

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie de l'environnement

Présenté par :

M^{elle}. AIT ALI YAHIA Soraya

Intitulé

ELABORATION ET CARACTERISATION DE NANOTUBES DE TiO_2

Devant le jury d'examen composé de :

Mr. BENNAKI Mouloud	Professeur	UMMTO	Président
Mme. MEZEGHRANE Lamia	Maître de conférences (A)	UMMTO	Rapporteur
Mr. KADRI Abdelaziz	Professeur	UMMTO	Examineur
Mme. BENBRAHIM Nassima	Professeur	UMMTO	Examinatrice
Mr. KHELIFA Abdellah	Professeur	U.S.D.Blida	Examineur

Année 2011/2012

Remerciements

C'est avec émotion que je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail. Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger, de travailler, d'avancer et d'évoluer...

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de Physique et Chimie des Matériaux à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction de Monsieur le professeur Abdelaziz. KADRI. Je tiens à lui exprimer ma gratitude pour m'avoir accueilli dans son laboratoire dont il est alors le directeur, je lui témoigne toute ma reconnaissance pour m'avoir accordé sa confiance et d'avoir permis que ce travail se déroule dans les meilleures conditions. Sa totale disponibilité et ses compétences scientifiques m'ont été extrêmement précieuses.

Tout ce travail n'aurait pas été mené à bien sans la proposition d'un sujet intéressant et un encadrement de qualité, c'est pourquoi je remercie vivement la directrice de ce mémoire Madame Lamia. MEZEGHRANE. Je la remercie pour sa grande disponibilité, son intérêt pour mon travail et de s'être soucié très tôt de l'après mémoire. Merci d'avoir été là dans les moments difficiles ! Merci pour votre attention journalière, votre gentillesse ... ! En un mot, merci de m'avoir offert le repère ! Il m'est vraiment très précieux ! Sans l'aide de Dieu, et vous, je ne sais pas dans quel état je serais arrivée au bout de cette épreuve! Je n'en dis pas plus.

Je souhaite également remercier chaleureusement Monsieur Abdelazi. MEZEGHRANE, maître de conférences à l'université de Tizi-Ouzou, pour son aide, encouragement et surtout son soutien moral.

Je tiens à remercier le Professeur Mouloud. BENNAKI, professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire de Magistère.

J'exprime mes plus sincères remerciements aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ce travail : Mr. Abdelaziz. KADRI, professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Mr. Abdellah. KHELIFA Professeur à l'Université de Blida et Mme. Nassima BENBRAHIM, Professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Je voudrais rendre un hommage tout particulier aux doctorants et chercheurs qui ont marqué leur présence ces deux années passées au laboratoire, Naima. IDIRI, Salem. BOUDINAR, Chabha. BEN MOUHOUB, Nacera. AIMER, Baya. BENFEDDA, et Dalila. BOUGHRARA.

Je remercie vivement Mr. Tahar. MARZOUK, ingénieur du labo, pour son aide et sa grande gentillesse.

J'ai également une pensée toute particulière pour Mr. Saifi. AMIROUCHE, ingénieur à l'université de Tizi-Ouzou pour m'avoir permis de réaliser les micrographies MEB. Je tiens aussi à remercier Mr. Hakim. AIT MOUKHTAR, maître de conférences à l'université de Béjaïa pour m'avoir aidé à la réalisation des analyses structurales (DRX).

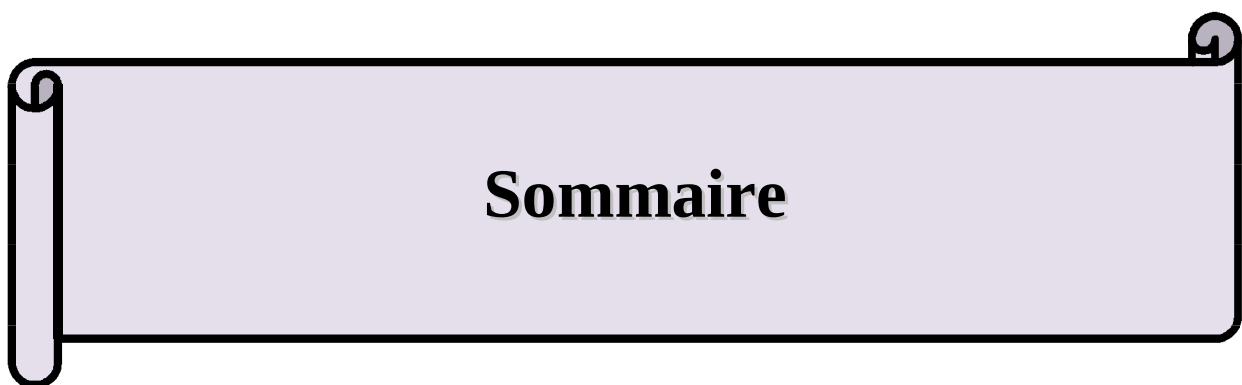
Je tiens à exprimer ma gratitude et ma reconnaissance, à Mr. Rabah. HAMMA, expert en hydraulique à Larba Des Ouacifs, et Mme. Nadia. HAMMA, enseignante à Larba Des Ouacifs, pour leurs conseils précieux, soutien et encouragement.

Enfin, si je me suis lancé dans cette étude, en y croyant jusqu'au bout, c'est grâce à mes proches, famille, amis, amies et anciens enseignants, qui ont été à mes côtés, quelques jours ou tous les jours, et si j'ai le malheur d'en oublier le nom dans ces lignes, j'espère qu'ils sauront malgré tout s'y reconnaître, car chacun aura contribué à sa façon à cet aboutissement personnel, qui n'est au fond qu'une étape de cette grande aventure qu'est la vie. Ainsi, pour leur aide au cours de mes travaux et/ou leur soutien dans les moments difficiles, les émotions partagées, leur présence, leurs conseils, tant de moments magiques et, pour certaines qui auront fait battre mon cœur un peu plus fort, pour des raisons que la raison ignore, chaleureusement :

Je me rapproche des personnes à qui je dois mon équilibre mental. Merci à mes parents et grands-parents pour leur soutien dans ma décision de ne pas choisir la voie la plus facile. C'est grâce à votre éducation et surtout, papa, maman à votre soif de découverte et votre grande ouverture d'esprit que je dois mon parcours. Que ce travail, aboutissement de mes études, soit le symbole de l'attachement que je vous porte et de l'exemple que j'ai reçu.

Nana Noura, que je considère aussi comme une deuxième mère, et toute ma famille, avec une pensée particulière pour Da Mohand, mes grands-pères et ma grand-mère paternelle aujourd'hui disparus, mais qui sont toujours présents dans mon cœur et mon esprit.

A tous les bons moments que nous avons passés ensemble, et à tous ceux que nous passerons demain. A mes très chères frères Rezki, Brahim et sœurs Farida, Souhila à qui je souhaite de tout cœur une bonne réussite dans leurs études avec beaucoup de courage et beaucoup de volonté.



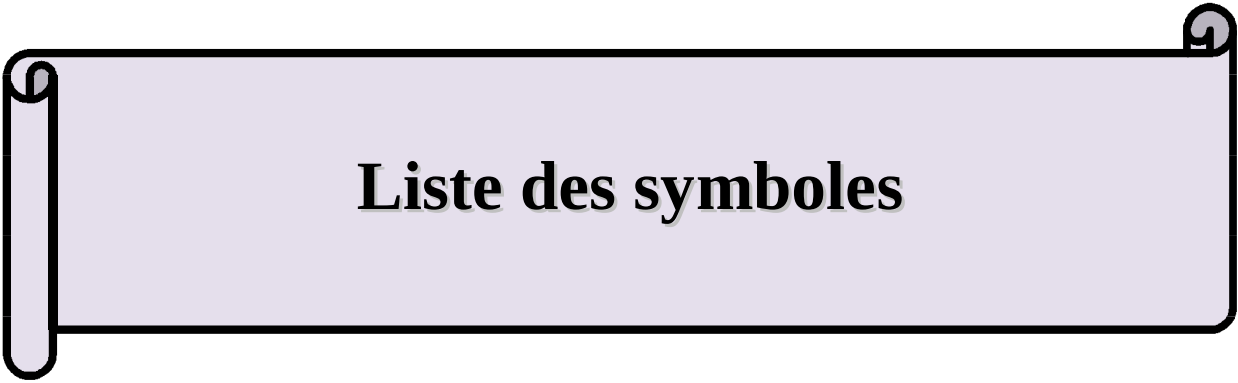
Sommaire

Liste des symboles.....	I
Introduction générale.....	1
 Chapitre I : Généralités sur le TiO₂, les nanotubes de TiO₂ et l'électrochimie des semi-conducteurs.....	 5
Introduction.....	6
 Partie 1 : Propriétés structurales et physico-chimiques du titane et du dioxyde de titane.....	 7
I.1. Généralités sur le titane.....	8
I.1.1. Présentation.....	8
I.1.2 .Structure cristalline.....	8
I.1.3. Propriétés chimiques.....	9
I.1.4. Propriétés physiques.....	9
I.2. Généralités sur le dioxyde de titane.....	10
I.2.2. Propriétés et applications du dioxyde de titane.....	10
I.2.3. Propriétés structurales et thermodynamiques.....	11
I.2.4. Propriétés électroniques.....	13
I.2.5. Photoactivité de l'oxyde de titane.....	13
I.2.6. Diagramme d'équilibre titane – oxygène.....	13
 Partie 2 : Bilan bibliographique sur les nanotubes de dioxyde de titane.....	 15
I.3. Historique.....	16
I.3.1. Modèle de l'alumine poreux.....	16
I.3.2. Structures nanoporeuses du titane.....	18
I.3.4. Mécanisme de croissance de nanotubes de dioxyde de titane.....	18
I.3.5. Etapes de formation de nanotubes de dioxyde de titane.....	20
I.3.6. Les facteurs influençant la croissance des couches nanotubulaires de TiO ₂	21
I.3.6.1. Influence du potentiel.....	22
I.3.6.2. Influence de la concentration en fluorures.....	22
I.3.6.3. Influence du pH.....	23
I.3.6.4. Influence de la température.....	23
I.3.7. Description des quatre générations de nanotubes de dioxyde de titane.....	23
I.3.7.1. Première génération.....	24
I.3.7.2. Deuxième génération.....	25
I.3.7.3.Troisième génération.....	26

I.3.7.4. Quatrième génération.....	27
I.3.8. Domaines d'application des nanotubes de TiO_2	28
I.3.8.1. Photocatalyse.....	28
I.3.8.2. Biomédical.....	30
I.3.8.3. Photovoltaïque.....	30
Partie 3 : Rappels sur les bases théoriques de l'électrochimie des semi-conducteurs.....	32
I.4. Généralités sur les semi-conducteurs.....	33
I.4.1. Théorie des Bandes d'énergie.....	33
I.4.2. Définition d'un semi-conducteur.....	34
I.4.3. Les différents types de semi-conducteurs.....	34
I.4.4. Dopage de semi-conducteur.....	36
I.4.4.1. Dopage de type n	36
I.4.4.2. Dopage de type p	37
I.4.5. Structure des semi-conducteurs.....	38
I.4.6. Interface semi-conducteur/électrolyte.....	39
I.4.6.1. Double couche électrique.....	39
I.4.6.2. Analogie électrique de la double couche.....	39
I.4.6.3. Modélisation de la double couche.....	40
I.4.6.4. Couche de charge d'espace.....	41
I.4.6.5. Correspondance des échelles d'énergie de l'électrolyte.....	42
I.4.6.6. Conduction électrique dans les semi-conducteurs : Echange des électrons avec l'électrolyte....	44
I.4.6.7. Caractérisation d'oxydes semi-conducteurs par la méthode de Mott-Schottky.....	46
I.4.6.7.1. Capacité de charge d'espace.....	46
I.5. Eléments théoriques sur la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	48
I.5.1. Définition de l'impédance.....	49
I.5.2. Représentation graphique de l'impédance.....	51
I.5.3. Exemples d'impédance de composants électriques et électrochimiques.....	52
I.5.3.1. Elément résistif R	52
I.5.3.2. Elément capacitif C	52
I.5.3.3. Elément inductif L	53
I.5.4. Impédance de quelques phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/ électrolyte.....	54
I.5.4.1. Résistance de la solution.....	54
I.5.4.2. Capacité de la double couche.....	55
I.5.4.3. Résistance de transfert de charges.....	55

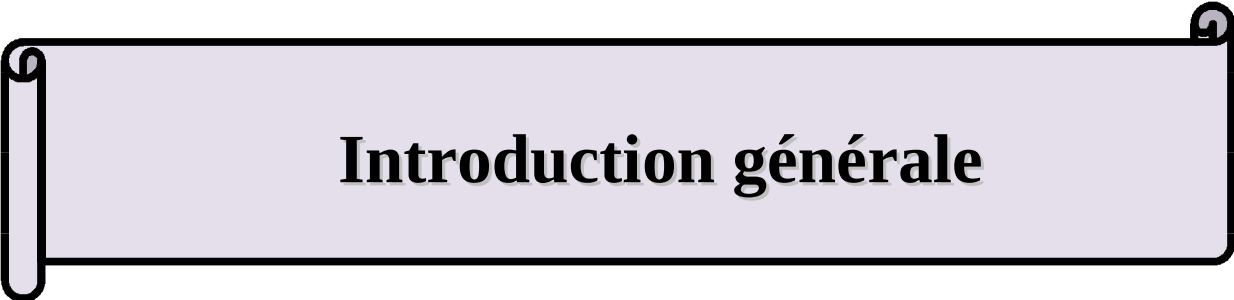
Conclusion.....	55
Référence.....	56
 Chapitre II : Techniques expérimentales.....	 59
Introduction.....	60
II.1.1. Préparation et traitement des échantillons.....	61
II.1.2. Anodisation électrochimique.....	61
II.1.3. Traitement thermique approprié.....	63
II.2.1. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	64
II.2.2. Diffraction des rayons X.....	66
II.3.1. La cellule électrochimique.....	68
I.3.1.1. L'électrode de référence.....	69
I.3.1.2. La contre électrode.....	69
I.3.1.3. L'électrode de travail.....	69
II.3.2. Chronoampérométrie.....	69
II.3.3. Voltampérométrie linéaire : courbes de Tafel.....	70
II.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	72
 Chapitre III : Résultats et interprétations.....	 74
Introduction.....	75
 Partie 1 : Caractérisation morphologique et structurale des nanotubes de TiO₂.....	 76
III.1.1. Analyse de surface des nanotubes de TiO ₂ par microscopie électronique à balayage (MEB).....	77
III.1.1.1. Influence du potentiel d'anodisation.....	77
III.1.1.2. Influence du temps d'anodisation sur la morphologie des couches nanotubulaires.....	84
III.1.1.3. Influence du traitement thermique sur la morphologie des couches nanotubulaires.....	90
III.1.2. Analyse structurale des nanotubes de TiO ₂ par la technique de diffraction des rayons X.....	92
 Partie 2 : Caractérisation électrochimique des nanotubes de TiO₂.....	 95
III.2.1. Transitoires de courants obtenus durant l'anodisation.....	96
III.2.2. Analyse du comportement électrochimique des nanotubes de TiO ₂ à partir des courbes de Tafel.....	99
III.2.2.1. Etude des caractéristiques courant -tension du titane nu	99
III.2.2.2. Etude des caractéristiques courant-tension du titane anodisé à faible potentiel en temps.....	100

III.2.2.3. Etude de l'influence du potentiel d'anodisation sur les caractéristiques courant-tension des nanotubes de TiO ₂	101
III.2.2.4. Etude de l'influence du traitement thermique sur les caractéristiques courant-tension des nanotubes de TiO ₂	103
III.2.2.5. Etude de l'influence du temps d'anodisation sur les caractéristiques courant-tension des nanotubes de TiO ₂	105
III.2.3. Analyse des couches nanotubulaires par spectroscopie d'impédance électrochimique.....	107
III.2.3.1. Dépendance des spectres d'impédance en potentiel d'anodisation.....	107
III.2.3.1.1. Diagrammes d'impédance au potentiel de corrosion.....	107
III.2.3.2. Dépendance des spectres d'impédance en temps d'anodisation.....	117
III.2.3.2.1. Diagrammes d'impédance au potentiel de corrosion.....	117
III.2.3.3. Dépendance des spectres d'impédance en traitement thermique.....	122
III.2.4. Analyse des courbes de Mott-Schottky (M-S) des couches barrières.....	124
III.2.4.1. Dépendance des courbes de M-S en fréquences.....	124
III.2.4.2. Dépendance des courbes de Mott-Schottky en potentiel d'anodisation.....	125
III.2.4.3. Dépendance des courbes de Mott-Schottky en temps d'anodisation.....	128
III.2.4.4. Dépendance des courbes de Mott-Schottky en traitement thermique.....	130
Conclusion	131
Références	132
 Conclusion générale	134
Liste des figures	138
Liste des tableaux	142
Annexe	144



Liste des symboles

k_B : constante de Boltzmann	R_p : résistance de la couche poreuse
k : constante de croissance	R_b : résistance de la couche barrière
T : température	R_i : résistance de l'interface couche barrière/solution
E : champ électrique	R_t : résistance de transfert
E_F : niveau de Fermi	C^{-2} : capacité interfaciale
$E_{F,ref}$: niveau de fermi de l'électrode de référence	C_{dl} : capacité de la double couche
E_g : largeur du gap	C_p : capacité de la couche poreuse
n : densité des pores	C_b : capacité de la couche barrière
n_i : concentraiton intrinsèque	Q_b : capacité corrigée (pseudo capacité) de la couche barrière
N_C : densités d'états effectives dans la bande de conduction	Q_i : capacité corrigée à l'interface couche barrière/solution
N_V : densités d'états effectives dans la bande de valence	α : facteur de dispersion en fréquence ($0 < \alpha < 1$)
N_D : concentration en atomes donneurs	
N_A : concentration en atomes accepteurs	
ε : constante diélectrique	
q : densité de charges dans la double couche	
ΔU : différence de potentiel (V) aux bornes de la double couche	
U_{corr} : potentiel de corrosion	
U_{FB} : potentiel de bande plate	
U_{SC} : différence de potentiel dans le semi-conducteur	
$\rho(x)$: densité de charge au sein de la zone de charge d'espace	
f : fréquence de perturbation	
Z : impédance	
J : densité de courant	
D_i : diamètre interne	
D_0 : diamètre externe	
x : distance intertubulaire	
W : épaisseur des parois	
L : longueur des tubes	
L_H : épaisseur de la couche d'Helmholtz	
φ : fraction du solide couvrant la surface de TiO_2	
A_s : surface spécifique totale	
t : nombre de tubes présents sur une surface de $1\mu m^2$	
p : périodicité	
R : rapport d'aspect	



Introduction générale

Les récents développements des nanomatériaux et des nanotechnologies ont conduit à la conception et au développement de nouveaux matériaux fascinants. Après la découverte des nanotubes de carbone, de nombreuses études ont été réalisées sur la synthèse et la caractérisation de matériaux nanostructurés inorganique 1D, en raison des nombreuses applications innovantes que laissent entrevoir leurs propriétés physiques, chimiques, optiques et électriques uniques résultants de leurs dimensions nanométriques. Parmi les nanostructures 1D, les semi-conducteurs à morphologie nanotubulaire ont suscité beaucoup d'intérêt depuis leur récente découverte. Comparativement aux couches compactes, les couches nanotubulaires possèdent une plus grande surface spécifique et un rapport surface – sur-volume relativement élevé.

Au cours de ces dernières années, le challenge de la communauté scientifique est d'aboutir à des structures auto-organisées dites 'intelligentes'. L'auto-organisation est la seule voie de formation plausible capable de produire des structures nanométriques à grande échelle et à ce titre, le titane se présente comme un excellent candidat. Les propriétés semi-conductrices et de biocompatibilité d'électrodes constituées d'une couche mince de nanotubes de TiO_2 auto-organisés, ont ouvert des perspectives intéressantes et sont pressentis pour ouvrir la porte à de nombreuses nouvelles applications. Le rapport d'aspect de ces morphologies étant assez élevé, ce qui augmente l'intérêt de les utiliser comme blocs de construction dans différents types de dispositifs, notamment en microélectronique, stockage et conversion de l'énergie (photovoltaïque), médecine (biomédical), environnement (photocatalyse), ...etc.

Le travail entrepris dans le cadre de la préparation de ce mémoire est principalement basé sur la synthèse et la caractérisation d'un réseau auto-organisé de nanotubes de TiO_2 hautement ordonné. La synthèse des nanotubes de TiO_2 est basée sur l'anodisation électrochimique. Par rapport à d'autres techniques d'élaboration, le procédé électrochimique constitue non seulement une méthode simple et à faible coût, mais présente aussi une alternative pour mieux assimiler les mécanismes de croissance des nanotubes et améliorer l'optimisation des dimensions d'une façon contrôlée.

Les objectifs assignés à ce travail sont multiples. Il s'agit en premier lieu de trouver les conditions optimales pour la mise au point d'un réseau auto-organisé de nanotubes de TiO_2 hautement ordonné et cristallisé. Ensuite de corréler les différents aspects de TiO_2 , liés à la morphologie et à la structure aux différentes conditions de synthèse (potentiel et temps d'anodisation). Cette partie de l'étude s'appuie essentiellement sur des observations et des analyses en microscopie électronique à balayage et en diffractométrie des RX.

Notre travail contribue également à la compréhension de l'influence des conditions de formation sur le mécanisme de croissance des nanotubes par les mesures des transitoires de courant et sur leur pouvoir protecteur par analyse des spectres voltampérométriques. L'influence de la géométrie de l'électrode sur les propriétés électrochimiques est également abordée.

La conception d'un modèle électrique permettant d'expliquer le comportement des couches nanotubulaires semi-conductrices lors de leur contact avec un électrolyte est primordiale pour la détermination des caractéristiques des couches barrières, en particulier leurs épaisseurs et leurs vitesses de croissance. Nous nous sommes également intéressés à l'évolution des propriétés semi-conductrices en fonction des conditions de synthèse telles que la densité des porteurs de charges, le potentiel de bandes plates, etc. De surcroît, aucun travail dans la littérature, à notre connaissance, n'a abordé cet aspect. Cette étude se base essentiellement sur les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique et par les mesures de capacités différentielles (analyse de Mott-Schottky).

Le plan du présent manuscrit est structuré comme suit :

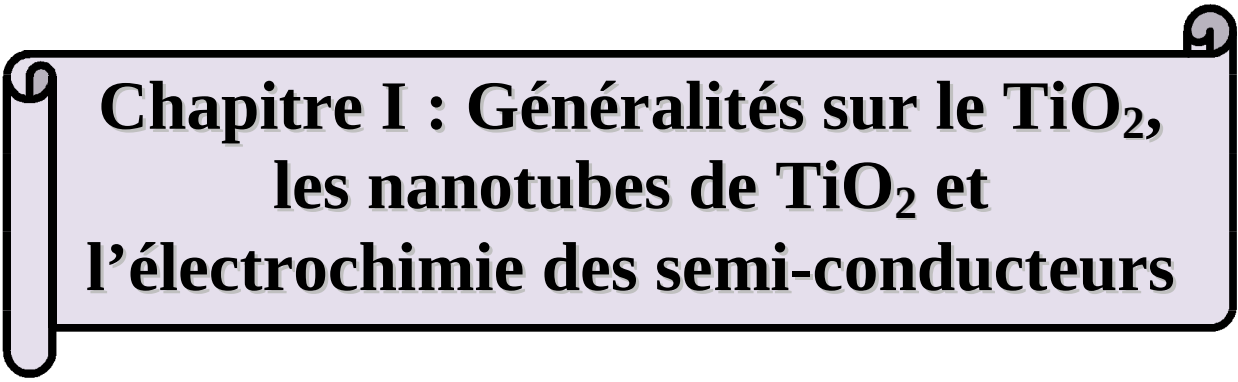
Le premier chapitre est scindé en trois parties. La première partie présente brièvement quelques propriétés structurales et physico-chimiques du dioxyde de titane tout en évoquant quelques unes de leurs applications. La deuxième partie de ce chapitre, essentiellement descriptive, présente une revue de littérature sur les nanotubes de TiO_2 . En premier lieu, nous exposerons leur mécanisme de croissance et en second lieu, nous discuterons des principaux facteurs influençant leur morphologie. Nous rappellerons par la suite l'historique des nanotubes en évoquant les quatre grandes familles obtenues jusqu'à présent. Enfin, en dernier lieu, nous donnerons un aperçu sur leurs différents domaines d'applications.

La troisième partie de ce chapitre rappelle d'abord les bases théoriques de l'électrochimie des semi-conducteurs, présente par la suite les méthodes de caractérisation de l'interface semi-conducteur/électrolyte qui sont en l'occurrence les mesures de la capacité différentielle et expose enfin quelques notions de base sur la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Le deuxième chapitre présente le mode opératoire adopté et les conditions expérimentales mises en œuvre pour la synthèse des couches nanotubulaires de TiO_2 , suivi par la présentation des dispositifs et des techniques expérimentales utilisées au cours de cette étude.

Le troisième chapitre de ce mémoire regroupe les principaux résultats obtenus et leur discussion. Il se décline en deux parties : la première partie décrit les caractéristiques morphologiques et structurales révélées par les techniques d'analyse (la microscopie électronique à balayage et la diffraction des rayons X), et la deuxième partie traite la relation entre les différents aspects de surface, liés aux conditions de synthèse, et les propriétés électrochimiques et électroniques des couches nanotubulaires de TiO_2 . Cette seconde partie aborde également l'influence du potentiel et du temps d'anodisation sur les propriétés semi-conductrices de la couche barrière des structures nanotubulaires.

En conclusion, l'essentiel des résultats obtenus sera présenté, en insistant sur les aspects nouveaux et sur les améliorations à venir.

A decorative scroll frame with a light purple background and a black border. The frame has a vertical scroll on the left and a horizontal scroll on the top right.

Chapitre I : Généralités sur le TiO_2 , les nanotubes de TiO_2 et l'électrochimie des semi-conducteurs

Introduction

Ce présent chapitre est consacré à l'étude bibliographique relative à notre thématique de recherche.

La première partie de ce chapitre regroupe toutes les propriétés structurales et physico-chimiques du titane et du dioxyde de titane. Un intérêt particulier a été accordé à la présentation de leurs différents domaines d'applications. La deuxième partie du chapitre, essentiellement descriptive, présente d'abord une revue bibliographique des différents travaux liés à la formation des matériaux nanostructurés par voie électrochimique. Rappelle par la suite les différentes générations de nanotubes de TiO₂ élaborées jusqu'à nos jours, et présente quelque unes de leurs applications. Une attention particulière est dédiée aux mécanismes de croissance de nanotubes de TiO₂ en évoquant les différents facteurs pouvant influencer cette croissance. L'objectif de la troisième partie du chapitre est de rappeler les bases théoriques de l'électrochimie des semi-conducteurs. Nous présenterons en premier lieu un rappel sur les semi-conducteurs, la solution électrolytique et l'interface semi-conducteur/électrolyte. Ensuite nous présenterons les méthodes de caractérisation de l'interface semi-conducteur/électrolyte, à savoir les mesures de capacités différentielles.

Partie 1

Propriétés structurales et physico-chimiques du titane et du dioxyde de titane

I.1. Généralités sur le titane

I.1.1. Présentation

Le titane est un métal léger, blanc argenté et ductile. Il est classé dixième en termes d'abondance. La masse de l'écorce terrestre en contient 0,43 % (principalement sous forme d'ilménite FeTiO₃ et de TiO₂). La production du titane métallique s'élève à environ 200.000 tonnes par an. Les composés de titane ne sont pas toxiques.

La configuration électronique du titane est [Ar, 3d², 4s²], il possède trois degrés d'oxydation stables : les degrés (II), (III) et (IV).

I.1.2 Structure cristalline

En fonction de la température, le titane se cristallise dans deux systèmes cristallins différents. En effet ce métal de transition est le siège d'une transformation allotropique, de type martensitique au voisinage de 882°C. En dessous de cette température, la structure cristallographique est hexagonale pseudo compacte appelée « phase α ». Lorsque la température dépasse cette valeur, la transformation allotropique du titane donne naissance à une phase cubique centrée appelée « phase β » [1]. Les deux structures ainsi définies sont représentées schématiquement sur la figure (I.1) suivante :

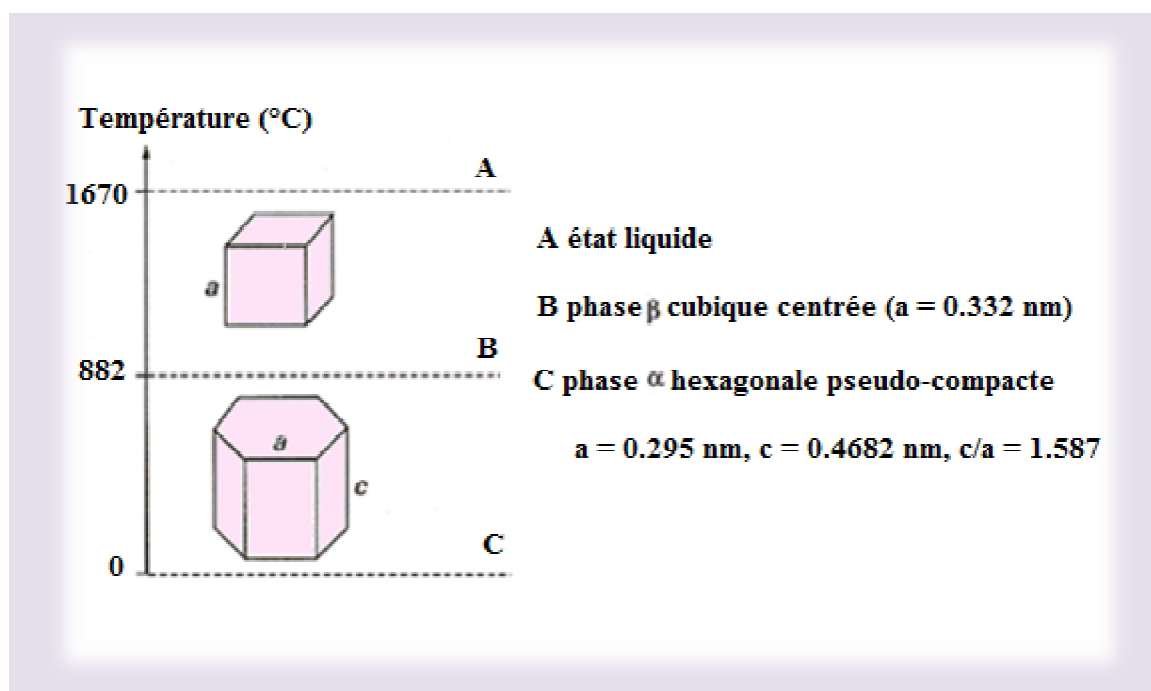


Figure (I.1) : Cristallographie du titane pur en fonction de la température.

I.1.3. Propriétés chimiques

La configuration électronique [Ar ,3d² 4s²] autorise comme degré d'oxydation maximal le degré +VI qui est le degré le plus stable. Les degrés +III et +II ont été également mentionnés. Le titane possède un caractère réducteur important : $E^0(\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}) = -1.63\text{V/ENH}$, $E^0(\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}) = -0.37\text{V/ENH}$, $E^0(\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}) = -0.1\text{V/ENH}$ et $E^0(\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}) = -0.95\text{V/ENH}$.

L'aptitude du titane à se passiver (par la formation d'un film protecteur d'oxyde de titane) lui donne une résistance exceptionnelle à la corrosion et aux attaques chimiques.

Il résiste parfaitement à tous les milieux naturels (atmosphère, eau de mer) et est l'un des métaux les plus biocompatibles, c'est-à-dire qu'il résiste totalement aux fluides corporels.

I.1.4. Propriétés physiques

Les propriétés physiques du titane sont résumées dans le tableau (I.1) suivant.

Tableau (I.1) : Propriétés physiques du titane [2].

Masse volumique (g/cm ³)	4,51
Module d'élasticité (MPa)	110000
Point de fusion (°C)	1670
Conductivité thermique à 20 °C (J/m.s. °C)	16.7
Résistivité électrique (Ω .m)	$47,8.10^{-8}$
Coefficient de dilatation (m/°C)	$8,5.10^{-6}$
Magnétisme	non

I.2. Généralités sur le dioxyde de titane

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

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 ensuite le nom latin Titane. La première grande quantité de métal titanique pur a été produite à General Electric (GE) par Mathew en 1910 [2].

I.2.1. Propriétés et applications du dioxyde de titane

L'oxyde de titane existe naturellement sous plusieurs formes allotropiques, les principales sont l'anatase, le rutile et la brookite.

Les oxydes de titane, de par leur faible coût et leur faible toxicité, sont omniprésents dans notre quotidien, soit comme pigments dans les peintures, les papiers et les plastiques, soit comme excipients dans les médicaments, etc. Au cours de la dernière décennie, les oxydes de titane ont fait l'objet d'un engouement particulier auprès de la communauté scientifique [3]. Ceci s'explique par le développement de plusieurs applications pour l'essentiel dans le domaine de la photoactivité : photocatalyse hétérogène [4,5], photohydrophilicité [6,7] et cellules photovoltaïques à colorant (ou cellule de Grätzel) [8-9]. En marge de ces applications, le dioxyde de titane peut également être utilisé comme électrode négative pour batterie lithium ion.

I.2.2. Propriétés structurales et thermodynamiques

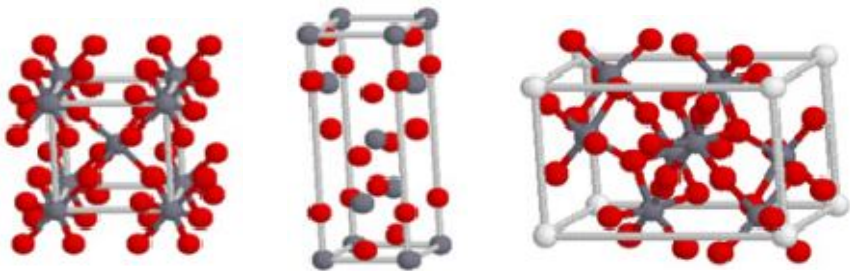
L'oxyde de titane existe principalement sous trois formes cristallines. Une forme rhomboédrique, désignée par brookite ; forme difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et deux formes tétraogonales que sont le rutil (phase thermodynamiquement stable), et l'anatase (forme métastable).

La transformation de l'anatase en rutil a lieu à une température supérieure à 623°C , la transition a lieu suivant un processus de nucléation croissance et suit une loi du premier ordre avec une énergie d'activation d'environ $377 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette cinétique dépend fortement de la présence d'impuretés au sein du matériau. La brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit [10].

Dans la structure rutil d'une part et anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact et cubique à faces centrées d'ions O^{2-} . Chaque octaèdre est une structure TiO_6 centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure de TiO_2 diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres (TiO_6), qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets.

Le dioxyde de titane est très stable grâce aux fortes liaisons entre les cations Ti^{4+} (tétravalents), et les anions O^{2-} (bivalents) et est ainsi très inerte chimiquement. Il est insoluble dans tous les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique. Le tableau (I.2) ci-dessous regroupe les différentes propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane

Tableau (1.2) : Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane [11].

Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV), Titania		
Formule Chimique	TiO ₂		
Masse molaire g.mol ⁻¹	79,890		
Apparence	Solide blanc		
Phase Cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique P	Quadratique I	Orthorhombique Pbca
Symétrie	D _{4h} ¹⁴	D _{4h} ¹⁹	D _{2h} ¹⁵
Groupe	P42/mnm	I41/amd	Pbca
Paramètres de maille (Å)	a = b = 4,594 c = 2,958	a = b = 3,785 c = 9,514	a = 9,184 b = 5,447 c = 5,145
Rayons atomique (Å)	R(Ti ⁴⁺) = 0,605 R(O ²⁻) = 1,36	R(Ti ⁴⁺) = 0,605 R(O ²⁻) = 1,36	R(Ti ⁴⁺) = 0,605 R(O ²⁻) = 1,36
d (Ti ⁴⁺ - O ²⁻) (Å)	1,95 – 1,99	1,93 – 1,98	1,86 – 2,04
Coordinnence	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ²⁻] = 3	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ²⁻] = 3	[Ti ⁴⁺] = 6 [O ²⁻] = 3
Compacité	0,705	0,645	0,655
Masse volumique (g.cm ⁻³)	4,24	3,89	4,12
Dureté (Mohs)	6 – 6,5	5,5 – 6,0	5,5 – 6,0
Enthalpie de formation ΔfH°(298,15K) (kJ.mol ⁻¹)	-944,50 ± 0,96	-939,27 ± 1,26	-941,00
Entropies de formation ΔfS°(298,15K) (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	50,37 ± 0,21	49,95 ± 0,42	-
Structure des différentes phases cristallines spheres rouges : O spheres grises : Ti			

I.2.3. Propriétés électroniques

Le dioxyde de titane sous sa forme anatase possède une bande interdite (gap) de 3,23 eV (384 nm) et sous sa forme rutile un gap de 3,02 eV (411 nm) [12]. Le TiO₂ est de ce fait un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photocatalytique [13, 11], mais aussi pour son utilisation dans la fabrication de cellules photovoltaïques [14, 15].

I.2.4. Photoactivité de l'oxyde de titane

L'oxyde de titane est caractérisé par la présence du phénomène de photoactivité. Quand ce dernier est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ($h\nu \geq E_g$), il y a absorption de ces photons et création dans la masse du solide de paires électron-trou qui se dissocient en électrons libres dans la bande de conduction et en trous dans la bande de valence. Ces électrons libres peuvent être utilisés directement pour créer de l'électricité dans une cellule solaire photovoltaïque [16], ou provoquer des réactions chimiques, la photocatalyse, pour lutter contre la pollution de l'air et de l'eau [17].

Un phénomène particulier a été récemment découvert aussi, c'est la superhydrophilicité. Elle consiste à piéger les trous sur la surface de l'oxyde de titane en causant une super mouillabilité d'où vient l'appellation de surfaces intelligentes ou autonettoyantes [18]. Cette propriété est utilisée dans le vitrage afin de réduire les coûts d'entretien des façades et des vitres, accompagnés, pour certains, de revendications de lutte contre les micro-organismes.

I.2.5. Diagramme d'équilibre titane – oxygène

La structure rutile peut exister à toute température inférieure à 1870°C qui est la température de fusion de TiO₂. Cependant, la structure anatase disparaît totalement à une température supérieure à 700°C, suite à une transformation irréversible anatase-rutile. Cette transformation peut avoir lieu à des températures inférieures ou supérieures à 700 °C à savoir le type et le pourcentage d'impuretés que contient la matrice du TiO₂.

Quand la stœchiométrie du dioxyde de titane varie entre 0 et 2, d'autres formes d'oxydes tels que : Ti₂O, TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅ et Ti_nO_{2n-1} sont rencontrés (figure I.2).

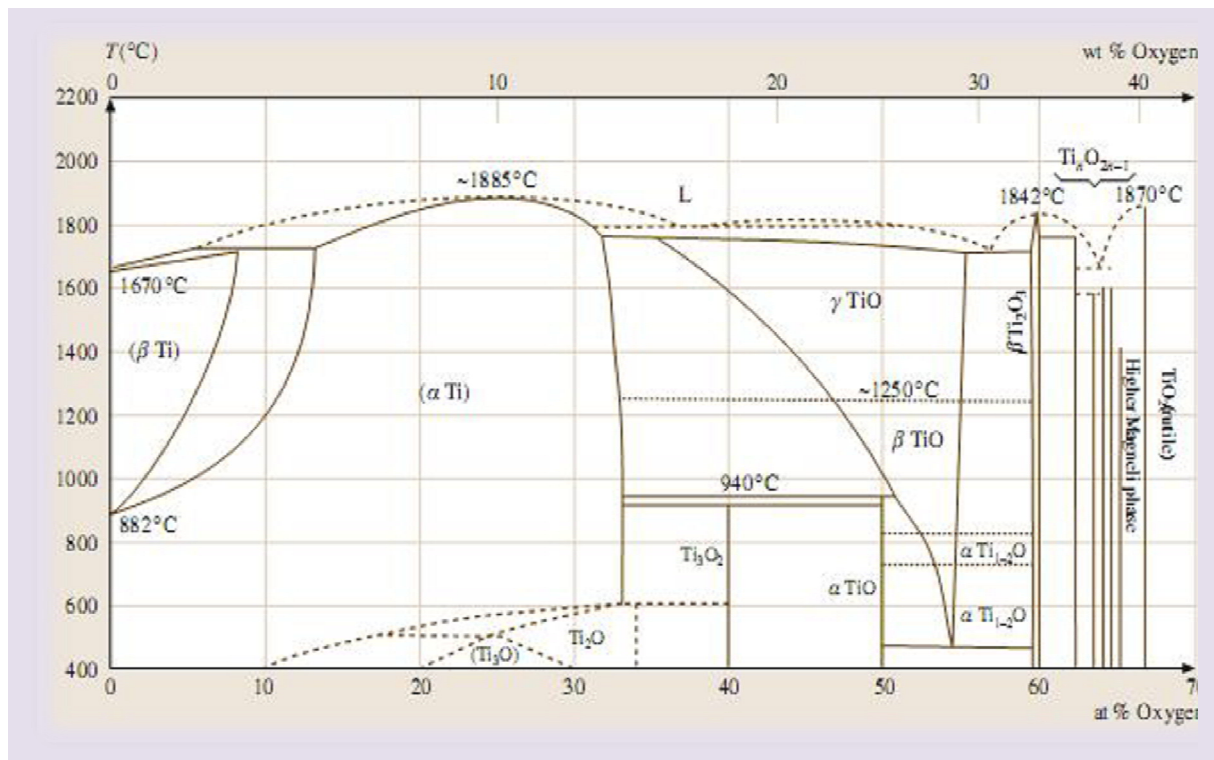


Figure (1.2): Le diagramme d'équilibre titane –oxygène. [5]

Partie 2

**Bilan bibliographique sur les nanotubes de
dioxyde de titane**

I.3. Historique

L'histoire des nanostructures auto-organisées est étroitement associée à celle de l'aluminium. Nous ne pouvons aborder les structures nanoporeuses sur le titane sans évoquer celles sur l'aluminium.

I.3.1 Modèle de l'alumine poreux

La fabrication des premiers lingots d'aluminium fut suivie en 1857 par la découverte de Buff. En effet, la polarisation positive d'une pièce d'aluminium immergée dans certaines solutions aqueuses entraîne la croissance contrôlée à sa surface d'un oxyde dit anodique. De Saint-Martin contribua au développement de cette technique en proposant en 1911 les principes de base de l'oxydation anodique en bain sulfurique. En 1923, Bengough et Stuart développèrent l'oxydation anodique en bain chromique. Depuis, le procédé est sans cesse perfectionné en modifiant, le plus souvent de façon empirique, la composition des électrolytes ainsi que les conditions d'anodisation. En 1953, Keller [19] fut le premier à proposer un modèle de la structure des films anodiques poreux obtenus sur substrat d'aluminium. Dans ce modèle (figure (I.3)), le film anodique est constitué de deux parties distinctes : la couche barrière, en contact avec le substrat et la couche poreuse, en contact avec l'électrolyte. La couche poreuse est composée de plusieurs cellules identiques, traversées en leurs centres par des pores et organisées de façon hexagonale.

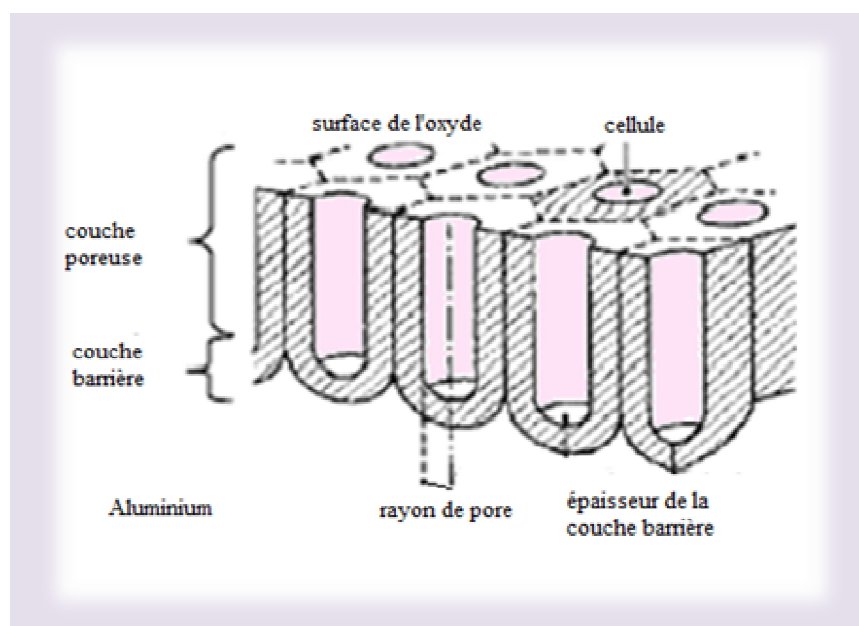


Figure (I.3) : Modèle de Keller [19].

La porosité présente dans les films anodiques d'aluminium est usuellement expliquée par l'interaction, durant l'anodisation, entre le film anodique et l'électrolyte. Les électrolytes les plus utilisés sont des solutions aqueuses à base d'acide chromique, sulfurique, oxalique, orthophosphorique ou encore borique, selon les applications. Depuis une vingtaine d'années, le développement de nouvelles techniques de microscopie (MEB-FEG, MET, MFA...) a permis d'observer la nanoporosité de ces films anodiques.

Les membranes d'alumine nanoporeuses suscitent depuis quelques années un grand intérêt dans la synthèse de nano-objets. Elles sont utilisées comme gabarit pour synthétiser des nanostructures organisées. Au sein de notre laboratoire, des membranes ont été élaborées par Benfedda [20], sur un substrat d'aluminium dans une solution d'acide oxalique 0.5M par double anodisation à un potentiel de 40V (figure I.4). Les membranes présentent des pores auto-organisés en un réseau hexagonal dit structure en nid d'abeilles.

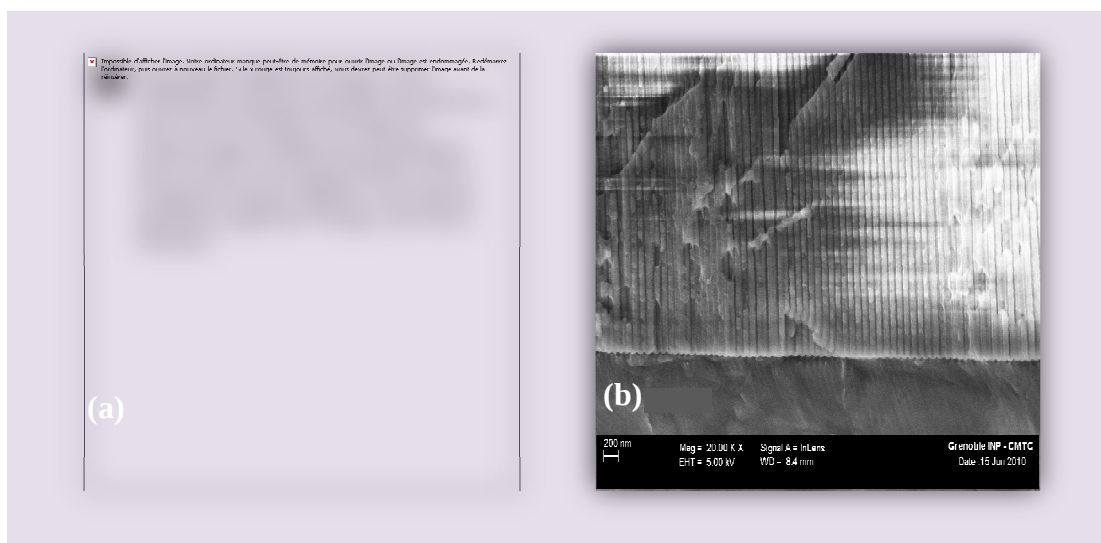


Figure (I.4) : Images MEB d'une structure nanoporeuse d'alumine synthétisée dans une solution d'acide oxalique 0.5M par double anodisation, (a) : vue de face, (b) : vue en coupe [20].

I.3.2. Structures nanoporeuses du titane

Par rapport aux structures nanoporeuses qui se développent sur l'aluminium, celles du titane sont relativement récentes. Longtemps, il a été considéré que la croissance de TiO₂ nanoporeux, par anodisation du titane, était impossible. L'une des raisons était liée à la forte stabilité chimique du TiO₂ et au fait que peu de composants inorganiques, principalement le HF et le H₂O₂, pouvaient dissoudre chimiquement le titane.

Des structures nanoporeuses auto-organisées de TiO₂, d'une épaisseur de 100 nm, ont été obtenues pour la première fois par le groupe français Zwillling et Darque-Ceretti de l'école des Mines de Paris en 1999. L'anodisation du titane a été réalisée dans un électrolyte contenant l'acide chromique et l'acide fluorhydrique [21,22].

L'analyse des structures obtenues a révélée que les couches formées étaient composées essentiellement de nanotubes et non de nanopores, d'où l'appellation « nanotubes » pour ce type de nanostructures. Cette découverte a eu un impact extraordinaire sur la communauté scientifique internationale et depuis, plusieurs recherches ont été entamées, ayant pour but la consolidation du processus de conception et l'émergence de nouvelles applications. Parmi les groupes de recherche qui ont amplement œuvré dans cette thématique, on cite Grimes de l'université de Pennsylvanie (depuis 2001) et Schmuki de l'université Erlangen d'Allemagne (depuis 2003).

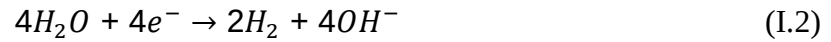
I.3.4. Mécanisme de croissance de nanotubes de dioxyde de titane

L'anodisation du titane par voie électrochimique figure parmi les méthodes les plus utilisées pour former les films compacts et nanotubulaires du dioxyde de titane. La composition chimique et l'épaisseur des films dépendent des conditions d'électrolyse (la densité de courant, le potentiel, le pH, la température et les concentrations des constituants du bain d'électrolyse). La croissance des films compacts (en absence des ions fluor F⁻) et nanotubulaires (en présence de F⁻) est en premier lieu gouvernée par les réactions d'oxydoréduction suivantes [23] :

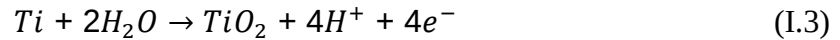
- La réaction d'oxydation (anodique) se produit à l'interface métal (Ti)/oxyde :



- La réaction cathodique correspondante étant la réduction de H_2O au niveau de la contre électrode :



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



La croissance de l'oxyde dans les deux situations (absence et présence de F^-) est contrôlée par le model de défauts ponctuels, c'est-à-dire par le mouvement en sens inverse de lacunes anioniques et cationiques O^{2-} et Ti^{4+} . Ce transport étant assuré par le champ électrique (figure (I.5)).

Dans le cas des couches compactes, une couche d'hydroxyde peut précipiter à la surface et le processus de croissance est autolimité, c'est-à-dire que le champ électrique est progressivement réduit par l'épaississement de l'oxyde.

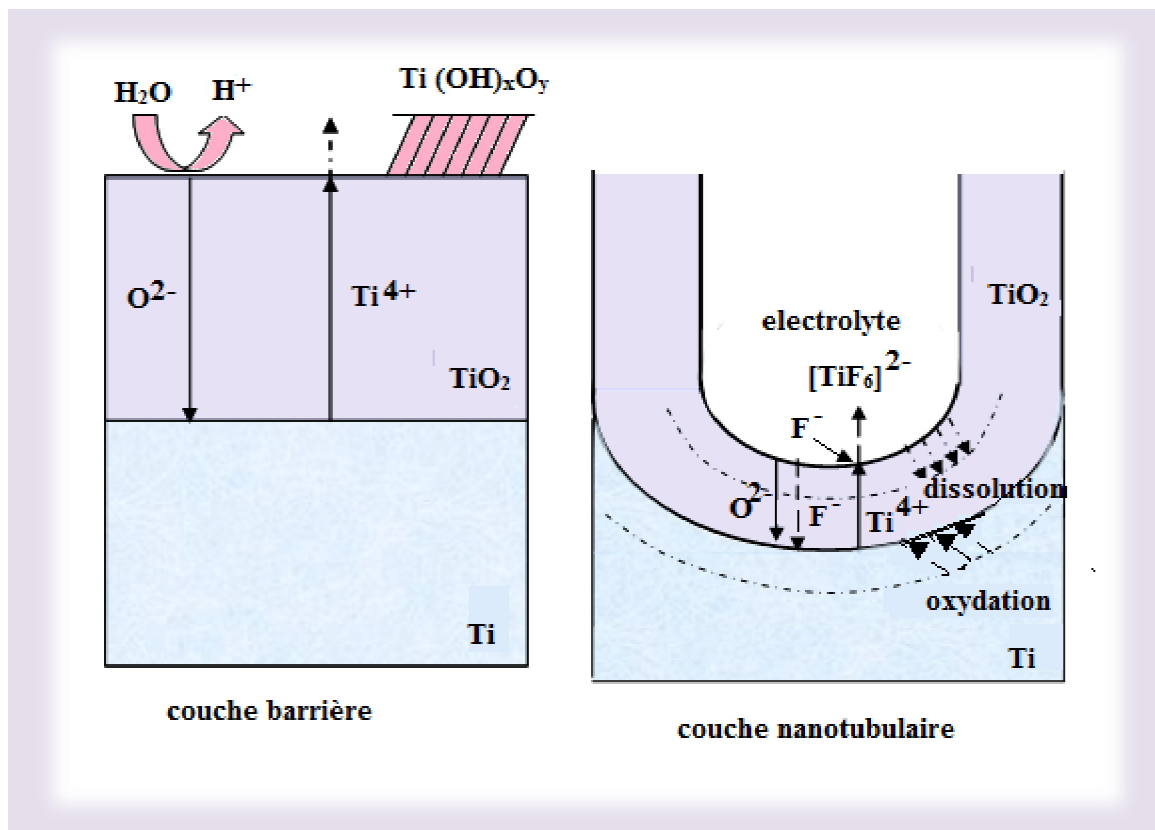
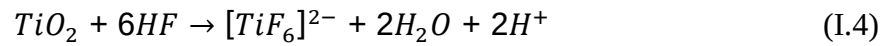


Figure (I.5) : Représentation schématique de deux états de base dans la croissance de nanotubes de TiO_2 .

La présence d'ions fluorure dans le bain électrolytique entraîne la formation de nanopores au niveau de la couche barrière ; le fluor engendre la dissolution localisée de Ti et de TiO₂ et complexe les cations Ti⁴⁺ en formant le complexe octaédrique [TiF₆]²⁻ selon les réactions (I.4) et (I.5) suivantes :



Les ions fluorures diffusent dans l'oxyde, encore en phase de croissance, entraînant des attaques chimiques localisées, engendrant la formation de faibles piqûres qui se développent en pores. La précipitation d'hydroxydes se trouve ainsi freinée. L'état stationnaire est atteint lorsque la vitesse de croissance des pores à l'interface métal/oxyde est égale à la vitesse de dissolution à l'interface externe.

I.3.5. Etapes de formation de nanotubes de dioxyde de titane

Les nanotubes de TiO₂ se forment par simple électrolyse dans une solution électrolytique contenant en général du fluor ou du chlore. On distingue principalement 4 étapes :

La première étape consiste en la formation d'une couche compacte (couche barrière) d'oxyde de titane (TiO₂) sur le substrat (Ti) et la nucléation de quelques pores individuels (Figure I.6.a).

La deuxième étape consiste en la croissance aléatoire des pores et le début de formation d'une couche poreuse (figure I.6.b).

La troisième étape concerne la croissance continue de la couche poreuse avec formation de tubes ordonnés et présence de résidus de la couche poreuse (figure I.6.c).

La quatrième et dernière étape de formation consiste en la formation complète de nanotubes, et on distingue parfaitement un réseau nano-architecturé lorsque les conditions optimales sont réunies (figure I.6.d).

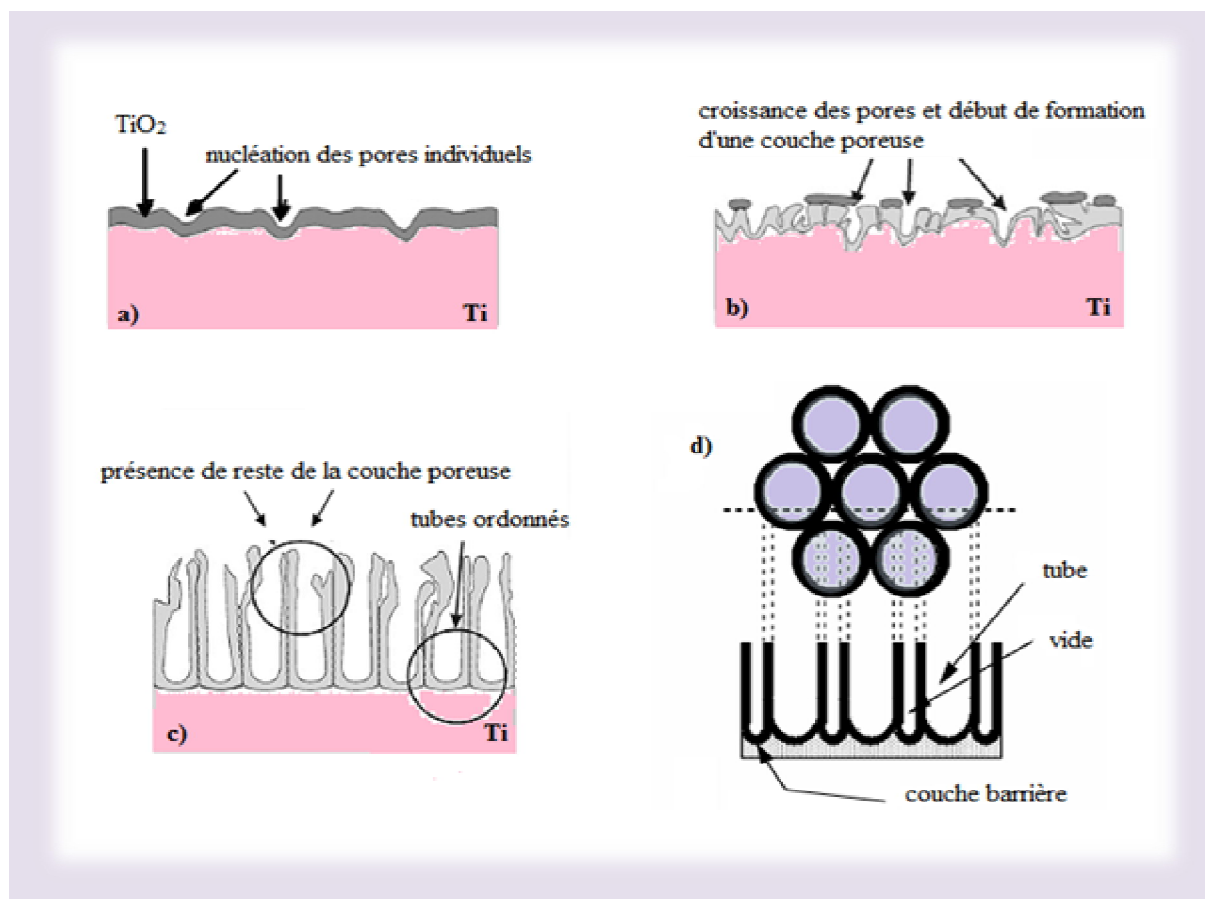


Figure (I.6): Représentation schématique des différentes étapes de formation de nanotubes de TiO_2 .

I.3.6. Les facteurs influençant la croissance des couches nanotubulaires de TiO_2

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

I.3.6.1. Influence du potentiel

Le potentiel appliqué étant étroitement lié au champ électrique. Ce dernier a pour rôle essentiel le transport des espèces ioniques à travers l'oxyde et donc sa croissance.

La croissance du nanotube exige une dissolution permanente de l'oxyde. Pour maintenir une croissance continue et ordonnée d'une couche nanotubulaire, le champ électrique doit également être maintenu constant [23].

Le facteur clé contrôlant le diamètre du tube est le potentiel d'anodisation. De faibles diamètres ont été obtenus à de faibles potentiels. Certains auteurs ont même réussi à synthétiser des couches nanotubulaires à des potentiels inférieurs à 20V dans des électrolytes à base d'acide fluorhydrique [24], 5 V dans un mélange d'acide chromique et d'acide fluorhydrique [21] et même à 1V dans $\text{HF}/\text{H}_3\text{PO}_4$ [25]. En utilisant des électrolytes anhydres ou partiellement aqueux (glycérol/eau / NH_4F [26], éthylène-glycol/HF [27], éthylène-glycol/eau / NH_4F [28], etc.), la conception de nanotubes a été réalisée à un potentiel d'anodisation égal ou supérieur à 20V.

I.3.6.2. Influence de la concentration en fluorures

Les fluorures sont des espèces capables de dissoudre le TiO_2 , il est évident qu'ils aient un rôle essentiel dans la formation du tube. Une concentration adéquate d'ions fluorure est nécessaire à la formation des couches nanotubulaires. La concentration en ions fluorures, nécessaire à la croissance des tubes dans des électrolytes aqueux, doit être comprise entre 0,1 et 0,3 M. En dehors de cette gamme, la conception de nanotubes n'est plus possible. Pour des électrolytes purement organiques, la gamme de concentration peut être prolongée vers des concentrations plus élevées (jusqu'à 0,5 M), mais il est difficile de préparer ces électrolytes, à cause de la faible solubilité des fluorures [23].

I.3.6.3. Influence du pH

Comme déjà évoqué précédemment, la structure nanotubulaire est le résultat d'une compétition entre 3 réactions que sont : l'oxydation du titane, la dissolution de l'oxyde assistée par champs électrique et sa dissolution chimique due à la présence des ions fluor.

En plus de ces réactions, la distribution du pH le long du tube joue un rôle non négligeable dans la formation des nanotubes. Il est évident que l'épaisseur des couches nanotubulaires dépend de la nature de la solution électrolytique (organique, aqueuse ou neutre).

En d'autres termes, pendant l'anodisation dans un milieu acide contenant les ions fluorure, la vitesse de dissolution de TiO_2 est élevée, la longueur des nanotubes est donc faible. Par contre dans un milieu électrolytique organique ou aqueux neutre, où le HF est remplacé par des sels fluorures, la vitesse de dissolution de TiO_2 est réduite entraînant une croissance des nanotubes de longueur relativement plus élevée [23].

I.3.6.4. Influence de la température

La température d'anodisation a un effet non négligeable dans la formation de nanotubes de TiO_2 . Pour des électrolytes organiques (glycérol par exemple), la température a une influence importante sur la viscosité et la morphologie résultante. Alors que pour d'autres électrolytes, tels que les électrolytes aqueux (se composant par exemple de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{F}$), les températures ambiantes sont les plus appropriées pour obtenir des couches nanotubulaires [23].

I.3.7. Description des quatre générations de nanotubes de dioxyde de titane

La morphologie et la structure des couches nanotubulaires auto-organisées de TiO_2 dépendent fortement des conditions électrochimiques d'élaboration (en particulier le potentiel d'anodisation) et des paramètres liés à la nature du bain d'électrolyse, notamment la concentration de l'acide, le pH et la teneur en eau. Selon les conditions d'élaboration, on a pu distinguer jusqu'à présent 4 générations de nanotubes de TiO_2 .

I.3.7.1. Première génération

Les structures nanotubulaires de TiO₂, dites de première génération, ont été observées pour la première fois par Zwilliling et ses collaborateurs en 2001. Ces structures ont été élaborées dans des électrolytes à base d'acide fluorhydrique (HF) [21].

Les couches nanotubulaires obtenues ont une épaisseur limite comprise entre 500 et 600 nm. Cette limite en taille a été expliquée par le fait que les ions fluorures dissolvent la majeure partie de l'oxyde qui se forme, empêchant ainsi la formation de plus longs nanotubes.

La figure I.7 illustre la morphologie obtenue pour cette première famille de nanotubes. Elle est caractérisée par la présence d'ondulations le long des parois du tube. L'épaisseur de la couche nanotubulaire étant de 500 nm.

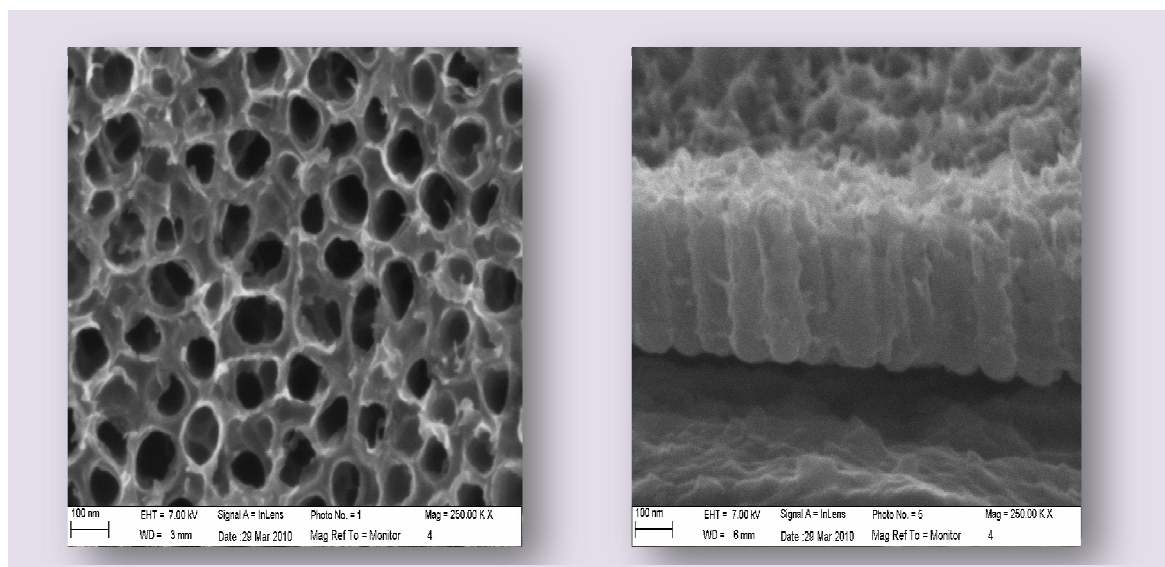


Figure (I.7) : *Elaboration de nanotubes de TiO₂ auto-organisés par anodisation (20V, 20 mn) d'un film de Ti dans un électrolyte contenant 1% HF.*

I.3.7.2. Deuxième génération

En utilisant des bains électrolytiques appropriés contenant des sels de fluorure tels que: NaF et NH_4F au lieu de HF et tenant compte du gradient de pH à l'intérieur du tube, il a été montré que la vitesse de dissolution de TiO_2 pouvait être réduite, entraînant ainsi la croissance de couches nanotubulaires excédant $2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur [29, 30].

Macak et ses collaborateurs [31] ont également rapporté que le taux de dissolution de TiO_2 et du titane dans des bains contenant les ions fluorures est plus élevé dans une solution à pH faible. L'épaississement des couches nanotubulaires a été expliqué par la forte dissolution du titane au fond des pores (acidification localisée due à la dissolution du titane et du dioxyde de titane).

La figure (I.8) schématise la distribution du pH le long d'un nanotube. En employant une espèce chimique appropriée telle que $[\text{NH}_4\text{F}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$, le pH au fond des pores est faible, et la partie supérieure des pores (dessus du pore/tube) reste sous un environnement protecteur (pH plus élevé), il se crée donc un gradient de pH au niveau des tubes. La vitesse de dissolution de TiO_2 est ainsi réduite, entraînant l'épaississement de la couche nanotubulaire [32].

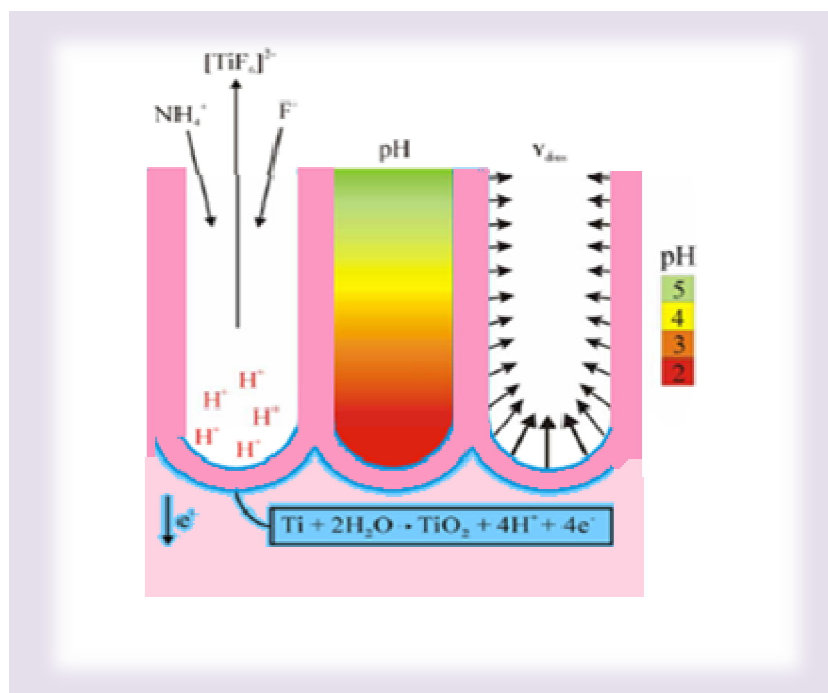


Figure (I.8): Distributions du pH le long du nanotube [33].

I.3.7.3. Troisième génération

La troisième génération de nanotubes concerne les tubes lisses et réguliers, ne présentant pas d'ondulations. Cette génération est synthétisée dans des électrolytes non aqueux mais plutôt organiques tels que: le formamide, l'éthylène glycol, le glycérol, le méthanol, etc. Le taux de dissolution de l'oxyde formé dans ce cas est fortement réduit. Les nanotubes obtenus sont caractérisés par un plus faible diamètre des pores et une longueur de tubes pouvant atteindre 70 μm . Une structure directionnelle parfaite peut être également obtenue pour ce type d'électrolyte.

La figure (I.9) illustre, à titre de comparaison, les morphologies des tubes obtenus dans des milieux aqueux et organique. La morphologie lisse et régulière des parois du nanotube a été liée au faible coefficient de diffusion des ions dans l'électrolyte.

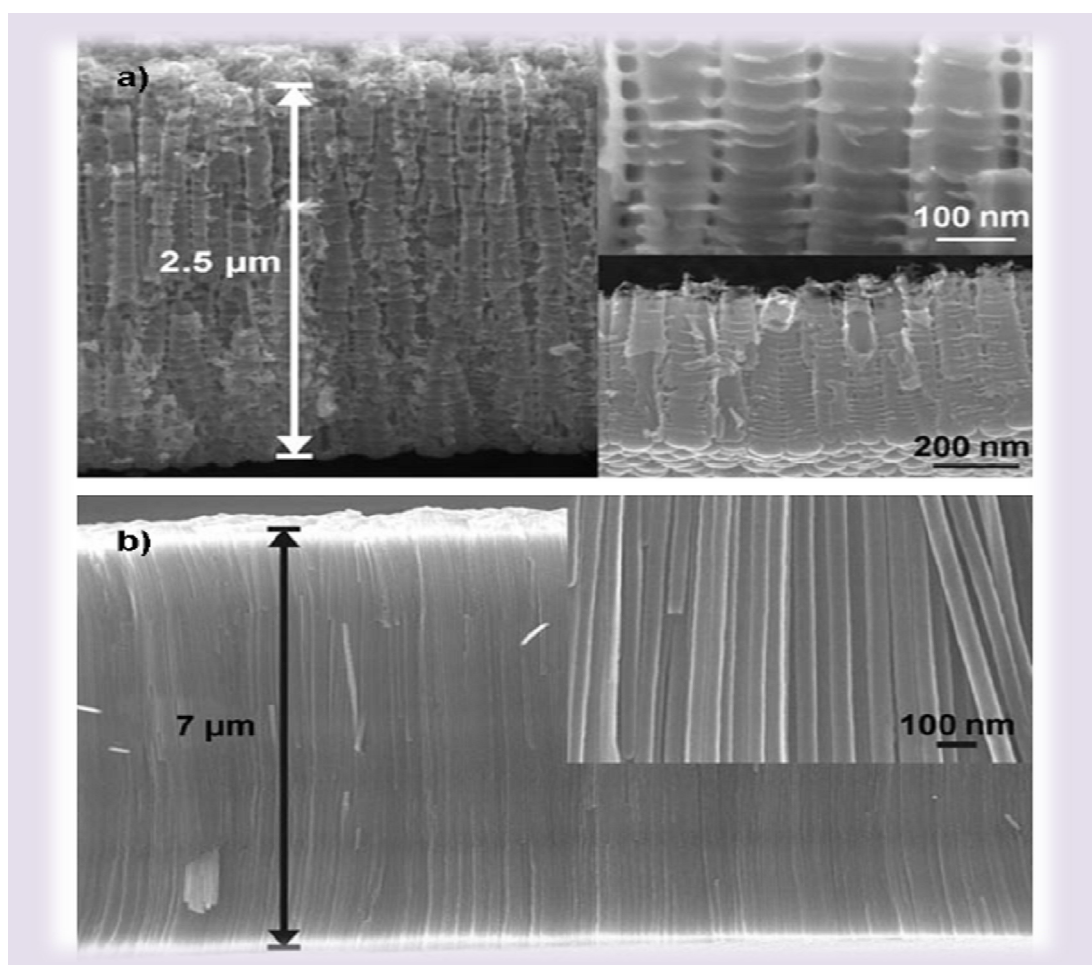


Figure (I.9): Micrographies MEB montrant les morphologies des nanotubes synthétisés: (a) dans un milieu aqueux, (b) dans un milieu organique [37].

Au cours de ces dernières années, des tubes ayant jusqu'à $320\ \mu\text{m}$ de longueur ont été développés par le groupe de recherche de Grimes en utilisant des électrolytes organiques polaires [34, 35]. Très récemment, des nanotubes de $1000\ \mu\text{m}$ de longueur ont été également développés par le groupe de Schmuki en utilisant des électrolytes à base d'éthylène glycol [36].

I.3.7.4. Quatrième génération

La quatrième génération de nanotubes, connu aussi sous le nom de RBA (Rapid breakdown anodisation) a été synthétisée dans des milieux exempts de fluor (HCl , NaCl , H_2O_2 , etc.) à des voltages suffisamment élevés et à des temps de maintien très courts (quelques secondes). Des attaques localisées se créent sur l'oxyde et deviennent par la suite des sites de nucléation pour la croissance de nanotubes. Les nanotubes sont caractérisés par une distribution non homogène sur la surface et une croissance en agglomérations irrégulières.

Richter et ses collaborateurs ont synthétisé des nanotubes dans des électrolytes contenant des sels de chlorure en combinaison avec des acides oxalique, formique, trichloracétique, gluconique, chlorhydrique, et sulfurique [38].

La longueur des tubes obtenus diffère selon la composition du bain, elle est de $35\ \mu\text{m}$ dans HClO_4 , alors qu'elle est de $0,4\ \mu\text{m}$ dans un bain contenant HCl et H_2O_2 .

La figure (I.10) ci-dessous montre la morphologie des nanotubes obtenus dans une solution NaCl 0.3M durant 1 min.

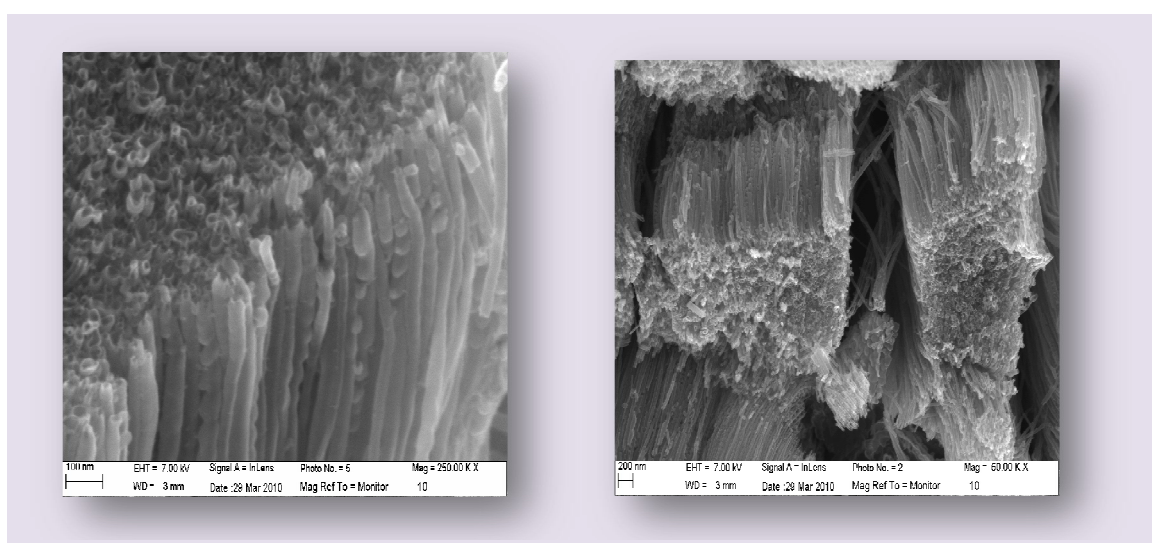


Figure (I.10) : Elaboration de nanotubes de TiO_2 auto-organisés par anodisation (20V, 60 s) d'un film de Ti dans un électrolyte contenant NaCl 0.3M .

I.3.8. Domaines d'application des nanotubes de TiO₂

Même si le TiO₂ à l'état massif est déjà considéré comme un matériau multifonctionnel, la morphologie particulière des réseaux de nanotubes acquiert à ces derniers des cinétiques de réaction rapides et peut donc contribuer à exalter certaines propriétés de TiO₂ en élargissant la gamme d'application.

Les nanotubes de TiO₂ sont susceptibles d'être intégrés dans des dispositifs pour des applications dans différents domaines : environnement (photocatalyse), médecine (biomédical), stockage et conversion de l'énergie (photovoltaïque), microélectronique, etc.

I.3.8.1. Photocatalyse

L'utilisation de semi-conducteurs à large bande interdite en photocatalyse est devenue une technologie des plus attractives pour le traitement de polluants et autres produits nocifs, essentiellement en raison de leurs capacités à dégrader une multitude de produits organiques en phase gazeuse, aqueuse ou encore solide.

Différents oxydes et sulfures ont été utilisés : TiO₂, MgO, ZnO, CeO₂, CdS, ZnS, et les meilleures performances photocatalytiques (correspondant à un maximum de rendement quantique) ont été obtenues avec le dioxyde de titane TiO₂ de structure anatase, dont la bande interdite est relativement large (3.2eV) [39].

Ce matériau a montré ses premières applications en laboratoire en 1972 quand Fujishima et Honda ont remarqué, sous illumination UV, la décomposition photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO₂ [40]. Par la suite Grimes et son équipe [41] ont appliqué un rayonnement UV sur des rangées fortement ordonnées de nanotubes de dioxyde de titane et ont constaté que l'épaisseur des parois des nanotubes est un paramètre principal qui influence l'activité photocatalytique.

Dans les nanotubes de TiO₂, la photocatalyse se produit quand les paires électrons/trous (produites par absorption de photons) réagissent avec les molécules près de la surface du catalyseur. Si, le solide est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à sa bande interdite, les paires électrons/trous se forment, ce qui conduit à la formation d'espèces radicalaires très oxydantes (telles que HO[•]) pouvant oxyder les molécules organiques adsorbées à la surface du catalyseur, jusqu'à minéralisation complète en CO₂ et en H₂O.

La figure (I.11) qui suit décrit le principe de la photodégradation du bleu de méthylène sur des nanotubes de TiO₂ synthétisés dans Na₂SO₄ 1M et 5 % en NH₄F [42].

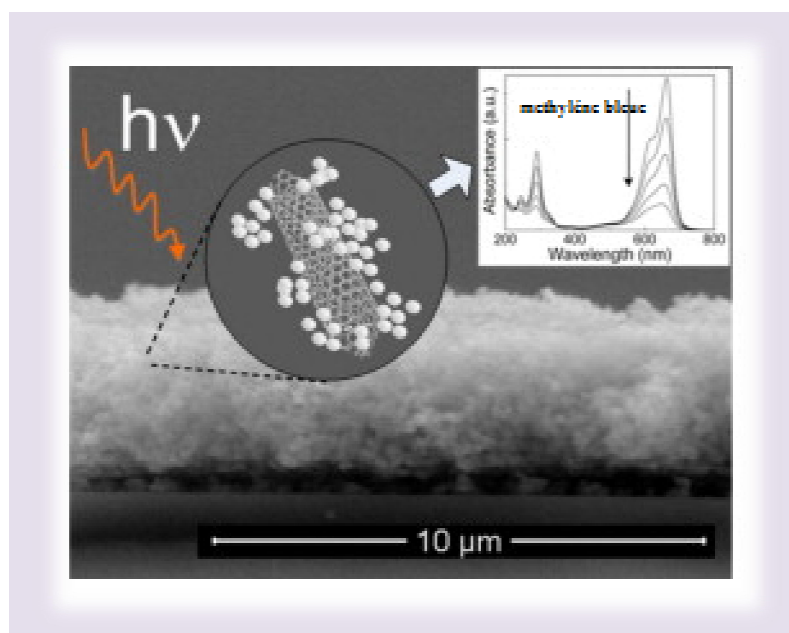


Figure (I.11) : Principe de la photodégradation du bleu de méthylène sur des nanotubes de TiO₂ [42].

L'amélioration des performances photocatalytiques à partir de structures nanotubulaires de TiO₂, figure parmi les intérêts des chercheurs dans le domaine de la photocatalyse. Par exemple Lai et al. [43] ont étudié l'effet de la cristallinité et de la longueur des nanotubes de TiO₂ sur la photodégradation du bleu de méthylène en milieu aqueux. Zhu et Al. [44] ont étudié l'effet de la température de calcination sur l'activité photocatalytique des nanotubes de TiO₂.

Ils ont montré que les nanotubes préparés sans calcination présentaient une diminution de l'activité photocatalytique. Alors que Yu et Al. [45] ont noté l'absence de toute activité photocatalytique des nanotubes de TiO_2 , lorsque la température de calcination est inférieure à 300°C .

I.3.8.2. Biomédical

Après traitement chimique de nanotubes de TiO_2 par l'hydroxyde de sodium (NaOH), il a été montré qu'il était possible d'accroître l'apatite, essentiellement pour les capacités biologiques des os [46]. La structure nanoporeuse formée, comparée à Ti/TiO_2 d'un implant orthopédique (ou dentaire), augmente l'adhérence de l'os et son intégration dans la matière biologique. Elle accélère également la formation du minéral de phosphate de calcium, une fois immergé dans une solution simulée à partir d'un fluide biologique. De telles conclusions ont été rapportées par Schmuki et ses co-auteurs [47].

L'étude de l'interaction (adhérence et prolifération) des cellules osseuses avec un implant en TiO_2 a été réalisée par Popat et ses collaborateurs [48]. Les résultats obtenus ont montré que cette interaction présentait un calibre plus favorable pour la croissance et l'entretien des cellules osseuses. D'autres groupes de recherche ont également rapportés que les nanotubes de TiO_2 convenaient parfaitement à la production d'antibiotiques dans les implants orthopédiques [49].

I.3.8.3. Photovoltaïque

L'effet photovoltaïque a été rapporté pour la première fois par Edmund Becquerel en 1839. En éclairant des électrodes de platine, il observait l'apparition d'un courant supplémentaire, c'était le photocourant. Les cellules photovoltaïques sont nées un peu plus tardivement. En effet, les premières plaques photovoltaïques en silicium cristallin ont vu le jour les années 50 [33]. Les cellules photosensibles actuelles en silicium ont une efficacité de 15 à 20%.

Avec la nécessité d'un regain d'intérêt pour les énergies renouvelables, de nombreuses équipes de recherche se penchent pour augmenter le rendement des cellules photovoltaïques.

Comparativement aux cellules photovoltaïques traditionnelles, les nanotubes de TiO₂ possèdent une grande surface spécifique, leur utilisation permet d'augmenter la surface de contact avec les rayons lumineux et donc de générer de plus grandes quantités d'électrons et donc de courant électrique.

Très récemment, des chercheurs de l'université notre Dame (Indiana USA) dirigé par Kamat a mis au point des cellules photovoltaïques en combinant des ilots quantiques (quantum dots) semi-conducteurs de différentes tailles et des nanotubes de TiO₂ à la place des semi-conducteurs classiquement utilisés, les rendant beaucoup plus efficaces. Les scientifiques utilisent des quantum dots de Cadmium Selenide (CdSe) semi-conducteurs plutôt que d'autres matériaux car ils présentent l'unique avantage d'absorber certaines longueurs d'ondes de la lumière, en fonction de leur taille. L'équipe a arrangé ces quantum dots en motif ordonné sur la surface d'un film d'épaisseur nanométrique, et y ont intégré des nanotubes de dioxyde de Titane (TiO₂). Les quantum dots absorbent les photons et produisent des électrons qui sont alors transportés par les nanotubes et collectés par une électrode, produisant ainsi le photocourant. L'efficacité de ces nouveaux types de cellules photovoltaïques dits 'arc en ciel' pourrait facilement dépasser les 30% [50].

Partie 3

**Rappels sur les bases théoriques de
l'électrochimie des semi-conducteurs**

I.4. Généralités sur les semi-conducteurs

I.4.1. Théorie des Bandes d'énergie

Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes [51]. Cette théorie stipule qu'un électron dans un solide ne peut prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme « bandes », plus spécifiquement bandes permises, lesquelles sont séparées par d'autres « bandes » appelées bandes d'énergie interdites ou bandes interdites.

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

1. la dernière bande complètement remplie, appelée « bande de valence »
2. la bande d'énergie permise suivante appelée « bande de conduction »

La bande de valence est riche en électrons mais ne participe pas aux phénomènes de conduction (pour les électrons). La bande de conduction, quant à elle, est soit vide (comme aux températures proches du zéro absolu dans un semi-conducteur) soit semi-remplie (comme dans le cas des métaux) d'électrons. Cependant c'est elle qui permet aux électrons de circuler dans le solide.

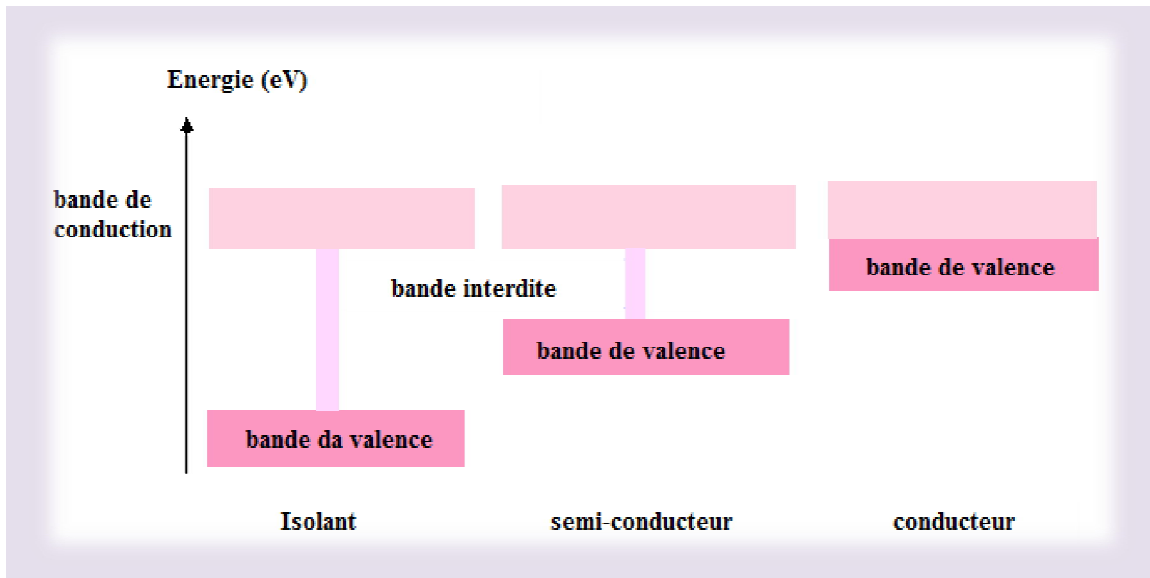


Figure (I.12) : Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant, suivant les cas, la position respective de la bande de valence et de la bande de conduction.

Du point de vue électronique, un semi-conducteur ou un isolant se distingue d'un métal par sa structure de bande (figure (I.12)) :

- Dans les métaux, la bande de valence est partiellement occupée par les électrons et chevauche la bande de conduction.
- 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'énergie 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'énergie 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 en effet quelques 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.

I.4.2. Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et des isolants.

Les semi-conducteurs appartiennent à la colonne IV de la classification périodique (silicium et germanium principalement) ou sont des composés de deux éléments des colonnes III et V (arséniure de gallium par exemple)

I.4.3. Les différents types de semi-conducteurs

Un semi-conducteur (et plus généralement un matériau) est à l'équilibre thermodynamique s'il n'est soumis à aucune perturbation externe (pas de rayonnement, pas de tension appliquée). Un semi-conducteur en équilibre thermodynamique est caractérisé par un niveau de Fermi constant.

Les électrons sont des particules appelées fermions. La physique statistique nous apprend que les fermions obéissent à une règle de répartition en fonction de l'énergie et de la température : c'est la statistique de Fermi-Dirac qui est une loi établie à l'équilibre. Ainsi, la probabilité d'avoir un électron à un niveau d'énergie E et à la température T est donnée par la fonction de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (\text{I.6})$$

Dans cette formule, k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K), T : température (le produit $k_B T$ représente l'énergie thermique qui vaut 25 meV à température ambiante) et E_F est le niveau de Fermi, c'est à dire l'énergie à laquelle la probabilité d'occupation par un électron est égale à 1/2.

La figure suivante présente les diagrammes schématisés des différents types de semi-conducteurs.

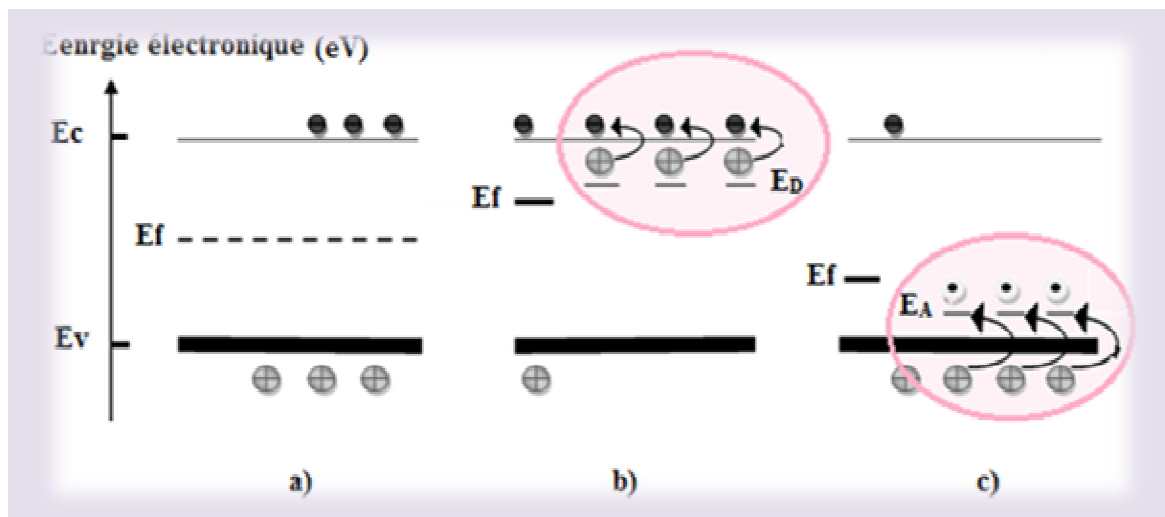


Figure (I.13) : Diagrammes d'énergies schématisés pour a) : un semi-conducteur intrinsèque, b) : type n, c) : type p.

Un semi-conducteur dit **intrinsèque** est un matériau dépourvu de toute impureté susceptible de modifier la densité des porteurs. Les électrons de la bande de conduction ne pouvant résulter que de l'excitation thermique des électrons de la bande de valence.

Le niveau de Fermi (E_f) d'un semi-conducteur intrinsèque est très voisin du niveau d'énergie situé au milieu du gap à la température ambiante. On a autant d'électrons dans la bande de conduction que de trous dans la bande de valence (chaque électron de la bande de conduction est issu de la bande de valence où il a libéré un trou), on obtient donc l'expression suivante, pour la concentration intrinsèque des porteurs:

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (I.7)$$

Où n_i est la concentration intrinsèque, N_C et N_V sont les densités d'états effectives dans les bandes de conduction et de valence respectivement, $E_g = E_c - E_v$: largeur du gap et n_i : appelée **concentration intrinsèque**, est fortement dépendante de la température. A température ambiante, la concentration intrinsèque reste bien inférieure à la densité atomique. Pour réduire la résistivité et donc augmenter la conductibilité d'un semi-conducteur, on y introduit des **impuretés** ou **dopants**, qui appartiennent aux colonnes III ou V de la classification périodique (impuretés trivalentes ou pentavalentes). Le semi-conducteur est dit alors **extrinsèque** (de type n ou de type p).

I.4.4. Dopage de semi-conducteur

I.4.4.1. Dopage de type n

Dans un semi-conducteur de type n , le dopage est obtenu en introduisant un atome ayant à peu près la même taille que les atomes du substrat et disposant de plus d'électrons. L'énergie de ces électrons E_D est légèrement inférieure à celle de la bande de conduction (E_C). Au zéro absolu tous les niveaux donneurs (E_D) sont occupés. La conduction électronique se fait sous l'effet d'une excitation thermique de cet atome considéré comme une impureté, qui libère un électron vers la bande de conduction. La charge de cet électron est compensée par une charge positive d'un atome donneur ionisé fixe dans le réseau. Il y a ainsi des électrons libres dans la bande de conduction sans qu'il y ait de trous dans la bande de valence.

En outre, au niveau de la bande de conduction se produit une augmentation de la concentration en e^- , les porteurs de charges majoritaires sont donc des électrons. Cette dissymétrie entraîne un déplacement de E_f (niveau de Fermi) vers E_C . L'atome « dopant » est appelé donneur (densité nommée N_D), pour donneur d'électrons.

A très basse température, c'est à dire quand $k_B T \ll E_C - E_D$, la densité d'électrons dans la bande de conduction dans un matériau de type n est donnée par l'expression suivante:

$$n = \sqrt{\frac{N_C N_D}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_C - E_D}{2K_B T}\right) \quad (I.8)$$

Où N_D est la concentration en atomes donneurs.

I.4.4.2. Dopage de type p

Dans un semi-conducteur de type p , les atomes introduits ont un déficit d'électrons par rapport à ceux du substrat entraînant une bande inoccupée (E_A) au dessus de la bande de valence (E_V). Ces atomes accepteurs (densité nommée N_A), fixes dans le réseau, s'ionisent (anions) en recevant un électron de E_V , y créant ainsi un trou sans qu'il ait d'électrons dans la bande de conduction. En outre, au niveau de la bande de valence se produit une augmentation de la concentration en trous, les porteurs de charges majoritaires sont donc des trous, et E_f est déplacé vers E_V .

A très basse température, c'est à dire quand $k_B T \ll E_V - E_A$, la densité de trous dans la bande de valence dans un matériau de type p est donnée par l'expression suivante:

$$p = \sqrt{\frac{N_V N_A}{2}} \cdot \exp\left(\frac{E_V - E_A}{2K_B T}\right) \quad (I.9)$$

Où N_A est la concentration en atomes accepteurs.

En résumé un semi-conducteur dopé est considéré de type n lorsque les porteurs de charges sont négatifs et un semi-conducteur dopé est considéré de type p lorsque les porteurs de charges sont positifs.

I.4.5. Structure des semi-conducteurs

Le désordre de la structure atomique est la caractéristique principale qui fait distinguer un matériau amorphe d'un matériau cristallin, il est d'une signification particulière dans les semi-conducteurs.

Dans un cristal parfait, les atomes sont ordonnés, le réseau est périodique et l'existence de bandes est prédictible grâce au théorème de Bloch. Les différents types de défauts que l'on peut rencontrer dans cette structure peuvent créer des états discrets dans la bande interdite.

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

Comme le schématise la figure (I.14), la structure peut-être assez désordonnée avec des liaisons de longueur et d'angle variables. Ce désordre et ces distorsions d'angles entre les liaisons sont à l'origine de l'apparition d'une queue de bande de conduction et d'une queue de bande de valence dans la bande interdite du matériau.

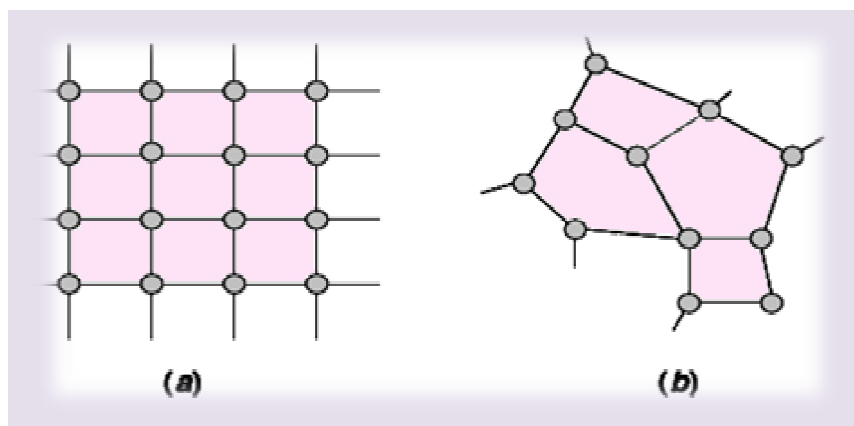


Figure (1.14) : Vue schématique de l'arrangement atomique dans une structure : (a) cristalline, (b) amorphe.

I.4.6. Interface semi-conducteur/électrolyte

I.4.6.1. Double couche électrique

Un métal peut être considéré comme un composé globalement neutre formé d'ions positifs occupant les positions du réseau cristallin et d'électrons mobiles. Malgré cette mobilité, les électrons ne peuvent s'éloigner à une trop grande distance du cristal car les noyaux positifs exercent une force d'attraction. Toutefois, en l'absence de milieu extérieur, la surface d'un matériau métallique peut être considérée comme la superposition de deux couches minces, l'une de charge positive située sous la surface du solide et l'autre, de charge négative, adjacente à la surface. Cette zone de séparation des charges constitue la double couche électrique [52] (Figure I.15).

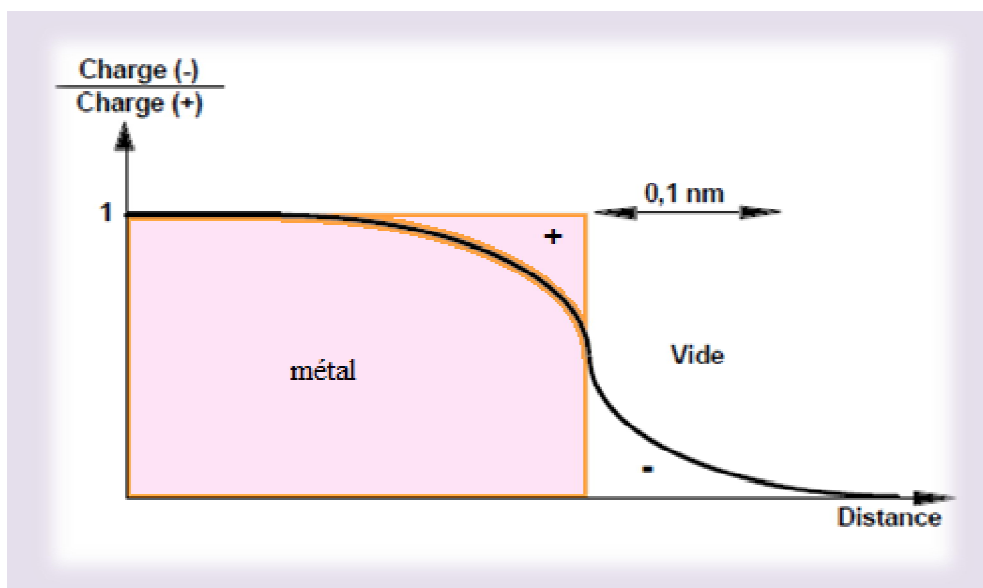


Figure (I.15) : Double couche électrique à la surface d'un métal.

I.4.6.2. Analogie électrique de la double couche

La double couche correspond par définition à l'interface électrode - électrolyte où se produit une séparation de charges. Son comportement électrique peut être assimilé à celui d'un condensateur de capacité C (appelée **capacité de double couche**) en parallèle avec une résistance R_t (appelée **résistance de transfert**) selon le schéma simple de la figure (I.16).

Ce schéma montre qu'un courant continu peut traverser l'interface métal-solution. Ce courant, appelé **courant de transfert de charge** ou **courant faradique**, traduit la réaction électrochimique qui se produit à l'interface.

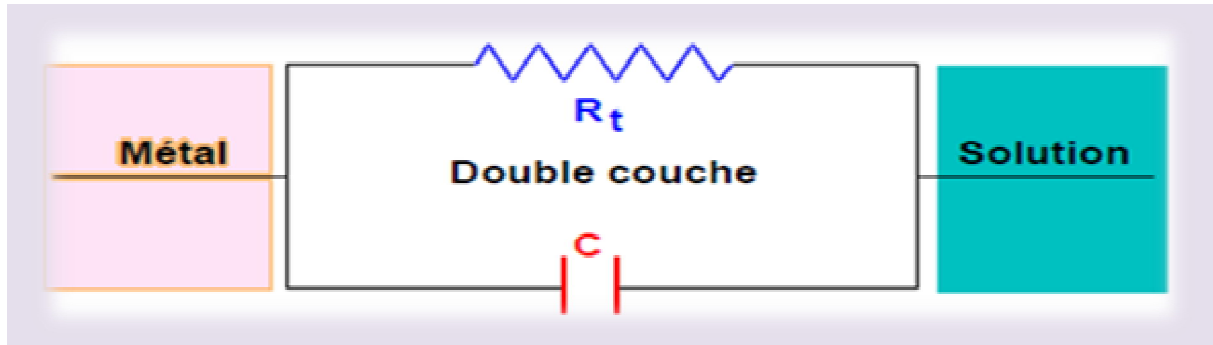


Figure (I.16) : Circuit électrique équivalent à l'interface métal – solution.

I.4.6.3. Modélisation de la double couche

Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour rendre compte des propriétés électriques de la double couche. Principalement le modèle d'Helmholtz [52], le modèle de Gouy-Chapman [53] et le modèle de Stern [54]. Nous nous intéresserons particulièrement au modèle d'Helmholtz.

Dans le modèle d'Helmholtz, la double couche est également assimilée à un condensateur plan dont la capacité C_H peut être calculée selon la relation suivante :

$$C_H = \frac{dq}{d\Delta U} = \frac{\varepsilon_{H_2O}\varepsilon_0}{L_H} \quad (\text{I.10})$$

Où ε_{H_2O} représente la constante diélectrique de l'eau adsorbée, ε_0 la constante de permittivité (F.m^{-1}), q la densité de charges dans la double couche (C.m^{-2}), ΔU la différence de potentiel (V) aux bornes de la double couche ($\Delta U = U_m - U_s$) et L_H l'épaisseur de la couche d'Helmholtz (m).

D'après l'équation (I.10), on note que la différence de potentiel et la densité de charges étant liées. La capacité de la double couche du modèle de Helmholtz ne dépend ni du potentiel ni des espèces en solution. Avec $\varepsilon_0 \approx 9 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$, $\varepsilon_{\text{H}_2\text{O}} \approx 78$ à 25°C et en admettant que $L_H \gg 1\text{nm}$, on obtient pour C_H une valeur de $0,7 \text{ F} \cdot \text{m}^{-2}$ soit $70 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Le schéma de la figure (I.17) illustre le modèle d'Helmholtz.

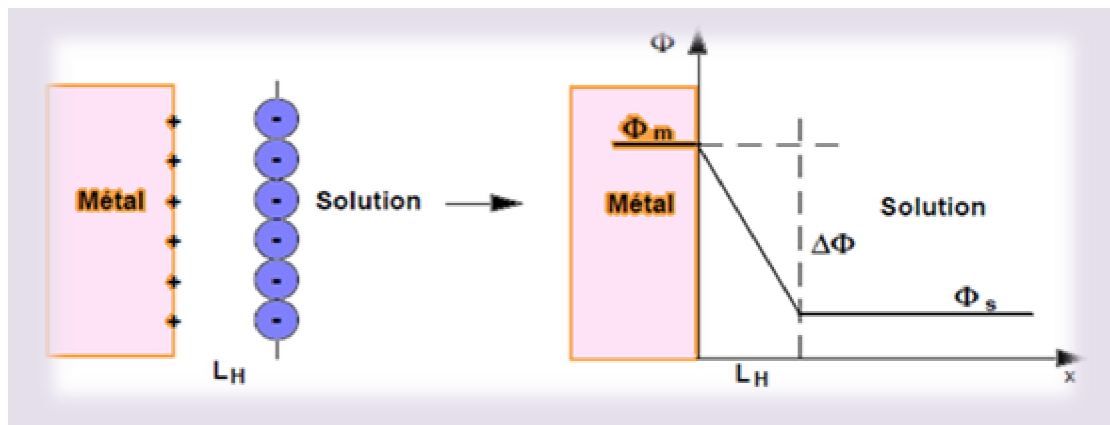


Figure (I.17) : Modèle d' Helmholtz de la double couche.

I.4.6.4. Couche de charge d'espace

Contrairement à un métal, les charges de l'oxyde ne sont pas situées à sa surface mais réparties sur une certaine épaisseur qui forme la **couche de charge d'espace**, comparable à la double couche diffuse pour les électrolytes. La présence de cette charge d'espace entraîne une inclinaison positive ou négative des bandes d'énergie au voisinage de la surface, ce qui se traduit par une différence de potentiel ΔU entre l'intérieur et l'extérieur du semi-conducteur.

La différence de potentiel à l'interface semi-conducteur/électrolyte est la somme de trois termes: ΔU_{ox} due à la charge d'espace, et ΔU et ΔU_{CG} correspondant aux couches de Helmholtz et Gouy-Chapman dans l'électrolyte.

La capacité de la double couche équivalente résulte donc de la somme de trois termes :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_h} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (I.11)$$

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

I.4.6.5. Correspondance des échelles d'énergie de l'électrolyte

Pour pouvoir étudier les échanges électroniques susceptibles de se produire entre le semi-conducteur et l'électrolyte, Marcus [55] et Gerisher [56] ont établi un modèle pour lequel l'électrolyte contenant un couple redox est décrit selon un modèle de niveaux d'énergie.

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

Un couple redox en solution est représenté par un niveau énergétique qui serait vacant dans la forme oxydée et occupé dans la forme réduite (voir figure I.18.a). Les interactions entre l'ion et les dipôles du solvant nécessite de corriger l'énergie de l'espèce en solution par une énergie de solvation, qui dépend de la charge portée par l'espèce solvatée, donc de son degré d'oxydation.

De ce fait il faut considérer deux niveaux d'énergie distincts E_{ox} et E_{red} (voir figure I.18.b), correspondant respectivement à la forme oxydée et à la forme réduite, et dont l'écart (2λ) dépend de la nature du solvant (2λ vaut environ 1eV dans H_2O). De plus l'énergie de solvation subit des fluctuations dans le temps, et ces deux niveaux doivent être remplacés par des distributions statistiques gaussiennes W_{ox} et W_{red} qui s'expriment par les relations suivantes :

$$W_{ox}(E) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda K_B T}} \cdot e^{-\frac{(E-E_{ox})^2}{4\lambda K_B T}} \quad (I.12)$$

$$W_{red}(E) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda K_B T}} \cdot e^{-\frac{(E-E_{red})^2}{4\lambda K_B T}} \quad (I.13)$$

Avec E_{Ox} : énergie la plus probable associée aux états vides, E_{red} : énergie la plus probable associée aux états occupés, k_B : constante de Boltzman, T : température et E_{Ox} et E_{Red} correspondent aux maxima de distributions statistiques gaussiennes (figure I.18.c.).

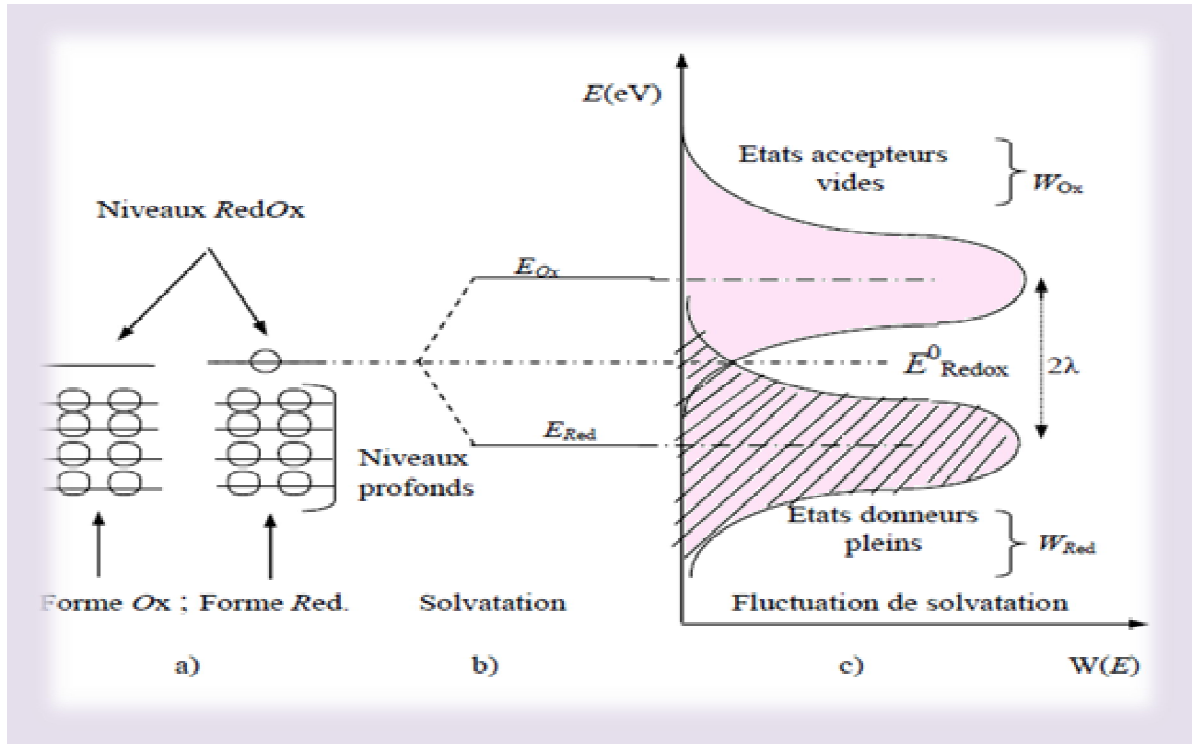


Figure (I. 18) : Modèle de niveaux d'énergie d'un électrolyte contenant un couple redox. a) Niveaux redox; b) Solvation et séparation des niveaux d'énergie d'un couple redox ; c) Fluctuation de solvation ; $W(E)$ est la densité d'état pleine ou vacante.

Un couple redox sera caractérisé par une énergie standard E^0_{RedOx} définie par la relation :

$$E^0_{Ox} = \left(\frac{E_{Ox} + E_{red}}{2} \right) \quad (I.14)$$

A l'équilibre, E^0_{Red} est assimilée à l'énergie du niveau de Fermi du couple redox lorsque les concentrations des deux espèces sont égales. De façon plus générale, le niveau E_{redox} d'un couple à l'équilibre, est donné par la relation :

$$E_{redox} = E^0_{red} - k_B T \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad (I.15)$$

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

$$E_{RedOx}^0 = -eV_0 - k_B T \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (I.16)$$

I.4.6.6. Conduction électrique dans les semi-conducteurs : Echange des électrons avec l'électrolyte

Dans tout processus électrochimique, on relève plusieurs types de phénomènes associés à un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes (conduction électronique) et d'un électrolyte (conduction ionique). Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique : l'oxydoréduction ($Ox + n.e- \leftrightarrow Red$). Le potentiel d'équilibre de la solution est défini par la loi de Nernst :

$$U_{eq} = U^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_{Ox}^{sol}}{C_{Red}^{sol}} = U^0 + \frac{KT}{nq} \cdot \ln \frac{C_{Ox}^{sol}}{C_{Red}^{sol}} \quad (I.17)$$

Avec U^0 potentiel standard apparent (thermodynamique) caractéristique du système considéré, F constante de Faraday (9,65.10⁴ C/mol), n nombre d'électron, R constante des gaz parfaits (8,31 J/K/mol), T température absolue, C_{Ox} et C_{Red} les concentrations des espèces Ox et Red en solution.

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

- À un certain potentiel, l'équilibre électrochimique est tel qu'aucune différence de potentiel ne s'établit entre l'électrode et la solution, ou bien l'électrode est polarisée de manière à ce que cette différence soit nulle. Il n'y a alors aucun transfert de charge, et par conséquent aucune courbure de bande (Figure I.19.A). Ce potentiel est désigné sous le nom du potentiel de bande plate U_{FB} .

- Pour un semi-conducteur de type n, lorsque le potentiel imposé $U_{\text{imposé}} > U_{\text{FB}}$, les porteurs de charges (électrons) sont transférés profondément dans l'électrode et ne peuvent participer aux réactions électrochimiques. La région de charge d'espace est alors désignée sous le nom de région d'épuisement (Figure I.19.B.). Respectivement, pour un semi-conducteur de type p, la zone d'épuisement se rencontre quand $U_{\text{imposé}} < U_{\text{FB}}$.
- Pour un semi-conducteur de type n, lorsque $U_{\text{imposé}} < U_{\text{FB}}$, un excès de porteurs de charges (électrons) apparaît dans la région de charge d'espace, désignée sous le nom de région d'accumulation. Le transfert électronique entre l'électrode et l'électrolyte est alors possible (Figure I.19.C.). Respectivement pour un semi-conducteur de type p, la région d'accumulation se rencontre quand $U_{\text{imposé}} > U_{\text{FB}}$.

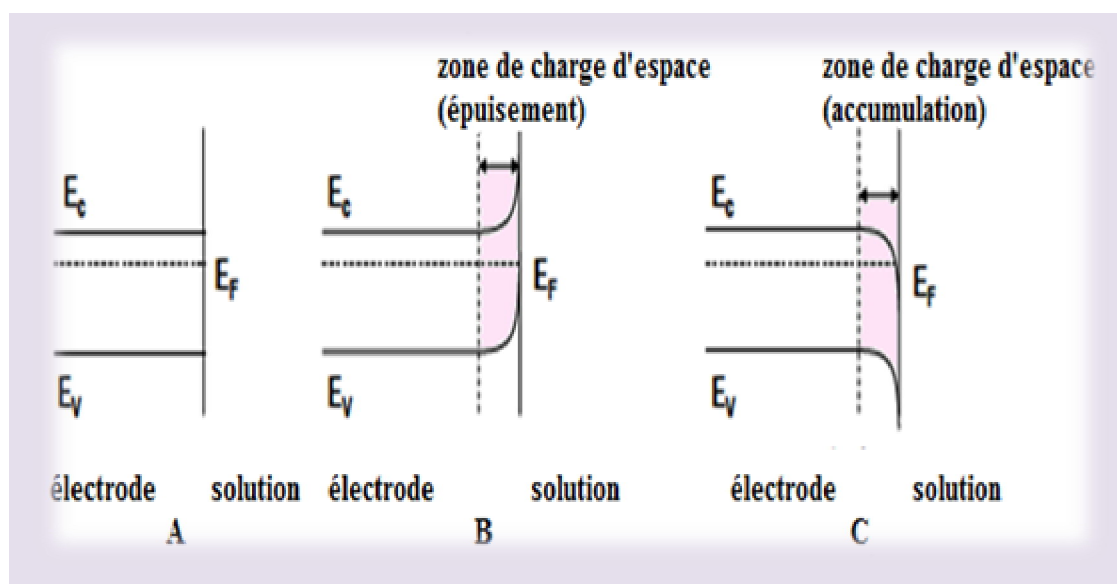


Figure (I.19) : Effet du changement de potentiel appliqué sur les bords de bandes à l'intérieur d'un semiconducteur de type n. A : $U_{\text{imposé}} = U_{\text{FB}}$, B: $U_{\text{imposé}} > U_{\text{FB}}$ et C: $U_{\text{imposé}} < U_{\text{FB}}$.

I.4.6.7. Caractérisation d'oxydes semi-conducteurs par la méthode de Mott-Schottky

Afin de mettre en évidence un aspect semi-conducteur éventuel des couches d'oxydes, on peut étudier les variations de la capacité d'interface semi-conducteur/électrolyte en fonction du potentiel d'électrode, que l'on représentera sous la forme C^{-2} en fonction du potentiel.

Il s'agit d'un cas particulier de mesure d'impédance électrique, réalisé à fréquence fixe et potentiel variable. La difficulté majeure de ce type de mesure est le choix de ces deux paramètres expérimentaux.

Il existe en effet dans la littérature une grande diversité de protocoles. Toutefois, pour obtenir une mesure représentative, la mesure d'impédance doit être effectuée dans l'intervalle de potentiel où les densités de courant sont faibles, c'est-à-dire que dans la gamme de potentiel étudiée, aucune réaction électrochimique de corrosion de l'électrode ne doit avoir lieu (dissolution anodique, reformation de film, réduction cathodique...etc.).

I.4.6.7.1. Capacité de charge d'espace

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

$$\frac{d^2 U(x)}{dx^2} = - \frac{\rho(x)}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (\text{I.18})$$

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

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

On obtient par l'intégration de l'équation (I.18) l'expression suivante pour le champ électrique E régnant à l'interface ($x = 0$):

$$\left(\frac{dU}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{2eN_D}{\varepsilon \varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \left(U_{SC} - \frac{KT}{e}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.19})$$

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

$$-\left(\frac{dU}{dx}\right)_{x=0} = E = \frac{Q_{SC}}{\varepsilon\varepsilon_0 S} \quad (I.20)$$

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

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

$$C_{SC} = \frac{dQ_{SC}}{dU} \quad (I.21)$$

A partir des équations (I.19), (I.20) et (I.21), on tire la capacité de la charge d'espace :

$$C_{SC} = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 e N_D}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \left(U_{SC} - \frac{KT}{e}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.22)$$

Ce qui conduit à la relation de Mott-Schottky :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_D} \left(U_{SC} - \frac{KT}{e}\right) \quad (I.23)$$

Où U_{SC} est la différence de potentiel dans le semi-conducteur. En remplaçant U_{SC} en fonction du potentiel appliqué U et du potentiel de bandes plates U_{fb} ($U_{SC} = U - U_{fb}$). La relation (I.36) conduit à :

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_D} \left(U - U_{fb} - \frac{KT}{e}\right) \quad (I.24)$$

La variation de C_{SC}^{-2} en fonction du potentiel appliqué V conduit à la droite de Mott-Schottky. Expérimentalement, on détermine à l'aide de la pente de cette droite la concentration du dopant N , c'est à dire les porteurs majoritaires du matériau, et par extrapolation à $C_{SC}^{-2} = 0$, on détermine le potentiel de bandes plates U_{FB} à $\left(\frac{KT}{e}\right)$ près.

I.5. Éléments théoriques sur la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique fiable et puissante pour étudier les propriétés électriques des systèmes électrochimiques. Ainsi elle est largement répandue dans différents champs de recherche tels que la corrosion, caractérisation des couches minces, cinétique d'électrode et les batteries [57].

La SIE est une méthode non-stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge...etc.).

En général, cette technique repose sur la mesure d'une fonction de transfert suite à la perturbation volontaire du système électrochimique étudié.

Ce système peut être considéré comme étant une « boîte noire » qui réagit en émettant un signal $y(t)$ quand il est soumis à une perturbation $x(t)$ (figure 1.20). Les deux signaux $x(t)$ et $y(t)$ sont alors reliés par une fonction de transfert $H(\omega)$ telle que $y(\omega) = H(\omega) * X(\omega)$, $X(\omega)$ et $H(\omega)$ étant respectivement les transformées de Fourier de $x(t)$ et $y(t)$. ω étant la pulsation.

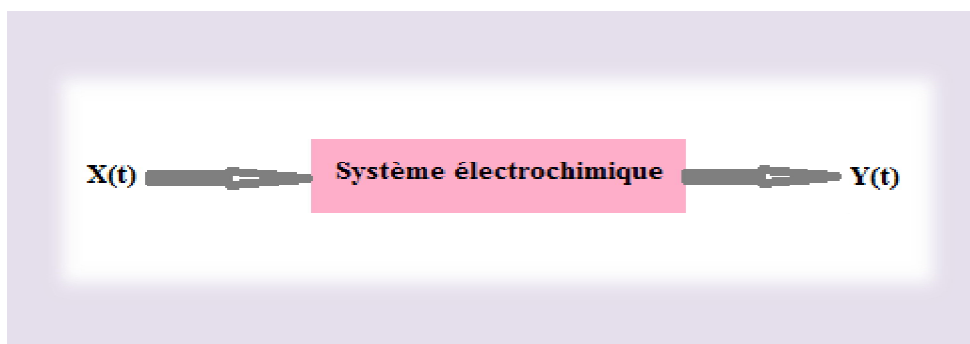


Figure (I.20) : Schéma d'une fonction de transfert.

Le principe de la SIE consiste à superposer au potentiel de l'électrode une modulation de potentiel sinusoïdale de faible amplitude et à suivre la réponse en courant pour différentes fréquences du signal perturbateur. La réponse en courant est également sinusoïdale, superposée à un courant stationnaire mais déphasée d'un angle φ par rapport au potentiel.

Inversement, un courant peut être imposé et le potentiel enregistré (figure I.21).

En régulation potentiostatique, la perturbation suit l'équation (I.25), avec ($\omega = 2\pi f$), f correspond à la fréquence de perturbation en Hz.

$$U(t) = U_s + \Delta U \sin(\omega t) \quad (\text{I.25})$$

Si $|\Delta U|$, désignant l'amplitude, reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, la réponse en courant du système est du type :

$$I(t) = I_s + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{I.26})$$

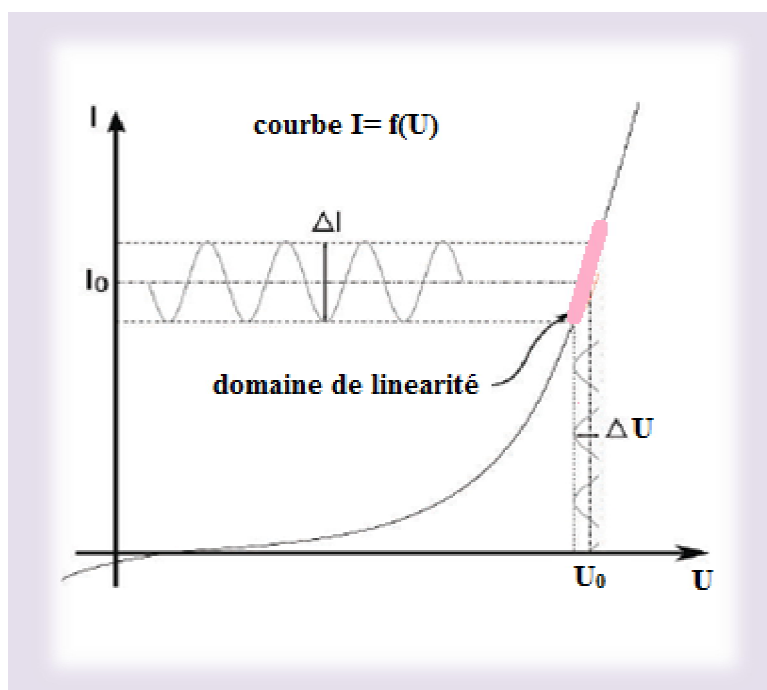


Figure (I. 21) : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [58].

I.5.1. Définition de l'impédance

Dans le cas général, l'impédance d'un circuit constitué de résistances, capacités, inductances est définie comme étant le rapport de la tension appliquée à l'intensité du courant qui le traverse.

L'impédance est calculée à partir des impédances des éléments constitutifs du circuit, en calculant la fonction de transfert $H(\omega)$ du système qui est la transformation de Fourier (F), on obtient l'impédance électrochimique $Z(\omega)$ qui est un nombre complexe :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta U(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta U|e^{j\omega t}}{|\Delta I|e^{j(\omega t + \varphi)}} = |Z|e^{-j\varphi} \quad (\text{I.27})$$

Dans l'équation (I.27), $\Delta U(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$ correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles $\Delta U(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$, $|Z|$ représente le module de l'impédance ($j^2 = -1$) et φ : l'angle de déphasage (figure (I.22)).

On peut aussi l'écrire comme une somme vectorielle d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

$$Z(\omega) = Z_{Re.}(\omega) + jZ_{Im}(\omega) \quad (\text{I.29})$$

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

$$|Z| = \sqrt{Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2} \quad (\text{I.30})$$

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

$$\varphi(\omega) = \arctg\left(\frac{Z_{Im}(\omega)}{Z_{Re}(\omega)}\right) \quad (\text{I.31})$$

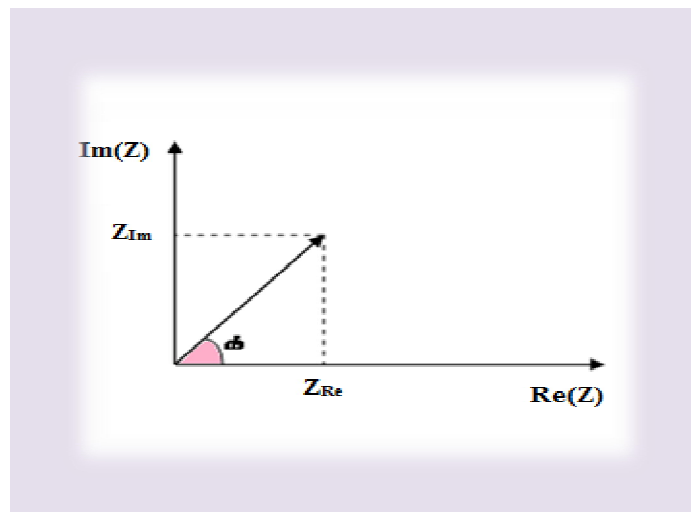


Figure (I.22) : Schéma représentatif de l'impédance en coordonnées cartésiennes et polaires.

I.5.2. Représentation graphique de l'impédance

Il existe deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique :

1. La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{Im}$ en fonction de la partie réelle de l'impédance Z_{Re} pour les différentes fréquences.
2. La représentation de Bode comprend deux graphiques où sont portés le module $|Z|$ et la phase ϕ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires.

La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist (Figure I.23).

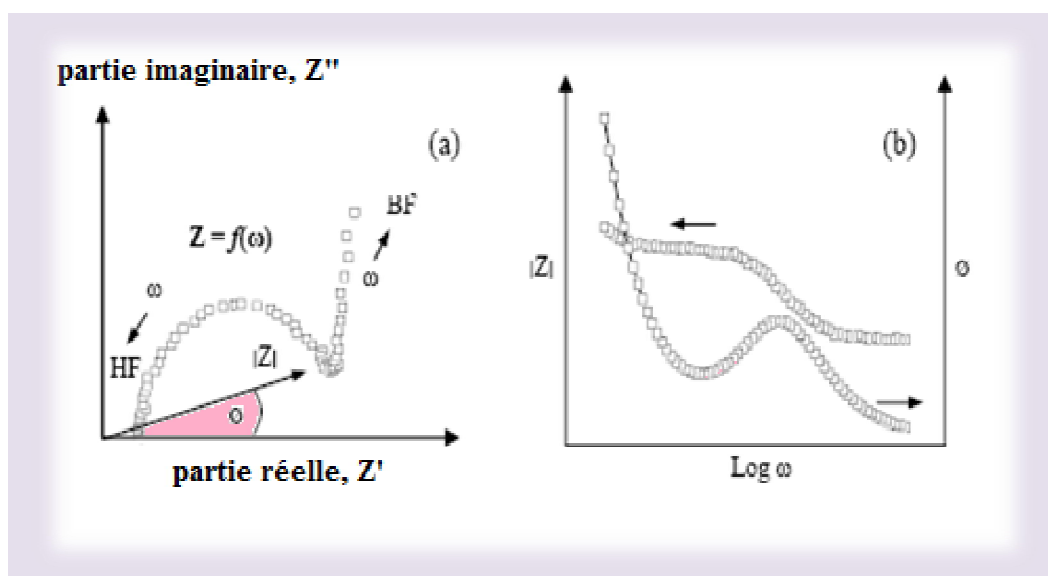


Figure (I.23) : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b).

Les spectres d'impédance obtenus pour n'importe quelle interface, peuvent être modélisés par un circuit électrique équivalent. Les paramètres du module peuvent être obtenus en ajustant la courbe expérimentale avec la courbe théorique.

I.5.3. Exemples d'impédance de composants électriques et électrochimiques

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier.

Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié (capacité de double couche, résistance de transfert de charge...).

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance R , la capacité C ou même l'inductance L :

I.5.3.1. Élément résistif R

Pour une résistance R , l'impédance Z est un réel. Elle est indépendante de la fréquence. Ceci est traduit par une proportionnalité entre $U(t)$ et $I(t)$ à chaque instant, donc, dans le diagramme de Fresnel (tableau I.4) $U(t)$ et $I(t)$ sont en phase, c'est-à-dire que $\phi = 0$. L'impédance d'une résistance est donnée par l'équation suivante :

$$Z_R = R \quad (\text{I.32})$$

Sa représentation graphique dans le plan de Nyquist est un point sur l'axe des réels (Tableau I.4).

I.5.3.2. Élément capacitif C

Pour un élément capacitif, l'impédance est donnée par l'expression suivante :

$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad (\text{I.33})$$

La représentation du courant et de la tension dans l'espace de Fresnel montre que ces signaux sont en quadrature de phase ($\phi = -\frac{\pi}{2}$).

Le graphe d'impédance dans le plan de Nyquist est une droite verticale coupant l'axe des réels à une valeur nulle aux hautes fréquences et tends vers l'infini aux basse fréquences.

I.5.3.3. Élément inductif L

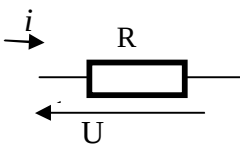
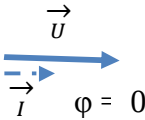
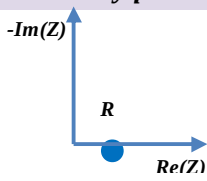
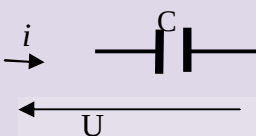
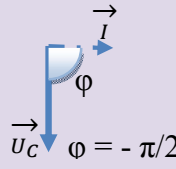
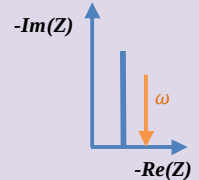
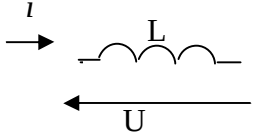
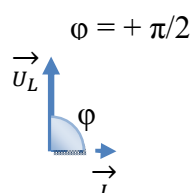
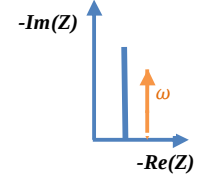
L'impédance d'une inductance est :

$$Z(\omega) = jL\omega \quad (\text{I.34})$$

Le graphe d'impédance dans le plan de Nyquist est une droite verticale coupants l'axe des réels à une valeur nulle aux basses fréquences et tend vers l'infini aux hautes fréquences.

Le tableau (I.4) suivant présente l'impédance des composants électriques élémentaires.

Tableau (I.4) : Récapitulatif de l'impédance des composants électriques élémentaires ((u) présente la tension aux bornes de l'élément électrique).

Dipôle	Schéma	Impédance	Diagramme de Fresnel	Diagramme de Nyquist
Résistance		R		
Capacité		$-\frac{j}{c\omega}$		
Inductance		$jL\omega$		

Pour représenter certains phénomènes électrochimiques, l'impédance est nommée élément à phase constante (en anglais : CPE : constant phase élément). L'expression de cette impédance est donnée sous la forme suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^n} \quad (I.35)$$

La signification physique de Q et de n n'est pas toujours claire, mais l'analyse de cette impédance dans le plan de Nyquist montre que lorsque n passe de 0 à 1, l'impédance passe d'une résistance pure ($n = 0$) à une capacité pure ($n = 1$) et dans le cas particulier où n est égale à 0.5, nous avons une impédance particulière appelée impédance de Warburg.

I.5.4. Impédance de quelques phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/électrolyte

I.5.4.1. Résistance de la solution

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique.

Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. Par contre, dans la solution, il est donné par la résolution de l'équation de Laplace :

$$\Delta^2 U = 0 \quad (I.36)$$

où U représente le potentiel

Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte R_e .

L'impédance de la chute ohmique R a été déjà donnée par l'équation (I.32).

I.5.4.2. Capacité de la double couche

L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de la double couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère un courant I_{dc} qui dépend de la fréquence de perturbation.

L'impédance d'un condensateur de capacité C a été déjà donnée par l'équation (I.33).

I.5.4.3. Résistance de transfert de charges

La résistance de transfert de charges est due à un processus faradique, qui est défini par les transferts d'électrons à travers l'interface électrode de travail/solution. Ce transfert électronique provoque une réaction d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode.

Dans ce cas la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge. La contribution faradique I_F au courant mesuré est indépendante de la fréquence et n'influe que sur l'amplitude de la réponse du système. Cette résistance R_{tc} est définie comme la dérivée partielle de la densité du courant faradique (I_F) par rapport au potentiel (U).

$$Z_{R_{tc}}(\omega) = R_{tc} = \frac{\partial I_F}{\partial U} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{I_0} \quad (\text{I.37})$$

Où R est la constante molaire des gaz, T la température, n le nombre d'électrons transférés, F la constante de Faraday et I_0 la densité de courant d'échange à l'équilibre.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une synthèse bibliographique liée à notre thématique de recherche. L'étude menée nous a permis principalement de comprendre les principales caractéristiques de dioxyde de titane, en particulier les nanotubes de TiO₂ et leurs intérêts dans le domaine pratique. En nous appuyant sur la littérature, les aspects théoriques liés à l'électrochimie des semi-conducteurs ont été également largement évoqués afin de nous permettre, par la suite, de mieux décrire l'interface nanotubes de TiO₂/électrolyte.

References

- [1] L. Pierrisnad, H. Martinez et P. Renault, 'le titane : propriétés et applications cliniques' Edition Cdp (2008)
- [2] L. Seraphin, 'titane' dans Encyclopaedia Universalis (1995)
- [3] T. L.Thompson et J. T. Yates, Chem. Rev., 106(2006)4428.
- [4] A.Fujishima, T. N.Rao et D. A. Tryk, Photochem. Photobiol.,1(2000)1.
- [5] J.-M.Herrmann, Catalysis Today, 53(1999)115.
- [6] A.Fujihima, K.Hashimoto, H. Watanabe, BKC Inc., (1997).
- [7] R.Wang, K.Hashimoto, A.Fujishima, M.Chikuni, E.Kojima, A.Kitamura, M.Shimohigoshi, T.Watanabe, Nature, 388(1997)431.
- [8] M.Grätzel, Nature, 414(2001)338.
- [9] B.O'Regan et M.Grätzel; Nature, 355(1991)737.
- [10] A.Chrétien et W.Freundlich, Masson et Cie, revue, 9(1963)1.
- [11] A.Fujishima, K.Hoshimoto et W.Toshiya, and Bkc, Inc, (1999).
- [12] K.Rajeshwar, Journal of Applied Electrochemistry, 25(1995)1067.
- [13] M.R.Hoffmann, S.T.Martin, W.Choi et D.W.Bahnmann, Chem. Rev., 95(1995)69.
- [14] M.Grätzel, CRC press: Boca Raton, Fl., (1989).
- [15] U.Bach, D.Lupo, P.Comte et J.E.Moser, Nature, 395(1998)583.
- [16] C. Longo et M-A. De Paoli, J. Braz. Chem. Soc., 14(2003)889.
- [17] A.I. Kontos, A.G. Kontos, D.S. Tsoukleris, G.D. Valchos et P. Falaras, Thin Solid Films, 515(2007)7370.
- [18] S. Karuppuchamy et J.M. jeong, Materials Chemistry and Physics, 93(2005)251.
- [19] F. Keller, M. S. Huntley et D. L. Robinson, J. Electrochem. Soc., 100(1953)411.
- [20] B. Benfeda, "préparation de films poreux d'aluminium anodise et élaboration de nanofils de Bi et de Mn-Bi par voie électrochimique" thèse de doctorat, (2011).
- [21] V. Zwillling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, Surface and Interface Analysis, 27(1999)629.
- [22] V. Zwillling, M. Aucouturier et E. Darque-Ceretti, Electrochimica Acta, 45(1999)921.
- [23] J.M. Macák, "growth of anodic self-organized titanium dioxide nanotube layers" these de doctorat, (2008).
- [24] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, Z. Chen et E. C. Dickey, J. Mater. Res, 16(2001)3331.
- [25] S. Bauer, S. Kleber et P. Schmuki, Electrochem. Commun., 8(2006)1321.

- [26] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns et P. Schmuki, *J. Electroanal. Chem.*, 621(2008)254
- [27] S. Albu, A. Ghicov, J M. Macak et P. Schmuki, *Phys. Stat. Sol. (RRL)*, 1(2007)R65.
- [28] J.M. Macak, S. Albu et P. Schmuki, *MRS Proceeding*, 963(2007)963.
- [29] J. M. Macak, K. Sirotna et P. Schmuki, *Electrochim. Acta* , 50(2005)3679.
- [30] K.S. Raja, M. Misra et K. Paramguru, *Electrochim. Acta*, 51(2005)154.
- [31] J. M. Macak, H. Tsuchiya et P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(2005)2100.
- [32] D. Regonini, *Anodised TiO₂ Nanotubes: Synthesis, Growth Mechanism and Thermal Stability* , thèse de doctorat, (2008).
- [33] J. M. Macak, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(2005)2100.
- [34] M. Paulose, K. Shankar, S. Yoriya, H. E. Prakasam, O. K. Varghese et G. K. Mor, *J. Phys. Chem. B*, 110(2006)16179.
- [35] C. A. Grimes et *J. Mater. Chem.*, 17(2007)1451.
- [36] J. M. Macak, S. P. Albu et P. Schmuki, *Phys. Stat. Sol. (RRL)*, 1(2007)181.
- [37] J. M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova et P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44(2005)7463.
- [38] C. Richter, E. Panaitescu, R. Willey et L. Menon, *J Mater Res*, 22(2007)1624.
- [39] M. Grandcolas, *Etude de matériaux de textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimique*, thèse de doctorat, (2009).
- [40] A.Fujishima et K.Honda, *nature*, 238(1972)3.
- [41] G.K.Mor, K.Shankar, O.K.Varghese et C. A. Grimes, *Nano Lett.*, 5(2005)191.
- [42] L.Zainovia, S.Srimala, I.Syahriza et L. Schmidt-Mende, J.L. MacManus-Driscoll, *Journal of Alloys and Compounds*, 503(2009)359.
- [43] Y.K. Lai, L. Sun, Y.C Chen, H.F. Zhuang, C.J. Lin et J.W. Chin, *J. Electrochem. Soc.*, 153(2006)123.
- [44] H.Y. Zhu, X.P. Gao, Y. Lan, D.Y. Song, Y.X. Xi et J.C. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.*, 126(2004)8380.
- [45] J.G. Yu, H.G. Yu, B.Cheng et C. Trapalis, *J. Mol. Catal. A*, 249(2006)135.
- [46] S. H. Oh, R. R. Finões et C. Daraio, L. H. Cen, and S. Jin, *Biomaterials*, 26(2005)4938.
- [47] H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Müller, J. Kunze, F. Müller, P. Greil, S. Virtanen et P. Schmuki, *J. Biomed. Mat. Res.*, 77(2006)534.
- [48] K. C. Popat, L. Leoni, C. A. Grimes et T. A. Desai, *Biomaterials*, 28(2007)3188.

- [49] K. C. Popat, M. Eltgroth, T. J. LaTempa, C. A. Grimes et T. A. Desai, *Biomaterials*, 28(2007)4880.
- [50] J.H. Bang et P.V. Kamat, *journal of American chem. Soc.*, 3(2009)1467.
- [51] H. Mathieu, “physique des semi-conducteurs et des composants électroniques”, livre, Masson (1990).
- [52] J. Appel, G. Porte et E. Buhler, *J. Phys. Chem. B*, 109(2005)13186.
- [53] J. E. Melanson, N. E. Barylka et C. A. Lucy, *Anal. Chem.*, 72(2000)4110.
- [54] H. Brenner et D.A. Edwards, *Macrotransport processes*, Butter-Worth-Heinemann, (1993).
- [55] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 43(1965)679.
- [56] H. Gerischer, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 26(1960)223.
- [57] S. Hong. et L. Tai-Chin, *rapport techniques 31, solartron*, (1996).
- [58] M. Sanchez, J. Gregori, C. Alonso, J.J. Garicia et H. Takenouti, F. Vicenti, *electrochem. Acta*, 7634(2007).



Chapitre II : Techniques expérimentales

Introduction

Cette partie est consacrée aux différentes techniques utilisées, au cours de ce travail, pour l'élaboration et la caractérisation des couches nanotubulaires de dioxyde de titane. Nous verrons pour chacune d'elles son principe et l'intérêt qu'elle présente, nous ferons également une description des appareillages ainsi que des conditions expérimentales que nous avons adoptées.

Nous avons réparti les techniques utilisées en trois catégories à savoir :

- Les techniques de préparation, de traitement des échantillons et d'élaboration de nanotubes de TiO_2
- Les techniques d'analyse de surface : Parmi celles-ci, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X jouent un rôle prépondérant dans la caractérisation morphologique et structurale des couches nanotubulaires.
- Les techniques électrochimiques : nous citerons la chronoampérométrie, la voltampérométrie linéaire et la spectroscopie d'impédance électrochimique

II.1.1. Préparation et traitement des échantillons

Les échantillons de titane que nous avons utilisés pour la synthèse de nanotubes de TiO_2 se présentent comme des plaques métalliques carrées de 1 cm de côté, de 2mm d'épaisseur et de 99.99% de pureté. Avant de réaliser l'anodisation de ces échantillons, nous avons d'abord procédé à la préparation de surface, qui est une étape préalable à tout revêtement. Elle a pour but d'éviter les éventuels problèmes d'adhérence et de provoquer une activation de la surface.

Les échantillons ont été soumis à un polissage mécanique sous eau avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissante allant de 80 à 4000. Pour donner l'aspect miroir aux échantillons, l'opération a été suivie d'un polissage de finition à l'aide d'un tapis de feutre en rotation, imbibé d'alumine.

Afin d'en débarrasser les surfaces polis de toutes les matières étrangères ou d'impuretés provenant de l'étape de polissage. Les échantillons ont été dégraissés pendant 15 minutes, à température ambiante, dans un bain d'acétone sous ultrasons. Le traitement dans un bain à ultrasons consiste à conjuguer l'action de vibrations ultrasoniques à celle de solvants, afin de dégraisser la surface des échantillons. Enfin, ces derniers ont été rincés à l'eau distillé puis séchés à l'air chaud.

II.1.2. Anodisation électrochimique

Concernant la conception de nanotubes de dioxyde de titane, nous avons adopté la stratégie Bottom-up, c'est-à-dire des briques élémentaires vers les nano objets. L'approche électrochimique (l'anodisation potentiostatique) constitue une technique très simple et des moins coûteuses permettant la formation de nanotubes de TiO_2 . Selon les conditions opératoires, l'oxydation anodique du titane permet une croissance d'un film d'oxyde de quelques nm jusqu'à quelques dizaines de μm .

L'anodisation électrochimique du titane a été réalisée dans une cellule d'électrolyse (figure II.1), constituée d'une électrode de travail en titane et d'une contre électrode en platine.

L'échantillon à anodiser est connecté à la borne positive d'une source d'alimentation stabilisée, il sert d'anode. L'électrode en platine sert alors de cathode.

L'anodisation électrochimique a été réalisée, à température ambiante, dans un bain acide contenant : Ethylène-Glycol + NH_4F 0.27 M et 0.2 % en eau) et cela pour différents temps de maintien et potentiels d'anodisation.

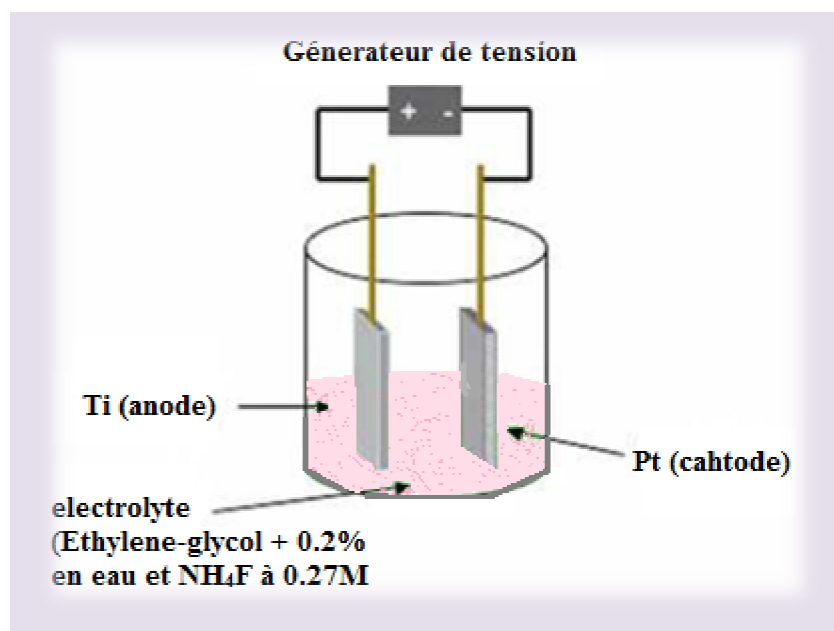


Figure (II.1) : Cellule électrochimique d'électrolyse.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la réalisation de deux types de structures, les structures compactes réalisées sous une tension de 10V pendant 15 minutes et les structures nanotubulaires réalisées sous des tensions supérieures ou égales à 20V.

La première série de couches nanotubulaires a été réalisée en maintenant le potentiel à 20V et en faisant varier le temps de maintien à savoir 45 minutes, 2 heures, 4 heures et 6 heures.

La deuxième série a été réalisée en maintenant un temps de maintien de 2 heures et en faisant varier le potentiel de 20 à 50 V avec un pas de 5V.

II.1.3. Traitement thermique approprié

On rappelle que l'oxyde de titane possède plusieurs phases polymorphes, dont les plus communes sont l'anatase, le rutile et la brookite. L'objectif principal de notre travail est de synthétiser des nanotubes de TiO_2 sous forme anatase.

En effet, l'anatase est une phase qui possède une très forte activité photocatalytique. Pour cela un recuit thermique, sous air, à 450°C durant 3 heures est inéluctable.

Pour le recuit du titane anodisé, nous avons utilisé un four de marque 'NEYTECH QEX' (figure II.2) piloté par un ordinateur, muni d'un logiciel NEYTECH programming qui permet de fixer les différents paramètres de maintien.



Figure (II.2) : Four utilisé pour le recuit du titane anodisé.

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

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou scanning electronic microscopy (SEM) est actuellement la technique la plus utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Son principe consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé. L'interaction du faisceau d'électrons avec l'échantillon provoque des émissions électroniques et électromagnétiques (électrons Auger, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés et photons X). Les électrons secondaires sont sensibles à la topographie de la surface de l'échantillon, tandis que les électrons rétrodiffusés sont sensibles aux contrastes chimiques (plus une région est claire, plus son numéro atomique moyen est élevé).

Pour examiner la morphologie des couches nanotubulaires formées (diamètre des pores, distance interpore, épaisseur du film...), nous avons utilisé un microscope électronique à balayage de type XL30 ESEM, disponible à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, (Figure II.3). La tension d'accélération utilisée pour les observations en électrons secondaires est de 20 kV.

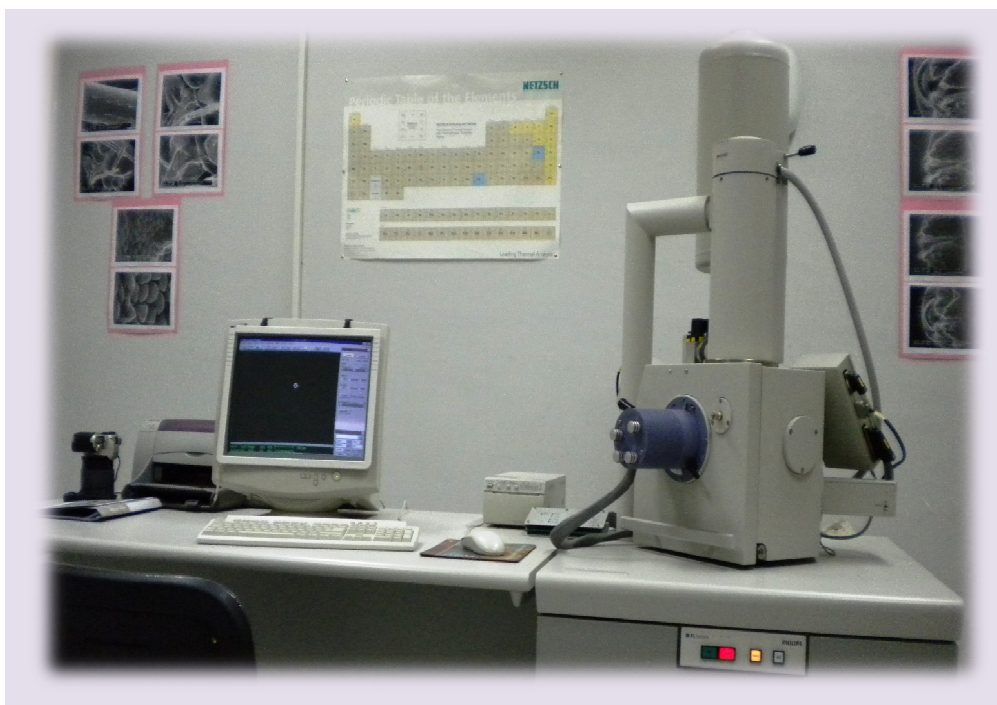


Figure (II.3) : Microscopie électronique à balayage utilisé.

La figure (II.4) ci-dessous illustre le schéma de principe du microscope électronique à balayage.

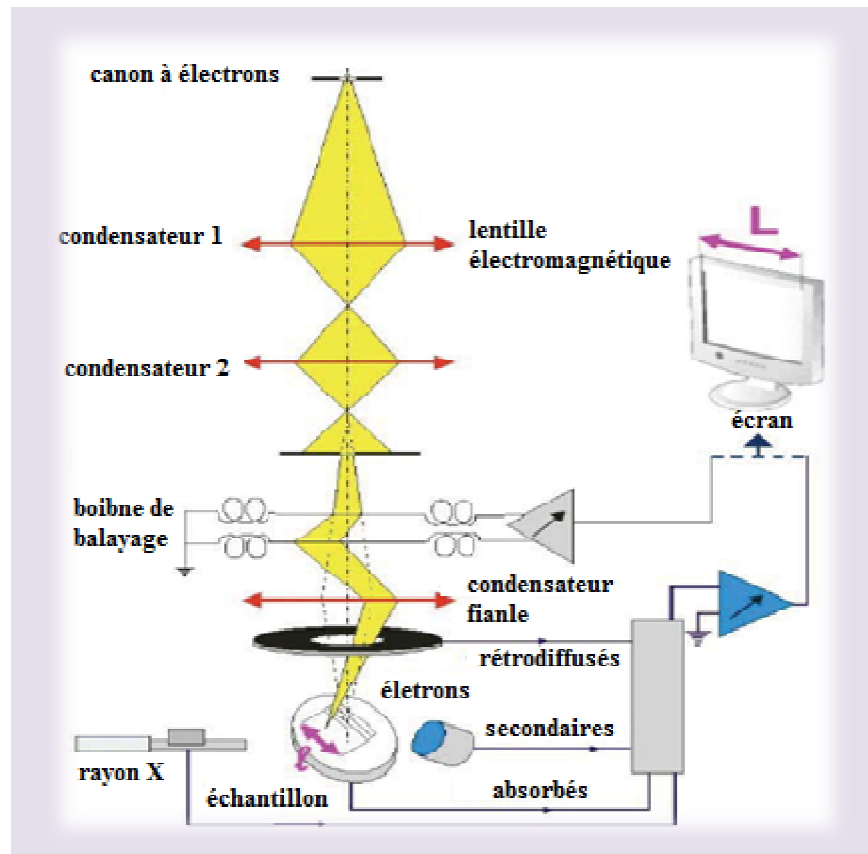


Figure (II.4) : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Ce microscope électronique à balayage est constitué principalement par :

- Une colonne maintenue sous un vide secondaire.
- Une source d'électrons appelée canon et d'un dispositif de haute tension, accélérateur des électrons.
- Un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs destiné à former un pinceau fin et intense.
- Une lentille électromagnétique finale appelée « objectif » qui permet de focaliser le faisceau sur la surface à examiner.

- Un diaphragme objectif.
- Un dispositif de déflexion piloté par un générateur de balayage.
- Une platine porte-objet mobile.
- Des détecteurs.
- Un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage.

II.2.2. Diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X (DRX) est une technique fondamentale pour l'étude des matériaux cristallisés. L'application la plus importante en diffractométrie X est sans conteste l'identification des phases présentes dans un échantillon et sa structure. La diffraction des rayons X nous permet donc d'étudier des matériaux constitués d'une multitude de cristaux d'orientation quelconque. Ces cristaux sont répartis de façon ordonnée en familles de plans parallèles et équidistants que l'on appelle les plans réticulaires (hkl). Lorsque le faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles irradie l'échantillon, les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition de Bragg est réalisée :

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

Où $d_{(hkl)}$ est la distance interréticulaire

n : l'ordre de la diffraction

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

θ : l'angle d'incidence des rayons X

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

Les spectres de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de marque PHILLIPS de type, PW 3040 (figure II.5), munit d'un logiciel DIFFRAC plus pour l'acquisition des résultats.



Figure (II.5) : Diffractomètre à RX utilisé

Le diffractomètre à RX est composé :

- d'un tube à RX monochromatique produit par une anticathode $\text{Cu } K\alpha$ de longueur d'onde de $1,54\text{\AA}$, excité par une tension de 45 kV. La détection est effectuée sur un domaine angulaire 2θ allant de 20° à 80° par un compteur de photons localisant les impacts des RX diffractés
- d'un goniomètre haute résolution à axe horizontal qui se compose d'un boîtier comportant la couronne porte – échantillon et la couronne porte – détecteur
- d'un système de fentes de trois types : fente de Soller, de divergence et d'antidiffusion.

- d'un monochromateur arrière (monocristal de graphite) permettant de s'affranchir du rayonnement de fluorescence.
- d'un porte- échantillon en rotation autour de la perpendiculaire à l'axe du goniomètre
- d'un détecteur qui permet de mesurer l'intensité des RX

II.3.1. La cellule électrochimique

Les mesures voltampérométriques et d'impédances électrochimiques ont été effectuées dans une cellule électrochimique en verre Pyrex à double paroi (figure II.6). Le couvercle de la cellule comporte cinq orifices, trois d'entre eux permettent le passage des électrodes à savoir : l'électrode de travail, la contre électrode en platine et l'électrode de référence au calomel saturée (SCE).

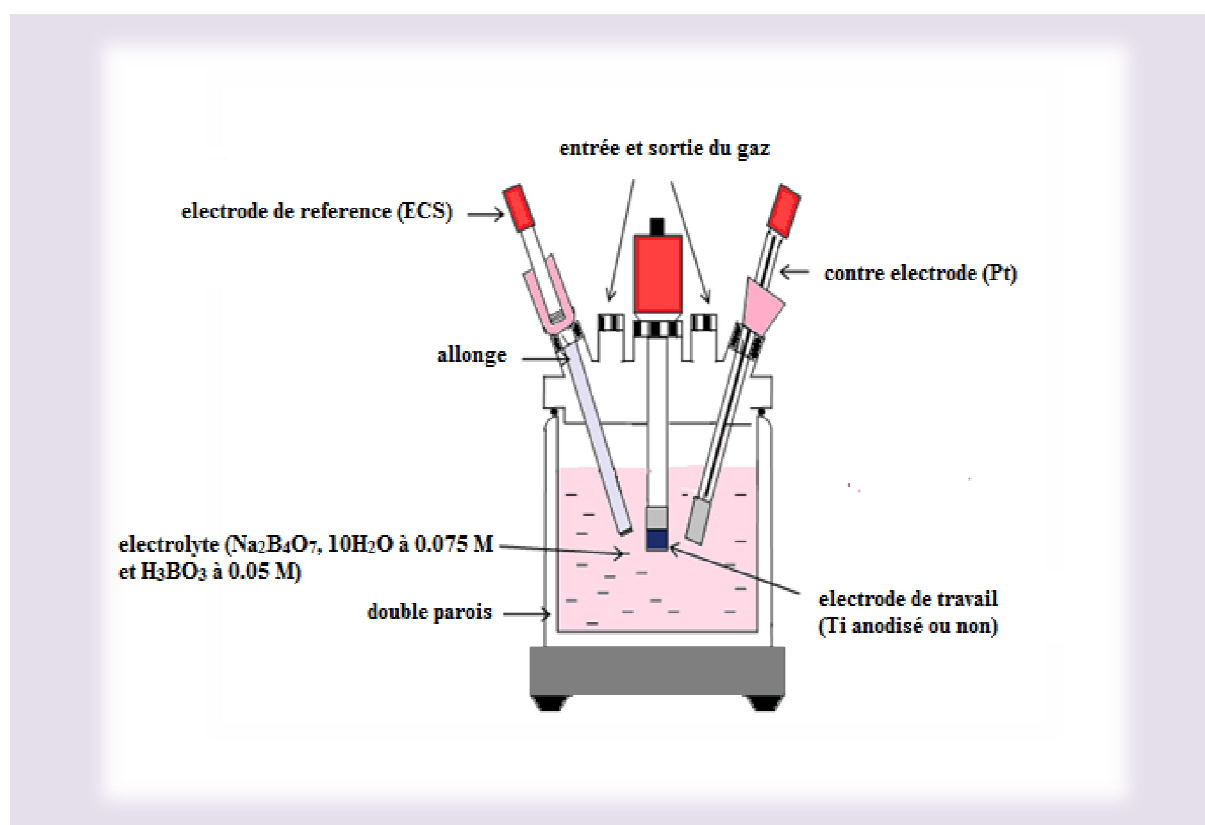


Figure (II.6) : Cellule électrochimique de mesure.

Dans ce qui suit, nous décrirons brièvement les différentes électrodes utilisées :

I.3.1.1. L'électrode de référence

L'électrode de référence est une électrode au calomel, saturée en KCl (ECS) qui permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail. A titre indicatif, le potentiel standard de cette électrode, à 25°C, par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de 241 mV.

Dans ce travail, toutes les valeurs des potentiels sont exprimées par rapport à cette électrode de référence.

I.3.1.2. La contre électrode

La contre électrode permet le passage du courant qui passe dans la cellule électrochimique. Elle est constituée d'une plaque de platine, disposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'obtenir une homogénéité du champ électrique.

I.3.1.3. L'électrode de travail

L'électrode de travail est une plaque de titane ayant une surface de 1 cm² environ. Toutes les mesures, effectuées dans le cadre de ce travail, sont réalisées à température ambiante, dans une solution borax-acide borique composée de (Na₂B₄O₇, 10H₂O) 0.075M et de H₃BO₃ 0.05M à pH = 9.2, naturellement aérée. Le borate agit comme tampon. Le choix de cette solution revient à la propriété de conférer aux échantillons une meilleure stabilité.

II.3.2. Chronoampérométrie

La chronoampérométrie fait partie des techniques transitoires, elle consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps à un potentiel imposé.

La courbe densité de courant en fonction du temps ($J = f(t)$) résultant de l'oxydation donne, d'après son allure, des indications sur les mécanismes opérant à travers le système métal/couche d'oxyde/électrolyte. En effet, une décroissance rapide de la densité de courant J jusqu'à sa stabilisation indique la formation d'un film, qui est d'autant plus passivant que la valeur de J est faible.

En revanche, une augmentation de la densité de courant laisse penser que le film conduit plus facilement le courant, ce qui peut être une conséquence de sa dissolution partielle (figure II.7).

La courbe chronoampérométrique appelée aussi transitoire courant/temps permet également de déterminer la charge Q_a fournie par le système pour former le film, en supposant que toutes les réactions électrochimiques participent à sa formation. Elle s'obtient par l'intégration de la courbe $J = f(t)$.

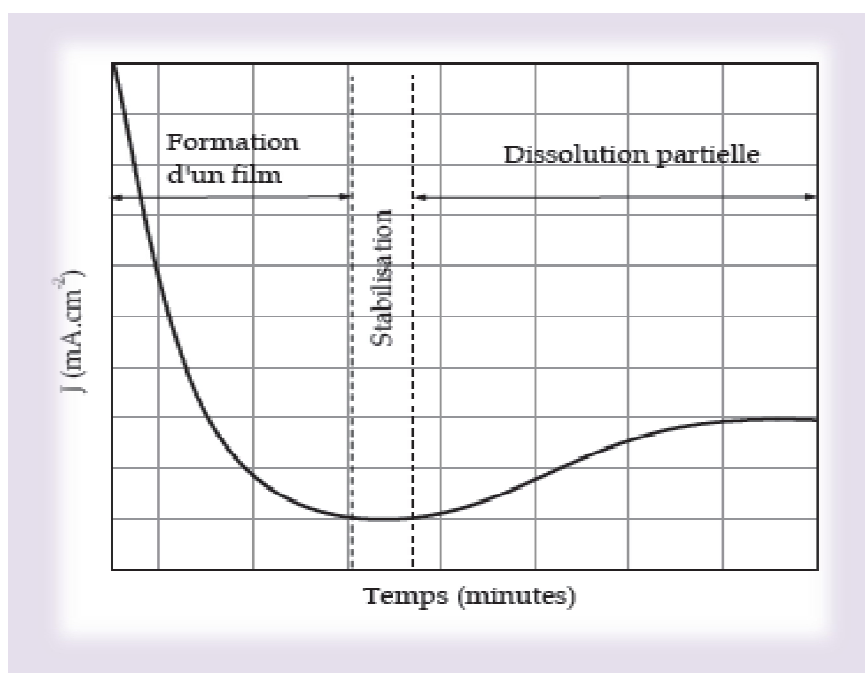


Figure (II.7): Représentation schématique d'une courbe chronoampérométrique.

II.3.3. Voltampérométrie linéaire : courbes de Tafel

La voltampérométrie linéaire consiste à imposer, entre l'électrode de travail et celle de référence, une variation de potentiel $U(t)$ linéaire et à enregistrer l'évolution de la densité de courant $J(t)$ qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode. La polarisation anodique peut être suivie d'un balayage retour, ce qui permet d'obtenir une information sur la réduction des composés formés lors de l'oxydation.

La figure (II.8) présente les courbes de polarisation obtenues sur acier nu et revêtu, ce type de courbe, dit de Tafel, permet entre autres de déterminer la densité de courant de passivation I_p , le potentiel et le courant de corrosion , ...etc).

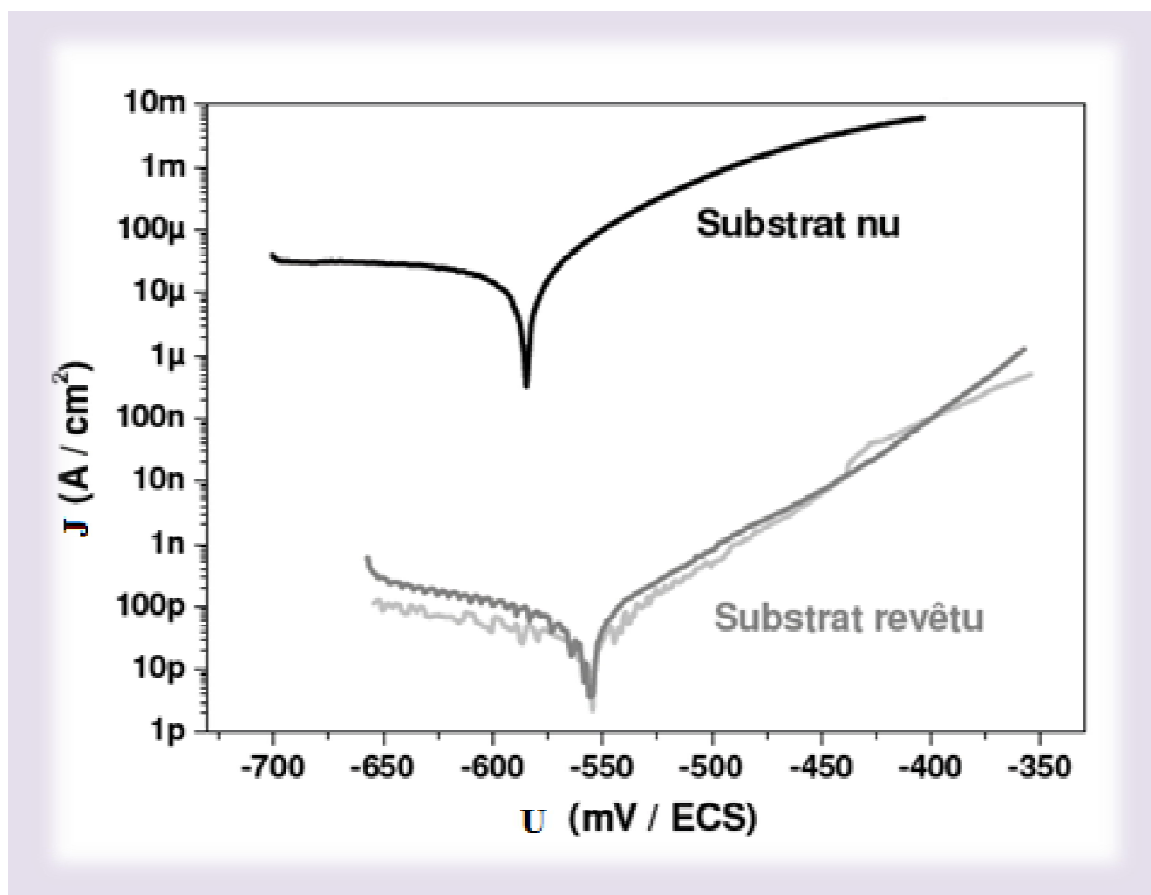


Figure (II.8) : Représentation schématisée des courbes de polarisation obtenues sur acier nu et revêtu. (Coordonnées semi-logarithmique).

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la polarisation potentiostatique de nos échantillons est illustré sur la figure (II.9) ci-dessous. Il est constitué d'un potentiostat/galvanostat modèle 273A, de marque EGG INSTRUMENT et est piloté, par l'intermédiaire d'une interface IEEE, par un ordinateur contenant le logiciel 'PowerSuite'. Les différentes électrodes sont connectées au potentiostat par l'intermédiaire d'un électromètre.

Le balayage en potentiel s'est effectué dans le domaine -1V jusqu'à 1.5V avec une vitesse de balayage de 1mV/s.

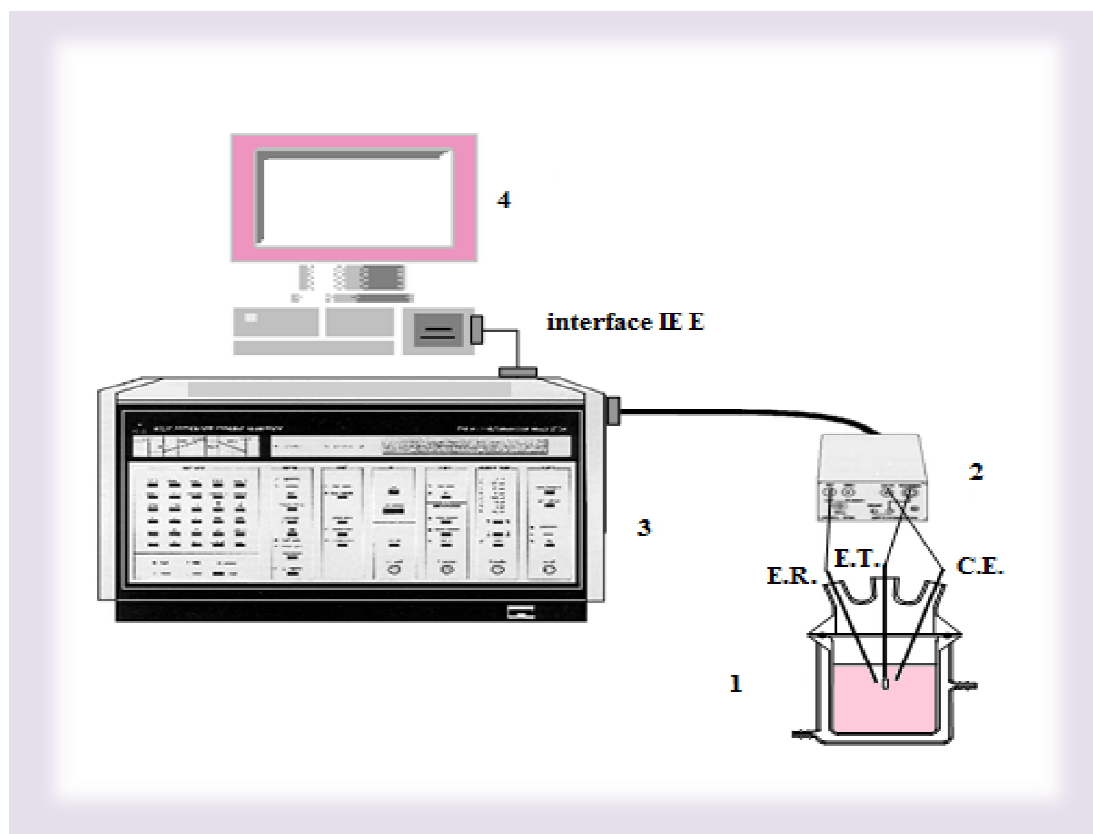


Figure (II.9.) : Dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes voltampérométriques.

II.3.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Le dispositif expérimental mis en œuvre pour le tracé des spectres d'impédance électrochimique est illustré sur la figure (II.10) ci-dessous. Il est constitué d'un potentiostat/galvanostat ECOCHEMIE de type AUTOLAB PGSTAT 30, modèle 273. Il est équipé d'un analyseur de fréquence intégré, capable de fonctionner dans la gamme des fréquences 10 μ Hz – 1 MHz et de délivrer une tension sinusoïdale d'amplitude ajustable entre 0 et 300 mV.

Le contrôle des paramètres de mesures ainsi que leurs acquisitions sont gérés par une carte d'acquisition installée sur un ordinateur et pilotée par le logiciel (FRA ECOCHÉMIE LTD). Ce logiciel permet aussi de vérifier la linéarité des réponses grâce aux écrans d'oscilloscope montrant les deux signaux.

Les mesures d'impédance ont été effectuées dans la solution borax-acide borique. L'amplitude de la modulation sinusoïdale surimposée à la tension continue a été fixée à 10 mV. Le balayage en fréquence s'est effectué de 1 KHz à 10 mHz.

Les données d'impédances électrochimiques enregistrées ont été analysées et ajustées par un programme « Equivalent circuit » développé par Boukamp. Ce programme calcule le meilleur jeu de paramètres d'un circuit électrique équivalent choisi. Il permet aussi une meilleure correspondance entre les points expérimentaux et les points calculés.

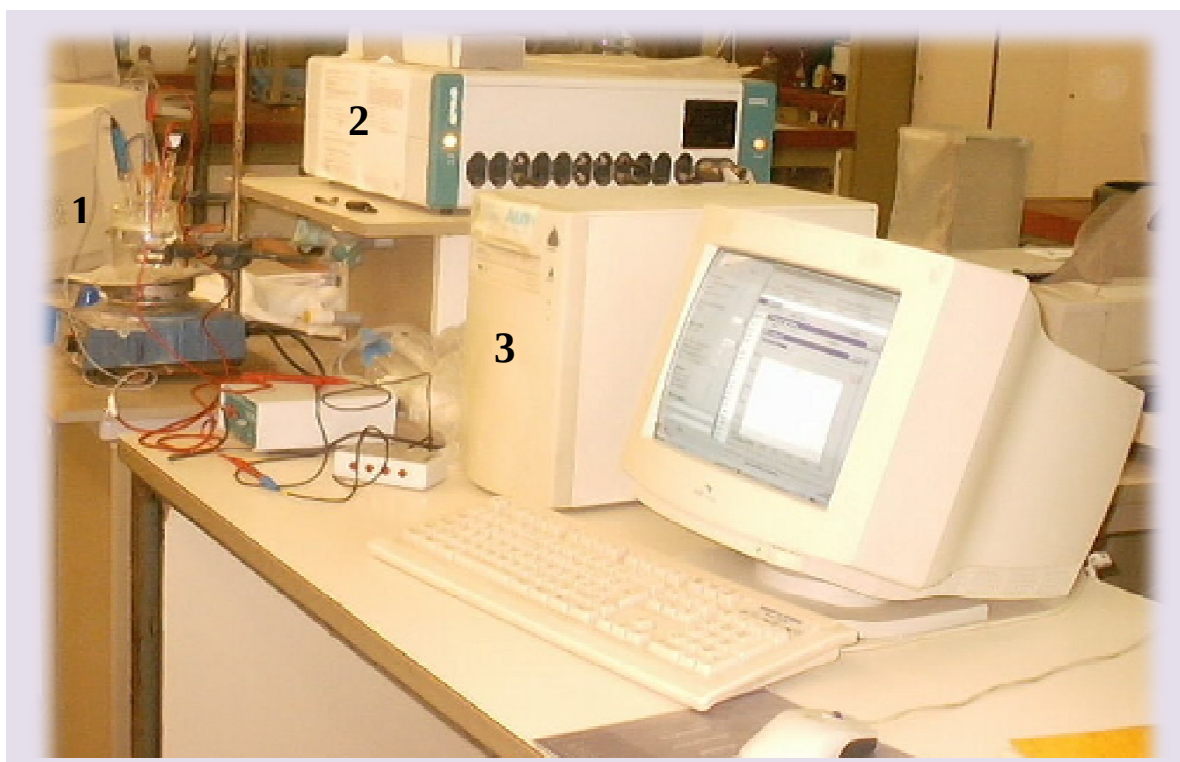


Figure (II.10) : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique :
1- Cellule de mesure, 2- Potentiostat-Galvanostat et 4- PC.

Pour le tracé des courbes de Mott-Schottky, nous avons utilisé un balayage en potentiel allant de -0.4V jusqu'à +0.6V avec un pas de 0.05V et en gardant le même balayage en fréquence précédemment évoqué.



Chapitre III : Résultats et interprétations

Introduction

En dépit de nombreux procédés utilisés pour la synthèse de structures nanotubulaires de TiO_2 , la littérature liée à la caractérisation, en termes de propriétés électroniques, par spectroscopie d'impédance électrochimique reste très limitée. L'étude de l'influence de la géométrie de l'électrode sur les propriétés électrochimiques et électroniques est d'une importance cruciale pour les différentes applications de nanotubes de TiO_2 . Le présent chapitre a pour objectif d'évaluer la relation entre les différents aspects de surface, liés aux conditions de synthèse, et les propriétés électrochimiques. La compréhension de l'effet du potentiel, du temps d'anodisation et du traitement thermique sur les propriétés semi-conductrices de la couche barrière, des structures nanotubulaires, a fait également l'objet de notre étude. A notre connaissance, aucune étude n'a été menée dans ce sens, les résultats qui suivent constituent donc une première.

Partie 1

**Caractérisation morphologique et
structurale des nanotubes de TiO_2**

III.1.1. Analyse de surface des nanotubes de TiO₂ par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage a été utilisé pour la caractérisation morphologique des couches nanotubulaires synthétisées dans différentes conditions.

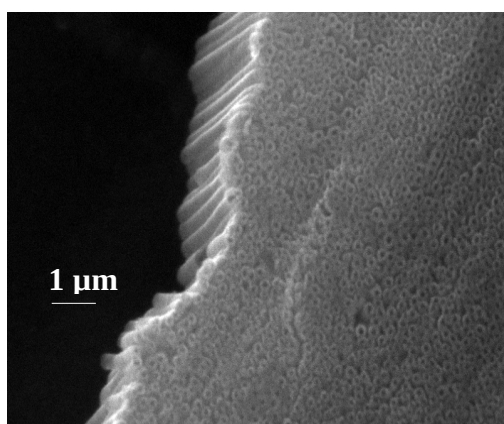
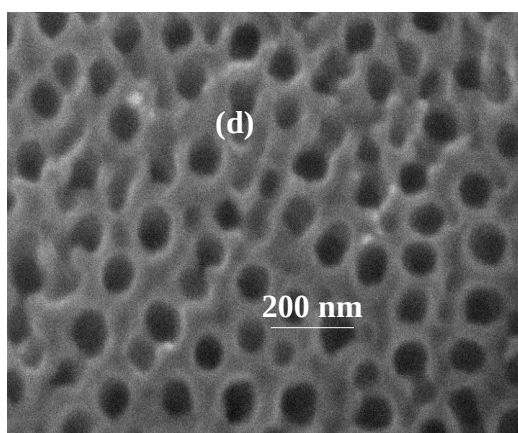
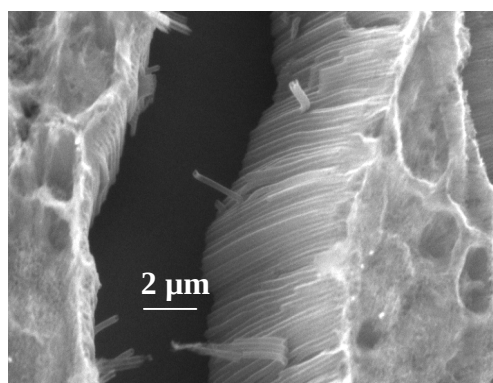
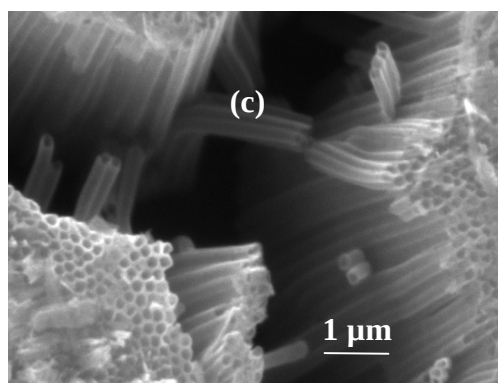
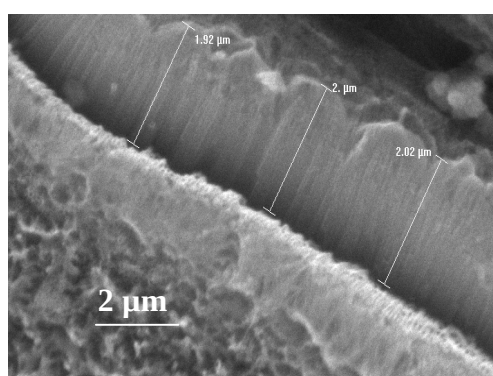
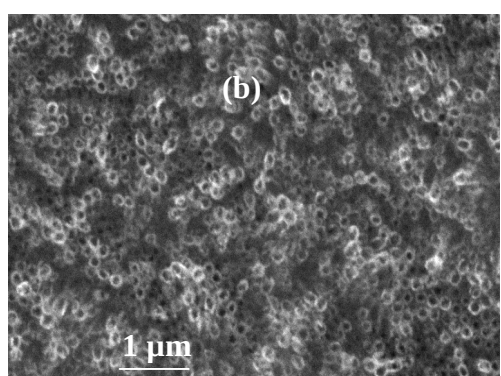
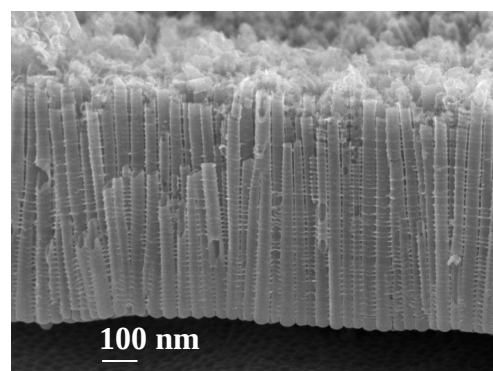
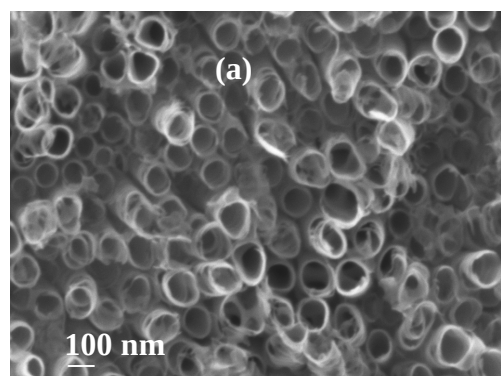
III.1.1.1. Influence du potentiel d'anodisation

La figure (III.1) présente les micrographies MEB obtenues sur les films de titane anodisés à différents potentiels, soient 20, 25, 30, 35, 40, 45 et 50V durant 2 heures, puis traités thermiquement à une température de 450°C pendant 3 heures.

L'examen morphologique des structures nanotubulaires obtenues montre bien que l'introduction de l'éthylène glycol dans le bain d'électrolyse conduit à la formation de nanotubes non seulement réguliers et lisses, mais présentant aussi un rapport d'aspect assez considérable. La régularité des nanotubes est principalement liée à la forte viscosité des solutions organiques. La viscosité a un impact important sur la diffusion des espèces présentes dans l'électrolyte, c'est à dire sur la cinétique de croissance des nanotubes et donc sur leurs morphologies.

Sur les différentes micrographies présentées, on peut noter une forte influence du potentiel d'anodisation sur la morphologie surfacique et transversale. En effet, plus élevé est le potentiel d'anodisation, plus large est le diamètre des pores et plus long est le nanotube.

On note également que le degré d'ordre optimal, en termes de régularité des pores, est obtenu sur les nanotubes élaborés à 50V. Pour ce même potentiel, la distance intertubulaire est tellement faible que la structure nanotubulaire s'apparente à une structure plutôt nanoporeuse (vue de dessus de la figure III.1.g).



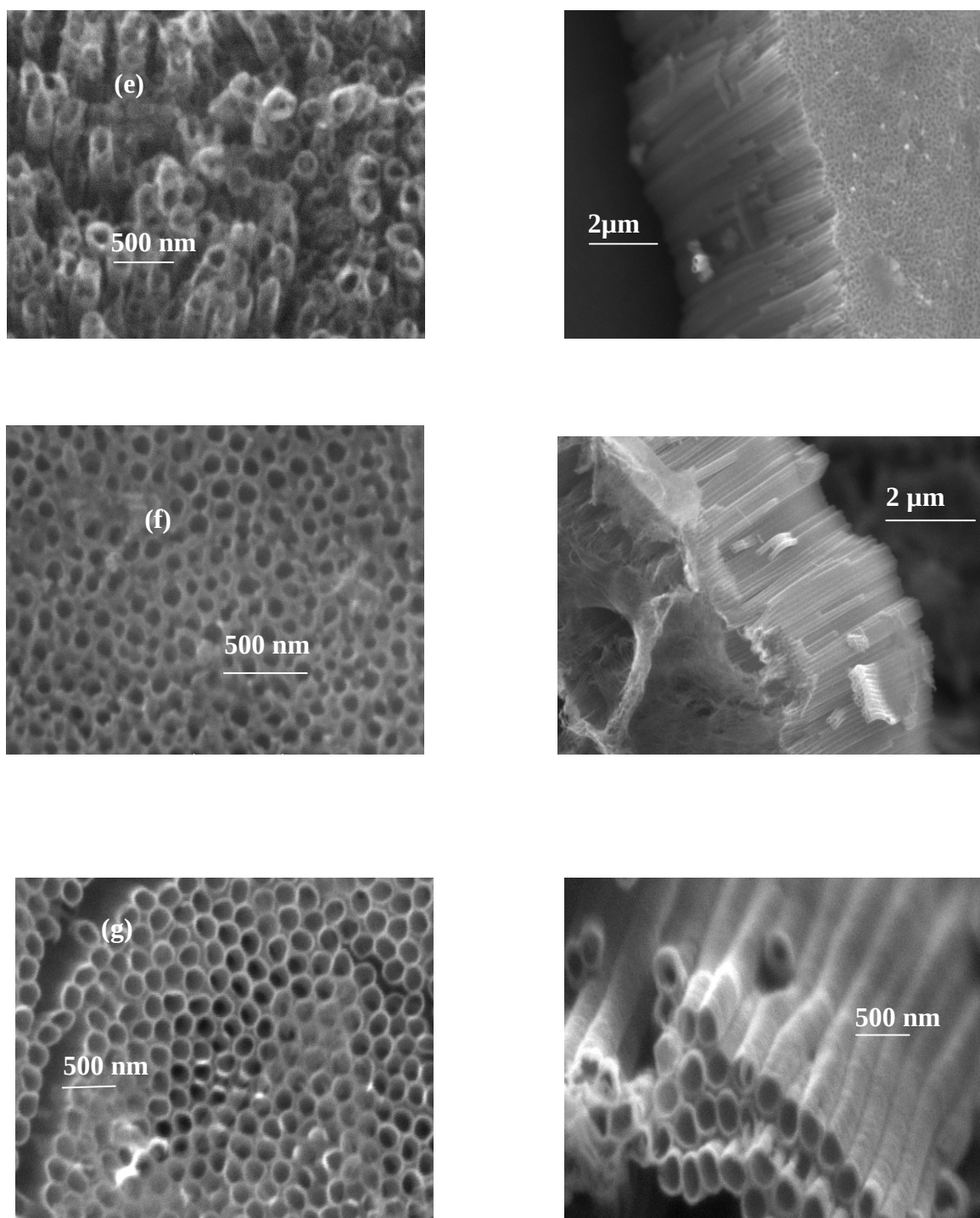


Figure (III.1) : Images MEB surfaciques et transversales de nanotubes de TiO_2 obtenus par anodisation des échantillons de titane dans l'Ethylène-Glycol + 0.2 % en eau et NH_4F à 0.27 M pendant 2 heures. (a) : à 20V, (b) : à 25V, (c) : à 30V, (d) : à 35V, (e) : à 40V, (f) : à 45V et (g) : à 50V.

L'analyse de surface des films nanotubulaires nécessite une évaluation de leurs caractéristiques morphologiques. A cet effet, Kontos et ses collaborateurs [1] ont développé un modèle géométrique de la surface (vue de dessus) de ces films (figure III.2.a). Ce modèle propose un réseau nanotubulaire très régulier, autrement dit un réseau de tubes identiques et équidistants.

Les caractéristiques morphologiques de la structure nanotubulaire, telles que le diamètre interne (D_i), le diamètre externe (D_0), la distance intertubulaire (x), l'épaisseur des parois (w) et la longueur des tubes (L) ont été toutes estimées à partir des images MEB.

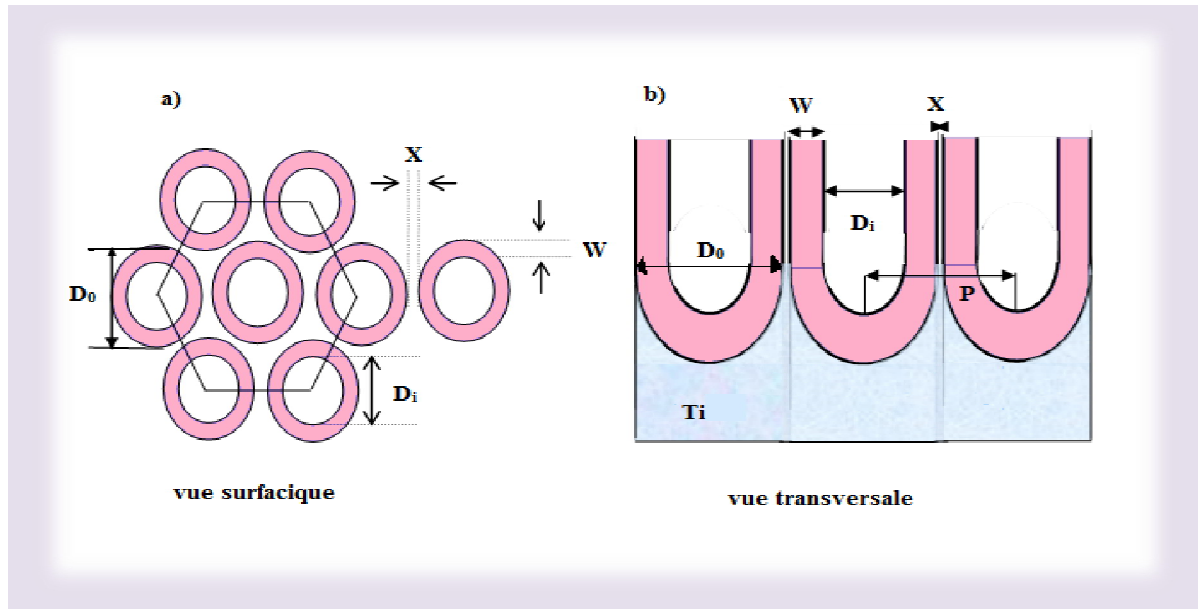


Figure (III.2) : Modèle géométrique de la couche nanotubulaire (a) : vue de dessus et (b) : vue transversale.

La fraction du solide semiconducteur, couvrant la surface de TiO_2 (φ), est donnée par la relation suivante [1]:

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

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

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

En simulant un nanotube à un cylindre creux, d'une épaisseur w , la surface spécifique totale d'un tube (A_i) peut être calculée à partir de l'expression suivante :

$$A_i = 2\pi(D_0^2 - D_i^2) + 2\pi L(D_0 + D_i) \quad (\text{III.3})$$

Où le premier terme de l'équation représente l'aire des deux anneaux du tube, alors que le deuxième terme indique les aires des surfaces transversales interne et externe du tube.

L'expression (III.3) ci-dessous permet d'évaluer la surface spécifique totale (A_s) :

$$A_s = A_i \cdot t \quad (\text{III.4})$$

Où t étant le nombre de tubes présents sur une surface de $1\mu\text{m}^2$.

Le tableau (III.1) résume les différentes caractéristiques morphologiques des nanotubes de TiO_2 , élaborés pendant 2h à différentes tensions d'anodisation.

Dans le même tableau, nous avons également introduit le rapport d'aspect (R) qui informe sur le niveau de performance des nanotubes et la périodicité (p) liée à leurs dispositions. Ces deux grandeurs sont données respectivement par les relations suivantes :

$$R = \frac{L}{D_0} \quad (\text{III.5})$$

$$p = D_i + 2W + x \quad (\text{III.6})$$

Comme évoqué précédemment, le diamètre et la longueur des nanotubes augmentent avec le potentiel d'anodisation. En effet, les nanotubes élaborés à un potentiel d'anodisation de 20V possèdent un diamètre intérieur de 54 nm et une longueur accédant les 1 μ m. Alors qu'en augmentant le potentiel d'anodisation, le diamètre intérieur est estimé à 120 nm et la longueur des tubes dépasse les 8 μ m pour un potentiel d'anodisation de 50V.

Les surfaces spécifiques par cm² des nanotubes de TiO₂ se cernent entre 33 cm²/cm² et 1393 cm²/cm² pour les nanotubes formés à 45V et 50V respectivement.

Xiao et al. [3] ont rapporté une surface spécifique de 692 cm²/cm² pour des nanotubes de TiO₂ formés dans l'Ethylène-Glycol + 0.25% en NH₄F à 60V pendant 1 heure.

Alors qu'en utilisant une solution électrolytique de composition 0.5% en NH₄F/5% en H₂O/94.5% en EG, Sun et ses co-auteurs [4] ont rapporté une surface spécifique de 108.5 cm²/cm² pour des nanotubes de TiO₂ formés à 20V pendant 3 heures.

Tableau III.1 : Caractéristiques morphologiques des nanotubes de TiO₂ en fonction du potentiel d'anodisation.

Potentiel (V)	x (nm)	D _i (nm)	W (nm)	L (μ m)	ϕ	A _s (cm ² /cm ²)	n $\times 10^{-9}$ (pores/cm ²)	R	P (nm)
20	16	54	9	1	0.27	120.88	10.9	13.89	88
25	30.12	58.52	22.165	1.04	0.36	109.80	5.3	10.11	132.97
30	15.64	70.29	28.15	3.32	0.50	367.54	3.5	26.22	142.23
35	32.48	91.24	16.88	3.68	0.27	322.93	3.6	29.44	157.48
40	29.74	77.33	28.27	3.21	0.40	242.74	3.1	23.97	163.61
45	20.59	96.98	13.57	4.27	0.26	33.42	3.6	34.40	144.71
50	13.52	119.68	26.93	8.35	0.40	1393.46	1.8	48.11	187.06

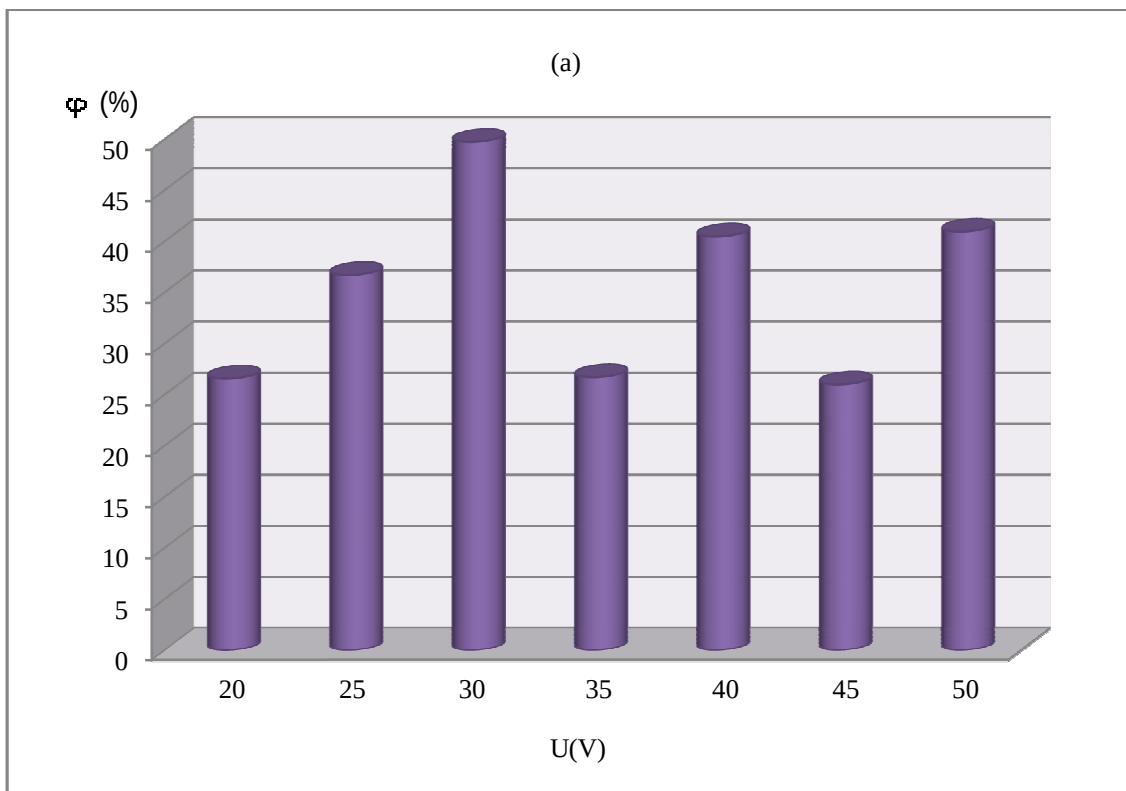
En ce qui concerne la densité des pores, elle est inversement proportionnelle au potentiel d'anodisation. En effet, lorsqu'on augmente le potentiel d'anodisation, la densité des pores diminue, elle est de $10.9 \times 10^9 / \text{cm}^2$ à 20V et de $1.89 \times 10^9 / \text{cm}^2$ à 50V.

En utilisant une solution électrolytique de composition 0.5% en NH_4F /5% en H_2O /94.5% en EG, il a été rapporté que la densité des nanotubes de TiO_2 , formés pendant 3 heures, passe de 12.4×10^9 à $5.2 \times 10^9 / \text{cm}^2$ lorsque le potentiel d'anodisation passe de 20 à 60V [4].

Le meilleur rapport d'aspect et la plus grande périodicité sont obtenus sur les nanotubes synthétisés à un potentiel d'anodisation de 50V. Alors que le plus faible rapport d'aspect est obtenu sur les nanotubes formés à 25V.

La figure (III.3. a-b) illustre l'influence du potentiel d'anodisation sur la fraction du solide couvrant la surface de TiO_2 (ϕ) et sur la surface spécifique des nanotubes de TiO_2 (A_s).

Comme nous pouvons le constater, la plus faible fraction du solide couvrant la surface de TiO_2 est obtenue sur les nanotubes formés à 45V, elle atteint seulement 26%. Alors que la plus élevée des fractions (50%) est obtenue sur les nanotubes formés à 30V.



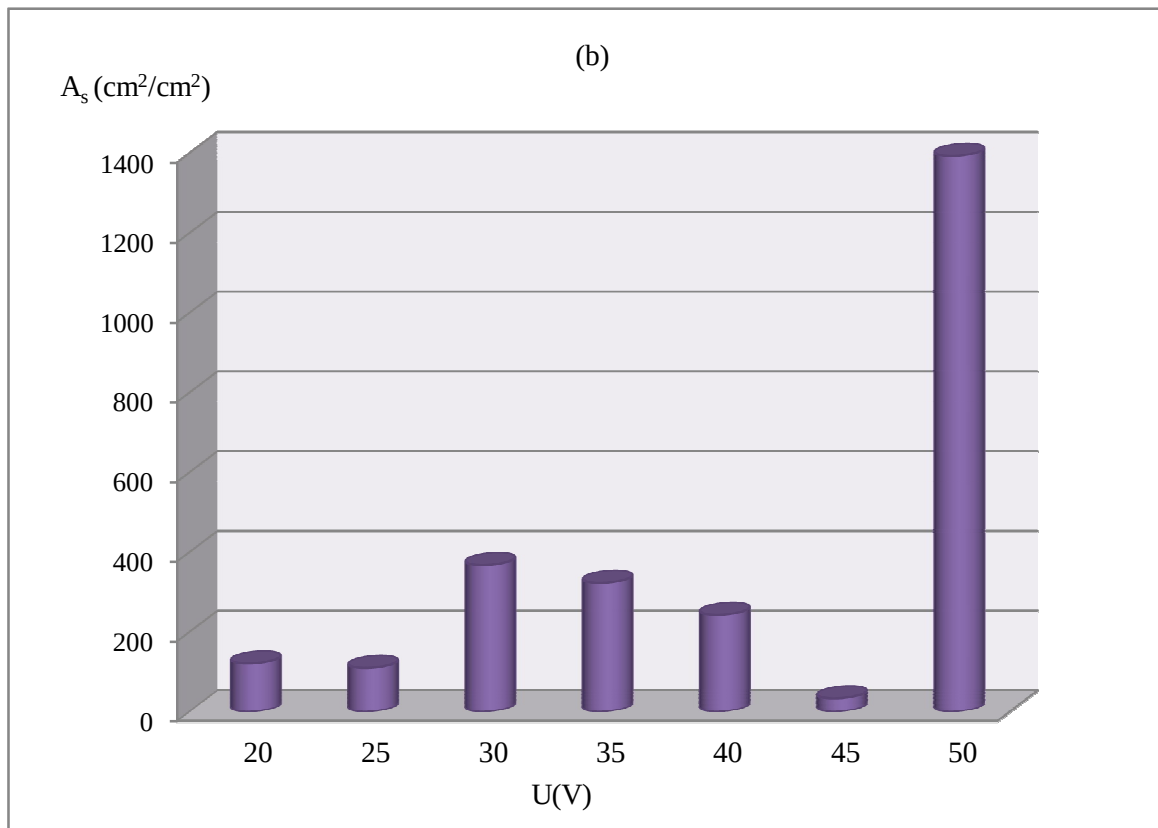


Figure (III.3) : Influence du potentiel d'anodisation sur (a) : la fraction du solide semi-conducteur couvrant les nanotubes et(b) : la surface spécifique des nanotubes de TiO_2 .

III.1.1.2. Influence du temps d'anodisation sur la morphologie des couches nanotubulaires

La figure (III.4) qui suit présente une micrographie MEB d'un échantillon de Titane anodisé à 10V pendant 15 minutes. L'analyse morphologique obtenue pour de faibles potentiels et temps d'anodisation met bien en évidence la formation d'une couche d'oxyde compacte. L'épaisseur de cette couche a été estimée à 300 nm.

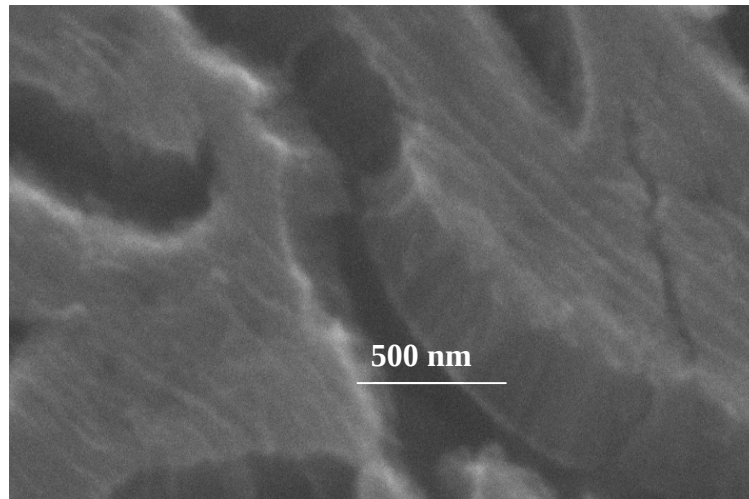
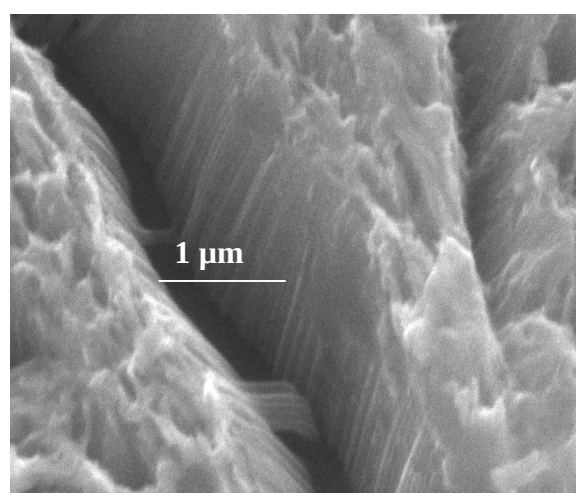
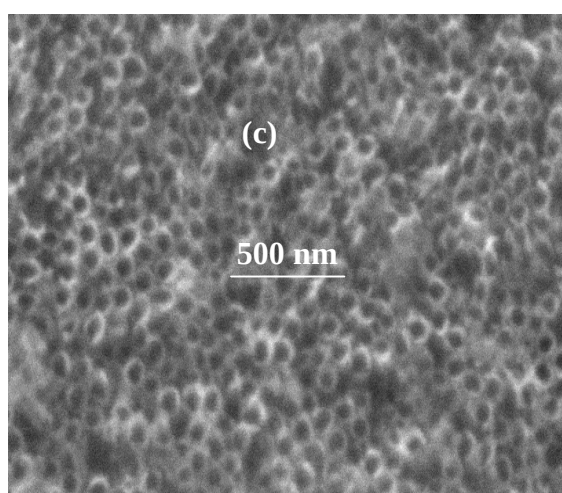
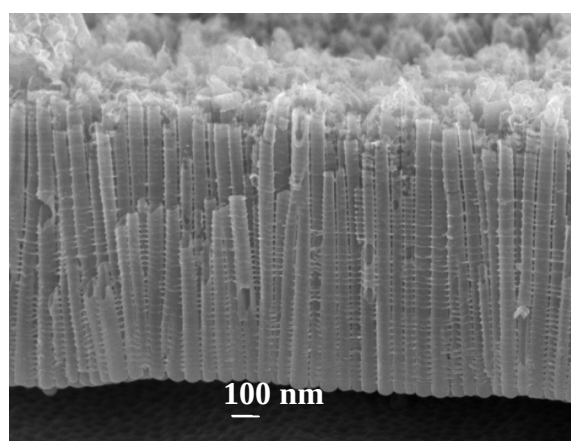
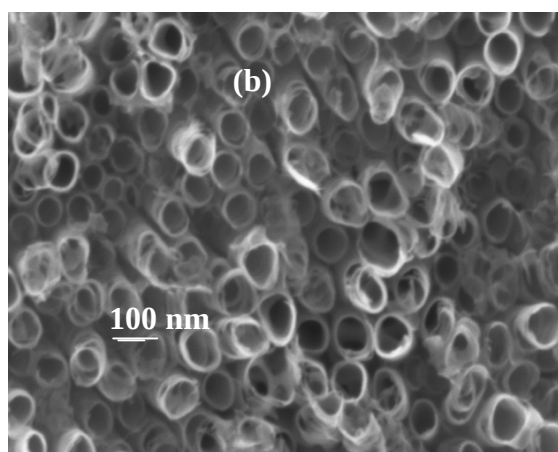
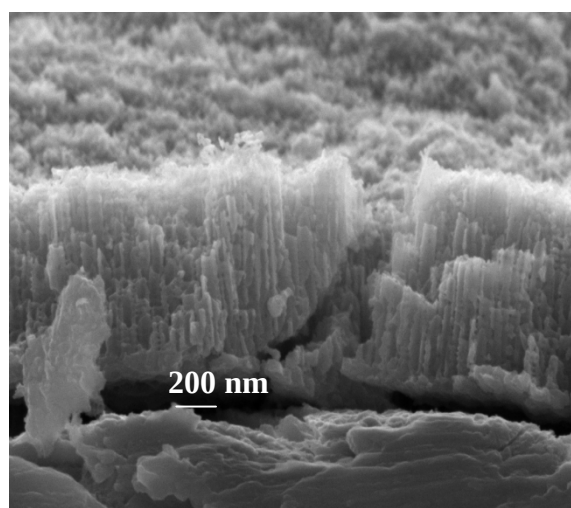
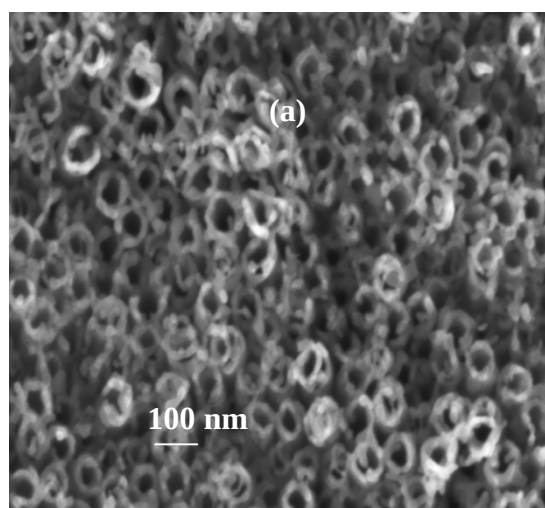


Figure (III.4) : Image MEB de l'échantillon de titane anodisé sous 10V dans l'Éthylène-Glycol + 0.2 % en eau et NH_4F à 0.27 M pendant 15min.

La figure (III.5.a-e) montre l'effet du temps d'anodisation sur la morphologie des couches nanotubulaires formées à un potentiel d'anodisation de 20V dans la même solution d'électrolyse.

Les clichés MEB obtenus montrent bien la formation de couches nanotubulaires uniformes avec des propriétés morphologiques différentes. L'analyse morphologique transversale des couches nanotubulaires, synthétisées durant 45 min, montre effectivement la formation de nanotubes mais avec une structure non uniforme et une distribution non régulière des tubes. A priori, on peut suggérer que la formation de nanotubes réguliers nécessite des temps d'anodisation supérieurs à 45 min.

Il est à noter que la longueur des nanotubes augmente avec le temps de maintien. Après 2 heures d'anodisation, cette augmentation devient de plus en plus moins importante. Dans une solution à base de fluorure de sodium (NaF), Crawford et al. [5] ont montré que la longueur des nanotubes de TiO_2 augmente pour des temps d'anodisation inférieurs à 15 heures. Selon Ryu et ses collaborateurs aussi [6], et dans une solution d'acide malonique ($\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$) et NH_4F , la structure la mieux ordonnée et de plus longs nanotubes ont été obtenus à un potentiel d'anodisation de 20V durant 6 heures. La longueur et le diamètre des nanotubes atteignent l'état stationnaire à partir de 6 heures de maintien due à la limitation de la diffusion ionique.



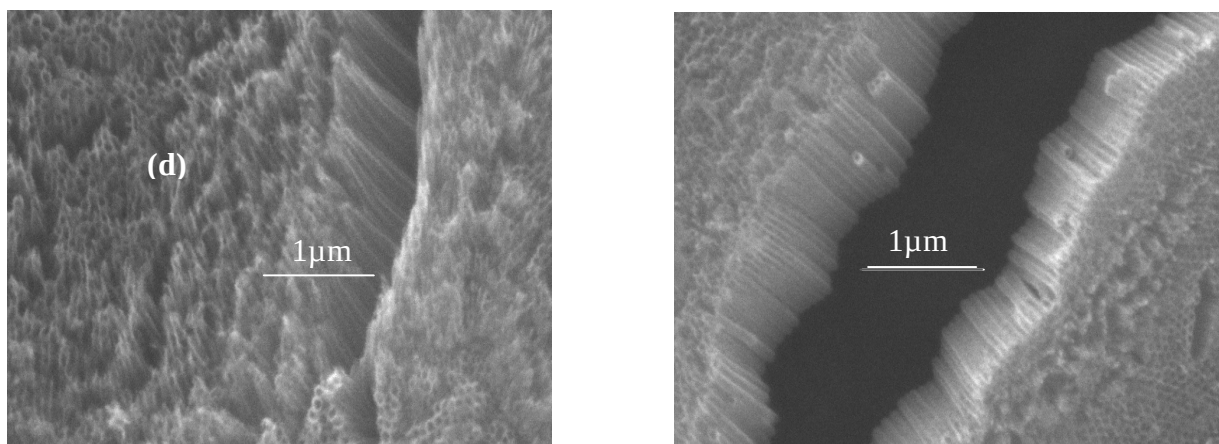


Figure (III.5) : Images MEB des nanotubes de TiO_2 obtenus par anodisation des différents échantillons de titane dans l’Ethylène-Glycol + 0.2 % en eau et NH_4F à 0.27 M sous 20V pendant (a) : 45min, (b) 2h, (c) : 4h et (d) : 6h.

Les différentes caractéristiques morphologiques des nanotubes de TiO_2 , élaborés sous une tension de 20V à différents temps de maintien, sont regroupées dans le tableau (III.2). La longueur des nanotubes dépend effectivement du temps d’anodisation. Une vitesse de croissance de 880 nm/h a été obtenue pour le titane anodisé durant 45 minutes. On note par ailleurs, qu’après 120 minutes d’anodisation, la morphologie nanotubulaire devient nettement plus stable. La longueur des nanotubes atteint 1 μm et le diamètre extérieur moyen approche les 72 nm. Après 240 min d’anodisation, les nanotubes ont une longueur moyenne de 1.35 μm et une vitesse de croissance de 337 nm/h. Alors qu’après 360 minutes d’anodisation, la vitesse de croissance est plus réduite, elle n’est que de 250 nm/h.

On note que pour un même potentiel d’anodisation, la longueur des nanotubes dépend du temps d’anodisation, alors que l’espace intertubulaire et les diamètres intérieur et extérieur ne le sont pas. Ces résultats sont très consistants avec ceux dévoilés par Cai et al. [7], Crawford et al. [8], Macak et Schmuki [9] et Kim et al. [10].

Les surfaces spécifiques par cm^2 des nanotubes de TiO_2 élaborés se situent entre 120.88 cm^2/cm^2 pour ceux formés pendant 2 heures et 654.88 cm^2/cm^2 pour ceux formés pendant 45 min. Le rapport d’aspect augmente avec le temps de maintien. Le meilleur, dans cette série, étant obtenu sur les nanotubes formés durant 6 heures.

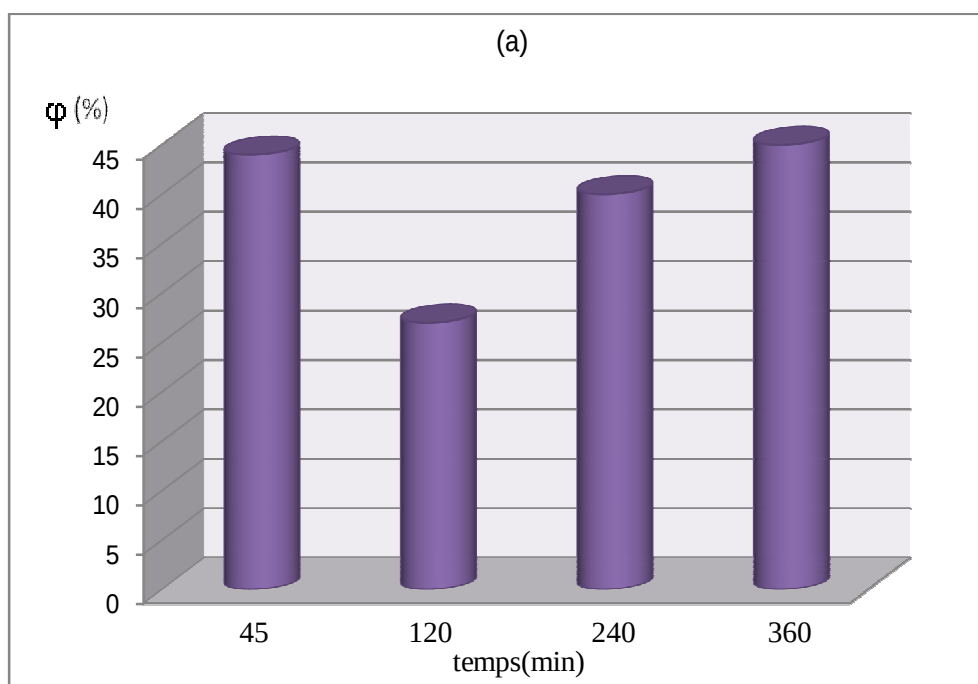
Alors que la densité des pores est inversement proportionnelle au potentiel d'anodisation, le temps de maintien, par contre, n'affiche aucune dépendance. La plus faible densité ($6.37 \times 10^9/\text{cm}^2$) a été révélée sur les nanotubes formés durant 4 heures.

Tableau (III.2) : Les caractéristiques morphologiques des nanotubes de TiO_2 en fonction du temps d'anodisation.

Temps (min)	X (nm)	D_i (nm)	W (nm)	L (μm)	ϕ	A_s (cm^2/cm^2)	$n \times 10^{-9}$ (pores/ cm^2)	R
45	9.91	37.45	13.17	0.660	0.44	654.88	14	10.34
120	16	54	9	1	0.27	120.88	10.9	13.88
240	17.87	57.48	18.83	1.35	0.40	242.06	6.37	14.19
360	14.7	45.7	18.815	1.5	0.45	226.76	8.31	18.00

La figure (III.6 (a-b)) illustre l'influence du temps d'anodisation sur la fraction du solide couvrant la surface de TiO_2 (ϕ) et sur la surface spécifique des nanotubes de TiO_2 (A_s).

On note que la plus faible fraction du solide couvrant la surface de TiO_2 est obtenue sur les nanotubes formés durant 2 heures d'anodisation ($\phi = 27\%$), alors qu'avec 6h d'anodisation cette fraction est nettement supérieure, elle est de 45%.



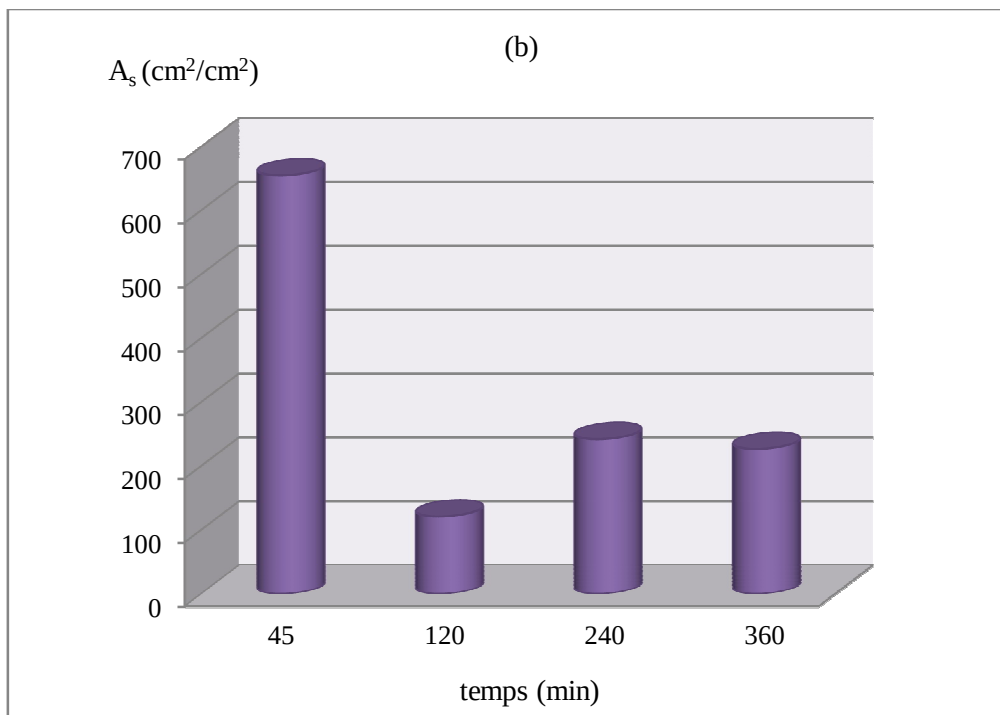


Figure (III.6) : Influence du temps d'anodisation sur : (a) la fraction semi-conductrice et (b) la surface spécifique des nanotubes de TiO_2 .

La figure (III.7) montre l'évolution de l'épaisseur des couches nanotubulaires (longueur des tubes) de TiO_2 avec le temps d'anodisation. On note que l'épaisseur de ces couches varie d'une manière exponentielle avec le temps de maintien. Lorsque les vitesses d'oxydation et de réduction sont égales, l'épaisseur atteint une valeur stable et reste quasiment constante avec le temps et l'équilibre thermodynamique est atteint.

La même évolution de l'épaisseur en fonction du temps a été également obtenue par Yan et ses co-auteurs [11]. Ces derniers ont montré que pour des nanotubes de TiO_2 formés dans une solution d'E.G, contenant 0.25% en NH_4F et 2% en eau sous une tension de 60V, l'épaisseur des couches nanotubulaires augmente d'une manière exponentielle avec le temps d'anodisation pour atteindre 9.3 μm après 120 min d'anodisation.

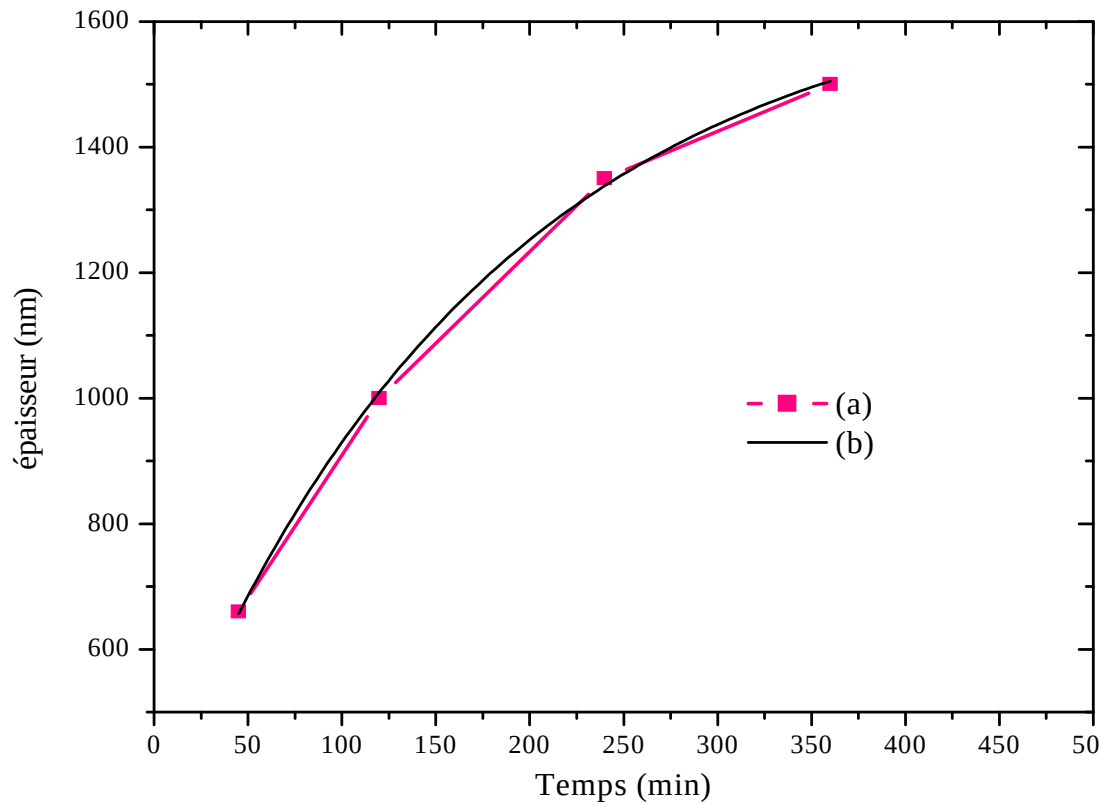


Figure (III.7) : Influence du temps d'anodisation sur l'épaisseur des nanotubes de TiO_2 : (a) valeurs expérimentales et (b) valeurs théoriques.

III.1.1.3. Influence du traitement thermique sur la morphologie des couches nanotubulaires

La figure (III.8) présente les images MEB obtenus sur le titane anodisé à 35V pendant 2 heures avant et après recuit. L'analyse morphologique des couches nanotubulaires élaborées montre bien l'impact du traitement thermique effectué. Le diamètre intérieur obtenu sur le titane anodisé avant recuit est de 86.45 nm, alors qu'il est de 91.24 nm pour les nanotubes formés après recuit.

L'analyse morphologique transversale révèle également l'épaississement de la couche nanotubulaire après le traitement thermique. La longueur moyenne du nanotube obtenu juste après anodisation est de 1.05 μm , alors qu'elle est de 1.25 μm après l'oxydation thermique.

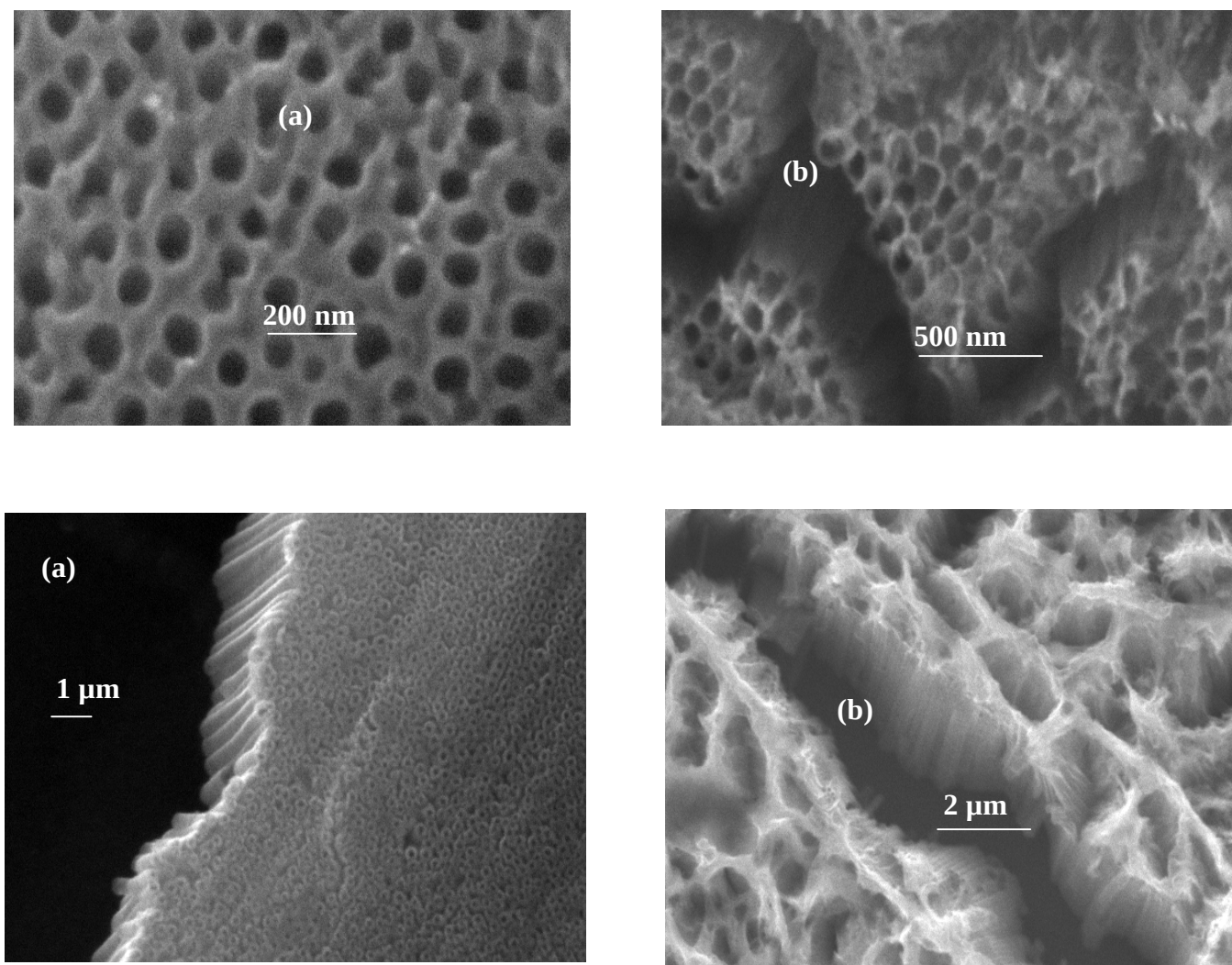


Figure (III.8) : Clichés MEB des échantillons de titane anodisé sous une tension de 35V dans l'Ethylène-Glycol + 0.2 % en eau et NH_4F à 0.27 M pendant 2h : (a) avec recuit et (b) sans recuit.

III.1.2. Analyse structurale des nanotubes de TiO_2 par la technique de diffraction des rayons x

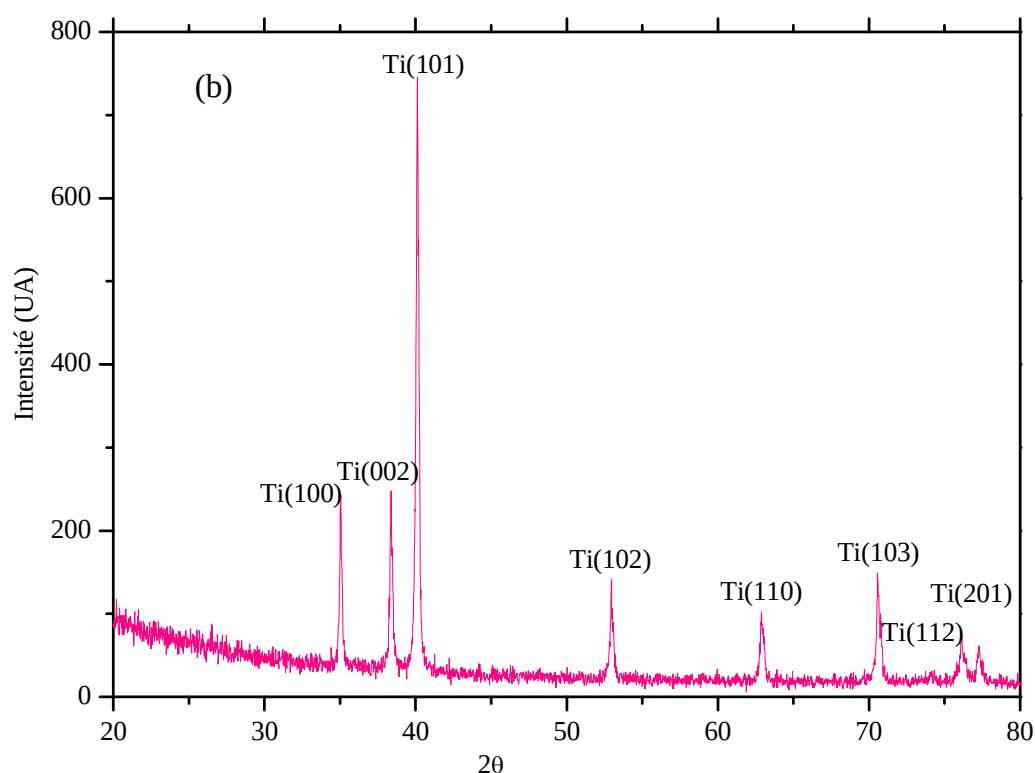
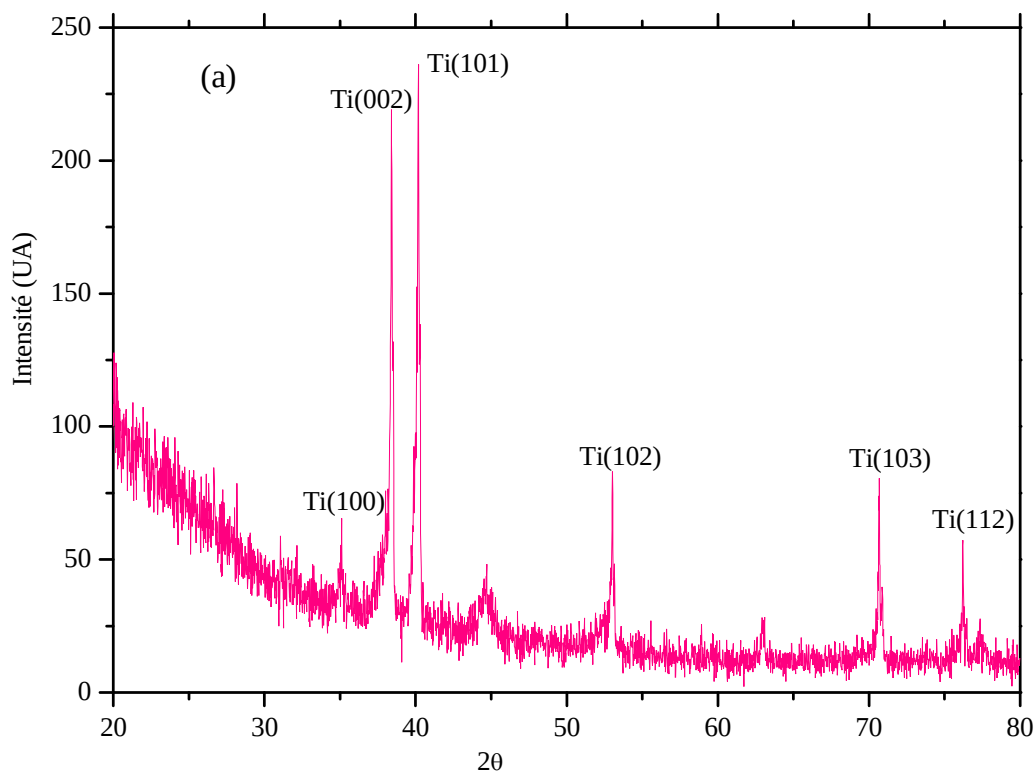
La caractérisation structurale des nanotubes de TiO_2 a été effectuée par la technique de diffraction des rayons X. L'enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle d'incidence nous a permis, outre l'identification des phases présentes dans les couches nanotubulaires élaborées, la détermination de leur nature cristalline ou amorphe.

Les figures (III.9(a) et (b)) présentent les spectres de rayons X obtenus sur le titane nu et celui anodisé à 25V durant 2 heures. Le spectre relatif au titane nu met en évidence la présence de plusieurs pics coïncidant, selon les fiches ASTM, avec ceux du titane pur. L'absence de pics relatifs à d'autres éléments justifie le degré de pureté du titane utilisé. Le spectre de rayons X associé au titane anodisé, présente les mêmes pics évoqués dessus. Les nanotubes obtenus ne présentent donc aucune phase cristalline, autrement dit, les nanotubes synthétisés sont de nature amorphe. Dans la littérature, on a souvent fait mention de la nature amorphe des couches nanotubulaires obtenues juste après anodisation, et de la nature semicristalline de la couche barrière [12].

La figure III.9(c) présente les spectres de diffraction X obtenus sur les nanotubes de TiO_2 synthétisés à différents potentiels et après recuit thermique à 450°C pendant 3 heures. Cette série de spectres a été réalisée afin d'évaluer la cristallinité des nanotubes après traitement thermique. Les spectres obtenus mettent bien en évidence la présence de plusieurs pics. Ces pics correspondent bien à l'anatase, dont les premiers plans sont (101), (103), (200) et (105). Le premier pic qui apparaît à $2\theta \approx 25^\circ$, correspondant au plan (101), est le plus intense. La présence de ce pic et l'absence du pic à 27.45° (caractéristique de la phase rutile) montre bien que le recuit effectué est bien nécessaire à la formation de l'anatase. La structure amorphe obtenue avant recuit a été complètement transformée en structure cristalline. Sur ces spectres, on peut aussi remarquer que les pics relatifs aux nanotubes formés à 40 et à 45V sont les plus intenses. Ceci suggère un degré plus élevé de cristallinité comparativement aux nanotubes formés à 25 et à 50V.

L'effet du temps d'anodisation sur la structure cristalline de la couche compacte, formée à un potentiel de 10 V pendant 15 min, et des couches nanotubulaires formées à 20 V pendant 45 et 2 heures après recuit, a été également étudié.

La figure III.9(d) illustre les spectres de diffraction correspondants. Sur ces spectres, et quelque soit le temps de maintien, on note la présence des mêmes pics d'anatase évoqués précédemment, confirmant une fois de plus la nécessité du traitement thermique effectué.



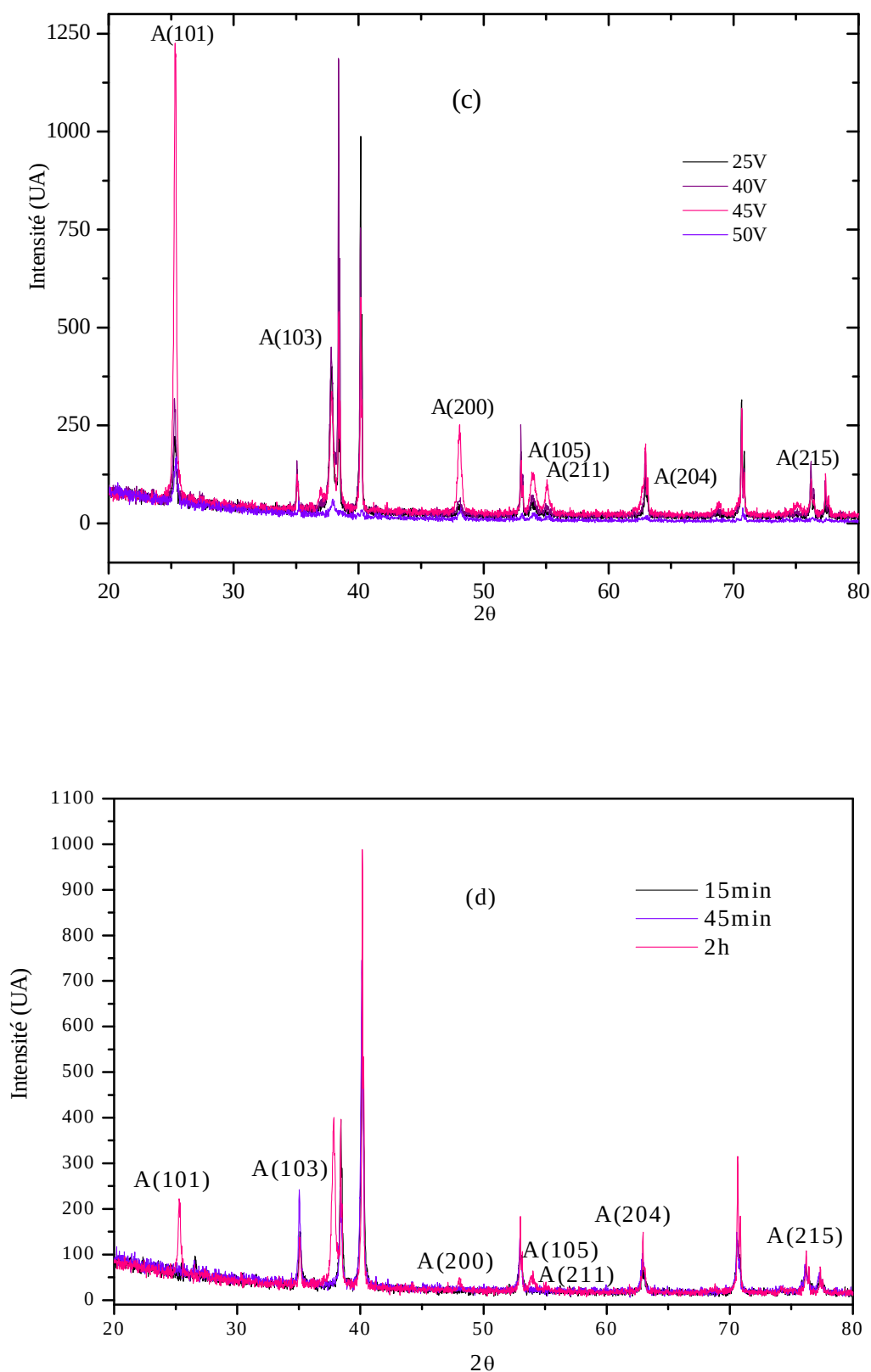


Figure (III.9) : Diffractogrammes ; a) du titane nu, b) du titane anodisé sans traitement thermique, c) de titane anodisé à différents potentiels dans l'Ethylène-Glycol + 0.2 % en eau et NH_4F à 0.27 M, pendant 2h puis traité thermiquement à 450°C pendant 3h et d) du titane anodisé à différents temps de maintien dans l'Ethylène-Glycol + 0.2 % en eau et NH_4F à 0.27 M, à 20V puis traité thermiquement à 450°C pendant 3h.

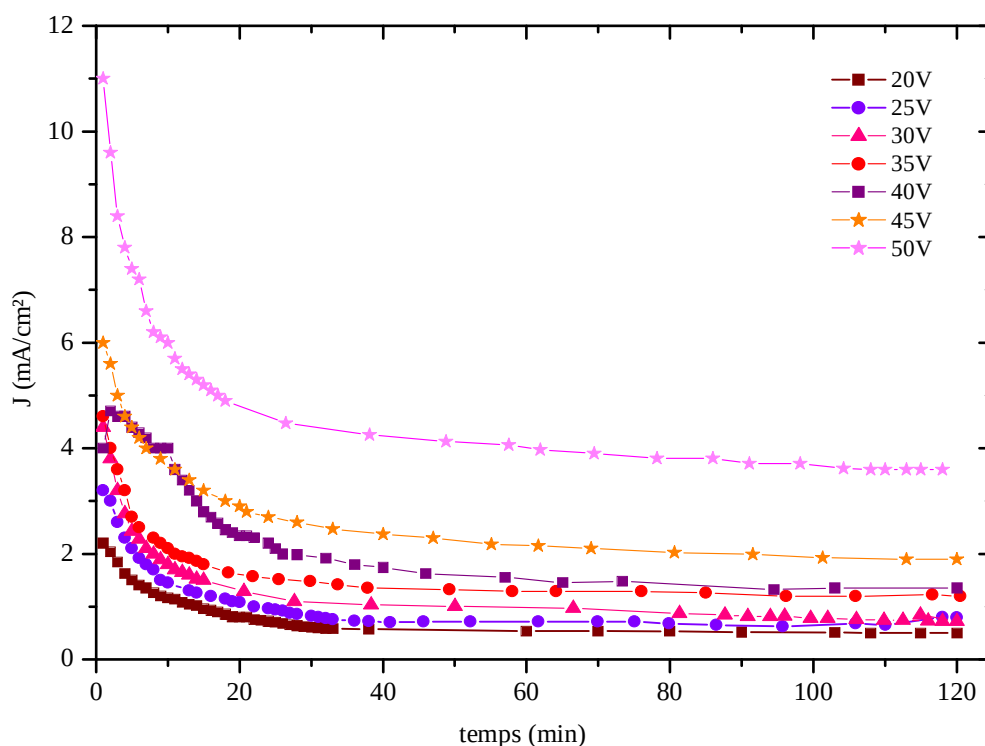
Partie 2

Caractérisation électrochimique des nanotubes de TiO_2

III.2.1. Transitoires de courants obtenus durant l'anodisation

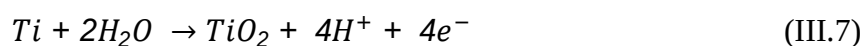
A travers cette technique, nous essayerons de comprendre le mécanisme de croissance des couches nanotubulaires du dioxyde de titane et de déterminer les réactions mises en jeu lors de l'anodisation électrochimique.

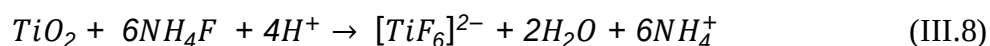
La figure (III.10) présente les transitoires courant/temps à différents potentiels d'anodisation.



La figure (III.10) : Transitoire de courant des couches nanotubulaires à différents potentiels d'anodisation.

Sur ces transitoires, on note une diminution importante du courant durant les premières minutes d'anodisation. En effet, la croissance des couches nanotubulaires est gouvernée par une compétition entre l'oxydation anodique, favorisant la formation d'une couche d'oxyde compacte de TiO_2 (réaction III.7), et la dissolution chimique, entraînant la formation d'une couche nanotubulaire de TiO_2 (réaction III.8).





Durant les premières minutes d'anodisation, l'oxydation est la réaction prédominante, le champ électrique est donc progressivement réduit par le dépôt du TiO_2 sur la surface du titane. C'est le domaine de formation de la couche barrière.

Après la réduction totale du courant, le courant atteint une valeur quasi stationnaire. C'est l'étape de formation de la couche nanotubulaire. Dans ce cas, la vitesse de croissance des pores à l'interface métal/oxyde est égale à la vitesse de dissolution du titane à l'interface externe. Les courants stationnaires dépendent fortement du potentiel appliqué. Pour de faibles potentiels (20V), le courant atteint une valeur limite de $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$, alors qu'en élevant le potentiel d'anodisation, le courant stationnaire croît graduellement pour atteindre $4\text{mA}/\text{cm}^2$ à 50V. Ces valeurs de courants stationnaires peuvent être corrélées aux épaisseurs des couches nanotubulaires. En effet, lorsqu'on augmente le potentiel d'anodisation, la vitesse de dissolution devient importante et est en faveur d'un épaissement de la couche nanotubulaire (de plus longs nanotubes sont obtenus).

Le comportement des transitoires de courant obtenu dans notre étude est typique à celui obtenu dans les solutions organiques [13-14], mais différent à celui obtenu dans les solutions aqueuses. Dans le cas de solutions aqueuses, l'élévation du courant observé juste avant l'état stationnaire a été expliquée par la dissolution de l'oxyde de titane, assisté par le champ électrique. Cette dissolution a été le plus souvent attribuée à la nature agressive de l'électrolyte, entraînant en conséquence une croissance aléatoire des nanopores.

Dans notre situation, l'éthylène glycol possède une viscosité assez importante. Cette dernière a un impact considérable sur la diffusion de toutes les espèces impliquées dans les réactions. La faible diffusion de ces espèces chimiques, durant l'anodisation, entraîne une faible vitesse de dissolution chimique et par champ assisté de TiO_2 , d'où l'absence du domaine de montée en courant sur les courbes chronoampérométriques.

La figure (III.11) présente les transitoires de courant en fonction du temps durant la formation de la couche d'oxyde compacte et nanotubulaire.

Pour de faibles potentiels et temps d'anodisation (10V, 15 min), le courant résultant est également faible. Il atteint 0.3 mA/cm² à l'état stationnaire. Le plateau observé après 10 minutes d'anodisation correspond à la formation d'une couche compacte de TiO₂ sur la surface du titane.

Pour des potentiels et temps d'anodisation plus élevés (20V, 45 min), on note une augmentation considérable du courant. En effet, à l'état stationnaire, le courant résultant est de 0.54 mA /cm².

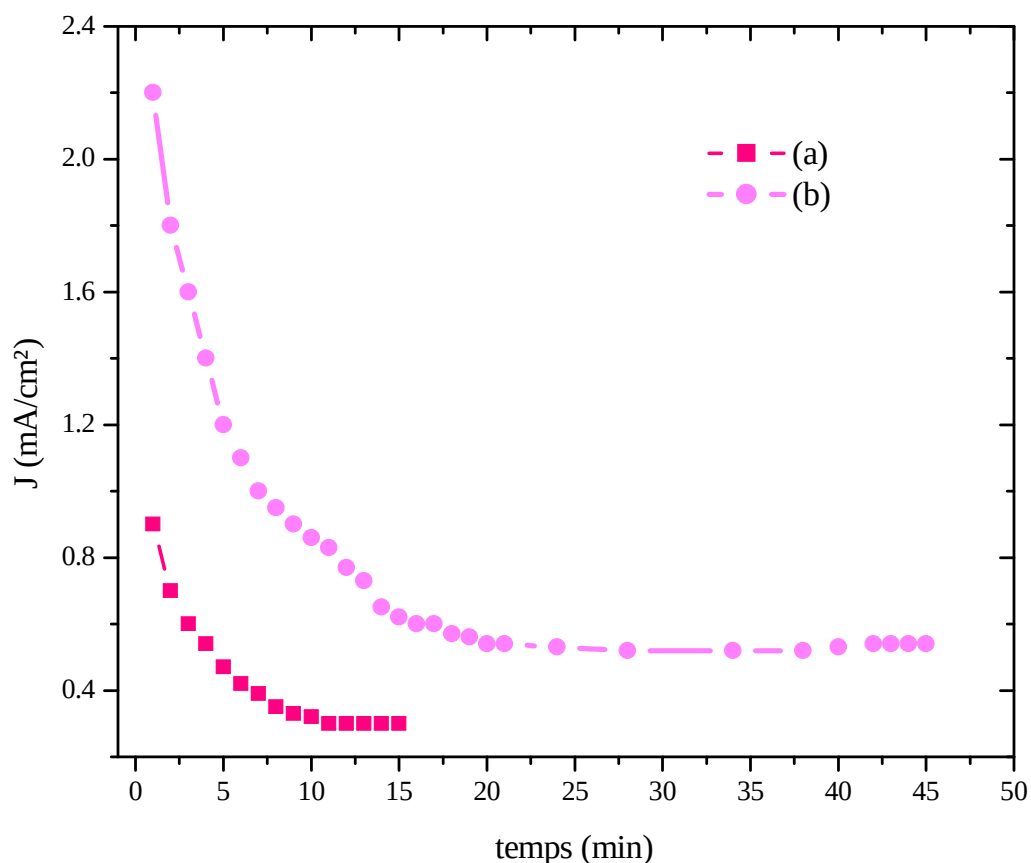


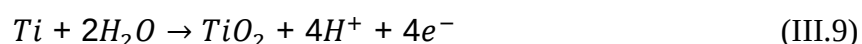
Figure (III.11) : Courbes chronoampérométriques obtenues pour des échantillons de Ti anodisés dans l'Ethylène-Glycol + 0.2 % en eau et NH₄F à 0.27M
(a) : à 10V durant 15 min, (b) : à 20V durant 45 min.

III.2.2. Analyse du comportement électrochimique des nanotubes de TiO_2 à partir des courbes de polarisation

III.2.2.1. Etude des caractéristiques courant -tension du titane nu

La courbe courant-tension obtenue sur le titane pur est illustrée sur la figure (III.12) ci-dessous. La courbe obtenue est typique à celle des métaux passivables. Du côté cathodique, le courant correspond à la réduction des protons (dégagement d'hydrogène) et probablement à la réduction simultanée des oxydes formés à l'air. La transition actif/passif est située vers -0.2 V/ECS. Au-delà, une couche passive, de quelques nanomètres d'épaisseur, se forme. La densité de courant de passivation atteint $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Thermodynamiquement parlant, et dans un environnement aqueux, le titane développe un film en surface, le dioxyde de titane (TiO_2) selon la réaction (III.9) suivante :



Pour des potentiels supérieurs à 1V/ECS (fin du palier de passivation), la densité de courant augmente à nouveau et correspond à la dissolution transpassive du titane.

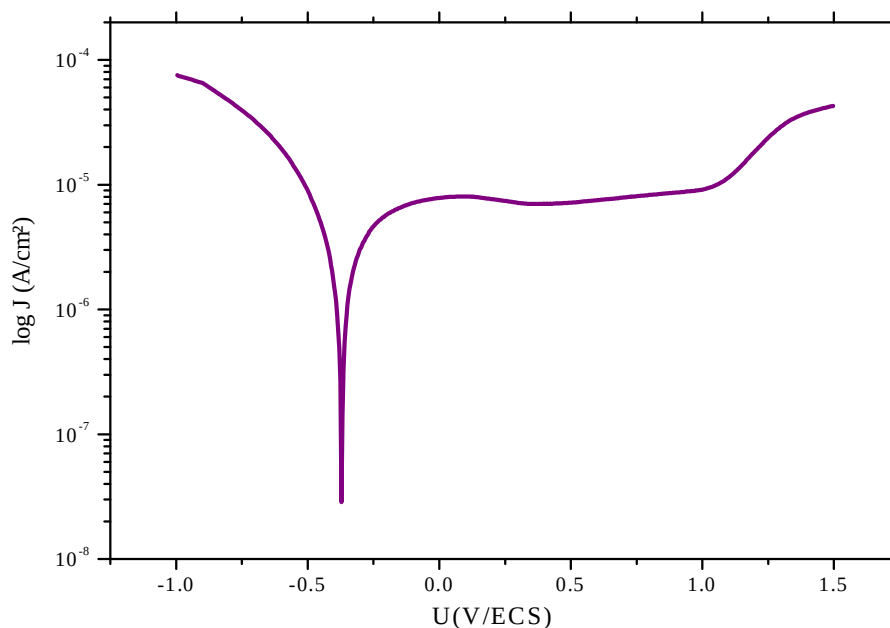


Figure (III.12) : Courbe voltampérométrique obtenue sur le titane dans une solution tampon borate.

III.2.2.2. Etude des caractéristiques courant-tension du titane anodisé à faible potentiel et temps

La figure (III.13) présente la courbe voltampérométrique obtenue sur un échantillon de titane anodisé, sous une tension de 10V pendant 15 minutes, puis traité thermiquement à 450°C durant 3 heures.

La courbe obtenue révèle bien la présence d'un très large palier de passivation. Correspondant vraisemblablement à la formation d'une couche d'oxyde protectrice. La densité de courant de passivation étant de l'ordre de 4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Jusqu'à 1.5 V/ECS, on n'enregistre aucune augmentation de courant, indiquant une croissance continue de la couche passive. La nature exacte de la couche est sujette à discussion.

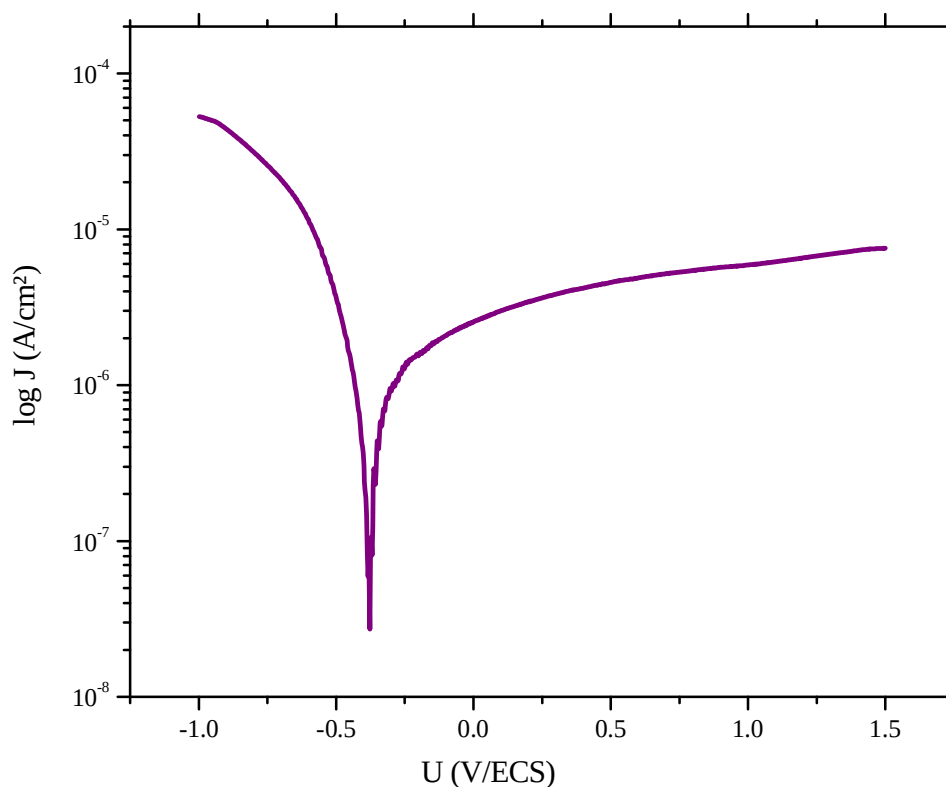


Figure (III. 13) : Courbe voltampérométrique obtenue sur le titane anodisé à 10V pendant 15 minutes.

III.2.2.3. Etude de l'influence du potentiel d'anodisation sur les caractéristiques courant-tension des nanotubes de TiO_2

La première caractérisation, en termes de propriétés électrochimiques, des nanotubes de TiO_2 a été également établie à partir des mesures voltampérométriques.

La figure (III.14) suivante présente une série de voltammogrammes obtenue sur les nanotubes de TiO_2 formés à différents potentiels d'anodisation durant 2 heures, puis traités thermiquement. Toutes les mesures voltampérométriques ont été effectuées dans une solution tampon borate.

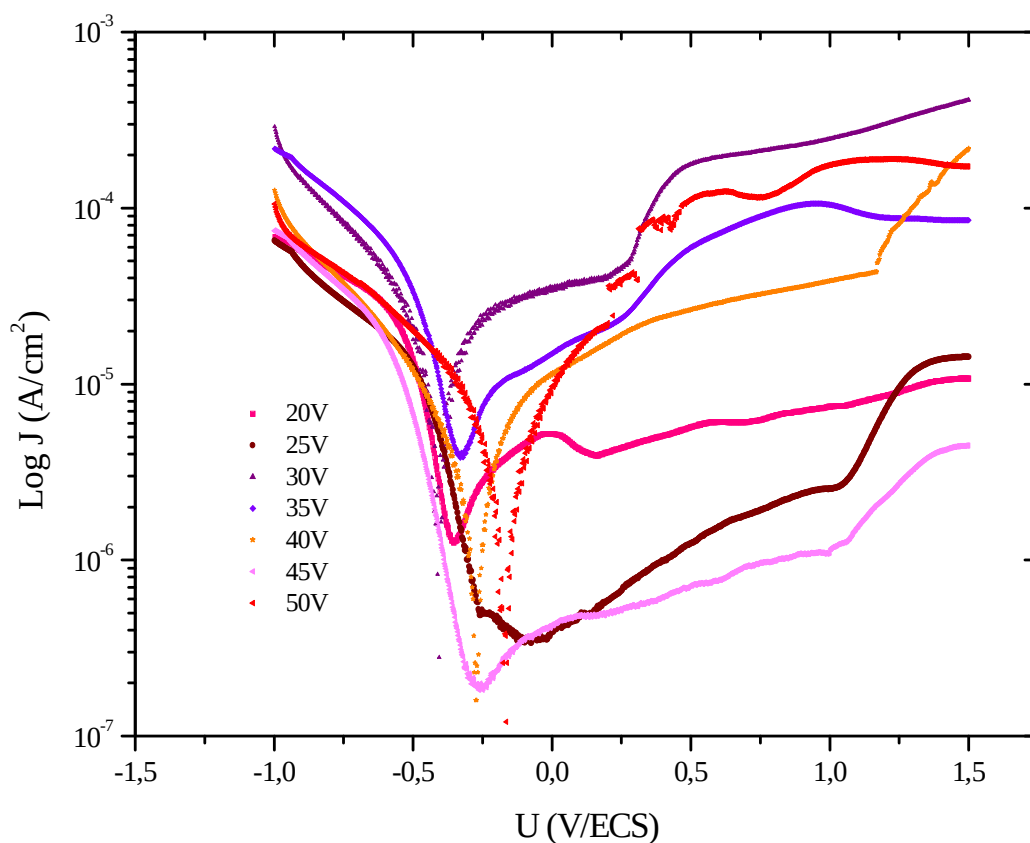
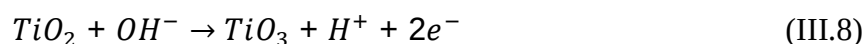


Figure (III.14) : Courbes voltampérométriques obtenues pour les couches nanotubulaires synthétisées à différents potentiels d'anodisation.

Les courbes voltampérométriques présentées ci-dessus montrent bien que les surfaces nanotubulaires, obtenues à différents potentiels, présentent un comportement de passivation. Du côté cathodique, les courants varient peu avec le potentiel d'anodisation.

Alors que du côté anodique, on note la présence de deux régions de passivité pour les couches nanotubulaires formées à 25, 30 et 35V. Par ailleurs, on note un plus large palier de passivation pour les films formés à 20, 40, 45 et 50V.

La présence de ces paliers de passivation peut être liée, selon Azumi et Seo [15], à l'oxydation partielle du film de TiO_2 en TiO_3 selon la réaction suivante :



Cette réaction se produit dans la partie hydratée du film et est, thermodynamiquement, toujours possible pour des potentiels d'anodisation supérieurs à 3V. Selon ces mêmes auteurs, le trioxyde de titane (TiO_3) ne se trouve pas comme un film à part, mais introduit dans la couche superficielle de TiO_2 . Dyer et Leach [16] ont montré que dans les solutions aqueuses, sous polarisation cathodique, l'hydrogène pénètre dans le film et plus de 85% de TiO_2 peut être transformé en oxyhydroxyde de titane ($TiOOH$).

Le Tableau (III.3) suivant présente quelques caractéristiques électrochimiques, mesurées à partir des courbes de Tafel, des couches nanotubulaires formées à différentes tensions d'anodisation. Afin de pouvoir comparer le pouvoir protecteur de ces couches, les densités de courant de passivation ont été toutes mesurées à un potentiel fixe appartenant à la zone de passivation, soit 0.5V/ECS.

Tableau (III.3) : Paramètres électrochimiques obtenus par les tracés des courbes de Tafel pour le titane en fonction du potentiel d'anodisation.

Potentiel d'anodisation (V)	U_{corr} (V/ECS)	I_p ($\mu A/cm^2$)
20	-0.35	5.63
25	-0.27	1.28
30	-0.41	181
35	-0.32	60.8
40	-0.26	26
45	-0.25	0.71
50	-0.17	111

Tel que nous pouvons le constater, les caractéristiques électrochimiques obtenues sont nettement dépendantes du potentiel d'anodisation. La densité de courant de passivation la plus élevée est obtenue sur les couches nanotubulaires formées à 50V, alors que la plus faible est obtenue sur celles formées à 45V.

Les densités de courant de passivation n'évoluent pas linéairement avec la tension d'anodisation mais présentent plutôt les tendances suivantes :

$$45V < 25V < 20V < 40 < 35V < 30V < 50V.$$

Les densités de courant obtenues peuvent être directement corrélées à leurs surfaces actives. En effet, plus la surface active est importante, plus grand est le transfert de charges à l'interface et plus appréciable est la densité de courant.

On note également que pour certains potentiels d'anodisation, le domaine de transpassivité débute à partir de 1V/ECS. L'augmentation du courant reste un sujet de controverse et est interprété de multiples façons. Certains l'attribuent à une forte dissolution localisée de l'oxyde, d'autres l'expliquent par la variation de la nature électronique de l'oxyde.

D'une façon générale, l'augmentation de la densité de courant peut être liée soit au phénomène de dégagement de l'oxygène, soit à une variation des propriétés électroniques de l'oxyde.

III.2.2.4. Etude de l'influence du traitement thermique sur les caractéristiques courant-tension des nanotubes de TiO_2

L'influence du traitement thermique effectué, sur les caractéristiques électrochimiques a été également étudiée. La figure (III.15) présente les courbes de polarisation du titane anodisé à 35V durant 2 heures avant et après le traitement thermique approprié. L'allure des courbes de polarisation est similaire avec ou sans traitement. Par contre, une nette différence dans l'amplitude des branches anodiques est à signaler. La plus faible amplitude, associée aussi à la plus faible densité de courant est observée sur les couches nanotubulaires obtenues juste après anodisation.

Les paramètres cinétiques déduits à partir des courbes de Tafel pour les deux types d'échantillons sont rassemblés dans le tableau (III.4) ci-dessous. (Les valeurs des I_p ont été également prises à 0.5V/ECS).

On note que le recuit effectué a pour effet de rehausser la densité de courant avec un ordre de grandeur important et de déplacer le potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques. Compte tenu de ces résultats, le traitement thermique, et en termes de protection, ne semble pas avoir un effet bénéfique. Les densités de courant obtenues peuvent être également corrélées à leurs surfaces spécifiques. En effet, la plus importante surface active est obtenue sur les nanotubes ayant subi le recuit, elle est de $322.93 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$. Le transfert de charge est important dans ce cas. Pour les nanotubes formés sans subir le traitement de recuit, la surface spécifique n'est que de $97.65 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$. A cela correspond une plus faible densité de courant.

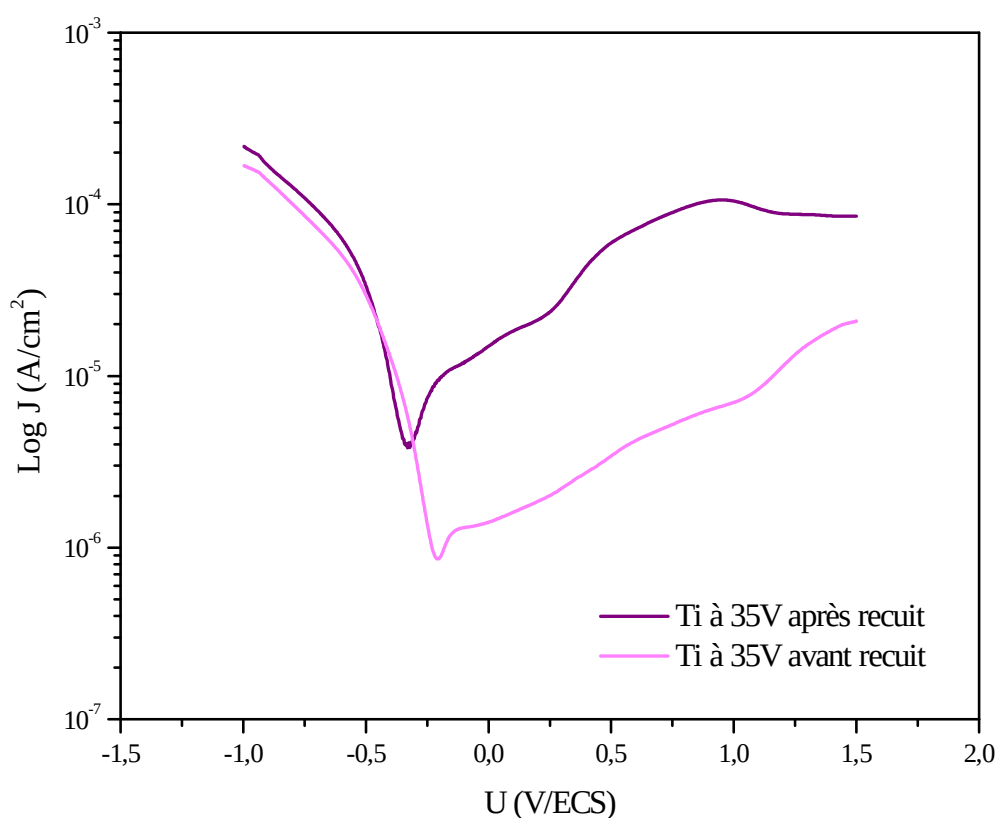


Figure (III.15) : Courbes de polarisation des couches nanotubulaires obtenues à 35V d'anodisation avec et sans traitement thermique.

Tableau (III.4) : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de Tafel.

Echantillon	U_{corr} (V/ECS)	I_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
Ti à 35V avec recuit	-0.32	60.8
Ti à 35V sans recuit	-0.2	3.55

III.2.2.5. Etude de l'influence du temps d'anodisation sur les caractéristiques courant-tension des nanotubes de TiO_2

L'objectif principal de cette étude étant de déterminer et de comparer l'activité électrochimique des couches nanotubulaires synthétisées à différents temps de maintiens.

La figure (III.16) recense l'ensemble des voltammogrammes obtenus sur les nanotubes de TiO_2 , formés à un potentiel fixe de 20V à différents temps d'anodisation soient 45 minutes, 2, 4 et 6 heures. Toutes les mesures voltampérométriques ont été effectuées dans une solution tampon borate. Dans une telle solution, les différentes courbes présentent pratiquement des comportements semblables et suivent la relation de Tafel.

Du côté cathodique, les densités de courant évoluent indépendamment du temps de maintien et de la géométrie des nanotubes. Du côté anodique, les courbes obtenues révèlent bien la présence de très larges paliers de passivation, correspondant à la formation d'une couche d'oxyde protectrice. Il s'agit vraisemblablement du trioxyde de titane.

Les données essentielles des voltampérogrammes sont regroupées dans le tableau (III.5). Les densités de courant de passivation ont été également toutes mesurées à 0.5V/ECS.

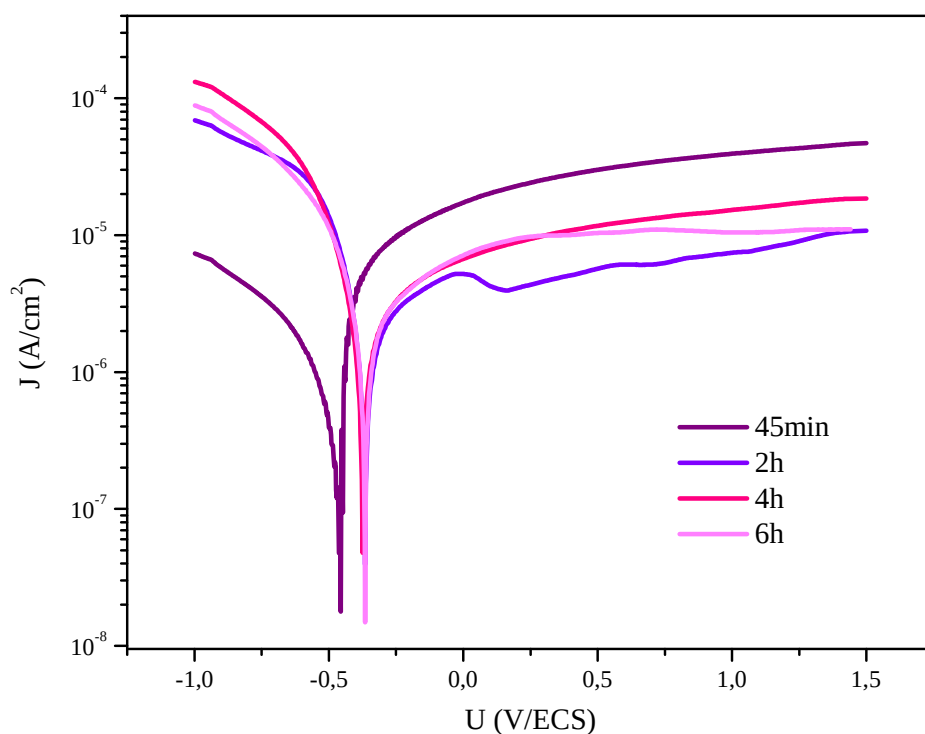


Figure (III.16) : Courbes voltampérométriques obtenues sur les couches nanotubulaires formées à 20 V à différents temps d'anodisation.

Tableau (III.5) : Paramètres électrochimiques obtenus par les tracés des courbes de Tafel pour les couches nanotubulaires formées à différents temps d'anodisation.

Temps d'anodisation	$I_p \times 10^6 (A/cm^2)$	$U_{corr} (V/ECS)$
45min	30	-0.45
2h	5.63	-0.35
4h	11.76	-0.37
6h	10.32	-0.36

Les caractéristiques électrochimiques obtenues dépendent du temps d'anodisation. La densité de courant de passivation la plus élevée est obtenue sur les couches nanotubulaires formées durant 45 minutes, elle est de l'ordre de $30 \mu\text{A.cm}^{-2}$, alors que la plus faible densité est obtenue sur les couches nanotubulaires formées pendant 2 heures, elle est de $5.6 \mu\text{A.cm}^{-2}$. Les densités de courant de passivation et les potentiels de corrosion évoluent avec le temps d'anodisation de la manière suivante :

$$2\text{h} < 6\text{h} < 4\text{h} < 45 \text{ min}$$

De telles évolutions s'expliquent vraisemblablement à nouveau par l'activité électrochimique des couches nanotubulaires. En effet, plus la surface active est importante, plus élevée est l'activité électrochimique et plus importante est la densité de courant.

III.2.3. Analyse des couches nanotubulaires par la spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisée dans notre travail afin de déterminer les propriétés électroniques des couches nanotubulaires synthétisées à différentes conditions.

III.2.3.1. Dépendance des spectres d'impédance en potentiel d'anodisation

III.2.3.1.1. Diagrammes d'impédance au potentiel d'équilibre

Afin de mener à bien les mesures par la SIE, les échantillons en question ont été dans un premier temps immergés pendant un moment dans la solution électrolytique jusqu'à la stabilisation du potentiel de corrosion (U_0). Les diagrammes d'impédance ont été alors tracés à U_0 .

La figure (III.17) présente les diagrammes d'impédance tracés au potentiel de corrosion, dans la représentation de Nyquist, des couches nanotubulaires formées à différents potentiels d'anodisation.

Les diagrammes obtenus ont typiquement la même allure. Ils sont constitués d'une demi-boucle capacitive aux hautes fréquences et d'un arc capacitif, de diamètre plus important, aux basses fréquences. Les diagrammes obtenus révèlent également un comportement CPE.

Un CPE illustre une répartition des temps de relaxation résultant d'hétérogénéités à la surface de l'électrode. Ces hétérogénéités proviennent entre autres d'une distribution de défauts dans l'oxyde, rugosité et distribution de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Selon Orazem et Tribollet [17], deux classes de CPE se présentent, ceux engendrés par une distribution surfacique 2D des constantes de temps et ceux issus d'une distribution normale des constantes de temps (ex. variation de la conductivité des couches d'oxyde).

Plusieurs circuits équivalents ont été proposés pour modéliser la réponse des films nanotubulaires de dioxyde de titane. Les plus répondus des circuits sont schématisés comme suit: $R_e (R_p C_p) (R_b Q_b)$ [18,19] et $R_e (C_p [R_p (R_b C_b)])$ [20,21].

Où R_e représente la résistance de la solution électrolytique. En hautes fréquences, la première branche du circuit, composée de (R_p) et (C_p) caractérise la résistance et la capacité de la couche poreuse (couche externe). Alors qu'en basses fréquences, R_b et C_b représentent la résistance et la capacité de la couche barrière (couche interne). Pour l'ajustement de nos courbes expérimentales, nous avons d'abord essayé le premier modèle. Les valeurs théoriques issues de l'ajustement ne concordaient pas parfaitement avec les valeurs expérimentales, c'est pourquoi nous avons eu recours au deuxième modèle.

En considérant le deuxième modèle, les valeurs des résistances et des capacités mesurées en hautes fréquences, ne correspondaient pas à celles de la couche poreuse. En effet, concernant la résistance de la couche poreuse, Munoz [22] l'a estimée à $1.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$. Par contre, tenant compte du modèle décrit dessus, la résistance que nous avons estimée, en haute fréquence, est quatre fois plus élevée. Les résultats obtenus suggèrent que les paramètres mesurés en hautes fréquences sont plus plutôt adaptés à la couche barrière qu'à la couche poreuse. Selon Debuyek et al. [23] et Manfeld et al. [24], la détection de la couche poreuse nécessite des fréquences suffisamment élevées (supérieures à 100 KHz).

Les diagrammes d'impédance ont été finalement ajustés par le circuit équivalent illustré sur la figure (III.18). Ce circuit modélise parfaitement le comportement électrochimique des couches nanotubulaires à l'interface. Il est composé de la résistance de l'électrolyte (R_e). Dans le domaine des hautes fréquences, la constante de temps est associée aux caractéristiques de la couche barrière. La capacité corrigée (Q_b) décrit les propriétés de la couche barrière et R_b représente la résistance à la migration des ions à travers cette couche.

Dans le domaine des basses fréquences, la deuxième branche parallèle du circuit qui est formée par une résistance et une capacité (R_i et Q_i) tient éventuellement compte des propriétés de l'interface couche barrière/solution. Les CPE (élément à angle de phase constant) ont été introduits au lieu de capacités pures afin de rendre compte du comportement non idéal de la capacité.

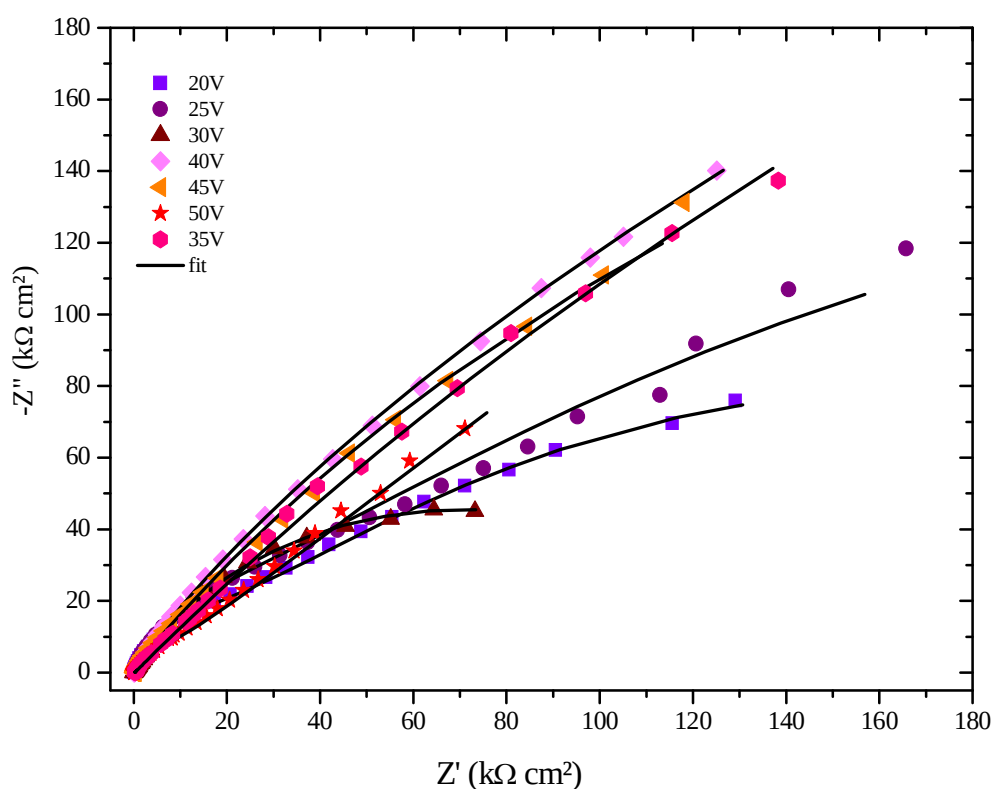


Figure (III.17) : Spectres d'impédance enregistrés dans le plan de Nyquist à U_0 des couches nanotubulaires formées à différents potentiels d'anodisation.

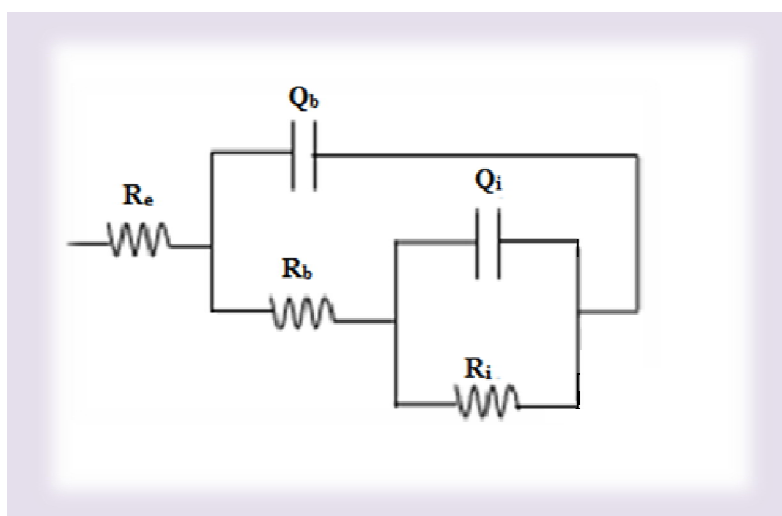


Figure (III.18) : Circuit électrique équivalent proposé pour l'interface couche nanotubulaire/électrolyte en OCP.

Les valeurs calculées des différents éléments du circuit, modélisant l'interface couche nanotubulaire/solution, sont résumées dans le tableau (III.6) suivant.

Tableau (III.6) : Les valeurs des paramètres du circuit, obtenues pour les couches nanotubulaires formées à différents potentiels d'anodisation.

Potentiel d'anodisation (V)	R_e (Ωcm^2)	R_b ($\text{k}\Omega\text{ cm}^2$)	$Q_b \times 10^6$ ($\text{S}^n \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$)	α_b	R_i ($\text{K}\Omega\text{ cm}^2$)	$Q_i \times 10^5$ ($\text{S}^n \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$)	α_i
20	50.3	28.70	5.82	0.91	304.5	2.52	0.57
25	41.1	38	6.76	0.88	585	19.7	0.53
30	145.3	36.2	21.3	0.7	139	1.95	0.70
35	61.7	6.78	4.75	0.88	143.4	5.47	0.59
40	56.8	0.448	26.3	0.7	318	1.69	0.89
45	148.1	12.62	14.1	0.9	699	2.32	0.59
50	49.3	3.71	7.89	0.79	147.6	5.73	0.58

En fonction du potentiel d'anodisation, la résistance de l'interface couche barrière/solution est assez élevée, elle varie entre 0.13 et 0.69 MΩ.cm². Les valeurs obtenues indiquent un comportement résistif de nos films. Les valeurs des résistances évoluent avec le potentiel d'anodisation de la manière suivante : 45V > 25V > 40V > 20V > 35V > 50V > 30V. Il est bon de rappeler que les densités de courant de passivation obtenues à partir des courbes de polarisation montrent pratiquement les mêmes tendances. R_i évolue de la même manière que I_p . Il nous semble donc plausible d'associer R_i à la résistance de transfert de charge.

Les valeurs de l'exposant α_i sont comprises entre 0.5 et 0.8, indiquant ainsi la présence d'un processus de diffusion contrôlé qui a lieu à l'interface couche barrière/solution.

En simulant la couche barrière à un condensateur plan, son épaisseur peut être estimée à partir de la relation suivante:

$$W_b = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{C_b} \quad (\text{III.9})$$

Où ε_0 étant la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-14}$ F.cm⁻¹), ε la constante diélectrique de l'oxyde, S la surface géométrique de l'électrode et C_b la capacité de la couche barrière déterminée par la SIE.

Dans la littérature, la valeur de la constante diélectrique du TiO₂ se situe entre 18,2 [25] et 173 [26]. Pour la détermination des caractéristiques semi-conductrices du TiO₂, la constante diélectrique a été le plus souvent estimée à 100 [27,28].

La capacité de la couche barrière a été calculée à partir de la pseudo-capacité (CPE) en utilisant la formule générale proposée par Brug et al. [29]:

$$C = Q^{\frac{1}{n}} \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_b} \right)^{\frac{n-1}{n}} \quad (\text{III.10})$$

Les valeurs estimées des composants électriques de la couche barrière sont rassemblées dans le tableau (III.7). L'épaisseur de la couche barrière et sa vitesse de croissance, en fonction de la tension d'anodisation, sont également introduites dans le même tableau.

Les valeurs des capacités, extraites de l'ajustement, montrent bien que celles-ci diminuent lorsque la tension d'anodisation augmente. La capacité de la couche barrière est inversement proportionnelle à son épaisseur, sa résistance par contre n'affiche aucune interdépendance.

Tableau (III.7) : Les valeurs calculées des composants électriques de la couche barrière.

Potentiel d'anodisation (V)	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_b ($k\Omega.cm^2$)	$Q_b \times 10^6$ ($S^n \Omega^{-1} cm^{-2}$)	α_b	C_b ($\mu F/cm^2$)	W_b (nm)	$W_{b/v}$ (nm/V)
20	50.3	28.70	5.82	0.91	2.68	32.01	1.6
25	41.1	38	6.76	0.88	2.21	38.77	1.55
30	145.3	36.20	21.3	0.7	1.78	48.0	1.6
35	61.7	6.78	4.75	0.88	1.56	54.84	1.56
40	56.8	0.448	26.3	0.7	1.53	55.81	1.4
50	49.3	3.71	7.89	0.79	0.976	87.90	1.75

Comme nous pouvons le constater, l'épaisseur de la couche barrière est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, et est proportionnelle à la tension d'anodisation.

La relation linéaire entre l'épaisseur de la couche barrière et le potentiel de formation a été exprimée par [30]:

$$W_b = kU \quad (III.11)$$

Où U représente le potentiel de formation et k la constante de croissance.

L'évolution de l'épaisseur de la couche barrière en fonction du potentiel d'anodisation a été examinée (figure (III.19)). Tenant compte de l'incertitude d'erreur commise sur le calcul de l'épaisseur de la couche barrière, sa variation avec le potentiel d'anodisation appliqué est linéaire. La pente de la droite, représentant la constante de croissance spécifique de la couche barrière, est de l'ordre de 1,5 nm/V.

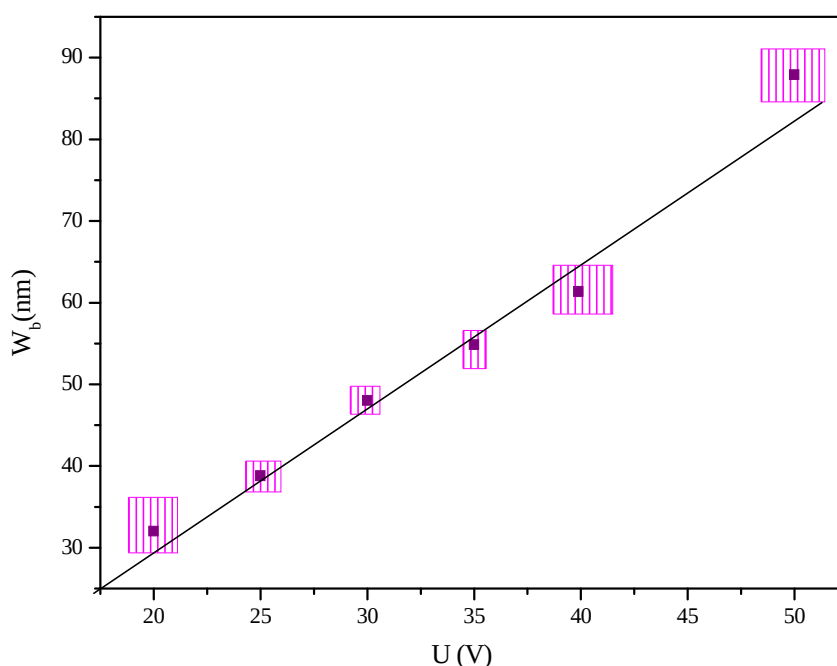


Figure (III.19) : Variation de l'épaisseur de la couche barrière en fonction du potentiel d'anodisation.

A partir des analyses MEB, Macak et al. [30] ont estimé la constante de croissance spécifique de la couche barrière à 2,2 nm/V pour des nanotubes de TiO₂ synthétisés pendant 3 heures dans un bain électrolytique de composition : eau/glycérol/0.27M en NH₄F.

Les propriétés électroniques des couches nanotubulaires de TiO₂ en fonction des conditions de synthèse ont été également étudiées par des mesures d'impédance électrochimique dans un intervalle de potentiels allant de -0.4 à 0.6V.

La figure (III.20) présente les spectres d'impédance, dans le plan de Nyquist, des nanotubes obtenus par anodisation du titane sous différentes tensions soient 20, 25, 40 et 50V pendant 2 heures. Vu le nombre important de spectres d'impédance enregistré dans notre étude, nous présenterons dans ce manuscrit que quelques spectres enregistrés à certains potentiels appliqués.

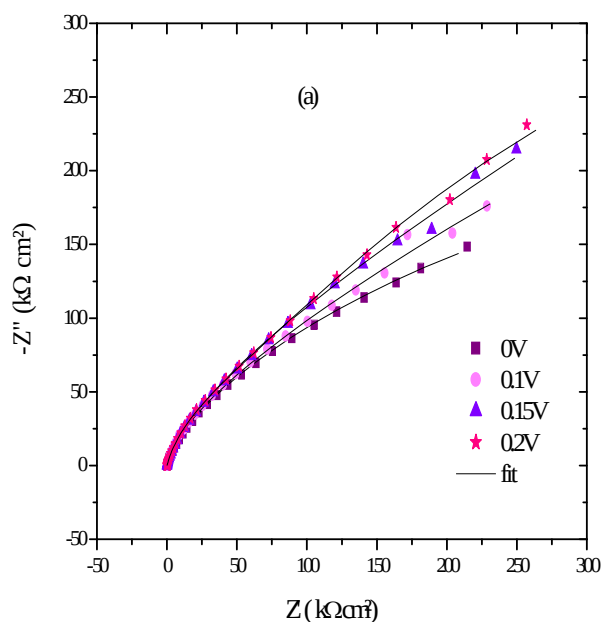
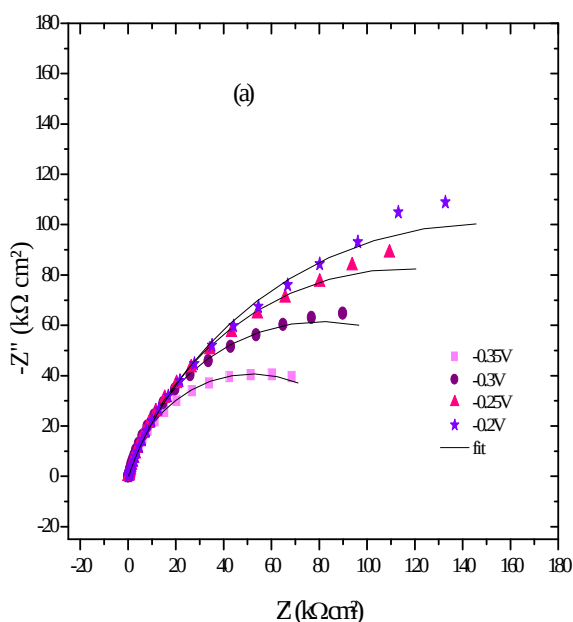
Quelque soit le potentiel appliqué, les diagrammes d'impédance enregistrés ont typiquement la même allure et les mêmes caractéristiques. Au total, on peut identifier deux constantes de temps, liées à deux arcs capacitifs en hautes et basses fréquences.

Il est intéressant de signaler aussi que quelque soit le potentiel de formation des nanotubes de TiO_2 , l'amplitude et le diamètre des arcs dans le plan complexe augmentent lorsque le potentiel de polarisation augmente.

Le circuit équivalent le mieux approprié pour répondre au comportement de notre interface est semblable à celui de la figure (III.18). La qualité de l'ajustement obtenu est très satisfaisante justifiant une fois de plus le choix du circuit effectué. En outre, un comportement capacitif presque idéal de la couche barrière est observé.

Le tableau (III.8) résume les valeurs simulées de tous les éléments des couches barrières formées à différents potentiels.

Comme nous pouvons le remarquer, pour des potentiels inférieurs à 0.2V/ECS, la résistance de la couche barrière (R_b) augmente considérablement avec le potentiel appliqué. Ce comportement peut être expliqué par un ralentissement du transfert électronique au fur et à mesure qu'on augmente le potentiel jusqu'à son arrêt définitif à 0.2 V. A ce même potentiel, la barrière Schottky se forme. Quelque soit le potentiel appliqué, l'augmentation de R_b est accompagnée d'une diminution de la capacité (Q_b), indiquant l'épaississement du film d'oxyde ou la diminution des porteurs de charge dans l'oxyde.



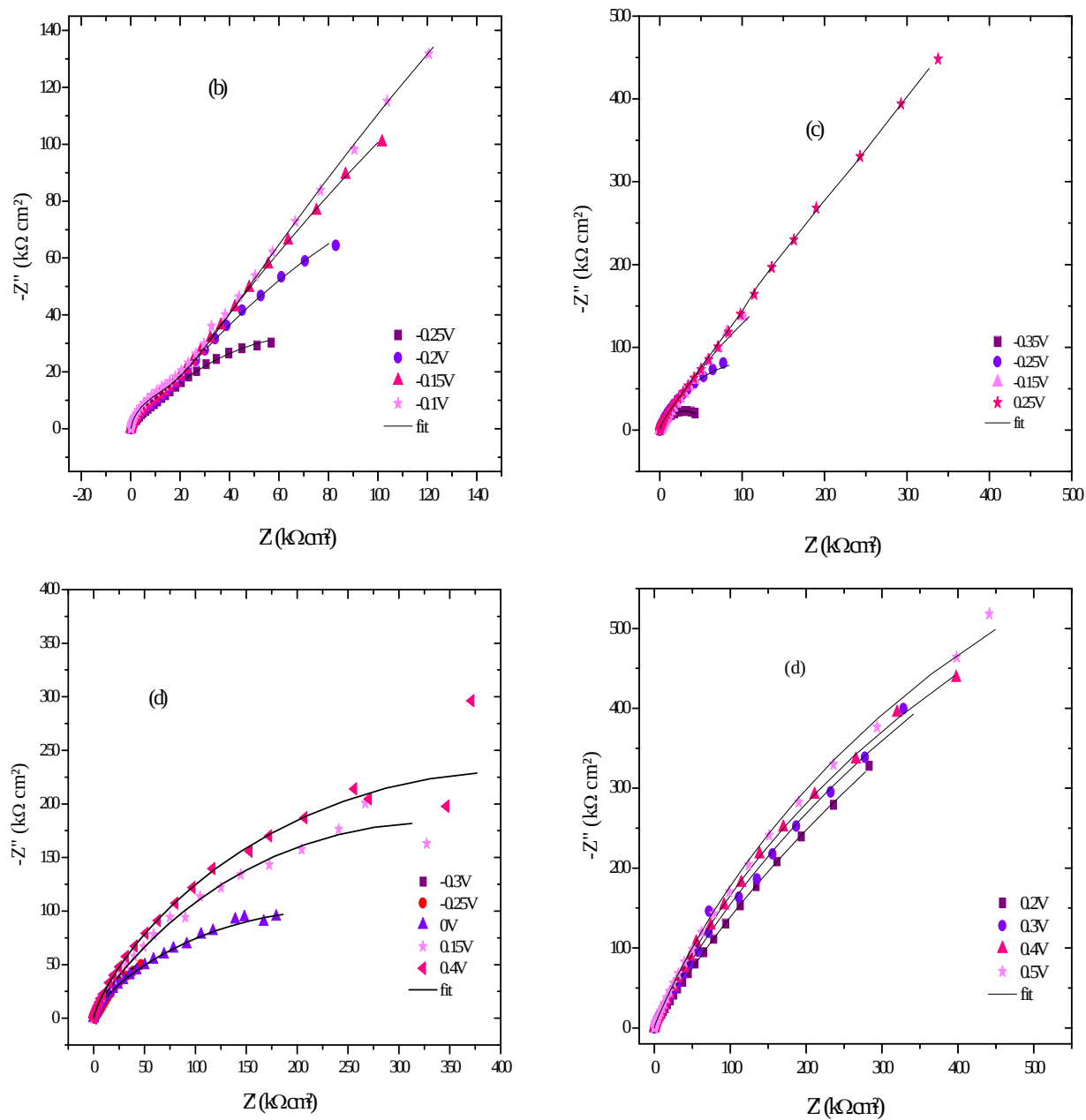


Figure (III.20) : Spectres d'impédance relatifs aux couches nanotubulaires obtenues à différentes tensions d'anodisation ((a) : 20, (b) : 25, (c) : 40 et (d) : 50V) durant 2 heures.

Tableau (III.8) : Les paramètres relatifs aux couches barrières des films d'oxyde obtenus à différentes tension d'anodisation.

Tension d'anodisation (V)	Tension appliquée (V/ECS)	R_e ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_b ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	$Q_b \times 10^5$ ($\text{S}^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	α_b
20	-0.35	63.5	0.165	2.47	0.77
	-0.3	76.4	0.112	2.80	0.83
	-0.25	60.6	0.976	2.74	0.74
	-0.2	58.5	6.54	2.61	0.73
	0	60.4	14.36	0.70	0.88
	0.1	59.6	33.8	0.64	0.88
	0.15	59.7	15.98	0.60	0.89
	0.2	88.6	115.1	0.77	0.83
25	-0.25	101.6	8.2	1.31	0.82
	-0.2	102.3	12.09	0.83	0.87
	-0.15	101.4	15.4	0.66	0.89
	-0.1	103.7	20.4	0.52	0.9
	0.2	102.2	18.3	0.42	0.93
	0.3	89.9	17.78	0.41	0.93
	0.4	96.3	18.76	0.40	0.93
40	-0.35	59.6	0.349	8.54	0.83
	-0.25	55.2	0.333	3.65	0.71
	-0.15	49.4	1.636	0.88	0.82
	0.25	51.7	26.98	0.37	0.90
50	-0.3	40.2	1.25	4.75	0.67
	-0.25	42.2	3.75	2.08	0.76
	0	44.5	15.26	0.47	0.91
	0.15	43.1	40.1	0.433	0.92
	0.4	42.9	24.71	0.434	0.91

III.2.3.2. Dépendance des spectres d'impédance en temps d'anodisation

III.2.3.2.1. Diagrammes d'impédance au potentiel d'équilibre

La figure (III.21) suivante présente les spectres d'impédance obtenus sur les couches nanotubulaires formées à différents temps d'anodisation. Ces spectres ont été tracés au potentiel de corrosion, dans le plan de Nyquist.

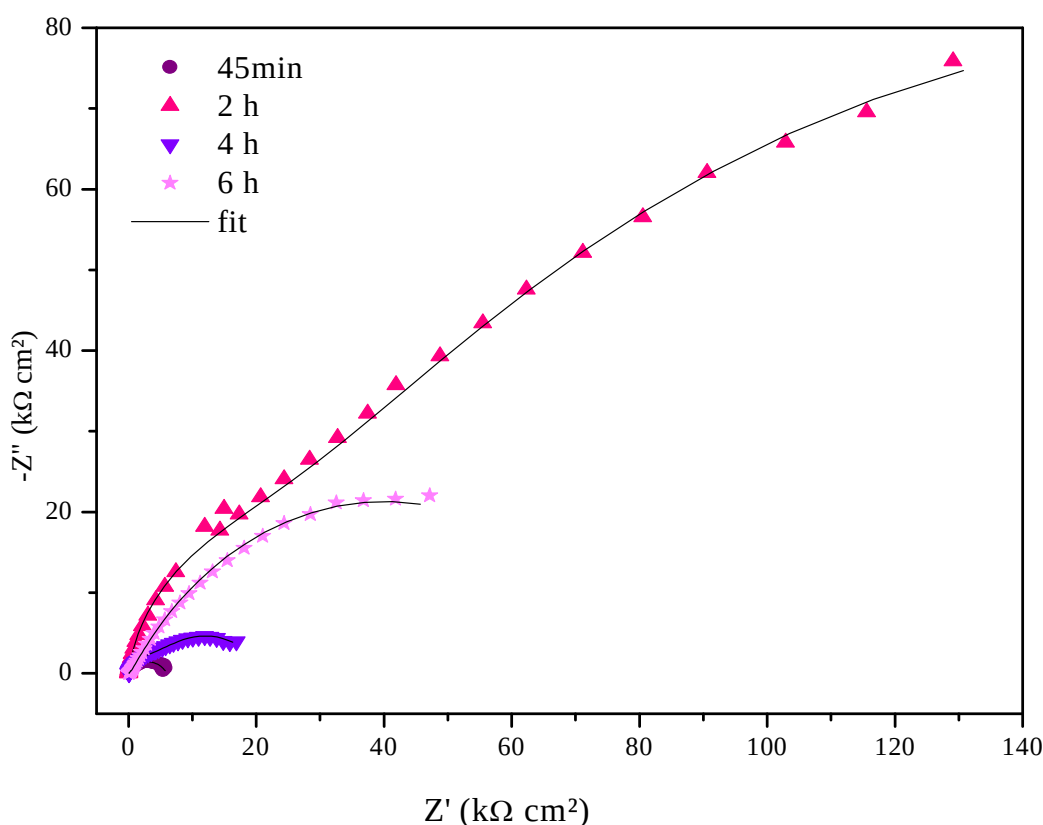


Figure (III.21) : Spectres d'impédance, tracées à U_0 , des couches nanotubulaires formées à différents temps de maintien.

A travers les spectres d'impédance obtenus, on peut remarquer qu'au potentiel de corrosion, les différents films se comportent d'une façon similaire. Deux constantes de temps peuvent être relevées. En effet, les spectres montrent un dédoublement de la boucle capacitive. Pour les couches nanotubulaires formées durant deux heures par exemple, ce dédoublement se situe vers 0.6 Hz. De plus, l'amplitude de l'impédance en basse fréquence pour ces couches est nettement la plus élevée. Alors que la plus faible est obtenue sur les couches formées durant 45 minutes.

On note par ailleurs, que tous les centres des boucles capacitives dans le demi-plan supérieur se trouvent sous l'axe des réels, autrement dit, elles présentent un comportement CPE.

L'ajustement effectué sur tous les diagrammes expérimentaux conduit au même circuit électrique équivalent donné par la figure (III.18). Le tableau (III.9) suivant liste les paramètres électroniques relatifs aux couches nanotubulaires formées à différents temps d'anodisation.

Tableau (III.9) : Les valeurs des éléments du circuit, obtenues pour les couches nanotubulaires formées à différents temps d'anodisation au potentiel de corrosion.

Temps d'anodisation	R_e ($\Omega.cm^2$)	R_b ($K\Omega.cm^2$)	$Q_b \times 10^6$ ($S^n\Omega^{-1}cm^{-2}$)	α_b	R_i ($K\Omega.cm^2$)	$Q_i \times 10^5$ ($S^n\Omega^{-1}cm^{-2}$)	α_i
45 (min)	66	0.54	6.12	0.85	5.42	6.97	0.56
2h	50.3	28.7	5.82	0.91	304.5	2.52	0.57
4h	79.6	5.14	22.61	0.75	16.29	14.01	0.57
6h	87.4	0.48	8.02	0.76	79.7	4.98	0.60

Selon les valeurs des éléments du circuit obtenus, on note que quelque soit le temps d'anodisation, la résistance interfaciale (R_i) est nettement plus élevée que la résistance (R_b). De plus, l'évolution de R_i est toujours en accord avec l'évolution de la densité de courant, ce qui confirme une fois de plus son identification comme une résistance de transfert. En haute fréquence, le facteur de dispersion en fréquence (α_b) est compris entre (0.75 et 0.91), les CPE peuvent raisonnablement être attribués à la relaxation de la charge ionique piégée dans la couche.

En basse fréquence, les CPE sont caractérisés par une forte dispersion ($0.5 < \alpha_i < 0.6$) et sont associées, comme nous l'avons déjà suggéré, à la présence d'un processus de diffusion contrôlé qui a lieu à l'interface couche barrière interne/solution.

Le tableau (III.10) présente les valeurs calculées des composants électriques relatifs à la couche barrière.

Alors que l'épaisseur de la couche poreuse dépend du temps d'anodisation, l'analyse des différents paramètres présentés dans le tableau montre que l'épaisseur de la couche barrière n'en dépend pas. On note que pour des temps d'anodisation relativement élevées (6 heures), l'épaisseur de la couche barrière est considérable, autrement dit la croissance de l'oxyde est prédominante comparée à sa dissolution.

Dans la littérature, il a été bien établi que l'épaisseur de la couche barrière varie linéairement avec le potentiel d'anodisation. Par contre, et à notre connaissance, la dépendance de l'épaisseur de la couche barrière du temps de maintien n'a jamais été abordée.

Tableau (III.10) : Valeurs des composants électriques relatifs à la couche barrière.

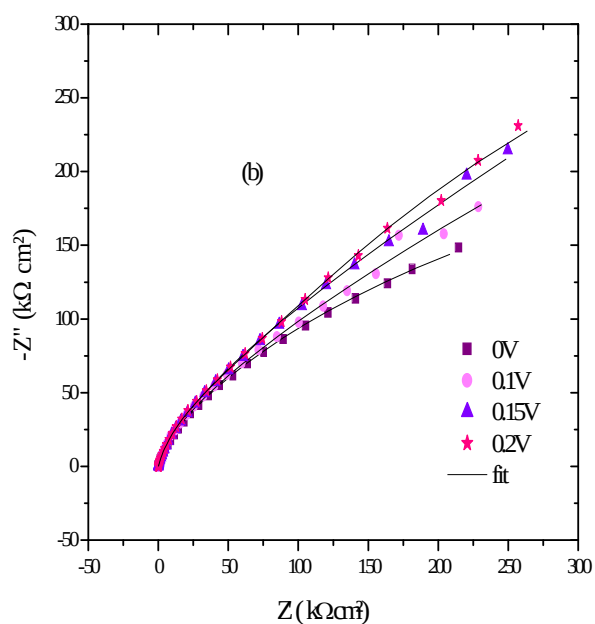
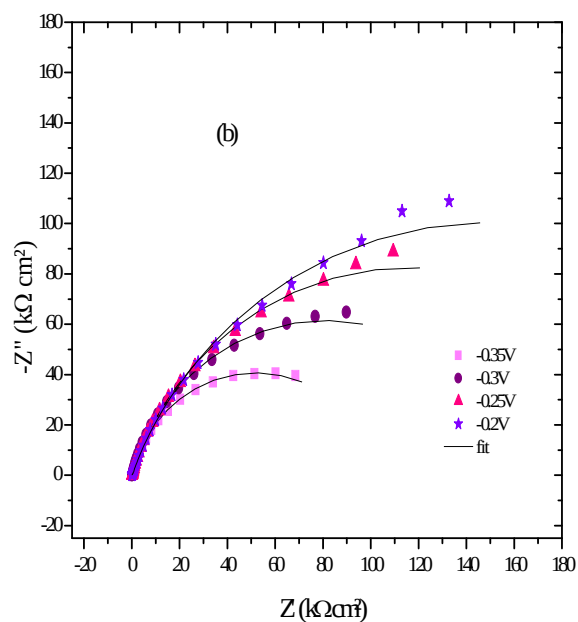
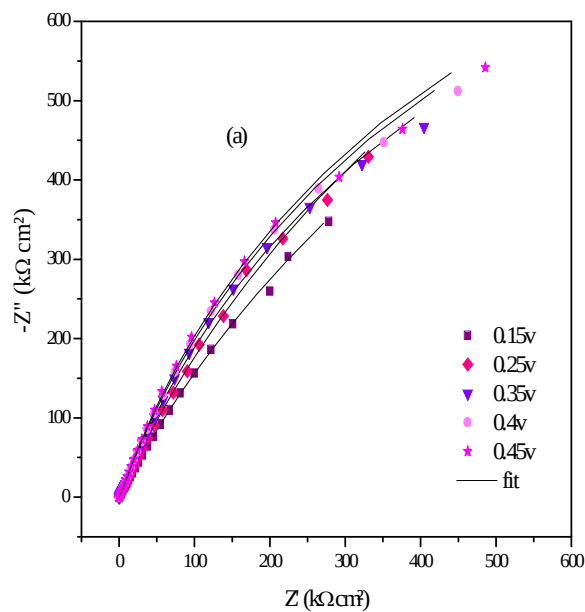
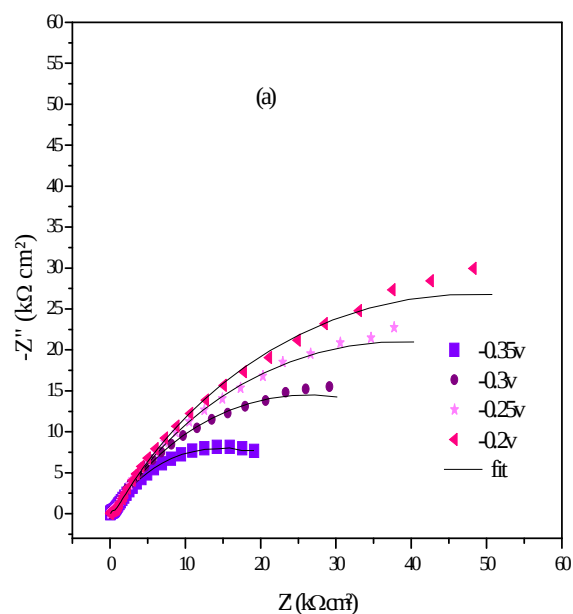
temps d'anodisation	R_e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_b ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$Q_b \times 10^6$ ($\text{S}^n \Omega^{-1} \text{cm}^{-2}$)	α_b	C_b ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	W_b (nm)
45mn	66	0.54	6.12	0.85	1.63	54.11
2h	50.3	28.7	5.82	0.91	2.68	32.01
4h	79.6	5.14	22.61	0.75	2.76	31.98
6h	87.4	0.48	8.02	0.76	0.85	102.93

Des mesures d'impédance, avec le même balayage en potentiel (de -0.4 à 0.6 V avec un pas de 0.05V), ont été également effectuées afin d'évaluer les propriétés électroniques des couches nanotubulaires élaborées à différents temps d'anodisation. La figure (III.22) présente quelques spectres d'impédance, dans le plan de Nyquist, des nanotubes obtenus par anodisation du titane à différents temps soient 45min, 2h et 4h sous une tension fixe de 20V.

Il est bon de constater que quelque soit le temps d'anodisation, les spectres obtenus ont pratiquement la même allure et les mêmes caractéristiques. Deux constantes de temps peuvent être également identifiées, liées à deux arcs capacitifs en hautes et basses fréquences.

On peut également signaler que quelque soit le temps de maintien appliqué, l'amplitude et le diamètre des arcs dans le plan complexe augmentent lorsque le potentiel de polarisation augmente.

Pour modéliser notre interface Nous avons évidemment gardé le même circuit électrique équivalent. Une bonne correspondance entre les courbes expérimentales et théoriques a été obtenue.



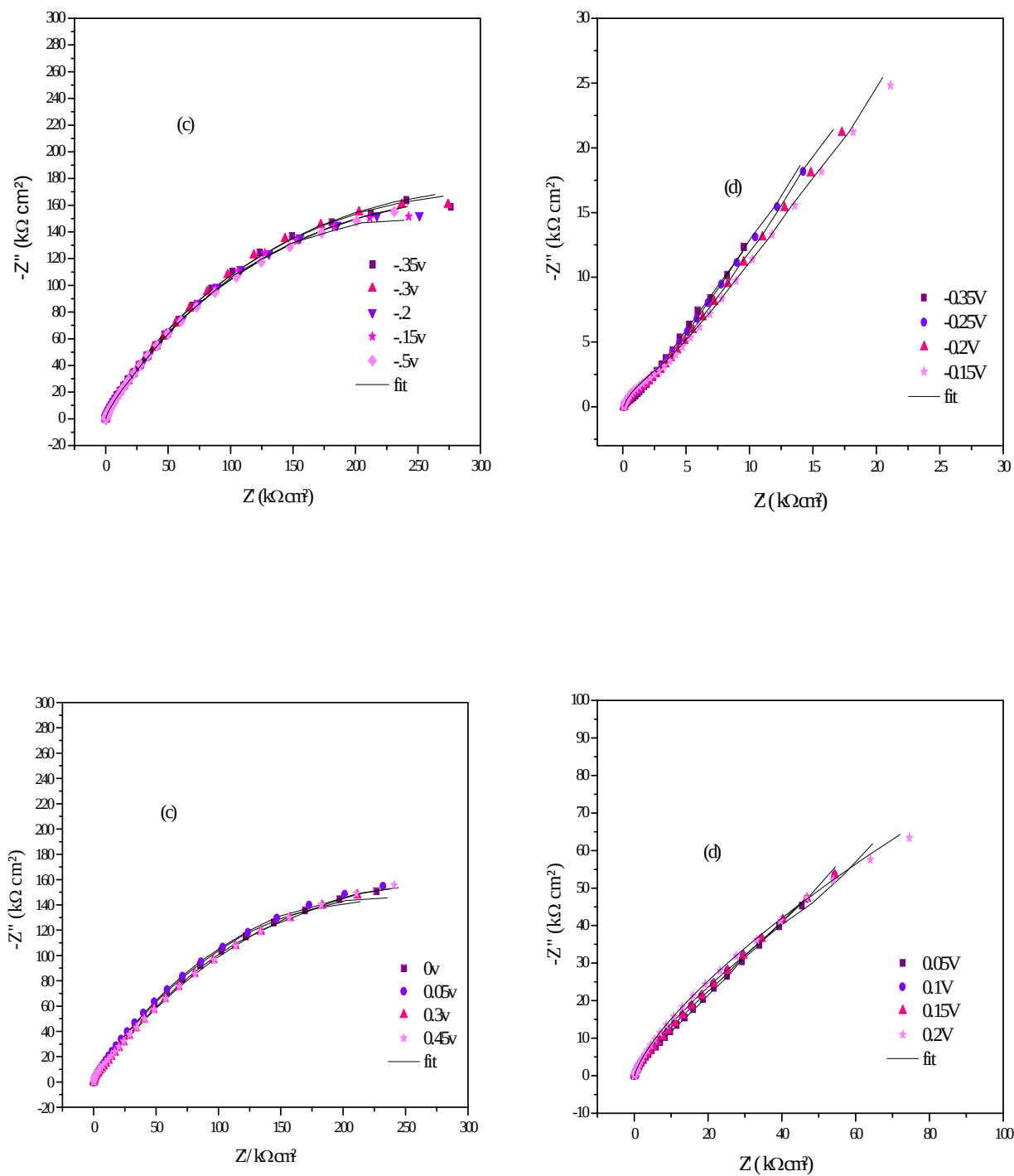


Figure (III.22) : Spectres d'impédance relatifs aux couches nanotubulaires obtenues à différentes temps d'anodisation ((a) : 45min, (b) : 2h, (c) : 4h et (d) : 4h sans recuit) sous une tension de 20V.

III.2.3.3. Dépendance des spectres d'impédance en traitement thermique

A titre comparatif, des mesures d'impédance ont été également réalisées sur des couches nanotubulaires formées à 20V durant 4 heures avant le traitement thermique approprié, ceci afin d'élucider les véritables changements, en termes de propriétés électroniques, qui peuvent avoir lieu après recuit. La figure (III.22) en est une illustration des différents spectres enregistrés. Comme nous pouvons le constater, le traitement thermique a une influence considérable sur la taille et même sur l'allure des diagrammes. En effet, sans recuit, ces spectres présentent de plus faibles amplitudes et diamètres.

Pour tenter de comparer les comportements des films nanotubulaires avec et sans recuit, nous avons gardé le même circuit modélisant l'interface.

Le tableau (III.11) résume les valeurs des éléments du circuit modélisant les couches barrières formées à différents temps d'anodisation. Dans ce même tableau, nous avons également introduit les éléments du circuit correspondants aux couches formées durant 4 heures sans subir le recuit.

D'après les résultats obtenus, nous pouvons remarquer que pour la plupart des couches et jusqu'à 0.2V/ECS, la résistance de la couche barrière (R_b) augmente considérablement avec le potentiel appliqué. De plus, l'augmentation de R_b est le plus souvent accompagnée d'une diminution de la capacité (Q_b) indiquant fort probablement une diminution des porteurs de charge dans l'oxyde. Il nous semble intéressant de rapprocher ces deux évolutions (de la résistance et de la capacité) à la formation de la barrière Schottky. Les valeurs de l'exposant α_b obtenues pour les couches nanotubulaires formées durant 4 heures sont proches de l'unité, ceci renseigne sur une bonne homogénéité de la couche barrière.

Il est également intéressant de mentionner que la résistance de la couche barrière relative aux nanotubes formés durant 4 heures sans recuit est nettement inférieure à celle avec recuit. Ajoutons à cela, les valeurs de la capacité (Q_b) qui sont plus élevées pour les couches formées sans recuit. Notons aussi que les valeurs de l'exposant α_b sont nettement plus inférieures. Pour tenter d'expliquer ce comportement, on peut avancer que le traitement thermique a pour effet d'épaissir et de rendre plus compacte et plus homogène la couche barrière.

Tableau (III.11) : Les paramètres électriques relatifs aux couches barrières des films d'oxyde obtenus à différentes tension d'anodisation.

Temps d'anodisation	Tension appliquée (V/ECS)	R_e ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_b ($k\Omega \text{ cm}^2$)	$Q_b \times 10^5$ ($S^n \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$)	α_b
45 min	-0.35	69.7	0.496	0.8303	0.89
	-0.3	68.4	0.733	1.02	0.84
	-0.25	55.5	0.743	0.7713	0.86
	-0.2	82.1	1.505	0.9137	0.82
	0.1	79.9	8.83	0.409	0.92
	0.25	75.4	1.05	1.3893	0.92
	0.35	74.4	9.9	0.4043	0.91
	0.4	73.3	0.9166	1.37	0.40
2 h	-0.35	63.5	0.165	2.47	0.77
	-0.3	76.4	0.112	2.80	0.83
	-0.25	60.6	0.976	2.74	0.74
	-0.2	58.5	6.54	2.61	0.73
	0	60.4	14.36	0.70	0.88
	0.1	59.6	33.8	0.64	0.88
	0.15	59.7	15.98	0.60	0.89
	0.2	88.6	115.1	0.77	0.83
4 h	-0.35	77.5	14.96	0.2125	0.93
	-0.3	77.2	14.2	0.2145	0.93
	-0.2	76.4	12.66	0.2191	0.92
	-0.15	76.4	11.57	0.2191	0.92
	-0.05	76.5	9.37	0.2092	0.93
	0.05	77.4	9	0.2047	0.93
	0.3	84.7	12.31	0.1678	0.95
	0.45	89.2	15.61	0.1445	0.97
4h sans recuit	-0.35	85.5	1.515	9	0.75
	-0.25	87.7	2.198	6	0.81
	-0.2	90.1	2.837	5	0.82
	-0.15	83.2	3.490	4	0.84
	0.05	78.3	7.400	4	0.85
	0.1	77	9.440	3	0.85
	0.15	76.1	6.730	2	0.86
	0.2	76.1	4.91	2.4	0.86

III.2.4. Analyse des courbes de Mott-Schottky (M-S) des couches barrières

III.2.4.1. Dépendance des courbes de M-S en fréquences

La figure (III.23) présente les variations de l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel appliqué ($C_{SC}^{-2} = f(\text{potentiel})$) (représentations du type Mott-Schottky), obtenues à différentes fréquences pour les couches nanotubulaires formés à 20 V durant 2 heures.

Quelque soit la fréquence utilisée, l'allure des courbes est similaire. On note aussi non seulement une augmentation des valeurs de C_{SC}^{-2} avec la fréquence, mais aussi une forte dépendance en fréquence de ces courbes.

La sélection d'une seule fréquence d'acquisition limite la précision de la mesure de la capacité, ainsi il sera difficile d'accéder aux valeurs intrinsèques des densités de porteurs de charge et des potentiels de bandes plates. Pour y parvenir, les capacités ont été calculées à partir des CPE. Ces derniers étant estimés après ajustement par le circuit électrique équivalent.

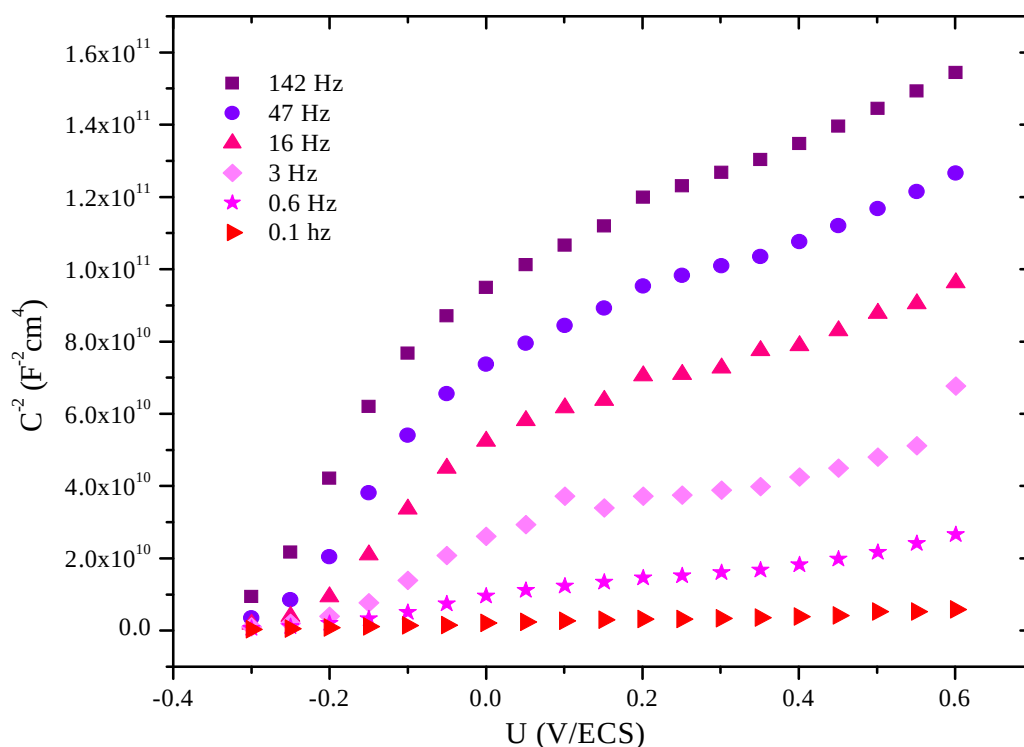


Figure (III.23) : Courbes de Mott-Schottky mesurées à différentes fréquences. Les nanotubes de TiO_2 ont été formés à 20V durant 2 heures.

III.2.4.2. Dépendance des courbes de Mott-Schottky en potentiel d'anodisation

La figure (III.24) présente les variations de l'inverse du carré de la capacité en fonction du potentiel appliqué ($C_{SC}^{-2} = f(\text{potentiel})$) (représentations du type Mott-Schottky) des couches barrières, obtenues à différentes tensions d'anodisation (20, 25, 40 et 50V) pendant 2 heures.

Il est intéressant de noter que quelque soit le potentiel d'anodisation, toutes les courbes présentent un comportement M-S avec des amplitudes et des pentes différentes. Les pentes sont positives, ce qui met en évidence un comportement semi-conducteurs de type n.

Les propriétés électroniques des couches nanotubulaires de TiO_2 sont fortement influencées par la durée et la température du recuit lors du passage de la structure amorphe à la structure cristalline. Les défauts ponctuels, assurant la conduction électronique dans les couches barrières semi-conductrices, se présentent soit sous forme de lacunes d'oxygène soit sous forme d'ions de titane interstitiels. Ces défauts de type donneurs, présentent un excès d'électrons dans la couche de TiO_2 , entraînant une augmentation de la conductivité électrique [31]. Selon Paleolog et al. [32], les donneurs d'électrons peuvent être soit des lacunes d'oxygène soit des cations (Ti^{3+}) piégés lors de leur migration vers l'interface oxyde/électrolyte.

D'après la figure (III.24), l'appauvrissement en électrons des couches barrières semi-conductrices de TiO_2 débute à partir de -0,3 V/ECS environ. Il est bon de constater aussi une rupture de linéarité vers -0.1V/ECS pour les couches nanotubulaires formées à 25V. La présence de la deuxième région de linéarité sur cette courbe peut être attribuée à l'ionisation de donneurs profonds issus d'un second niveau donneur dans la bande interdite.

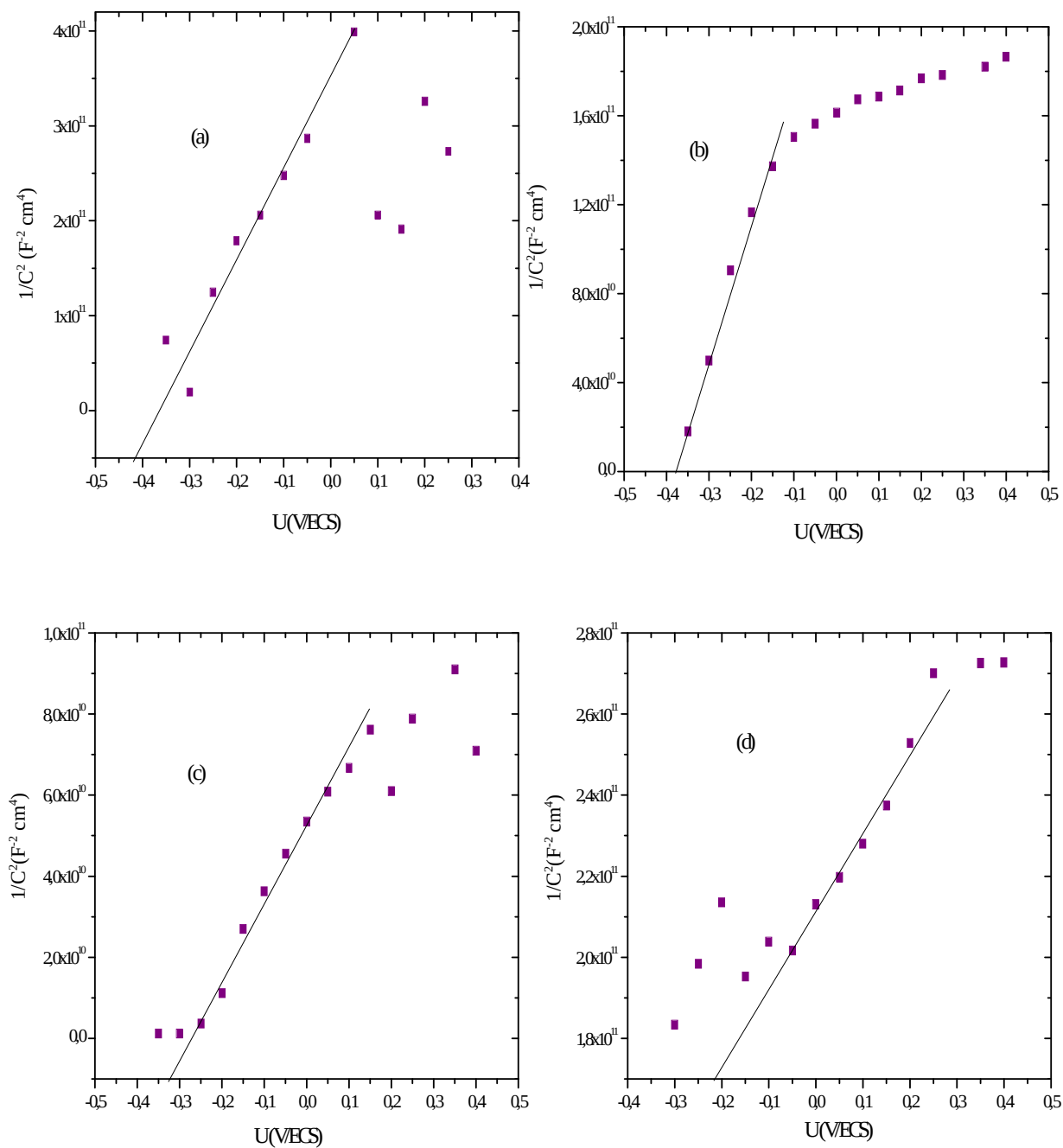


Figure (III.24) : Courbes de Mott-Schottky obtenues pour les couches nanotubulaires synthétisées à des tensions d'anodisation différentes ((a) : 20, (b) : 25, (c) : 40 et (d) : 50V).

Le tableau (III.12) présente les valeurs des densités de donneurs (N_D) et des potentiels de bande plate (U_{FB}) estimées à partir de la première région de linéarité des courbes de M-S.

Les valeurs des densités de donneurs obtenues varient en fonction de la tension d'anodisation. En effet, plus épaisse est la couche barrière, plus élevée est la densité des porteurs de charges. La densité de donneurs augmente avec la tension d'anodisation. Elle passe de 2.07×10^{18} à $7.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour des potentiels allant de 20 à 50 V/ECS. L'augmentation de la densité des donneurs avec la tension d'anodisation peut être corrélée à une augmentation de défauts structuraux.

On peut remarquer aussi à travers les courbes de Mott-Schottky que lorsque la tension d'anodisation augmente, l'extrapolation linéaire ($\frac{1}{C^2} = 0$) de ces courbes se déplace vers des valeurs plus positives, autrement dit le potentiel de bandes plates (U_{FB}) devient plus noble lorsque la densité de charges augmente. Le potentiel de bandes plates et le potentiel de corrosion (U_{corr}), obtenu à partir des courbes de polarisation, évoluent de la même façon avec la tension d'anodisation.

Contrairement aux couches nanoporeuses des structures nanotubulaires de TiO_2 , les propriétés semi-conductrices des couches barrières n'ont jamais été abordées dans la littérature. De plus toutes les caractéristiques obtenues (N_D et U_{FB}) sur les couches poreuses dépendent fortement de la fréquence employée. Les résultats obtenus dans notre travail ne peuvent être malheureusement comparés.

Tableau (III.12) : Caractéristiques semi-conductrices des couches barrières évaluées à partir des courbes de Mott-Schottky.

Tension d'anodisation (V)	La pente de la courbe	N_D (cm^{-3})	U_{FB} (V/ECS)
20	9.71×10^{11}	1.45×10^{18}	-0.41
25	6×10^{11}	2.35×10^{18}	-0.37
40	1.98×10^{11}	7.12×10^{18}	-0.32
50	1.96×10^{11}	7.20×10^{18}	-0.21

III.2.4.3. Dépendance des courbes de Mott-Schottky en temps d'anodisation

L'influence du temps d'anodisation sur les propriétés électroniques des couches barrières de TiO_2 a été également examinée. La figure (III.25) présente les tracées des courbes de Mott-Schottky des couches barrières, obtenues sous une tension de 20V à différents temps d'anodisation (45 min, 2h et 4h). Rappelons que les capacités interfaciales ont été calculées de la même façon que précédemment. Les courbes obtenues présentent toutes un comportement M-S avec des amplitudes et des pentes différentes. Les pentes sont positives, ce qui met bien en évidence un comportement semi-conducteur de type n.

Les couches barrières commencent à être complètement appauvries en électrons aux environs de -0.2 V/ECS pour la majorité. Une rupture de linéarité vers 0.2V/ECS est observée pour les couches nanotubulaires formées à 45 min. Les non linéarités observées sur les courbes de Mott-Schottky ont été souvent mentionnées dans la littérature. Les interprétations proposées reposent, dans la plupart des cas, sur la présence d'un second niveau donneur dans la bande interdite, ou sur une distribution inhomogène des donneurs [33, 34].

Les valeurs des densités de porteurs de charges (N_D) et des potentiels de bande plate (U_{FB}) estimées à partir de la première région de linéarité des courbes de M-S sont regroupées dans le tableau (III.13).

Les valeurs des densités de donneurs obtenues sont fonction du temps d'anodisation. En effet, une plus grande densité a été soulevée sur les couches nanotubulaires formées durant 45 minutes (ayant la plus large couche barrière). Par contre, en ce qui concerne les potentiels de bandes plates, aucune interdépendance n'a été affichée avec le temps de maintien.

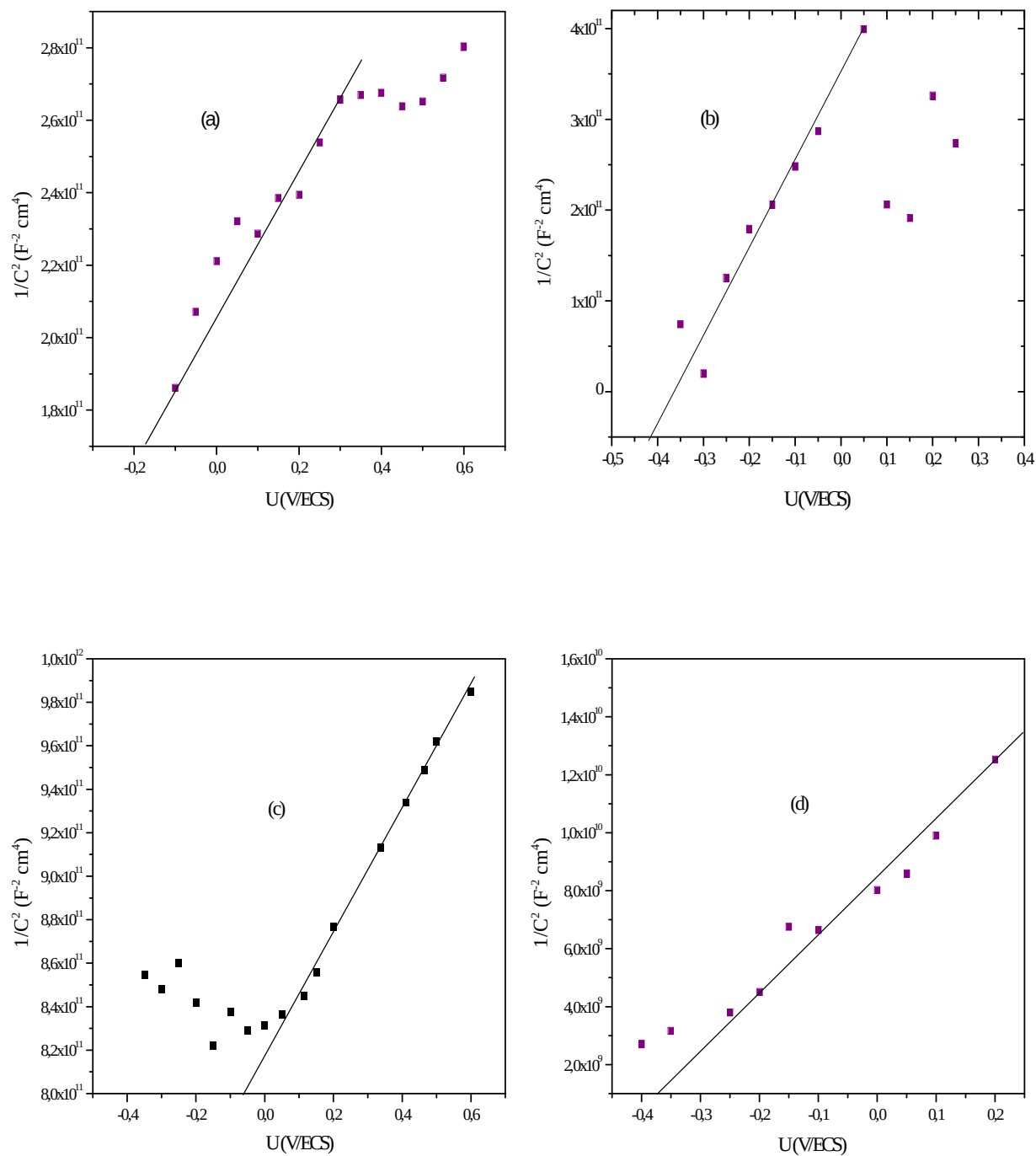


Figure (III.25) : Courbes de Mott-Schottky obtenues pour les couches nanotubulaires synthétisées à des temps d'anodisation différents ((a) : 45min, (b) : 2h, (c) : 4h et (d) : 4h avant recuit).

Tableau (III.13) Caractéristiques semi-conductrices des couches barrières évaluées à partir des courbes de Mott-Schottky.

Temps d'anodisation	La pente de la courbe	N_D (cm^{-3})	U_{Fb} (V/ECS)
45min	2.08×10^{11}	6.73×10^{18}	-0.17
2h	9.71×10^{11}	1.45×10^{18}	-0.41
4h	2.81×10^{11}	4.98×10^{18}	-0.057

III.2.4.4. Dépendance des courbes de Mott-Schottky en traitement thermique

L'influence du traitement thermique sur les propriétés électroniques des couches barrières de TiO_2 a été également examinée. Le tableau (III.14) présente à titre comparatif, les caractéristiques semi-conductrices des couches barrières formées à 20V durant 4 heures avant et après recuit.

Il est à noter que le recuit effectué après anodisation a bien un effet important sur les propriétés électroniques des couches nanotubulaires. Le recuit permet non seulement de diminuer N_D au moins d'un facteur 10, mais aussi de rendre plus noble le potentiel des bandes plates (U_{FB}). Les valeurs de N_D obtenues avant et après recuit sont respectivement 7×10^{19} et $4.98 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Cette différence montre que le recuit à l'air est une stratégie très efficace pour diminuer la densité de défauts dans des réseaux de nanotubes de TiO_2 .

Les résultats obtenus peuvent être interprétés par le fait que dans une structure amorphe, le nombre d'impuretés et de défauts est beaucoup plus important si on le compare à une structure cristalline. Lors de la conversion amorphe anatase, le nombre de défauts diminue. Les résultats de Munoz [22] et de Macak [35] sont des arguments en faveur de cette interprétation.

Tableau (III.14) : Influence du traitement thermique sur les caractéristiques semi-conductrices des couches barrières formées à 20V durant 4 heures.

Temps d'anodisation	La pente de la courbe	N_d (cm^{-3})	U_{Fb} (V/ECS)
4h après recuit	2.81×10^{11}	4.98×10^{18}	-0.057
4h avant recuit	0.2×10^{11}	7×10^{19}	-0.37

Conclusion

Les propriétés morphologiques, structurales et électroniques des nanotubes de TiO_2 en fonction des conditions de synthèse, ont été étudiées dans ce chapitre.

Les couches nanotubulaires élaborées sont caractérisées par des propriétés morphologiques qui dépendent des conditions de synthèse. L'épaisseur des nanotubes varie linéairement avec le potentiel d'anodisation et d'une façon exponentielle avec le temps de maintien. Les spectres de diffraction X obtenus sur les couches nanotubulaires de TiO_2 après recuit ont montré la présence de pics relatifs à l'anatase. Cela augmente l'intérêt pour les utiliser dans plusieurs champs d'applications (photocatalyse, photovoltaïque...etc)

Les densités de courant obtenues, à partir des courbes de polarisation, ont été corrélées à leurs surfaces actives. En effet, plus la surface active est importante plus appréciable est la densité de courant.

La SIE a été utilisée pour la caractérisation électronique des couches barrières de TiO_2 formées dans différentes conditions. L'épaisseur et la vitesse de croissance des couches barrières ont été estimées. Cette épaisseur dépend fortement du potentiel d'anodisation et non du temps de maintien. La couche barrière présente un caractère semi-conducteur de type n et la densité de donneurs est réduite après recuit

Références

- [1] A.G. Kontos, A.I. Kontos, D.S. Tsoukleris, V Likodimos, J. Kunze, P. Schmuki et P. Falaras, *nanotechnology* 20 (2009)1.
- [2] G.D. Sulka, J. K.-Kolodziej, A. Brzozka, M. Jaskula, *Electrochim. Acta* 55(2010)2432.
- [3] P. Xiao, B.B. Garcia, Q. Guo, D. Liu et G. Cao, *J. Electrochemistry communications* 9(2007)2441.
- [4] K-C. Sun, Y-C. chenn M-Y. Kuo, H-W. Wang, Y-F. Lu, J-C. Chen, Y-C. Liu et Y-Z. Zeng, *Materials chemistry and Physics* 129(2011)35.
- [5] G.A. Crawford, N. Chawla, K. Das, S. Bose et A. Bandyopadhyay, *Acta. Biomater.*, 3(2007)359.
- [6] W.H. Ryu, C.J. Park et H.S. kwon, *J. Nanoscience and technology*, 8(2008)1.
- [7] Q. Cai, M. Paulose, O. K. Varghese et C. A. Grimes, *J. Mater. Res.*, 20 (2005) 230.
- [8] G. A. Crawford, N. Chawla, K. Das, S. Bose et A. Bandyopadhyay, *Acta Bio- mater.*, 3(2007)359.
- [9] J. M. Macak et P. Schmuki, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 1258.
- [10] E. Y. Kim, J. H. Park et G. Y. Han, *J. Power Sources*, 184 (2008) 284.
- [11] S.Yan, W.Guixin et Y.Kangping, *international journal of hydrogen energy*, 36(2011)15502.
- [12] G.A. Crawford, N.Chawla, K.Das, S.Bose et A.Bandyopadhyay, *Acta Biomateriala* 3(2007)359.
- [13] D-J. Yang, H. Park, H-G. Kim et S-J. Cho, *J. Electroceram.* 23(2009)159.
- [14] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns et P. Schmuki, *J. Electroanal. Chem.* 621(2008)254.
- [15] Q.A.S. Nguyen, Y.V. Bhargava et V.R. Radmilovic, T.M. devine, *Electrochim. Acta*, 54(2009)4340.
- [16] K. Azumi et M. seo, *Corros. Sci.* 43(2001)533.
- [17] Dyer CK et Leach JSL. *J Electrochem Soc* 125 (1978) 23.
- [18] M.E. Orazem et B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, Wiley (2008).
- [19] V.C. Anitha, D. Menon, S.V. Nair et R. Prasanth, *J. Electrochim. Acta* 55(2010)3703.
- [20] V.C. Anitha, D. Menon, Shantikumar V. Nair et R. Prasanth, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 3703.
- [21] Pan, D. Thierry et C. Leygraf, *J. Electrochim. Acta* 41 (1996) 1143.

- [22] M. Aziz-Kerrzo, K.G. Conroy, A.M. Fenelon, S.T. Farrell et C.B. Breslin, *Biomaterials* 22 (2001) 1531.
- [21] A.G. Munoz, *Electrochim. Acta* 52(2007)4167.
- [22] F. Debuyek, L. Lemaitre, M. Moors, A.P. Van Peteghem et E. Wettinck, *Surface and coating Technology*, 34(1988)311.
- [23] F.Mansfeld, M.W. Kendig, in R.S. Alwitt et G.E. Thompson (eds.), *proceeding of the symposium on Aluminium Surface Treatment Technology*, Electrochemical society, Pennington, (1986) p 263.
- [24] M. A. Abdel-Rahim, *J. Appl. Electrochem*, 25(1995)881.
- [25] M.E. Rincon, *J. Solid state electrochem*, 11(2007)1287.
- [26] S.P. Harrington et T.M. devine, *J. electrochem. Soc.* 155(2008)381.
- [27] Pu P et Cachet H, *Electrochim Acta* 5946 (2010) 55.
- [28] G.J. Brug, A.L.G.VanDenEeden, M. Sluyters-Rehbach et J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.* 176 (1984) 27.
- [29] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns et P. Schmuki, *J. Electroanalytical Chemistry* 621(2008)254.
- [30] M.K. Nowotny, L.R. Sheppard, T. Bak et J. Nowotny, *J. Phy. Chem.C* 112(2008)5275.
- [31] EN paleolog, A.Z. Fedotova, O.G. Derjagina et N.D. Tomashov, *J. Electrochem. Soc.* 125(1978)1410.
- [32] G. Horowitz et J. *Electrochem. Soc.*, 159 (1983) 421.
- [33] J.Schoonman, K. Vos et G. Blasse, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 1154.
- [34] J. M. Macak, S. Aldaberger, A. Ghicov et P. Schmuki, *Physica Status Solidi (a)* 203(2006)67.



Conclusion générale

La concentration des efforts de recherches dans le domaine des nanosciences a conduit au développement de nouveaux matériaux nanométriques, dont les nanotubes de dioxyde de titane occupent une place privilégiée. Ces derniers sont appelés à être intégrés dans des matériaux classiques pour créer des applications originales : environnement (photocatalyse), médecine (biomédical), stockage et conversion de l'énergie (photovoltaïque), microélectronique, etc.

Le travail entrepris, dans le cadre de ce mémoire de magister, porte sur la synthèse d'un réseau nano-architecturé et auto-organisé de dioxyde de titane et sur leur caractérisation morphologique et électronique, en relation avec les différentes conditions de synthèse (potentiel d'anodisation, temps de maintien et traitement thermique).

La première partie de notre travail était essentiellement axée sur la mise au point de nanotubes de TiO_2 . Le choix des conditions expérimentales de synthèse a été réalisé en s'appuyant non seulement sur une recherche bibliographique exhaustive dans le domaine mais aussi sur les nombreux essais préalablement réalisés au sein de l'équipe.

Des structures nanotubulaires de TiO_2 , présentant sous certaines conditions, un important rapport d'aspect, ont été obtenues avec succès en utilisant un milieu organique à base d'Ethylène glycol.

La corrélation entre les aspects dimensionnels, liés aux conditions de synthèse, et les propriétés physiques a été bien établie. En effet, les analyses MEB effectuées ont montré que les couches nanotubulaires sont caractérisées par des propriétés morphologiques différentes. Les couches nanotubulaires de TiO_2 formés à 50V durant deux heures présentent une plus grande surface spécifique et un meilleur rapport d'aspect. L'épaisseur des nanotubes varie quasi linéairement avec le potentiel d'anodisation et d'une façon plutôt exponentielle avec le temps de maintien.

L'anodisation électrochimique conduit à la formation de couches nanotubulaires de structure amorphe. Un recuit à 450°C durant 3 heures permet le passage vers une structure cristalline. L'anatase est la phase la plus dominante dans ce cas. Cette structure étant largement recherchée dans plusieurs champs d'applications notamment en photocatalyse et en photovoltaïque.

Les transitoires de courant obtenus sur les couches nanotubulaires de TiO_2 synthétisées dans le bain organique ne présentent pas de domaine de prédominance de la dissolution chimique comme dans le cas d'une solution acide aqueuse. L'éthylène glycol possède une viscosité assez importante et influe considérablement sur la diffusion des espèces impliquées dans les réactions. La faible diffusion des espèces chimiques, durant l'anodisation, entraîne une faible vitesse de dissolution chimique.

Les courbes voltampérométriques obtenues ont montré que les surfaces nanotubulaires présentaient un comportement de passivation. Le palier de passivité étant interprété par l'oxydation de TiO_2 en TiO_3 . Les densités de courant obtenues ont été corrélées à leurs surfaces actives. En effet, plus la surface active est importante, plus la densité de courant est considérable.

La spectroscopie d'impédance électrochimique constitue une technique non destructive et des plus prometteuses pour la caractérisation électronique des couches nanotubulaires de TiO_2 . Elle est insensible aux propriétés de la couche poreuse puisqu'elle requiert des fréquences suffisamment élevées (supérieures à 1 KHz), mais très sensible aux caractéristiques de la couche barrière. L'épaisseur et la vitesse de croissance des nanotubes, en fonction des conditions de synthèse, ont bien pu être estimées. L'épaisseur de la couche barrière évolue d'une façon linéaire avec le potentiel d'anodisation et ne dépend pas du temps de maintien.

Quelque soit les conditions expérimentales utilisées pour la synthèse des nanotubes, les spectres d'impédance obtenus ont typiquement les mêmes caractéristiques. Deux constantes de temps ont été identifiées, une liée aux propriétés de la couche barrière, l'autre tient éventuellement compte des propriétés de l'interface couche barrière/solution.

A partir des courbes de Mott-Schottky, la couche barrière présente un caractère semi-conducteur de type n , les donneurs d'électrons peuvent être soit des lacunes d'oxygène soit des cations (Ti^{3+}) piégés lors de leur migration vers l'interface oxyde/électrolyte.

La densité des donneurs est réduite après recuit et varie en fonction de la tension d'anodisation, en effet, elle passe de 2.07×10^{18} à $7.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour des potentiels allant de 20 à 50 V/ECS. L'augmentation de la densité des donneurs avec la tension d'anodisation est interprétée par une augmentation de défauts structuraux.

Les potentiels de bandes plates (U_{FB}) et de corrosion (U_{corr}) évoluent de la même façon avec la tension d'anodisation. U_{FB} devient plus noble lorsque la densité de charges augmente.

A l'avenir, il serait intéressant :

- ✓ De synthétiser des nanotubes de TiO_2 avec un plus important rapport d'aspect, en utilisant d'autres bains électrolytiques.
- ✓ De déterminer d'autres propriétés électroniques à partir de mesures photoélectrochimiques.
- ✓ De définir les conditions optimales de synthèse permettant l'amélioration des propriétés photocatalytiques.



Liste des figures

Figure (I.1) : Cristallographie du titane pur en fonction de la température.

Figure (I.2): Le diagramme d'équilibre titane –oxygène [5].

Figure (I.3) : Modèle de Keller [19].

Figure (I.4) : Images MEB d'une structure nanoporeuse d'alumine synthétisée dans une solution d'acide oxalique 0.3M par double anodisation, (a) : vue de face, (b) : vue en coupe [20].

Figure (I.5) : Représentation schématique de deux états de base dans la croissance de nanotubes de TiO_2 .

Figure (I.6): Représentation schématique des différentes étapes de formation de nanotubes de TiO_2 .

Figure (I.7) : Elaboration de nanotubes de TiO_2 auto-organisés par anodisation (20V, 20 mn) d'un film de Ti dans un électrolyte contenant 1% HF.

Figure (I.8): Distributions du pH le long du nanotube [33].

Figure (I.9): Micrographies MEB montrant les morphologies des nanotubes synthétisés: (a) dans un milieu aqueux, (b) dans un milieu organique [37].

Figure (I.10) : Elaboration de nanotubes de TiO_2 auto-organisés par anodisation (20V, 60 s) d'un film de Ti dans un électrolyte contenant NaCl 0.3M.

Figure (I.11) : Principe de la photodegradation du bleu de méthylène sur des nanotubes de TiO_2 [42].

Figure (I.12) : Schéma théorique établi selon la théorie des bandes d'énergie indiquant, suivant les cas, la position respective de la bande de valence et de la bande de conduction.

Figure (I.13) : Diagrammes d'énergies schématiques pour a) : un semi-conducteur intrinsèque, b) : type n, c) : type p.

Figure (I.14) : Vue schématique de l'arrangement atomique dans une structure : (a) cristalline, (b) amorphe.

Figure (I.15) : Double couche électrique à la surface d'un métal.

Figure (I.16) : Circuit électrique équivalent à l'interface métal – solution.

Figure (I.17) : Modèle d' Helmholtz de la double couche.

Figure (I. 18) : Modèle de niveaux d'énergie d'un électrolyte contenant un couple redox. a) Niveaux redox; b) Solvation et séparation des niveaux d'énergie d'un couple redox ; c) Fluctuation de solvation ; $W(E)$ est la densité d'état pleine ou vacante.

Figure (I.19) : Effet du changement de potentiel appliqué sur les bords de bandes à l'intérieur d'un semi-conducteur de type n. A : $U_{\text{imposé}} = U_{\text{FB}}$, B: $U_{\text{imposé}} > U_{\text{FB}}$, et C: $U_{\text{imposé}} < U_{\text{FB}}$.

Figure (I.20) : Schéma d'une fonction de transfert.

Figure (I. 21) : Schéma d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale [58].

Figure (I.22) : Schéma représentatif de l'impédance en coordonnées cartésiennes et polaires.

Figure (I.23) : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b).

Figure (II.1) : Cellule électrochimique d'électrolyse.

Figure (II.2) : Four utilisé pour le recuit du titane anodisé.

Figure (II.3) : Microscope électronique à balayage utilisé.

Figure (II.4) : Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (MEB).

Figure (II.5) : Diffractomètre à RX utilisé.

Figure (II.6) : Cellule électrochimique de mesure.

Figure (II.7) : Représentation schématique d'une courbe chronoampérométrique.

Figure (II.8) : Représentation schématique des courbes de polarisation obtenues sur acier nu et revêtu. (Coordonnées semi-logarithmique).

Figure (II.9) : Dispositif expérimental utilisé pour le tracé des courbes voltampérométriques.

Figure (II.10) : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique : 1- Cellule de mesure, 2- Potentiostat-Galvanostat et 4- PC.

Figure (III.1) : Images MEB surfaciques et transversales des nanotubes de TiO_2 obtenus par anodisation des échantillons de titane dans l'Éthylène-Glycol + 0.2 % en eau et NH_4F à 0.27 M pendant 2 heures. (a) : à 20V, (b) : à 25V, (c) : à 30V, (d) : à 35V, (e) : à 40V et (f) : à 45V et (g) 50V.

Figure (III.2) : Modèle géométrique de la couche nanotubulaire (a) : vue surfacique et (b) : vue transversale.

Figure (III.3) : Influence du potentiel d'anodisation sur la fraction semi-conductrice et la surface spécifique des nanotubes de TiO_2 .

Figure (III.4) : Image MEB de l'échantillon de titane anodisé sous 10V dans l'Éthylène-Glycol + 0.2 % en eau et NH_4F à 0.27 M pendant 15min

Figure (III.5) : Images MEB des nanotubes de TiO_2 obtenus par anodisation des différents échantillons de titane dans l'Éthylène-Glycol + 0.2 % en eau et NH_4F à 0.27 M sous 20V pendant (a) : 45min, (b) 2h, (c) : 4h et (d) : 6h.

Figure (III.6) : Influence du temps d'anodisation sur la fraction semi-conductrice et la surface spécifique des nanotubes de TiO_2 .

Figure (III.7) : Influence du temps d'anodisation sur l'épaisseur des nanotubes de TiO_2 : (a) valeurs calculées et (b) valeurs théoriques.

Figure (III.8) : Clichés MEB des échantillons de titane anodisé sous 35V dans l’Éthylène-Glycol + 0.2 % en eau et NH_4F à 0.27 M pendant 2h : (a) avec recuit et (b) sans recuit.

Figure (III.9) : Diffractogrammes ; a) du titane nu, b) du titane anodisé sans traitement thermique, c) de titane anodisé à différents potentiels dans l’Éthylène-Glycol + 0.2 % en eau et NH_4F à 0.27 M, pendant 2h puis traité thermiquement à 450°C pendant 3h et d) du titane anodisé à différents temps de maintien dans l’Éthylène-Glycol + 0.2 % en eau et NH_4F à 0.27 M, à 20V puis traité thermiquement à 450°C pendant 3h.

Figure (III.10) : Transitoire de courant des couches nanotubulaires à différents potentiels.

Figure (III.11) : Courbes chronoampérométriques obtenues pour des échantillons de Ti anodisés dans l’Éthylène-Glycol + 0.2 % en eau et NH_4F à 0.27M (a) : à 10V durant 15min, (b) : à 20V durant 45min.

Figure (III.12) : Courbe voltampérométrique obtenu sur le titane dans une solution tampon borate.

Figure (III.13) : Courbe voltampérométrique obtenue sur le titane anodisé à 10V pendant 15 minutes.

Figure (III.14) : Courbes voltampérométriques obtenues pour les couches nanotubulaires synthétisées à différents potentiels d’anodisation.

Figure (III.15) : Courbes de polarisation des couches nanotubulaires obtenues à 35V d’anodisation avec et sans traitement thermique.

Figure (III.16) : Courbes voltampérométriques obtenues sur les couches nanotubulaires formées à 20 V à différents temps d’anodisation.

Figure (III.17) : Spectres d’impédance enregistrés dans le plan de Nyquist à U_{corr} des couches nanotubulaires formées à différents potentiels d’anodisation.

Figure (III.18) : Circuit électrique équivalent proposé pour l’interface couche nanotubulaire/électrolyte en OCP.

Figure (III.19) : Variation de l’épaisseur de la couche barrière en fonction du potentiel d’anodisation

Figure (III.20) : Spectres d’impédance relatifs aux couches nanotubulaires obtenues à différentes tensions d’anodisation ((a) : 20, (b) : 25, (c) : 40 et (d) : 50V) durant 2 heures.

Figure (III.21) : Spectres d’impédance, tracées à U_{corr} , des couches nanotubulaires formées à différents temps de maintien.

Figure (III.22) : Spectres d’impédance relatifs aux couches nanotubulaires obtenues à différentes temps d’anodisation ((a) : 45min, (b) : 2h, (c) : 4h et (d) : 4h sans recuit) sous une tension de 20V.

Figure (III.23) : Courbes de Mott-Schottky mesurées à différentes fréquences. Les nanotubes de TiO_2 ont été formés à 20V durant 2 heures).

Figure (III.24) : Courbes de Mott-Schottky obtenues pour les couches nanotubulaires synthétisées à des tensions d’anodisation différentes ((a) : 20, (b) : 25, (c) : 40 et (d) : 50V).

Figure (III.25) : Courbes de Mott-Schottky obtenues pour les couches nanotubulaires synthétisées à des temps d’anodisation différents ((a) : 45min, (b) : 2h, (c) : 4h et (d) : 4h sans recuit).



Liste des tableaux

Tableau (I.1) : Propriétés physiques du titane [2].

Tableau (1.2) : Comparaison des propriétés physiques et thermodynamiques des différentes phases du dioxyde de titane [11].

Tableau (I.4) : Récapitulatif de l'impédance des composants électriques élémentaires ((u) présente la tension aux bornes de l'élément électrique).

Tableau (III.1) : Les paramètres morphologiques des nanotubes de TiO_2 en fonction du potentiel d'anodisation.

Tableau (III.2) : Les paramètres morphologiques des nanotubes de TiO_2 en fonction du temps d'anodisation.

Tableau (III.3) : Paramètres électrochimiques obtenus par les tracés des courbes de Tafel pour le titane en fonction du potentiel d'anodisation.

Tableau (III.4) : Paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de Tafel.

Tableau (III.5) : Paramètres électrochimiques obtenus par les tracés des courbes de Tafel pour les couches nanotubulaires formées à différents temps d'anodisation.

Tableau (III.6) : Les valeurs des paramètres du circuit, obtenues pour les couches nanotubulaires formées à différents potentiels d'anodisation.

Tableau (III.7) : Les valeurs calculées des composantes électriques de la couche barrière.

Tableau (III.8) : Les paramètres relatifs aux couches barrières des films d'oxyde obtenus à différentes tension d'anodisation.

Tableau (III.9) : Les valeurs des éléments du circuit à U_{corr} , obtenues pour les couches nanotubulaires formées à différents temps d'anodisation.

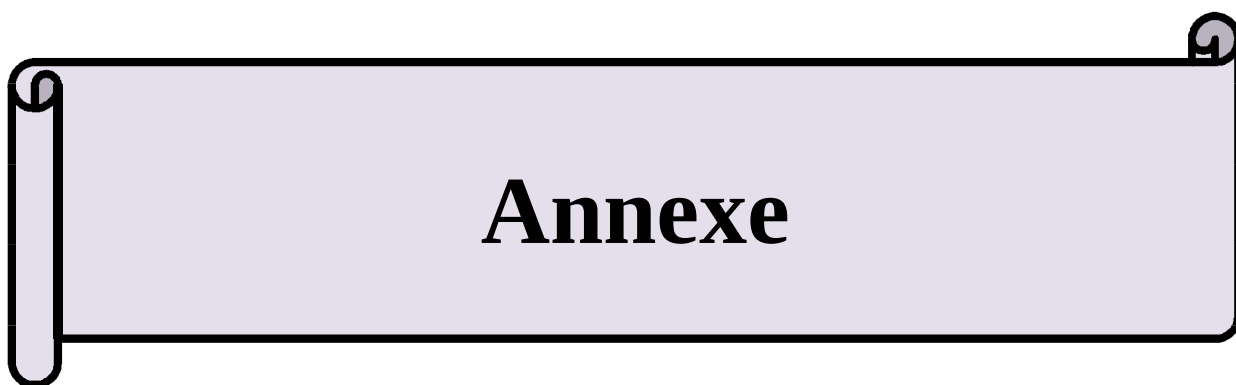
Tableau (III.10) : Les valeurs calculées des composantes électriques de la couche barrière.

Tableau (III.11) : Les paramètres électriques relatifs aux couches barrières des films d'oxyde obtenus à différentes tension d'anodisation.

Tableau (III.12) : Caractéristiques de la couche barrière semi-conductrice évalués à partir des courbes de Mott-Schottky.

Tableau (III.13) Caractérisation semi-conductrice de la couche barrière évaluée à partir des courbes de Mott-Schottky.

Tableau (III.14) : Influence du traitement thermique sur le caractère semi-conducteur de la couche barrière évaluée à partir des courbes de Mott-Schottky.



Annexe

Fiche ASTM correspondant à l'anatase

Numéros	h	k	l	d[Å°]	2theta[degré]	I[%]
1	1	0	1	3.47	25.61	100
2	1	0	3	2.4	37.43	4.2
3	0	0	4	2.34	38.31	13.8
4	1	1	2	2.3	39.06	7.4
5	2	0	0	1.87	48.65	21.4
6	1	0	5	1.67	54.64	13.3
7	1	1	1	1.64	55.78	13.3
8	2	1	3	1.47	62.95	1.7
9	2	0	4	1.46	63.55	7.7
10	1	1	6	1.34	69.77	5.2
11	2	2	0	1.32	71.26	4.2
12	1	0	7	1.26	75.18	0.5
13	2	1	5	1.24	76.15	6.2
14	3	0	1	1.23	77.11	1.7
15	0	0	8	1.17	82.03	0.2
16	3	0	3	1.16	83.37	0.3
17	2	2	4	1.15	83.92	2.5
18	3	1	2	1.14	84.39	1.3
19	2	1	7	1.04	94.80	0.4
20	3	0	5	1.03	95.74	1.3

Fiche ASTM correspondant au rutile

Numéros	h	k	l	d[Å°]	2theta[degré]	I[%]
1	1	0	0	3.26	27.25	100
2	1	0	1	2.5	35.76	41.8
3	2	0	0	2.31	38.93	6.2
4	1	1	1	2.20	40.90	16
5	2	1	0	2.06	43.75	5.6
6	2	1	1	1.69	53.89	41.3
7	2	2	0	1.63	56.23	11.9
8	0	0	2	1.49	62.12	5.3
9	3	1	0	1.46	63.59	5.2
10	2	2	1	1.43	64.99	0.4
11	1	1	2	1.36	68.46	12.2
12	3	1	0	1.35	69.11	6.1
13	3	1	1	1.31	71.84	0.6
14	3	2	0	1.28	73.85	0.1
15	2	0	2	1.25	75.78	1.2
16	2	1	2	1.21	79.04	0.7
17	3	2	1	1.17	81.66	2.2
18	4	0	0	1.15	83.59	1.4
19	4	1	0	1.12	86.78	0.5
20	2	2	2	1.10	88.65	3.2

Résumé :

Le travail entrepris, dans le cadre de ce mémoire, est principalement basé sur la synthèse et la caractérisation d'un réseau auto-organisé de nanotubes de TiO_2 hautement ordonné. L'une des approches les plus prometteuses pour la synthèse des nanotubes de TiO_2 est basée sur l'anodisation électrochimique. Elle constitue une méthode simple et très intéressante économiquement. Les objectifs assignés à ce travail sont multiples. Il s'agit en premier lieu de trouver les conditions optimales pour la mise au point d'un réseau auto-organisé de nanotubes de TiO_2 hautement ordonné et cristallisé. Ensuite de corréler les différents aspects de TiO_2 , liés à la morphologie et à la structure, aux différentes conditions de synthèse (potentiel et temps d'anodisation). L'influence de la géométrie de l'électrode sur les propriétés électrochimiques est également abordée. Nous nous sommes également intéressés à l'évolution des propriétés semi-conductrices en fonction des conditions de synthèse (la densité des porteurs de charges, le potentiel de bandes plates, etc.). Cette étude se base essentiellement sur les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique et par les mesures de capacités différentielles.

Mots-clés : nanotubes de TiO_2 ; spectroscopie d'impédance électrochimique ; propriétés semi conductrices ; courbes de Mott-Schottky ; couche barrière.

Abstract:

The work presented in the frame of this memory is mainly based on the synthesis and the characterization of organized network of highly ordered TiO_2 nanotubes. One of the most promising approaches for the synthesis of the TiO_2 nanotubes is based on electrochemical anodization. It constitutes a simple and very economically interesting method. The aims of this work are various. The first one is to find the optimal conditions for the development of organized network of highly ordered and crystallized TiO_2 nanotubes. Then to correlate the different aspects of TiO_2 , related on the morphology and on the structure, to the various conditions of synthesis (potential and time of anodization). The influence of the electrode geometry on the electrochemical properties is also investigated. We were also interested in the evolution of the semiconductor properties according to the conditions of synthesis (charge carriers density, band plate potential, etc.). This study is principally based on the electrochemical impedance measurements and interfacial capacitance measurements.

Keywords: TiO_2 nanotubes; electrochemical impedance spectroscopy; semiconducting properties; Mott-Schottky plots; barrier layer.