



République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique



Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued  
Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Etude  
En vue de l'obtention du diplôme de  
**MASTER ACADEMIQUE**

Domaine: Sciences et Technologies  
Filière: Industrie pétrochimique  
Spécialité: Raffinage et Pétrochimie

**Présenté par:**

Nom et Prénom KEALA Soumia  
Nom et Prénom KHALIL Abdessatar  
Nom et Prénom KORAICHI Tedjani

**Thème**

*Elaboration et caractérisation d'une  
électrode modifiée  $ITO/TiO_2/SnO_2$   
obtenue par voie électrochimique*

Soutenu le 29 /05/2017

**Devant le Jury:**

Mr OUCIF KHALED Med Tayeb	Président	Université d'El Oued.
Mr BENMYA Omar	Examineur	Université d'El Oued.
Mr CHAABIA Nacer	Rapporteur	Université d'El Oued

2016/2017

# *Remerciements*

*La louange est à Allah, qui nous a facilité l'accomplissement de ce travail de recherche chose ne peut être qu'avec la volonté de Dieu à lui la tout puissance et la Majesté et que la louange initiale et finale appartient à Allah, Seigneur des mondes.*

*Nous tions à exprimer ma vive reconnaissance et mes sincères remerciements à Monsieur **CHAABIA Nacer**, pour avoir accepté de diriger mes recherches.*

*Nous le remercie également pour sa bienveillance, ses conseils judicieux et l'encadrement de qualité dont il m'a fait bénéficier aimablement. Nous lui adresse ,en signe de reconnaissance, toute ma gratitude et tout mon respect pour ses qualités humaines et scientifiques.*

*Nous tions à remercier mes parents pour les nombreuses relectures de ce mémoire et leur soutien sans faille, depuis toujours.*

*Enfin Nous adressons un remerciement chaleureux à l'ensemble du personnel d'Université d'El Oued pour avoir accompagné mon évolution pendant ces cinq belles années.*

*A vous tous, MERCI!*





# *Dédicaces*

*À nos parents,*

*Recevez de moi l'agrume de notre labeur, de nos nuits blanches, de notre exil.*

*Pour votre soutien inconditionnel, votre patience et votre générosité, pour tous les efforts que vous avez consentis en nos faveur, je vous dédie ce travail en témoignage de notre grande reconnaissance.*

*À nos frères et sœurs,*

*Je vous dédie ce mémoire en guise de remerciements pour vos encouragements et votre soutien. Je vous souhaite le plus radieux des avénirs.*

*À tous nos amis pour leurs encouragements et leur soutien, et à tous ceux qui n'ont aidé et soutenu le long de la réalisation de ce projet.*

*Nos pensées vont également à tous ceux qui n'ont aidé de près ou de loin à mener à bien ce travail.*

*Tedjani*

# *Dédicaces*

*À nos parents,*

*Recevez de moi l'agrume de notre labeur, de nos nuits blanches, de notre exil.*

*Pour votre soutien inconditionnel, votre patience et votre générosité, pour tous les efforts que vous avez consentis en nos faveur, je vous dédie ce travail en témoignage de notre grande reconnaissance.*

*À nos frères et sœurs,*

*Je vous dédie ce mémoire en guise de remerciements pour vos encouragements et votre soutien. Je vous souhaite le plus radieux des avens.*

*À tous nos amis pour leurs encouragements et leur soutien, et à tous ceux qui n'ont aidé et soutenu le long de la réalisation de ce projet.*

*Nos pensées vont également à tous ceux qui n'ont aidé de près ou de loin à mener à bien ce travail.*

*Abdessatar*





# *Dédicaces*

*À nos parents,*

*Recevez de moi l'agrume de notre labeur, de nos nuits blanches, de notre exil.*

*Pour votre soutien inconditionnel, votre patience et votre générosité, pour tous les efforts que vous avez consentis en nos faveur, je vous dédie ce travail en témoignage de notre grande reconnaissance.*

*À nos frères et sœurs,*

*Je vous dédie ce mémoire en guise de remerciements pour vos encouragements et votre soutien. Je vous souhaite le plus radieux des avens.*

*À tous nos amis pour leurs encouragements et leur soutien, et à tous ceux qui n'ont aidé et soutenu le long de la réalisation de ce projet.*

*Nos pensées vont également à tous ceux qui n'ont aidé de près ou de loin à mener à bien ce travail.*

*Scumaia*

# Sommaire

<b>Sommaire</b>		<i>i</i>
<b>Liste des figures</b>		<i>ii</i>
<b>Liste des symboles</b>		<i>iii</i>
<b>Introduction générale</b>		<i>1</i>
<b>Chapitre I: Les semi conducteurs</b>		
<b>I.1.</b>	<b>Le dioxyde de Titane</b>	<i>3</i>
	<b>I.1.1. Historique</b>	<i>3</i>
	<b>I.1.2. Présentation du TiO</b>	<i>3</i>
	<b>I.1.3. Définition générale de l'FTO et ITO</b>	<i>3</i>
	<b>I.1.4. Propriétés de l'ITO et FTO</b>	<i>4</i>
	<b>I.1.5. Les propriétés optiques de TiO<sub>2</sub></b>	<i>4</i>
	<b>I.1.6. Défauts et mobilité des atomes</b>	<i>6</i>
<b>I.2.</b>	<b>Les nanotubes d'oxyde de titane</b>	<i>7</i>
	<b>I.2.1. Historique</b>	<i>7</i>
	<b>I.2.2. Les propriétés des nanotubes d'oxyde du titane</b>	<i>8</i>
	<b>I.2.3. Elaboration des structures nanotubulaires</b>	<i>12</i>
	<b>I.2.4. Les facteurs influençant la croissance des couches nanotubulaires de TiO</b>	<i>14</i>
	<b>I.2.5. Les différentes générations des nanotubes de dioxyde de titane</b>	<i>15</i>
<b>I.3.</b>	<b>Domaines d'applications des nanotubes de TiO<sub>2</sub></b>	<i>19</i>
	<b>I.3.1. Photovoltaïque</b>	<i>19</i>
	<b>I.3.2. Photocatalyse</b>	<i>21</i>
	<b>I.3.3. Capteurs de gaz</b>	<i>22</i>
	<b>I.3.4. Biomédicales</b>	<i>22</i>
<b>I.4.</b>	<b>L'oxyde d'étain SnO<sub>2</sub></b>	<i>22</i>
	<b>I.4.1. Structure cristalline</b>	<i>22</i>
	<b>I.4.2. Propriétés électriques</b>	<i>23</i>
	<b>I.4.3. Propriétés optiques</b>	<i>24</i>
	<b>I.4.4. Applications du SnO<sub>2</sub></b>	<i>24</i>
	<b>I.4.5. Choix du dopant des couches minces de SnO<sub>2</sub></b>	<i>26</i>

<b>Chapitre II: Les méthodes des caractérisations</b>		
<b>II.1.</b>	<i>La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)</i>	29
	<b>II.1.1.</b> <i>Le rayonnement infrarouge IR</i>	29
	<b>II.1.2.</b> <i>Types de spectromètres</i>	30
<b>II.2.</b>	<i>Fonctionnement du spectromètre FT-IR</i>	31
<b>II.3.</b>	<i>Techniques d'examen des échantillons en spectroscopie FT-IR</i>	32
<b>II.4.</b>	<i>La voltamétrie</i>	32
	<b>II.4.1.</b> <i>Voltampérométrie cyclique (VC)</i>	32
	<b>II.4.2.</b> <i>La chronoampérométrie</i>	33
<b>Chapitre III: Etude expérimentale</b>		
<b>III.1.</b>	<i>Appareillage et matérielle expérimentale</i>	34
<b>III.2.</b>	<i>produits chimiques</i>	34
	<b>III.2.1.</b> <i>Le bain d'électrolyse dioxyde de titane</i>	34
<b>III.3.</b>	<i>Matérielle</i>	34
	<b>III.3.1.</b> <i>La cellule électrochimique</i>	34
	<b>III.3.2.</b> <i>Les électrodes</i>	35
<b>III.4.</b>	<i>Appareillage et montage électrochimique</i>	36
<b>III.5.</b>	<i>Résultats et discussions</i>	37
	<b>III.5.1.</b> <i>Electrodéposition d'oxyde de titane sur ITO</i>	37
	<b>III.5.2.</b> <i>Electrodéposition d'oxyde d'étain sur ITO/TiO<sub>2</sub></i>	39
<b>III.6.</b>	<i>Caractérisation d'électrode ITO, ITO/TiO<sub>2</sub>, ITO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub></i>	39
	<b>III.6.1.</b> <i>Analyse par spectroscopie IR</i>	39
	<b>III.6.2.</b> <i>Analyse par spectroscopie UV- visible</i>	40
	<b>III.6.3.</b> <i>Analyse par voltamprometrie cyclique</i>	40
<b>III.7</b>	<i>Teste physique mesure de résistance carré</i>	42
<b>Conclusion générale</b>		44
<b>Références</b>		iv

## *Liste des figures*

<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>Figure I.1 :</b>	<i>Spectre de transmittance d'un film de TiO<sub>2</sub> et ses enveloppes maximale et minimale.</i>	<b>6</b>
<b>Figure I.2 :</b>	<i>Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV .</i>	<b>6</b>
<b>Figure I.3 :</b>	<i>Position des BV et BC de quelques semi-conducteurs .</i>	<b>7</b>
<b>Figure I.4:</b>	<i>Représentation des densités d'états surfaciques comparativement à ceux du volume .</i>	<b>8</b>
<b>Figure I.5:</b>	<i>Images MEB des nanotubes de TiO<sub>2</sub> représentent les vues de dessus : (a) avant recuit, (b) après recuit à 500 °C .</i>	<b>9</b>
<b>Figure I.6 :</b>	<i>la taille des cristallites en fonction de la température de recuit.</i>	<b>10</b>
<b>Figure I.7 :</b>	<i>Spectres de transmittance des nanotubes d'oxyde de titane recuit à 450°C et de substrat du verre en fonction de la longueur d'onde.</i>	<b>10</b>
<b>Figure I.8 :</b>	<i>Variation de l'indice de réfraction des nanotubes de TiO<sub>2</sub> recuit à 450°C en comparaison avec le substrat de verre dans la gamme 380-1050 nm .</i>	<b>11</b>
<b>Figure I.9:</b>	<i>Absorbance des nanotubes de dioxyde de titane en fonction de la longueur d'onde .</i>	<b>12</b>
<b>Figure I.10 :</b>	<i>Variation du courant photoélectrique en fonction de l'épaisseur des nanotubes de TiO<sub>2</sub> mesurée à la longueur d'onde de 350 nm .</i>	<b>13</b>
<b>Figure I.11:</b>	<i>Description d'une cellule électrochimique dans laquelle l'échantillon Ti est anodisé .</i>	<b>14</b>
<b>Figure I.12 :</b>	<i>Représentation des différentes étapes de formation des nanotubes de TiO<sub>2</sub> .</i>	<b>15</b>
<b>Figure I.13 :</b>	<i>Anodisation de titane pendant 5 minutes dans (a) 0,5%, (B) 1%, (C) 5%, et (D) 10% HF des solutions .</i>	<b>17</b>
<b>Figure I.14:</b>	<i>Distribution du PH au long d'un tube.</i>	<b>18</b>
<b>Figure I.15:</b>	<i>Micrographie MEB montrant les morphologies des nanotubes synthétisés dans 2,0% de HF-DMSO pour 70 h à: (a, c) 40 V et (b, d) 60 V. faces supérieures (a, b), coupes transversales (c, d).</i>	<b>19</b>
<b>Figure I.16 :</b>	<i>Elaboration de nanotubes de TiO<sub>2</sub> auto-organisés par anodisation à 20V d'un film de Ti dans un électrolyte contenant 0,5M HCl + 0,4 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<b>20</b>
<b>Figure I.17 :</b>	<i>Principe de fonctionnement d'une cellule Gratzel .</i>	<b>20</b>



<b>Figure I.18 :</b>	<i>Transferts électroniques dans une cellule Grätzel .</i>	<b>21</b>
<b>Figure I.19 :</b>	<i>Mécanisme du processus photocatalytique .</i>	<b>22</b>
<b>Figure I.20:</b>	<i>Maille élémentaire du SnO<sub>2</sub> (structure rutile).</i>	<b>24</b>
<b>Figure I.21:</b>	<i>Présentation de la bande interdite de l'oxyde d'étain.</i>	<b>25</b>
<b>Figure II.1 :</b>	<i>Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique</i>	<b>31</b>
<b>Figure II.2 :</b>	<i>Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif</i>	<b>32</b>
<b>Figure II.3:</b>	<i>les composants d'un spectromètre FT-IR</i>	<b>34</b>
<b>Figure.II.4 :</b>	<i>L'allure générale de la courbe voltampérométrique</i>	<b>35</b>
<b>Figure II.5 :</b>	<i>Répresentation schématique d'une courbe chronoampérométrique</i>	<b>36</b>
<b>Figure III.1:</b>	<i>TiSO<sub>4</sub></i>	<b>37</b>
<b>Figure III.2:</b>	<i>La cellule électrochimique à trois électrodes</i>	<b>38</b>
<b>Figure III.3:</b>	<i>Électrode de référence(ER).</i>	<b>38</b>
<b>Figure III.4:</b>	<i>Electrode auxiliaire.</i>	<b>38</b>
<b>Figure III.5:</b>	<i>Electrode de travail</i>	<b>39</b>
<b>Figure III.6:</b>	<i>Dispositif expérimental utilisées.</i>	<b>39</b>
<b>Figure III.7:</b>	<i>variation du courant en fonction de temps à E = -900 mv.</i>	<b>40</b>
<b>Figure III.8:</b>	<i>voltampérométrie cyclique d' ITO a) un cycle ,b) 10 cycle, c) 50 cycle, v= 50mv/s, -300mv,-900mv</i>	<b>41</b>
<b>Figure III. 9:</b>	<i>variation du courant en fonction de temps à E = -800 mv.</i>	<b>42</b>
<b>Figure III. 10:</b>	<i>Spectre transmittance d'IR (ITO,TiO<sub>2</sub>,SnO<sub>2</sub>).</i>	<b>42</b>
<b>Figure III. 11:</b>	<i>Spectre transmittance d'UV (ITO, TiO<sub>2</sub>,SnO<sub>2</sub>).</i>	<b>43</b>
<b>Figure III. 12:</b>	<i>caractérisation par voltamétrie cyclique et réduction d'hydrogène 1)ITO, 2a),2b) ITO/TiO<sub>2</sub> et 3) ITO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> dans HCl 0.05M à v= 50Mv/S.</i>	<b>44</b>
<b>Figure III.13:</b>	<i>les plaque de verre</i>	<b>45</b>

# *Introduction générale*

La recherche scientifique et le développement industriel ont ouvert les voies de la miniaturisation menant à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie. Ceci a suscité le développement des nanomatériaux et des différentes techniques de leur élaboration.

Les nanomatériaux sont ceux qui possèdent au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Ils se présentent sous la forme de nanoparticules (0D), de nanofils / nanorubans / nanotubes (1D), ou encore de couches minces nanométriques (2D). Les propriétés physiques des nanomatériaux diffèrent de celles des matériaux massifs ce qui fait d'eux des objets très intéressants à étudier d'un point de vue fondamental et très attractifs dans le domaine des applications technologiques [1].

Plusieurs méthodes d'élaboration des nanomatériaux se sont développées parmi lesquelles, nous pouvons citer les méthodes classiques tel que la PVD (Physical Vapor Deposition) et la CVD (Chemical Vapor Deposition), mais ces techniques exigent des équipements sophistiqués et coûteux de par le vide très poussé et ou la température élevée qu'elles nécessitent. Le dépôt électrochimique est une méthode alternative simple et moins onéreuse à mettre en œuvre ; c'est de plus, une technique couramment employée dans l'industrie. Depuis une dizaine d'années l'équipe de recherche « *Nanomatériaux, élaboration et caractérisation* » du LPMDI a développé cette dernière méthode pour l'élaboration des matériaux micro- et nanométriques[1]

L'objectif de ce travail de thèse est l'élaboration de réseaux de nanofils d'oxyde de Titan ( $\text{TiO}_2$ ) et l'oxyde de tantale ( $\text{SnO}_2$ ); par voie électrochimique sur différents types de substrats semi conducteurs et la caractérisation morphologique et structurale du ( $\text{TiO}_2$ )et ( $\text{SnO}_2$ ) obtenu, ainsi que la mesure de leurs propriétés électriques.

Le ( $\text{TiO}_2$ ) est un matériau semi-conducteur possédant des propriétés physiques intéressantes qui le placent parmi les matériaux les plus prometteurs dans différents domaines : tels que la récupération de l'énergie par effet piézoélectrique ou par effet photovoltaïque, l'optoélectronique, l'électronique, les détecteurs de gaz, etc[1].

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la description du (TiO<sub>2</sub>) et (SnO<sub>2</sub>). Sa structure cristalline et ses principales propriétés physico-chimiques y seront rapportées.

Nous aborderons dans le second chapitre Les différentes techniques de caractérisation des propriétés morphologiques, structurales et physiques y seront brièvement décrites .

Dans le troisième chapitre, nous étudierons une méthodes d'élaboration par voie électrochimique qui permettent l'obtention du (TiO<sub>2</sub>) et (SnO<sub>2</sub>) morphologique et structurale obtenus par cette méthodes y sera présenté.

Nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale où sont résumés les principaux résultats de ce travail.



# *Chapitre I*

*"Les semi-conducteurs"*

## I.1. Le dioxyde de Titane

### I.1.1. Historique

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

Indépendamment, en 1795 à Berlin, le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth a découvert le même oxyde préparé à partir du rutil hongrois, et lui donna le nom latin Titane. La première grande quantité de métal titanique pur a été produite à General Electric (GE) par Mathew en 1910. [1]

### I.1.2. Présentation du $TiO_2$

L'oxyde de titane est un matériau chimiquement stable, non toxique et biocompatible que l'on retrouve dans de nombreuses applications car il possède plusieurs propriétés intéressantes. Ses propriétés optiques ainsi que sa non toxicité permettent au  $TiO_2$  d'être employé par exemple comme écran anti UV dans les crèmes solaires.

Ses propriétés électriques ne sont pas moins variées. Lorsque sa composition est Stœchiométrique, le  $TiO_2$  se comporte comme un isolant, alors que quelques défauts suffisent pour le rendre semi-conducteur.

Il est envisagé d'utiliser le  $TiO_2$  dans le domaine de l'électronique transparente, en tant qu'oxyde transparent conducteur pour améliorer les performances des cellules photovoltaïques à base de silicium. Il est transparent vis-à-vis de la lumière du visible et du proche infrarouge, cela ne lui permet d'absorber que dans le proche ultraviolet, en raison de sa large bande interdite qui est de l'ordre de 3,2 eV. [1]

### I.1.3. Définition générale de l'FTO et ITO

L'FTO ou ITO sont des oxydes transparents conducteurs, communément utilisés sur substrat de verre dans divers dispositifs de l'optoélectronique comme électrode transparente mais également couche anti-reflet, antistatique, plaque chauffant transparente, protection contre les champs électromagnétiques, isolation thermique. En effet ses excellentes propriétés optiques et électriques en font un matériau de choix pour la réalisation d'électrodes transparentes dans les dispositifs optiques pompés électriquement.

Contrairement à ce que laisse penser son nom, l'ITO n'est pas une solution solide d'oxyde d'indium et d'étain, c'est en fait un oxyde non stœchiométrique dont la formule  $In_{2x}Sn_xO_{3+a}$  il s'agit donc d'un d'indium dopé par de l'oxyde d'étain. [1]

## I.1.4. Propriétés de l'ITO et FTO

### I.1.4.1. Propriétés électriques

FTO est un semi-conducteur fortement dégénéré de type n qui a une faible résistivité. Cette dernière est liée à une forte concentration de porteurs car le niveau de Fermi est situé au-dessus de la bande de conduction. La dégénérescence est causée par à la fois les lacunes d'oxygène et par le dopage en étain. Remplace  $F^-$  et se comporte donc comme un donneur de type n et type p. La conductivité est donc assurée par les atomes d'étain et surtout les lacunes d'oxygène. La résistivité des couches d'FTO peut descendre jusqu'à  $10^{-4}$  Ohm.cm selon le mode de déposition. Le travail de sortie de d'FTO varie généralement entre 4,7 et 5,2 eV selon le mode de dépôt mais également selon le traitement de surface. La concentration de porteurs oscille, en général, entre  $10^{20}$  et  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  et la mobilité de Hall est comprise entre 2 et  $50 \text{ cm}^{-2} \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . [2]

### I.1.4.2. Propriétés optiques

LITO est un semiconducteur à large gap (4.75.2 eV) et présente une forte transmission (>85%) dans le spectre visible et infra rouge. En fait la transmission est l'importante dans la gamme  $0,2 < l < 8$  mm. La forte décroissance pour  $l < 0,4$  mm est liée à l'absorption dans le gap du semi-conducteur. Un accroissement du dopage en Sn cause une augmentation de la réflectance et parallèlement une diminution de la transmission dans l'infrarouge. Par ailleurs au-delà de  $10^{18}$  porteurs / $\text{cm}^3$ , le gap augmente. C'est l'effet Burstein Moss. [2]

### I.1.4.3. Caractérisation en fonction de l'épaisseur:

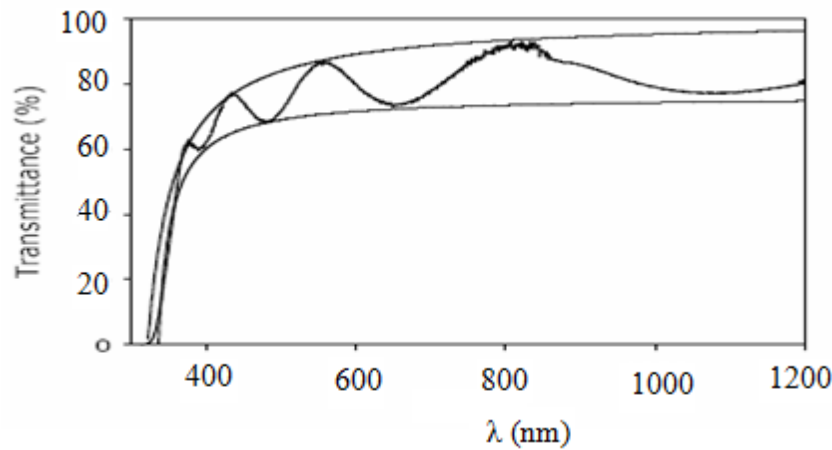
Certains auteurs indiquent une modification des caractéristiques de l'FTO fonction de l'épaisseur déposée. par exemple la et la transmission diminuent lorsque l'épaisseur augmente. Par contre le comportement est inversé pour la mobilité et la concentration de porteur [2].

## I.1.5. Les propriétés optiques de $\text{TiO}_2$

### I.1.5.1. Spectre de transmittance

Les spectres de transmittance des films élaborés à une température de  $400^\circ\text{C}$  et sous une pression de 20 Torr sur des supports de verre ont été enregistrés pour des échantillons d'épaisseur divers. La transmittance de ces films est représentée à la figure (I.1).

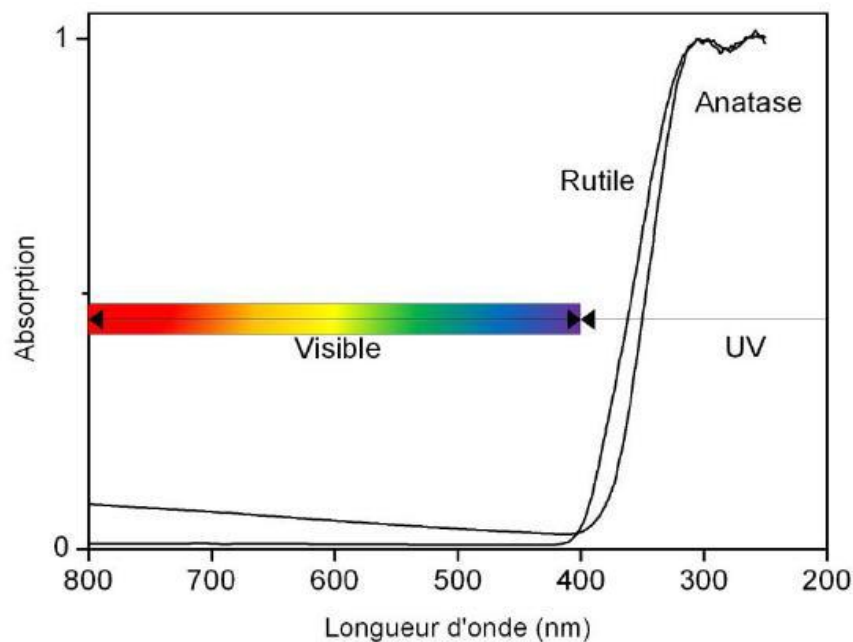




**Figure I.1 :** Spectre de transmittance d'un film de  $\text{TiO}_2$  et ses enveloppes maximale et minimale.

Dans le domaine du visible les films de  $\text{TiO}_2$  ont une transmittance élevée ( $> 60 - 80 \%$ ), les oscillations observées sont le résultat des interférences aux interfaces air-film et film-substrat. Elles sont caractéristiques d'un matériau d'indice fort, déposé sur un support d'indice faible. C'est le cas de l'anatase ( $n = 2,5$ ) sur le verre ( $n = 1,49$ ).

L'absorption fondamentale de la lumière correspond à des transitions entre les bandes, par exemple l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. La figure (I.3) illustre l'absorption du  $\text{TiO}_2$  dans le domaine de l'ultraviolet. [2]



**Figure I.2 :** Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV. [2]

### I.1.5.2. Indice de réfraction du $\text{TiO}_2$

Les différentes variétés d'oxyde de titane ont un indice de réfraction  $n$  élevé dans le visible. Parmi les trois phases cristallines stables, c'est le Rutile qui possède le plus grand indice ( $n \sim 2,66$ ) plus élevé que celui de la variété anatase ( $n \sim 2,54$ ). Ceci combiné à un

coefficient de diffusion de la lumière visible élevé, font de la phase Rutile un pigment blanc de choix pour l'industrie (peintures, colorant alimentaire ou pharmaceutique...).

### I.1.5.3. Gap du TiO<sub>2</sub>

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

Ces valeurs de gap donnent lieu à des transitions correspondant à des photons se situant dans le domaine de l'ultraviolet. Ces propriétés optiques ( grand indice de réfraction) [3], ainsi que sa non toxicité permettent au TiO<sub>2</sub> d'être employé par exemple comme écran anti UV pour les crèmes solaires. [2]

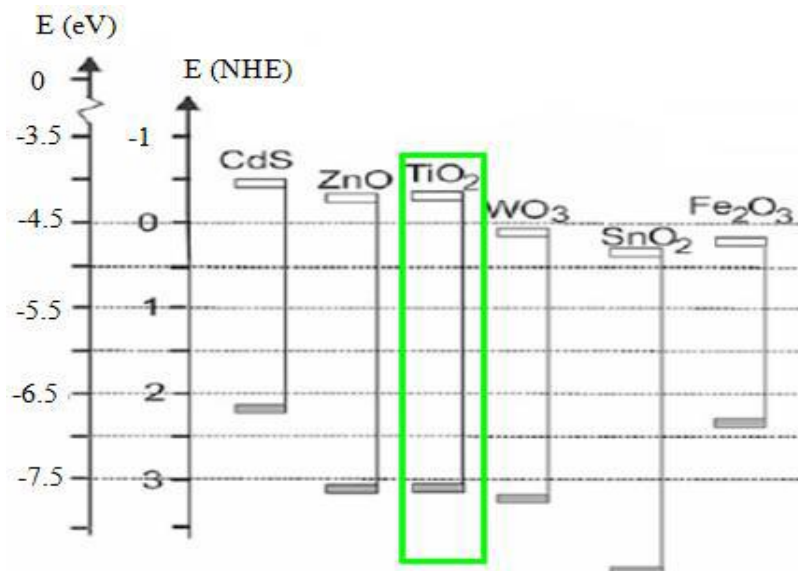
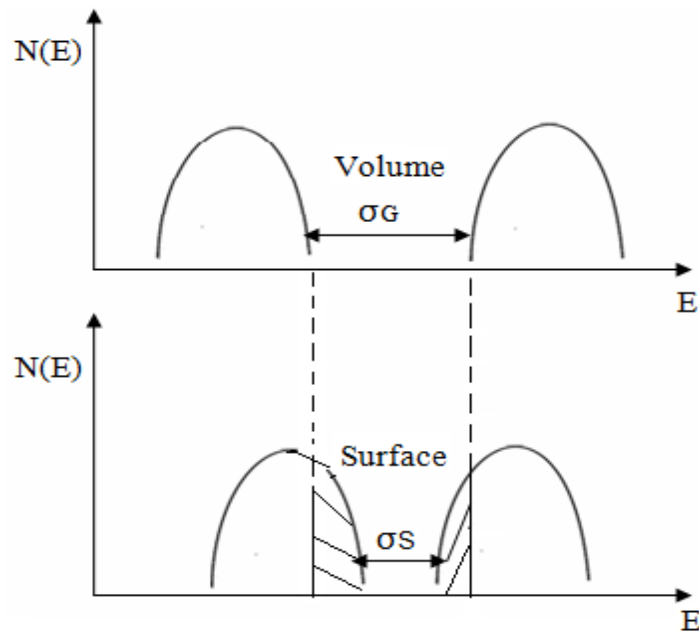


Figure I.3 : Position des BV et BC de quelques semi-conducteurs. [2]

### I.1.6. Défauts et mobilité des atomes

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

La figure (I.4) représente une comparaison des états de la surface à ceux du volume, le gap d'énergie est diminué du fait des défauts structuraux. [3]



**Figure I.4:** Représentation des densités d'états surfaciques comparativement à ceux du volume. [3]

Les défauts se déplacent dans le solide de deux manières :

- Diffusion d'atomes de O : lorsque un atome est voisin immédiat d'une lacune d'oxygène, il peut se déplacer sur ce site libre. A son tour, un nouvel atome peut agir de même, et ainsi de suite. La mobilité des atomes d'oxygène peut donc vue comme une migration de lacunes.
- Diffusion d'atomes de Ti : dans le cas de la structure Rutile, les atomes de titane ont été observés migrant préférentiellement selon la direction sous la forme de Ti interstitiels. [3]

## I.2. Les nanotubes d'oxyde de titane

### I.2.1. Historique

L'histoire des nano structures auto organisées de  $\text{TiO}_2$  est étroitement associée à celle de l'aluminium. En 1999, Zwillig et ces collaborateurs obtenus des structures nanoporeuses auto-organisée de  $\text{TiO}_2$  par anodisation de titane dans un électrolyte à base de fluorure.

En 2001, Gong et ses collègues fabriquent des structures très uniformes de  $\text{TiO}_2$  par anodisation de Ti dans un électrolyte à base de HF. La longueur des nanotubes pour cette première génération d'environ 500 nm.

Dans la deuxième génération, la longueur des nanotubes a été augmentée à environ 7 mm par un contrôle approprié du pH d'électrolyte qui devrait être élevé, mais reste acide.

Dans la troisième génération, les nanotubes de  $\text{TiO}_2$  ayant des longueurs pouvant atteindre environ 1000 mm ont été réalisés employant un électrolyte non-aqueux, polaire organique comme le formamide, le diméthyle sulfoxyde, l'éthylène glycol ou le diéthylène

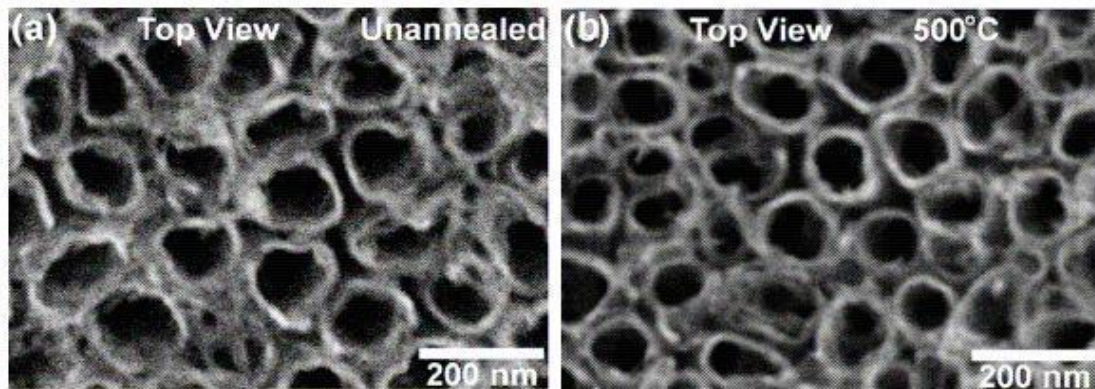


glycol. Cette découverte a eu un impact extraordinaire sur la communauté scientifique internationale. [4]

## I.2.2. Les propriétés des nanotubes d'oxyde de titane

### I.2.2.1. Caractérisation structurale et élémentaire

Il est connu que les réseaux des nanotubes de dioxyde de titane fabriqués par anodisation d'une feuille de titane ont une structure amorphe. Plusieurs études montrent que les tubes peuvent être convertis à Anatase ou un mélange d'Anatase et Rutile à haute température.



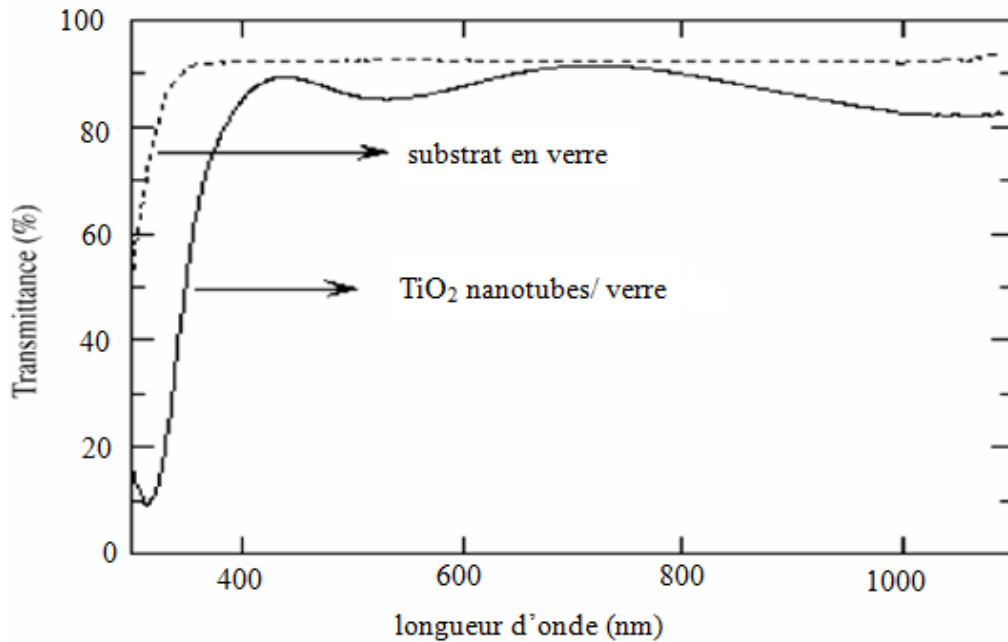
**Figure I.5:** Images MEB des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  représentent les vues de dessus : (a) avant recuit, (b) après recuit à  $500^\circ\text{C}$ . [4]

La figure 1.5 montre les images des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  obtenus par oxydation anodique d'une feuille de titane. Nous observons un réseau de nanotubes ordonnés sur la feuille de titane avec une couche barrière d'oxyde séparant les nanotubes et la feuille de titane. La figure (a) montre la vue de dessus des nanotubes non recuits avec un diamètre environ 100 nm, La hauteur des tubes est d'environ 430 nm. La figure (b) montre la vue de dessus après le recuit des nanotubes à  $500^\circ\text{C}$ . Nous constatons que la forme des nanotubes n'est pas été affectées par le recuit à  $500^\circ\text{C}$ .

Sur la figure (I.6) nous donnons la taille des cristallites en fonction de la température de recuit. Nous remarquons que la taille des cristallites d'Anatase varie de 17 nm à 40 nm entre  $300^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ . Celle du Rutile est de 17 nm à  $500^\circ\text{C}$ . La taille des cristallites d'Anatase diminue après  $500^\circ\text{C}$  alors que celle du Rutile augmente. Nous avons observé qu'à  $500^\circ\text{C}$  la morphologie des nanotubes ne changent pas alors que la structure cristalline a clairement changé. [4]

### I.2.2.2. Propriétés optiques

Le comportement optique des nanotubes de dioxyde de titane est similaire à celle rapporté pour l'oxyde de titane en couche mince . La différence englobant les maximums et les minimums de l'amplitude de l'enveloppe dans le spectre de transmission. La figure (I.7) représente le spectre de transmittance des nanotubes de TiO<sub>2</sub> recuit à 450°C en fonction de la longueur d'onde. [4]



**Figure I.7 :** Spectres de transmittance des nanotubes d'oxyde de titane recuit à 450°C et de substrat du verre en fonction de la longueur d'onde. [4]

L'absorption (ou densité optique) des nanotubes de TiO<sub>2</sub> ont été estimées à partir du spectre de transmittance "T" en suppose que toute la lumière incidente est soit transmise ou absorbée, la réflexion ou la diffusion étant négligeable en utilisant la relation :

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

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

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

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

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

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

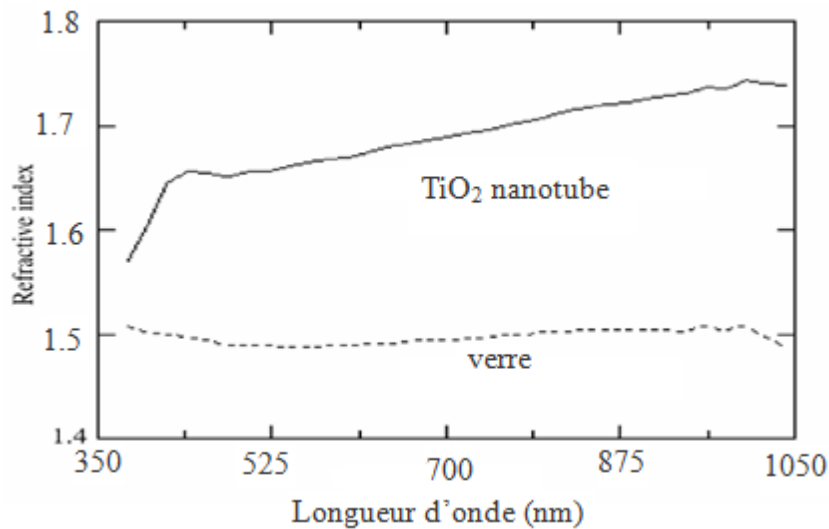
L'indice de réfraction des nanotubes de dioxyde de titane a été calculé en utilisant le spectre de transmission dans la gamme 380-1100 nm employant la méthode de l'enveloppe:

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

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

Où  $n_0$  et  $n_s$  sont les indices de réfraction de l'air et le nanotube de  $\text{TiO}_2$  respectivement,  $T_{\max}$  est le maximum de l'enveloppe et  $T_{\min}$  est le minimum de l'enveloppe.

La figure (I.8) représente la variation de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. [4]



**Figure I.8 :** Variation de l'indice de réfraction des nanotubes de  $\text{TiO}_2$  recuit à  $450^\circ\text{C}$  en comparaison avec le substrat de verre dans la gamme 380-1050 nm. [3]

L'indice de réfraction moyen du tableau de nanotubes ( $450^\circ\text{C}$  recuit) a été trouvé à 1,66 dans le domaine visible (380-800 nm).

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

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



Où  $T_s$  est la transmittance de verre.

La porosité de l'architecture des nanotubes de  $TiO_2$  a été déterminée à partir de la relation :

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

Où  $n = 1,66$  et  $n_d = 2,5$ , sont les indices de réfraction de la structure de nanotube recuit à  $450^\circ C$  et des films d'Anatase non poreuses respectivement. Le faible indice de réfraction est dû à la porosité élevée de l'architecture des nanotubes. Le diamètre des nanotubes est très inférieur à la longueur d'onde de la lumière dans le domaine du visible, ce qui réduit la réflexion de la lumière à partir de la surface de l'architecture. La figure (I.9), illustre l'absorbance des nanotubes de  $TiO_2$  en fonction de la longueur d'onde. [3]

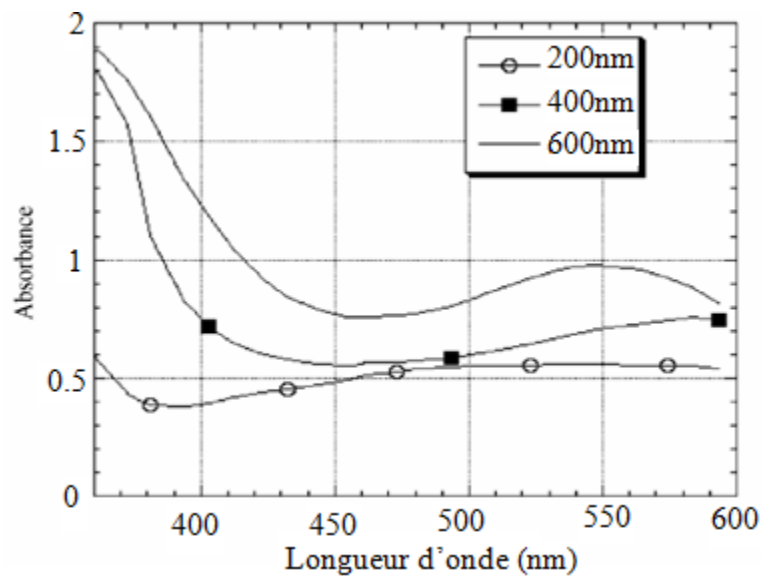


Figure I.9: Absorbance des nanotubes de dioxyde de titane en fonction de la longueur d'onde .

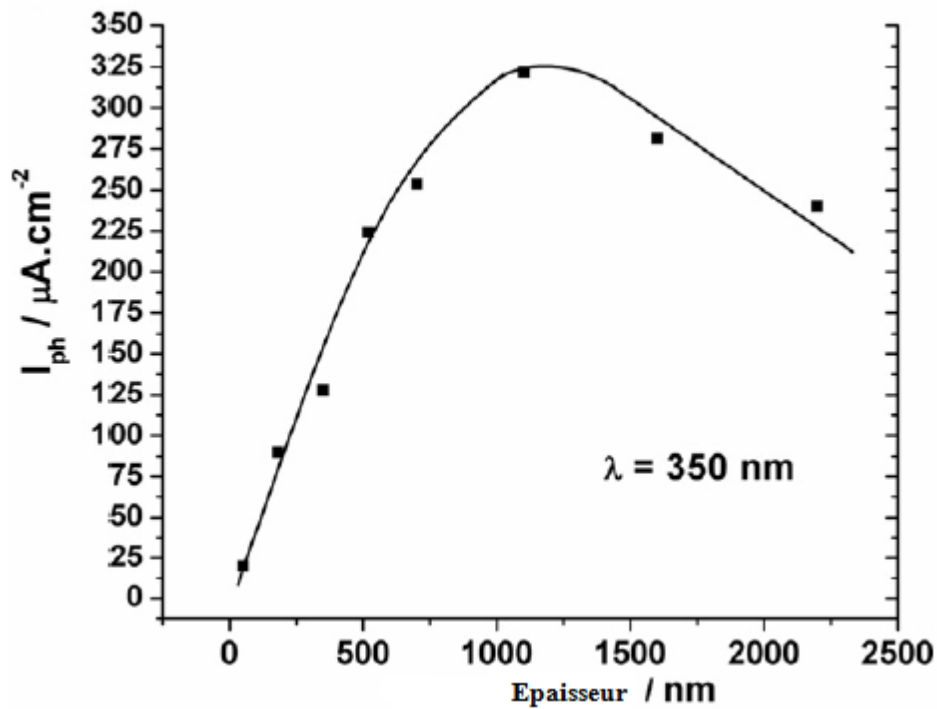
Le coefficient d'absorption  $\alpha$  et la largeur de bande interdite  $E_g$  sont liés par la relation:

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

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

### I.2.2.3. Propriétés électriques

D'après Les travaux de Craig A. Grimes, Gopal K. Mor [5], Les propriétés électroniques des nanotubes de  $TiO_2$  ont été déduite par la mesure de photocourant. Le photocourant généré dépend de l'état de cristal. Le spectre photocourant (figure (I .10)) été enregistrés lors d'une impulsion de lumière à une longueur d'onde de 350 nm a été appliqué pendant 10s. Pour les nanotubes recuit à  $450^\circ C$ , une première augmentation rapide du courant sont enregistrées, suivies par une progressive diminution de photocourant avec le temps. Ce comportement a été expliqué par un début de recombinaison des porteurs [5].



**Figure I.10 :** Variation du courant photoélectrique en fonction de l'épaisseur des nanotubes de  $TiO_2$  mesurée à la longueur d'onde de 350 nm . [5]

Pour les couche nanotubes de  $TiO_2$  recuit, le courant photoélectrique augmente de façon continue au cours du temps pendant l'illumination, On introduit dans la largeur de la bande interdite de  $TiO_2$  anatase ( $E_g = 3,2$  eV), qui agissent comme des sites de piégeage de la lumière en raison de la gravure électrochimique induite par l'oxyde formé. Pendant l'illumination au cours du temps, les pièges sont remplis avec une charge photogénéré qui peuvent augmenter la durée de vie des porteurs de charge. Par conséquent, le photocourant augmente progressivement à mesure que les sites soient remplis. [5]

### I.2.3. Elaboration des structures nanotubulaires

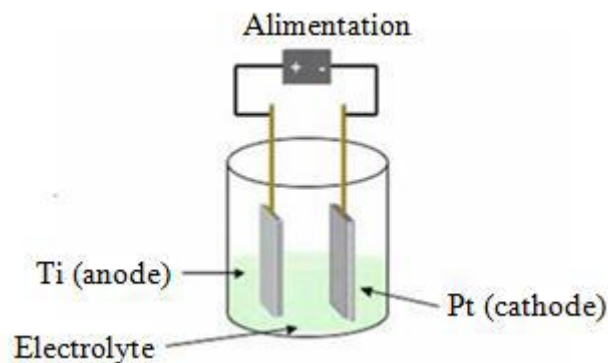
Parmi les différentes méthodes de fabrication des nanotubes, l'anodisation électrochimique qu'est offre une bonne adhérence une bonne conductivité électrique puisque la couche d'oxyde croît directement à partir du substrat métallique de titane .

#### I.2.3.1. L'anodisation électrochimique

L'anodisation, appelée également oxydation anodique, C'est une opération qui, par un processus électrolytique, substitue à la couche d'oxyde (Titane) qui recouvre naturellement le titane, une couche d'oxyde d'épaisseur plusieurs centaines de fois supérieure. En effet, l'épaisseur de la couche d'oxyde naturelle est de l'ordre d'une centaine de nanomètres, alors que la couche obtenue par anodisation est couramment de l'ordre de la dizaine de micromètres. Celle-ci peut même atteindre, dans des conditions particulières, plusieurs centaines de micromètres . [6]

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

La pièce subissant l'anodisation est connectée à la borne positive d'une alimentation de courant continu et placés dans un électrolyte où il sert comme anode. La cathode est généralement une plaque ou une barre de platine, bien que des matériaux tels que le carbone est parfois utilisé. La figure (I.11) illustre la cellule électrochimique utilisée lors de l'anodisation.

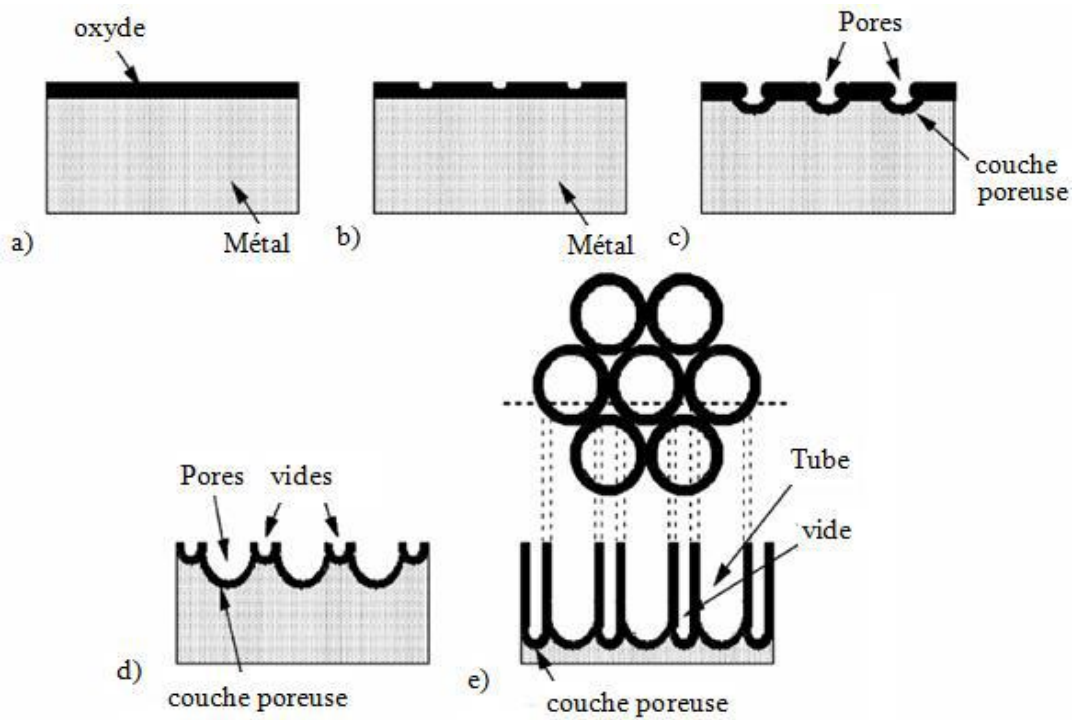


**Figure I.11:** Description d'une cellule électrochimique dans laquelle l'échantillon Ti est anodisé . [6]

### **I.2.3.2. Mécanisme de croissance des structures nanotubulaires**

Les nanotubes de  $TiO_2$  se forment par simple anodisation de titane dans une solution électrolytique contenant en générale du fluor ou des ions chlorures. On distingue principalement cinq étapes :

- La première étape consiste à la formation d'une couche mince d'oxyde sur la surface de titane (fig I.12.a) ;
- Dissolution localisée de cette couche pour former des petits trous (pores individuels) (fig I.12.b) ;
- La croissance des pores et le début de formation d'une couche poreuse (I.12. c) ;
- La croissance continue de la couche poreuse ; l'élargissement, ainsi que l'approfondissement du pore. Le résultat est un pore et présence de reste de la couche poreuse (vide entre les pores) (Fig I.12. d) ;
- Les nanotubes complètement développés . [7]



**Figure I.12 :** Représentation des différentes étapes de formation des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ . [7]

Le processus d'anodisation comprend essentiellement deux phénomènes principaux: l'un est l'oxydation et l'autre la dissolution. [8]

### Gravure électrochimique

Au début de l'anodisation, une couche d'oxyde est initialement formée en raison de l'interaction des cations métalliques  $\text{Ti}^{4+}$  avec les ions d'oxygène  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{OH}^-$  dans l'électrolyte, peut être considérée comme répartie uniformément sur toute la surface. Après la formation d'une couche d'oxyde initiale, ces anions migrent à travers la couche d'oxyde atteignant l'interface métal / oxyde où ils réagissent avec le métal. [8]

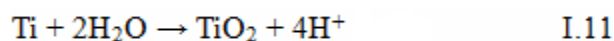
- Réactions anodiques:



- La réaction cathodique étant la réduction de  $\text{H}_2\text{O}$  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 :



### I.2.4. Les facteurs influençant la croissance des couches nanotubulaires de $\text{TiO}_2$

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. [9]



### I.2.4.1. Type d'électrolyte

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

Dans le tableau (I.1) présente une liste de quelques électrolytes utilisés pour l'élaboration des nanotubes. [9]

**Tableau I.1** : Quelques électrolytes utilisés pour l'élaboration des nanotubes. [9]

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

### I.2.4.2. Influence du potentiel

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

$$d = K * V$$

La constante  $k = 2 \times f_a$ , où  $f_a$  désigne le facteur de croissance de la couche d'oxyde qui est égal à 2.5 nm/V pour le TiO<sub>2</sub>. [9]

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

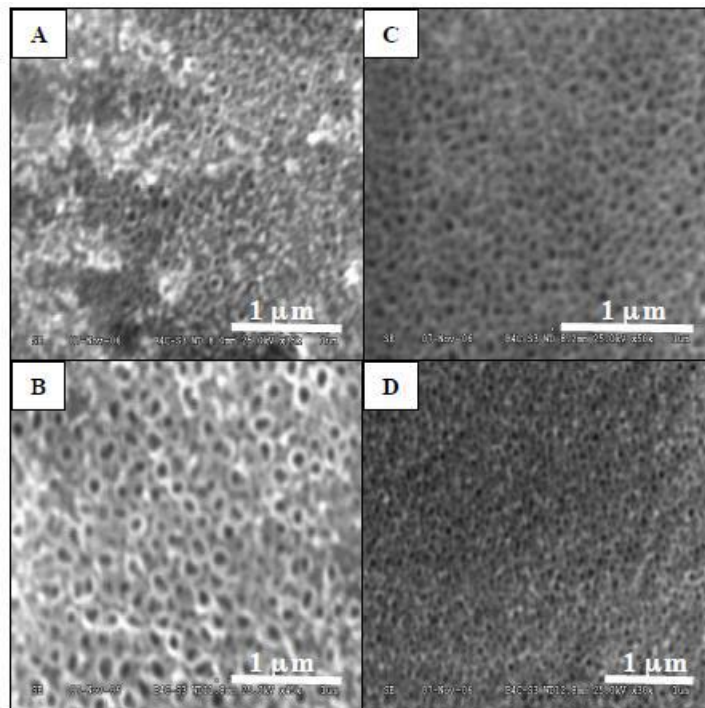
L'élaboration et l'obtention des réseaux hautement organisées des nanotubes de TiO<sub>2</sub> sont conditionnées par le meilleur choix des paramètres de synthèse (potentiel d'anodisation, concentration en ions fluorures). Selon ces différents paramètres d'élaborations, on a pu distinguer jusqu'à présent quatre générations de nanotubes d'oxyde de titane. [9]

#### I.2.5.1. Première génération

La structure nanotubulaire de TiO<sub>2</sub>, a été observée pour la première fois par Zwingli et ses collaborateurs en 1999 de l'école de Mine de Paris, par anodisation d'une feuille de titane dans une cellule électrochimique à deux électrodes avec une cathode de platine dans une solution d'acide fluorhydrique (HF).

À des faibles tensions d'anodisation ; la morphologie du film obtenu est similaire à celle d'alumine poreuse avec une taille de pores de 15 à 30 nm. On augmente la tension d'anodisation la structure présente d'ondulations le long des parois du tube avec une longueur allant de 200 à 500 nm. Cette limite en taille a été expliquée par le fait que les ions fluorures (entre 0,1 à 0,3 M) dissolvent la majeure partie de l'oxyde qui se forme sur le métal empêchant ainsi la formation de plus longs nanotubes. [9]

La figure (I.13) présente la morphologie d'anodisation d'une feuille de titane à tension constante dans un électrolyte à base de HF avec une augmentation progressive de la concentration (à partir de 0,5% à 10%).



**Figure I.13 :** Anodisation de titane pendant 5 minutes dans (a) 0,5%, (B) 1%, (C) 5%, et (D) 10% HF des solutions . [10]

La morphologie des nanostructures subi une transformation détectable avec la variation de la concentration de HF. À de faibles concentrations de HF (figures A et B), les nanopores présentaient des structures tubulaires distinctes. Les nanostructures formées à des concentrations plus élevées (figure (I.13.C et D) présentent des tubes connectés et le diamètre des nanopores progressivement diminué, approximativement de 100 nm à 50 nm . [10]

### I.2.5.2. Deuxième génération

En utilisant des électrolytiques appropriés contenant des sels de fluorure tels que : NaF et NH<sub>4</sub>F 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<sub>2</sub> pouvait réduite, entraînant ainsi la croissance des couches nanotubulaires excédent 2 µm d'épaisseur . [10]

Macak et ces collaborateurs ont également rapporté que le taux de dissolution de  $\text{TiO}_2$  et du titane dans des électrolytes contenant les ions fluorures est plus élevé dans une solution à pH faible (figure I.14). L'épaississement des couches nanotubulaires a été expliqué par la forte dissolution du titane au fond des pores (acidification localisée due à la dissolution du titane et du l'oxyde de titane).

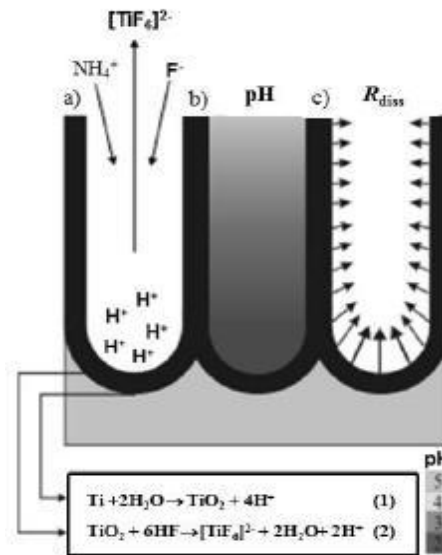


Figure I.14: Distribution du pH à la long d'un tube. [9]

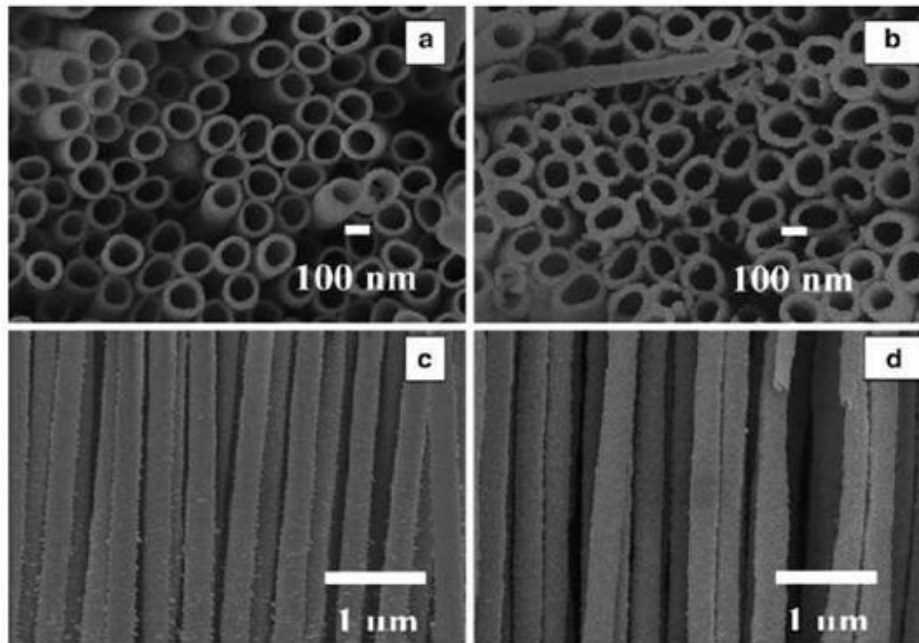
### I.2.5.3. Troisième génération

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

Les nanotubes obtenus sont caractérisés par un plus faible diamètre des pores et une longueur de tubes pouvant atteindre  $70 \mu\text{m}$ . Une structure directionnelle parfaite peut être également obtenue pour ce type d'électrolyte . La figure (I.15) représente les images MEB des échantillons de titane anodisés dans HF-DMSO.

Très récemment des nanotubes de  $1000 \mu\text{m}$  de longueur ont été développés par le groupe de Schmuki en utilisant des électrolytes à base d'éthylène glycol .

La longueur maximale des nanotubes a été obtenue avec une courte période d'anodisation, ce qui implique un taux de croissance plus rapide. Nous attribuons ce comportement: (a) une mince couche d'oxyde qui favorise la migration des ions a travers l'interface oxydemétal (B) une diminution de la vitesse de gravure chimique . [10]



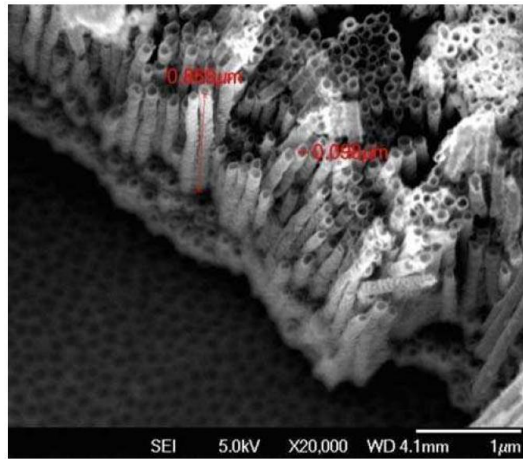
**Figure I.15:** Micrographie MEB montrant les morphologies des nanotubes synthétisés dans 2,0% de HF-DMSO pour 70 h à : (a, c) 40 V et (b, d) 60 V. faces supérieures (a, b), coupes transversales (c, d). [10]

#### 1.2.5.4. Quatrième génération

Ces nanotubes sont connus par le nom RBA (Rapid Break-down Anodization) [1] a été synthétisée dans des milieux exempts de Fluor (HCl, NaCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 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. La figure (I.16) représente une image MEB du Ti anodisé dans un mélange de HCl et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

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

En 2007, Richter et ses collaborateurs ont synthétisés des nanotubes dans des électrolytes contenant des sels de chlore (0,4 M et un pH autour de 1,5) en combinaison avec des acides oxalique, formic, trichloroacetic, gluconic, hydrochlorique et sulfuric. Les diamètres de tubes étaient entre 15 et 35 nm et l'épaisseur d'environ 5 nm. [11]



**Figure I.16 :** Elaboration de nanotubes de  $\text{TiO}_2$  auto-organisés par anodisation à 20V d'un film de Ti dans un électrolyte contenant 0,5M HCl + 0,4 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ . [11]

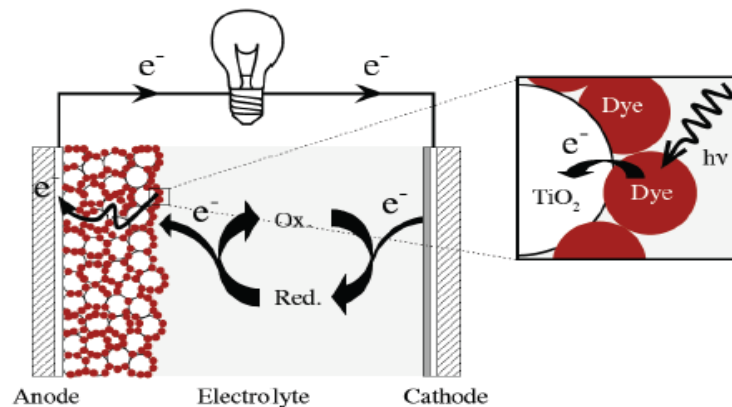
### I.3. Domaines d'applications des nanotubes de $\text{TiO}_2$

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

#### I.3.1. Photovoltaïque

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

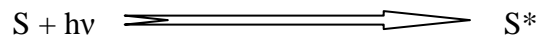
Contrairement au photovoltaïque conventionnel, l'absorption de la lumière et le transport des charges sont deux tâches dissociées dans les cellules Grätzel. La lumière est absorbée par un pigment photosensible appelé "dye", déposé à la surface des nanoparticules d'oxyde de titane. Ces nanoparticules baignent dans un électrolyte, généralement une solution d'ions iodure et triiodure ( $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ ), assurant la conduction jusqu'aux électrodes. La figure (I.17, 18) illustre le principe de fonctionnement de la cellule. [9]



**Figure I.17 :** Principe de fonctionnement d'une cellule Grätzel. [11]



Sous illumination ; Le colorant (dye) absorbé sur la surface des particules de  $\text{TiO}_2$ , absorbent les photons d'énergie  $h\nu$  qui le font passer d'un état électronique  $S$  à un état excité  $S^*$ .



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

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



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

A la cathode, cet électron qui a perdu de l'énergie durant son parcours se recombine au réducteur de l'électrolyte, l'ion triiodure, pour former l'ion iodure  $\text{I}^-$ .



Finalement, l'ion iodure ( $\text{I}^-$ ) réagira avec le colorant oxydé et lui fournira un électron, ce qui fait revenir le système à son état initial. Tout ceci forme une boucle, ce qui permet d'avoir un circuit électrique. [11]

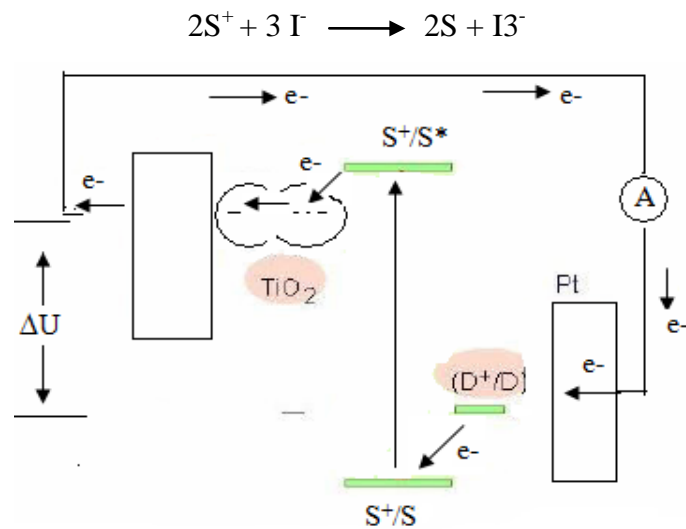


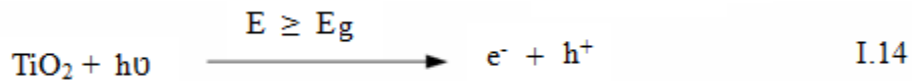
Figure I.18 : Transferts électroniques dans une cellule Grätzel. [11]

Le temps de recombinaison de l'électron, injecté précédemment dans la BC du  $\text{TiO}_2$ , est plus faible que le temps de réaction entre  $S^+$  et le réducteur de la solution (de l'ordre de la nanoseconde). Ce différentiel de vitesse empêche toute recombinaison une fois l'électron injecté dans le semi-conducteur et assure une bonne séparation des charges. [10]

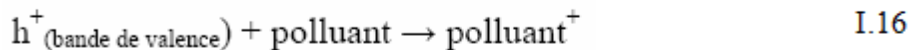
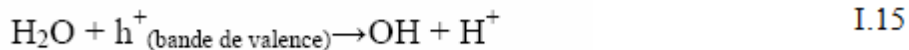
### I.3.2. Photocatalyse

La Photocatalyse a fait l'objet de nombreuses investigations et des applications. Apparue en 1970 suite à des travaux de Fujishima et Honda qui ont utilisé une photoanode de  $\text{TiO}_2$  de structure anatase ( $E_g = 3,2\text{eV}$ ) irradiée par la lumière solaire pour décomposer l'eau. Par la suite, Grimes et col ont appliqué un rayonnement UV sur des rangées fortement ordonnées des nanotubes de dioxyde de titane et ont constaté que l'épaisseur des parois des nanotubes est un paramètre principal qui influence l'activité photocatalytique.

La Photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur ( $\text{TiO}_2$ ) (figure I.19) ; L'irradiation avec une énergie égale ou supérieure à la bande interdite du SC ( $\text{TiO}_2$ ) a pour effet le passage d'un électron de la BV à la BC et cet état excité se traduit par la création de deux espèces très réactives, un électron sur la BC et un trou sur la BV. Cette étape initiale est représentée par cette réaction [9]:



Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de  $\text{TiO}_2$ , suivant les réactions:



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

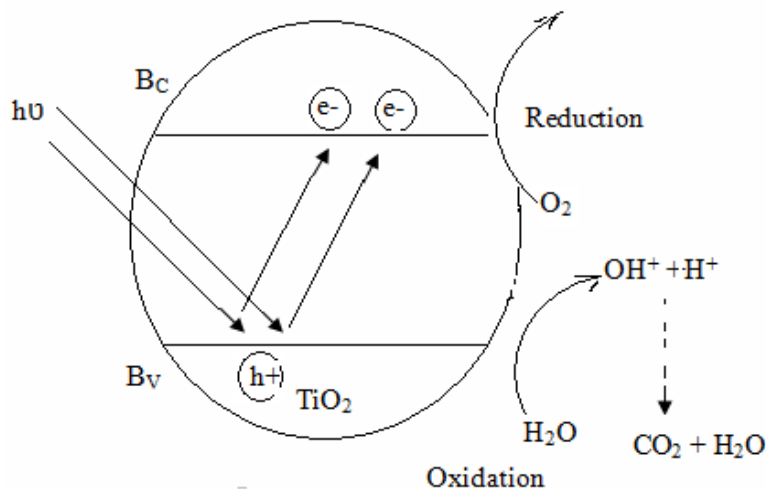
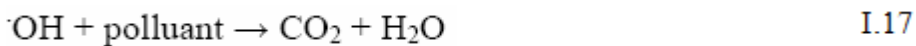


Figure I.19 : Mécanisme du processus photocatalytique. [11]

L'Anatase et le Rutile, sont connus pour leurs activités photocatalytiques . Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux variétés. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'Anatase (3,23 eV) et du Rutile (3,02 eV) et la position de la bande de valence permet la formation de trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées. [11]

### **I.3.3. Capteurs de gaz**

La pollution de l'air est un des problèmes qui a besoin du développement de détecteur de gaz surtout dans les pays industriels. Au début des années 60, il y a la découverte des oxydes semi-conducteurs qui sont capables de détecter des gaz. Le  $\text{TiO}_2$  est un des oxydes semi-conducteurs utilisés pour sa meilleure sensibilité au gaz comme le gaz d'oxygène et particulièrement quand il est dopé avec des impuretés comme le niobium Nb.

Un capteur de gaz est défini comme un composant dont au moins une de ses propriétés physique change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux. D'une manière générale un capteur est composé de deux éléments principaux: l'élément sensible sur lequel passe la réaction avec l'espace gazeuse, et le transducteur : est un dispositif qui permet la conversion du résultat de la réaction entre le gaz et l'élément sensible en un signal qu'on peut mesurer facilement. Le principe de la détection repose sur la variation de la conductivité électrique d'un oxyde métallique quand celui-ci est mis en contact avec un nouvel environnement gazeux . [11]

### **I.3.4. Biomédicales**

Une application très importante de la modification de surface de titane est dans des applications biomédicales. Aujourd'hui, Environ 40 % des matériaux biomédicaux sont basés sur le titane ou les alliages de titane. [10]

## **I .4. L'oxyde d'étain $\text{SnO}_2$**

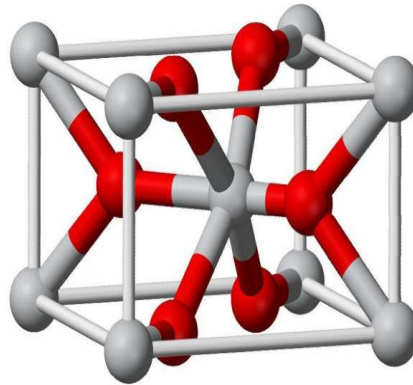
L'oxyde d'étain est un oxyde transparent semi-conducteur de type n. Il a été le premier TCO à être commercialisé. Le  $\text{SnO}_2$  est un matériau chimiquement inerte et dur mécaniquement; il résiste aux hautes températures et est stable vis à vis de l'atmosphère [12].

### **I .4.1. Structure cristalline**

Le dioxyde d'étain présente une seule phase stable à pression ambiante appelée cassitérite et adopte une maille quadratique de type rutile. Son groupe d'espace est  $P4/m.nm$ .

La maille élémentaire a pour paramètres  $a = b = 0,475 \text{ nm}$  et  $c = 0,318 \text{ nm}$  et contient six atomes. Chaque ion étain,  $\text{Sn}^{4+}$ , est au centre d'un octaèdre presque régulier formé par six ions oxygène,  $\text{O}^{2-}$ , tandis que chaque  $\text{O}^{2-}$  est entouré par trois  $\text{Sn}^{4+}$  situés aux sommets d'un triangle isocèle. [12]

Les rayons ioniques du cation  $\text{Sn}^{4+}$  et de l'anion  $\text{O}^{2-}$  ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm. Une représentation schématique d'une maille élémentaire de dioxyde d'étain est reportée en (figure I-20).



**Figure I.20:**Maille élémentaire du  $\text{SnO}_2$  (structure rutile) [12].

#### • Les différentes phases de l'oxyde d'étain

Les films d'oxyde d'étain sont amorphes quand ils sont déposés à des températures inférieures à  $350^\circ\text{C}$ . Ce n'est qu'à partir de cette température que la cristallisation de ces films commence.

Les films minces d'oxyde d'étain élaborés par les différentes techniques de fabrication sont généralement non stoechiométriques, ils présentent des phases métastables telles que  $\text{SnO}$  et  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . La phase  $\text{SnO}$  apparaît à la température de dépôt de  $400^\circ\text{C}$  et disparaît à la température de  $500^\circ\text{C}$ . Cette phase se décompose en  $\text{SnO}_2$  et  $\text{Sn}$  à une température de recuit de  $450^\circ\text{C}$  [2]. Ceci montre qu'un recuit des dépôts à  $500^\circ\text{C}$  est nécessaire pour avoir une bonne stoechiométrie  $\text{SnO}_2$ .

La phase  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  apparaît lors d'un traitement thermique à  $600^\circ\text{C}$  pendant 5 minutes et se transforme en  $\text{SnO}_2$  après un recuit à  $600^\circ\text{C}$  pendant une durée d'une heure. [8]

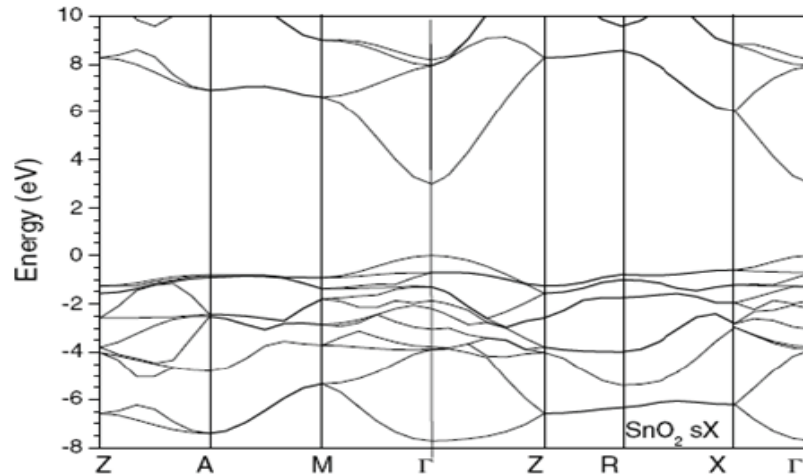
#### **I.4.2. Propriétés électriques**

L'oxyde d'étain présente une charge en électrons libres de l'ordre de  $1.6 \cdot 10^{-19}\text{C}$ . Celui-ci peut être dopé pour améliorer ses propriétés électriques. Le  $\text{SnO}_2$  est dopé principalement avec l'antimoine (Sb), le fluor (F), l'arsenic (As) et le niobium (Nb).

Le fluor augmente la conductivité de l'oxyde d'étain et n'affecte pas sa transmission dans la gamme du visible [4]. Ceci grâce aux grandeurs proches des tailles des atomes d'oxygène ( $r = 0.132 \text{ nm}$ ) et du fluor ( $0.133 \text{ nm}$ ) ainsi que des énergies de liaisons Sn-F ( $466.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) et Sn-O ( $527.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

• Le gap du SnO<sub>2</sub>:

Le gap de l'oxyde d'étain en couches minces varie entre 3.6 et 4.2eV, ses variations sont liées aux techniques utilisées pour son élaboration. Les extrema de la bande de valence et de la bande de conduction sont sur le même axe des vecteurs k où k est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin. Les transitions des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction se font verticalement, le matériau, oxyde d'étain, est dit à gap direct. [7]



I.4.3. Propriétés optiques

Le SnO<sub>2</sub> présente une réflexion importante du rayonnement solaire dans la gamme de l'infrarouge, et une forte absorption dans le domaine ultraviolet, tandis qu'il a une transmission de l'ordre de 85% dans la gamme du visible. Il devient opaque au-delà de 1200 nm. Cette diminution de la transmission optique est due à la forte augmentation de l'absorption provoquée par la présence des électrons libres. [5]

I.4.4. Applications du SnO<sub>2</sub>

Dans le contexte d'une utilisation commerciale, l'oxyde d'étain présente de nombreux avantages en comparaison avec les autres TCO. Préparé en couche mince, l'oxyde d'étain dopé au fluor a la propriété remarquable d'être à la fois transparent sur toute l'étendue du spectre solaire et très bon conducteur électrique. Cette propriété fait du SnO<sub>2</sub> dopé au fluor un bon candidat dans le domaine de l'optoélectronique en particulier pour les cellules photovoltaïques qui convertissent le rayonnement solaire en électricité. Saint-Gobain a, par exemple, breveté un substrat transparent en verre, recouvert d'un empilement de couche dont un film de SnO<sub>2</sub>:F rugueux, constituant une électrode, déposé par CVD à une température supérieure à 600°C. Sa rugosité permet de diminuer les pertes par réflexion et donc d'augmenter l'absorption de la lumière par le silicium qui constitue la partie active de la cellule solaire. L'oxyde d'étain sert d'électrode transparente dans la fabrication de cellule



photovoltaïque à base de Si amorphe, mais également dans le cas des cellules CIGS (Cuivre, Indium, Gallium et Sélénium).

Les films d'oxyde d'étain occupent également une grande place dans la fabrication de vitrages et de miroirs « intelligents ». Une cellule électrochimique est par exemple introduite entre deux électrodes de SnO<sub>2</sub>:F pour obtenir un miroir électrochrome (rétroviseur anti éblouissement). Les principales caractéristiques de l'oxyde d'étain utilisé dans cette application sont : une grande transparence, une inertie chimique, une faible rugosité. Il est également utilisé pour sa grande réflectivité dans l'infrarouge, afin de fabriquer des vitres destinées à améliorer l'isolation thermique.

Ce semi-conducteur est également utilisé dans le cadre du développement de détecteur de gaz comme CO, H<sub>2</sub>, ou encore H<sub>2</sub>S. Le fonctionnement se base sur la variation réversible de la conductivité surfacique lors de l'adsorption de gaz. Le caractère poreux des films d'oxyde d'étain polycristallin présente un intérêt dans l'amélioration de la sensibilité du capteur. Le mécanisme communément accepté est une adsorption d'ions oxygènes comme O<sup>2-</sup>, O<sup>-</sup> ou O<sup>-2</sup> à la surface de l'oxyde d'étain lorsque celui-ci est exposé à l'air. Afin de compenser ces charges négatives, des zones de déplétion se créent, entraînant la formation de barrière de potentiel aux joints de grains, et de ce fait une augmentation de la résistivité. Lorsqu'un gaz réducteur atteint la surface, les oxygènes adsorbés réagissent, et libèrent des électrons dans les régions de charge d'espace, abaissant ainsi la hauteur des barrières de potentiel.

La conductivité de l'oxyde d'étain varie donc selon l'atmosphère dans laquelle il se trouve. La thèse de F. Hellegouarc'h, effectuée au laboratoire, a permis de démontrer l'efficacité des films d'oxyde d'étain déposé par PECVD, pour la détection de très faible quantité de vapeur d'éthanol (quelques ppm) . L'utilisation de films nanocristallins permet d'améliorer la sensibilité de l'oxyde d'étain. Shukla et al ont ainsi synthétisé des films d'oxydes d'étain de 100 à 150 nm, constitués de cristallites de 6 à 8 nm, et démontré leur efficacité pour la détection à température ambiante de H<sub>2</sub> .

Les chercheurs du Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (LISE) du CNRS ont contribué au développement d'une technique de protection par voie électrochimique.

L'oxyde d'étain est apparu comme étant le matériau le plus adapté à cette application. En effet, d'après l'étude réalisée par R. G. Gordon, l'oxyde métallique le plus apte à résister à la rudesse des conditions sous-marines est le SnO<sub>2</sub>: F. Il possède la meilleure résistance thermique, mécanique, et chimique. C'est également le TCO le moins coûteux, et sa résistivité est suffisamment faible pour qu'il puisse être exploité comme électrode dans ce procédé.

Le procédé mis au point par Cachet et al. Consiste à déposer par pyrolyse de spray, une couche mince d'oxyde d'étain dopé au fluor de résistivité faible, puis une couche d'oxyde d'étain dope antimoine afin d'améliorer encore la conductivité, sur un substrat de verre. Une pile délivre ensuite une tension de quelques volts entre ce verre conducteur (anode) et une autre électrode (cathode). Lorsque ce dispositif est plongé dans un bain d'eau de mer contenant des ions chlore, ceux-ci sont oxydés en HClO, espèces connus par le grand public à travers la fameuse « eau de Javel ». En transférant ce procédé sur des hublots destinés à être immergé

Longuement en eau de mer, il constitue une protection efficace contre la formation d'un biofilm. Plus récemment, cette équipe a également montré l'efficacité antibactérienne de l'oxyde d'étain en présence de sérum d'alumine bovine et d'ions chlores. L'oxyde d'étain nanocristallin est intéressant dans le cadre de la synthèse de boîtes quantiques, matériaux à la pointe de la recherche dans le domaine des transistors, diodes lasers et cellules photovoltaïques. Une boîte quantique est un nanocristalline de dimension inférieure à une dizaine de nanomètre, qui de part sa taille, confine les électrons dans les trois dimensions et donne ainsi au matériau des propriétés intermédiaires entre un semi-conducteur massif et une molécule. Pour qu'une boîte quantique soit performante à température ambiante, elle doit satisfaire à un certain nombre de conditions : une taille la plus petite possible, une distribution de taille uniforme, et une faible densité de défauts, afin d'avoir le moins d'états localisés possible. En maîtrisant la formation de ces inclusions nanocristallines dans l'oxyde d'étain amorphe produit par PECVD, il serait ainsi possible d'obtenir des matériaux calibrés pour cette utilisation.

La variété d'applications dans lesquelles l'oxyde d'étain tient une place implique également que les films utilisés doivent avoir des propriétés (transparence, épaisseur, conductivité, ou encore nanostructure) adaptées. Pour cela, un grand nombre de méthodes a été développé ces dernières années [12].

### **I.4.5. Choix du dopant des couches minces de SnO<sub>2</sub>**

Le dopage des couches minces d'oxyde d'étain peut être réalisé avec un grand nombre d'éléments tel que (le chlore, l'indium et le fluore...). Le dopant qui a été disponible était le fluore dans le composé (NH<sub>4</sub>F, 2H<sub>2</sub>O). [13]

#### **I.4.5.1. Propriétés structurales**

Les spectres de diffractions des rayons X des films SnO<sub>2</sub> dopé fluore à 5%. ces spectres sont traités par le logiciels X'Pert High Score. On observe que film déposé pendant une minute montre un début de cristallisation mais la direction reste indétectable. L'augmentation du temps de dépôt (1,5 minute) participe à la croissance des couches cristallines du fait qu'un

pic suivant la direction (101) est détecté. Ce qui veut dire que pour élaborer du SnO<sub>2</sub> par la méthode spray ultrasonique il faut démarrer à partir d'au moins une minute.

A partir de ce spectre des rayons X, la taille des grains a été calculée en utilisant la FWHM et la formule de Scherrer. La taille moyenne a été trouvée de l'ordre de 42,4 nm pour cette condition de dopage SnO<sub>2</sub>:F à 5%. [12]

#### I.4.5.2 Propriétés Optiques

Il est intéressant de dire que les rayons X ne sont pas disponibles pour faire avec une étude détaillée concernant les propriétés structurales en fonction du temps. Alors on est penché vers l'étude des spectres de transmission et des réflectances des couches en fonction du temps en conservant le taux de dopage en fluore égale à 5% et la température des dépôts égale à 480°C. Ces séries de mesures sont effectués au laboratoire de technopole de bordj Sadriat à Tunis.

Les spectres évoquent une grande transparence dans le domaine du visible (400 nm – 800 nm) avec une transmittance moyenne  $T_{moy}$  autour de 82% pour la majorité des films. Dans le domaine de proche IR, entre 900 et 2500nm, les spectres de transmittances montrent une diminution en fonction du temps de dépôt ; le spectre de l'échantillon déposé pendant 60 secondes la transmittance passe de la valeur 75% pour la longueur d'onde 900nm à la valeur 15% pour la longueur d'onde 2500nm. Alors que la réflectances pour ce même échantillon passe de 10% à 55% pour les mêmes longueurs d'ondes de mesures, une telle couche peut être exploitée dans le piégeage des rayons IR. [8]

#### I.4.5.3 Propriétés électriques

Pour déterminer quelques propriétés électriques des couches de SnO<sub>2</sub> dopée fluor tel que: l'énergie d'activation  $E_a$ , la conductivité  $\sigma$  et la résistance carrée  $R_{carrée}$  de l'échantillon, nous avons utilisé les formules suivantes:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/KT) \quad (\text{I.9})$$

$$(\sigma) = \ln(\sigma_0) - E_a/KT \quad (\text{I.10})$$

$$\ln \sigma = \ln(\sigma_0) - E_a/(K*1000)* (1000/T) \quad (\text{I.12})$$

Avec

$\sigma$ : le conductivité.

$E_a$  : l'énergie d'activation.

$K$  : constant de Boltzmann.

$T$  : la température.

Et  $\sigma$  est donné par :

$$\sigma = 1/d * R_{carre} \quad (\text{I.13})$$

$d$  : l'épaisseur.

$R_{\text{carré}}$  : la résistance carrée d'échantillon.

Pendant le traitement thermique on a varié la température de substrat et chaque fois on a mesuré la résistance carrée de l'échantillon.

Pour la détermination de  $E_a$  et  $\sigma_0$  nous avons tracé  $\ln(\sigma)$  en fonction de variable  $(1000/T)$ , qui donne facilement la pente  $(E_a/1000 \cdot K)$  et la constante  $\ln(\sigma_0)$ . [13]

# *Chapitre II*

*" Les méthodes de caractérisation "*

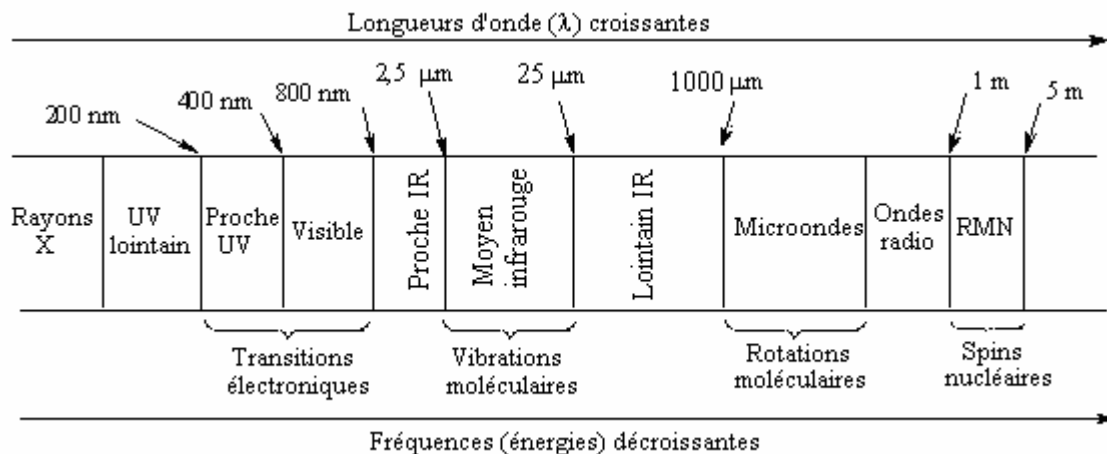


## II.1 La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)

La spectroscopie UV-visible nous permet de mesurer la transmittance ( $T = I/I_0$ ) ou l'absorbance ( $A = \log(1/T)$ ), où  $I_0$  est l'intensité lumineuse incidente et  $I$  est l'intensité mesurée après la traversée du film. une ligne de base est soustraite aux spectres mesurés en mesurant la transmission d'un substrat vierge placé sure le trajet du faisceau préalablement aux mesures sur échantillon. La spectroscopie permet aussi de déduire le coefficient d'absorption molaire (note  $\epsilon$ ) qui est le rapport entre l'absorbance d'une solution colorée et la longueur du chemin optique traversé par un rayonnement monochromatique dans un milieu donné. La loi de Beer-Lamber permet de calculer ce coefficient en utilisant la relation suivante [14] :  $\epsilon = \frac{A}{c \times d}$

### II.1.1. Le rayonnement infrarouge IR

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frédéric Wilhelm Hershel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8  $\mu\text{m}$  à 1000  $\mu\text{m}$ . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5  $\mu\text{m}$  soit 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$ ), le moyen infrarouge (2,5 à 25  $\mu\text{m}$  soit 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) et le lointain infrarouge (25 à 1000  $\mu\text{m}$  soit 400-10  $\text{cm}^{-1}$ ). [14]



**Figure II.1 :** Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique. [14]

Les radiations infrarouges traversent facilement l'atmosphère, même brumeuse. On utilise cette propriété en photographie aérienne, pour prendre des vues panoramiques par temps couvert. L'infrarouge sert aussi au chauffage domestique ou industriel et au séchage des vernis et peintures, du bois, des cuirs, des papiers et pellicules photographiques, à la déshydratation des fruits et légumes. L'une des applications militaires les plus importantes concerne l'autoguidage par infrarouge des missiles. L'infrarouge peut aussi servir pour les

appareils de visée nocturne. En thérapie, les rayons infrarouges activent les processus cellulaires, en particulier la cicatrisation.

Dès 1924, on s'est aperçu que l'énergie du rayonnement infrarouge moyen coïncidait avec celle des mouvements internes de la molécule. Ainsi, la relation entre l'absorption d'un rayonnement IR par une molécule et sa structure moléculaire est mise en évidence. Même si les régions du proche IR et du lointain IR ont suscité un certain intérêt, l'utilisation de la spectroscopie moyenne IR reste la plus adaptée pour l'élucidation de la composition moléculaire d'un composé.

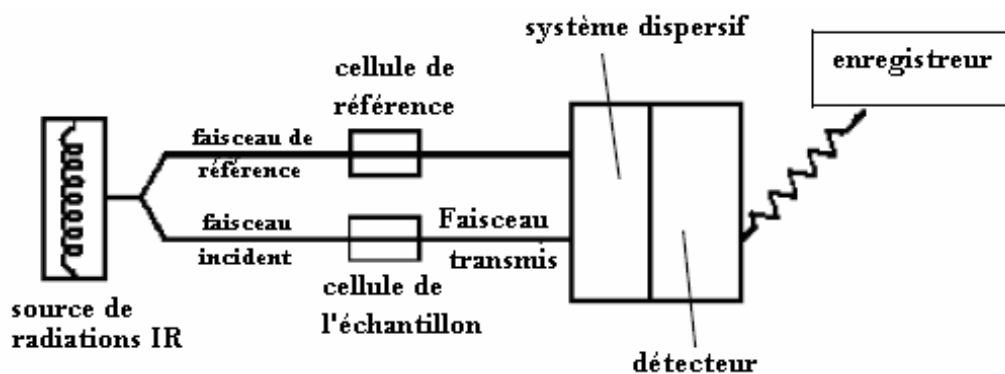
Les spectromètres IR sont construits à partir d'éléments principaux, avec quelques différences au niveau des matériaux utilisés ou de leur montage selon le domaine de l'IR exploité et selon le type d'interaction entre la matière et le rayonnement. [14]

### II.1.2. Types de spectromètres

Il existe deux grands types d'appareils. Leurs différences résident essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'onde.

#### II.1.2.1. Spectromètres dispersifs

Les premiers spectromètres infrarouges sont de type dispersif. Ces appareils sont conçus selon le schéma de principe représenté sur la figure II.2 :



**Figure II.2 :** Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif. [15]

Ces instruments séparent les fréquences de l'énergie émise à partir de la source infrarouge à l'aide d'un prisme (en chlorure de sodium utilisable jusqu'à 650 cm ou en bromure de potassium utilisable jusqu'à 400 cm) ou de réseaux, éléments dispersifs plus efficaces (bloc de silice sur lequel on a gravé des traits, métallique en surface).

Le détecteur mesure la quantité d'énergie pour chaque fréquence qui passe à travers l'échantillon. Il en résulte un spectre qui est le tracé de l'intensité en fonction du nombre d'onde  $I=f(\nu)$ .

Les détecteurs utilisés antérieurement étaient de type thermique (thermocouples).

Les inconvénients de ces appareils sont :

- la relative lenteur des mesures (étant donné que l'instrument mesure chaque fréquence individuellement, l'enregistrement d'un échantillon prend de 10 à 15 minutes),
- la relative insensibilité (la détection nécessite une quantité raisonnable de produit pour une analyse exploitable). Actuellement, il est nécessaire de détecter 0,01% d'un composé dans une matrice ou 10 ppb d'une substance dans l'air.
- la complexité mécanique (existence de certaines parties mobiles toutes sujettes à des problèmes de casse mécanique). [15]

### **II.1.2.2 Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) (non dispersifs)**

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre. [14]

## **II.2 Fonctionnement du spectromètre FT-IR**

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Figure II.3) :

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre.
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible: le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type.
  - pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les 2 faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate).
  - photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte.
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique. [15]

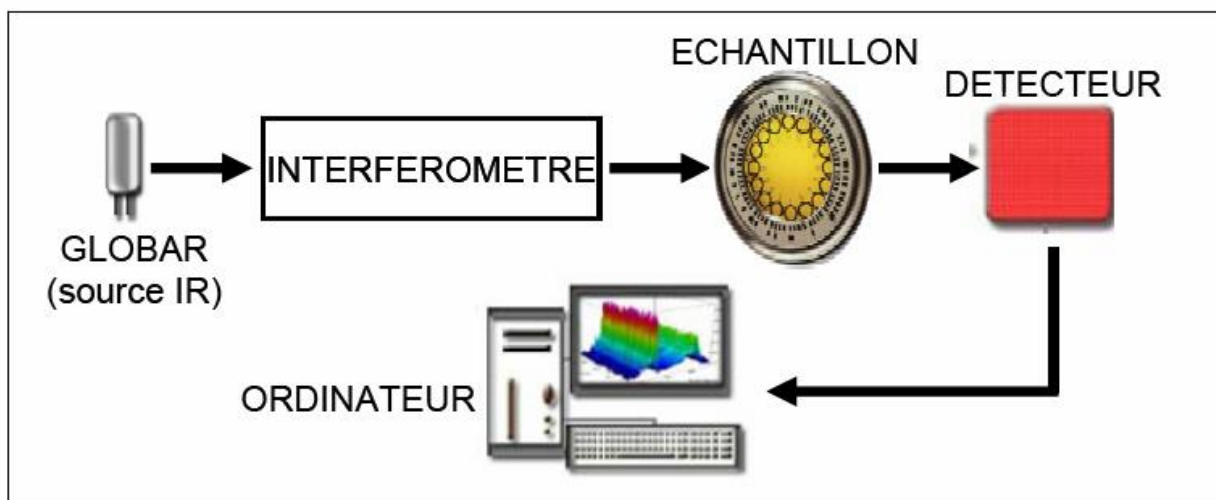


Figure II.3: les composants d'un spectromètre FT-IR. [15]

### II.3. Techniques d'examen des échantillons en spectroscopie FT-IR

Le choix de la technique d'échantillonnage dépend de la nature de l'échantillon. Plusieurs méthodes ont été mises au point pour la caractérisation d'échantillons d'état physique différents par spectroscopie infrarouge avec l'emploi d'accessoires spécifiques.[16]

### II.4. La voltamétrie

La voltamétrie est une technique d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés testés présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés (cations, certains anions, composés organiques), dont certains simultanément, et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés.[15]

#### II.4.1. Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique CV (Cyclic Voltammetry) est une technique basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [12].

La voltampérométrie cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe voltampérométrique (voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction. L'allure générale de tels voltampérogrammes ainsi que les principales grandeurs caractéristiques sont représentées dans la figure ci-dessous (II.4).[15]

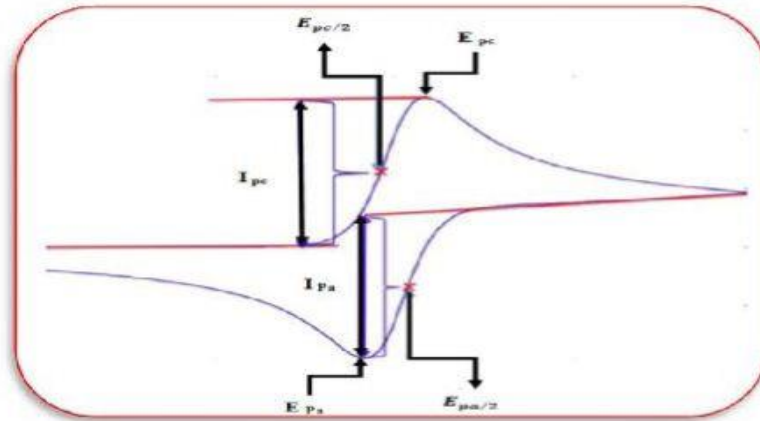


Figure II.4 : L'allure générale de la courbe voltampérométrique. [15]

Avec :

- $I_{pa}, I_{pc}$  : courants des pics anodique et cathodique.
- $E_{pa}, E_{pc}$  : potentiels des pics anodique et cathodique.
- $E_{pa}/2, E_{pc}/2$  : potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodique.
- $\Delta E_p$  : différence de potentiel entre  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$ .

$$Z(w) = |Z|. \exp(jQ) = \text{Re}(z) + j. \text{Im}(Z) \quad (\text{II} .1)$$

#### II.4.2. La chronoampérométrie

Cette technique consiste à imposer à l'électrode de travail un potentiel suffisamment éloigné du potentiel initial (ce n'est pas obligatoire) pour engendrer une réaction totale à l'électrode. Le courant engendré est mesuré et représenté en fonction du temps [15].

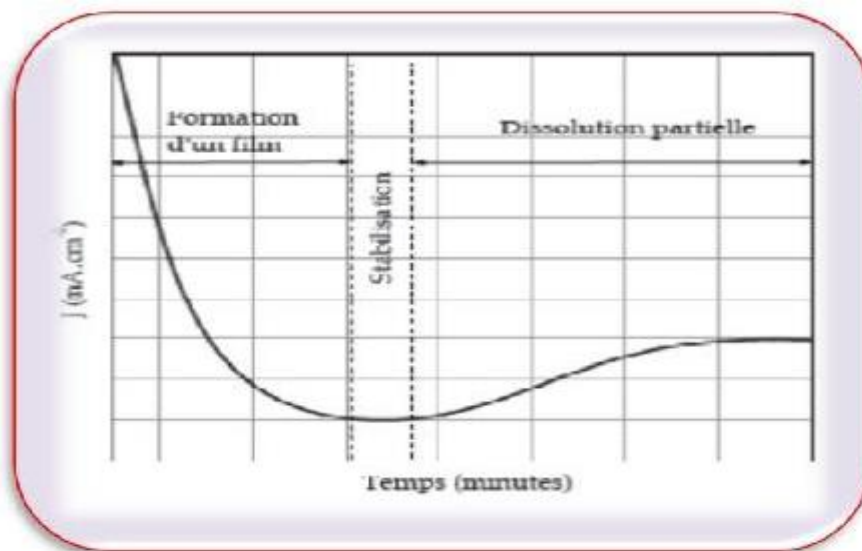


Figure II.5 : Représentation schématique d'une courbe chronoampérométrique. [15]





# *Chapitre III*

*" Etude expérimentale "*

### III.1.Appareillage et matérielle expérimentale

Les différents produits chimique le bain d'électrolyse ainsi que le dispositif expérimental consacré à la réalisation de nos couches seront aborrdet en détail avec les électrodes et les cellules électrochimiques utilisées lors de ce travail.

Nous donnerons ensuite des aperçus sur les différentes techniques d'élaboration: Les techniques électrochimiques, optique par UVet par IR

### III.2. produits chimiques

Le produits chimique utilisé pour l'élaboration et la caractérisation des couche minces de dioxyde de titane sont :

- oxo sulfate de titane:	$m(\text{TiOSO}_4)=100\text{mg}$	
-nitrate de potassium :	$m(\text{Kno}_3)= 50 \text{ mg}$	
- Eau distillé ( $\text{H}_2\text{O}$ ) :	$V (\text{H}_2\text{O})=12.5\text{ml}$	
- acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):	$V(\text{H}_2\text{SO}_4)=12.5\text{ml}$	$C=0.1\text{mol/l}$
- chlorure l'hydrougène (Hcl) :	$V (\text{Hcl})= 25\text{ml}$	
- chlorure d'étain ( $\text{Sncl}_2.2\text{H}_2\text{O}$ ) :	$C (\text{Sncl}_2.2\text{H}_2\text{O})=0.05\text{mol/l}$	



Figure III.1:  $\text{TiSO}_4$

#### III.2.1.Le bain delectrolyse dioxyde de titane :-

Dans un milieu aqueux ,on dissout une quantité d'oxosulfate dans l'eau distillé on ajout le nitrate de potassium et enfin on verse avec précision une quantité d'acide sulfurique afin de fixe le pH, de notre bain, électrolytique a l'aide d'un pH mètre a la valeur 2.01.

### III.3. Matérielle

#### III.3.1.La cellule électrochimique

La mesure volt ampérométrique ont été effectuée dans une cellule électrochimique en plaque de verre a double paroi (figure III.2) le couvercle de la cellule comporte Cinq orifices, trois d'entre eux permettent le passage des électrodes a savoir: électrode de travail , la contre électrode en platine et l'électrode en platine et l'électrode de référence calomel saturée (ECS)

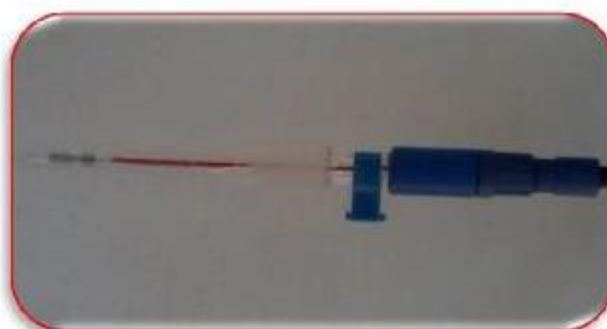


**Figure III.2:** La cellule électrochimique à trois électrodes

### III.3.2. Les électrodes

#### III.3.2.1. Electrode de référence

L'électrode de référence est une électrode au calomel, saturée en KCL( ECS) a qui permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail . le potentiel standard de cette électrode , a 25 c° par rapport a l'électrode normale a hydrogène est de 241 mv.



**Figure III.3:**Électrode de référence(ER).

#### III. 3.2.2. Electrode auxiliaire

La contre électrode permet le passage du courant qui passe dans la cellule électrochimique.



**Figure III.4:**Electrode auxiliaire.

### III.3.2.3. Electrode de travail

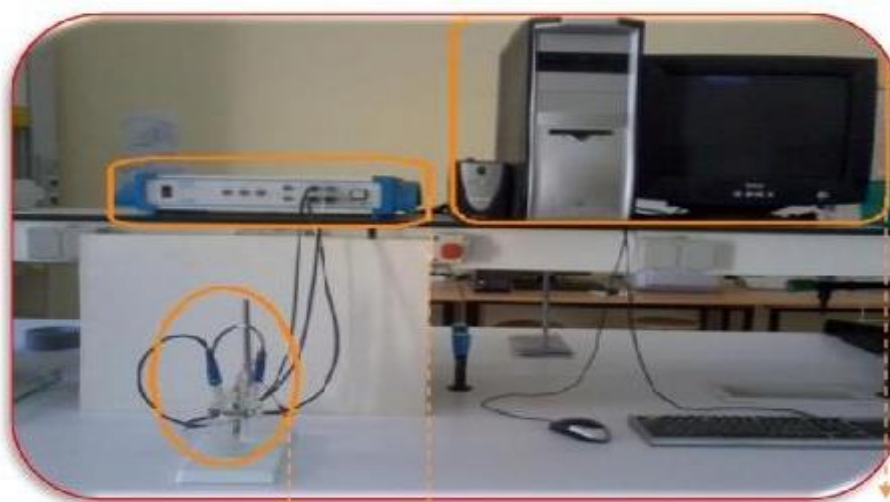
L'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est une plaque de verre dont une seule face est recouverte de ITO .



Figure III.5: Electrode de travail

### III.4 .Appareillage et montage électrochimique

Expérimentation électrochimique ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat galvanostatique (volta Lab PGZ 301 ) relié à un micro – ordinateur doté d'un logiciel volta master. Le potentiostat nous permet d'une façon générale de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant . le dispositif expérimental utilisé dans notre cas est représenté sur la (Figure III.6 )



Cellule électrochimique    Potentiostat/galvanostat    micro – ordinateur

Figure III.6 : Dispositif expérimental utilisés.

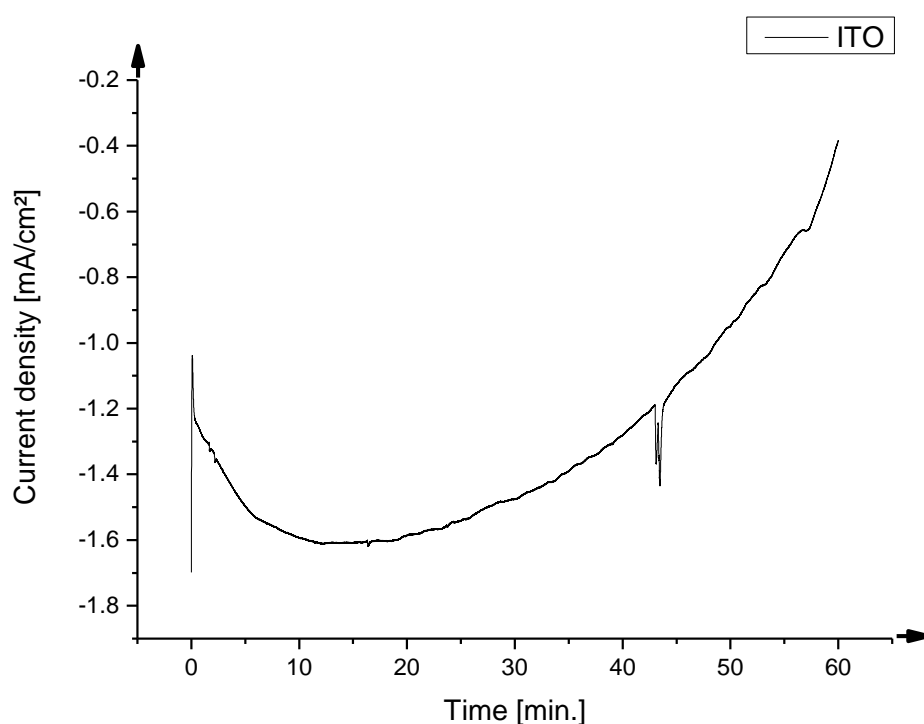
## III.5.Résultats et discussions

### III.5.1. Electrodeposition d'oxyde de titane sur ITO

#### III.5.1.1. chronoampérométrie

les conditions imposé sont les suivant un potentiel fixé à -900 mv pendant 60 min on obtient la courbe de la figure III.7

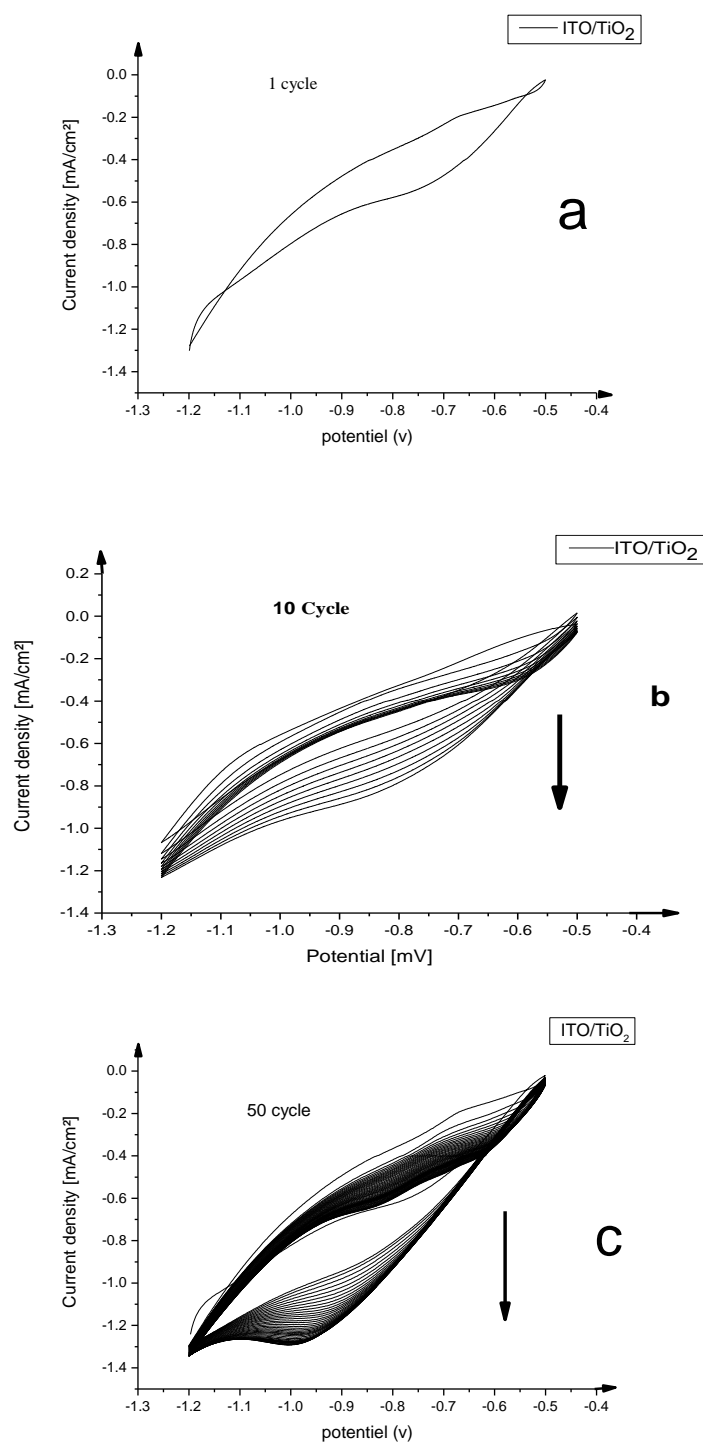
La cellule d'électrodeposition contient 25 ml d'une solution de  $\text{TiOSO}_4$  100mg,  $\text{Kno}_3$  50 mg,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M, la proportion de l'acide sulfurique et d'eau distille sont les mêmes le pH=1.8 après le temps imposé en procède au nettoyage de notre électrode à l'eau distillé et puis à l'acétone, en suite la séché à l'air.



**Figure III.7:** variation du courant en fonction de temps à  $E = -900$  mv.

#### III.5.1.2 Voltampérométrie cyclique

Les condition imposé sont les suivant un intervalle de potentiel compris entre -300 mv et -1200mv à une vitesse de balayage 50mv/s dans la même solution utilisé précédemment, la courbe de la figure III.8 a ,b et c présente respectivement un cycle, 10 cycle et 50 cycle.



**Figure III.8:** voltampérométrie cyclique d' ITO a) un cycle ,b) 10 cycle, c) 50 cycle.

$v = 50 \text{ mV/s}, -300 \text{ mV}, -900 \text{ mV}.$

### III.5.2. Electrodeposition d'oxyde d'étain sur ITO/TiO<sub>2</sub>

les conditions imposées sont les suivantes : un potentiel fixé à -800 mV pendant 60 min. On obtient la courbe de la figure (III.9). La cellule d'électrodeposition contient 25 ml d'une solution de SnCl<sub>2</sub> 100 mg, KNO<sub>3</sub> 25 mg, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M. La proportion de l'acide sulfurique et d'eau distillée sont les mêmes. Le pH = 1.85. Après le temps imposé, on procède au nettoyage de notre électrode à l'eau distillée et puis à l'acétone, en suite la sèche à l'air libre.

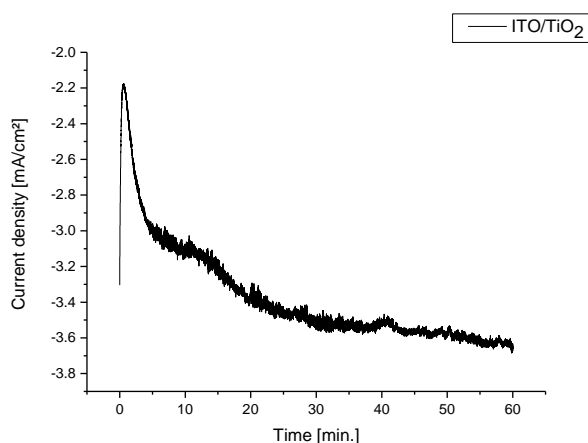


Figure III.9: variation du courant en fonction de temps à E = -800 mV.

### III.6. Caractérisation d'électrode ITO, ITO/TiO<sub>2</sub>, ITO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>

La caractérisation d'électrodes modifiées obtenues par voie électrochimique est suivie par les méthodes citées ci-dessous.

#### III.6.1. Analyse par spectroscopie IR

Nous avons suivi l'évolution de la transmittance (T) d'un verre conducteur (ITO) et celle d'électrode modifiée ITO/TiO<sub>2</sub> et ITO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ).

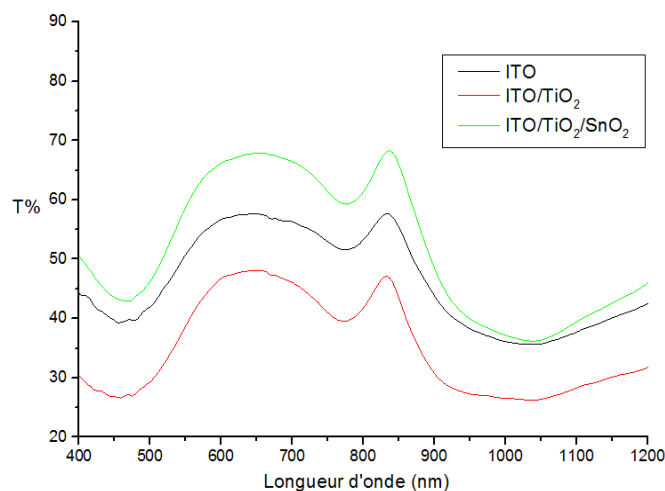


Figure III. 10 : Spectre transmittance d'IR (ITO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>).



La figure III.10 ci-dessus montre les spectres de transmittance de verre conducteur (ITO) et de (ITO/TiO<sub>2</sub>) et (ITO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>) ces courbes ont le même allure, on observe une différence de transmittance l'ITO/TiO<sub>2</sub> diminuée par rapport au ITO et augmentation dans cas ITO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>.

### III.6.2. Analyse par spectroscopie UV- visible

Nous avons suivi l'évolution de la transmittance (T) d'un verre conducteur (ITO) et celle d'électrode modifiée ITO/TiO<sub>2</sub> et ITO/SnO<sub>2</sub> en fonction de la longueur d'onde ( $\lambda$ ).

La figure III.11 ci-dessus montre les spectres de transmittance de verre conducteur (ITO) et de (ITO/TiO<sub>2</sub>) et (ITO/SnO<sub>2</sub>), On remarque que la transmittance diminuée quand le dopé est augmentée. ( le dopé par SnO<sub>2</sub> moins de celle dopé par TiO<sub>2</sub>. )

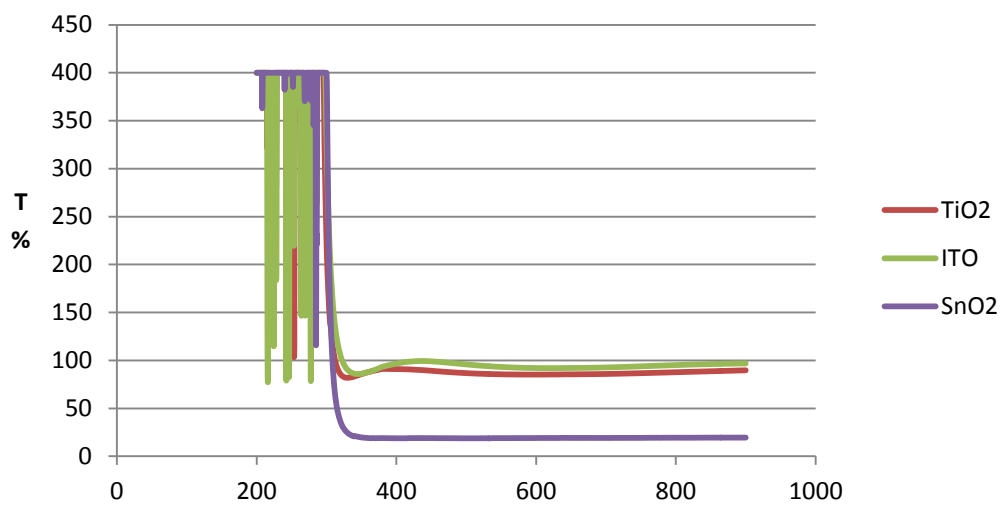
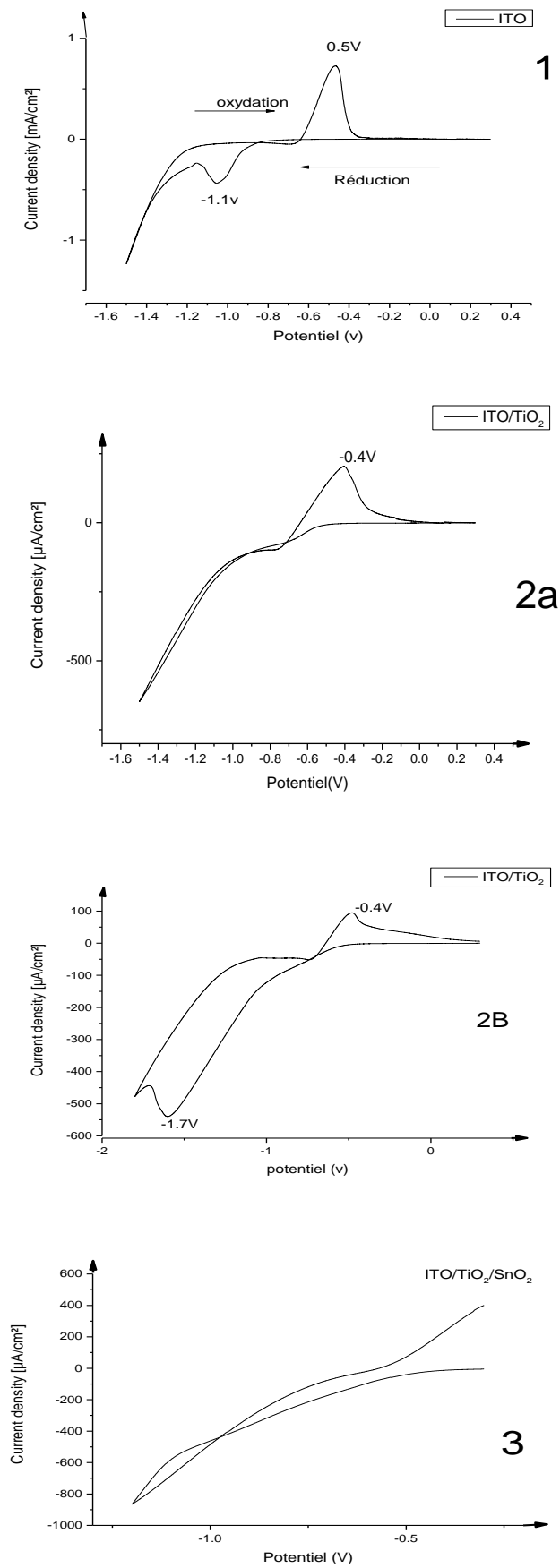


Figure III. 11 : Spectre transmittance d'UV (ITO, TiO<sub>2</sub>,SnO<sub>2</sub>).

### III.6.3. Analyse par voltamprométrie cyclique

Dans cette analyse ou bien caractérisation on choisé une solution d'acide chloridrique très diluée (0.05M), dans intervalle de potentiel 0V jusque -1600mV et une vitesse de balayage de 50mv/s.

Les courbes de la figure III-12, 1,2a,2b et 3 montre les pic de réduction et d'oxydation. La réduction de l'hydrogène dans la figure 1 au voisinage de -1100mV sur la lame ITO alors que sur la courbe 2a et 2b obtenu on utilisons l'électrode modifiée ITO/TiO<sub>2</sub> le pic de réduction de l'hydrogène et décalé vers la gauche avec une surtension de 0.5V. la courbe 3 caractérise la réduction de l'hydrogène sur l'électrode ITO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> une passivation sur l'électrode et la disparition des pic anodique et cathodique. Le pic d'oxydation caractérise ITO devient moins intense lors de la première couche ITO/TiO<sub>2</sub> et disparu complètement lors de la deuxième couche ITO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>.



**Figure III. 12:**caractérisation par voltamétrie cyclique et réduction d'hydrogène 1) ITO,2a),2b) ITO/TiO<sub>2</sub> et 3) ITO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> dans HCl 0.05M à v= 50mV/s.

L'image de figure III-13 montre les plaques de verre a) ITO, b) ITO/TiO<sub>2</sub> c) ITO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> respectivement ces plaques utilisées dans le test physique.

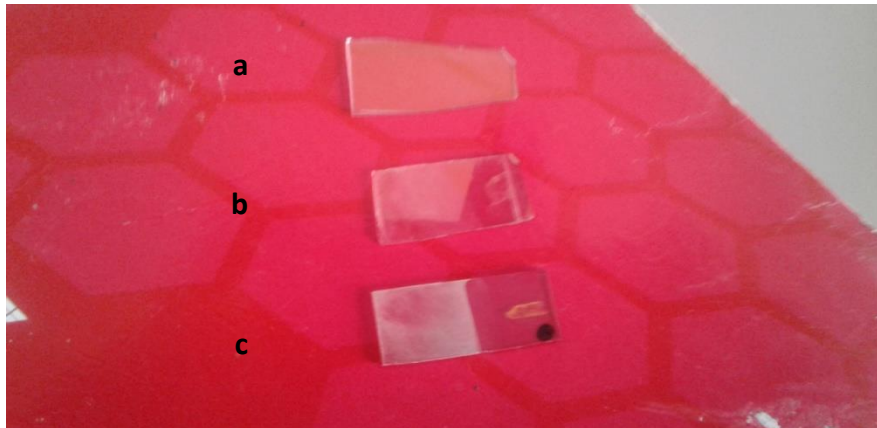


figure III.13 : les plaques de verre

### III.7. Teste physique mesure de résistance carré

- Résistance carré de surface pour l'ITO

E(V)	I(mA)
0.171	32
0.306	57.4
0.517	96.7
0.653	121.9

$$R_s = 4.53 \cdot (DV/DI) = 4.53(0.482/89.9) = 24\Omega$$

- Résistance carré de surface pour l'TiO<sub>2</sub>

E(V)	I(mA)
0.316	4.04
0.486	6.19
0.664	8.45
0.830	10.55

$$R_s = 4.53 \cdot (DV/DI) = 357.668\Omega$$

- Résistance carré de surface pour l'SnO<sub>2</sub>

E(mV)	I(mA)
0.9	0.2
2	0.4
3.3	0.66

$$R_S = 4.53 \cdot (DV/DI) = \frac{3.3-0.9}{0.66-0.2} = 4.53 * \frac{2.4}{0.46} = 51.37\Omega$$

Les valeurs de résistance carré mesuré au niveau de l'laboratoire de physique montre sur les tableau montré ci-dessus on observe une variation de la résistance d'une couche à une autre.

## *Conclusion générale*

La réalisation d'une électrode modifiée à base d'oxyde de titane ou oxyde d'étain sur un verre semi conducteur dopé ITO obtenu par une méthode physique spray-pyrolyse sur un verre ordinaires, par voie électrochimique est l'objectif réalisé dans manuscrit.

Utilisons une solution de notre choix différent de celui existe en littérature, pour l'électrodéposition des couche de semi conducteur oxyde de titane succède par une couche d'oxyde d'étain par méthode électrochimique telle que la chronoampérométrie et la voltamétrie cyclique ainsi que la caractérisation des films obtenu par spectroscopie infrarouge et la spectroscopie uv-visible. Ces méthodes de caractérisation ont montrés que la transmittance diminue d'une couche à une autre. Les tests d'applications de ces électrode effectués par voie électrochimique concernant la réduction d'hydrogène montre une surtension cathodique par rapport au matériau de départ ce qui peut être considéré comme un avantage pour les électrode obtenu.

Parmi nos perspectives et selon les résultats obtenus, nous encourageons de suivre la caractérisation des films utilisons les méthodes expliquons la morphologie des dépôts ainsi que la taille grains.

Ainsi amélioration de bain électrochimique actuellement testé et la réalisation d'autres tests électrochimiques.

# Références

- [1] D. EVAUFRY, *Réalisation d'OLED à émission par la surface : Optimisation de structures ITO / semi-conducteurs organiques*, Thèse de Doctorat, 2003, page:43-44.
- [2] Tayeb Brouri. *Elaboration et étude des propriétés électriques des couches minces et des nano fils de ZnO*. Autre. Université Paris-Est, 2011. page:14-15.
- [3] G.W, DINI, *Electrodeposition : the materials science of coatings and substrates*, 1993 ,page:1-3.
- [4] A. ATYAOUI, *élaboration de TiO sous forme de couche mince dopée et nanotubulaire : caractérisation électrochimique et performance photo catalytique*, Mémoire de Thèse, Université Tunis el Manar et Université Pierre et Marie curie, 2013 ,page:4-6..
- [5] S. AITALI YAHIA, *Elaboration et caractérisation de nanotubes de TiO*, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou 2012, page:34-38-68.
- [6] L.ARMAND, *Effet des nanoparticules de dioxyde de titane sur les métalloprotéases influence des paramètres physicochimiques*, 2011, page:12.
- [7] [http:// dioxyde de titane tpe. Blogspot.com/2009/12/introduction.html](http://dioxyde.de.titane.tpe.Blogspot.com/2009/12/introduction.html), 22:25, 02/04/2017 .
- [8] F.GHOMRANI, *Elaboration et caractérisation de couches minces de O : Al et O : Al / TiO* , Thèse Doctorat, Université M'HamedBougara-Boumerdes,2011, page:14.
- [9] M.C. IBEN ACHOUR, *Elaboration à l 'erbium, à différentes Températures et caractérisation des couches minces d' épaisseurs de TiO dopées*, Mémoire Magister, Université Mentouri-Constantine,2012, page:13-21.
- [10] A. Tallec, *Electrochimie organique : Synthèse et mécanismes*, Edit, Masson, Paris, 1985 ,page:01.
- [11] T.KODOM, *Etudes et caractérisations de couches minces de semi-conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux*· Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 2011, page:83.

- [12] G. LUC-SEGUIN, T. MOHAMMED-BRAHIM, *Développement de microcapteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide*, Thèse de Doctorat, Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes du CNRS, 2006, page:23.
- [13] M. GRANDOCOLAS, *Etude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimique*, Thèse de Doctorat, Université de Starsbourg, 2009, page:62.
- [14] M.H. MELHEM, *Nouvelles électrodes poreuses de TiO à base de nanocristaux synthétisés par pyrolyse laser pour cellules solaires sensibilisées à colorant à l'état solide*· Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2011, page:94.
- [15] S. ZIRAH, *Roile de la région N-Terminale 1-16 de peptide amyloïde A $\beta$  dans la déposition amyloïd associée à la maladie d'Alzheimer : plasticité conformationnelle· modification liées au vieillissement protéique et interaction avec les ions Zn<sup>+2</sup>*, Thèse de Doctorat, Université Paris VI, 2004, page:50.
- [16] S. KARUPPUCHAMY et all, *Cathod electrodeposition of oxide semiconductor thin films and their application to dye-sensitized solar cells*, 2002, page:22.



## Résumé

Cette étude est consacré à la réalisation d'électrode modifiée (d'ITO, ITO/TiO<sub>2</sub>, ITO/TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> ) par deux méthodes électrochimiques : Voltampérométrie cyclique (VC) et chronopérométrie et étudier ses caractérisations utilisant différentes technique (I.R, U.V et Volta.C).

### Mots clés:

Electrode modifiée, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> , Voltampérométrie.

## ملخص

في هذه الدراسة قمنا بإنجاز قطب معدل (لأكسيد ITO، أكسيد ITO مع أكسيد التيتان ، لأكسيد ITO مع أكسيد التيتان و أكسيد القصدير) وذلك بطريقتين كهروكيميائيتين : فولتامبيرومترية حلقي (VC) وكرونومبيرومترية ودراسة خصائصه باستخدام طرق مختلفة ( الأشعة تحت الحمراء IR، الأشعة فوق بنفسجية UV والفولتامترية الحلقي).

### الكلمات المفتاحية:

قطب معدل، أكسيد التيتان، أكسيد القصدير، فولتامبيرومترية