élargir au maximum la gamme du spectre d'absorption dans l'objectif d'augmenter le rendement photovoltaïque.