

ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE ET PHOTOÉLECTROCHIMIQUE DES MODES DE CONDUCTION DANS LES FILMS DE TiO2 NANOSTRUCTURÉS

Peng Pu

▶ **To cite this version:**

Peng Pu. ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE ET PHOTOÉLECTROCHIMIQUE DES MODES DE CONDUCTION DANS LES FILMS DE TiO2 NANOSTRUCTURÉS. Génie des procédés. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : . tel-00785630

HAL Id: tel-00785630

https://theses.hal.science/tel-00785630

Submitted on 6 Feb 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : **Génie des procédés et Technologies Avancées**

EN COTUTELLE AVEC L'UNIVERSITE DE TRENTO

Spécialité : **Physique**

Présenté par

Peng PU

Pour obtenir le grade

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE DE PARIS ET DE L'UNIVERSITÉ DE TRENTO

Sujet de la thèse :

ÉTUDE ÉLECTROCHIMIQUE ET PHOTO-ÉLECTROCHIMIQUE DES MODES DE CONDUCTION DANS LES FILMS DE TiO_2 NANOSTRUCTURÉS

Soutenue le 14 Mai 2012 devant le jury composé de :

Mme Farzaneh AREFI-KHONSARI (Présidente)

Mr Nicolas ALONSO-VANTE (Rapporteur)

Mr Sandro CATTARIN (Rapporteur)

Mme Nadhira LAIDANI (Co-directeur de thèse)

Mme Eliane SUTTER (Directeur de thèse)

Mr Hubert CACHET (Examinateur)

Mr Lorenzo PAVESI (Examinateur)

Remerciements

Lorsque je me suis engagé dans cette thèse il y a 3 ans et 7 mois, je ne savais pas à quel point les années à venir allait être remplies de joie, de rire et de bonheur... Cette expérience de recherche a été pour moi extrêmement enrichissante tant au point de vue scientifique qu'au point de vue humain et j'en garderai de formidables souvenirs! De ce fait, il est très difficile pour moi d'écrire ces remerciements car exprimer (en français qui plus est!!) ces sentiments d'amitié et de reconnaissancen est un vrai challenge, peut-être aussi grand que le sujet sur lequel j'ai travaillé durant ma thèse!!!

Je tiens en premier lieu à remercier Mme. Eliane SUTTER qui m'a encadré pendant toute la durée de cette thèse. Elle a toujours su m'indiquer les bonnes directions tout en me laissant beaucoup de liberté... Elle possède ce talent de pouvoir expliquer les concepts les plus techniques de manière très simple et pédagogique. J'ai sincèrement apprécié de travailler avec elle et je lui suis extrêmement reconnaissant pour tout le temps qu'elle ma consacré, toute la patience dont elle a fait preuve et toutes les qualités humaines qu'elle possède. Les mots ne pourront, hélas, jamais exprimer toute l'ampleur de ma reconnaissance.

Mes remerciements vont ensuite vers Mr. Hubert CACHET qui sans être mon directeur de thèse, s'est énorméménent impliqué et a grandement contribué à ces travaux. Sa patience et sa bonne humeur m'ont accompagnées de manière constante tout au long de cette thèse.

Je tiens évidemment à exprimer ma gratitude envers la directrice de l'école doctorale de Génie des Procédés et Technologies Avancées, Mme Frazaneh AREFI-KHONSARI ainsi que le directeur de l'école doctorale de Physique de l'Unversité de Trento Mr. Lorenzo PAVESI pour m'avoir permis d'effectuer cette thèse en cotutelle. Je remercie beacoup ma co-encadrante Mme. Nadhira LAIDANI pour m'avoir accueillie dans son laboratoire PAM-SE à FBK durant les 7 mois que j'ai passé en Italie ainsi que pour ses conseils professionnels concernat les dépôts PVD et les analyses XPS.

Je suis également très reconnaissant envers Mr. Sandro CATTARIN et Mr. Nicolas ALONSO-VANTE pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse, ainsi

qu’envers tous les autres membres du jury, Mme Farzaneh AREFI-KHONSARI et Mr. Lorenzo PAVESI.
Par ailleurs, je voudrais remercier Mr. Claude DESLOUIS et François HUET, respectivement ex-directeur et directeur du Laboratoire Interface et Systèmes Electrochimiques pour m’avoir accueillis dans leur Laboratoire. Je voudrais également remercier les personnes qui m’ont fait profiter de leurs expertises concernant les techniques d’analyses et de caractersiations: Mr. Axel DESNOYERS DE MARBAIX pour les travaux mécaniques; Mr. Stephan BORENSZTAJN et Mme Françoise PILLIER pour les obsevations MEB; Mme Marie Claude et Mme Suzanne JOIRET pour les analyses Raman. Je remercie également Mme Gloria GOTTARDI, Mr. Victor MICHELI, Mr. Ruben BARTALI, Mme Ioana LUCIU du groupe PAM –SE pour toute l’aide scientifique et les contacts personnels pendant mon sejour en Italie. Merci aux secrétaires Martine CHADUX , Isabelle LEFEBVRE et Véronique MARTIN pour toutes les assistantes administratives.
Je remercie aussi Mr. Jérome PULPUTEL et Mr. Houssam ABDULLBER FAKHOURI du Laboraoire LGPPTS pour les analyses XRD et leur cadeau! (échantillion référence).
La vie au Laboratoire a été rythmée par la présence des stagiaires, doctorants et post-doctorants. Un grand merci à tous mes amis du LISE, en particulier Nizar AOUINA, Atef ATYAOUI, Flavie BONDU, Yanjia CHAO, Abdeslam ET TAOUIL, Mathilde FAURE, Franck HUI, To Huong HO, Ronny LANGE, Rebeca MOREIRA, Edgard NGABOYAMAHINA, Mai TRAN, Dao TRINH... qui m’ont soutenus, accompagnés, fait rire, pleurer! Tous les bons moments passés ensemble resteront gravés dans ma mémoire et cette belle époque va beaucoup me manquer... MERCI A TOUS!!

我要感谢我的家人：

首先感谢我的父母 **周大俊**，**浦玉新** 对我这么多年的养育，你们的辛勤劳苦，无私的奉献，呵护着我无忧无虑的成长。现在儿子长大了，学成回来，该是我报答你们养育之恩的时候，你们也应该歇一歇，享受下生活了！同时感谢我的姐姐，姐夫 **浦晓燕**和**孟辉**，当然还有我可爱的小外甥**孟博霖**，在我法国求学的日子里，你们对我的无条件的支持，替代

我照顾父母，照顾这个幸福的大家庭。我也要感谢这个家庭中另外一个重要成员，我的爱人 **孙丹丹**，在我求学的日子里，不管是否陪伴在我身边，都能给予我理解和支持，谢谢你，你辛苦了！我还要感谢我的岳父母，**吴莉**，**孙阜安，**在我父母身体不好的时候，能够全心全意照顾我小小的儿子，你们辛苦了！

最后我想对我可爱的儿子**浦孙迪钛**说：爸爸错过了小钛豆的第一次迈步;第一次喊爸爸;第一次自己吃饭，第一次…，很多个钛豆成长的第一次，但是今后的日子爸爸承诺将一直在你身边，陪伴着你经历更多的第一次。。。爱你，我的小家伙，祝愿你健康成长！

Abstract

In this work, two types of nano-structured TiO_2 layers were obtained by two different methods.

First, during an exploratory study, a set of nano-columnar TiO_2 films and niobium doped TiO_2 films was obtained on stainless steel, by a RF reactive sputtering technique. The argon gas is ionized by a high negative voltage applied to the TiO_2 target (cathode), and a plasma is created between the cathode and the substrate (anode). Positively charged ions (Ar^+) are accelerated toward the TiO_2 target (a co-target Nb is placed beside the TiO_2 cathode for Nb doping) and their impact sputters atoms off the target. These atoms travel across the chamber and a fraction of them land on stainless steel, resulting in a film TiO_2 and Nb-doped film TiO_2. With adjusting the RF power applied on the co – target, different concentrations of Nb in the TiO_2 film could be controlled. The results of EIS (Electrochemical Impedance Spectroscopy) mainly showed the presence of a barrier layer (junction metal/semiconductor or metal/oxide/semiconductor) between the TiO_2 layer and the stainless steel in the absence and presence of niobium. The carrier density is estimated at almost 10^{18} cm^{-3}.

In the second part of this thesis, two types of TiO_2 nano-tubular arrays with nanotubes (NT) aligned perpendicular to the titanium substrate were obtained by anodization of a titanium foil, in two different solutions containing fluoride ions. The NT obtained in a tetrabutylammonium / formamide solution (named: *TiO_2-NT(TB)*) are rough, while the second solution, ethylene glycol , allows to synthesize smoother and denser tubes (named*: TiO_2-NT(EG)*).

All the nanotubular arrays were characterized by EIS and showed in the high frequency range a contribution related to the presence of surface states, and a contribution at low frequencies related to the capacity of the space charge layer. In the dark, in the Na_2SO_4 solution with neutral pH, the EIS study of *TiO_2-NT (TB) anatase* showed that these two contributions vary with the applied potential. The capacity of surface states varied exponentially in a wide range of potential, but in addition the presence of a localized energy state in the gap could be evidenced. This localized state is the signature of the adsorption of molecular water. After UV exposure during 3h, and back to the dark, the quasi irreversible disappearance of the localized energy states

is related to photo-induced adsorbed water dissociation at some sites on the surface of NT. Furthermore, the increase by a factor 112 of the capacity of the space charge layer was observed after UV exposure. This increase can be explained by the photo activation of the surface of NT, which was inactive before UV exposure. This activation is related to the dissociation of adsorbed molecular water and the insertion of hydrogen into the walls of NT.

A geometric model considering the variation of the band bending taking place inside the wall of NT is proposed to replace the classical Mott-Schottky relation, which is only valid for a plate condensator. This model allows understanding the variation of the space charge layer as a function of the applied potential. With this new model, a carrier density of about 10^{18} cm^{-3} et 10^{20} cm^{-3} respectively before and after UV illumination were determined, confirming that the photo-induced activation of the wall of NT is linked to the phenomenon of doping due to hydrogen insertion.

In the case of *TiO_2 –NT(EG)*, the contribution of adsorption of molecular water was not observed. The spectrum of EIS before and after UV exposure did not show a significant change and the capacities of space charge layer after illumination only increased by a factor 8. The simulation with the model shows that the carrier density is about $10^{20}cm^{-3}$ before and after illumination. In other words, these tubes of *TiO_2–NT(EG),* are already activated before illumination and the photo-induced effects are less important compared to the *TiO_2 –NT(TB)* array.

For a better identification of the chemical nature of the surface state in the case of rough tubes of *TiO_2 –NT(TB),* EIS measurements were performed in the same manner, but in acidic (pH=3.5) and basic (pH=12.5) media, in order to compare the behaviour to that observed in the neutral Na_2SO_4 solution.

In the alkaline electrolyte, the band bending varies only slightly with the applied potential, reflecting a shift of band edge and the filling/emptying of the surface states during polarization. Moreover, the exponential distribution of capacities of surface states is more spread out (850 meV) in alkaline solution than in the neutral solution (257meV), showing clearly the particular role of the OH groups at the surface of the tubes.

In the acidic electrolyte, a phenomenon of diffusion –insertion of protons should be taken into account for interpreting the spectra of EIS. H atoms play the role of electron donors able to

increase the carrier density in the wall of the tubes. The comparison between the behaviours in the 3 media clearly associates the surface states to hydroxyl groups.

In the last part of this thesis, experiments were performed on *TiO_2 –NT(TB)* in a NaOH electrolyte, using Intensity Modulated Photocurrent Spectroscopy (IMPS), and the results are discussed in comparison with a thin compact film deposed on a titanium foil par PVD.

Table des Matière

INTRODUCTION ET OBJECTIF DU TRAVAIL 1

CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE 5

I. GÉNÉRALITÉS 6

I.A La structure cristalline de TiO_2. 6

I.B Les propriétés semiconductrices du dioxyde de titane 8

II. LE DIOXYDE DE TITANE NANO-STRUCTURÉ 11

II.A Les différentes formes de nano-structures 11

II.B Mode de conduction dans les nanotubes de TiO_2 13

II.C L'influence des états d'énergie 13

RÉFÉRENCES 28

CHAPITRE II. INFLUENCE D'UN DOPANT MÉTALLIQUE SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES D'UN FILM DE TiO_2 NANOCOLONNAIRE. ETUDE PRÉLIMINAIRE DANS LE CAS DE TiO_2 DOPÉ AU NIOBIUM 31

2.1 DESCRIPTION DE LA TECHNIQUE DE PULVÉRISATION 33

2.2 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL 34

2.3 CARACTÉRISATIONS DE COUCHES TiO_2 –NB 35

2.3.1 Morphologie des couches TiO_2 –Nb 36

2.3.2 Etude de la composition chimique de couches par XPS 37

2.3.3 Diffraction des rayons X analyse des couches TiO_2 –Nb 43

2.3.4 Mesures électrochimiques. 47

2.3.5 Mesures photoélectrochimiques. 54

CONCLUSION 55

RÉFÉRENCES 56

CHAPITRE III. SYNTHÈSE PAR VOIE ÉLECTROCHIMIQUE DE COUCHES TiO_2 NANOTUBULAIRES PERPENDICULAIRES AU SUBSTRAT 59

3.1 MÉTHODES DE SYNTHÈSE DES NANOTUBES DE TiO_2 : ETAT DE L'ART. 60

3.1.1 Approche basée sur des 'templates': en utilisant un masque d'oxyde d'aluminium (AAO). 61

3.1.2 Approche hydrothermale 62

3.1.3 Méthode d'anodisation du titane métallique 66

3.2 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX OBTENUS PAR LA MÉTHODE D'ANODISATION 68

3.2.1 Protocole expérimental 68

3.2.2 Analyse de Spectroscopie Raman 70

3.2.3 Suivi du courant au cours de l'anodisation de Ti en mode potentiostatique. 71

3.2.4 Morphologie des couches nanotubulaires 73

CONCLUSION 79

RÉFÉRENCES 80

CHAPITRE IV. ETABLISSEMENT DE RELATIONS GÉOMÉTRIQUES ET D'UNE RELATION DE TYPE « MOTT SCHOTTKY » POUR UNE COUCHE À STRUCTURE TUBULAIRE 83

4.1 DÉTERMINATION DE PARAMÈTRES GÉOMÉTRIQUES DANS UNE STRUCTURE TUBULAIRE 85

4.2 Relation entre la chute de potentiel et la capacité de la zone de charge d'espace dans une couche de morphologie tubulaire 86
4.3 Calcul de la largeur de la zone de charge d'espace dans les parois des tubes. 88
4.4 Application des relations établies ci-dessus aux couches nanotubulaires synthétisées dans le chapitre III. 91
4.5 Détermination de la valeur limite de la capacité de la zone de charge d'espace avant et après éclairement pour les deux types de nanotubes. 92
Conclusion 92
Références 94

CHAPITRE V. ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE D'IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE DE L'EFFET PHOTO-INDUIT DANS DES COUCHES DE TiO_2 NANOTUBULAIRES. ETUDE EN MILIEU NEUTRE DANS UNE SOLUTION DE Na_2SO_4 95

5.1 Protocoles expérimentaux 98
5.1.1 Mesures d'impédance 98
5.1.2 Mesures par spectrométrie photoélectronique X (XPS) et spectrométrie photoélectronique UV (UPS). 99
5.2 Influence du recuit sur le comportement de 2 couches nanotubulaires synthétisées dans le tétrabutyl ammonium en présence de fluorures 99
5.3 Influence de la nanostructuration : comparaison entre une couche compacte et une couche nanotubulaire synthétisées dans le tétrabutyl ammonium/formamide en présence de fluorure 101
5.3.1 Digramme d'impédance à l'obscurité avant exposition UV de la couche TiO_2-NT(TB)20V45min 101
5.3.2 Diagramme d'impédance à l'obscurité avant exposition UV de la couche TiO_2-comp15V15min 102
5.3.3 Diagrammes d'impédance obtenus à l'obscurité après exposition UV 102
5.3.4 Modélisation des deux interfaces par un circuit électrique équivalent 103
5.3.5 Analyse des résultats concernant la zone de charge d'espace de TiO_2 pour la couche TiO_2-NT(TB) 20V45min anatase et la couche TiO_2-comp15V15min anatase. 106
5.3.6 Analyse des résultats concernant les états d'énergie dans le gap (états de surface). 111
5.4 Influence du milieu de synthèse : comparaison entre le comportement de couches nanotubulaires synthétisées en présence de fluorures, mais avec 2 milieux différents : le tétrabutylammonium/formamide et l'éthylèneglycol. 113
5.4.1 Mesures d'impédance sur TiO_2-NT(EG) 20V45min anatase avant et après éclairement 113
5.4.2 Circuit électrique équivalent 114
5.4.3 Comportement de la zone de charge d'espace 116
5.4.4 Comportement des états de surface 117
5.4.5 Comparaison entre le comportement de la couche TiO_2-NT (TB) 20V45min et celui de TiO_2-NT (EG) 20V45min 118
5.5 Compléments de modélisation (Voir Annexe 1 pour les détails) 121
5.5.1 Principe du modèle affiné 121
5.5.2 Résultats 122
5.6. DISCUSSION : la réponse des couches NT en milieu neutre 125
5.6.1 Nature de l'état de surface monoénergétique : 127
5.6.2 Modification de l'état de surface monoénergétique sous l'effet de l'éclairement 127
Conclusion 128
Références 130

CHAPITRE VI. MESURES D'IMPÉDANCE À L'OBSCURITÉ DE LA COUCHE TiO_2-NT(TB)20V45Min DANS DES MILIEUX AQUEUX À DIFFÉRENTS PH. MISE EN ÉVIDENCE À L'OBSCURITÉ D'EFFETS PHOTOINDUITS IRRÉVERSIBLES 133

6.1. PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL 134
6.2 MESURES D'IMPÉDANCE SUR UNE COUCHE DE TiO_2 NANOTUBULAIRE (*TiO_2-NT(TB)20V45MIN*) DANS LA SOLUTION NAOH (PH=12,5). 135
6.2.1 Mesure d'impédance dans NaOH (pH=12,5) à l'obscurité 135
6.2.2 Comparaison entre le comportement à l'obscurité du TiO_2 nanotubulaire (20V45min-TB) en milieu Na_2SO_4 (pH=6,5) et en milieu NaOH (pH=12,5) 140
6.2.3 Comparaison entre le comportement à l'obscurité après éclairement du TiO_2 nanotubulaire TiO_2-NT(TB) 20V45min en milieu Na_2SO_4 (pH=6,5) et en milieu NaOH (pH=12,5) 144
6.3 MESURES D'IMPÉDANCE SUR UNE COUCHE DE TiO_2 NANOTUBULAIRE *TiO_2-NT(TB)20V45MIN* DANS LA SOLUTION $Na_2SO_4 + H_2SO_4$ (PH=3,5). 145
6.3.1 Avant éclairement 146
6.3.2 Après 3 heures d'éclairement 151
6.4 DISCUSSION GÉNÉRALE SUR LE RÔLE DU PH DE LA SOLUTION. 155
6.4.1 La zone de charge d'espace à l'obscurité avant éclairement UV 155
6.4.2 Les états de surface à l'obscurité avant UV éclairement 157
6.4.3 Les états de surface après éclairement UV 159
CONCLUSION 160
RÉFÉRENCES 162

CHAPITRE VII. COMPORTEMENT DE TIO2 NANOTUBULAIRE TiO_2–NT(TB)20V45Min SOUS ÉCLAIREMENT. CAS PARTICULIER DU MILIEU BASIQUE 163

7.1 MESURE DU PHOTOCOURANT EN FONCTION DU PH DE LA SOLUTION 164
7.2 MESURES D'IMPÉDANCE SUR UNE COUCHE DE TiO_2 NANOTUBULAIRE 20V45MIN-TB SOUS ÉCLAIREMENT EN MILIEU BASIQUE. 166
7.2.1 Dans le domaine des BF et des fréquences intermédiaires 169
7.2.2 Dans le domaine des HF 170
7.2.3 Discussion sur la couche barrière 171
7.3 ETUDE PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOCOURANT EN LUMIÈRE MODULÉE DE L'INTERFACE TiO_2/ NAOH POUR LA COUCHE *TiO_2-NT(TB) 20V45MIN* ET COMPARAISON AVEC UNE COUCHE COMPACTE TiO_2 172
7.3.1 Dispositif expérimental 173
7.3.2 Résultats IMPS sur des couches nanotubulaires 174
7.3.3 Modélisation de l'impédance de recombinaison 177
7.3.4 Modélisation de la réponse IMPS et comparaison à l'expérience 178
7.3.5 Résultats IMPS sur des couches compactes 182
7.3.6 Discussion 184
CONCLUSION 185
RÉFÉRENCES 187

ANNEXE 1 SIMULATION DES COURBES 190

Introduction et objectif du travail

Ce travail a été effectué au Laboratoire Interfaces et Systèmes Électrochimiques (LISE UPR15 CNRS) à l'UPMC, en collaboration avec le groupe Plasma Advanced Materials and Surface Engineering (PAM-SE) au Centre de Recherche de la Fondation Bruno Kessler (FBK) à Trento (Italie).

Depuis une dizaine d'années, les nano-technologies rendent possible l'élaboration de matériaux dont l'architecture est parfaitement maîtrisée à l'échelle nanométrique. Cette avancée non seulement permet la miniaturisation des systèmes, mais entraîne souvent une modification intrinsèque des propriétés du matériau, au point de créer des matériaux avec des propriétés physiques et chimiques originales et des champs d'application élargis. Ainsi le dioxyde de titane qui est photo-actif dans le domaine des radiations UV, avec l'avantage d'être peu onéreux et particulièrement stable dans les milieux environnants, connaît un regain d'intérêt depuis que sa synthèse à l'état de nano-particules ou de films nanostructurés est bien maîtrisée. Il est devenu un matériau de choix dans de nombreuses applications utilisant l'énergie solaire telles que les cellules photovoltaïque à colorant, la photocatalyse, la photoélectrolyse de l'eau etc…

Parmi les types de nanostructures connues, la morphologie nanotubulaire est considérée comme particulièrement intéressante pour l'amélioration des propriétés photocatalytiques et photovoltaïques. De manière générale : une structure nanotubulaire avec des tubes alignés perpendiculairement à la surface doit favoriser le transport de charge à travers la couche de TiO_2 jusqu'au substrat. D'autre part, la grande surface développée des tubes augmente l'aire de l'interface électrolyte/TiO_2 et doit donc faciliter le transfert des trous photogénérés vers les réactifs en solution.

Si on compare les propriétés électroniques d'un monocristal de TiO_2 à celles d'un film nanostructuré du même oxyde, on voit apparaître des différences importantes : en effet dans le dernier cas, une grande surface développée entraîne la présence d'un nombre important de défauts de surface localisés, tels que des liaisons pendantes ou des joints de grain. Ces défauts de surface agissent souvent comme des centres de recombinaison des charges photogénérées, et constituent donc *a priori* un facteur négatif pour le rendement de conversion de la lumière en énergie électrique ou pour le rendement des réactions photocatalyiques. Pourtant, malgré cet inconvénient les auteurs sont unanimes pour souligner, de manière générale, l'amélioration des

performances des films de TiO_2 grâce à la nano-structuration. Un effet bénéfique de la présence d'états de surface a même été montré dans une thèse précédente (thèse UPMC Véronique Spagnol 2008) corrélant l'apparition du comportement superhydrophile photo-induit dans certaines couches de TiO_2 avec l'apparition d'états de surface photogénérés.

De nombreux travaux ont mis en évidence la présence d'états de surface dans les couches nanostructurées, souvent à l'aide de méthodes optiques, mais aucun travail n'a établi de manière systématique la corrélation entre la présence d'états de surface et, d'une part la morphologie et la méthode de synthèse des films, d'autre part la nature de l'électrolyte au contact des films. On peut se demander aussi si pour une application donnée, parmi toutes celles suggérées dans la littérature, la présence d'états de surface est favorable ou non.

L'objectif de ce travail est d'apporter des éléments de réponse à la question du rôle joué par les états de surface dans le mécanisme de transfert des charges des films nanostructurés et de manière plus générale de mieux comprendre les modes de conduction des films nanostructurés de TiO_2 en établissant des relations entre propriétés semiconductrices, photoactivité, morphologie, états de surface. Des méthodes électrochimiques et photoélectrochimiques sont utilisées pour caractériser la réponse des films lors d'une polarisation et/ou d'une excitation lumineuse d'énergie supérieure à celle du gap.

Le plan du mémoire de thèse est le suivant :

- Le premier chapitre est consacré à la synthèse des connaissances utiles à la compréhension de ce travail, et en particulier celles concernant la nature et le comportement des états de surface de TiO_2.
- Le chapitre 2 est un travail exploratoire sur la possibilité d'élaborer des films de TiO_2 dopés au Nb et sur la modification éventuelle des propriétés de conductivité de TiO_2 par l'élément dopant. La synthèse par une méthode PVD et la caractérisation par XPS des films de morphologie nanocolonnaire ont été réalisées au FBK.
- Le chapitre 3 décrit la méthode de synthèse électrochimique utilisée au LISE pour l'élaboration de nanotubes de TiO_2, par oxydation d'une tôle de titane en présence d'une solution fluorée. On montre en particulier l'influence des conditions expérimentales sur les caractéristiques géométriques des tubes.

- L'exploitation des mesures d'impédance pour accéder à la capacité de la zone de charge d'espace et au nombre de porteurs des couches semiconductrices nanotubulaires nécessite l'élaboration d'un nouveau modèle prenant en compte la structure géométrique. Ce modèle est décrit et commenté dans le chapitre 4.
- Pour un type de synthèse donné, l'objet du chapitre 5 est l'utilisation du modèle précédent pour trouver toutes les caractéristiques électrochimiques d'une couche nanotubulaire en milieu neutre. L'étude par impédancemétrie est menée à l'obscurité, d'une part avant éclairement, d'autre part après éclairement UV, afin de mettre en évidence d'éventuels effets induits par l'éclairement de manière irréversible.
- La présence d'états de surface résultant d'une interaction entre la surface de l'oxyde et l'électrolyte, le chapitre 6 présente l'influence du pH du milieu d'étude sur le mode de conduction et en déduit la nature chimique possible des états de surface.
- Enfin, le chapitre 7 est consacré au comportement sous éclairement d'un film nanotubulaire en milieu basique, dans lequel le photocourant et le rendement photocatalytique sont connus pour être plus élevés qu'en milieu acide ou neutre. La spectroscopie de photocourant en lumière modulée (IMPS) est utilisée pour comparer la réponse d'une couche compacte de TiO_2 à celle d'une couche nanotubulaire du même oxyde.

Chapitre I

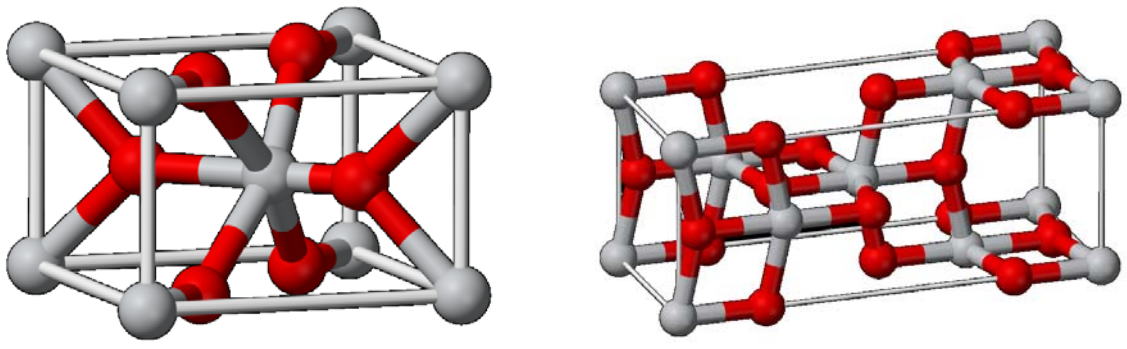
Synthèse bibliographique

I. Généralités

I.A. La structure cristalline de TiO_2.

Le dioxyde de titane existe sous trois formes cristallines : anatase (A-TiO_2), rutile (R-TiO_2 et brookite (B-TiO_2). Les phases anatase et rutile sont en général considérées comme plus photo-actives que la phase brookite, Zallen [1]. Dans l'oxyde massif, l'énergie de la bande interdite (ou gap) est de 3,2 eV pour l'anatase et de 3,0 eV pour le rutile, le bord de la bande de valence de l'anatase étant située à un niveau d'énergie supérieur de 0,2 eV à celui du rutile. Le gap d'énergie de la brookite synthétisée a été estimé à une valeur comprise entre 3,8 eV et 4 eV par Koelsch *et al*. [2].

R-TiO_2 massif possède deux plans principaux de basse énergie : (110) et (100), le plus stable du point de vue thermique étant le plan (110). Dans un cristal d'A-TiO_2, il existe également deux plans de faible énergie, mais dans ce cas ce sont les plans (101) et (001). Dans un cristal massif, les deux phases cristallines sont constituées de successions d'octaèdres TiO_6 déformés. Une maille cristalline de rutile contient deux unités de TiO_2, dans lesquelles un atome de Ti (6c-Ti) est entouré de 6 atomes d'oxygène voisins, via deux liaisons longues (en position axiale), et quatre liaisons courtes (en position équatoriale) (Figure 1,1a). Les longueurs des liaisons sont de 1,976 Å et 1,946 Å respectivement. Chaque atome d'O (3c-O) est relié à trois atomes Ti par l'intermédiaire d'une liaison longue et de deux liaisons courtes.



(a) **(b)**

(**Rouge:** atome O **Gris:** atome Ti)

Figure 1.1 Représentation schématique de la maille cristalline **a)** Rutile et **b)** Anatase

Pour la forme anatase A-TiO_2, une maille tétragonale contient quatre unités TiO_2 (Figure 1.1b). La coordination des atomes de Ti et O est la même que dans le rutile, mais l'octaèdre est plus déformé avec une longueur de liaison Ti-O de 1,979 Å (en position axiale) et 1,932 Å en position équatoriale [3]. Les deux formes cristallines sont tétragonales et appartiennent toutes les deux au groupe d'espace D_{4h} [4].

Certaines propriétés physicochimiques sont différentes entre les formes anatase et rutile : par exemple la densité théorique est respectivement de 3,86g/cm^3 et 4,11g/cm^3, pour l'anatase et le rutile. L'indice de réfraction est de 2,52 pour A-TiO_2 et de 2,72 pour R-TiO_2 [5-6]. L'absorption de photons ne se fait pas de la même manière pour les deux variétés cristallines: Tang *et al*. [7-9] montrent que dans un domaine de température compris entre 200 et 300K, le seuil d'absorption varie exponentiellement avec l'énergie des photons dans les deux cas (comportement d'Urbach), mais de manière beaucoup moins abrupte pour A-TiO_2 que pour R-TiO_2. La différence est encore beaucoup plus marquée à basse température. La largeur plus importante du seuil d'absorption dans le cas de l'anatase, en comparaison avec le rutile, a été attribuée à des phénomènes de piégeage d'excitons (électrons ou trous) dans l'anatase, à la présence d'un plus grand nombre de défauts dans sa structure et à une plus grande dispersion en énergie du bas de la bande de conduction.

Néanmoins dans le cas général, l'anatase est considéré comme plus efficace en photocatalyse par rapport au rutile. Par conséquent, dans cette thèse, nous nous sommes focalisés sur le cas de l'anatase, et tous les échantillons synthétisés ont été obtenus sous cette variété cristalline.

Cas particulier de la structure anatase.

Pour décrire la photoactivité de l'oxyde de titane A-TiO_2, et en particulier les propriétés photocatalytiques et photovoltaïques, il est important d'identifier la face cristalline active. A la surface d'un monocristal d'anatase, le plan (101) (Figure 1.2b) [10] est le plan le plus répandu à cause de sa plus grande stabilité par rapport au plan (001). Le plan (001) est plus ondulé et est constitué d'atomes de titane de coordination 5 notés (5c-Ti) [11] et d'oxygènes pontants (2c-O) comme atomes terminaux au sommet de l'ondulation (Figure 1.2a).

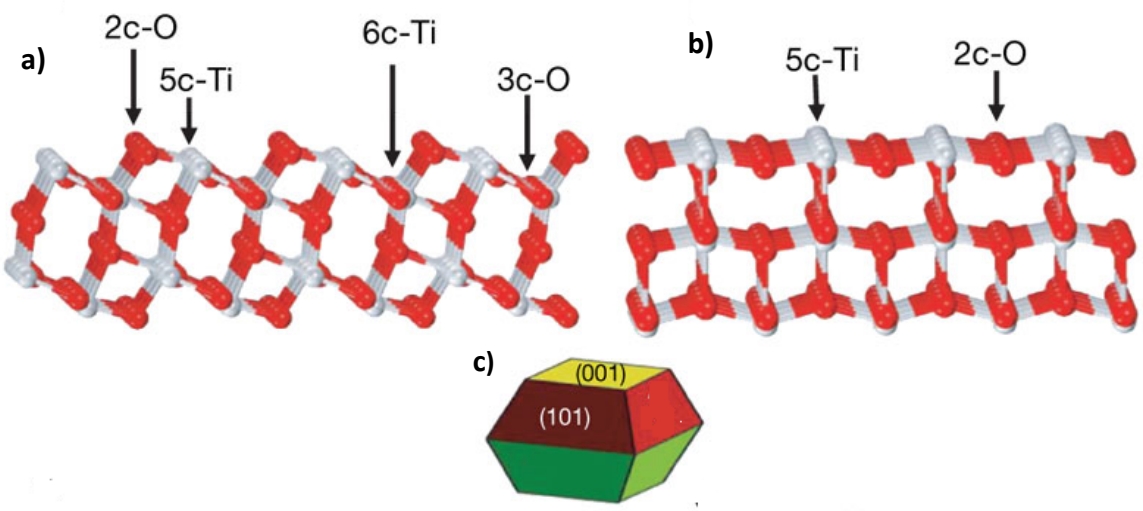


Figure 1.2 a) le plan (001) **b)** le plan (101) **c)** construction de Wulff pour l'anatase (extrait de [10])

Ces atomes de titane sont caractérisés par une faible densité électronique et constituent de ce fait des sites acides de Lewis donc des sites actifs. A la surface des plans (101), on retrouve de la même manière des (5c-Ti) et (2c- O) mais dans ce cas, la structure est moins ondulée ce qui entraîne une activité moindre pour ces sites. Au cours de la croissance du monocristal on peut utiliser la construction de Wulff pour prévoir la géométrie d'un cristal d'anatase macroscopique. Ce type de construction, basé sur la recherche de l'énergie de surface minimale, aboutit à la géométrie représentée à la Figure1.2c, dans laquelle une bipyramide tétragonale est constituée de 8 facettes d'orientation (101) et 2 facettes aux sommets d'orientation (001). La surface des faces de plus faible énergie (101) peut alors atteindre jusqu'à 94 % de la surface extérieure du polyèdre.

I.B. Les propriétés semiconductrices du dioxyde de titane

Le caractère semiconducteur de type n du dioxyde de titane, s'explique par la présence de lacunes d'oxygène. La présence de lacunes anioniques est alors compensée en charge par la présence d'ions Ti^{3+} parmi les cations Ti^{4+} du réseau de TiO_2.

Dans la description qui suit, seule l'interface entre un semiconducteur de type n et un électrolyte est considérée.

Comportement à l'obscurité

Lorsque la surface d'un semi-conducteur de type n est mise au contact d'une autre phase (liquide, gaz ou métal), le niveau de Fermi de TiO_2 s'égalise avec le potentiel redox ou le potentiel appliqué à la surface. Les niveaux d'énergie des bandes, bande de conduction (BC) et bande de valence (BV) subissent une courbure, qui suit le déplacement du niveau Fermi, tout en maintenant constante la hauteur du gap d'énergie. Cette courbure entraîne une redistribution des charges dans la zone de charge d'espace du semiconducteur (Figure 1.3).

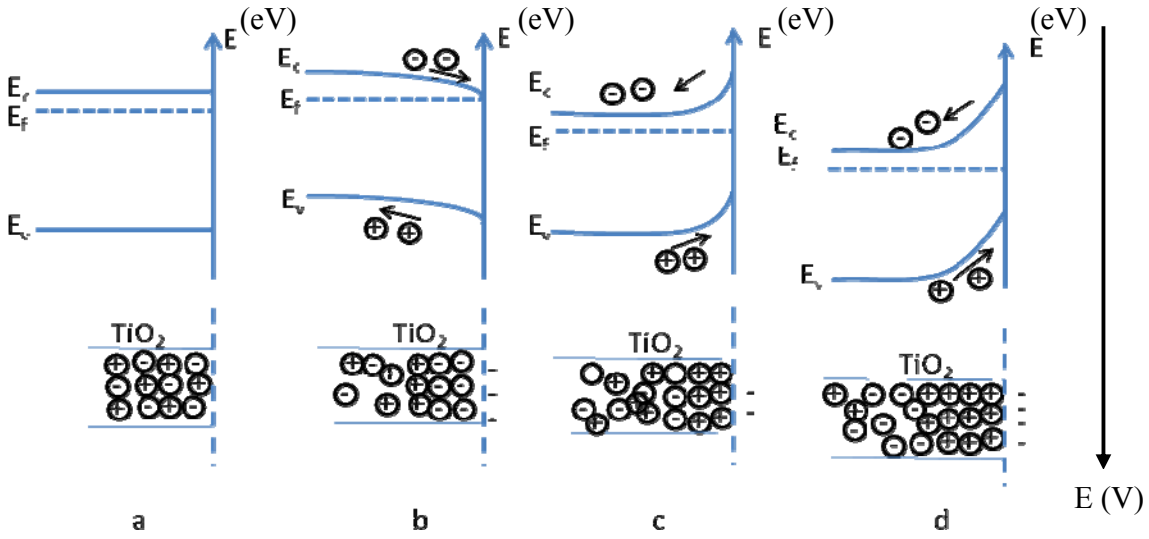


Figure 1.3 Interface entre un semi-conducteur de type n et un électrolyte à l'obscurité

a) Situation de bande plate ($E=E_{bp}$) **b)** Situation d'accumulation ($E<E_{bp}$)

c) Situation de déplétion ($E>E_{bp}$) **d)** Situation d'inversion ($E>>E_{bp}$)

Comportement sous éclairement

Lorsque le semiconducteur est excité par une radiation lumineuse d'énergie supérieure à celle du gap, la génération de paires électrons-trous modifie la répartition des charges dans la zone de charge d'espace. Ainsi dans le cas d'un semiconducteur de type n, la création de photoélectrons dans la BC entraîne un déplacement du niveau de Fermi vers des valeurs de potentiels plus négatives. La différence entre les potentiels en circuit ouvert à l'obscurité et sous éclairement est appelé «photopotentiel». Simultanément lorsque la courbure des bandes est

favorable (c'est-à-dire en situation de déplétion pour les porteurs majoritaires), les trous photo-générés sont entraînés vers la surface du semiconducteur, donnant naissance à un photocourant anodique. La figure 1.4 compare les courbes i = f(E) obtenues à l'obscurité et sous éclairement.

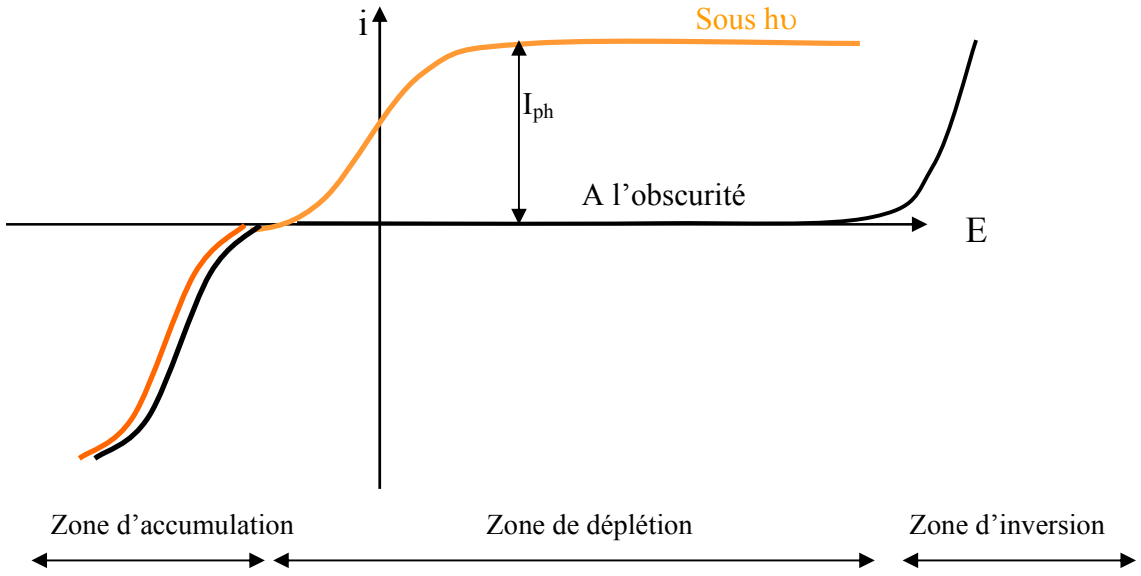


Figure 1.4: Courbe I = f(E) à l'obscurité et sous éclairement pour un semiconducteur de type n

Rôle des états de surface

Dans certains cas, des transferts de charge peuvent être observés entre les bandes d'énergie (BV ou BC) et des niveaux d'énergie situés dans le gap. Ces états d'énergie situés dans la bande interdite sont souvent appelés «états de surface».

C'est en 1932 que le physicien Igor Tamm [12] introduit pour la première fois le concept d'états de surface dans le cas des métaux. Ainsi dans un matériau massif possédant une structure périodique, la périodicité est en général perturbée au niveau de la surface, ce qui entraîne des états électroniques différents de ceux du cœur des matériaux.

En première approximation, on peut distinguer deux types d'état de surface: les états d'énergie intrinsèques et les états d'énergie extrinsèques. Les états de surface intrinsèques se forment souvent sur une surface bien pure et ordonnée, et proviennent d'une reconstruction de la surface avec rupture de symétrie par rapport à la structure idéale. Les états de surface extrinsèques sont attribués à des imperfections classées de la manière suivante [13]

- La présence de défauts au niveau de surface
- La présence d'adsorbats au niveau de surface
- La présence d'interfaces entre deux matériaux différents (ex. dopants)
- La présence d'interfaces entre deux phases (ex. joints de grain)

Dans le cas des semiconducteurs, les états de surface peuvent être situés dans les bandes d'énergie ou dans la bande interdite, mais ce sont surtout ces derniers qui exercent une grande influence sur les modes de conduction électronique, en particulier dans les matériaux nano-structurés. Ces états ne sont pas nécessairement situés «à la surface» mais peuvent être présents plus en profondeur dans le matériau. Il est alors plus juste de parler d'états d'énergie de manière générale, ou d'états pièges. Ces états qui ne sont pas toujours clairement identifiés d'un point de vue chimique, feront l'objet d'une attention particulière dans la suite de ce chapitre.

II. Le dioxyde de titane nano-structuré

II.A Les différentes formes de nano-structures

Depuis une vingtaine d'années, les nanosciences et nanotechnologies se sont développées très vite et jouent un rôle clé dans la recherche et les applications industrielles. Les différences significatives de propriétés physiques et chimiques de ces nanomatériaux par rapport aux matériaux massifs ont été attribuées à leurs caractéristiques morphologiques et structurales. Ainsi les propriétés mécaniques, électroniques, optiques et magnétiques sont considérablement affectées. Une des particularités des matériaux nanostructurés est leur grande surface développée s'accompagnant d'une augmentation significative du rapport surface/volume (on parle de matériau à grand rapport d'aspect). Dans le cas des semiconducteurs de dimension nanométrique, l'effet de taille peut influencer de manière significative les propriétés optiques et électroniques du matériau donnant lieu à des «effets quantiques» qui se traduisent par une modification de la valeur du gap [14-17]. Néanmoins dans le cas particulier des nanocristaux de TiO_2, Monticone et al. [18] n'ont pas mis en évidence de variation d'énergie du gap, pour des diamètres de particules supérieurs ou égaux à 1,5 nm.

En 1972, Fujishima et Honda [19] démontrent la faisabilité de la photo-oxydation de l'eau à la surface d'une électrode TiO_2 monocrystalline sous irradiation UV. Depuis, à l'aide du développement de nanotechnologie, TiO_2 nanostructuré fait l'objet de nombreuses activités de recherche, en raison de ses applications potentielles dans le domaine de la conversion et du stockage de l'énergie solaire, ainsi que dans le domaine de la photocatalyse. On peut citer l'application particulière des films nanostructurés de TiO_2, aux cellules photovoltaïques à colorant (ou cellules de Grätzel), dans lesquelles une grande surface spécifique de TiO_2 imprégnée de colorant est souhaitable.

Dans l'ordre chronologique d'utilisation de l'oxyde de titane nanostructuré, les nano-particules ont donné lieu aux premières applications. La grande surface spécifique disponible dans un film de nanoparticules compactées a été particulièrement exploitée dans le domaine de la photocatalyse. Néanmoins, pour l'application aux cellules à colorants, les nanoparticules de TiO_2 se sont révélées moins intéressantes: en effet le cheminement des électrons à travers la couche se fait de manière aléatoire (Figure 1.5), et les nombreux joints de grains constituent autant de centres de recombinaison pour les électrons photogénérés. En général le rapport mesuré expérimentalement entre le nombre d'électrons collectés et le nombre d'électrons photogénérés est donc très faible.

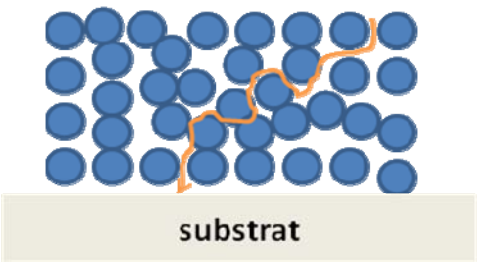


Figure1.5 Transport de charge dans un film constitué par TiO_2 nanoparticules

En théorie, les structures monodimensionnelles de TiO_2 nanostructuré (nanotubes, nanocolonnes, nanofibres), devraient faciliter le transfert des électrons vers le substrat. C'est la raison pour laquelle la synthèse de nanotubes de TiO_2 proposée par l'équipe de Zwiling en 1999 [20] a ouvert un nouveau champ d'investigations. En effet, la structure en nanotubes avec une orientation perpendiculaire au substrat permet d'allier à la fois une grande surface spécifique, une

vitesse élevée du transfert de l'électron, et donc une séparation efficace des paires électrons – trous.

II.B Mode de conduction dans les nanotubes de TiO_2

Dans le cas d'un nanotube, sous l'effet d'une polarisation dans le domaine de déplétion, une zone de charge d'espace s'établit perpendiculairement à la paroi du tube. La courbure de bande qui en résulte est représentée à la figure1.6a [21-23]. Dans cette configuration, les trous photogénérés sont entraînés vers l'interface entre la paroi du tube et l'électrolyte, alors que les électrons collectés au centre de la paroi ont tendance à être évacués vers le substrat.

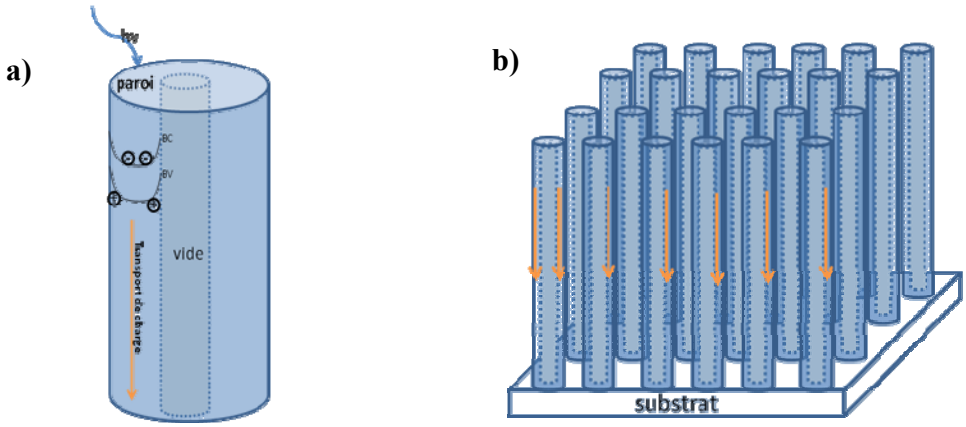


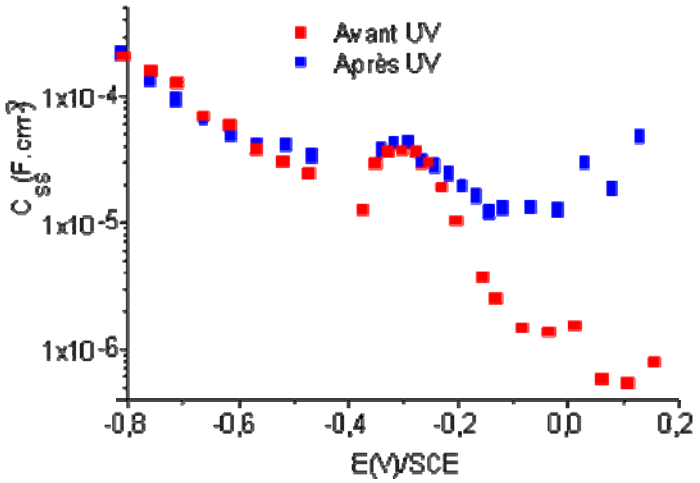
Figure 1.6 a) Courbure de bandes à l'intérieur de la paroi du tube b) Transport des électrons dans un film de nanotube orienté perpendiculairement au substrat

Par rapport aux nanoparticules (Figure1.5), la recombinaison des paires électrons –trous est alors moins probable, et la séparation des charges devrait être améliorée grâce à ce type de nanostructure très orientée.

II.C. L'influence des états d'énergie

Dans les nanostructures, les états d'énergie situés dans le gap d'un semiconducteur contribuent fortement aux processus de transport de charge. En particulier dans TiO_2, le

processus de transport est dominé par un mécanisme de «piégeage-dépiégeage» et la durée d'occupation d'un état d'énergie par un électron est très variable [24-26]. Ces pièges électroniques (souvent appelés états de surface) sont en général situés près du bord de la bande de conduction et leur énergie peut être soit distribuée soit localisée. A titre d'exemple, la figure 1.7 montre la variation exponentielle de la capacité d'états pièges, en fonction du potentiel appliqué, situé dans la bande interdite [27] pour une couche de TiO_2 nanocolonnaire. En outre, la courbe présente un pic de capacité autour de -0.25V/ESC correspondant à un état mono-énergétique situé à une valeur de 400 mV en dessous du bord de la BC.



Fgure1.7 Diagramme de ln (Css) d'une couche nanocolonnaire de TiO_2, en fonction de potentiels appliqués à l'obscurité dans Na_2SO_4 ($1mol.L^{-1}$) et après éclairement UV

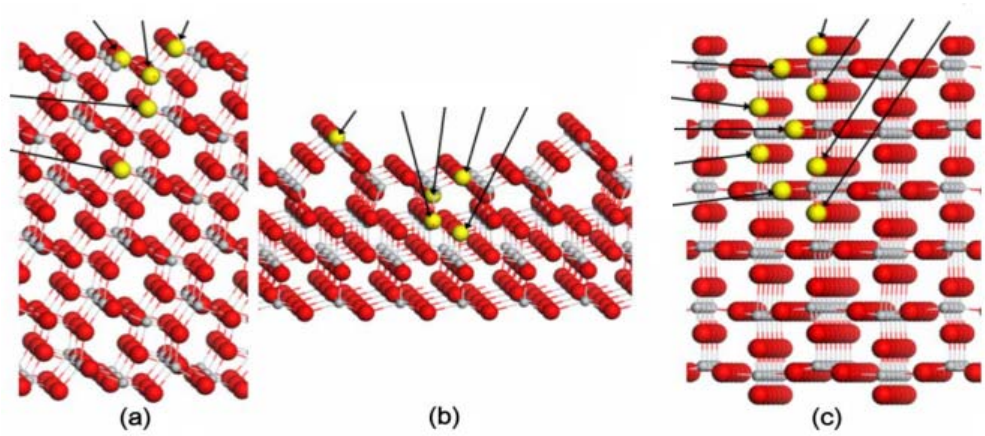
La variation exponentielle de la capacité des états de surface en fonction du potentiel appliqué traduit la distribution exponentielle de l'énergie de ces états dans le gap, appelés souvent « états d'Urbach ». La nature chimique ou physique des états d'énergie sont en général difficiles à déterminer. Cependant une classification en fonction de la localisation dans le matériau, en surface ou à cœur, a été proposée dans la littérature et fait l'objet du paragraphe suivant.

II.C.1 Etats d'énergie au niveau de la surface

Les défauts de structure exercent une grande influence sur les propriétés électroniques et chimique [28-29]. Généralement, on distingue deux types de défauts de surface : les défauts ponctuels (lacune d'oxygène ou Ti interstitiel) et les défauts tridimensionnels (marches, structures de reconstruction).

II.C.1.a Les défauts ponctuels: lacunes d'oxygène ou Ti^{3+} interstitiel

La lacune d'oxygène notée O_V est le défaut le plus étudié à la surface de TiO_2. Par exemple dans le plan (110) de R-TiO_2, O_v est considéré comme le site le plus réactif, intervenant dans les réactions de surface avec de nombreux adsorbats [30]. Sur R-TiO_2, la concentration de O_v peut atteindre à 5-10% avec des conditions de préparation standard. Sur A-TiO_2, aussi bien pour le plan (001) que pour le plan (101), la concentration en O_v est significativement moins importante en comparaison avec R-TiO_2 (110) sous des conditions de préparation similaires. Cette différence de comportement est attribuée à une énergie de formation de O_v plus élevée dans le cas de A-TiO_2 [27, 31].



Jaune:O_v Gris :Ti Rouge: O

Figure 1.8 a) Le plan (101) d'A-TiO_2 **b)** Le plan (001) d'A-TiO_2 **c)** Le plan (110) de R-TiO_2 (extrait de [31])

Certaines liaisons Ti-O pontantes à la surface ou à proximité de la surface peuvent être rompues et générer une lacune d'oxygène (Figure 1.8). Une lacune d'oxygène est souvent

assimilée à un titane interstitiel (Ti_i). En effet, le départ d'un atome 2c-O génère deux cations 5c-Ti dans le plan (110) de R-TiO_2, et un cation 5c-Ti plus un cation 4c-TiO_2 cation dans le plan(101). Malheureusement, les différences de réactivité des lacunes d'oxygène entre R-TiO_2 et A-TiO_2 n'ont pas encore été beaucoup étudiées.

La présence d'une lacune d'oxygène introduit un niveau 'donneur' dans le diagramme d'énergie de TiO_2. En effet le départ d'un atome d'oxygène du réseau génère une surface de TiO_2 globalement réduite, qui peut être associée à la présence de sites de Ti^{3+}. Ceci introduit un état d'énergie localisé dans la bande interdite à environ 0.5eV ~ 1eV sous le bord de la bande de conduction [30,31]. Une telle lacune constitue un site d'adsorption pour l'oxygène dissous (Figure 1.9). Selon Thompson *et al.* [29], l'adsorption d'O_2 se fait selon un mode non dissociatif, donnant naissance à une espèce superoxyde O_2^-. Ce superoxyde peut ensuite intervenir dans une série de réactions avec les trous photogénérés pour former des espèces radicalaires très oxydantes OH•.

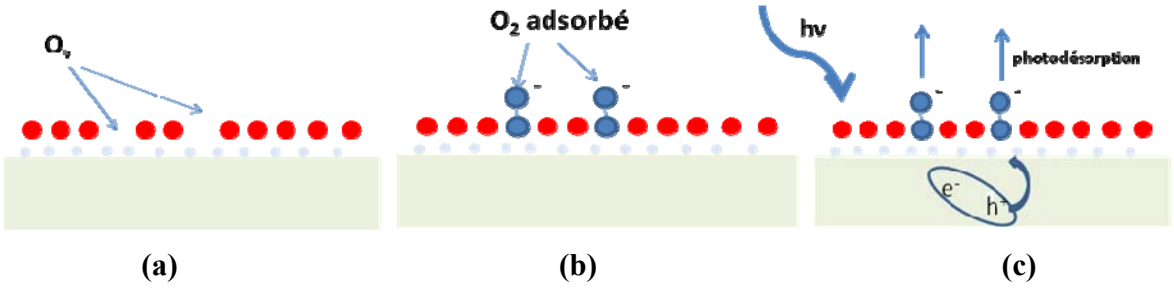


Figure 1.9 a) O_v à la surface de TiO_2 **b)** O_2 adsorbé sur un site d'O_v **c)** photodésorption de O_2

II.C.1.b Les défauts tridimensionnels ou 'marches' à la surface de TiO_2

A la surface d'une particule nanocristalline, il existe des marches dont la hauteur est de dimension atomique et qui relient 2 « terrasses » (Figure 1.10). Les coins de ces marches constituent des défauts et influencent de manière significative les cinétiques de croissance cristalline ainsi que les processus thermiques de formation de rugosité et de facettes.

Les marches jouent également le rôle de sites d'adsorption, une « marche » pouvant être considérée comme une tranche de matière très fine. Les terrasses d'orientation (101) dans TiO_2 anatase se caractérisent par une surface en dents de scie avec alternance d'atomes de titane hexacoordonnés (6c-Ti), et pentacoordonnés (5c-Ti). De plus des analyses en microscopie à effet

tunnel ont montré que la structure en terrasse–marche du plan (101) est de forme trapézoïdale (Figure 1.11b) [32].



Figure 1.10 a) Modèle de TLK (Terrace Ledge Kink) pour des défauts à échelle atomique b) Marches sur le plan (101) de A-TiO_2

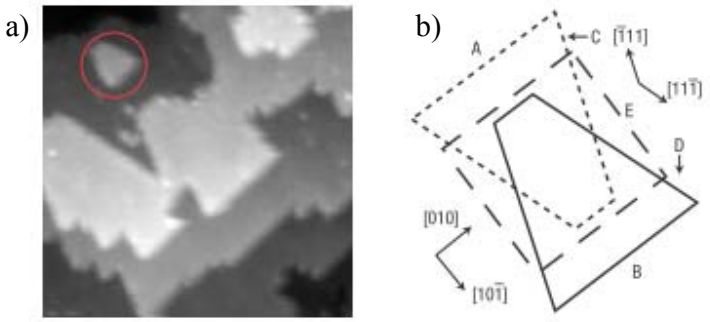


Figure1.11 a) Cliché de STM de marches monoatomique sur le plan (101) de A-TiO_2 b) schéma montrant les différents types de marches (de A à E) (Extrait de [32])

La réactivité des terrasses est souvent différente de celle des marches. Ainsi Selloni X. G.[33] a utilisé des molécules modèles telles que H_2O, CH_3OH, HCOOH pour étudier les propriétés d'adsorption au niveau des marches et des terrasses. Les résultats montrent que, sur la terrasse d'orientation (101), les trois molécules sont adsorbées en mode moléculaire (mode non dissociatif) et l'énergie d'adsorption est inférieure à 1 eV (0,78 eV pour H_2O, 0.73 eV pour CH_3OH), 1eV pour HCOOH). Sur certains types de marches (par exemple une marche de type D sur la figure 1.11b), l'énergie d'adsorption est significativement plus grande que sur la terrasse (respectivement 1,12 eV, 1,20 eV, 1,17 eV pour les 3 adsorbats ci-dessus). Cependant dans le dernier cas, H_2O et CH_3OH sont toujours adsorbés en mode moléculaire, alors que HCOOH est adsorbé en mode dissociatif. Sur d'autres types de marches (par exemple de type B sur la figure

1.11b), tous les trois composés sont adsorbés en mode dissociatif, et l'énergie d'adsorption est inférieure à celle des types D (respectivement 0,69 eV, 0,88 eV, 1.16 eV).

La figure 1.12 illustre le mode d'adsorption de H_2O sur une terrasse (101) (Figure 1.12 a), sur une marche de type D (Figure 1.12 b) et sur une marche de type B (Figure 1.12 c). L'atome d'oxygène de l'eau (O_w) se lie à la surface via une liaison O_w-Ti avec un atome de type 5c-Ti. Simultanément il peut se former des liaisons O-H résultant de l'interaction entre les atomes d'hydrogène et les atomes 2c-O voisins.

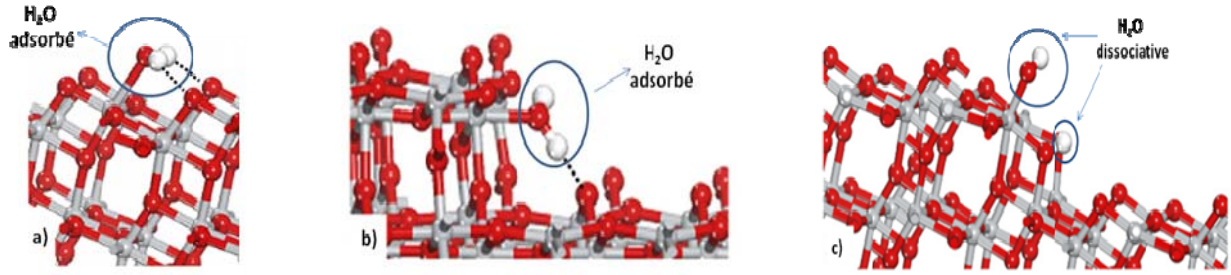


Figure1.12 a) H_2O adsorbé en mode non dissociatif sur une terrasse (101) **b)** H_2O adsorbé en mode non dissociatif sur une marche de type D **c)** H_2O adsorbé en mode dissociatif sur une marche de type B (Extrait de [33])

Ainsi sur la terrasse (101), deux atome (H_w) de l'eau interagissent avec des atomes 2c-O voisins du réseau par des liaisons hydrogène (Figure1.12.a). Sur une marche de type D, une seule liaison hydrogène est possible entre H_w et un atome 2c-O du réseau (Figure1.12.b). Dans le cas de marches de type B, l'eau adsorbée se dissocie et une liaison s'établit entre H_w et un atome 2c-O voisin avec formation d'un groupe hydroxyle.

Selon que l'eau s'adsorbe sur une terrasse ou sur une marche, la longueur des liaisons qui en résulte est très variable. A titre d'exemple, le tableau 1, compare les longueurs de liaison calculées dans la référence [33] d'une part entre un atome 5c-Ti du réseau et un atome O_w, d'autre part entre un atome H_w et un atome 2c-O voisin pour les 3 configurations a), b) et c) de la figure 1.12.

Il apparaît ainsi clairement que la distance d'une liaison OH à la surface de TiO_2 peut varier du simple au double selon la nature du site d'adsorption.

Localisation	Distance Ti_{5c}- O_w (Å)	Distance O_{2c} - H_w(Å)
Terrasse (101)	2,284	2,164
Marche type D	2,146	1,638
Marche type B	1,817	0,986

Tableau 1 : Paramètres structuraux calculés dans TiO_2 anatase [33]

II.C.1.c Nature de l'adsorption d'eau sur les états d'énergie de TiO_2

L'interaction de l'eau avec la surface de TiO_2 est un sujet largement débattu depuis plusieurs années puisque l'eau est une molécule-clé intervenant dans le mécanisme des réactions photocatalytiques et photochimiques. De nombreuses études concernent le plan (110) de la forme rutile en raison de sa plus grande stabilité par rapport à l'anatase. Dans cette partie, nous nous sommes exclusivement focalisés sur le plan (101) de la forme anatase de TiO_2.

Dans le paragraphe précédent, les deux modes d'adsorption de l'eau sur le plan (101), mode non dissociatif ou mode dissociatif ont déjà été présentés. La prochaine étape est de comprendre comment l'adsorption d'eau influence les états d'énergie. Miller et al. [34] ont utilisé la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (ou DFT) pour simuler l'interaction entre des molécules (H_2O, HCOOH) et le plan (101) de A-TiO_2, et estimer la perturbation de l'état énergétique qui en résulte.

Sur le plan (101) de TiO_2, il existe des ions en sous coordination : 5c-Ti et 2c-O et des ions en coordinance complète 6c-Ti et 3c-O. Les premiers (en sous coordination) étant plus réactifs que les seconds, ils jouent souvent le rôle de sites d'adsorption. Dans le cœur du matériau, les atomes de titane sont entourés de ligands oxygène disposés en symétrie octaédrique déformée. Dans ce champ octaédrique déformé de ligands, les 5 orbitales 3d qui constituent la bande de conduction se répartissent sur deux niveaux d'énergie dégénérés : les orbitales e_g (d_z^2, d_x^2-$_y^2$) et t_{2g} (d_{xy} d_{xz},d_{yz}) (Figure 1.13).

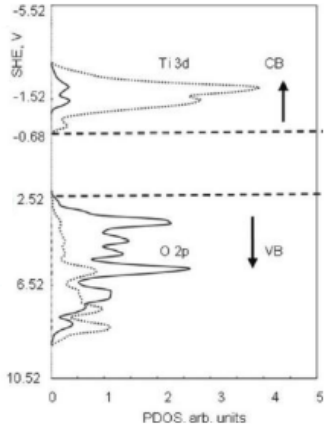


Figure 1.13 Diagramme de DOS calculé pour la surface TiO_2 en l'absence d'adsorbat (Extrait de [34])

Contrairement aux orbitales d_{xy} qui sont uniquement impliquées dans les liaisons Ti-Ti, les orbitales d_{xz} et d_{yz} peuvent établir des liaisons datives π Ti(d)- O(p) avec le doublet libre d'un atome d'oxygène O-2p, ce qui modifie la répartition des charges [35-36]. La bande de valence est constituée de 2 bandes principales : (Figure 1.13) la partie la plus basse (partie la plus positive en potentiel), est surtout représentative des orbitales 2s de l'oxygène, alors que la partie la plus haute contient les contributions des orbitales 2p de l'oxygène et une contribution non négligeable des orbitales 3d du titane.

a) adsorption sur un site 2c-O

L'adsorption sur un oxygène 2c-O, soit d'un atome hydrogène, soit d'une molécule d'eau via un atome d'hydrogène, n'est pas le cas le plus courant, mais peut se produire dans le cas de co-adsorption avec d'autres molécules. La longueur de la liaison d'adsorption est alors de 1,0 Å et 1,9 Å respectivement (Figure1.14 a, b). Le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se déplacent tous les deux vers des énergie plus basses (valeurs plus positives du potentiel (ΔE_{BC} = -2,8eV, ΔE_{BV} = -3,1eV pour H adsorbé, ΔE_{BC}= -0.5eV, ΔE_{BV} = -0.6eV pour H_2O adsorbée). Dans le cas de l'adsorption de H, une dissociation de la liaison dative π Ti(d)- O(p) se produit et libère un électron sur O pour former la liaison covalente avec H, l'autre électron restant sur Ti.

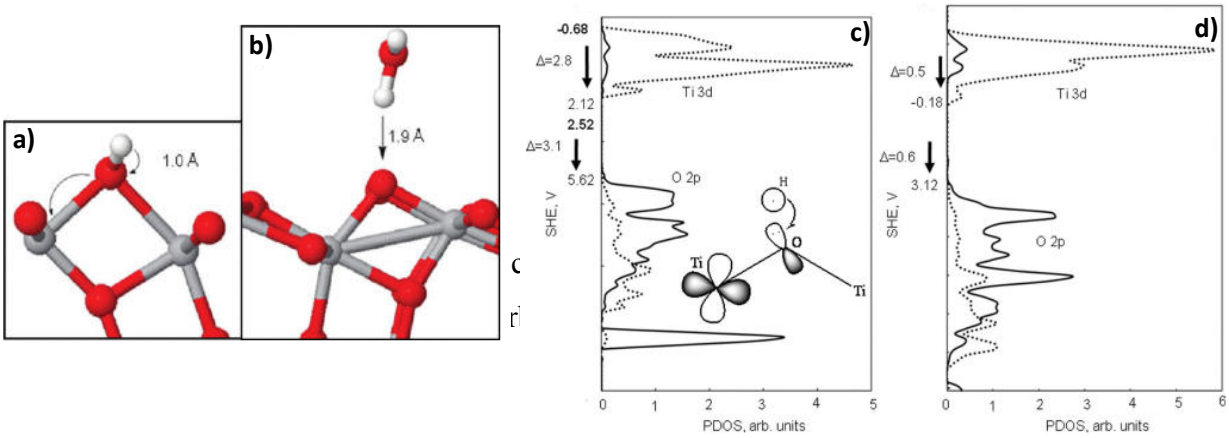


Figure1.14 a) H adsorbé sur 2c-O, b) H_2O adsorbé sur 2c-O, c) Diagrame DOS de TiO_2 en présence de H adsorbé, d) Diagramme DOS de TiO_2 en présence de H_2O adsorbé(Extrait de [34])

L'augmentation de la densité électronique sur O2p entraîne une diminution d'énergie donc le déplacement du potentiel de la bande de valence vers des valeurs plus positives. Le déplacement positif de BC est causé par l'augmentation de la densité électronique sur le titane. Dans le cas de l'adsorption de H_2O, la liaison formée entre 2c-O et H de l'eau n'est pas aussi importante que pour l'adsorption d'un atome d'hydrogène, donc l'effet de déplacement est moins marqué.

b) adsoption sur un site 5c-Ti

L'adsorption d'un groupe hydroxyle sur un site 5c-Ti du plan (101) est plus favorable d'un point de vue énergie (Figure1.15a). L'adsorption d'un OH augmente le pouvoir réducteur et diminue le pouvoir oxydant de la surface de TiO_2 en déplaçant les bords des bandes de conduction et de valence vers des potentiels plus négatifs (ΔE_{BC}= +0.7eV, ΔE_{BV} = +0.2eV). (Fig 1.15b)

Le déplacement des bords de bande est donc inversé par rapport au déplacement calculé lorsque l'adsorption d'un atome d'hydrogène ou d'une molécule d'eau se fait sur un site 2c-O. Cet effet peut s'expliquer de la manière suivante : l'adsorption d'OH casse la liaison dative π Ti(d)-O(p). L'orbitale de 2c-O ne participant plus à cette liaison provoque le déplacement du

bord de la BV vers des énergies plus grandes (potentiels plus négatifs). Simultanément l'énergie de la BC augmente également car l'adsorption d'OH diminue la densité électronique sur le titane 5c-Ti.

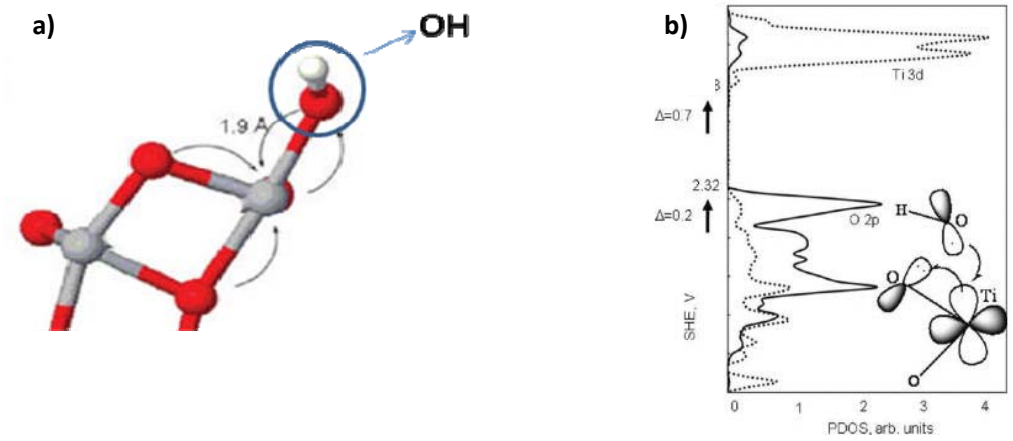


Figure 1.15 a) Adsorption de OH sur 5c-Ti b) Diagramme de DOS pour OH adsorbé sur TiO_2 (Extrait de [34])

En résumé, la position des BV et BC de la surface de TiO_2 est fortement tributaire de la nature de l'espèce adsorbée, de la nature des plans cristallographiques présents à la surface et de la nature des défauts structuraux.

II.C.2 Les défauts au cœur de TiO_2

II.C.2.a Influence des dopants

TiO_2 est le photocatalyseur le plus couramment utilisé pour des applications variées grâce à une bonne stabilité du point de vue chimique et biologique, l'absence de toxicité, les facilités de mise en oeuvre et d'utilisation. Cependant ce matériau présente deux inconvénients majeurs:

1) Une bande interdite très large (3,0eV pour le rutile, 3,2eV pour l'anatase), ne permettant d'absorber qu'une faible partie du spectre solaire (<5%) avec un seuil d'absorption situé dans le domaine de l'UV ($\lambda < 387$nm).

2) Une vitesse élevée de recombinaison des paires électrons-trous photogénérés, la durée de vie d'un électron photogénéré étant autour de 10 ns [37]. Ce phénomène de recombinaison diminue fortement le rendement quantique.

Pour éviter au maximum ces inconvénients, on peut soit sensibiliser la surface avec un colorant (par exemple dans les cellules photovoltaïques à colorants), introduire des éléments dopants, ou coupler TiO_2 avec d'autres semiconducteurs possédant des niveaux énergétiques différents. Dans la suite de ce chapitre, seul l'effet du dopage sera discuté.

Nombre de dopants sont utilisés pour améliorer l'activité photocatalytique ou photovoltaïque par diminution de l'énergie de la bande interdite ou de la vitesse de recombinaison.

La figure 1.16 montre deux effets possibles du dopage : soit un déplacement de la BV vers des valeurs de potentiel plus négatives, suscité en général par des dopants non métalliques, soit un déplacement de la BC vers des valeurs de potentiel plus positives suscité en général par des dopants métalliques.

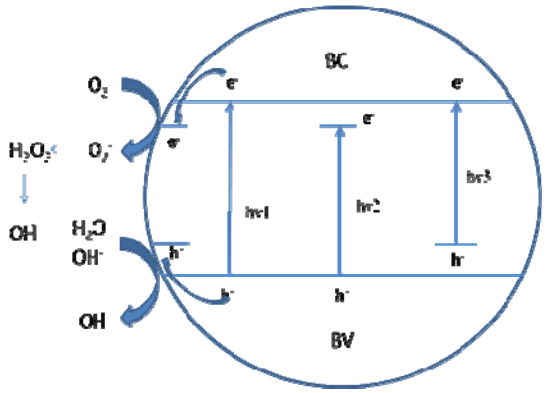


Figure1.16 TiO_2 photcatalyseur dopé en mode : hν1 (sans dopant) hν2 (dopant métallique) hν3 (dopant non-métallique)

a) Dopant métallique

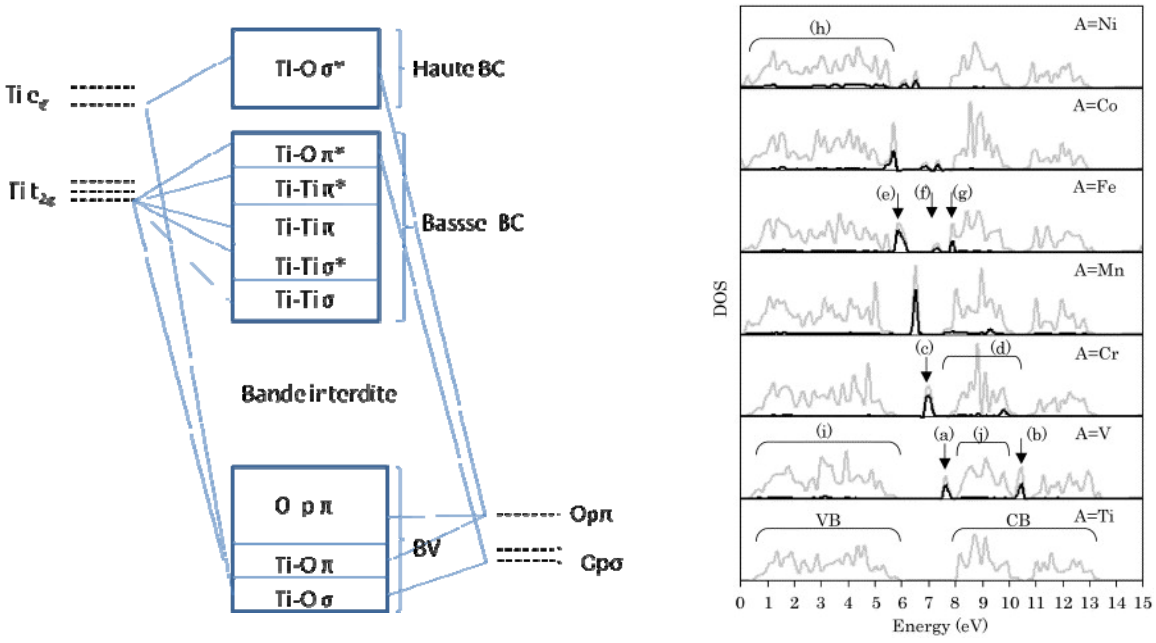
L'introduction d'ions métalliques dans TiO_2 massif peut influer de manière significative sur la photoactivité et la vitesse de transfert de charge. En général la substitution d'un atome de titane dans le réseau de TiO_2 est facilitée lorsque l'ion de l'élément dopant présente un rayon comparable à celui de Ti^{4+}.

Bouras et al. [38]ont utilisé comme dopants des ions Fe^{3+}, Cr^{3+} et Co^{2+} qui introduisent des niveaux d'énergie très variables dans le diagramme de bandes de TiO_2. L'état d'énergie de Fe^{3+} est localisé dans la bande interdite de TiO_2 et dans les 3 cas, le dopant permet de déplacer le seuil d'absorption vers le domaine du visible.

Nagaveni et al. [39] ont dopé TiO_2 de forme anatase, avec des dopants tels que W, Fe, Zr, Cu et V, pour étudier les propriétés de photoluminescence. Ils ont observé une diminution de l'intensité d'émission qu'ils ont attribué à l'introduction de défauts supplémentaires tels que des lacunes d'ions ou la création d'états d'énergie pouvant servir de centres de recombinaison. Du point de vue des propriétés photocatalytiques de TiO_2 on a pu constater que l'activité de TiO_2 dopé par des métaux est en général inférieure à celle du matériau non dopé.

Pour Karvinen et al. [40] des dopants tels que Ti^{3+} V^{3+} Cr^{3+} Mn^{3+} et Fe^{3+} diminuent la largeur de la bande interdite de TiO_2 de forme rutile.

La distribution des états d'énergie en présence de dopants métalliques est représentée à la figure 1.17b. On constate que le niveau d'énergie 3d du dopant se déplace vers les basses énergies lorsque son numéro atomique augmente, modifiant ainsi la bande interdite [40].



(a) **(b)**

Figure 1.17 a) Diagramme d'orbitales de R-TiO_2 idéal **b)** Densité d'états de TiO_2 dopé avec différents métaux (extrait de [42])

b) Dopant non-métallique

La diminution de la largeur de la bande interdite peut également être obtenue par des dopants non métalliques. Depuis 2001, date à laquelle Asahi et al. ont montré l'absorption dans le domaine du visible de TiO_2 dopé par l'azote [43], de nombreuses études sur l'effet de dopage par des éléments non métalliques ont été publiées et concernent les éléments suivants : N [44-46], C [47-49], S [50-52], P [43,50,53], B [54-56] ainsi que les halogénures [57-59]. L'idée générale est de substituer les atomes d'oxygène du réseau par des éléments moins électronégatifs que l'atome O afin de créer un niveau accepteur près de la bande de valence.

Dans l'étude d'Asahi [43], il semble que les éléments N, C soient les plus efficaces (Figure 1.18) pour réduire la largeur de la bande interdite puisque l'orbitale 2p des atomes N et C peut se combiner avec celle de l'orbitale 2p de l'oxygène.

Nakamura [60] a confirmé expérimentalement que l'état d'énergie introduit par N se situe à 0,75 eV au-dessus du bord de la bande de valence. Le taux de dopage doit être bien optimisé, car un taux de dopage en N trop élevé peut saturer le degré de substitution des atomes d'oxygène et introduire des défauts indésirable [61].

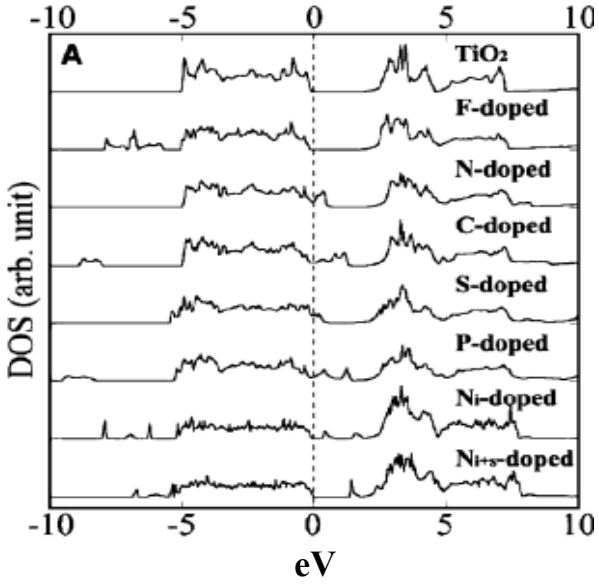


Figure 1.18 DOS de TiO_2 dopé avec des éléments non-métallique (Extrait de [43])

II.C.2.b Influence des joints de grain

La plupart des matériaux industriels sont polycristallins, et présentent donc des joints de grain. Le nombre de joints de grains est d'autant plus élevé que la structure présente des dimensions nanométriques.

Il est bien admis que les propriétés d'un polycristal telles que la constante diélectrique, la résistance non-linaire, la conduction ionique etc…..sont influencées de manière significative par les propriétés locales des joints de grain [62].

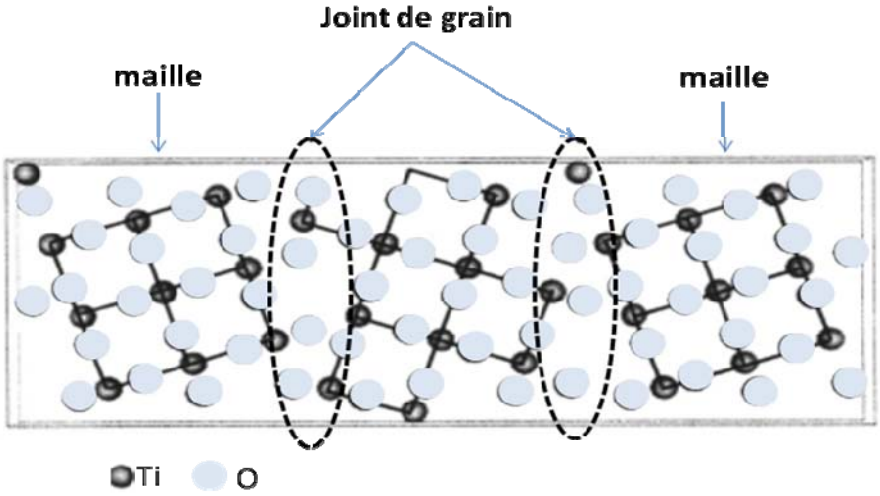


Figure 1.19 Schéma de joints de grain dans des mailles de TiO_2 cristallin (vue sur le plan (001))

Depuis la découverte de Fujishima et Honda [19] de la possibilité d'hydrolyser l'eau en utilisant un monocristal de TiO_2 (MC-TiO_2) comme photoanode, une grande attention s'est portée sur ce matériau. Néanmoins il est évident que pour des applications à l'échelle industrielle, seul TiO_2 polycristallin (PC-TiO_2) est envisageable. Peu d'études sur le rôle des joints de grain de TiO_2 ont été publiées, probablement à cause de la difficulté de préparer des échantillons avec des joints de grain bien définis.

I. Dawson [63] par une approche de calcul *ab initio* a déterminé la structure électronique d'un joints de grain incliné et bien défini dans une maille de type rutile contenant 60 atomes. (Figure 1.19). Le résultat du calcul suggère que la position de l'état énergétique relatif au joint de grain est peu profonde par rapport au bord de BV, et que le joint de grain n'introduit pas d'état profond dans le gap. Dans la zone située entre deux joints de grain, la densité d'électrons est localisée sur l'atome d'oxygène en symétrie sphérique. Par contre la distribution de densité de

charge dans le joint de grain n'est pas parfaitement symétrique à cause des déformations engendrées par les atomes environnants.

J. Nowotny [62] propose que le rôle du joint de grain est d'introduire un niveau donneur, à cause de la présence plus importante de défauts « donneurs » tels que des lacunes d'oxygène ou des atomes de Ti interstitiels. Ces auteurs suggèrent aussi que les joints de grain ont très peu d'influence sur le transport de charges puisque les conductivités d'un monocristal et d'un polycristal de TiO_2 sont peu différentes.

Références

[1] R. Zallen, M.P. Moret, Solid State Communications 137 (2006**)** 154.

[2] M. Koelsch, S.Cassaignon, J.F. Guillemoles, J.R. Jolivet, Thin Solid Films 403 (2002) 312

[3] M. Lazzeri, A. Vittadini, A. Selloni, Physical Review B 63 (2011) 155409

[4] J.G. Li, T. Ishigaki, X. Sun, Journal of Physical Chemistry C 111(2007**)** 4969

[5] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, 5th ed. Claredon Press, Oxford, 1984

[6] M. Kiyono, Titanium Oxide: Physical Property and Application Technology, Gi-Ho-Do Press,Tokyo, 1993

[7] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Levy, Solid State Communications 92 (1994) 267

[8] H. Tang, F. Levy, H. Berger, P.E. Schmid, Physical Review B 52 (1995) 7771

[9] H. Tang, H. Berger, P.E. Schmid, F. Levy, G. Burri, Solid State Communications 87 (1993) 847

[10] Y. Hua, S. Gui, C. Hua, Q. Shi, Z. Jin-Zou, L. Gang, S. C. Smith, C.Hui-Ming, L. Gao-Qing, Nature 453 (2008) 638

[11] V. Shklover, M.K. Nazeeruddin, S.M. Zakeeruddin, C. Barbe, A. Kay, T. Haibach, W. Steurer, R. Hermann, H.U. Nissen, M. Grätzel, Chemisty of Materials 9 (1997) 430

[12] I. Tamm, Phys. Z. Soviet Union 1 (1932) 733

[13] S. Frederick, E. Henry, T. David, Solid State Physics. Academic Press (1996**)** 80

[14] A. P. Alivisatos, Journal of Physical Chemistry 100 **(1996)** 13226.

[15] A. P. Alivisatos, Science 271(1996) 933

[16] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, Chemical Reviews 105 (2005) 1025.

[17] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G.Bawendi, Annual Review of Materials Science 30 (2000) 545

[18] S. Monticone, R. Tufeu, A.V. Kanae, E. Scolan, C. sanchez, Applied Surface Science 162-163(2000) 565

[19] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37

[20] V. Zwilling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, Surface and Interface Analysis 27 (2001) 629

[21] P. Pu, H.Cachet, E.M.M. Sutter, Electrochimica Acta 55(2010**)** 5938

[22] P.T. Hsiao, Y.J. Liou, H. Teng, Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 15018

[23] K. Anusorn, T. Kevin, T. Kensuke, K. Masaru, V. K. Prashant, Journal of the American Chemical Society 130 (2008) 4007

[24] U. Diebold, Surface Science Reports 48 (2003) 53

[25] K. Soon -Hyung, K. Jae-Yup, S.Yung-Eun, Electrochimica Acta 52 (2007) 5242

[26]T. Yoshiaki, F. Akihiro, K. Ryuzi, M. Miki, H. Kohjiro, A. A. Hironori, M. Tachiya , Compte Rendus Chimie 9(2) (2006) 268

[27] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte, E.M. Barea, E. Palomares, Inorg Chim Acta, 361 (2008) 684

[28] C.L. Pang, R. Lindsay, G. Thornton, Chemical Society Reviews 37(2008) 2328

[29] T. L. Thompson, O. Diwald, J.T. Yate, Chemical Physics Lettres 393(1-3) (2001) 28

[30] D. C. Cronemeyer, Physical Review 87 (1952) 876

[31] H. Cheng , A. Selloni, Physical review B 79 (2009) 092101

[32] X. Gong, A. Selloni, M. Batzill, U. Diebold, Nature materials 5 (2006) 665

[33] X. Gong, A. Selloni, Journal of Catalysis 249 (2007) 134

[34] L. Kristi Miller, B. Charles Musgrave, L. John Falconer, J. Will Medlin, Journal of Physical Chemistry C 115 (2011) 2738

[35] H. S. Wahab, A. D. Koutselos, Joural of Molecular Modeling 15 (2009)1237.

[36] V. Blagojevic, Y.-R.Chen, M. Steigerwald, L.Brus, R. A. Friesner, Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 19806

[37] Y. Cui, H. Du, L. Wen, Journal of Materials Science&Technology 24 (5)(2008) 675

[38] P. Bouras, E. Stathatos, P. Lianos, Applied Catalysis B 73 (2007) 51

[39] K. Nagaveni, M.S. Hegde, G. Madras, Journal of Physical Chemistry B 108(2004) 20204.

[40] S. Karvinen, P. Hirva, T. A. Pakkanen, Journal of Molecular Structure 626 (2003) 271.

[41] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, Journal of Physics and Chemistry of Solids 63 (2002) 1909

[42] P. I. Soratin, K. Schwarz, Inorganic Chemistry 31(1992) 567

[43] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Science 293(2001) 269

[44] Z.S. Lin, A. Orlov, R. M. Lambert, M. C. Payne, Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 20948

[45] I.N. Martyanov, S. Uma, S. Rodrigues, K. J. Klabunde, Chemical Communications (2004) 2476

[46] N. U. Zhanpeisov, K. Tsujimaru, A. Anpo, Research on Chemical Intermediates 30 (2004) 121

[47] X. Chen, C. Burda, Journal of the American Chemical Society 130 (2008) 5018

[48] X. Chen, P. A., Glans, X. Qiu, S. Dayal, W. D Jennings, K. E. Smith, C. Burda, J. Guo, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 162 (2008) 67

[49] X. X. Yang, C. D. Cao, L. Erickson, K. Hohn, R. Maghirang, K. Klabunde, Journal of Catalysis 260 (2008) 128.

[50] K. Yang, Y. Dai, B.Huang, Journal of Physical Chemistry C 111 (2007)18985

[51]T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, Applied Catalysis A 265 (2004) 115.

[52] J. C. Yu, W. K. Ho, J. G. Yu, H. Yip, P. K. Wong, J .C. Zhao, Environmental Science & Technology 39 (2005) 1175.

[53] Q. Shi, D. Yang, Z. Jiang, J. Li, Journal of Molecular Catalysis B 43 (2006) 44.

[54] H. Geng, S.W. Yin, X. Yang, Z.G. Shuai, B. G. Liu, Journal of Physics-Condensed Matter 18 (2005) 87.

[55] K. Yang, Y. Dai, B. Huang, Physical Review B 76 (2007) 195201.

[56] A. Zaleska, J. W. Sobczak, E. Grabowska, Hupka, Journal of Applied Catalysis B 78 (2008) 92

[57] H. Park, W. Y. Choi, Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 4086.

[58] J. Xu, Y. Ao, D. Fu, C. Yuan, Applied Surface Science 254 (2008) 3033

[59] J. F. He, Q. H. Liu, Z. H. Sun, W. S. Yan, G. B. Zhang, Z. M. Qi, P. S. Xu, Z.Y. Wu, S. Q. Wei, Journal of Physical Chemistry C 114 (2010**)** 6035

[60] R. Nakamura, T. Tanaka, Y. Nakato, Journal of Physical Chemistry B 108(2004) 10617

[61] T. Okato, T. Sakano, M. Obara, Physical Review B 72 (2005) 115124/1

[62] J. Nowotny, T. Bak, T. Burg, M. K. Nowotny, L. R. Sheppard, Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 9769

[63] I. Dawson, P. D. Bristowe, Physical Review B 54 (19) (1996) 13727

Chapitre II

Influence d'un dopant métallique sur les propriétés électroniques d'un film de TiO_2 nanocolonnaire. Etude préliminaire dans le cas de TiO_2 dopé au niobium

Comme il a été signalé au chapitre précédent, la structure anatase permet d'obtenir de meilleures performances que les deux autres variétés cristallines, du point de vue de la photoactivité.

Malheureusement l'anatase est thermodynamiquement moins stable que le rutile, ce qui limite son utilisation à température élevée. Un des moyens d'accroître la stabilité thermique de l'anatase est de le doper avec un ion métallique tel qu'un ion de Si [1], de W, Ta, Nb, Cr [2], ou de Sc [3]. Ces dopants insérés en substitution de Ti(IV) empêchent ou du moins retardent la transition de la forme anatase vers celle de rutile lors d'un traitement thermique. Parmi les dopants cités, Nb est le plus étudié, en raison d'une bonne compatibilité entre les tailles du Nb et du Ti qui facilite l'insertion du premier dans la maille de TiO_2. Ainsi dans le cas de TiO_2 monocristallin, pour lequel la température de transition de phase anatase – rutile est à partir de 600°C [4], la présence de dopant permet de repousser la température de transition de phase jusqu'à 750-800°C [5].

Pour des applications à haute température utilisant TiO_2 comme matériau pour les capteurs de gaz, l'addition de Nb permet d'améliorer les performances du capteur. Cela a été vérifié dans le cas des capteurs d'oxygène [6-9]. Ainsi quand l'oxygène gazeux entre en contact avec le capteur, il est adsorbé puis dissocié à la surface de TiO_2/Nb_2O_5 en captant des électrons de l'oxyde. La présence de niobium en substitution sous forme de Nb^{5+} fournit des électrons supplémentaires dans la bande de conduction de TiO_2, ce qui facilite la réaction de dissociation d'O_2 et donc améliore la sensibilité du capteur. En outre la présence de niobium augmente la porosité de TiO_2, ce qui favorise la diffusion de l'oxygène dissocié dans le matériau et diminue le temps de réponse du capteur. A titre d'exemple Sharma [10] compare les performances d'un capteur à base de TiO_2 non dopé, pour lequel la réponse la plus rapide est obtenue au bout de 28 s à 600°C, à celles du même matériau dopé avec 0,4 % masse de Nb, pour lequel la réponse la plus rapide est obtenue au bout de 3 s à 400°C [11]. Ce type de capteur présente aussi des applications potentielles pour la détection de gaz polluants [12].

La propriété de conducteur transparent de TiO_2 dopé Nb a attiré l'attention d'un grand nombre de chercheurs, y compris celle de nos collaborateurs du groupe PAM-SE de la Fondation Bruno Kessler (FBK) de Trento. Il a été montré que le niobium se substitue à Ti^{4+} dans l'oxyde de titane massif sous forme de Nb^{5+} fournissant à la bande de conduction de TiO_2 un électron supplémentaire par atome de Nb. Ce dopage peut augmenter la concentration

d'électrons jusqu'à 10^{21}-10^{22} cm^{-3} dans la bande de conduction [13]. L'apport d'électrons déplace le niveau de Fermi vers l'intérieur de la bande de conduction et confère au semiconducteur un caractère métallique. Ainsi Gillispie *et al* [14] ont obtenu par « sputtering » un film de TiO_2 anatase dopé Nb(NTO) présentant une résistivité de 10^{-4} Ω.cm. Une telle résistivité alliée à une transparence dans le domaine du visible en fait un matériau concurrent de l'ITO, avec des avantages supplémentaires puisque le TiO_2 est peu coûteux, non toxique, et facile à dimensionner. Récemment, le NTO a été utilisé comme électrode transparente dans une cellule à colorant (DSSCs), dans le but d'améliorer l'efficacité de conversion de l'énergie solaire [15].

La plupart des études de la littérature sont focalisées sur les propriétés physiques de TiO_2 en fonction du taux de dopage en Nb, et peu de travaux concernent le comportement photo-électrochimique de ce matériau. Dans ce chapitre, nous avons d'abord utilisé des méthodes physico-chimiques telles que la spectrométrie de photoélectrons (XPS) et la diffraction de rayons X pour caractériser TiO_2 avec différentes teneurs en niobium. Puis les comportements électrochimique et photo-électrochimique des différents échantillons ont été étudiés dans le but d'établir une corrélation entre les paramètres du procédé (puissance appliquée à la cathode de Nb), le taux de dopage et les performances photoinduites. Tous les échantillons ont été préparés au laboratoire PAM-SE de la fondation FBK à Trento (Italie) par une méthode de Pulvérisation Magnétron Réactive

2.1 Description de la technique de pulvérisation

La pulvérisation est l'une des techniques les plus polyvalentes utilisées pour le dépôt de semiconducteurs transparents, lorsque des films de qualité sont nécessaires. Ce procédé produit des films homogènes de grande pureté avec une composition bien contrôlée, une bonne adhérence et une épaisseur parfaitement contrôlable. Le substrat est placé dans une chambre à vide en face d'une cible composée du matériau à déposer. Le gaz de pulvérisation est souvent un gaz inerte, généralement de l'argon, qui est introduit dans la chambre avec une pression comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} mbar. Une haute tension négative est appliquée à la cible (cathode), tandis que le support du substrat (anode) est soit relié aux parois de la chambre et à la masse soit maintenu à un potentiel fixe. Grâce à la haute tension appliquée, le gaz est ionisé et un plasma

est créé entre la cathode et l'anode. Des ions chargés positivement sont accélérés vers la cathode et bombardent des atomes de la cible. Ces atomes traversent la chambre et une fraction d'entre eux est déposée sur le substrat. La vitesse de dépôt dépend de nombreux paramètres, en particulier la pression à l'intérieur de la chambre et la puissance appliquée à la cible. Au cours d'une décharge de gaz à basse pression, les électrons ont une plus grande vitesse que les ions, qui sont plusieurs milliers de fois plus lourds. Habituellement, une radio-fréquence (RF industrielle (13,56 MHz)) est appliquée pour maintenir un bombardement d'électrons plus importants que le bombardement ionique, ce qui entraîne une charge de surface négative imposant finalement l'égalité entre le courant d'ions et celui d'électrons.

2.2 Protocole expérimental

ID	Potentiel de la cathode TiO_2 (V)	Puissance de la co –cathode Nb (W)	Epaisseur estimée/réelle (nm)
TiO_2 non doppé	-850	0	500±15%/430
TiO_2-Nb(2W)	-850	2	500±15%/560
TiO_2-Nb(3W)	-850	3	500±15%/530
TiO_2-Nb(4W)	-850	4	500±15%/440
TiO_2-Nb(5W)	-850	5	500±15%/480

Tableau 2.1 Conditions expérimentales lors de la co- déposition par pulvérisation

Le montage expérimental du réacteur est reporté à la figure 2.1. Le substrat est de l'acier inoxydable AISI 304 (1cm x1cm) de très faible rugosité (0,03 mm) qui est dégraissé à l'acétone, rincé à l'éthanol, puis placé en position horizontal sur un support maintenu en potentiel flottant à température ambiante. Un potentiel constant (-850 V) est appliqué à la cathode (TiO_2 massif cible, 99,998%), ce qui correspond à une puissance de 88W pour générer le plasma. La distance

entre les deux électrodes est de 2,2 cm. Le gaz plasmagène est de l'argon introduit dans la chambre maintenue sous un vide de 3,99 Pa. La vitesse de déposition de TiO_2 est estimée à 1,6~1,8 nm/min. Le niobium est co-déposé dans les conditions expérimentales résumées dans le tableau 2.1. Pour des couches de TiO_2 devant contenir du niobium, une co-cathode de niobium cible (99,99%) est placé à coté de TiO_2 cible. Différentes concentrations de Nb dans le film sont obtenues en faisant varier la puissance de RF appliquée à la cible de niobium. Le niobium est co-déposé dans les conditions expérimentales résumées dans le tableau 2.1

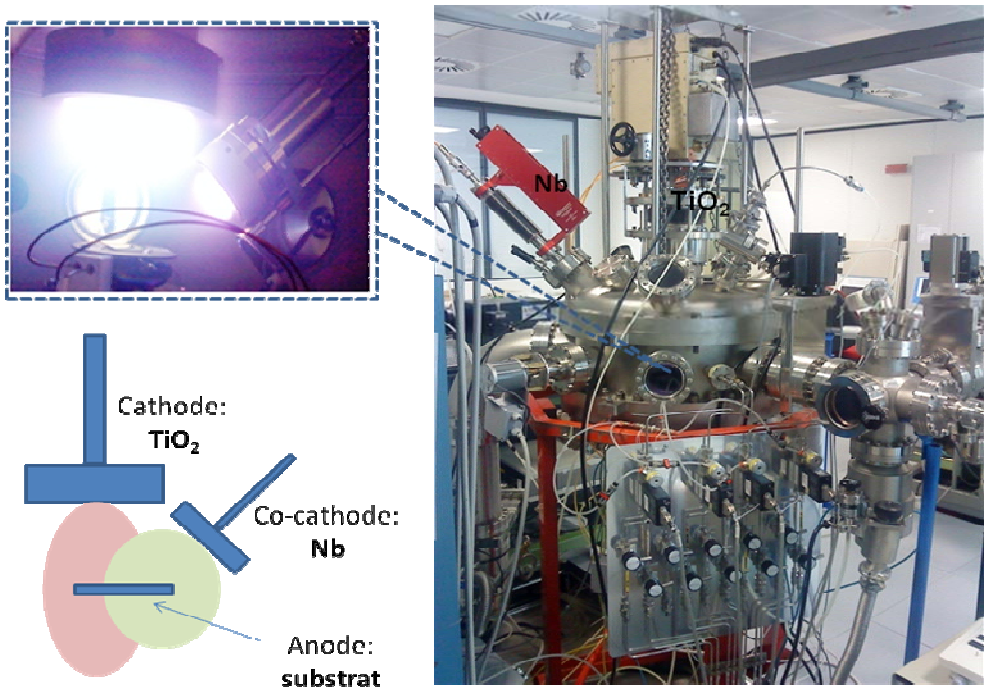


Figure 2.1 Réacteur du groupe PAM-SE de FBK utilisé pour le co-dépôt TiO_2-Nb

2.3 Caractérisations de couches TiO_2 –Nb

Les analyses au MEB ainsi que les analyses la Spectrométrie de Photoélectrons induits par rayons X(XPS) ont été réalisées sur les échantillons bruts de dépôt, sans aucun traitement supplémentaire. Par la suite, les analyses par diffraction de RX ayant révélé une structure

amorphe, un traitement de recuit sera effectué pour provoquer la cristallisation des couches avant la caractérisation électrochimique.

2.3.1 Morphologie des couches TiO_2 –Nb

La morphologie des couches a été observée par Microscope électronique à balayage muni d'un canon à émission de champ (MEB-FEG Zeiss Ultra 55). Les clichés reportés à la figure 2.3. révèlent une nanostructure colonnaire. La tête des colonnes présente une forme de chou fleur, et les grains colonnaires sont séparés par des joints inter-colonnaires vides ou de densité moins élevée que le cœur des colonnes.

De manière générale, trois étapes schématisées sur la figure 2.2, influencent le processus de condensation des atomes pendant la formation du film : (1) le transport des atomes vers le substrat, (2) la diffusion en surface, et (3) la diffusion au sein du matériau massif [16]. L'étape (1) est souvent contrôlée par des paramètres du plasma (géométrie des électrodes, pression du gaz…).

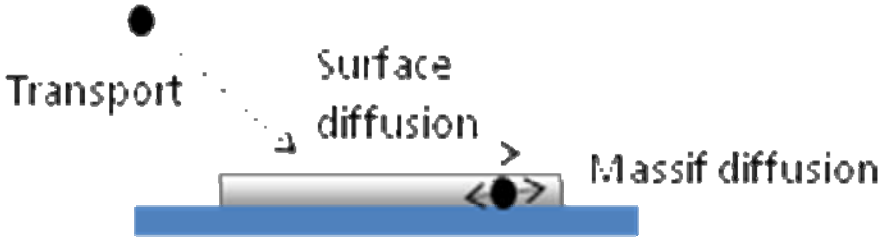


Figure 2.2 Principales étapes de formation de dépôt sur le substrat

La diffusion à la surface (étape 2) est très influencée par la température du substrat. Ainsi Movchan et Demchishin [17] ont établi un modèle (MD) montrant la relation entre la morphologie des couches déposées sous vide et le rapport des températures T/T_m, T étant la température du substrat, et T_m la température de fusion du matériau déposé (pour TiO_2, T_m =2143K) [18]. Dans notre cas, le substrat est maintenu à la température ambiante, ce qui correspond à un rapport $T/T_m < 0,3$. Selon le modèle de MD, la microstructure attendue est alors colonnaire avec des espaces vides inter-colonnaires. Une telle morphologie provoquée par une faible diffusion en surface peut en outre être favorisée par des phénomènes d'ombrage

atomique résultant de la rugosité de surface. L'ombrage atomique introduit le vide inter-colonnaire parce que les points émergents en surface reçoivent plus d'espèces que les zones en creux.

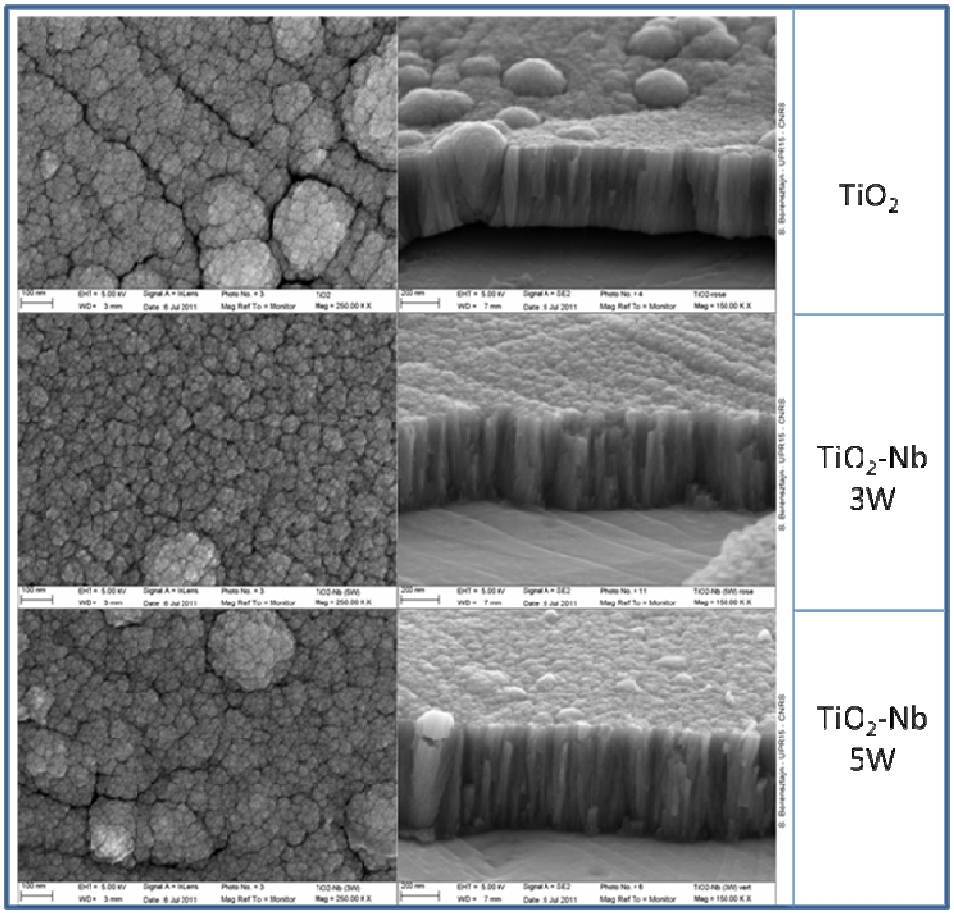
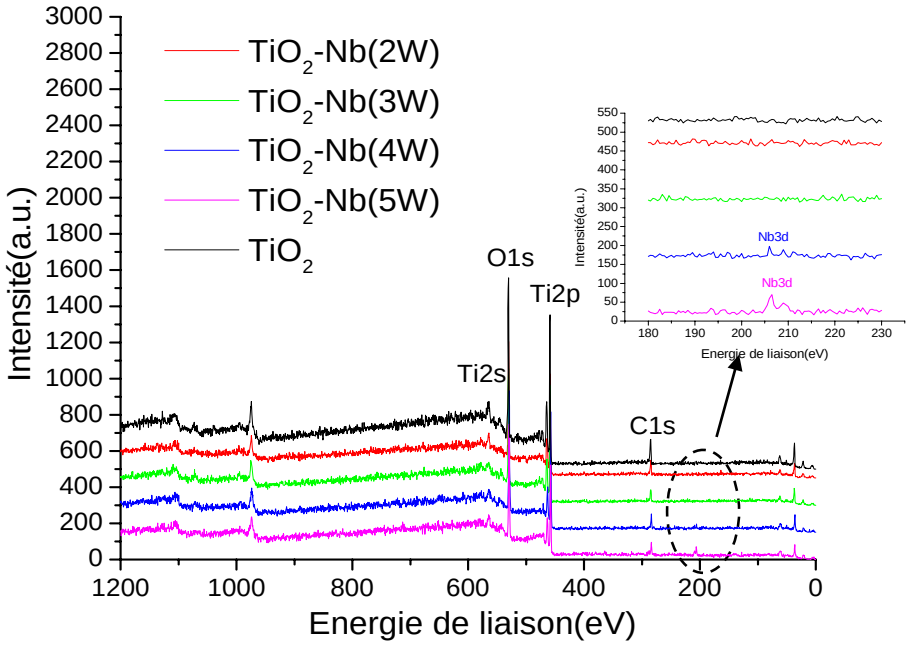


Figure 2.3 Clichés MEB-FEG d'échantillons de TiO_2 non dopés et TiO_2 dopés Nb(3Wet 5W)

2.3.2 Etude de la composition chimique de couches par XPS

Les dépôts obtenus sont analysés par la spectrométrie de photo électrons induits par rayons X, pour déterminer la composition chimique de la couche et le degré d'oxydation des éléments. Le spectromètre de marque Scienta –ESCA 200 est équipé avec une source monochromatique AlKα (1486,6eV) X-ray. Les spectres généraux (survey spectra) ont d'abord été enregistrés avec un pas d'énergie ΔE de 1 eV et un temps d'acquisition de 1s par pas, pour déterminer les fenêtres d'énergie de chaque élément présent.



Figue 2.4 Spectres XPS généraux des dépôts TiO_2 non dopés et dopés au Nb. Insert : le zoom de la fenêtre d'énergie du niobium

Sur les spectres complets, aucun pic relatif au niobium n'est observé pour les échantillons TiO_2-Nb (2W) et TiO_2-Nb (3W). Par contre dans le cas de TiO_2-Nb (4W) TiO_2-Nb (5W), des pics de faible amplitude autour de 208 eV correspondent à l'élément Nb.

Nous avons ensuite sélectionné des fenêtres d'énergie pour chaque élément présent, et diminué la vitesse de balayage pour augmenter la durée d'acquisition du signal. Les spectrs ont été enregistré avec un pas d'énergie ΔE de 0,1 eV et un temps d'acquisition de 1s par pas. Les spectres finaux sont le résultat de cinq balayages successifs. L'énergie de liaison de tous les spectres suivants sont référencés par rapport au niveau Fermi. A cause du caractère semiconducteur des échantillons, une accumulation de charge positive à la surface entraine une augmentation des énergies de liaisons des photoélectrons. Une correction de l'échelle des énergie a été faite en prenant comme référence la raie relative au phototélectron C_{1s} de la couche d'hydrocarbures de contamination superficielle pour laquelle l'énergie de liaison de C_{1s} est égale à 285,0 eV L'énergie de liaison de tous les spectres suivants est référencée par rapport à la raie 285,0 eV du C_{1s}.

2.3.2.1 Le spectre de Ti_{2p}

La déconvolution du pic relatif à l'orbital Ti_{2p} a été réalisée pour tous les échantillons, mais par souci de clarté, seuls les résultats relatifs à TiO_2 non dopé et à TiO_2-Nb(4W) sont montrés à la figure 2.5. La déconvolution du pic de Ti_{2p} indique que le titane est au degré Ti^{4+} dans tous les cas, la présence de Ti^{3+} n'étant observé ni en absence, ni en présence de dopant, tous les oxydes de titane dopés ou non dopé se forment en stoechiométrie presque parfaite.

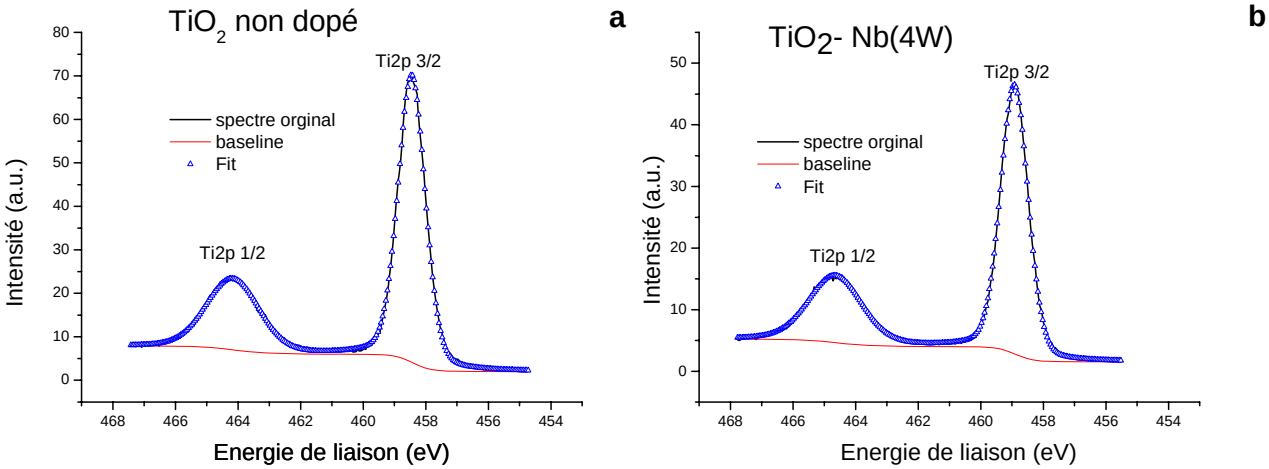


Figure 2.5 Déconvolution du pic de Ti_{2p} de spectre XPS pour TiO_2 non dopé **(a)** et TiO_2-Nb(4W) **(b)**

Le déplacement du pic relatif à $Ti_{2p\ 3/2}$ en fonction du taux de dopage est représenté à la figure 2.6, un léger déplacement de l'énergie de liaison vers les plus hautes énergies en présence de Nb est observé, indiquant que le Nb est incorporé dans la phase de TiO_2. Ce phénomène a été observé par d'autres auteurs [19-20]

2.3.2.1 Le spectre d'O_{1s}

Les pics O_{1s} de tous les TiO_2 dopés ou non dopé peuvent être déconvolués en trois pics correspondant respectivement aux énergies de liaisons dans Ti-O, Ti-OH et C-O. Les positions des pics pour chaque échantillon sont recapitulées dans le tableau 2.2.

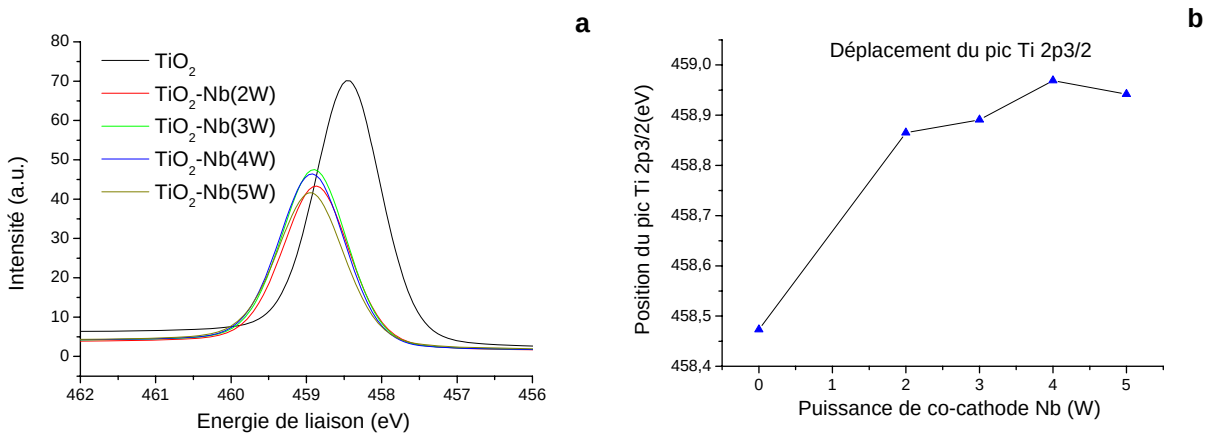


Figure 2.6 Spectres XPS dans la région de l'énergie de liaison de Ti_{2p} pour différentes conditions de co-dépôt **(a)** et évolution de la position du pic de Ti_{2p} en fonction de la puissance appliquée au cours du dépôt de Nb **(b).**

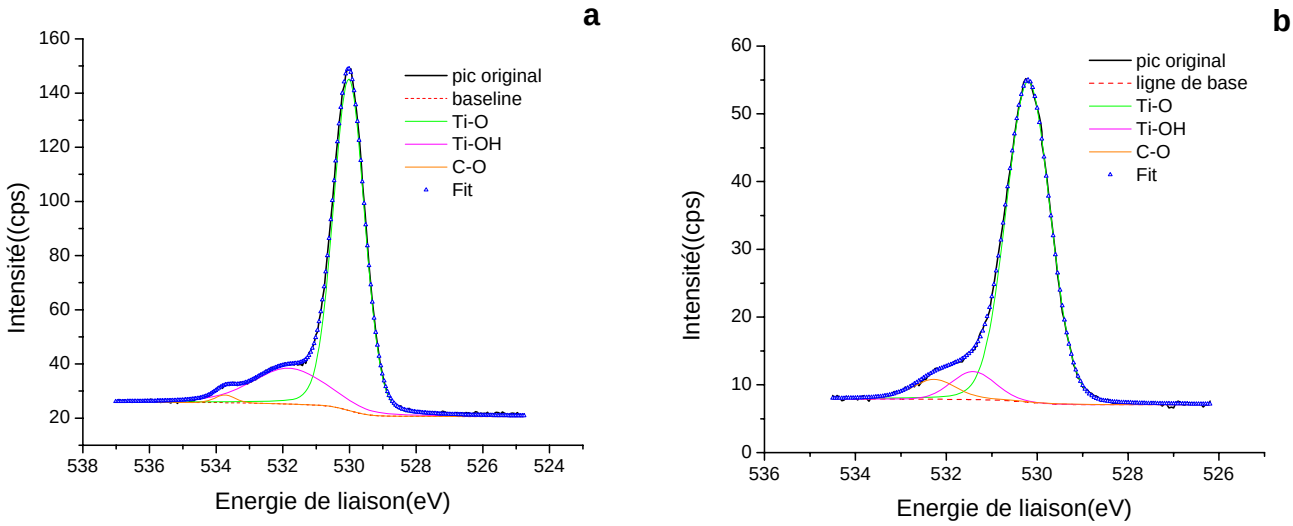


Figure 2.7 Déconvolution du pic d'O1s pour TiO_2 non dopé **(a)** et TiO_2-Nb (4W) **(b)**

La déformation de la maille cristalline de TiO_2, provoquée par la substitution d'atomes de Ti par des atomes de Nb, explique le déplacement de l'énergie de la liaison Ti-O vers des valeurs plus élevées

ID	Energie de liaison (eV)		
	Ti-O	Ti-OH	C-O
TiO_2 non dopé	529,93	531,82	533,74
TiO_2-Nb(2W)	530,30	531,61	532,67
TiO_2-Nb(3W)	530,27	531,75	532,73
TiO_2-Nb(4W)	530,37	531,58	532,44
TiO_2-Nb(5W)	530,37	531,29	532,36

Tableau 2.2 Energie de liaison d'O_{1s} pour tous les dépôts.

2.3.2.2 Le spectre de Nb_{3d}

Des spectres de haute résolution ont été enregistrés dans la fenêtre de Nb_{3d} pour tous les dépôts dopés, mais le niobium n'est détecté ni pour le dépôt de TiO_2-Nb(2W) ni pour le dépôt de TiO_2-Nb(3W) (Figure 2.8). L'absence de signal indique que la concentration en Nb, dans l'épaisseur de dépôt analysée, est inférieure à 1% atomique, qui est la limite de détection de l'appareil. Dans le cas des couches TiO_2-Nb(4W) et TiO_2-Nb(5W), la présence de niobium est clairement mise en évidence, avec deux pics à 207,47 eV et 210,27eV correspondant respectivement à $Nb_{3d5/2}$ et $Nb_{3d3/2}$. La position en énergie de ces 2 pics indique la prédominance de la forme Nb^{5+} avec une interaction de spin-orbite split de 2,8 eV [21]. On peut noter également l'absence de pic à 206 eV caractéristique de Nb^{4+} [22].

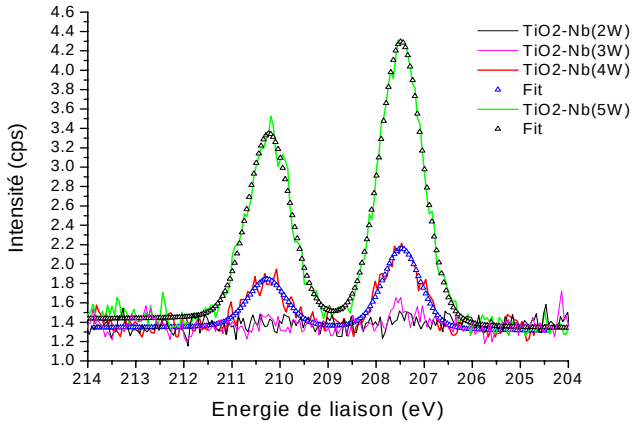


Figure 2.8 Spectres XPS de Nb3d de dépôts TiO_2 dopé niobium

2.3.2.3 Quantification des éléments présents dans les dépôts

La concentration atomique en éléments présents dans les dépôts est déterminée à partir des surfaces de pics d'énergie de liaison correspondante. Les valeurs sont récapitulées dans le tableau 2.3. Le pourcentage atomique de Nb par rapport au Ti estimé à partir de la déconvolution des spectres n'a pu être déterminé que pour les deux échantillons TiO_2-Nb (4W) et TiO_2-Nb (5W) avec un taux de dopage respectif de 1,9at% et 7,7at%.

ID	C1s at%	O-Ti (O1s) at%	HO-Ti (O1s) at%	Ti2P at%	Nb3d at%	Nb/Ti at%	O/Ti at%
TiO_2	28.95	44.5	3.31	23.24	-	-	1,92
TiO_2 –Nb(2W)	24.27	47.44	4.43	23.86	-	-	1,98
TiO_2 –Nb(3W)	21.64	50.02	4 .7	23.65	-	-	2,11
TiO_2 –Nb(4W)	22.75	48.64	4.12	24.05	0.45	1.9%	2,02
TiO_2 –Nb(5W)	25.40	45.99	5.54	22.72	1.76	7.7%	2,02

Tableau 2.3 Quantification des éléments dans les dépôts

La stoechiométrie de TiO_2 non dopé peut être estimée à partir des pics relatifs à Ti_{2p} et à O_{1s} (O-Ti). On constate que le rapport O/Ti est légèrement supérieur à 2, ce qui indique que la composition du dépôt est proche de celle d'un oxyde stoechiométrique. L'excédent de signal dû à O_{1s} peut éventuellement traduire la présence d'une faible quantité d'eau adsorbée à la surface.

La composition quasi stoechiométrique trouvée dans le cas de TiO_2 non dopé est en accord avec la différence importante d'énergie de 1,2 eV trouvée entre l'énergie du niveau de Fermi (E_F) et celle de la bande de conduction (E_{BV}) (voir paragraphe3.2.3). Par contre la composition quasi stoechiométrique trouvée dans le cas des films de TiO_2 dopé Nb semble en contradiction avec la position du niveau de Fermi trouvée précédemment, très proche du bord de la bande de conduction (Figure.2.9).

2.3.2.4 Le spectre de la bande de valence (BV)

La position en énergie du maximum de la bande de valence (E_{BV}) par rapport niveau Fermi (E_F) peut être déterminée à partir des spectres XPS par extrapolation de la partie linéaire du spectre aux basses énergies, au voisinage du niveau de Fermi (Figure 2.9 a). Pour la couche TiO_2 non dopée, la différence (E_F - E_{BV}) est de l'ordre de 2 eV, ce qui correspond à une différence (E_{BC} – E_F) de l'ordre de 1,2 eV (E_{BC}-E_{BV}=3,2 eV pour TiO_2 anatase massif), E_{BC} étant l'énergie de la bande de conduction. On peut noter un déplacement d'énergie de 1eV lorsque l'on passe d'une couche non dopée à une couche dopée. Par contre entre les différents échantillons dopés le déplacement continue à augmenter mais de manière beaucoup plus faible (Figure 2.9 b). En raison du caractère métallique du dopant, un déplacement de l'énergie de la bande de valence semble peu probable et les déplacements apparents observés sur la figure 2.9 doivent donc être plutôt attribués au déplacement du niveau de Fermi qui se rapproche de la bande de conduction sous l'effet du dopage en niobium [22]. Pour l'échantillon TiO_2-Nb(5W), une différence (E_F - E_{BV}) de l'ordre de 3,2 eV correspond alors à une situation où la différence (E_{BC} – E_F) est quasi nulle

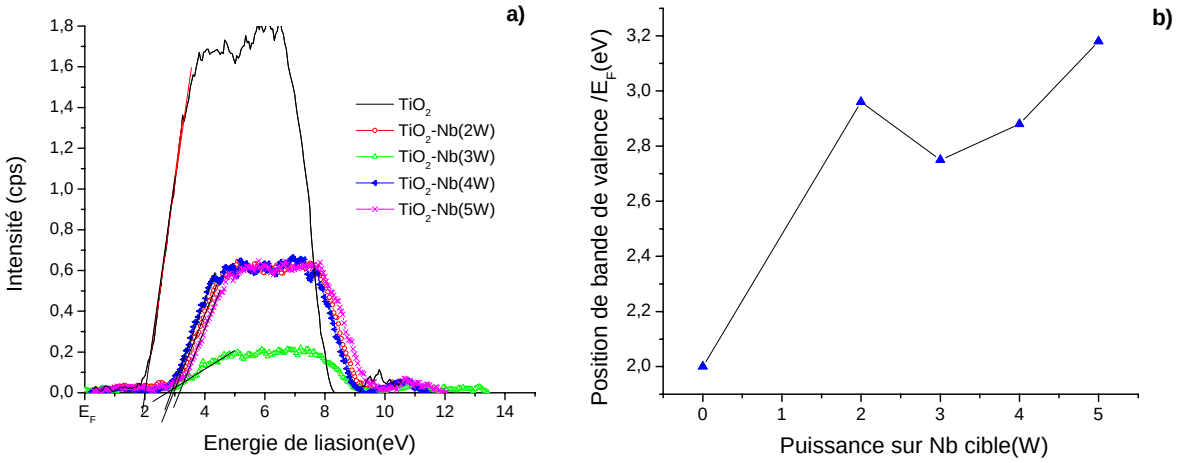


Figure 2.9 Spectres XPS de la bande de valence des différents dépôts (a) et évolution de la position de la bande de valence en fonction de la puissance de la co-cathode de niobium.

2.3.3 Diffraction des rayons X analyse des couches TiO_2 –Nb

Les dépôts bruts obtenus par PVD ont été analysés par diffraction des rayons X (λ_{RX} = 0,1542 nm) et les spectres montrent que les deux types de dépôts (non dopé ou dopés au Nb) présentent une structure amorphe, avec deux raies à 2θ = 43,6° et 50,8° correspondant au substrat en acier inoxydable. Sur la figure 2.10, par souci de clarté, seuls les spectres relatifs à TiO_2 non dopé et à TiO_2-Nb(5W) sont représentés. Un traitement de recuit à 525°C pendant 2h à l'air a ensuite été appliqué à l'ensemble des échantillons avec une rampe de montée en température de 1°C/min suivi d'un refroidissement à l'air.

Les spectres de diffraction rayon X après recuit sont également reportés à la figure 2.10 pour les échantillons TiO_2 non dopé et TiO_2-Nb(5W), laissant apparaître une raie (2θ=25,3°) caractéristique du plan (101) de TiO_2 de forme anatase. Une raie (2θ=54,9°) est observée dans le spectre de l'échantillon dopé, elle peut correspondre au plan (102) de Nb_2O_5.

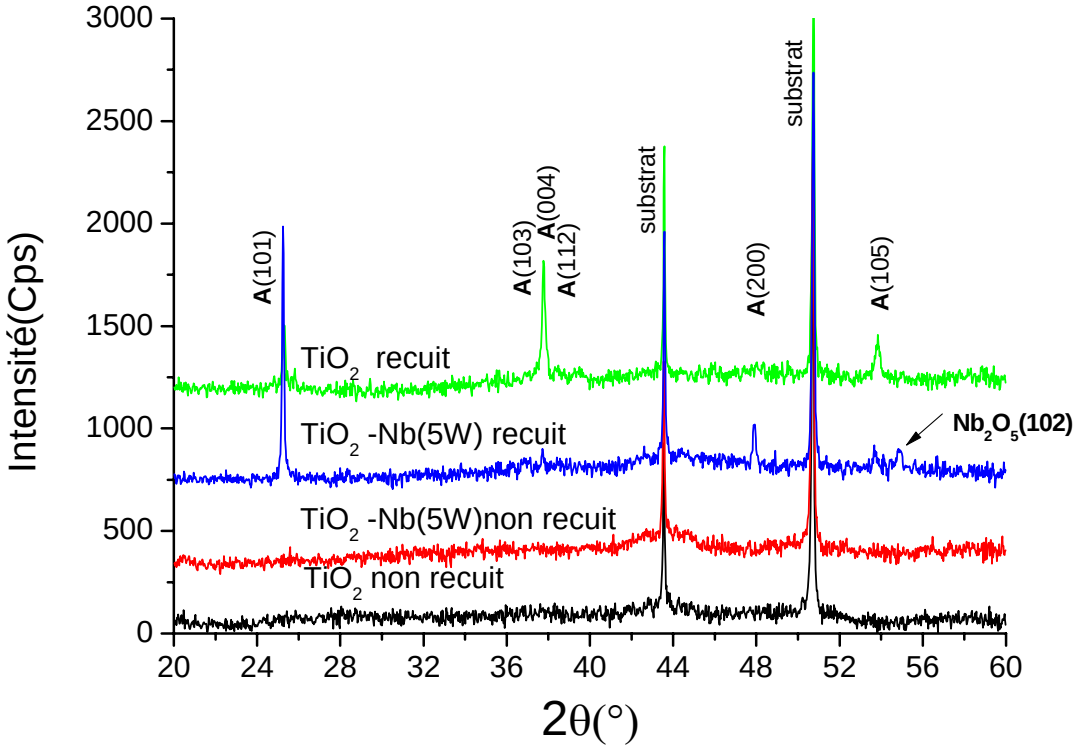


Figure 2.10 Spectre de diffraction des rayons X des couches non dopée et dopée par Nb (5W) avant et après recuit à 525°C

L'étude de A.Ahmad *et al* [23] montre que TiO_2 dopé Nb cristallise sous forme anatase lors d'un recuit à partir de 350°C, l'anatase étant totalement transformée en rutile quand la température excède 750°C. L'addition de Nb dans la matrice de TiO_2 est connue pour stabiliser la phase anatase. Le niobium s'insère dans la phase de TiO_2 en jouant le rôle de donneur d'électrons. Les rayons de Nb^{5+} (0,70Å) et de Ti^{4+} (0,68 Å) sont très proches, ce qui facilite la substitution de Ti^{4+} dans l'oxyde massif par l'ion Nb^{5+}. Néanmoins la solubilité du niobium dans la phase de TiO_2 dépend aussi de la possibilité de compensation de charge. Deux cas de substitution sont envisageables et les équations correspondantes peuvent s'écrire en notation de Kröger et Vink de la manière suivante [24,25]

$$\text{Cas1} : Nb_2O_5 + 2Ti_{Ti}^{x} \rightarrow 2Nb_{Ti}^{\bullet} + 2TiO_2 + \frac{1}{2}O_2(g) + 2e^- \qquad \textbf{(Equation 2.1)}$$

$$\frac{1}{2}O_2(g) + 2e^- + V_O^{\bullet\bullet} \rightarrow O_0 \qquad \textbf{(Equation 2.2)}$$

$$\text{Cas2}: Nb_2O_5 + 2Ti_{Ti}^{x} \rightarrow 2Nb_{Ti}^{\bullet} + 2Ti_{Ti}^{'} + \frac{5}{2}O_2(g) \qquad \textbf{(Equation 2.3)}$$

Ti_{Ti}^{x} : Ti^{4+} en position normale sur un site cationique du réseau

$Nb_{Ti}^{\bullet}$: Nb en remplacement d'un atome de Ti et portant un excès de charge positive par rapport à Ti^{4+}

$V_O^{\bullet\bullet}$: lacune d'oxygène et défaut de charge négative

Ti_{Ti}^{x} : Ti^{3+} en position normale et défaut de charge positive par rapport à son état initial

Dans le premier cas (Équations 2.1 et 2.2), la charge positive introduite par l'ion Nb^{5+} est compensée par la suppression d'une lacune d'oxygène. La diminution de la concentration en lacunes d'oxygène qui en résulte, s'oppose à la transition de phase [26] puisque en général ce sont les lacunes d'oxygène qui servent de sites de nucléation pour la transition anatase –rutile. Dans le deuxième cas (équation 2.3), l'addition de Nb^{5+} est compensée en charge par la réduction de Ti^{4+} en Ti^{3+}, mais ce cas se produit plutôt à haute température.

L'insert de la figure 2.11 met en évidence un léger déplacement de la raie caractéristique du plan (101) de l'anatase (2θ=25.3°) pour les échantillons dopé au niobium, en raison de l'incorporation de Nb^{5+} dans la phase de TiO_2 [27] La taille moyenne des cristallites peut être estimée à partir de la largeur à mi-hauteur D_p de cette raie en utilisant l'équation de Scherrer :

$$D_p = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$ **Equation 2.4**

Où K : constante de Scherrer, K ≈ 0,94

λ : longueur d'onde de la radiation X utilisée(Å), CuKa1=0,1542nm

β : largeur du pic à mi-hauteur (rad.)

θ : angle du pic de diffraction mesuré (rad.)

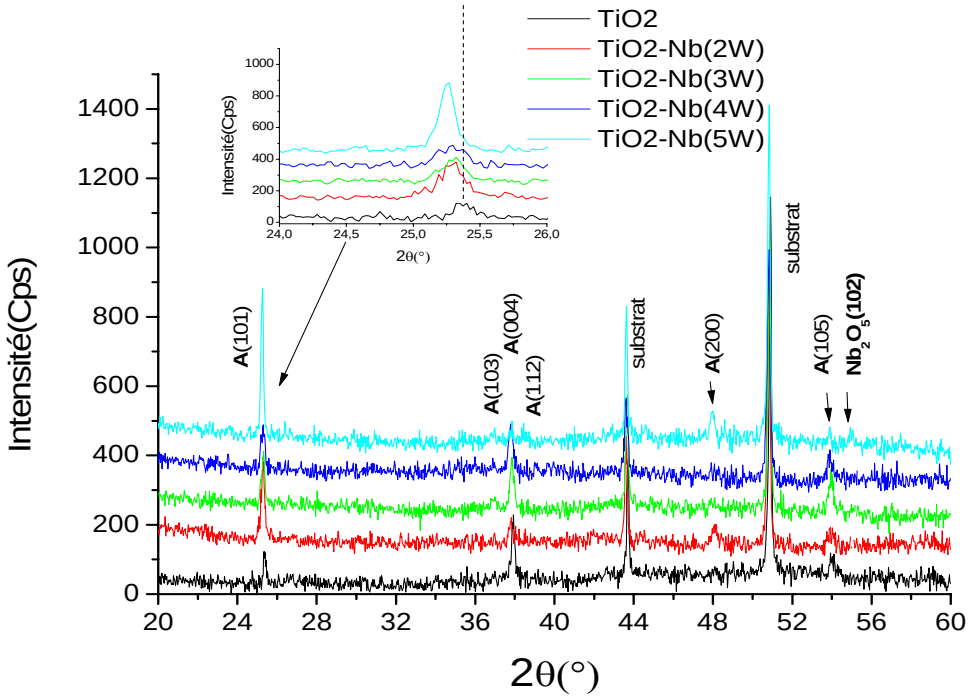


Figure 2.11 Spectre de TiO_2 dopé Nb et non dopé sous forme anatase. En insert : la raie caractéristique du plan (101)

La taille moyenne des cristallites est tout à fait compatible avec les valeurs déterminées par d'autres auteurs pour des concentration similaires en Nb et après un recuit à 475°C [27,28] L'augmentation de la puissance appliquée à la cathode de Nb qui entraîne une augmentation du taux de dopage en niobium s'accompagne d'une diminution de la taille des cristallites (Figure 2.12). L'échantillon TiO_2-Nb(5W) présente un comportement un peu différent des autres dépôts puisque la taille des cristallites semble plus élevée (61nm).

ID	Position de raie caractéristique (°)	Largeur à mi-hauteur de la raie (°)	Hauteur de la raie (cps)	Taille moyenne (nm)
TiO_2	25,38	0,16	95,15	53
TiO_2 –Nb(2w)	25,29	0,21	200,84	40
TiO_2 –Nb(3w)	25,28	0,23	134,77	37
TiO_2 –Nb(4w)	25,27	0,24	116,53	35
TiO_2 –Nb(5w)	25,25	0,14	400,93	61

Tableau 2.4 Valeurs des paramètres de raie correspondant au plan (101) de l'anatase et taille moyenne de cristallite calculée.

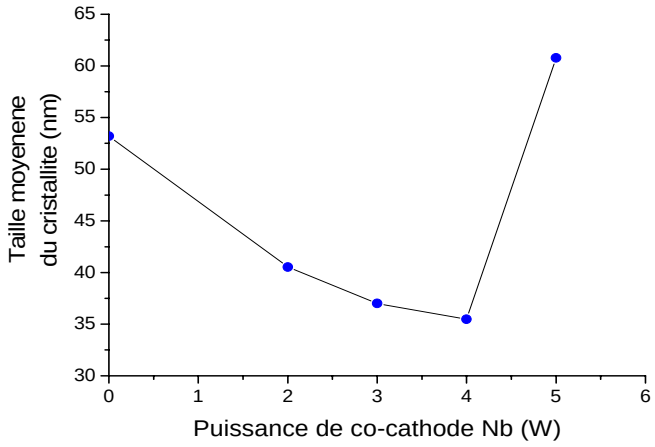


Figure 2.12 Variation de la taille des cristallites en fonction de la puissance appliquée sur la co-cathode en niobium

Ce comportement est à corréler avec la présence d'une seconde phase identifiée sur les diagrammes de diffraction de RX comme étant Nb_2O_5 (Figure 2.10) et n'apparaissant que pour le dépôt TiO_2-Nb(5W).

2.3.4 Mesures électrochimiques.

Des mesures d'impédance ont été réalisées à l'obscurité pour déterminer l'influence de la tension appliquée à la co-cathode de Nb, sur le taux de dopage des films de TiO_2. L'électrolyte est une solution de Na_2SO_4 de concentration 1 mol L^{-1}, désaérée par un flux d'azote. La surface de l'électrode au contact de l'électrolyte est de 1 cm^2.

Les mesures d'impédance ont été réalisées à différents potentiels compris dans la zone du gap d'énergie ($E > E_{BP}$), afin d'en extraire la capacité de la zone de charge d'espace C_{sc} du semiconducteur. La variation de C_{sc} en fonction du potentiel appliqué permet de déterminer le potentiel de bande plate (assimilable au minimum de la BC quand le charge d'espace absente) et le taux de dopage des couches de TiO_2 grâce à la relation de Mott Schottky. Ainsi pour une couche plane semiconductrice de type n,

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \frac{2}{q\varepsilon\varepsilon_0 N_D}(E - E_{bp} - \frac{kT}{q}) \qquad \textbf{Equation 2.5}$$

C_{sc} est la capacité par unité de surface, q la charge élémentaire, ε_0 la permittivité du vide ($8{,}85.10^{-14}$F/cm), ε le constant diélectrique, N_D est la densité de porteurs. La pente du diagramme de Mott-Schottky est inversement proportionnelle au taux de dopage du semiconducteur, et l'extrapolation à $1/C_{sc}^2 = 0$ de la partie linéaire sur l'axe des potentiel donne la valeur du potentiel de bande plate (le terme kT/q est égal à 25 mV et peut en général être négligé).

2.3.4.1 Couche de TiO_2 non dopé

La figure 2.13 montre l'évolution des diagrammes d'impédance en fonction du potentiel, à l'obscurité pour le film de TiO_2 non dopé, en représentation de Nyquist et de Bode. Par souci de clarté seuls quatre diagrammes ont été superposés.

La contribution d'au moins deux constantes de temps (voire 3 dans le diagramme obtenu à -0,6V) apparaît clairement sur le diagramme de Bode $\theta = f(\omega)$. Dans le cas de couches nanostructurées de TiO_2, en l'absence de transfert de charges, la contribution HF est en général attribuée aux états de surface [29], alors que la contribution de la zone de charge d'espace apparaît aux fréquences plus basses. Néanmoins en notation de B. Boukamp [30], le circuit de type R(RQ(RCW)) suggéré dans [29] ne nous a pas permis de modéliser le comportement de

l'interface dans tout le domaine de potentiels, probablement à cause de contributions additionnelles.

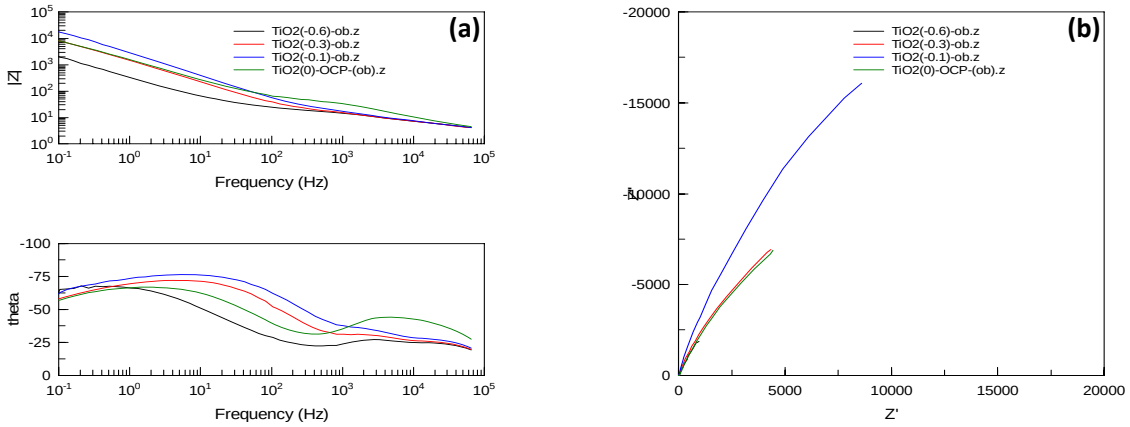


Figure 2.13. Diagrammes d'impédance en représentation de Bode **(a)** et de Nyquist **(b)** à l'obscurité pour TiO_2 non dopé, en milieu Na_2SO_4 1 mol L^{-1}, pour différents potentiels appliqués

En revanche, un circuit du type R(RC)(Q(RC)) s'est avéré convenir formellement. De cette première approche, on a pu tirer deux enseignements : (i) le circuit résistance-capacité en parallèle (RC) en série avec la résistance d'électrolyte est indispensable ; (ii) l'exposant de l'élément CPE est voisin de 0,6, suggérant soit une contribution diffusionnelle peu probable en l'absence de réaction faradique, soit la présence d'une certaine porosité.

Sur la base de ces remarques, nous proposons le modèle physique suivant :

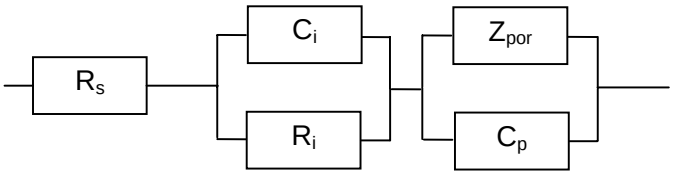


Figure 2.14. Schéma équivalent proposé pour le film de TiO_2 non dopé.

R_i, C_i correspondent à l'interface TiO_2/substrat,

R_p, C_p correspondent à l'interface TiO_2/électrolyte, Rp pouvant être négligée en l'absence de transfert de charges (non représentée sur le schéma 2.14).

L'impédance Z_{por} provient des effets de porosité. Z_{por} est supposée être représentée par le modèle de pore cylindrique conçu par de Levie [31], tel que :

$$Z_{por} = z_{por}/num$$

où num est le nombre de pores émergents à la surface de l'électrode, et

$$z_{por} = \sqrt{R_0 z_0} \cdot \coth\left(l_p \sqrt{\frac{R_0}{z_0}}\right) \qquad \textbf{Equation 2.6}$$

R_0 est la résistance de la solution par unité de longueur d'un pore (en Ω/cm). Elle s'exprime en fonction de la résistance série R_s de la solution au contact de l'électrode par :

$$R_0 = \frac{4 r_{el} R_s}{\pi r_p^2} \qquad \textbf{Equation 2.7}$$

avec r_{el} le rayon de l'électrode et r_p le rayon d'un pore de longueur l_p.

Enfin, z_0 est l'impédance interfaciale le long d'un pore (en Ω.cm). En l'absence de transfert de charges, elle est représentée simplement par un élément CPE tel que :

$$z_0 = \frac{1}{Q(j\omega)^{\alpha}} \qquad \textbf{Equation 2.8}$$

où Q s'exprime en $\Omega^{-1}cm^{-1}s^{\alpha}$.

Les simulations des diagrammes expérimentaux ont été effectuées à l'aide d'une technique de simplexe, en fixant r_{el} = 0,56 cm, $r_p = 5.10^{-7}$ cm, $l_p = 5.10^{-5}$ cm, *i.e.* l'épaisseur de la couche. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-après.

E (V/ECS)	**-0.1**	**-0.2**	**-0.3**	**-0.4**	**-0.5**	**-0.6**	**-0.7**	**-0.8**
Rs (ohm)	3.5	3.4	3.4	3.4	3.0	3.2	3.6	3.7
10^9xQ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$ s^{α})	106	142	206	291	545	1522	1012	1586
α	0.8536	0.8446	0.8236	0.8013	0.7314	0.7854	0.8116	0.7880

numx10^7	1.3	1.4	1.4	1.5	1.6	0.9	1.6	1.3
C_p (µF)	3.6	3.0	2.13	1.79	0.50	0.44	0.60	0.63
R_i (ohm)	2.45	2.03	1.44	1.32	1.92	3.1	6.3	10.9
C_i (µF)	2.52	2.80	3.50	4.44	25	10	5.7	4.3
Ecart-type	1.3407	1.0243	1.6304	1.9543	2.3828	2.7017	3.7431	4.3860

Tableau 2.5 Valeurs obtenues par la simulation des diagrammes expérimentaux à partir de la figure 2.14

On constate que la variation avec le potentiel de la capacité C_p, relative à l'interface TiO_2/électrolyte, n'est pas conforme à celle d'une zone de charge d'espace unidimensionnelle de semiconducteur, car elle ne suit pas une loi de Mott Schottky. Elle n'est donc pas exploitable pour trouver le taux de dopage. Par contre la capacité C_i relative à l'interface TiO_2/substrat présente un comportement de type Mott-Schottky dans le domaine de potentiel compris entre -0,5 et -0,1V.

2.3.4.2 Couche de TiO_2 dopé Nb

Le circuit équivalent de la figure 2.14 peut aussi être utilisé pour simuler les résultats d'impédance obtenus avec les échantillons dopés au Nb. A titre d'exemple la figure 2.15 représente les capacités complexes mesurées et simulées pour les deux échantillons : TiO_2 non dopé et TiO_2-Nb(5W)

La présence d'un circuit R_i C_i en série avec la résistance d'électrolyte à l'interface TiO_2 substrat est la signature de la présence d'une couche barrière entre l'acier inoxydable et la couche de TiO_2 et donc de l'absence d'une jonction ohmique entre la couche et le substrat. La présence de porosités dans la couche permet probablement à l'électrolyte de pénétrer jusqu'à cette jonction dont la présence peut être attribuée à la présence d'un film passif sur l'acier inoxydable, à celle d'une couche de TiO_2 peu conductrice ou à un mélange des deux films

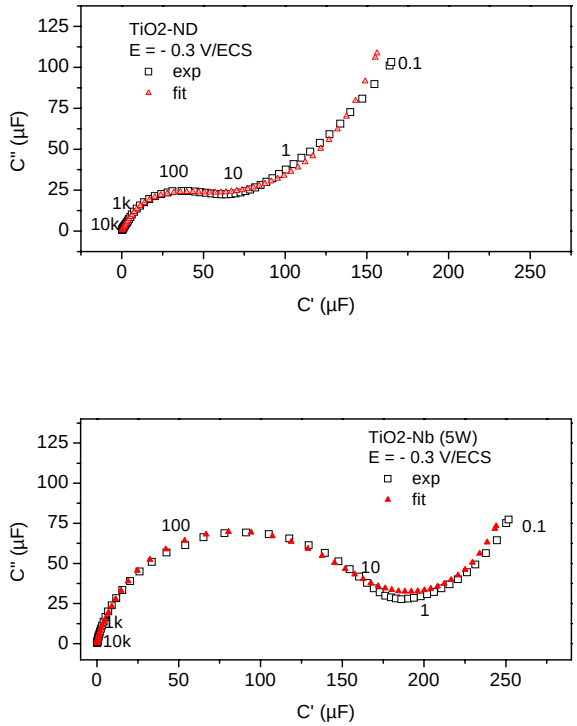


Figure 2.15 Diagrammes d'impédance sous forme de capacités complexes pour l'échantillon TiO_2 non dopé et l'échantillon TiO_2-Nb (5W) à -0,3V. Comparaison entre résultats expérimentaux et résultats simulés en utilisant le circuit équivalent de la figure 2.14.

.

Dans les deux cas représentés ci-dessus, TiO_2 non dopé et TiO_2-Nb (5W), la capacité C_i, à l'interface couche TiO_2/substrat métallique présente un comportement de type Mott-Schottky qui permet d'obtenir une estimation de la densité de porteurs N_d dans la couche semiconductrice au voisinage du substrat. Les résultats sont représentés à la figure 2.16.

La valeur de la pente des 2 segments linéaires permet d'estimer une densité de porteurs de $3,6 \times 10^{18}$ et $1,8 \times 10^{18}$ cm^{-3} pour TiO_2 non dopé et TiO_2-Nb(5W) respectivement. Dans les deux cas l'extrapolation de la droite de Mott Schottky indique une valeur de -0,5V pour le potentiel de bande plate, valeur cohérente avec les données de la littérature pour TiO_2 à pH neutre [32]. Par contre des taux de dopage identiques pour les deux échantillons semblent contradictoires avec les résultats obtenus par XPS qui montrent un déplacement du niveau de Fermi de 1,2 eV entre les deux échantillons (Figure 2.9). Cette apparente contradiction provient du fait que la spectrométrie XPS sonde l'extrême surface de la couche (sur quelques nm) alors que les

mesures d'impédance exploitables ne concernent que la couche intermédiaire entre le substrat et la couche nanocolonnaire de TiO_2. Dans le cas présent quel que soit l'échantillon analysé, les paramètres C_p, Q ne sont pas exploitables, probablement à cause d'une grande hétérogénéité de composition et de propriétés électriques à travers le film.

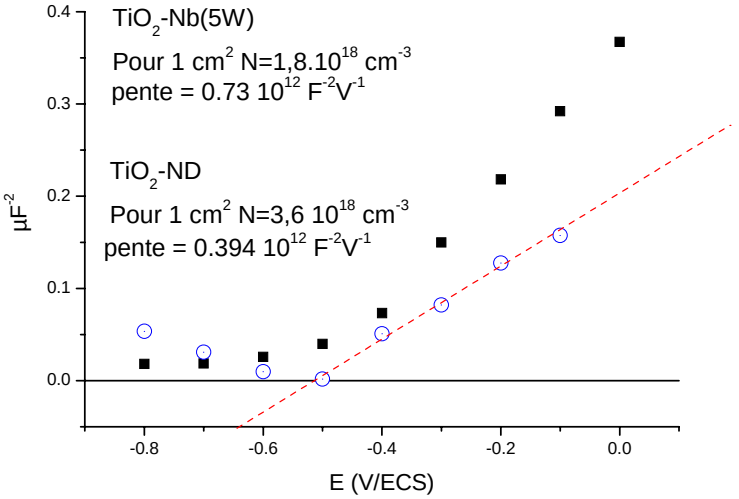


Figure 2.16 Variation de $1/C_i^2$ en fonction du potentiel appliqué pour TiO_2 non dopé o et TiO_2-Nb(5W) ■

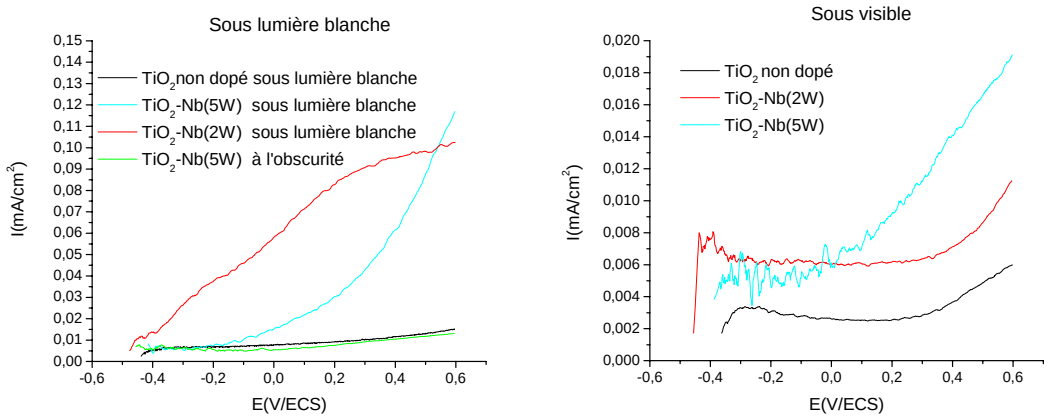
En conclusion, ces premières études par SIE, à caractère exploratoire, ont essentiellement démontré la présence d'une structure barrière (jonction métal/semiconducteur ou métal/oxyde/semiconducteur) entre la couche de TiO_2, dopé Nb ou non, et le substrat métallique, avec une densité de porteurs de quelques 10^{18} cm^{-3}. Les effets de porosité, au sens du modèle utilisé, ne concernent qu'une faible partie de la surface et n'ont pas pu être exploités. L'effet attendu du dopage du film de TiO_2 par du Nb, à savoir une augmentation notoire de la conductivité, n'a pas été mis en évidence dans ce travail.

2.3.5 Mesures photoélectrochimiques.

Une autre modification attendue après dopage de TiO_2 par du niobium est la diminution du gap du semiconducteur et la possibilité pour l'oxyde d'absorber dans le domaine de la lumière visible.

Des mesures de photocourant ont donc été réalisées en utilisant d'abord de la lumière blanche, puis en interposant un filtre à UV entre la source lumineuse et l'échantillon.

Les résultats sont reportés à la figure 2.17 pour l'échantillon non dopé, ainsi que pour les deux échantillons réalisés avec des puissances de 2 W et 5 W appliquées à la co-cathode. Les courbes à l'obscurité pour tous les échantillons se superposent et sont caractérisées par des courants résiduels très faibles (Figure 2.17a).



(a) **(b)**

Figure 2.17 Mesure de photocourant sous lumière blanche(a) et sous visible (b) pour des couches TiO_2 non dopé, TiO_2-Nb (2W) et TiO_2-Nb(5W)

Sous lumière blanche, on peut noter l'absence totale de photocourant pour l'échantillon non dopé, ce qui traduit un comportement plutôt isolant. L'échantillon TiO_2-Nb (2W) présente un comportement caractéristique d'un oxyde semiconducteur avec un domaine de potentiel (entre - 0,4V et 0,2V) pour lequel le photocourant augmente avec le potentiel appliqué, suivi d'un plateau de photocourant pour des potentiels plus positifs. Le comportement de l'échantillon TiO_2-Nb (5W) est très différent de l'échantillon précédent, le photocourant augmentant avec le potentiel sans atteindre de plateau dans le domaine de potentiel considéré.

Lorsque le rayonnement incident est coupé par un filtre UV, les deux échantillons comportant du Nb sont légèrement photoactivés, mais avec des valeurs de photocourant nettement plus faibles que celles observées sous lumière blanche. Ainsi pour l'échantillon TiO_2-Nb (2W), le photocourant n'atteint qu'une valeur de 6 $\mu A/cm^2$ en présence de filtre contre 100 $\mu A/cm^2$ en présence de lumière blanche. L'échantillon TiO_2-Nb (5W) présente des valeurs de photocourant légèrement plus grandes, mais celles-ci restent toujours très inférieures à celles mesurées sous lumière blanche.

En résumé, l'objectif de diminuer la largeur du gap de l'oxyde de titane en introduisant du niobium dans les couches n'est pas atteint, la photoactivité se manifestant surtout dans le domaine du rayonnement UV. Par contre nous avons pu vérifier que l'introduction de Nb dans la couche d'oxyde augmente sensiblement sa conductivité.

Conclusion

La technique de 'Pulvérisation Magnétron Réactive' qui associe une cathode de TiO_2 à une co-cathode en Nb a permis d'obtenir des couches nanocolonnaires de TiO_2 contenant du Nb. L'épaisseur peut être bien contrôlé en fixant la durée du traitement à partir de la connaissance de la vitesse de croissance du dépôt. Le taux de dopage est contrôlé par la puissance appliquée à la co-cible en Nb. L'étude par XPS montre que le niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction, en raison de l'introduction d'un niveau donneur (Nb) dans la couche de TiO_2. La réponse en spectrométrie d'impédance électrochimique est essentiellement déterminée par la présence d'une couche barrière (jonction métal/semiconducteur ou métal/oxyde/semiconducteur) entre la couche de TiO_2, dopé Nb ou non, et le substrat métallique et la densité de porteurs est estimée à environ 10^{18} cm^{-3} pour toute la série d'échantillons. Cette couche barrière masque la réponse de SIE de la couche TiO_2 supérieure. La mesure de photo courant montre que les couches dopées répondent comme des couches semi conductrices qui absorbent principalement dans le domaine de l'UV, et sont très peu activées par la lumière visible.

Cette étude montre le rôle négatif joué par la présence de la couche barrière quasi isolante sur les propriétés électrochimiques. Par la suite, celle-ci pourrait être évitée par un décapage préalable de la surface de l'acier inoxydable avant le dépôt de la couche de TiO_2, et par le contrôle de l'atmosphère du four de traitement thermique post-dépôt.

Références

[1] K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. MacKenzie, Journal of the Amercan Ceramic Society 84(2001) 1591

[2] Y. Ohtsuka, Y. Fujiki, Y. Suzuki, Journal of Mineralogy, Petrology and Economic Geology. 77 (1982) 117

[3] A. Ahmad, S. Buzby, C. Ni, S. Ismat Shah, Journal Nanoscience Nanotechnoogy. 8(5) (2008) 241

[4] F. Dong, L. Zhiping, H. Kelong, C. L. Dimitris, Applied Surface Science 257(2011) 6451

[5] E. Sotter, X. Vilanova, E. Llobet, M. Stankova, X. Correig, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 7(3) (2005) 1395

[6] L. E. Depero, L. Sangaletti, B. Allieri, E. Bontempi, R. Salari, M. Zocchi C. Casale, M. Notaro, Journal Material. Research 13 (1998) 1644

[7] Z. Jianzhong, R. Congxin, C. Guoliang, M. Haichuan, W. Jiali, Y.Chunying, Sensor and Actuators B 46 (1998) 180

[8] K. Zakrzewska, M. Radecka, M. Rekas, Thin Solid Films 310 (1997) 161

[9] J. Zhu, C. Ren, G. Chen, C. Yu, J. Wu, H. Mu, Sensor and Actuators B 32 (1996) 209

[10] R. K. Sharma, M. C. Bhatnagar, G. L. Sharma, Sensor and Actuators B 46 (1998) 194

[11] R. K. Bhatnagar, M. C. Sharma, Sensors and Actuators B 56 (1999) 215

[12] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, F. Levy, Sensors and Actuators B (1995) 71

[13] A.V. Emeline, Y. Furubayashi, X. Zhang, M. Jin, T. Murakami, A. Fujishima, Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 24441

[14] M. A. Gillispie, M. F.A.M. Van Hest, M. S.Dabney, J. D. Perkins, D. S. Ginley, Journal of Applied Physics. 101(2007) 033125

[15] L. Xujie , M. Xinliang, W. Jianjun, Z. Dingwen, Z. Linlin , Z. Fuqiang, Z. Fangfang, H. Sumei, Advanced Functional Materials 20(3) (2010) 509

[16] J. A. Thornton, Journal of Vacuum Science &Technology A 4(6) (1986) 3059

[17] B. A Movchan , A. V. Demchishin, Physics of Metals and Metallography 28 (1969) 83

[18] L. Miao, P. Jin, K. Kaneko, Applied Surface Science 212-213 (2003) 255

[19] Y.Sato, H.Akizuki, T. Kamiyama, Y. Shigesato, Thin Solid Films 516 (2008) 5758

[20] B. K. Kaleji, R. Sarraf-Mamoory, A. Fujishima, Materials Chemistry and Physics 132 (2012) 210

[21] V. V. Atuchina, I. E. Kalabina, V. G. Keslerb, N. V. Pervukhinac, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 142(2)(2005) 129

[22] A. M. Ruiz, G. Dezanneau, J. Arbiol, A. Cornet, J. R. Morante, Chemistry of Materials 16 (5)(2004**)** 862

[23] A. Ahmad J. Thiel, S. Ismat Shah, Journal of Physics: Conference Series 61 (2007)11

[24] J. Arbiol, J. Cerdà, G. Dezanneau, A. Cirera, F. Peiró et al. Journal of Applied Physics. 92 (2002) 853

[25] C. J. Chen, J. M. Wu, Materials Science and Engineering B 5(1990) 387

[26] M. C. Carotta, M. Ferroni, D. Gnani, V. Guidi, M. Merli, G. Martinelli, M. C. Casale, M. Notaro, Sensors and Actuators B 58 (1999) 310

[27] B. K. Kaleji, R. Sarraf- Mamoory , A. Fujishima , Materials Chemistry and Physics 132 (2012) 210

[28] G. Q. Wang, W. Lan , M. L. Yu , G. J. Han Y. Wang, Q. Su, X. Q. Liu, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 22(5) (2011) 463

[29] V. Spagnol, E Sutter, C. Debiemmechouvy, H. Cachet, B Baroux , Electrochemica Acta 54(4) (2009) 1228

[30] B. A. Boukamp, Solid State Ionics 20 (1986**)** 31.

[31] R. De Levie, P. Delahay (Ed), *Advancesin Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol IV, Interscience, New York 1967.

[32] H. Gerischer, Electrochimica. Acta 34 (8) (1989) 1005.

Chapitre III

Synthèse par voie électrochimique de couches TiO_2 nanotubulaires perpendiculaires au substrat

Les oxydes métalliques de structure unidimensionnelle, faciles à intégrer dans les processus de fabrication électronique, suscitent un grand intérêt pour leurs propriétés catalytiques ainsi que pour la conception de nanocapteurs. Les propriétés physiques remarquables de ces types de matériaux unidimensionnels sont à corréler essentiellement à leurs morphologies nanostructurées.

Depuis la découverte des nanotubes de carbone par Ijima en 1991 [1], la structure unidimensionnelle telle que celle des nanotubes, fait l'objet de recherches portant sur les techniques de synthèse et de caractérisation de ces derniers, ce type de nanostructure étant largement utilisé dans le domaine de l'électronique, de l'optique, du stockage et de la conversion d'énergie. Les avancées technologiques permettent à l'heure actuelle de synthétiser des structures nanotubulaires de carbone, de silicium, de nitrure de bore (BN), d'oxyde de zinc (ZnO), d'oxyde de vanadium V_2O_5 et d'oxyde de titane TiO_2.

Ces structures se caractérisent, entre autres, par un rapport surface/volume élevé, des propriétés directement corrélées avec les dimensions géométriques des tubes et la présence de nombreux sites d'adsorption. Le dioxyde de titane nanotubulaire est considéré comme une nanostructure bien plus intéressante que TiO_2 sous forme massive ou nanoparticulaire. Les nanotubes de TiO_2 sont censés permettre une séparation efficace des paires électron-trous photogénérés améliorant ainsi le rendement de conversion de l'énergie solaire pour des applications photovoltaïques ou photo-catalytiques. En outre on peut envisager de combler le vide intérieur des tubes, par des espèces différentes (minérales, organiques, métalliques, magnétiques ...) pour améliorer ou pour modifier [2] certaines propriétés de TiO_2. Les autres applications potentielles des couches minces de TiO_2 nanotubulaires telles que la réalisation de capteurs d'hydrogène, de supports de catalyseur ou de supercondensateurs font également l'objet de nombreuses recherches.

3.1 Méthodes de synthèse des nanotubes de TiO_2 : Etat de l'art.

L'oxyde de titane nanotubulaire peut être fabriqué par différentes méthodes [3], mais les plus courantes sont celles basées sur l'utilisation de 'templates' [4-8, 20], sur des processus hydrothermaux [9-11], ou sur des méthodes électrochimiques consistant à oxyder du titane métallique dans un bain à base de F^- / Cl^- [12-17]

3.1.1 Approche basée sur des 'templates': en utilisant un masque d'oxyde d'aluminium (AAO).

La méthode est divisée en deux étapes:

1) Oxydation anodique de l'aluminium pour obtenir une membrane poreuse très ordonnée (AAO) [18].

2) Utilisation de cette membrane comme 'template' c'est-à-dire comme un masque permettant de déposer des tubes de TiO_2 à l'intérieur des pores. Le dépôt de TiO_2 se fait par la méthode ADL (Atomic Layer Deposition) qui est une méthode de dépôt chimique en phase gazeuse [20].

Si l'anodisation de l'aluminium ou de ses alliages est utilisée depuis les années 1900 pour des applications diverses (vaisselles, carrosseries, etc.), ce n'est que depuis 1995, qu'une bonne maîtrise de la régularité de nano-trous dans l'alumine est possible grâce à un procédé d'anodisation en deux étapes [18]. D'abord, une feuille d'aluminium est anodisée à un potentiel compris entre 30 et 50 V, dans une solution aqueuse à 0,3 mol L^{-1} d'acide oxalique, à température ambiante, puis la couche d'oxyde désordonnée est dissoute dans un mélange d'acide phosphorique et d'acide chromique. La feuille d'aluminium subit ensuite une nouvelle étape d'anodisation, dans des conditions identiques à la première. Après dissolution de la partie non oxydée dans une solution saturée en $HgCl_2$, puis celle de l'oxyde massif dans une solution d'acide phosphorique, la membrane d'oxyde d'aluminium peut finalement être isolée.

La membrane d'oxyde d'aluminium protégée par une couche de PMMA peut être fixée sur différents substrats (Si, Verre polymère) [19]. Une fois le masque fixé correctement, la couche PMMA est enlevée par exposition à l'ozone sous UV.

Le film de TiO_2 est alors déposé sur le substrat et les parois des tube de AAO par la méthode de dépôt de couche atomique (ALD), en utilisant des précurseurs (par exemple: une solution de $TiCl_4$), puis la couche supérieure sur le dessus du masque est retirée au cours d'une étape de gravure ionique. Finalement une couche de nanotubes de TiO_2 dense, uniforme, hautement ordonnée avec des tubes bien alignés est obtenue, après dissolution de la membrane AAO dans une solution de KOH.

L'ensemble des étapes de synthèse est représenté à la figure 3.1. Ce processus présente plusieurs inconvénients: d'abord il est très délicat à mettre en œuvre. Ensuite la dimension des nanotubes est limitée par les paramètres géométriques de la membrane. Une bonne adhérence

entre la matrice et le substrat est souvent difficile à réaliser, et la morphologie des nanotubes de TiO_2 peut être modifiée pendant le processus de dissolution de la membrane.

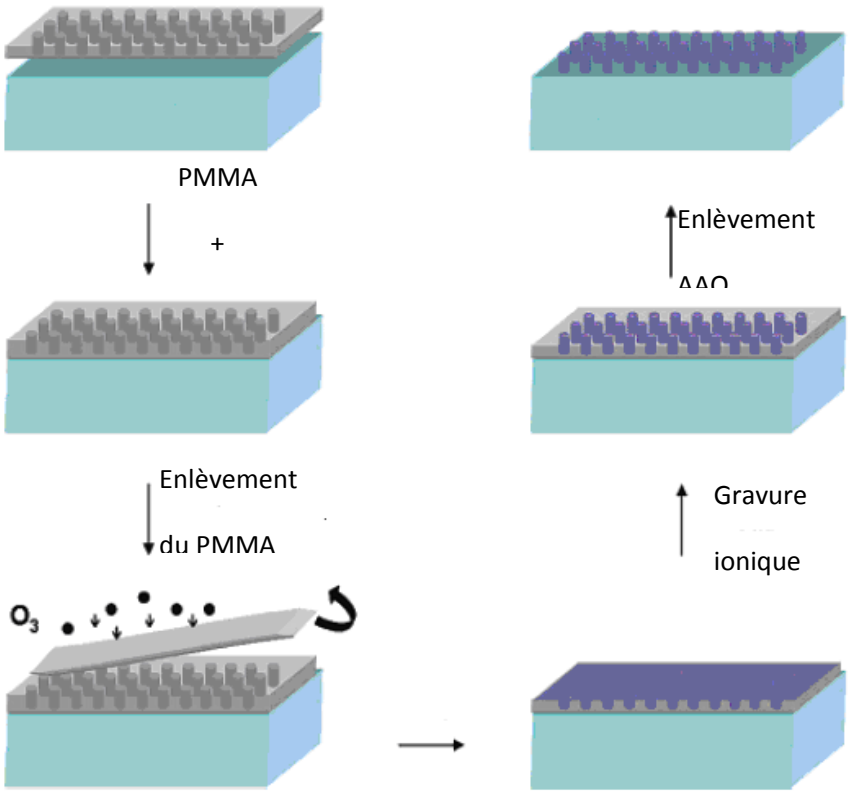


Figure 3.1: Schéma du procédé de synthèse de nanotubes de TiO_2 à l'aide d'une membrane d'oxyde d'aluminium AAO.

3.1.2 Approche hydrothermale

Le processus hydrothermal met en jeu une réaction hétérogène qui requiert la présence de solvants aqueux sous haute pression et à haute température pour la dissolution et la recristallisation de matériaux qui sont relativement insolubles dans les conditions ordinaires. Il s'agit d'un procédé régulièrement utilisé lors de la synthèse de couches avec une composition de phases particulière. Il peut également être utilisé pour la synthèse de nanocristaux, ou pour la conception de matériaux destinés à une application spécifique.

En 1998 T. Kasuga et al. [21] ont lancé un processus hydrothermal alcalin pour fabriquer des nanotubes de TiO_2 à partir des poudres à base de TiO_2 dopé au SiO_2, en utilisant un traitement chimique, dans une solution aqueuse de NaOH (5-10mol L^{-1}) à 100°C pendant 20 heures.

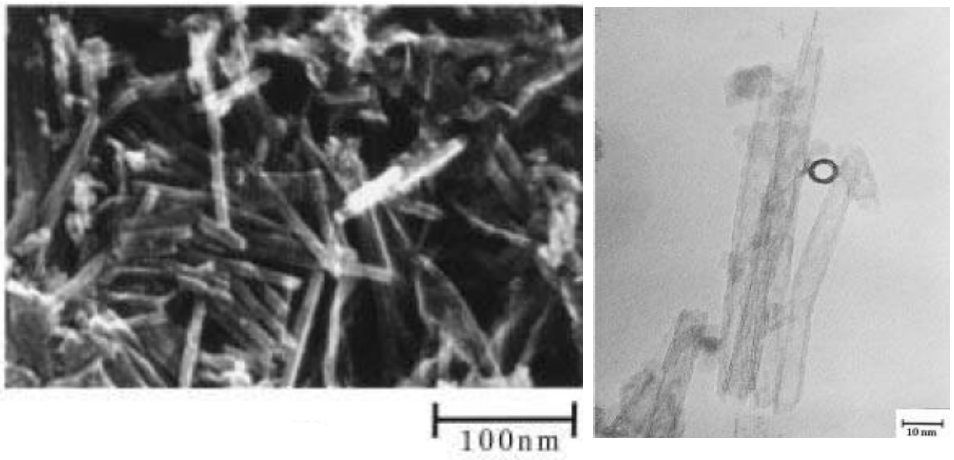


Figure 3.2 Clichés de MEB (a) et MET (b) de nanotubes obtenus par le traitement de poudre TiO_2:SiO_2 (4:1 en %mol) (Extrait de [21])

Avec cette méthode, des nanotubes de TiO_2 avec un diamètre d'environ 8 nm et une longueur de 100 nm ont été obtenus. Dans un autre article, T. Kasuga [22] a détaillé la méthode de fabrication de nanotubes de dioxyde de titane à partir de poudre de TiO_2 rutile et le schéma du processus de traitement est indiqué à la figure 3.3.

Les nanotubes de TiO_2 peuvent être synthétisés à partir de rutile, d'anatase, de TiO_2 cristallin ou amorphe dans différentes solutions alcalines hydrothermales. Le sulfure de sodium (Na_2S), l'hydroxyde de potassium (KOH) et un mélange de NaOH et KOH sont signalés en tant que solution de traitement possible. Les nanotubes obtenus sont similaires du point de vue de leur morphologie et de la nature des phases cristallines à ceux obtenus en milieu NaOH, mais la durée du traitement est beaucoup plus longue (2 semaines lorsque l'on utilise Na_2S ou KOH contre 20 heures nécessaires pour la synthèse en milieu NaOH).

Le mécanisme de la formation des nanotubes n'est pas très clair. Il est généralement admis que, dans des conditions alcalines, la transformation de poudres de TiO_2 polymorphe en structure nanotubulaire se fait par l'intermédiaire d'une étape de formation de nano feuillets et puis par l'assemblage et le sertissage de ces feuillets. C'est un processus de transformation de structure 3-

D à 2-D, puis à 1-D. En milieu alcalin, les différents précurseurs de TiO_2 peuvent former des structures en nanofeuillets. La formation des nanotubes est amorcée par la superposition,

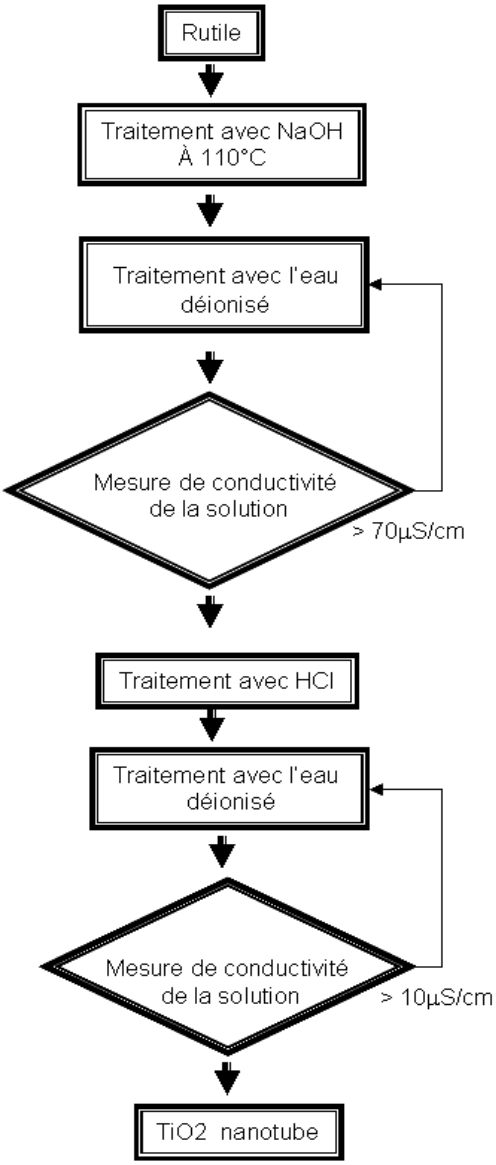


Figure 3.3 Schéma de formation de nanotube de TiO_2 par un processus hydrothermal alcalin

l'enroulement et le sertissage de ces nanofeuillets.. Ainsi l'existence de nanofeuillets de titanate de potassium ($KTiO_2(OH)$) a été confirmée par Masaki [23]. Théoriquement, la superposition et l'enroulement de nanofeuillets peuvent donner naissance à trois formes (Figure 3.4): **a)**

«enroulement en spirale à partir d'un nanofeuillet unique, **b)** enroulement en structure «oignon» ou **c)** en structure concentrique à partir de muti-nanofeuillets.

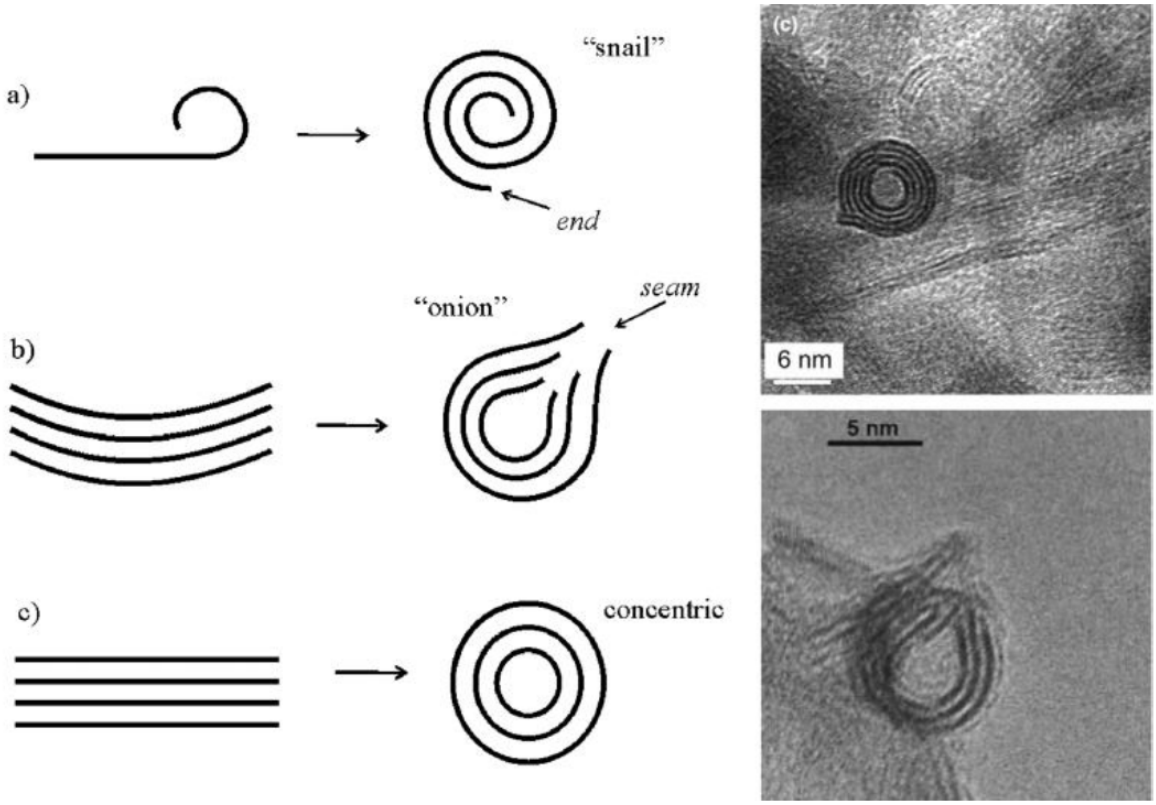


Figure 3.4 Structures intermédiaires à partir de feuillets, pendant la formation de tube de TiO_2 par la voie hydrothermale

Yao [24] et Ma [25] ont respectivement confirmé l'existence des structures de type « spirale » et «oignon» par photographie MET, mais la structure concentrique n'a pas encore été observée. Il semble donc qu'en pratique, cette dernière se forme plus difficilement.

La méthode hydrothermale est facile à mettre en oeuvre et peut conduire à la morphologie nanotubulaire. Néanmoins, le processus de transformation en nanotubes est très lent (des durées de 2 semaines sont parfois nécessaires) et donc difficile à utiliser pour des applications industrielles. D'autres inconvénients du procédé sont à souligner : la nécessité de procéder en milieu alcalin concentré, ainsi que le caractère aléatoire de l'alignement des nanotubes dont la croissance ne se fait pas systématiquement de manière perpendiculaire au substrat.

3.1.3 Méthode d'anodisation du titane métallique

L'oxydation anodique appliquée dans le cas de la synthèse de membrane poreuse d'alumine peut être utilisée directement sur du titane métallique pour obtenir la morphologie tubulaire.

En 1999, Zwilling et al. [26] ont obtenu une surface poreuse de d'oxyde de titane par anodisation de titane dans une solution d'acide chromique contenant une petite quantité d'acide fluorhydrique (HF). La présence d'une couche contenant des pores cylindriques a été observée dans l'acide chromique contenant 9,5 10^{-2} mol/L d'acide fluorhydrique. En 2001, le groupe de Grimes [27] réussit à synthétiser une couche de nanotubes bien alignés et organisés de TiO_2 par oxydation anodique de Ti dans une solution aqueuse contenant 0,5% en masse d'acide fluorhydrique. Ces tubes sont uniformes, de haute densité, et présentent une extrémité supérieure ouverte et un fond de tube fermé. Un tel résultat a ravivé l'intérêt de la communauté scientifique pour l'oxydation anodique du titane, comme le témoignent les nombreuses publications sur ce sujet depuis une douzaine d'années. Dans le travail présent, la méthode d'anodisation est utilisée pour synthétiser des couches nanotubulaires bien alignées d'oxyde de titane sur un disque de titane métallique.

Mécanisme de formation des tubes

Le mécanisme de formation des tubes de TiO_2 pendant l'anodisation est similaire au processus de formation d'oxyde d'aluminium nano poreux. Le group de Schmuki [31-33] décrit clairement le mécanisme et les paramètres-clés de la formation de tubes dans l'électrolyte contenant des ions F^-. Leurs études montrent que la formation de tubes passe par deux réactions principales: l'oxydation de titane pour former la couche compacte de TiO_2 (Equation 3.1) et simultanément, en compétition, une réaction de dissolution chimique de l'oxyde. La dissolution acide de l'oxyde s'accompagne d'une complexation par les ions fluorure du titane en solution, selon l'équation 3.3. Mais la réaction directe de complexation par les ions fluorure des ions Ti^{4+} du réseau d'oxyde est également envisageable.

Oxidation: $Ti + 2H_2O \longrightarrow TiO_2 + 4H^+ + 4e^-$ **Equation. 3.1**

Dissolution: $TiO_2 + 4H^+ + 6F^- \longrightarrow TiF_6^{2-} + 2H_2O$ **Equation. 3.2**

Complexe direct: $Ti^{4+} + 6F^- \longrightarrow TiF_6^{-2}$ **Equation. 3.3**

Le mécanisme complet de la formation des nanotubes en mode galvanostatique est représenté sur le schéma de la figure 3.5. Il a été décrit de la manière suivante [33]:

- Au cours de l'étape (I), il se forme une couche barrière continue de TiO_2
- Au cours de l'étape (II), la surface est attaquée et des pores se forment et progressent de manière aléatoire. Les pores interfèrent les uns avec les autres et le courant est d'abord distribué de manière aléatoire à la surface des pores.
- Au bout d'un certain temps le courant finit par se répartir équitablement entre les pores et on atteint des conditions de croissance ordonnée sous formes de tubes parallèles (étape III)

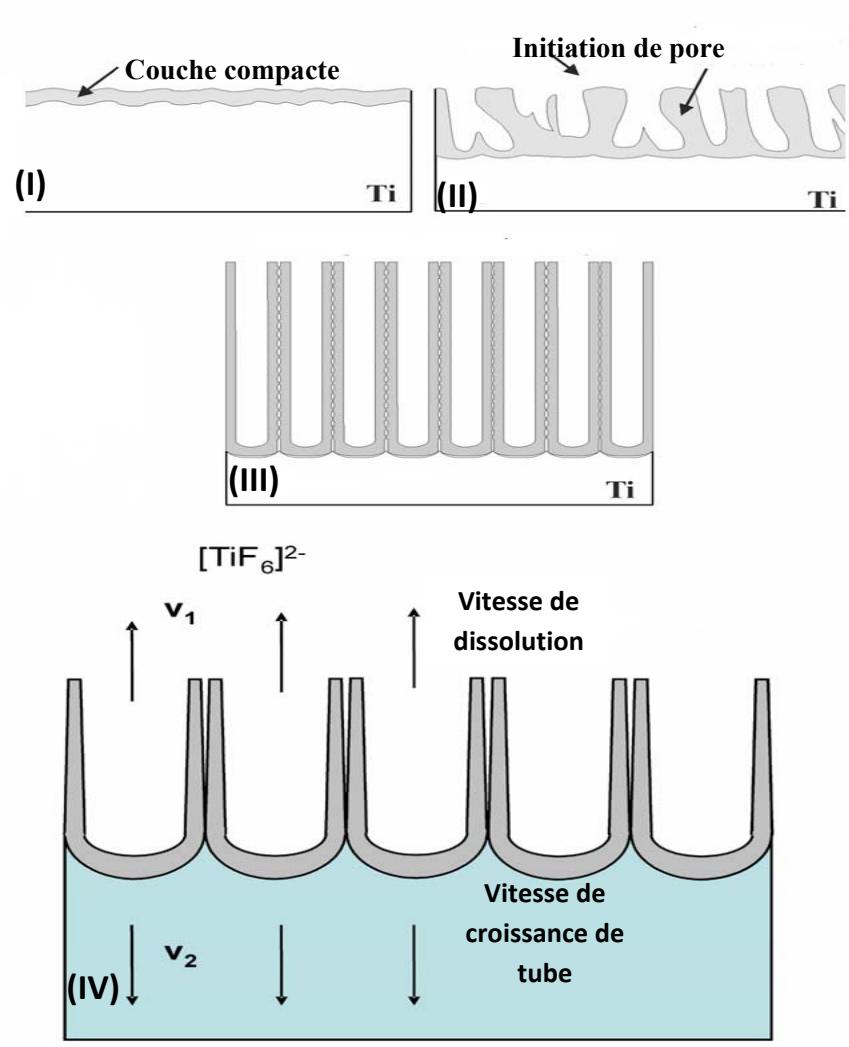


Figure 3.5 Mécanisme de formation de nanotubes de TiO_2 selon réf. [33]

Par la suite (étape IV), l'oxyde continue à croître à l'interface métal /oxyde au fond des tubes, alors que la dissolution se produit à l'interface oxyde/électrolyte.

3.2 Résultats expérimentaux obtenus par la méthode d'anodisation

3.2.1 Protocole expérimental

Une cellule en PMMA à deux électrodes est utilisée pour oxyder le titane métallique (figure 3.6). Une plaque de platine est utilisée comme contre électrode et l'électrode de travail est constituée d'un disque de titane (Goodfellow, 2mm d'épaisseur, 15mm de diamètre, pureté: 99.6%) adapté à la taille de la cellule. Les deux électrodes Ti et Pt sont disposées en parallèle et sont distantes de 3 cm ; le volume de la cellule est d'environ 20 mL.

Après polissage mécaniquement sur papier SiC (400, 600,1200), le disque de titane est poli à la pâte diamantée (1μm), pour avoir une rugosité de surface la plus faible possible. Puis le disque placé dans un bain à ultrasons est nettoyé et dégraissé dans l'éthanol et l'eau bidistillée puis séché sous un jet d'azote avant anodisation.

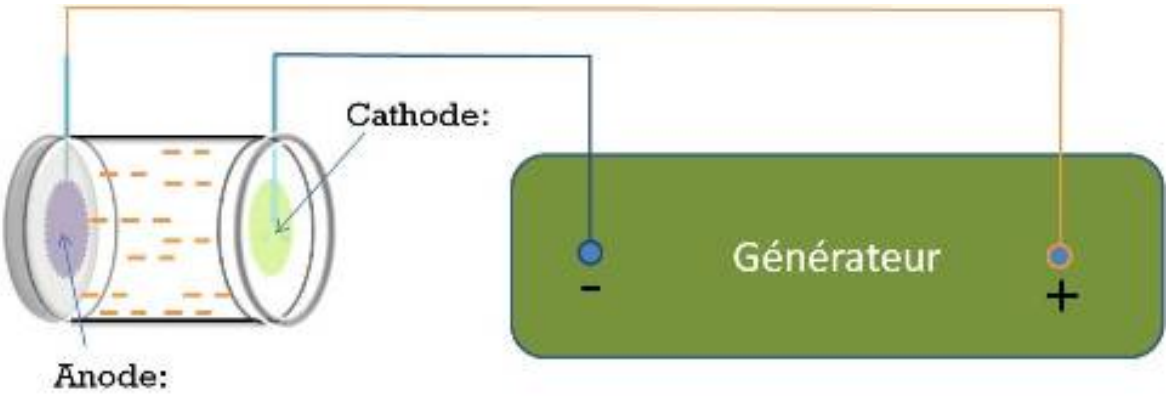


Figure 3.6 Montage d'anodisation du titane

L'anodisation se fait en mode potentiostatique, à température ambiante dans une solution de fluorure de tétrabutylammonium (0,27 mol.L^{-1}) préparée dans du formamide et contenant 3,0 % d'eau déionisée selon la recette décrite par Fabregat-Santiago [28].

Dans un premier temps, l'influence de deux paramètres d'anodisation, à savoir la durée d'anodisation et le potentiel appliqué, est étudiée, d'une part pour mettre en évidence les étapes de la croissance des tubes, et d'autre part pour déterminer les conditions expérimentales optimales pour l'obtention de couches nanotubulaires. Les conditions expérimentales testées sont récapitulées dans le tableau 3.1.

Electrode	**Tension appliquée (V)**	**durée d'anodisation (minute)**
TiO_2-NT(TB)10V15min	10	15
TiO_2-NT(TB)10V30min	10	30
TiO_2-NT (TB)10V45min	10	45
TiO_2-NT(TB)15V15min	15	15
TiO_2-NT(TB)15V30min	15	30
TiO_2-NT(TB)15V45min	15	45
TiO_2-NT (TB)20V15min	20	15
TiO_2-NT(TB)20V30min	20	30
TiO_2-NT (TB)20V45min	20	45

Tableau 3.1 Conditions d'anodisation testée dans une solution de tétrabuthylammonium (TB)

Après rinçage avec de l'éthanol et de l'eau bidistillée suivi de séchage sous azote, les échantillons subissent un recuit à l'air à 525°C pendant 2 heures, avec une vitesse de chauffage de 1°C/min suivi d'un refroidissement naturel.

3.2.2 Analyse de Spectroscopie Raman

Le Spectromètre Raman du laboratoire LISE est un LABRAM - JOBIN-YVON couplé à un microscope OLYPUS. L'analyse Raman est une technique non destructive, ne nécessitant aucune préparation particulière de l'échantillon. Un laser He-Ne de longueur d'onde 633nm a été utilisé avec une section de faisceau de 1 à $2\mu m^2$.

La diffusion Raman (diffusion inélastique de la lumière) permet d'observer les énergies de certaines vibrations d'un matériau. La maille anatase TiO_2 est tétragonale et appartient au group d'espace D_{4h}^{19} , elle possède deux groupements TiO_2 (donc 6 atomes) par maille ce qui conduit à 15 modes optiques possibles (3×6-3). La théorie des groupes donne la représentation irréductible suivante pour les vibrations optiques de l'anatase [29]:

$$1\,A_{1g} + 1A_{2u} + 2B_{1g} + 1B_{2u} + 3E_g + 2E_u \qquad \textbf{Equation 3.4}$$

Les modes $A_{1g,}$ B_{1g} et E_g sont actifs en spectroscopie Raman et les modes A_{2u} et E_u sont actifs en spectroscopie infrarouge. Le mode B_{2u} n'est actif ni en spectroscopie Raman, ni en spectroscopie infrarouge. En tout pour l'anatase, il y a 6 bandes de vibration observables en spectroscopie Raman alors que pour le rutile, seules 4 bandes correspondant à A_{1g} , $B_{1g,}$ B_{2g} et E_g apparaissent.

La position des bandes caractéristiques de ces deux types de cristallin est récapitulée dans le tableau 3.2 suivant [31,32]:

ANATASE		**RUTILE**	
Mode	Fréquence (cm^{-1})	Mode	Fréquence (cm^{-1})
E_g	144	B_{1g}	143
E_g	197	E_g	447
B_{1g}	399	A_{1g}	612

A_{1g}	514	B_{2g}	826
B_{1g}	514		
E_g	639		

Tableau 3.2 Fréquence des bandes Raman de TiO_2 cristallin

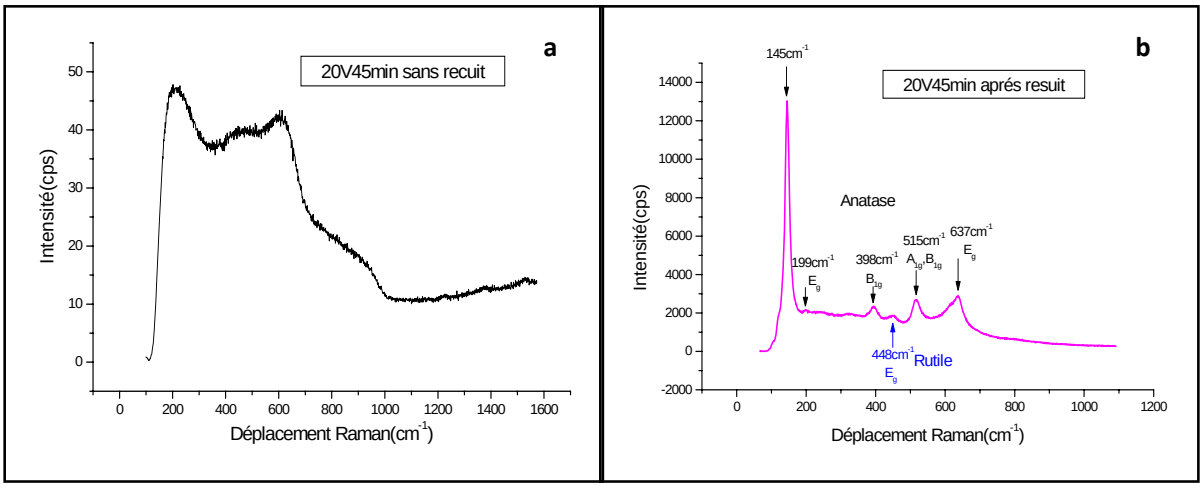


Figure 3.7 Spectre Raman de l'échantillon 20V45min avant (a) et après (b) traitement thermique à 525°C pendant 2 heures.

Avant recuit on constate que les échantillons sont de structure amorphe. Un recuit à 525°C permet de faire apparaître l'anatase comme constituant principal des couches, avec des traces de rutile. Les spectres de l'échantillon (20V45min) avant et après recuit sont représentés à la figure 3.7

3.2.3 Suivi du courant au cours de l'anodisation de Ti en mode potentiostatique.

La variation du courant en fonction du temps en mode potentiostatique est montrée à la figure 3.8. Le potentiel imposé est de 20 V et l'électrolyte est une solution de fluorure de

tétrabutylammonium (0,27 $mol.L^{-1}$) préparée dans du formamide et contenant 3,0 % d'eau déionisée.

Dans la première période (I) (0-25s), le courant chute très rapidement, traduisant la formation d'une couche barrière (oxyde) d'épaisseur finie. Pendant ce court laps de temps, des anions (O^{2-} ou OH^-) migrent vers l'interface oxyde/métal pour former la couche compacte semi-conductrice d'oxyde de titane. La stœchiométrie de l'oxyde n'est pas bien connue, certaines études considérant qu'il s'agit plutôt d'une couche hydratée mélange de TiO_2 et $Ti(OH)_4$ en raison de la présence d'eau dans l'électrolyte. Durant cette période, la formation de tube n'est pas encore amorcée, mais des rugosités ou certains sites de Ti-O présents à la surface de la couche d'oxyde constituent des sites d'initiation de la formation de tubes.

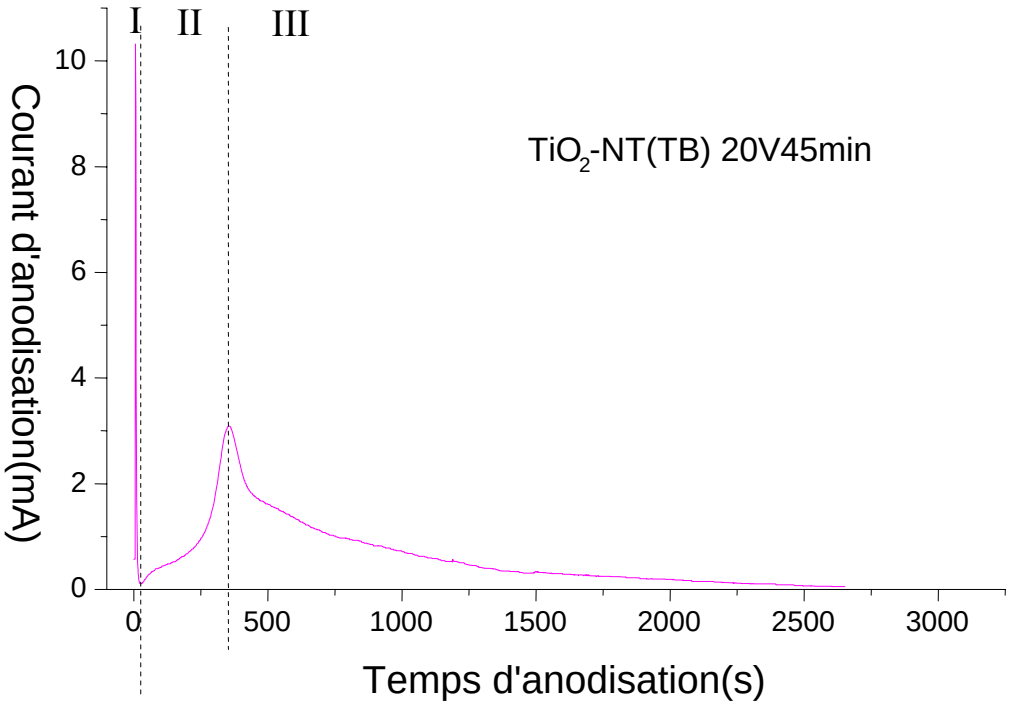


Figure 3.8 Variation du courant en fonction de temps pendant l'anodisation de TiO_2-NT(TB) 20V45min

Durant la période II (25-354s), la réponse en courant augmente puis atteint un maximum. Ceci correspond à une phase de formation aléatoire de pores dans la couche d'oxyde attaquée par les anions F^-. L'augmentation de la surface active résultant de la formation de pores est

responsable de la croissance du courant. La vitesse de formation de l'oxyde durant cette période est supérieure à sa vitesse de dissolution.

Dans la période III (355s-45min), après le pic de courant, celui-ci commence à diminuer pour tendre vers une valeur limite qui traduit l'établissement d'un régime stationnaire avec égalité entre la vitesse de formation de l'oxyde à l'interface métal/oxyde et la vitesse de dissolution à l'interface oxyde/électrolyte.

3.2.4 Morphologie des couches nanotubulaires

Pour les différents paramètres d'anodisation de titane récapitulés dans le tableau 3.1. les paramètres géométriques des couches nanotubulaires, tels que la hauteur et les diamètres internes et externes des tubes ont été mesurés à l'aide d'un microscope électronique à balayage équipé d'un canon à émission de champ (MEB-FEG Zeiss Ultra 55).

a)Effet de la durée d'anodisation

Conformément au mécanisme de formation des nanotubes décrit au paragraphe 3.1.3. (Figure 3.5), on s'attend à l'existence d'une durée seuil, au dessus de laquelle la formation de tube peut être observée.

Les clichés MEB de la figure 3.9 sont obtenus pour trois durées d'anodisation différentes (15, 30 et 45 min) et pour 3 valeurs de potentiel appliqué (10, 15, et 20 V). On constate que pour les potentiels appliqués de 10V et 15V, une durée de 15 min est insuffisante pour la formation de nanotubes. A 20V, après 15 min, les tubes commencent à apparaître localement. Pour les deux autres temps d'anodisation (30 min et 45min), les nanotubes sont alignés perpendiculairement au substrat pour les 3 potentiels.

L'échantillon TiO_2-NT(TB) 15V15min peut être considéré comme une couche compacte et sera pris dans ce travail (chapitre 4) comme couche de référence, dont on comparera les propriétés électrochimiques à celles des couches nanotubulaires. Pour la série obtenue après 30min, on voit nettement une couche de nanotubes au dessus d'une couche barrière située au pied des tubes. Dans la série obtenue après 45min, la couche barrière est moins évidente que pour la série 30min.

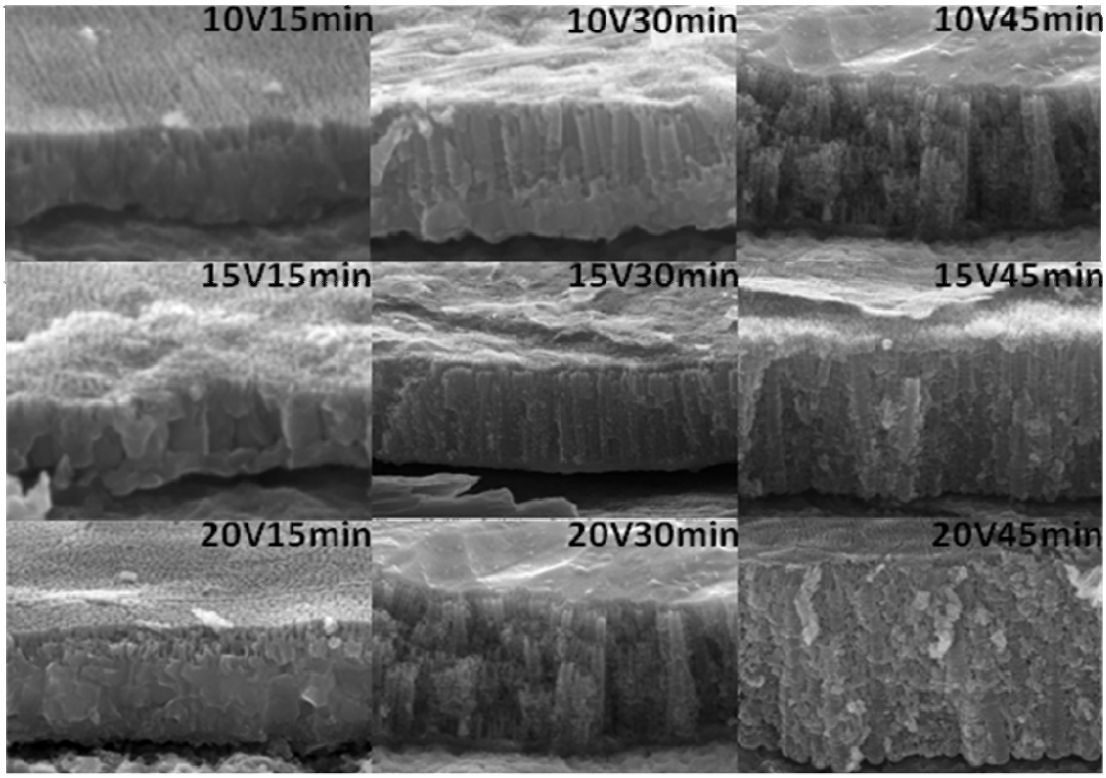


Figure 3.9 Clichés MEB des séries de TiO_2 –NT(TB) obtenues par anodisation en mode potentiostatique à 3 potentiels et pour 3 durées d'anodisation différents.

Dans la suite de ce travail, les caractérisations électrochimique et photoélectrochimique seront réalisées sur une couche nanotubulaire de 1,1µm d'épaisseur, obtenue en mode potentiostatique à 20V et pour une durée d'anodisation de 45 min.

b)Effet du potentiel d'anodisation

Le potentiel appliqué est un autre facteur très important permettant de contrôler le diamètre des tubes. Bauer [34] a fait varier les diamètres des tubes entre 15 et 120 nm en appliquant un potentiel compris entre 15V et 25V, dans une solution aqueuse de H_3PO_4 + 0,3% (masse) d'HF. Dans un mélange glycol -eau contenant 0,27mol L^{-1} de NH_4F, Macak [33] atteint un diamètre de tube de 300 nm pour un potentiel appliqué de 40V.

Dans notre travail, pour les échantillons obtenus à chaque potentiel appliqué, le diamètre extérieur ne semble pas dépendre de la durée d'anodisation. Ainsi pour les échantillons anodisés

à 10V le diamètre extérieur moyen est de 40 nm (± 5nm). Il est de 70nm (± 5nm) pour la série polarisée à 15V, et de 100nm (± 5nm) pour la série polarisée à 20V. Dans tous les cas, le diamètre intérieur représente environ la moitie du diamètre extérieur (D_{in} = 1/2 D_{ex}).

Ces résultats, représentés à la figure 3.10, montrent une variation linéaire du diamètre et de l'épaisseur des parois des tubes avec le potentiel appliqué, en accord avec le comportement décrit dans la littérature.

En effet, une relation linaire entre le diamètre de tube et le potentiel appliqué a été suggérée dans [32] selon l'équation 3.5.

$D = k \times V$ avec $k = 2f_g$ **Equation 3.5**

Où D est le diamètre extérieur, V le potentiel appliqué et f_g un facteur de croissance pour l'oxyde anodique.

Dans ce travail, la valeur moyenne de f_g est estimée à 2,3 nm/V ce qui correspond bien à la valeur empirique de 2,2 nm/V donnée dans les références [32, 33].

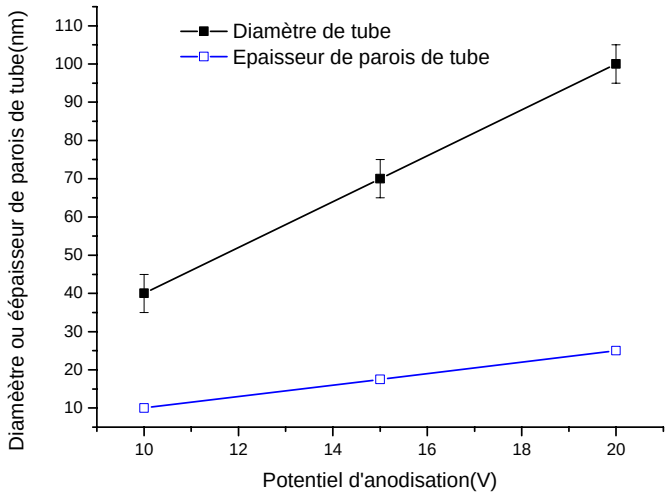


Figure 3.10 Diamètre extérieur et épaisseur de parois de tube en fonction du potentiel appliqué

c)Effet de la nature de l'électrolyte sur la morphologie des nanotubes.

Afin de voir l'influence du milieu de synthèse sur le comportement électrochimique et photoélectrochimique des nanotubes de TiO_2, nous avons réalisé l'oxydation anodique du titane

dans une solution d'éthylène glycol contenant 3% (masse) de NH_4F et 2% (volume) d'eau [35], mais en utilisant la même durée d'oxydation (45 min) et le même potentiel (20V) que dans la solution de formamide contenant du fluorure de tetrabutylammonium.

Le cliché de la figure 3.11 montre une morphologie de tubes qui comparés à ceux de la figure 3.9 paraissent plus réguliers, mieux séparés, avec des parois de tube plus nettes et plus lisses.

Sous les mêmes conditions d'anodisation (45min à 20V), les paramètres géométriques des tubes sont différents dans les deux types de solution, avec un diamètre extérieur et une épaisseur de paroi de tube plus faibles dans le cas d'éthylène glycol. Il semble aussi que les tubes soient plus rapprochés les uns des autres que dans les structures obtenues dans le formamide (Tableau 3.3).

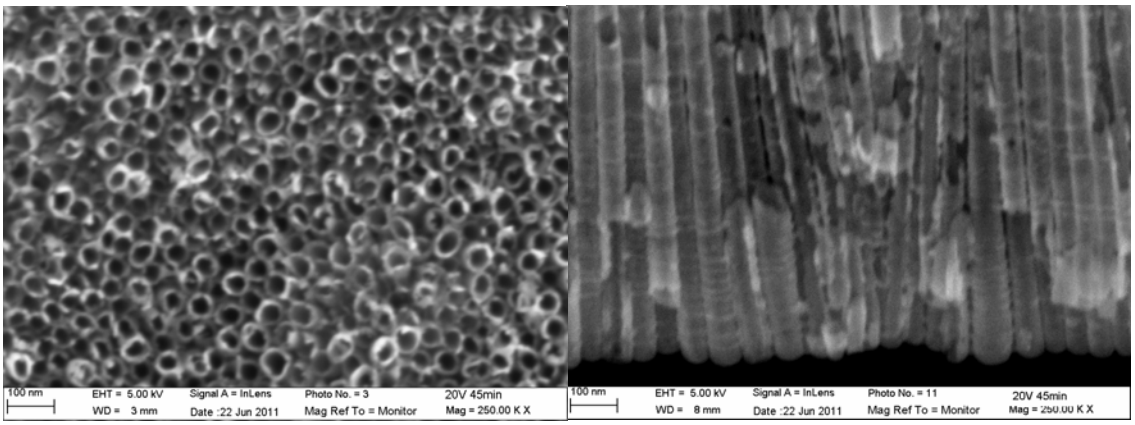


Figure 3.11 Cliches de MEB de TiO_2-NT(EG) 20V45min

Conditions de formation	**Diamètre intérieur (nm)**	**Diamètre extérieur (nm)**	**Epaisseur de la paroi (nm)**	**Longueur du tube (nm)**	**Distance entre les tubes (nm)**
TiO_2-NT (TB)20V45min	50	100	20	1000	20

TiO_2-NT (EG)20V45min	42	62	10	1200	10

Tableau 3.3 Paramètres géométriques des tubes obtenus dans la solution de formamide + fluorure de tetrabutylammonium et dans la solution d'éthylène glycol + fluorure d'ammonium (Anodisation pendant 45minutes à 20V dans les 2 milieux)

3.3. Essais d'anodisation de titane métallique déposé sur silicium.

Les nanotubes de TiO_2 décrits précédemment étant formés sur un substrat métallique opaque de titane, un certains nombre de méthodes de caractérisation ne peuvent pas être appliquées: ainsi des analyses infrarouge de la surface des tubes à travers le substrat, ou des mesures de conductivité de la couche nécessitent un substrat transparent pour la première application et un substrat isolant pour la deuxième. Nous avons donc tenté d'obtenir des couches nanotubulaires sur un wafer de silicium.

a)La démarche est la suivante :

- Une couche de titane métallique d'épaisseur 2,5µm est déposée par la méthode PVD sur du silicium, par le group PAM de FBK en Italie.
- Le dépôt titane ainsi formé est soumis à un traitement d'oxydation anodique, comme décrit précédemment dans le but de transformer le titane en TiO_2 nanotubulaire, avec des tubes orientés perpendiculairement au substrat Si, sur toute l'épaisseur du dépôt de Ti.

b)Protocole expérimental.

Un fil de cuivre est collé à la colle d'argent sur la tranche du dépôt de titane afin de réaliser un contact électrique. Le point de contact est ensuite isolé grâce à une résine époxy (Araldite). L'électrode de titane/silicium (1×2cm) est introduite dans une cellule électrochimique identique à celle de la figure 3.6 où l'électrode à anodiser est placée parallèlement à une contre-électrode (grille de platine), dans une solution contenant 1 mol L^{-1} H_3PO_4, 1 mol L^{-1} NaOH et 0,5% (masse) HF [36]. La distance entre les électrodes est de 3cm. Un potentiel constant de 20V est appliqué pour anodiser le dépôt de titane pendant différentes durées.

Les photos obtenues au MEB-FEG, de la figure 3.12 sont relatives à des dépôts obtenus à 20 V pendant des durées variant entre 30 et 90 min, et le tableau 3.4. récapitule les paramètres géométriques des nanotubes correspondants.

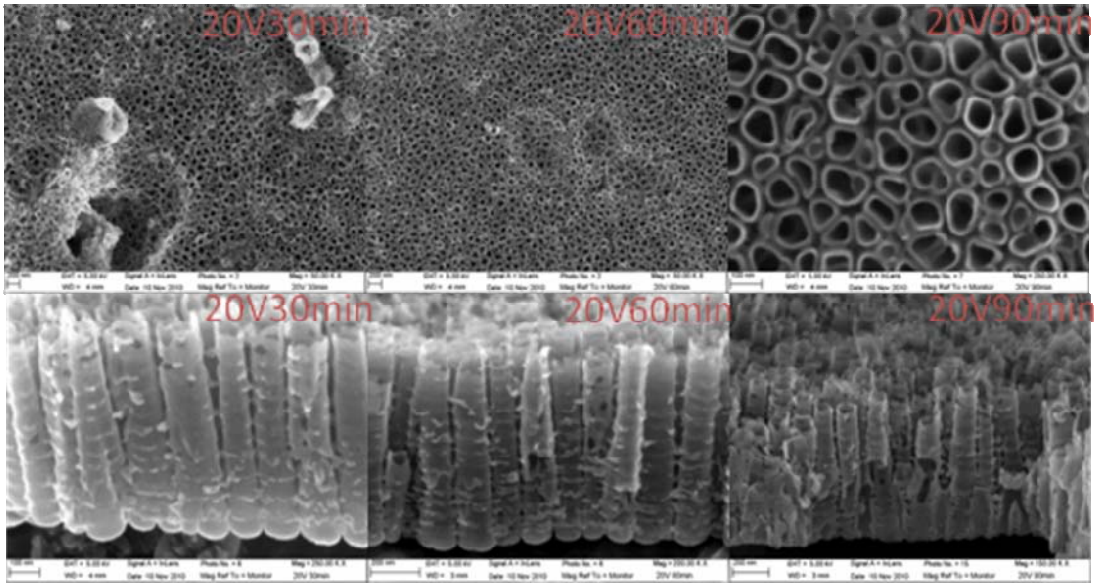


Figure 3.12 Clichés MEB de couches de TiO_2 NT obtenues sur un dépôt de titane déposé sur le silicium (anodisation à 20V pendant différentes durées)

Conformément aux résultats précédents, le traitement ayant été fait au même potentiel (20V), les diamètres des tubes ainsi que l'épaisseur des parois sont identiques et ne dépendent pas de la durée d'anodisation. Par contre, la hauteur des tubes augmente lorsque la durée du traitement augmente

Traitement	**Diamètre extérieur (nm)**	**Diamètre intérieur (nm)**	**Longueur du tube (nm)**	**Epaisseur de la paroi (nm)**
TiO_2-NT 20V30min/Si	150±10	130±10	550±30	~10

TiO_2-NT 20V60min/Si	150±30	130±30	720±30	~10
TiO_2-NT 20V90min/Si	150±10	130±10	770±10	~10

Tableau 3.4 Dimension des tubes obtenus par anodisation d'un dépôt titane sur silicium à 20V pendant différentes durées.

Dans les conditions expérimentales présentes, nous avons constaté que le dépôt de titane n'était jamais transformé dans toute son épaisseur en nanotubes de TiO_2, et qu'il subsistait toujours une mince couche de Ti entre le silicium et l'oxyde.

Par ailleurs l'oxydation en nanotubes se fait de manière non homogène à la surface du dépôt de titane avec des zones dépourvues de NT, juxtaposées à des zones d'oxyde plus compacte.

Pour obtenir des tubes bien organisés perpendiculairement au substrat silicium, il faudrait d'abord définir les conditions optimales d'obtention d'un dépôt de titane bien dense, homogène, et d'épaisseur environ 700 nm, par la méthode PVD.

Ne disposante pas de dépôts de Ti sur Si respectant ces critères, nous n'avons pas poursuivi les tentatives d'oxydation anodique.

Conclusion

Des couches nanotubulaires avec des nanotubes alignés perpendiculairement au substrat sont obtenues par anodisation du titane métallique dans des milieux contenant des ions fluorure. Les deux méthodes de synthèse de nanotubes de TiO_2 utilisant la voie électrochimique, permettent d'obtenir des tubes bien ordonnés sur un substrat de titane. Les dimensions (longueur, épaisseur des parois, diamètre) des tubes peuvent être contrôlées en imposant les paramètres d'anodisation (potentiel appliqué, durée d'anodisation et nature du milieu utilisé). La rugosité de surface de tube dépend beaucoup du milieu choisi pour la synthèse. L'essai d'anodisation d'un dépôt de titane métallique obtenu préalablement par la méthode PVD sur un substrat de silicium, montre que des tubes de TiO_2 ordonnés peuvent aussi être réalisés sur des substrats autres que le titane, ce qui permet d'étendre le champ d'application.

Références

[1] S.Iijima, Nature 345 (1991) 56.

[2] E. W. Shi, B. G. Wang, W. Z. Zhong, et a1, Inorganic Material Journal, 11(2) (1999) 193

[3]G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose K. Shankar, C. A. Grimes Solar Energy Materials& Solar Cells 90 (2006) 2011

[4] P. Hoyer, Langmuir 12 (1996**)** 1411

[5] B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout ,C. R. Martin, Chemistry of Materials 9 (1997) 857

[6] H. Imai, Y. Takei, K. Shimizu, M. Matsuda, H. Hirashima,.Journal of Materials Chemistry 9 (1999) 2971.

[7] A. Michailowski, D. Almawlwai, G. S. Cheng, M. Moskovits, Chemical Physics Letters 349 (2001) 1

[8] S. Shinggubara , Journal of Nanoparticle Research 5 (2003) 17

[9] S. Uchida, R. Chiba, M. Tomiha, N. Masaki, M. Shirai, Electrochemistry 70 (2002) 418

[10] M. Adachi, Y. Murata, I. Okada, Y. Yoshikawa, Journal of the Electrochemical Society 150 (2003) G488.

[11] G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese ,C. A. Grimes, Nano Lettres 6 (2006) 215

[12] G. K. Mor, O. K. Varghese, M. Paulose, K. Shankar, C. A. Grimes, Solar Energy Materials and Solar Cells 90 (2006) 2011.

[13] J. M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, Current Opinion in Solid State & Materials Science 11 (2007) 3.

[14] C. Ruan, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, Solar Energy Materials and Solar Cells 90 (2006) 1283.

[15] H. Tsuchiya, J. M. Macak, L. Taveira, E. Balaur, A. Ghicov, K. Sirotna, P. Schmuki, Electrochemistry Communications 7 (2005) 576.

[16] L. Taveira, A. Sagüés, J. M. Macak, P. Schmuki, Journal of the Electrochemical Society 155 (2008) C293.

[17] S. Li, G. Zhang, D. Guo, L. Yu, W. Zhang, Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 12759.

[18] X. Wang, G.R. Han, Microelectronic Engineering 66 (1-4)(2003) 166

[19] K.T. Lee, Maria A.S.Chong, G. Han, Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 69

[20] DANA LEE MORGAN, thesis: *Alkaline Hydrothermal Treatment Nanostructures of Titanate*, University of Queensland, 2010

[21] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Langmuir 14 (1998) 3160

[22] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Advanced Materials 11 (1999) 1307

[23] N. Masaki, S. Uchida, H. Yamane, Chemistry of Materials 14 (2002) 419

[24] B.D. Yao, Y.F. Chan, W.F. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang , Applied Physics Letters 82(2) (2002) 281

[25] R. Ma, Y. Bando, T. Sasaki, Journal of Physical Chemistry B 108 (2004**)** 2115.

[26] V. Zwilling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier,. Surface and Interface Analysis 27 (1999) 629

[27] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese,. Journal of Materials Research 16(12) (2001) 3331.

[28] F. Fabregat-Santiago, E. M. Barea, J. Bisquert, G. K. Mor, K. Shankar, C. A. Grimes, Journal of the American Chemical Society 30 (2008) 11312

[29] Catherine PIGHINI, Thèse : *Synthèses de nanocristaux de TiO_2 anatase à distribution de taille contrôlée*, Université de Bourgogne, 2006

[30] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, T. C. Damen, Physical Review 154(2) (1967) 522

[31] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, Journal of Raman Spectroscopy 7(6) (1978) 321

[32] J. M Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P.Schmuki,.Journal of Electroanalytical Chemistry 621 (2008) 254

[33] J. M. Macak, H. Tsuchiya; A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, P. Schmuki, Current Opinion in Solide and Materials Science 11 (2007) 3

[34] S. Bauer, S. Kleber, P. Schmuki. Electrochemistry Communications 8 (2006**)** 1321

[35] H. E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 7235

Chapitre IV

Etablissement de relations géométriques et d'une relation de type « Mott Schottky » pour une couche à structure tubulaire

La relation de Mott Schottky donnée au chapitre II (Equation2.5) a été établie pour un semiconducteur plan et peut donc par extension s'appliquer à une couche de TiO_2 compacte d'épaisseur finie. Par contre cette relation n'est plus applicable pour donner les caractéristiques de films semiconducteurs de structure tubulaire. Une nouvelle relation doit donc être établie permettant de trouver la relation entre densité de donneurs (N_D), constante diélectrique (ε), potentiel de bande plate, largeur de la zone de charge d'espace, chute de potentiel dans la zone de charge d'espace…

A partir des travaux de Kontos *et al* [1], un réseau régulier de tubes inscrits dans une maille hexagonale a été pris comme modèle géométrique (Figure 4.1a). Chaque tube est considéré comme un cylindre creux de rayon interne R_1 et de symétrie axiale. R_2 représente la distance entre le centre de tube et le centre de la paroi du tube (Figure 4.1b). L'épaisseur de la paroi w est définie par : $w = 2(R_2-R_1)$.

La distance y entre deux tubes est considérée comme constante. Chaque maille hexagonale comporte 3 tubes.

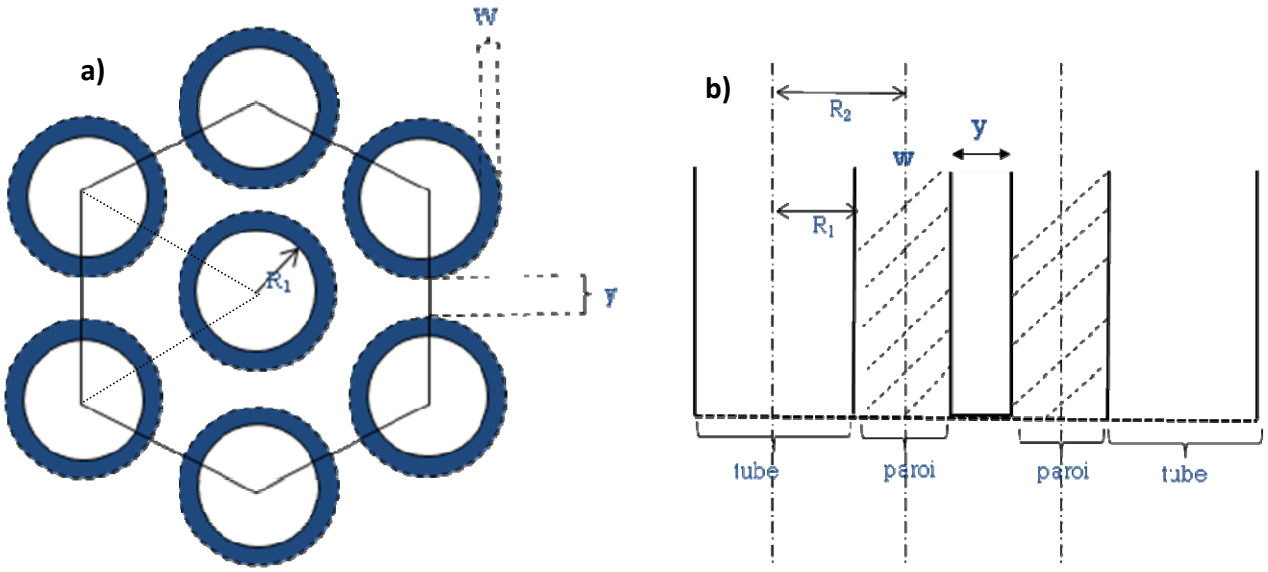


Figure 4.1 Modèle géométrique utilisé pour calculer la capacité de la zone de charge d'espace dans la couche nanotubulaire. (a) face supérieure (b) vue latérale

4.1 Détermination de paramètres géométriques dans une structure tubulaire

Selon la référence [1], la fraction de la surface solide φ est définie, à partir du modèle hexagonal de la figure 4.1, comme le rapport entre la surface solide des tubes (la partie pleine sur la figure 4.1a), et la surface plane totale (y compris les ouvertures et les vides).

La surface de la maille hexagonale S_{hexa} est donnée par

$$S_{hexa} = 6 \times \frac{1}{2}(4R_2 - 2R_1 + y) \times \frac{\sqrt{3}}{2}(4R_2 - 2R_1 + y) = 3\frac{\sqrt{3}}{2}(4R_2 - 2R_1 + y)^2 \qquad \textbf{Equation 4.1}$$

La surface solide des 3 couronnes par maille est donnée par:

$$S_{paroi} = 6 \times 3 \times \frac{1}{6}\pi((R_1 + W)^2 - R_1^2) = 12\pi R_2(R_2 - R_1) \qquad \textbf{Equation 4.2}$$

Et la valeur de la fraction solide est :

$$\varphi = \frac{S_{paroi}}{S_{hexa}} = \frac{8\pi R_2(R_2 - R_1)}{\sqrt{3}(4R_2 - 2R_1 + y)^2} \qquad \textbf{Equation 4.3}$$

En outre, un facteur de rugosité géométrique H peut être défini comme le rapport entre la surface développée (surface intérieure + extérieure d'un tube) et la surface projetée.

Compte tenu des paramètres R_1, R_2, w et y, le facteur H et la densité de nanotubes N_t sont calculés comme suit:

$$H = \frac{8\pi h R_2}{\sqrt{3}(4R_2 - 2R_1 + y)^2} \text{ où h est la longueur de tube} \qquad \textbf{Equation 4.4}$$

La surface développée St est reliée à la surface géométrique par la relation:

$$S_t = H \times S_{geo} \qquad \textbf{Equation 4.5}$$

La densité de nanotubes Nt par unité de surface géométrique est obtenue à partir du modèle géométrique en considérant l'inverse de la surface d'un tube, soit

$$N_t = \frac{2}{\sqrt{3}(4R_2 - 2R_1 + y)^2} \qquad \textbf{Equation 4.6}$$

4.2 Relation entre la chute de potentiel et la capacité de la zone de charge d'espace dans une couche de morphologie tubulaire

Dans la structure tubulaire semiconductrice, on peut considérer qu'une zone de charge d'espace circulaire s'étend dans les parois latérales des tubes comme le montre la figure 4.2.

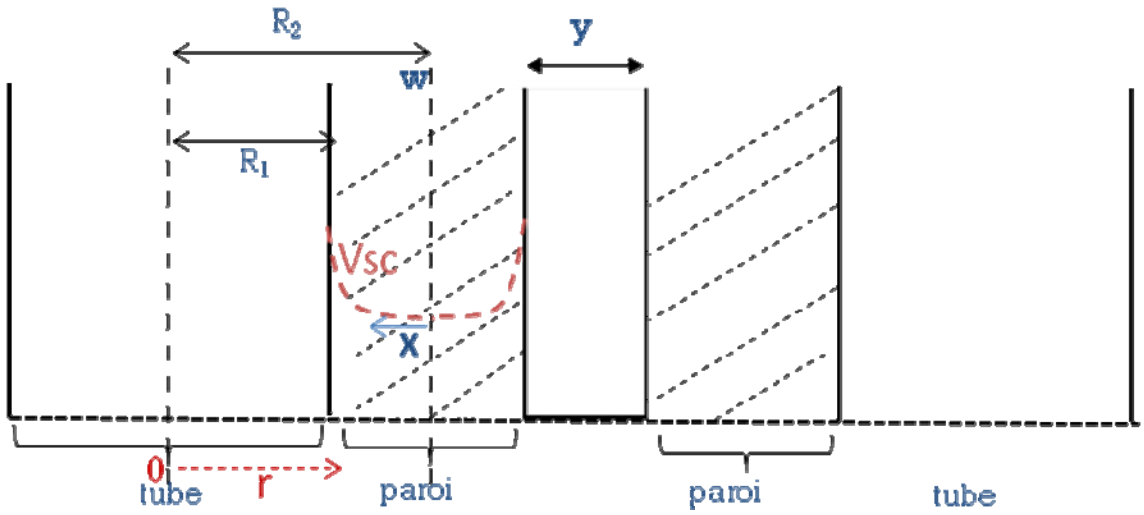


Figure 4.2. Vu latérale d'un tube montrant la forme de la charge d'espace dans une paroi.

La courbure de bande s'étend dans une demi-paroi de tube et x qui représente la demi-largeur de la zone neutre dépourvue de courbure varie entre 0 et w/2. Le régime de déplétion totale est atteint pour x=0.

Résolution de l'équation de Poisson

Dans un milieu de constante diélectrique uniforme ε, l'équation de Poisson permet de corréler le potentiel électrostatique E à la densité volumique de charges ρ par la relation :

$$\nabla^2\Phi = -\frac{\rho}{\varepsilon}$$ **Equation 4.7**

L'équation de Poisson exprimée en coordonnées cylindriques aboutit à l'équation 4.8

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial E}{\partial r}\right) = -\frac{qN_D}{\varepsilon\varepsilon_o} \qquad \textbf{Equation 4.8}$$

Où q, N_D,ε, ε_0 ont la même signification que dans l'équation de Mott- Schottky [Equation 2.5], avec r la coordonnée radiale.

L'intégration de l'équation 4.8 donne

$$\frac{\partial E_{(r)}}{\partial r} = -\frac{qN_D}{2\varepsilon\varepsilon_0} + \frac{A}{r} \quad \text{avec A constante d'intégration} \qquad \textbf{Equation 4.9}$$

La région centrale de la paroi du tube est une zone de charge neutre de largeur 2x. Compte tenu des 2 conditions aux limites :∂ E (r) /∂r = 0 dans la région de R_{2-x} <r <R_2, et E(r) = 0 pour r = R_1, on trouve l'expression de la chute de tension totale à travers la zone de charge d'espace: Vsc = $V_{sc(x)}$ pour 0≤x ≤ R_2-R_1 :

$$V_{sc}(x) = -\frac{qN_D}{2\varepsilon\varepsilon_0}\left[\frac{(R_2 - x)^2 - R_1^{\,2}}{2} + (R_2 - x)^2 \ln\frac{R_1}{R_2 - x}\right] \qquad \textbf{Equation 4.10}$$

La charge totale positive dans une demi-paroi de largeur (R_2-x-R_1) et de hauteur h est:

$$Q_{sc}(x) = q\pi N_D[(R_2 - x)^2 - R_1^{\,2}]h \qquad \textbf{Equation 4.11}$$

La capacité de la zone de charge d'espace est définie par :

$$C_{sc} = \frac{dQ_{sc}}{dV_{sc}} = \frac{dQ_{sc}}{dx} \times \frac{dx}{dV_{sc}} \qquad \textbf{Equation 4.12}$$

Les dérivées des équations 4.10 et 4.11 en fonction de x, et l'application de la relation 4.12 permettent alors d'exprimer C_{sc} en fonction des rayons R_1, R_2 et de x

$$\frac{dV_{sc}(x)}{dx} = -\frac{qN_D}{2\varepsilon\varepsilon_0}(R_2 - x)\ln\frac{R_1}{R_2 - x} \qquad \textbf{Equation 4.13}$$

et

$$\frac{dQ_{sc}(x)}{dx} = -2qN_D\pi h(R_2 - x) \qquad \textbf{Equation 4.14}$$

Ce qui conduit à une valeur de capacité

$$C_{sc} = \frac{2\pi\varepsilon\varepsilon_o h}{\ln\frac{R_2 - x}{R_1}}$$ **Equation 4.15**

La surface intérieure d'un tube est égale à $2\pi R_1 L$ et la surface exterieure à $2\pi h (2R_2-R_1)$ où h est la hauteur active du tube, soit une surface totale de $4\pi h R_2$. En conséquence, la capacité par unité de surface de paroi du tube est:

$$C_{sc} = \frac{\varepsilon\varepsilon_o}{2R_2 \ln\frac{R_2 - x}{R_1}}$$ **Equation 4.16**

A première vue, C_{sc} ne semble dépendre que des paramètres géométriques des couches tubulaires et semble indépendant du taux de dopage. En fait d'après l'équation 4.10, il apparaît clairement que la valeur de x est déterminée par la densité de donneurs.

La variation de V_{sc} en fonction de x est ainsi tracée à la figure 4.3 pour différentes valeurs de N_D entre 10^{19} et 10^{21} cm^{-3}. Dans cette simulation, les valeurs de R_1 et R_2 ont été fixées respectivement à 25 et 35 nm, ce qui correspond à des valeurs de x pouvant varier entre 0 et 10 nm. On constate que la courbure de bande est faible et affecte toute la largeur x de la demi paroi pour les densités de dopants les plus faibles. D'autre part, pour une valeur donnée de V_{sc}, x est d'autant plus grand que le taux de dopage est élevé. En résumé, plus la paroi du tube est dopée, plus étroite est la zone de charge d'espace et plus la courbure de bande est limitée à une bande étroite à la surface du tube.

4.3 Calcul de la largeur de la zone de charge d'espace dans les parois des tubes.

Etant donné les nano-dimensions des parois dans lesquels s'applique la courbure de bande, on peut se demander si elles sont compatibles avec la largeur attendue de la zone de charge d'espace pour un potentiel donné.

La largeur de la zone de charge d'espace est donnée par l'équation 4.17 :

$$L = L_D\left(\frac{2\phi_b}{kT}\right)^{1/2}$$ **Equation 4.17**

où ϕ_b est la hauteur de barrière, k = 8,62 eV/K, T la température et L_D la longueur de Debye :

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_o kT}{e^2 N_D}\right)^{1/2} \qquad \textbf{Equation 4.18}$$

En prenant ε=100 comme ci-dessus, on peut estimer les valeurs de L_D en fonction du nombre de porteurs. Les résultats à 298K sont reportés dans le tableau 4.1 pour 4 valeurs de N_D et la largeur L de la zone de charge d'espace a été estimée pour deux hauteurs de barrière 0,1 et 1eV

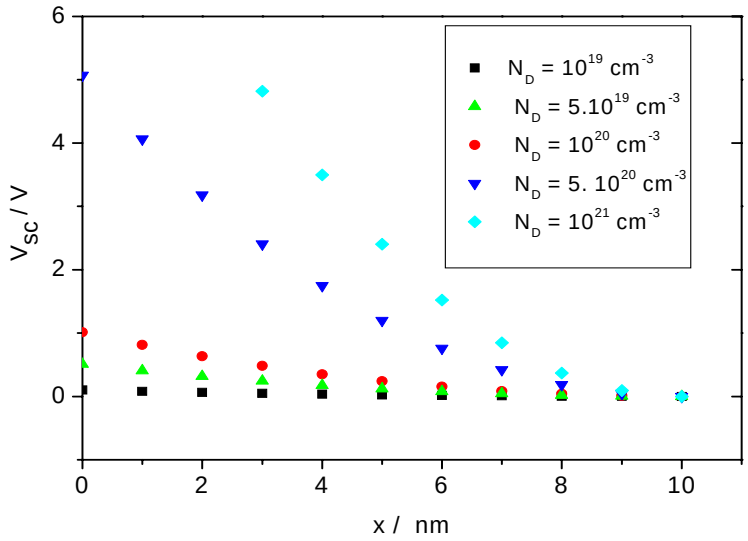


Figure 4.3. Variation de la chute de potentiel Vsc dans la zone de charge d'espace en fonction de x pour différents taux de dopage entre 10^{19} et 10^{21} cm^{-3}.

N_D (cm^{-3})	L_D (nm)	L (pour 0,1eV) (nm)	L (pour 1eV) (nm)
10^{18}	12	32,4	106
10^{19}	3,8	10,3	33
10^{20}	1,2	3,2	10,6

10^{21}	0,27	0,7	2,4

Tableau 4.1. Longueurs de Debye et largeurs de la zone de charge d'espace dans les parois des nanotubes

Les valeurs de L sont à comparer avec les demi-largeurs de parois des couches synthétisées. Le tableau 3.3 indique des ½ largeurs de parois de 10 et 5 nm pour les échantillons *TiO_2- NT(TB) 20V45min* et *TiO_2- NT(EG) 20V45min* respectivement

- Si w/2 > L, la courbure de bande peut varier manière importante dans des tubes sur un large domaine de potentiel(Figure 4.4a).
- Si w/2 <L, la position des bandes est comparable à une situation de bandes plates(Figure 4.4b).

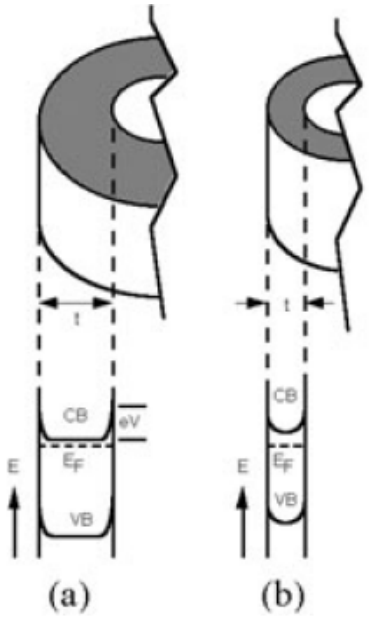


Figure 4.4 Courbure de bande pour différentes épaisseurs de paroi d'après réf. [2]

On peut d'ores et déjà prévoir qu'une variation de la courbure de bandes ne sera observable dans les deux types de tubes que pour des densités de porteurs relativement élevées (>$10^{20}$$cm^{-3}$), et sera plus difficilement observable dans l'échantillon synthétisé dans l'éthylène glycol.

4.4 Application des relations établies ci-dessus aux couches nanotubulaires synthétisées dans le chapitre III.

a) Cas de TiO_2- NT(TB) 20V45min

En utilisant les mêmes valeurs que précédemment pour R_2 et R_1 pour l'échantillon *TiO_2-NT(TB) 20V45min* et en prenant y= 20 nm, et h = 1000 nm, une estimation de 42 peut être faite pour le facteur de rugosité H. De même, une estimation de 0,42 pour φ, indique que moins de la moitié de la surface est recouverte par des matériaux solides. En conséquence, la fraction de la surface présentant des ouvertures circulaires (le fond du tube) et les vides (la zone d'inter-tube) est d'environ 58% de la surface géométrique, ce qui correspond dans le présent travail (S_{geo} = 0,64 cm^2) à 0,37 cm^2. Avec une surface développée de 27cm^2, on peut estimer la surface totale à 27,37 cm^2, soit un rapport de 43 entre la surface totale et la surface géométrique.

b) Cas de TiO_2- NT(EG) 20V45min

Un calcul identique a été fait pour la couche *TiO_2- NT(EG) 20V45min,* et l'ensemble des résultats numériques pour les 2 couches est résumé dans le tableau 4.2

ID	Valeurs déterminées par MEB					Valeurs calculées				
	R_1 (nm)	R_1 (nm)	w (nm)	h (nm)	y (nm)	Nt (cm^{-2})	φ	H	S_{totale} (cm^2)	S_{totale}/S_{geo}
TiO_2-NT(TB) 20V45min	25	35	20	1000	20	10^{10}	0,42	42	27,4	43
TiO_2-NT(EG) 20V45min	21	26	10	1200	13	$2x10^{10}$	0,36	80	51,9	81

Tableau 4.2 Paramètres géométriques déterminés à partir du modèle proposé pour deux couches nanotubulaires de TiO_2

4.5 Détermination de la valeur limite de la capacité de la zone de charge d'espace avant et après éclairement pour les deux types de nanotubes.

Le calcul des paramètres géométriques dans les 2 couches nanotubulaires montre que la surface du fond des tubes et des espaces inter-tubes est négligeable devant la surface des parois des tubes.

On peut donc s'attendre à ce que variation de la capacité de zone de charge d'espace, dans une structure nanotubulaire, soit gouvernée par celle qui se produit dans les parois des tubes, à condition bien sûr que ces parois présentent des propriétés semiconductrices et qu'elles soient de largeur suffisante pour supporter la courbure de bandes.

L'équation 4.16 permet de calculer la valeur limite minimale que l'on peut atteindre pour la capacité Csc par unité de surface de parois de tubes de dimensions géométriques connus, pour x = 0. Le tableau 4.3 récapitule les valeurs attendues en considérant une valeur de 100 pour ε.

ID	R_1 (nm)	R_2 (nm)	S développée(cm^2)	Csc (x=0) μF/cm^2
TiO_2-NT(TB) 20V45min	25	35	27,4	3,8
TiO_2-NT(EG) 20V45min	21	26	51,9	8,0

Tableau 4.3. Caractéristiques géométriques des nanotubes de TiO_2 synthétisés par oxydation dans deux milieux différents.

Conclusion

Le modèle géométrique proposé dans ce chapitre permet d'estimer les paramètres géométriques dans un film semiconducteur de structure tubulaire. Contrairement à une couche de structure plane, la zone de charge d'espace circulaire s'étend dans les parois des tubes pour la structure tubulaire, et la relation de Mott-Schottky classique n'est alors plus valide. Ce modèle établit une relation entre les paramètres géométriques et la variation de potentiel dans les parois des tubes, et permet d'étudier le comportement de la zone de charge d'espace (courbure de bande,

distribution de charge…). L'établissement de la relation entre la largeur de la zone de charge d'espace et la chute de potentiel, permet de déterminer la densité de porteurs. L'importance de la relation entre la largeur des parois de tubes et la largeur de la zone de charge d'espace mentionnée dans ce chapitre sera discutée dans la partie compléments de modélisation (paragraphe 5.5) du chapitre V et dans la partie 6.4 du chapitre VI.

Références

[1] A.G. Kontos, A.I. Kontos, D.S. Tsoukleris, V. Likodimos, J. Kunze, P. Schmuki, P. Falaras, Nanotechnology 20 (2009) 045603

[2] Maggie Paulose, Oomman K Varghese, Gopal K Mor, Craig A Grimes and Keat G Ong, Nanotechnology 17(2006) 398

Chapitre V

Étude par Spectroscopie d'Impédance Électrochimique de l'effet photo-induit dans des couches de TiO_2 nanotubulaires. Etude en milieu neutre dans une solution de Na_2SO_4

Les deux types de nanotubes obtenus par anodisation d'un disque de titane, dans deux différents milieux (sel de tétrabutylammonium/formamide et éthylèneglycol), en présence d'ions fluorure se caractérisent par une disposition perpendiculaire des tubes par rapport au substrat. Cette structure 1D devrait permettre un transport rapide des charges photogénérées à travers la couche et minimiser la vitesse de recombinaison des charges. Néanmoins, quelle que soit la morphologie de la couche nanostructurée (tubes, fils, colonnes, grains …), on sait que la vitesse de transport des charges photogénérées est également déterminée par la possibilité de les stocker de manière plus ou moins réversible dans des états énergétique situés, soit dans la bande de conduction, soit dans la bande interdite. Ces états sont des intermédiaires dans le processus de transfert des électrons dont la vitesse dépend alors des vitesses relatives de remplissage et de vidage. Ces états peuvent aussi servir de centres de recombinaison pour les charges photogénérées. Si leur comportement semble très lié à la morphologie des films, à ce jour aucun auteur n'a établi de manière claire la corrélation entre paramètres structuraux des nanofilms et réactivité des états électroniques.

Les charges susceptibles d'être stockées dans ces états énergétiques sont générées par éclairement, avec une radiation d'énergie égale à celle du gap, mais elles peuvent aussi dans certains cas être créés par l'application d'un potentiel externe [1-5].

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) s'est avérée être une méthode efficace pour le contrôle des propriétés électroniques des oxydes métalliques ordonnés nanostructurés, et la caractérisation des états énergétiques dans la couche [3, 6-9]. SIE est utilisée dans ce travail pour comparer les comportements de différentes couches de TiO_2, toutes obtenues par anodisation d'un disque de titane mais en modifiant certaines conditions expérimentales.

Nous avons ainsi comparé :

- Deux échantillons synthétisés par anodisation dans une solution de fluorure de tétrabutylammonium à 20V pendant 45 min, mais le premier est étudié sans recuit préalable et présente donc une structure amorphe, alors que le second après recuit à l'air à 525°C est de structure anatase.
- Deux échantillons synthétisés par anodisation dans une solution de fluorure de tétrabutylammonium, l'un à 15V pendant 15 min, l'autre à 20V pendant 45 min puis tous les 2 sont recuits à l'air à 525°C. Dans le 1er cas, la couche de TiO_2 n'est pas constituée de nanotubes bien définis et peut donc être considérée comme une couche compacte. Dans le

deuxième cas la couche est clairement nanotubulaire.

- Deux échantillons synthétisés par anodisation à 20V pendant 45 min en présence de fluorures, mais avec deux solvants organiques différents, puis recuits à l'air à 525°C. Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le 1er milieu de synthèse utilisé, le fluorure de tétrabutylammonium/formamide donne une morphologie de nanotubes plutôt rugueuse, alors que le deuxième solvant, l'éthylène glycol, permet de synthétiser des tubes beaucoup plus lisses.

La comparaison entre le comportement de ces couches prises 2 par 2, permettra de voir l'influence sur les propriétés électroniques, de la nanostructuration, de l'état de rugosité et de la cristallinité.

ID	**Structure cristalline**	**Conditions d'anodisation**	**Nature du milieu de synthèse**
TiO_2-NT(TB)20V45min recuit	anatase	20V 45 min	Formamide + Fluorure tétrabutylammonium
TiO_2-NT(TB)20V45min non recuit	amorphe	20V 45 min	Formamide + Fluorure tétrabutylammonium
TiO_2-comp15V15min	anatase	15V 15 min	Formamide + Fluorure tétrabutylammonium
TiO_2-NT(EG)20V45min	anatase	20V 45 min	Ethylèneglycol + NH_4F

Tableau 5.1. Liste des échantillons étudiés par EIS dans un milieu Na_2SO_4 1 mol L^{-1} (pH=6,5).

La stratégie utilisée pour établir les comparaisons, est de toujours faire à l'obscurité les mesures d'impédance en fonction du potentiel appliqué, mais d'une part avant, et d'autre part après une durée d'éclairement de 3 heures. Le fait de faire les mesures à l'obscurité permet de s'affranchir de la contribution d'un phénomène de transfert de charge dans le domaine de

potentiel correspondant à une situation de déplétion et donc de faire des mesures avec un courant continu quasi-nul à l'obscurité. On peut ainsi plus facilement séparer les contributions respectives de la zone de charge d'espace et des états de surface. D'autre part cela permet de mesurer les effets photoinduits irréversibles, c'est-à-dire qui ne sont pas annihilés dès que l'excitation lumineuse est interrompue.

5.1 Protocoles expérimentaux

5.1.1 Mesures d'impédance

Les mesures d'impédance ont été réalisées à température ambiante dans une cellule à trois électrodes avec une électrode au calomel saturé (ECS) et une électrode de platine comme électrode de référence et contre-électrode respectivement (Figure 5.1). Un potentiostat-galvanostat Solartron SI 1287 couplé avec un analyseur de fonction de transfert Solartron 1250 ont été utilisés avec une amplitude du signal alternatif de 10mV et une gamme de fréquence explorée s'étendant de 0,1Hz à 64 kHz. Les diagrammes d'impédance sont enregistrés en mode potentiostatique tous les 100 mV, entre -0,8 et 0,1V/ECS.

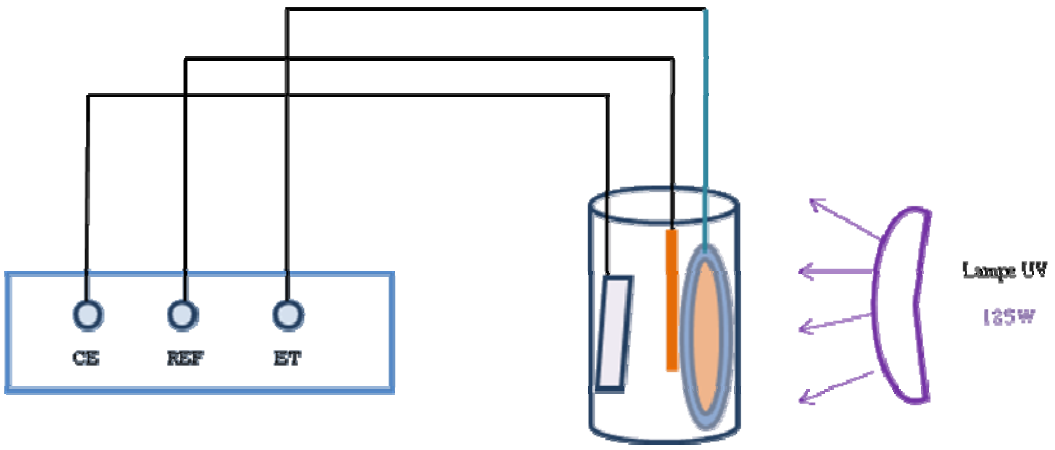


Figure 5.1 Schéma de montage de mesure d'impédance

Ils sont analysés en termes de circuit électrique équivalent à l'aide du logiciel ZSimpWim^{TM}. La face arrière et le bord de l'échantillon sont isolés par une résine époxy. La surface géométrique

exposée à l'électrolyte est de 0,64 cm^2. Toutes les mesures ont été exécutées dans une solution désaérée de Na_2SO_4 (1 mol/L) à pH= 6,5. Une lampe UV (HPR 125W (Philips) est utilisée comme source lumineuse (300-400nm).

L'allure générale de tous les diagrammes d'impédance Z en représentation de Nyquist est celle d'une capacité presque pure, avec une droite quasi-verticale dans le plan Z' Z''. Pour mieux mettre en évidence la différence de comportement entre les différents échantillons, nous avons privilégié la représentation en mode de Bode: $|Z| = f(\omega)$ et $\theta = f(\omega)$, ou celle en admittance Y(Y=1/Z).

5.1.2 Mesures par spectrométrie photoélectronique X (XPS) et spectrométrie photoélectronique UV (UPS)

Des analyses par XPS et UPS ont été effectuées *in situ* grâce à l'instrument PHI 545-590 Multiple Analytical System installé dans le laboratoire du groupe PAM-SE. L'appareil est equipé d'une source de rayons X et d'une source UV, sous la forme d'une lampe à helium (qui peut émettre à 21,2 eV-He(I) ou à 40,1eV-He(II)) dans la même chambre d'analyse. L'échantillon *TiO_2-NT(TB)20V45min* est introduit dans la chambre d'analyse , l'analyse XPS est lancée quand la pression de la chambre atteint 2,1 10^{-9} torr. Après l'enregistrement du spectre XPS, la lampe d'hélium est allumée pour réaliser l'analyse UPS. Après l'enregistrement du spectre UPS, la lampe à hélium est maintenue pendant 3 heures, pour éclairer l'échantillon, puis on enregistre une nouvelle fois le spectre UPS. Enfin une nouvelle analyse par XPS est effectuée à la fin de l'expérience

5.2 Influence du recuit sur le comportement de 2 couches nanotubulaires synthétisées dans le tétrabutyl ammonium en présence de fluorures

Les mesures d'impédance sont effectuées pour différents potentiels appliqués à la couche *TiO_2-NT(TB) 20V45min* sans recuit (amorphe) et la couche *TiO_2-NT(TB)20V45min* après recuit (anatase). Les admittances correspondantes (avec Y=Y'+jY'') sont représentées à la figure 5.2.

- Pour la couche amorphe, sur le diagramme donnant la variation de la partie imaginaire de l'admittance (Y'') en fonction de la fréquence, une seule contribution est observée à haute fréquence (entre 1kHz et 10kHz) dans toute la gamme de potentiels.

- Pour la couche ayant subi le recuit et donc cristallisée en phase anatase, une nouvelle contribution apparaît à plus basse fréquence (100Hz), que nous avons attribuée à la réponse de la zone de charge d'espace du semiconducteur TiO_2 cristallin. La contribution à haute fréquence qui apparaît dans les deux types de couches est alors plutôt la signature des états de surface présents aussi bien dans la couche anatase que dans la couche amorphe.

Pour la couche amorphe l'interface film/électrolyte est mal définie et est donc difficile à modéliser.

Dans la suite nous nous sommes surtout intéressés aux échantillons cristallisés donc après leur avoir fait subir un recuit à 525°C.

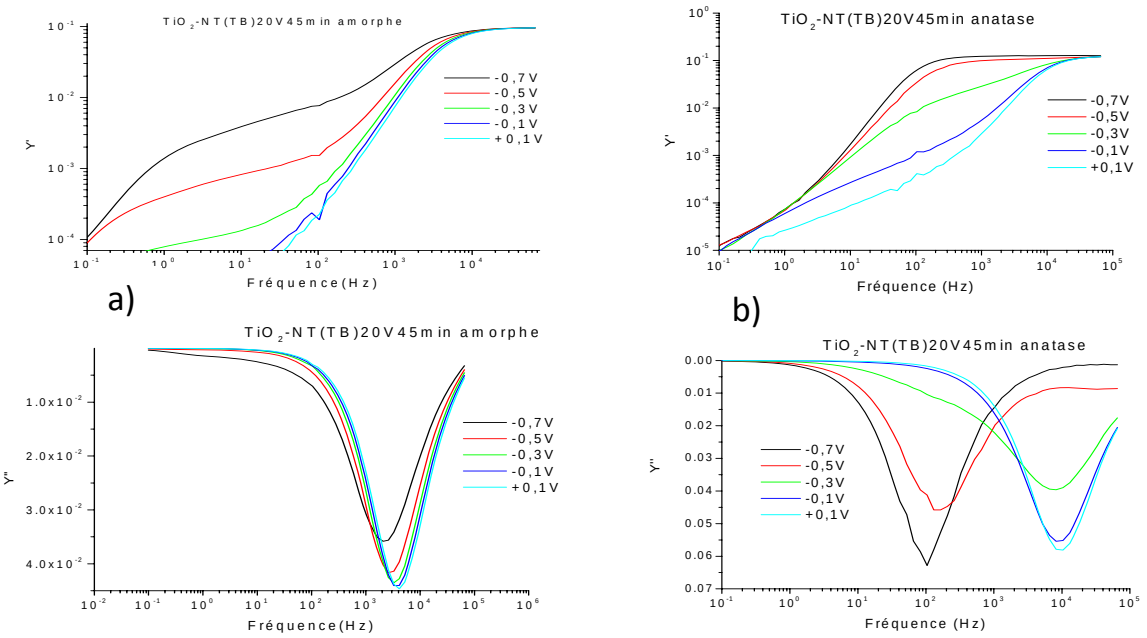
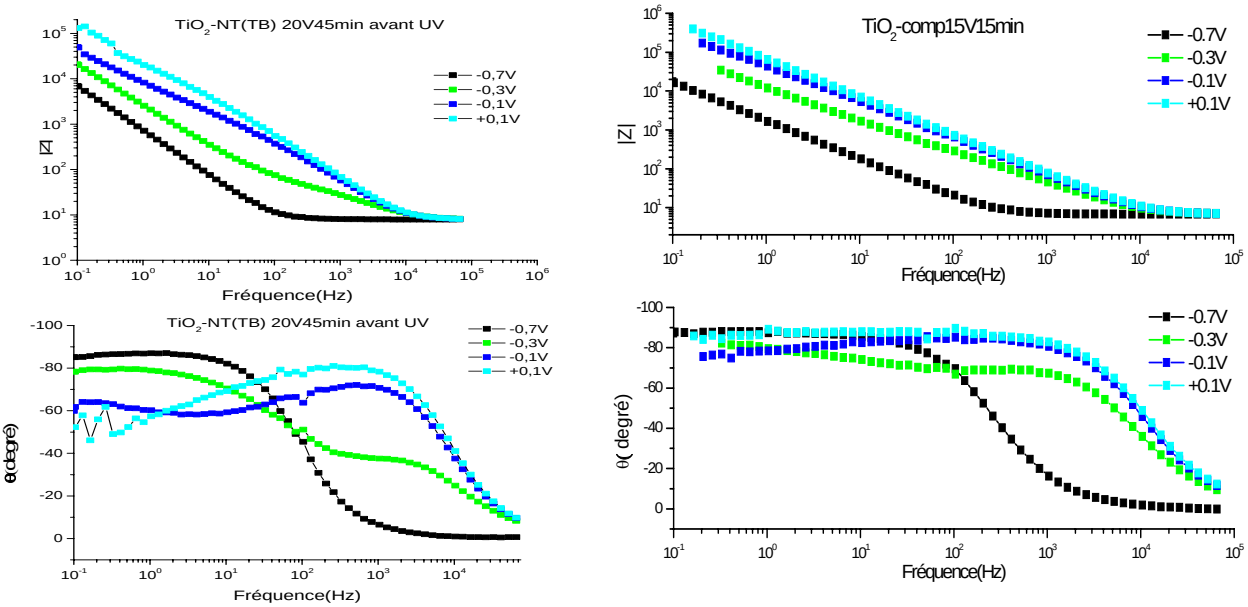


Figure 5.2 Diagrammes d'admittance de l'échantillon *TiO_2-NT(TB)20V45min* amorphe**(a)** *et TiO_2-NT(TB)20V45min* anatase**(b)** (Y' :partie réelle, Y'' :partie imaginaire)

5.3 Influence de la nanostructuration : comparaison entre une couche compacte et une couche nanotubulaire synthétisées dans le tétrabutyl ammonium/formamide en présence de fluorure

5.3.1 Digramme d'impédance à l'obscurité avant exposition UV de la couche *TiO_2-NT(TB)20V45min*

Une série de mesures d'impédance a été réalisée à l'obscurité après stabilisation du potentiel de circuit ouvert. Les diagrammes d'impédance en représentation de Bode sont reportés sur la figure 5.3a pour des potentiels appliqués entre -0,8V et 0,1V (E_{ocp} = -0,220V). La diminution du module lorsque le potentiel décroît traduit une diminution de la résistance de transfert d'électrons et donc une augmentation du flux d'électron à travers la zone de charge d'espace, quand le potentiel se rapproche de la bande de conduction.



(a) *TiO_2-NT (TB) 20V45min anatase* **(b)** *TiO_2-comp15V15min anatase*

Figure 5.3 Diagramme en représentation de Bode à l'obscurité en fonction du potentiel appliqué avant exposition UV dans la solution Na_2SO_4 (1 mol L^{-1}) désaérée.

Deux constantes de temps sont observées pour des potentiels supérieurs à -0,3V, avec une contribution croissante de la réponse en haute fréquence (HF) lorsque le potentiel augmente. Au contraire, dans le domaine de potentiel plus cathodique cette contribution HF devient de plus en plus faible alors que la contribution basse fréquence (BF) devient prépondérante.

5.3.2 Diagramme d'impédance à l'obscurité avant exposition UV de la couche *TiO_2-comp15V15min*

Le potentiel en circuit ouvert (E_{ocp} = -0,094V) pour la couche compacte est légèrement plus positif que pour la couche nanotubulaire, mais globalement l'évolution des diagrammes d'impédance avec le potentiel appliqué est identique dans les deux cas, bien que les deux constantes de temps soient moins bien séparées pour la couche compacte (Figure 5.3b).

5.3.3 Diagrammes d'impédance obtenus à l'obscurité après exposition UV

Après trois heures d'exposition UV, et retour à l'obscurité pendant une heure, de nouveaux diagrammes d'impédance sont enregistrés à l'obscurité pour évaluer les modifications photo-induites dans les couches. Pendant l'illumination, le potentiel à circuit ouvert se déplace vers des valeurs plus négatives, -0,730 V et -0,710 V respectivement pour la couche *TiO_2-NT(TB) 20V45min* et la couche *TiO_2-comp15V15min*. Le coefficient d'absorption de TiO_2 dans le domaine du proche UV étant d'environ de $10^4 cm^{-1}$ (18 000cm^{-1} et 3000cm^{-1}, respectivement [10] pour les longueurs d'onde de 365nm et 404nm), et en tenant compte des transitions éventuelles entre la bande de valence et les états de surface situés sous la bande de conduction, on peut considérer que toute l'épaisseur des deux couches est photo-excitée (200 nm et 1000 nm respectivement pour les couches compacte et nanotubulaire).

a) Comportement de la couche TiO_2-NT(TB) 20V45min anatase

La figure 5.4 montre les diagrammes de Bode obtenus pour des potentiels appliqués entre -0,8V et 0,1V. Le module et la phase présentent maintenant des valeurs très proches dans toute la

gamme de potentiels étudiée. Une seule constante de temps en basse fréquence est observée. La contribution en haute fréquence a disparu.

b) Comportement de la couche TiO_2-comp15V15min anatase

Pour la couche compacte, en revanche, les diagrammes de Bode mesurés à l'obscurité après trois heures d'exposition sous UV ne présentent aucun changement par rapport à celui à l'obscurité avant éclairement UV (Figure 5.3b) et n'ont donc pas été reportés. Dans ce cas, l'exposition UV n'entraîne aucune modification durable dans la couche.

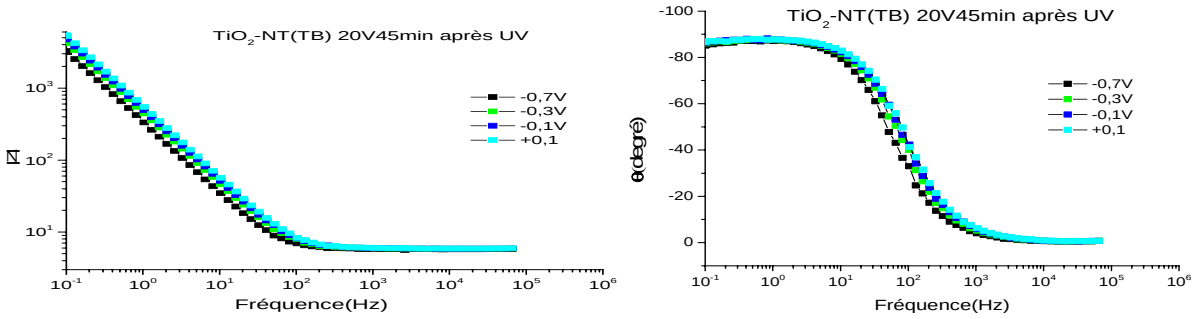
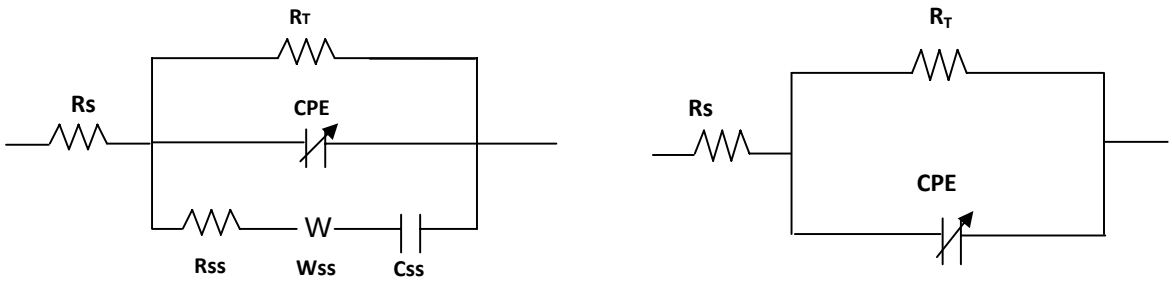


Figure 5.4 Diagramme de Bode de la couche *TiO_2-NT(TB) 20V45min* à l'obscurité pour différents potentiels appliqués, après exposition UV dans la solution Na_2SO_4 (1mol L^{-1}) désaérée.

5.3.4 Modélisation des deux interfaces par un circuit électrique équivalent

L'interface entre la couche de TiO_2 et un électrolyte aqueux a souvent été représenté à l'aide d'un schéma électrique équivalent simple avec deux circuits RC [7-9]. Le premier circuit RC caractérise le comportement de la zone de charge d'espace du semi-conducteur, tandis que le second décrit la relaxation de charges via des états de surface. Le circuit équivalent (Figure 5.5) utilisé pour caractériser le comportement électrochimique des deux couches associe une résistance R_s en série à un circuit parallèle composé de la résistance de transfert R_T, en parallèle avec une capacité C, représentée en fait par un élément de CPE. Un ensemble (Rss, Css, Wss) série correspondant aux états de surface est ajouté en parallèle à ce circuit.

Pour la couche compacte avant et après éclairement le circuit équivalent de la figure 5.5 (a) décrit bien l'évolution du comportement de l'interface en fonction du potentiel. Par contre pour la couche nanotubulaire, si le circuit (a) est bien adapté avant éclairement de la couche, il peut être considérablement simplifié et représenté par le circuit (b), caractérisé par une seule constante de temps, après éclairement.



(a) **(b)**

Figure 5.5 Circuits équivalents (a) avant exposition UV pour les deux échantillons et après exposition UV pour la couche *TiO_2-comp15V15min* (b) après exposition UV pour la couche *TiO_2-NT (TB) 20V45min*

Ces 2 modèles permettent l'ajustement des données pour les parties réelles et imaginaires de l'impédance avec un calcul d'écart-type réduit de l'ordre de 1% dans toute la gamme de fréquence. Le tableau 5.2 donne quelques résultats numériques pour les composants électriques déterminés avec les 2 types de couches, avant et après éclairement.

ID		E V/ECS	Rs (Ω)	R_T (Ω)	Qo ($\mu\Omega^{-1} s^n$)	C_{sc} µF	n	R_{ss} (Ω)	C_{ss} (µF)
TiO_2-comp 15V15min	**Avant UV**	-0.7	6.8	10^6	94	81.0	0.98	-	-
		-0.5	6.8	$5x10^7$	22	9.1	0.98	1.0	11.3
		-0.2	6.8	$4x10^7$	4.4	2.3	0.96	1820	7.2
	Après	-0.7	7.2	$1.4x10^6$	116.2	93.5	0.97	-	-

	UV	-0.5	7.2	$1.5\ 10^6$	18.0	7.5	0.93	21.1	10.2
		-0.2	7.2	$1.2\ 10^6$	6. 0	2.5	0.92	153	10.1
TiO_2-NT (TB) ***20V45min***	**Avant UV**	-0.7	7.8	$9x10^4$	227	199	0.98	-	-
		-0.5	7.7	$8x10^4$	41	4.2	0.91	2.0	159
		-0.2	7.7	$1.4x10^5$	10	2.4	0.90	181	54
	Après UV	-0.7	5.8	$4.4x10^4$	476	422	0.98	-	-
		-0.5	5.8	$3.6x10^4$	410	340	0.98	-	-
		-0.2	5.9	$1.0x10^5$	337	297	0.98	-	-

Tableau 5.2 Données de l'ajustement à partir des diagrammes d'impédance avant et après UV (Figures 5.3 et 5.4)) en utilisant les circuits équivalents de la figure 5.5.

Conformément aux hypothèses formulées dans le paragraphe 5.2., la contribution BF est attribuée à la réponse de la zone de charge d'espace, alors que la contribution HF est considérée comme la signature des états de surface.

- Pour la zone de charge d'espace du semi-conducteur, un élément de phase constante (CPE) a été utilisé à la place d'une capacité. L'exposant (n) de CPE étant compris entre 0,90 et 0,98 (Tableau 5.2), le comportement peut être considéré comme proche d'un comportement capacitif idéal pour toutes les conditions expérimentales. La constante du CPE (Q_o) est très dépendante du potentiel et décroît pour les deux couches, quand le potentiel augmente. Cependant il apparaît clairement que l'exposition UV a peu modifié la valeur de Q_o dans le cas de la couche compacte, alors qu'il a entraîné une augmentation significative dans le cas de la couche nanotubulaire (*TiO_2-NT(TB) 20V45min)*.
- Pour la caractérisation des états de surface, R_{SS} et C_{SS} sont associés respectivement à la résistance et la capacité de l'état de surface. L'élément de Warburg (W_{ss}), ajouté pour obtenir un meilleur ajustement, n'a pas de signification physique bien identifiée, mais pourrait traduire un certain retard dans le remplissage ou le vidage de ces états.

5.3.5 Analyse des résultats concernant la zone de charge d'espace de TiO_2 pour la couche *TiO_2-NT(TB) 20V45min anatase* et la couche *TiO_2-comp15V15min anatase*.

a) Influence de l'éclairement sur l'évolution des valeurs de C_{sc} en fonction du potentiel

Bien que le comportement de la zone de charge d'espace soit proche de celui d'une capacité idéale (avec un exposant CPE entre 0,90 et 0,98), la capacité estimée C_{sc} a été calculée en utilisant l'équation de Brugg *et al* [11]:

$$C_{sc} = (RQ_0)^{1/n} / R \qquad \frac{1}{R} = \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_T} \qquad \textbf{Equation 5.1}$$

Q_o étant la constante du CPE (F cm^{-2} s^{n-1}), et n son exposant.

La variation de la capacité de la zone de charge d'espace (C_{sc}) calculée à partir de l'équation 5.1, en fonction du potentiel appliqué (entre -0,8V et 0,1V) est illustrée par les figures 5.6a et 5.6b, respectivement pour la couche nanotubulaire *TiO_2-NT(TB) 20V45min* et la couche compacte *TiO_2-comp15V15min*, avant et après exposition UV.

Pour les deux échantillons, C_{sc} augmente et la largeur de la zone de charge d'espace diminue, lorsque le potentiel devient plus cathodique.

- Pour la couche compacte, aucune différence n'est observée avant et après exposition UV, et la variation de C_{sc} peut être simulée par la relation exponentielle :

$C_{sc(exp)} = 0{,}19\exp(-E/0{,}117) + 1{,}9\mu F$ **Equation 5.2**

- Par contre pour la couche nanotubulaire, la variation de C_{sc}, toujours exponentielle par rapport au potentiel appliqué est représentée par des équations différentes avant et après éclairement:

$C_{sc} = 0{,}17\exp(-E/0{,}108) + 2{,}2\mu F$ (avant UV) **Equation 5.3**

$C_{sc} = 26{,}5\exp(-E/0{,}32) + 248\mu F$ (après UV) **Equation 5.4**

Une augmentation significative de la capacité C_{sc} est observée dans tout le domaine de potentiel quand la couche a été préalablement exposée à la lumière UV. Dans la zone de déplétion, l'augmentation est d'un facteur de 112.

Les valeurs limites de C_{sc} déterminées à partir des équations 5.2 à 5.4 (1,9 µF pour la couche compacte et 2,2 µF pour la couche nanotubulaire avant UV, et 248 µF pour la couche nanotubulaire après UV) peuvent être considérées comme les valeurs minimales atteintes pour C_{sc} dans la zone de potentiels très anodiques, lorsque la zone de charge d'espace est complètement vidée de ses charges négatives (zone de déplétion totale).

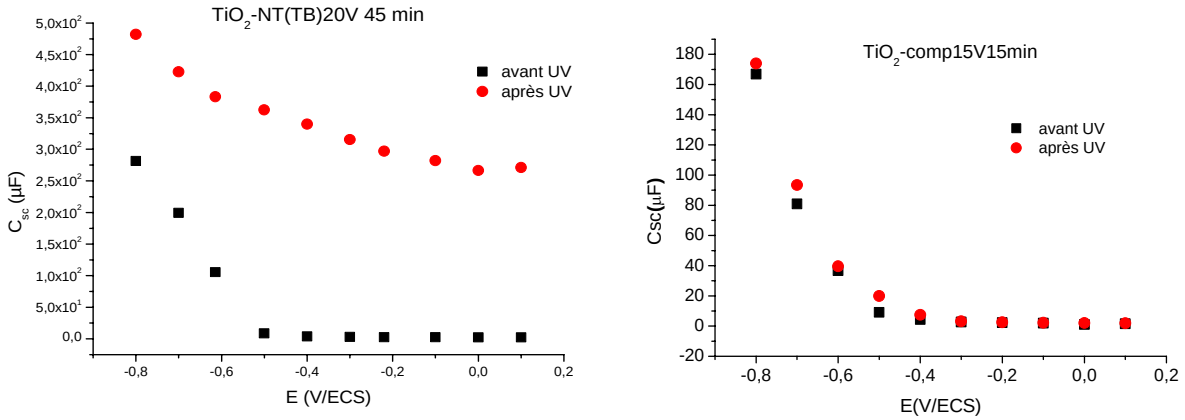


Figure 5.6 Variation de la capacité équivalente C_{sc} en fonction du potentiel, pour les deux couches à partir des résultats des figures 5.3 et 5.4

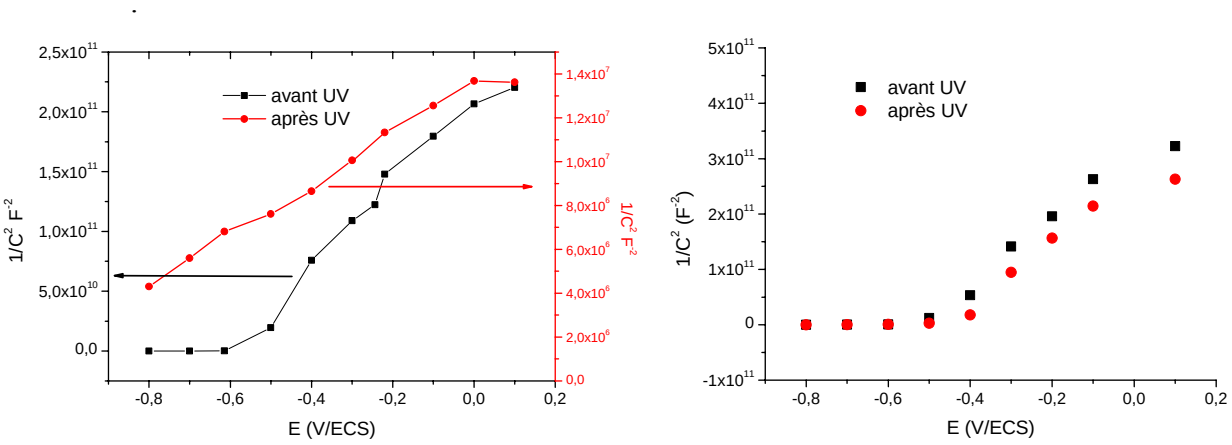
On peut déjà remarquer qu'avant éclairement la couche compacte et la couche nanotubulaire présentent des comportements presque identiques avec des valeurs de C_{sc} proche en situation de déplétion totale. Cette similitude traduit aussi des surfaces actives et des taux de dopage proche dans les 2 couches. Par contre l'éclairement de la couche nanotubulaire provoque une augmentation importante de C_{sc}, qui peut avoir pour origine, soit l'augmentation de la surface active, soit l'augmentation du taux de dopage de TiO_2. Cette importante augmentation de capacité sera discutée en détails dans la suite de ce chapitre.

b) Relation de Mott Schottky appliquée à la couche compacte.

Pour la couche compacte, nous avons appliqué la relation de Mott-Schottky, qui est couramment utilisée pour les condensateurs plans, afin de déterminer la densité de porteurs et le

potentiel de bande plate d'un semiconducteur au contact d'un électrolyte. La couche nanotubulaire n'étant pas équivalente à un condensateur plan, la relation de Mott-Schottky n'est pas applicable pour déterminer la densité de porteurs, mais nous avons néanmoins tracé la variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel pour approcher la valeur du potentiel de bande plate.

Pour la couche compacte, la variation de C_{sc}^{-2} avec le potentiel appliqué donne le diagramme de Mott-Schottky représenté à la figure 5.7b. On observe une région linéaire suivie d'une saturation dans le domaine de potentiel le plus anodique correspondant à la déplétion de la zone de charge d'espace. Dans la région linéaire, la relation de Mott-Schottky (Equation 2.5), permet d'estimer la concentration de donneurs N_D et de déterminer par extrapolation le potentiel de bande plate E_{BP} .



(a) Couche *TiO_2-NT(TB)20V45min anatase* **(b)** Couche *TiO_2-comp15V15min anatase*

Figure 5.7: Variation à l'obscurité de $1/C^2$ en fonction du potentiel, avant et après exposition UV**,** pour la couche nanotubulaire et la couche compacte.

Les valeurs d'E_{BP} ainsi que la pente de la région linéaire obtenue pour la couche compacte à partir de la figure 5.7b, sont résumées dans le tableau 5.3, et ne montrent aucune différence significative avant et après exposition aux UV. Une valeur proche de -0,6 V du potentiel bande plate pour la couche compacte, est une valeur attendue pour les couches d'oxyde de titane dans des solutions aqueuses de pH neutre [8, 12,13]. L'exposition UV ne modifie pas cette valeur pour la couche compacte

ID		E_{BP} (V)	Pente (x 10^{11}) (F^{-2})	$\varepsilon N_D S^2$ (x 10^{20}) (cm)
Couche compacte	Avant UV	-0,60	6,4	2,2
	Après UV	-0,57	4,8	2,9

Tableau 5.3 Valeurs extraites des diagrammes de la figure 5.7 pour la couche compacte.

La pente de la partie linéaire de la courbe de Mott-Schottky ne donne accès qu'au produit des trois paramètres (ε N_D S) dont les valeurs figurent dans le tableau 5.3. Une valeur de 50 est souvent prise pour la permittivité de TiO_2 massif, mais dans le cas des couches d'oxyde de titane, nanostructurées, des valeurs nettement plus élevées (jusqu'à 400) ont parfois été publiées [8].

Dans ce travail, tous les calculs ont été faits en fixant ε à 100. Ainsi pour la couche compacte, le produit $N_D S^2 \varepsilon$ varie très peu avant et après exposition aux UV. En supposant que la surface active est égale à la surface géométrique (S = 0,64 cm^2), on trouve pour le produit ε N_D une valeur comprise entre 5 et 7 x10^{20} cm^{-3}. Par conséquent, une valeur de 100 pour la permittivité relative conduirait à une concentration de donneurs N_D comprise entre 5 et 7 x10^{18} cm^{-3}, ce qui est en bon accord avec les valeurs habituelles admises pour les couches de TiO_2 d'épaisseur similaire [9, 13,14].

En conclusion, on peut admettre que l'éclairement d'une couche compacte, avec un rayonnement d'énergie supérieure à l'énergie du gap, n'induit pas de modifications irréversibles dans la couche de TiO_2, en ce qui concerne le potentiel de bande plate, la surface active et la densité de porteurs.

c) Comparaison entre la couche compacte et la couche nanostructurée.

- A l'obscurité, avant exposition à la lumière, la couche nanotubulaire conduit à des valeurs de capacité C_{sc} très voisines de celles de la couche compacte dans le domaine de déplétion totale de la zone de charge d'espace. En outre l'extrapolation de la partie linéaire de la

courbe $1/C^2$ =f(E) sur l'axe des abscisses (Figure 5.7.a « avant UV ») donne une valeur de E_{BP} de -0,6V, comme dans le cas de la couche compacte. Ces similitudes indiquent que seul le socle de la couche nanotubulaire au pied des tubes est actif dans ce cas, avec une surface active voisine de la surface géométrique (0,64 cm^2). La valeur de 2,2 µF déterminée expérimentalement dans la zone de déplétion totale correspond alors à une capacité par unité de surface de 3,4 µF/cm^2.

- Après exposition à la lumière pendant 3 heures et retour à l'obscurité, les valeurs ont changé de manière significative : le potentiel de bande plate semble déplacé d'environ 0,5V vers les potentiels plus négatifs. Par contre, comme il a déjà été signalé précédemment, la courbe de variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel (E) n'est pas exploitable ici pour déterminer le taux de dopage et il faudra faire appel à des méthodes de simulation pour interpréter les résultats.

Expérimentalement, les valeurs limites pour C_{sc} dans la zone de déplétion totale sont de 2,2 µF et 248 µF, respectivement avant et après éclairement, soit une augmentation d'un facteur de 112. Si cette augmentation de capacité était uniquement due à une augmentation de la surface active, elle devrait être égale au rapport de surface entre la surface totale et la surface géométrique, soit un rapport de 43 (voir tableau 4.2).

L'équation 4.16, ainsi que le tableau 4.3, indiquent, dans une configuration de tubes à surface active, dans la zone de déplétion une valeur limite de 3,8 µF/cm^2. Cette valeur est à comparer avec la valeur expérimentale de 248 µF pour une surface développée de 27 cm^2, soit 9,0 µF/cm^2. La comparaison permet à partir de l'équation 4.16 d'estimer la largeur de la zone neutre dans une demi-paroi du tube à x=6nm.

Autrement dit la courbure de la zone de charge d'espace se limite dans le cas présent à une zone étroite d'épaisseur 4 nm à la surface des tubes.

En toute première approximation, si on se réfère à la figure 4.3, une chute de potentiel de l'ordre de 1V dans la zone de charge d'espace et une valeur de x de 6 nm impliquent une densité de donneurs de l'ordre de 5x 10^{20} cm^{-3}. Ce résultat sera affiné dans la suite du travail.

5.3.6 Analyse des résultats concernant les états d'énergie dans le gap (états de surface).

Le circuit équivalent présenté dans la Figure 5.5a permet de tracer la variation de la capacité d'état de surface C_{ss} en fonction du potentiel (Figure 5.8) pour le film compact et pour la couche *TiO_2-NT(TB)20V45min anatase*..

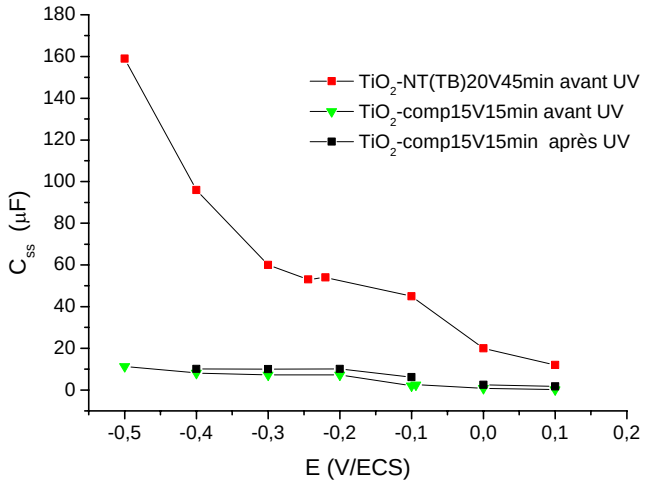


Figure 5.8: Variation des capacités Css des états de surface en fonction du potentiel appliqué en utilisant le modèle de la figure 5.5 avant et après exposition UV

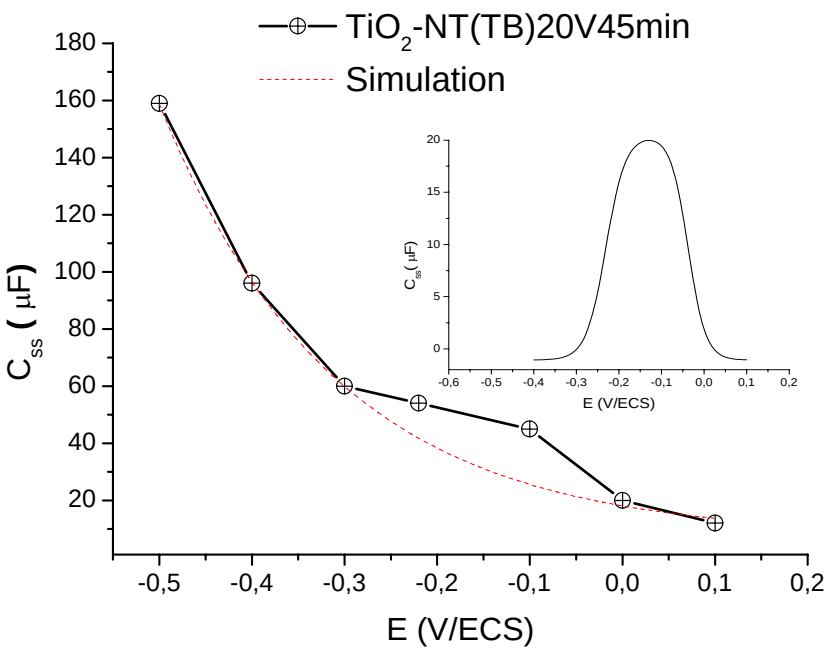


Figure 5.9 Capacité d'état de surface Css déterminé en utilisant le circuit équivalent de la figure 5.5.a pour la couche *TiO_2-NT(TB) 20V45min*. Comparaison entre les résultats expérimentaux et la courbe simulée. Encart : amplification dans le domaine de potentiel [-0,4V - +0,1V]

- Pour la couche compacte, les valeurs de C_{ss} sont distribuées de manière aléatoire dans le domaine de potentiel étudié et ne sont pas modifiées par une exposition aux UV.
- Par contre, pour la couche nanotubulaire, seules les valeurs obtenues à l'obscurité ont été estimées, puisque les états de surface ne sont plus dissociables de la capacité C_{sc} après exposition UV. Les valeurs de C_{ss} varient exponentiellement avec le potentiel appliqué et sont environ 10 fois plus élevées que dans les couches compactes. Une amplification de la courbe dans la zone de potentiel comprise entre -0,4 et +0,1V, fait apparaître un pic de capacité à -0,1V (encart Figure 5.9), qui correspond à un état monoénergétique localisé dans le gap, à environ 0,5V du bord la bande de conduction.
- Pour mieux décrire le comportement des états de surface une simulation a été réalisée en considérant une distribution exponentielle de capacité de la forme $N_{ss} = 3.10^{15}$ exp (-4.6E) eV^{-1} cm^{-2} à laquelle se superpose un état localisé (Figure 5.9). La réponse de l'état localisée, qui apparaît amplifiée dans l'encart de la figure 5.9, permet d'estimer la largeur

de la distribution à environ 0,22 eV avec une densité d'état de $3x10^{14}$ cm^{-2} eV^{-1}. Une telle combinaison (distribution exponentielle et état monoénergique) est souvent associée à des couches nano-structurées [1, 4,15].

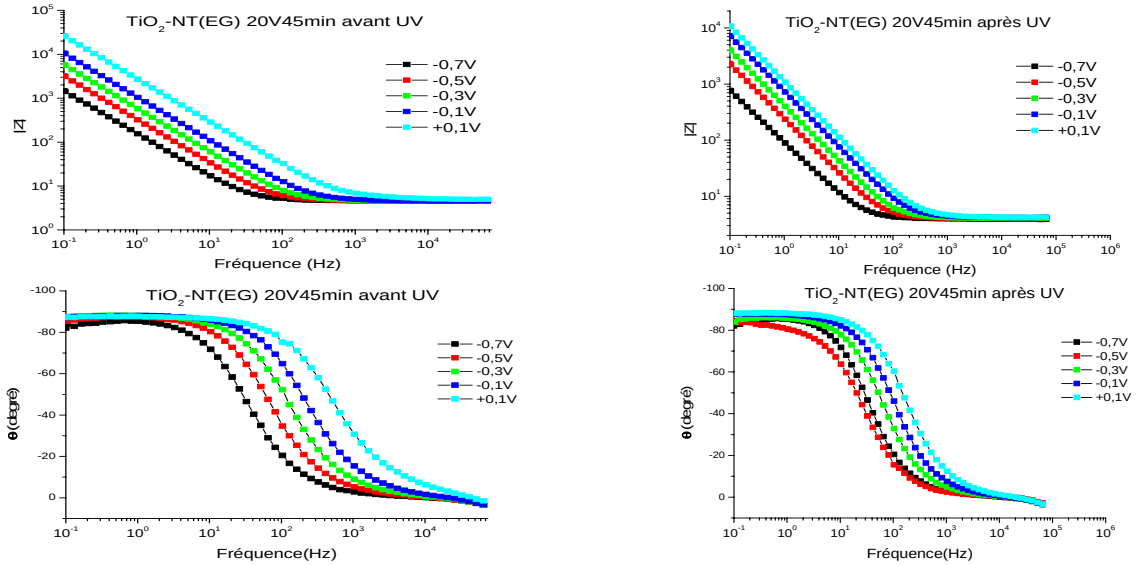
- La disparition sur les diagrammes d'impédance de la contribution HF liée aux états de surface C_{ss} après éclairement (Figure 5.3 et 5.4) est le résultat d'une réaction photoinduite non réversible dans la couche de TiO_2. A ce stade du travail, il n'est pas possible d'identifier la réaction responsable de cette modification, ni même de donner la nature chimique des états de surface. Nous avons vu au paragraphe 5.2. que la contribution HF est également présente sur le diagramme d'impédance (ou d'admittance), à l'obscurité, dans une couche de TiO_2 nanotubulaire de structure amorphe. Il semble donc que cet état n'est pas une caractéristique de la structure anatase, et ne peut donc pas être associé à un plan cristallin particulier. Pour savoir si l'état est le résultat d'une interaction entre la surface de TiO_2 et la phase aqueuse, il suffira de changer la nature de l'électrolyte. L'étude de l'influence du pH sur la réponse en SIE fera l'objet du chapitre 6.

5.4 Influence du milieu de synthèse : comparaison entre le comportement de couches nanotubulaires synthétisées en présence de fluorures, mais avec 2 milieux différents : le tétrabutylammonium/formamide et l'éthylèneglycol.

5.4.1 Mesures d'impédance sur *TiO_2-NT(EG) 20V45min anatase* avant et après éclairement

Les mesures d'impédance ont été réalisées dans les mêmes conditions que celles décrites pour l'échantillon synthétisé dans le formamide en présence de fluorure de tétrabutylammonium, après stabilisation du potentiel à circuit ouvert (E_{ocp}= -0,11V avant éclairement et Eocp = -0,67V après 3 heures d'éclairement). Comme précédemment, elles se font toujours à l'obscurité, d'une part avant éclairement et d'autre part après 3 heures d'éclairement. Comme ci-dessus, l'électrolyte d'étude est une solution désaérée de Na_2SO_4 à 1mol L^{-1}.

Comme dans le cas de l'échantillon *TiO_2-NT(TB) 20V45min* anatase, la diminution du module |Z| (Figure 5.10 a) lorsque le potentiel décroît traduit la diminution de la résistance au transport d'électrons lorsque le potentiel se rapproche du potentiel de bande plate. Une seule constante de temps apparaît dans le domaine des fréquences inférieures à 100 Hz



(a)*TiO_2-NT(EG)20V45min* avant exposition UV **(b)** *TiO_2-NT(EG)20V45min* avant exposition UV

Figure 5.10 Diagramme en représentation de Bode de la couche *TiO_2-NT(EG) 20V45min* à l'obscurité en fonction du potentiel appliqué avant exposition UV dans la solution Na_2SO_4 (1mol L^{-1}) désaéré

5.4.2 Circuit électrique équivalent

Le circuit équivalent (Figure 5.11) utilisé dans le cas de *TiO_2-NT(TB)20V45min,* a été utilisé pour décrire le comportement de *TiO_2-NT(EG)20V45min anatase* dans la solution aqueuse. Un circuit R-CPE caractérisant la contribution à basse fréquence de la zone de charge d'espace est placé en parallèle avec un circuit RC qui décrit la contribution des états de surface. L'impédance de Warburg Wss qui permettait d'améliorer l'ajustement des paramètres dans le cas de *TiO_2-NT(TB)20V45min* n'est plus nécessaire ici. Avec le circuit de la figure 5.11, un ajustement de paramètres avec un calcul d'écart-type réduit de l'ordre de 0,3% a pu être atteint. Le même modèle permet également d'avoir un bon ajustement après éclairement

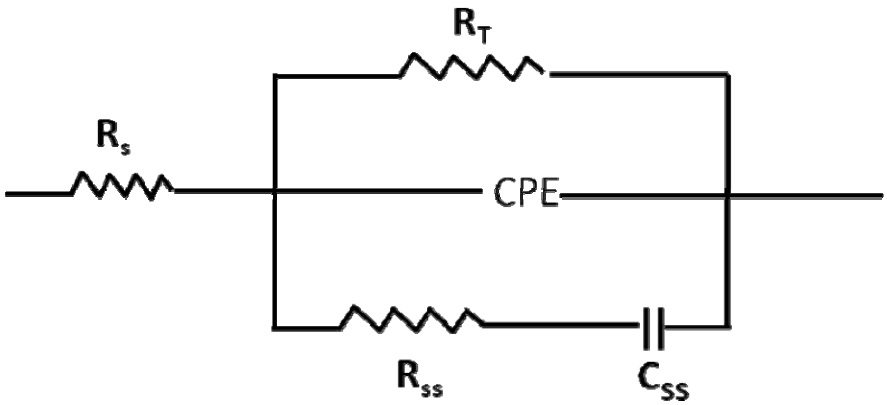


Figure 5.11 Circuit électronique équivalent avant et après exposition UV pour la couche *TiO_2-NT(EG)20V45min*

Les valeurs des paramètres pour certains potentiels appliqués sont récapitulées dans le tableau 5.4. La résistance R_T étant très grande (> MΩ), elle est en général définie avec une faible précision et n'a donc pas été précisée dans le tableau.

E (V/ECS)	**Rs (Ω)**	**Q (μ($Ω^{-1}s^n$)**	**n**	**R_T (MΩ)**	**C_{cal} (μF)**	**Rss (Ω)**	**Css (μF)**	**Condition**
-0.7	4,6	1237	0,96	-	4299	2,7	329	Avant UV
	3,9	1596	0,90	-	2670		419	Après UV
-0.5	4,6	393,1	0,98	-	1545	5,6	96,1	Avant UV
	4,0	589,1	0,96	-	814,2	6,8	97,6	Après UV
-0.3	4,6	221	0,98	-	811,9	5,8	53,0	Avant UV
	4,0	330	0,97	-	940,7	6,2	66,7	Après UV
-0.1	4,6	121	0,98	-	436,0	6,7	31,1	Avant UV
	4,2	179	0,98	-	585,4	7,4	40,4	Après UV
0.1	5,0	40,8	0,96	-	122,7	5,5	19,0	Avant UV

	4,2	119	0,97	-	391,5	7,9	28,5	Après UV
0.3	4,8	24,1	0,95	-	53,5	5,7	10,7	Avant UV
	4,2	73	0,97	-	224,6	7,4	21,8	Après UV

Tableau 5.4 Ajustement des paramètres à partir des diagrammes d'impédance avant et après UV (Figure 5.10) en utilisant le circuit équivalent de la figure 5.11.

5.4.3 Comportement de la zone de charge d'espace

La zone de charge d'espace de la couche *TiO_2-NT(EG)20V45min* présente un comportement voisin de celui d'une capacité idéale, à l'obscurité, avant et après UV exposition, avec un exposant d'élément à phase constante (CPE) voisin de 1 (entre 0,90 et 0,98).

Comme précédemment, la capacité équivalente C_{sc} est calculée en utilisant l'équation de Brugg (Equation 5.1). La figure 5.12 montre une variation exponentielle de C_{sc} en fonction du potentiel, avec des valeurs de capacités limites de 5,2µF et 43,6µF respectivement avant UV et après UV, soit une augmentation d'un facteur 8 provoqué par l'éclairement.

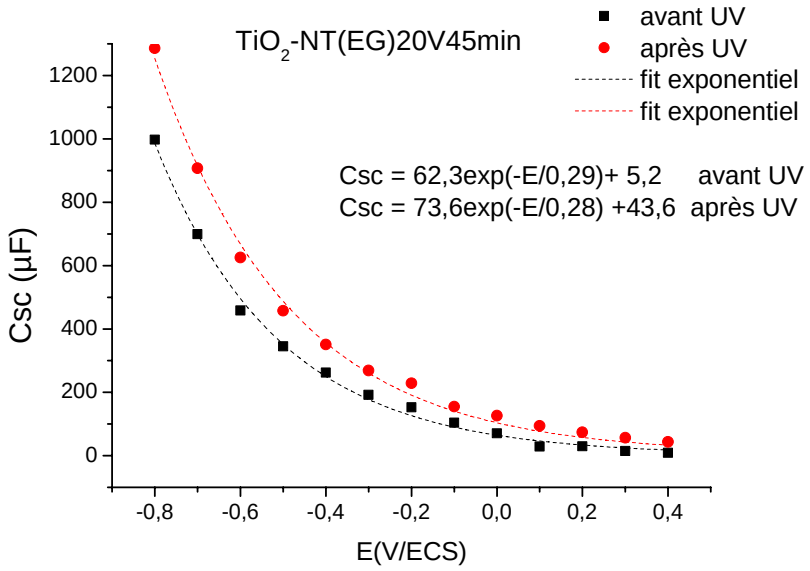


Figure 5.12 Capacité équivalente de la zone de charge d'espace de la couche *TiO_2-NT (EG) 20V45min* en milieu neutre (solution désaérée de Na_2SO_4 à 0.1 mol L^{-1})

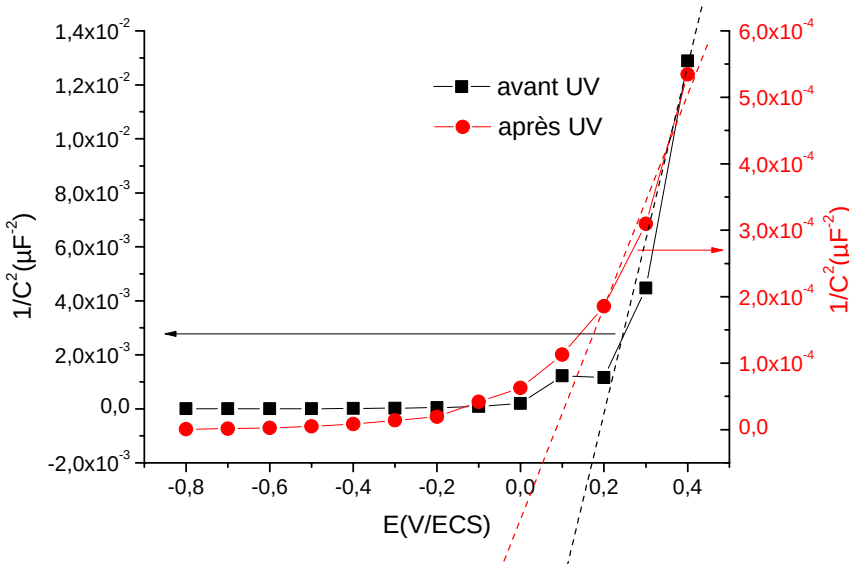


Figure 5.13 Variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel pour la couche *TiO_2-NT (EG) 20V45min* en milieu neutre.

Détermination du potentiel de bande plate

Comme il a déjà été signalé, la relation de Mott Schottky n'est vérifiée que pour les couches compactes assimilables à un condensateur plan et ne peut pas s'appliquer dans le cas des films nanotubulaires. Néanmoins la variation de $1/C_{sc}^2$ en fonction du potentiel, doit permettre de trouver une valeur approchée du potentiel de bande plate.

La figure 5.13 montre la variation de $1/C_{sc}^2$ en fonction du potentiel avant et après exposition UV, montrant l'absence d'une partie linéaire bien définie. La variation exponentielle de C_{sc} en fonction de E ne peut donc pas être imputée uniquement à la seule variation de la courbure des bandes d'énergie de TiO_2, et la détermination d'E_{BP} dans ce cas nécessite une analyse plus fine qui sera présentée dans le paragraphe 5.5.

5.4.4 Comportement des états de surface

La décroissance de C_{ss} en fonction du potentiel appliqué (Figure 5.14) est exponentielle, et les valeurs sont légèrement plus élevées après éclairement. Il faut noter l'absence d'état localisé

dans le domaine de potentiel considéré, contrairement à ce qui a été observé dans le cas de *TiO_2-NT (TB) 20V45min*

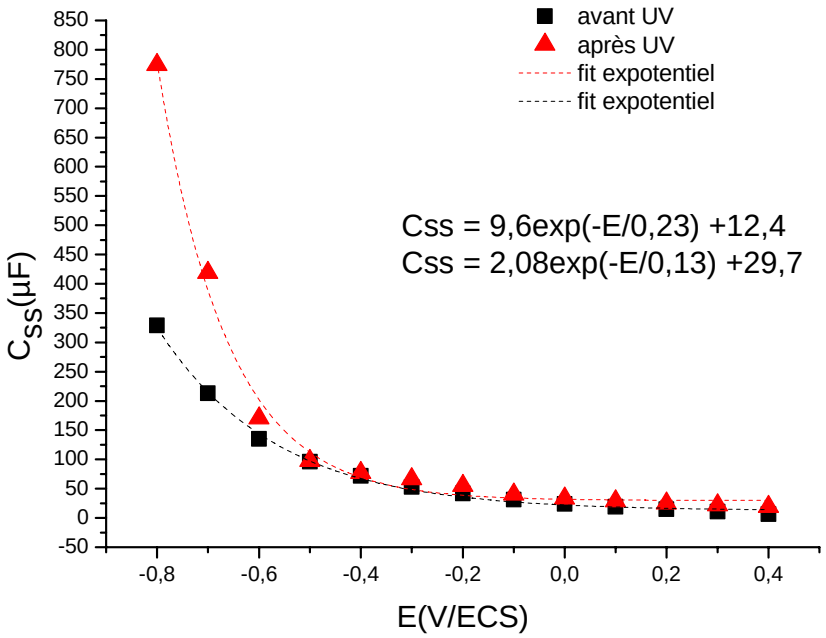


Figure 5.14 Variation des capacités d'état de surface en fonction du potentiel pour la couche *TiO_2-NT (EG) 20V45min* en milieu Na_2SO_4

5.4.5 Comparaison entre le comportement de la couche *TiO_2-NT (TB) 20V45min* et celui de *TiO_2-NT (EG) 20V45min*

a) Facteurs géométriques

Selon les clichés MEB-FEG et le tableau 3.3, les dimensions (diamètre intérieur, extérieur et épaisseur de parois) des nanotubes, sont plus élevées pour *TiO_2-NT (TB) 20V45min* que pour *TiO_2-NT (EG) 20V45min.*

Ces différences géométriques impliquent une densité de tubes plus grande dans le cas de *TiO_2-NT (EG) 20V45min.* En outre la longueur des tubes de la couche *TiO_2-NT (EG) 20V45min* estimée à 1200 nm est plus élevée que celle de la couche *TiO_2-NT (TB) 20V45min* (1000 nm). Au bilan la surface développée est 2 fois plus élevée pour *TiO_2-NT (EG) 20V45min* (Tableau 4.2).

Une autre différence significative concerne la rugosité des parois des tubes, avec des surfaces très lisses dans le cas de la couche *TiO_2-NT(EG)20V45min* , et des parois beaucoup plus tourmentées et moins bien séparées dans le cas de la couche *TiO_2-NT(TB)20V45min* (Figure 3.9).

Enfin il faut noter également que *TiO_2-NT(EG)20V45min* (Figure 3.11) présente des parois de tubes 2 fois plus minces que dans le second cas, ce qui limite de moitié la possibilité d'extension de la zone de charge d'espace.

b) Comparaison entre les zones de charge d'espace

A l'obscurité avant éclairement, les valeurs de C_{sc} sont globalement plus élevées pour *TiO_2-NT (EG)* dans la gamme de potentiels explorée. Néanmoins elles sont de plus en plus voisines au fur et à mesure que le potentiel devient plus anodique. Les capacités limites correspondant à une situation de déplétion totale de la zone de charge d'espace sont du même ordre de grandeur, à savoir 5,2 µF et 2,2µF respectivement pour *TiO_2-NT(EG)20V45min* et *TiO_2-NT (TB)20V45min* (Figure 5.15).

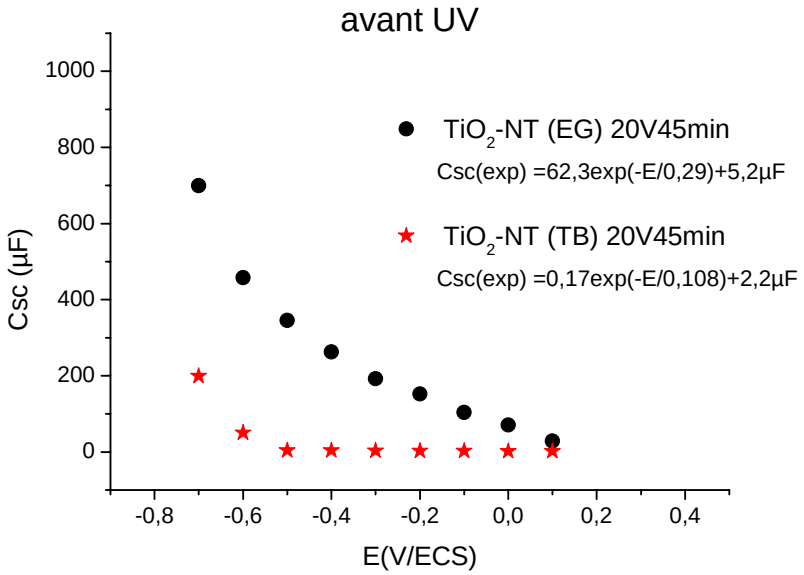


Figure 5.15 Comparaison entre les capacités de zone de charge d'espace pour les deux types de nanotubes avant UV

Comme nous avons supposé dans le deuxième cas que seule la couche barrière au fond des tubes était active, la même conclusion peut être tirée dans le 1er cas, du moins dans le domaine de déplétion totale.

Les valeurs de capacités C_{sc} plus élevées pour *TiO_2-NT(EG)20V45min* dans le domaine cathodique, sont peut-être liées à une surface active plus grande dans le domaine cathodique. Cette hypothèse sera vérifiée par simulation dans la suite du chapitre.

Après éclairement (Figure 5.16), dans la zone de déplétion, la couche *TiO_2-NT(TB) 20V45min,* présente une augmentation significative de la valeur de C_{sc} d'un facteur 112, alors que dans le cas de *TiO_2-NT(EG)20V45min*, l'augmentation n'est que d'un facteur 8.

Dans le 1er cas l'augmentation de C_{sc} après exposition lumineuse a été attribuée à l'activation des parois des tubes, avec une transition brutale d'une situation avant UV, où seul le fond des tubes est actif, vers une situation après UV, où toute la surface développée des tubes est active.

Dans le second cas l'évolution est plus progressive : avant et après UV, la surface active semble varier de manière significative avec le potentiel appliqué. L'effet d'activation par la lumière reste très faible, comme le montre la figure 5.12.

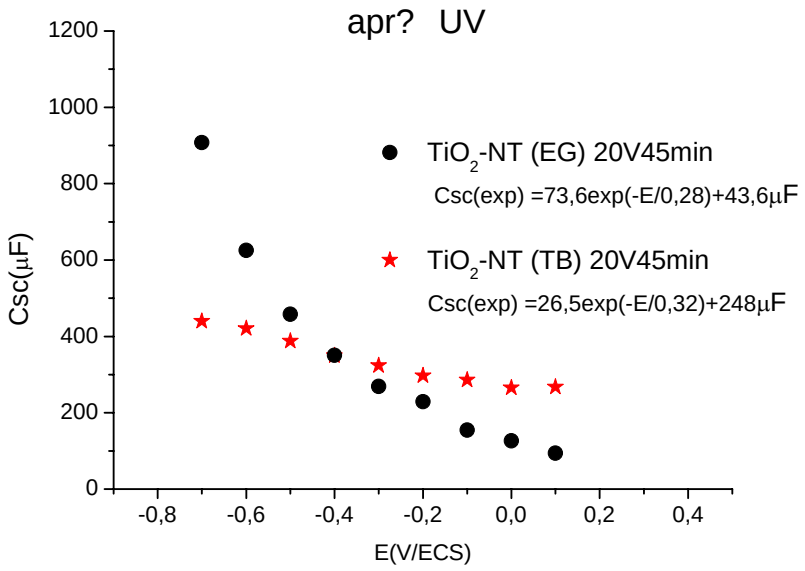


Figure 5.16 Comparaison entre les capacités de zone de charge d'espace pour les deux types de nanotubes après UV.

c) Comparaison entre les capacités d'états de surface avant éclairement

Les valeurs de C_{ss} ne présentent pas de différences significatives pour les deux types de tubes avec une distribution exponentielle en fonction du potentiel dans les deux cas. La différence la plus importante réside dans la présence d'un état monoénergétique localisé autour de -0,1V qui se superpose à la distribution exponentielle dans la cas de *TiO_2-NT (TB) 20V45min.* Un tel état n'a pas été observé pour *TiO_2-NT(EG)20V45min.*

5.5 Compléments de modélisation (Voir Annexe 1 pour les détails)

Dans le chapitre 4 nous avons établi un modèle propre aux structures nanotubulaires qui permet de corréler les valeurs des capacités de zone de charge d'espace avec les paramètres géométriques des tubes tels que rayons interne et externe, hauteur et largeur de paroi de tube etc….

Les différences très nettes dans les courbes de variations de C_{sc} pour les deux types de tubes *TiO_2-NT (TB) 20V45min* et *TiO_2-NT (EG) 20V45min* en fonction du potentiel appliqué montrent que les paramètres géométriques ne sont pas les seuls paramètres à prendre en compte.
L'origine des différences observées peut provenir du fait que seule une partie du potentiel appliqué affecte la zone de charge d'espace. Ainsi la contribution de la couche de Helmholtz a été négligée jusqu'à présent, alors que les valeurs usuelles d'une capacité de double couche (C_H entre 5 et 60 $\mu F/cm^2$) sont assez voisines des capacités C_{sc} déterminées dans ce travail.

5.5.1 Principe du modèle affiné

Un modèle plus complet s'avère donc nécessaire pour simuler la variation de C_{sc} avec le potentiel appliqué avec la prise en compte des points suivants :

a) Le potentiel appliqué se divise en 2 contributions qui concernent d'une part la zone de charge d'espace et les états de surface, d'autre part la couche de Helmholtz. La capacité de la double couche C_H est placée en série avec la capacité de la zone de charge d'espace C_{sc} en parallèle avec celle des états de surface Css. Les valeurs de C_{sc} et C_{ss} sont les valeurs déterminées expérimentalement, alors que la valeur de C_H est fixée à 10 $\mu F/cm^2$.
b) Le potentiel de bande plate est fixé à -0,72V et -0,8V respectivement avant et après

éclairement.

c) La surface active n'est pas forcément constante dans le domaine de potentiel exploré, et peut varier entre la surface totale et la surface géométrique lorsque les parois des tubes sont progressivement vidées de leurs charges dans la zone de déplétion. Dans le modèle, la surface active est supposée soit constante, soit variant exponentiellement avec le potentiel appliqué.

d) La contribution de la capacité du socle (film barrière entre le métal et les tubes) est représentée par la relation de Mott-Schottky classique qui caractérise un condensateur plan, et en considérant un taux de dopage pour le socle légèrement plus faible que pour les nanotubes.

Les courbes de simulation, avec les équations mathématiques utilisées sont données en annexe I et les valeurs numériques donnant les meilleures corrélations entre courbes expérimentales et courbes simulées sont récapitulées dans les tableaux 5.5 et 5.6.

5.5.2 Résultats

a) Cas de TiO_2- NT(TB) 20V45min

- Un bon accord est observé entre les courbes expérimentales et les courbes simulées avec les paramètres géométriques déterminées par observation MEB.
- Avant éclairement, la hauteur de tube active est très faible par rapport à la hauteur totale, ce qui confirme l'hypothèse que c'est essentiellement la surface du socle, sur lequel reposent les tubes qui détermine la valeur de C_{SC}, les parois des tubes étant inactives sur presque toute la hauteur. Un taux de dopage de 1,3x 10^{18} cm^{-3} est également un résultat en accord avec la valeur déterminée avec le film compact en utilisant la relation de Mott Schottky classique (voir 5.3.5 b))
- Après éclairement toute la surface des tubes est activée et la surface active peut être considérée comme constante dans tout le domaine de potentiel. Le taux de dopage des parois est très élevée (>10^{20} cm^{-3}), ce qui est en accord avec une zone

de charge d'espace de faible épaisseur comme calculée précédemment (4 nm pour une paroi de 20 nm d'épaisseur).

	Paramètres	**R_1 (nm)**	**R_2 (nm)**	**h (nm)**	**y (nm)**	**$N_{D\ (tubes)}$ (cm^{-3})**	**$N_{D\ (socle)}$ (cm^{-3})**	ε	**V_{bp} (V/ECS)**	**C_H ($\mu F/cm^2$)**
	Valeurs géométriques	25	35	1000	20					
Avant UV	Valeurs de simulation	25	35	10,5	20	$1,3x10^{18}$	$9,5x10^{18}$	100	-0,72	10
Après UV	Valeurs de simulation	25	35	1000	20	$4x10^{20}$	$1x10^{20}$	100	-0,80	10

Tableau 5.5 Résultats des courbes de simulation pour l'échantillon *TiO_2- NT(TB)20V45min* avant et après UV

b) Cas de TiO_2- NT(EG) 20V45min

- Les courbes simulées ont été obtenues en utilisant des paramètres géométriques très proches de ceux déterminées par observation MEB
- Avant et après éclairement, un bon accord entre courbes simulées et courbes expérimentales a pu être obtenu en considérant une surface active variant avec le potentiel. Dans ce type de tubes, les parois sont actives pour des potentiels cathodiques mais se vident progressivement de leurs charges au fur et à mesure de l'augmentation du potentiel et deviennent isolantes. Le taux de dopage déjà relativement élevé avant éclairement augmente légèrement sous l'effet de la lumière.
- Pour les deux types de couches, l'hypothèse d'un potentiel de bande plate fixé ente -0,7 et -0,8V, conduit à une bonne superposition des courbes simulées avec les courbes expérimentales.

	Paramètres	R_1 (nm)	R_2 (nm)	h (nm)	y (nm)	$N_{D\ (tubes)}$ (cm^{-3})	$N_{D\ (socle)}$ (cm^{-3})	ε	V_{bp} (V/ECS)	C_H ($\mu F/cm^2$)
	Valeurs géométriques	21	26	1200	13					
Avant UV	Valeurs de simulation	21	28	1200	15	$1,9x10^{20}$	$7x10^{18}$	100	-0,80	10
Après UV		21	28	1200	15	$3,5x10^{20}$	$1x10^{19}$	100	-0,80	10

Tableau 5.6 Résultats de simulation pour l'échantillon *TiO_2- NT(EG)20V45min* avant et après UV

Récapitulatif :

Les principaux résultats obtenus par SIE en milieu aqueux à pH neutre sont les suivants :

a) Les propriétés électroniques des couches nanotubulaires de TiO_2 obtenus par oxydation de titane à un potentiel donné dépendent de la nature du milieu de synthèse qui est responsable du caractère plus ou moins lisse des parois des tubes mais aussi de l'épaisseur des parois des tubes.

b) Les tubes lisses (préparés dans le milieu éthylène glycol) présentent une surface active qui varie avec le potentiel appliqué. Les parois des tubes, actives sous polarisation cathodique, sont vidées progressivement de leurs charges négatives, lorsque le potentiel devient plus positif. Un éclairement de 3 heures avec un rayonnement d'énergie supérieure à celle du gap, suivi d'un retour à l'obscurité, ne modifie que très faiblement la réponse de la couche tant du point de vue de la zone de charge d'espace que du point de vue de la capacité des états de surface.

c) Les tubes rugueux (préparés dans le milieu tetrabutylammonium) ont un comportement très différent de celui des tubes lisses : avant excitation lumineuse les parois des tubes sont inactives et la couche est faiblement dopée. Se superposant à la distribution exponentielle des états de surface, un état monoénergétique situé dans le gap à environ 0,5V en dessous de la bande de conduction, a été mis en évidence.

Après éclairement on constate la disparition de cet état et l'activation des parois des tubes, avec une augmentation de l'ordre de 100 de la capacité de la zone de charge d'espace même en situation de déplétion. Une telle augmentation est liée à un enrichissement de la couche en dopants dont la concentration passe de 10^{18} à $4x10^{20}$ cm^{-3} sous l'effet de l'éclairement.

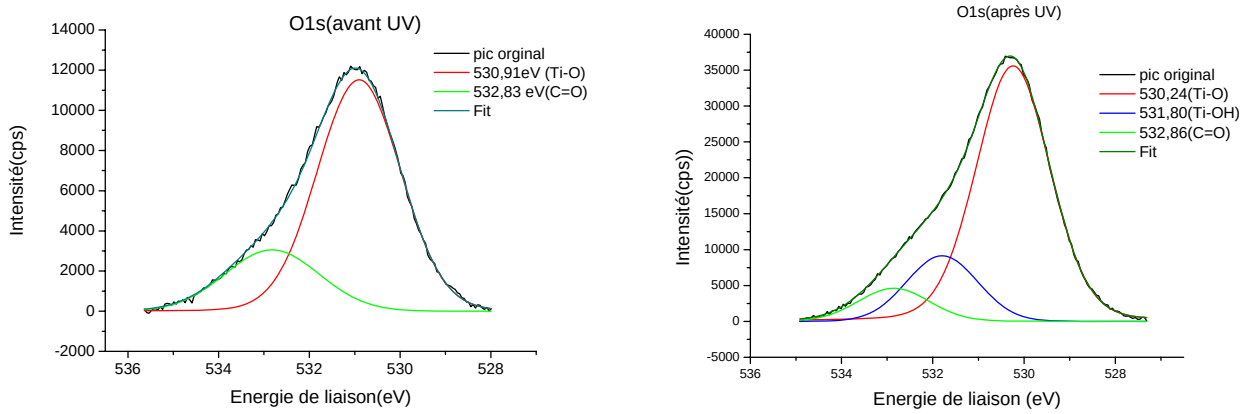
d) La comparaison entre les 2 types de couches met en évidence l'importance de l'épaisseur de la paroi du tube qui est le siège de la courbure de bande : les tubes préparés dans l'éthylèneglycol avec une épaisseur de paroi de 10 nm, sont plus faciles à vider de leurs charges par polarisation anodique que ceux préparés dans le milieu tétrabutylammonium dont l'épaisseur de paroi est 2 fois plus importante (w = 20 nm).

5.6. DISCUSSION : la réponse des couches NT en milieu neutre

Les résultats précédents ont confirmé l'importance des « états de surface » dans la réponse en SIE des couches nanostructurées de TiO_2, en accord avec les nombreux résultats publiés sur ce sujet [16-19]. Le terme d'«états de surface» est souvent utilisé de manière abusive pour désigner l'ensemble des états pièges, qu'ils soient situés à la surface ou qu'ils se trouvent plus en profondeur dans la couche. Ainsi les états caractérisés par une distribution exponentielle dans le gap sont en général attribués à des défauts structuraux, comme des joints de grains, alors que les états monoénergétiques seraient plutôt associés à des vrais défauts de surface, en particulier des états Ti(III). D'autres auteurs [20,21] ont montré que l'eau adsorbée à la surface sous forme moléculaire peut également constituer un état susceptible de piéger des charges négatives. Selon J Yang et al [22], une molécule H_2O non dissociée adsorbée à la surface de nanoparticules génère un état d'énergie localisée à 0,79eV en dessous du bord de la bande de conduction. En outre Selloni et al [23] par des calculs de type DFT (Density Functionnal Theory) ont clairement mis en évidence que cette adsorption se fait de manière non dissociative uniquement sur certains sites tels que les « terrasses » du plan (101) de l'anatase. (Voir chapitre 1). L'énergie d'adsorption correspondante est relativement faible (<1eV), ce qui explique que l'apport extérieur d'énergie provoque une dissociation de la molécule. Ainsi des études par spectroscopie IR [24] ont montré qu'une exposition UV était capable de dissocier la molécule d'eau adsorbée et de la convertir en

groupe hydroxyle. Cette hypothèse a été confirmée à deux reprises, d'abord lors d'un étude par XPS réalisée sur *TiO_2-NT(TB)20V45min* avant et après illumination UV (Figure 5.17), puis au cours de mesures par UPS (Figure 5.18).

Dans la première étude (Figure 5.17), la déconvolution du pic O_{1s} de l'oxygène, avant et après illumination, montre l'apparition après éclairement UV d'une contribution à 531,8 eV que l'on peut associer au groupe OH lié au Ti. Cette observation est en accord avec l'hypothèse d'une décomposition photoinduite de molécules d'eau adsorbées pour donner des groupes hydroxyle liés au titane.



(a) **(b)**

Figure 5.17 Pic O_{1s} du spectre XPS pour *TiO_2-NT(TB)20V45min* avant (a) et après UV illumination (b) par la lampe UV (lampe à hélium(II)).

Le même phénomène est observé lors de l'analyse UPS. En effet la figure 5.18 montre clairement une augmentation de la contribution à 14,7eV qui correspond au groupe OH après 3h d'exposition UV. Comme pour le resultat XPS, on peut l'expliquer par la photo décoposition d'eau adsorbée pour donner des liaisons Ti-OH à la surface des nanotubes.

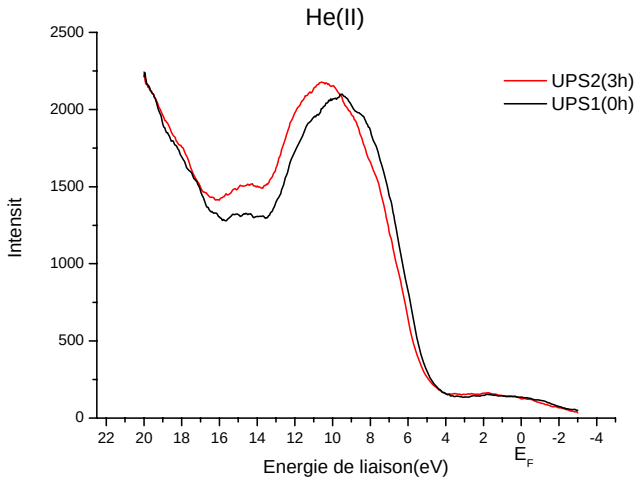


Figure 5.18 Spectres UPS de l'échantillon *TiO_2-NT(TB)20V45min* avant et après éclairement UV (lampe à hélium (II))

Ces résultats issus d'une étude préliminaire devront être confirmés. En effet il apparaît sur les spectres XPS de la figure 5.17 une contribution de groupements C=O due à une contamination organique, et cette contribution rend difficile la déconvolution des pics de l'oxygène.

5.6.1 Nature de l'état de surface monoénergétique ***:***

Nous suggérons donc que dans l'électrode *TiO_2-NT(TB)20V45min,* l'état monoénergétique observé avant éclairement et situé à 0,5V en dessous de la bande de conduction est dû à de l'eau adsorbée à la surface de TiO_2. L'absence d'un tel état dans la couche synthétisée dans l'éthylène glycol est sans doute liée à la différence de rugosité, puisqu'il a été clairement démontré que les sites d'adsorption de H_2O moléculaire sont des sites de défauts émergents (terrasses ou marches). Cette hypothèse est corroborée par les diagrammes d'impédance obtenus sur des échantillons non recuits (donc amorphes et sièges d'un grand nombre de défauts structuraux) qui présentent eux aussi une contribution à haute fréquence, signature de cet état localisé.

5.6.2 Modification de l'état de surface monoénergétique sous l'effet de l'éclairement

L'exposition à la lumière de *TiO_2-NT(TB)20V45min* suivi d'un retour à l'obscurité, entraîne la disparition de l'état monoénergétique de manière durable, résultat de la dissociation des molécules d'eau adsorbées. Plusieurs mécanismes ont été proposés conduisant à des surfaces de TiO_2 hydroxylées. Parmi eux, McQuillian [24] propose les étapes suivantes :

$$Ti\text{-}OH + h^+_{(BV)} \rightarrow Ti\text{-}OH\bullet + H^+_{(aq)} \qquad \textbf{Equation 5.5}$$

$$Ti\text{-}O(H^+) + e^-_{(CB)} \rightarrow Ti\text{-}O(H)\text{-}Ti \qquad \textbf{Equation 5.6}$$

Au bilan:

$$H_2O + h^+_{(BV)} + e^-_{(CB)} \rightarrow OH\bullet + H^+_{(aq)} + e^-_{(piégé)} \qquad \textbf{Equation 5.7}$$

Néanmoins ces équations ne traduisent pas l'augmentation du taux de dopage de la couche accompagnant la dissociation de la molécule d'eau. Nous proposons que la dissociation de l'eau adsorbée entraîne une insertion d'hydrogène dans le réseau de TiO_2, de manière similaire au phénomène observé par Chen [25] sous polarisation cathodique. Dans notre cas, l'hydrogène atomique photogénéré lors de la dissociation de l'eau serait inséré dans le réseau selon

$$H_{ad} \rightarrow H^+ + e^- \qquad \textbf{Equation 5.8}$$

L'électron ainsi produit serait responsable de l'augmentation du nombre de porteurs dans TiO_2 et expliquerait l'activation des tubes après éclairement. D'après [25], H^+ ainsi produit est localisé en insertion dans le réseau de l'oxyde, sans former de véritable liaison OH, ce qui permet de comprendre le caractère métastable du chargement en hydrogène. En effet quelques heures après le retour à l'obscurité le système recouvrent en général les propriétés initiales observées avant éclairement.

D'après la figure 1.12, on voit qu'une molécule d'eau adsorbée sur un site de Ti au niveau d'une « marche » ou d'une « terrasse » interagit également avec des sites voisins via ses atomes d'hydrogène, ce qui favorise la photodissociation. Une certaine configuration est donc nécessaire à la surface de l'oxyde pour respecter les distances entre les atomes.

Conclusion

La comparaison entre les mesures d'impédance à l'obscurité en milieu neutre (Na_2SO_4) des échantillons *TiO_2-NT (TB) 20V45min* anatase et *TiO_2-NT (TB) 20V45min* amorphe montre que la

réponse dans le domaine HF est due à la contribution d'un état de surface lié à l'adsorption d'eau moléculaire.

La caractérisation de cet état dans le cas de l'échantillon cristallisé montre une distribution gaussienne dans un domaine de potentiel compris entre -0,4V et 0,1V. Cet état localisé correspond à l'adsorption d'eau moléculaire avec une distribution d'environ 0,22 eV et une densité de l'ordre de $3x10^{14}$ cm^{-2} eV^{-1}. L'exposition UV permet la dissociation de la molécule d'eau et la disparition de la constant de temps HF dans le spectre d'impédance.

Avant exposition UV, seul le fond des tube est actif ($0,64cm^2$), et les parois des tubes ($27cm^2$) sont désactivées. Après exposition UV, la densité de porteurs dans les parois des tubes passe de 10^{18} cm^{-3} à $10^{20}cm^{-3}$, ce qui entraîne une augmentation significative de la surface active et l'augmentation d'un facteur de l'ordre 100 de la capacité de la zone de charge d'espace. L'effet de dopage des parois, mis en évidence après une exposition de 3 heures au rayonnement UV, est attribué à l'insertion et au stockage d'hydrogène issu de la photo-décomposition de l'eau adsorbée. Cet effet de stockage, capable de durer pendant quelques heures après retour de la surface à l'obscurité, est capable d'activer l'interface entre l'électrolyte et les parois de tubes. La surface activée est alors disponible pour des réactions électrochimiques.

Dans le cas de *TiO_2-NT (EG) 20V45min* dans le même milieu neutre, les états de surface sont distribués exponentiellement en fonction du potentiel sans la présence d'un état monoénergétique localisé lié à l'adsorption de l'eau moléculaire, donc la contribution HF dans les spectres d'impédance n'est pas observée. Les parois des tubes dans ce cas sont déjà actives avant exposition UV avec une densité de porteurs de $1,9\times 10^{20}$ cm^{-3}. Après exposition au rayonnement UV, la densité de porteurs est du même ordre de grandeur qu'avant éclairement ($3,5\times 10^{20}$ cm^{-3}). En outre, l'effet photo induit se manifeste par une augmentation de la capacité de zone charge d'espace d'un facteur 8 montrant que l'effet d'activation par la lumière reste très faible.

La simulation de la réponse d'impédance à l'aide du modèle géométrique proposé dans le chapitre IV confirme que l'épaisseur de la paroi des tubes qui est le siège de la courbure des bandes est un paramètre important pour le transport de charge : les tubes préparés dans l'éthylèneglycol avec une épaisseur de paroi de 10 nm, sont plus faciles à vider de leurs charges par polarisation anodique que ceux préparés dans le milieu tétrabutylammonium dont l'épaisseur de paroi est deux fois plus importante (w = 20 nm).

Références

[1] J. Bisquert, Physical Chemistry Chemical Physics 10 (2008) 49

[2] T. Berger, T.Lana-Villarreal, D. Monllor-Satoca, R. Gomez, Journal of Physical Chemistry C 111 (2007**)** 9936.

[3] T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knozinger, D. Panayotov, T.L. Thompson, J.T. Yates Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 6061.

[4] J. Bisquert, F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró,; G. Garcia-Belmonte, E. M. Barea, E. Palomares, Inorganica Chemica Acta 361 (2008) 684

[5] S. A. Haque, Y. Tachibana, R. L. Willis, J. E. Moser, M. Grätzel, D. R. Klug, J. R. Durrant, Journal of Physical Chemistry B 104 (2000) 538.

[6] W. H. Leng, J. Q. Zhang, C. N. Cao, Journal of Physical Chemistry**.** B 109 (2005) 15008

[7] V. Spagnol, H. Cachet, B. Baroux, E. Sutter, Journal of Physical Chemistry C 113 (2009) 3793

[8] V. Spagnol, E. Sutter, C. Debiemme-Chouvy, H. Cachet, B. Baroux, Electrochimica Acta 54 (2009) 1228.

[9] A.G. Munoz, Electrochimica Acta 52 (2007**)** 4167

[10] K. Hafidi, M. Azizan, Y. Ijdiyaou, E. L. Ameziane, Active and Passive Electronic Components 27 (2004**)** 169

[11] G. J. Brugg, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, Journal of Electroanalytical Chemistry 176 (1984) 275.

[12] L. Taveira, A. Sagüés, J.M. Macak, P. Schmuki, Journal of the Electrochemical Society 155 **(2008**) C293.

[13] G.Boschloo, A. Goossens, J. Schoonman, Journal of the Electrochemical Society 144 (1997**)** 1311

[14] W. Simons, A.Hubin, J. Vereecken, Electrochimica Acta 44 (1999) 4373

[15] S. A. Haque, Y. Tachibana, R. L. Willis et al. , Journal Physics Chemisty, 104(3) (2008) 49

[16] W. H. Leng, Z. Zhang, J. Q. Zhang, C. N. Cao, Journal Physics Chemisty B 109 (2005) 15008

[17] A. G. Muñoz, Q. Chen P. Schmuki, Journal of Solid State Electrochemistry 11(8) (2007) 1077

[18] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, A. Zaban , P.Salvador, Journal Physics Chemistry B 106 (2002**)** 334

[19] F. Cardon, Physica (1972) 390

[20] F. Fabregat-Santiago, E. M. Barea, J. Bisquert, G. K. Mor, K. Shankar , C. A. Grimes , Journal of American Chemical Society 130(34) (2008) 11312

[21] X. Gong, A. Selloni, M. Batzill, U. Diebbold, Nature materials 5 (2006) 665

[22] J.Yang, S. David Warren, C. Keith Gordon A. J. McQuillan, Journal of Applied Physics. 101 (2007) 023714

[23] X. Gong, A. Selloni, Journal of Catalysis 249 (2007) 134–139

[24] M. S. David, S. W. David , A. J. McQuillan, Journal Physics Chemistry C 115(2011) 902

[25] W. P. Chen, Y. Wang, H. L. W. Chan, Applied Physics Letters, 92 (2008)112907

Chapitre VI

Mesures d'impédance à l'obscurité de la couche TiO_2-*NT(TB)20V45min* dans des milieux aqueux à différents pH. Mise en évidence à l'obscurité d'effets photoinduits irréversibles.

Au chapitre 5 des modifications permanentes (du moins sur une durée de temps de quelques heures) ont été mises en évidence en milieu Na_2SO_4 avec des films de TiO_2 nanotubulaires. Ces effets sont particulièrement marqués dans la couche formée dans la solution de tétrabutylammonium, en comparaison de celle formée dans l'éthylène glycol, avec une réponse d'impédance liée aux états de surface différente avant et après éclairement. Pour mettre ce phénomène en évidence, des mesures d'impédance en fonction du potentiel appliqué ont été effectuées, toujours à l'obscurité, mais d'une part avant, et d'autre part après une durée d'éclairement de 3 heures comme cela a déjà été souligné. Le fait de faire les mesures à l'obscurité permet de s'affranchir de la contribution d'un phénomène de transfert de charge dans le domaine de potentiel correspondant à une situation de déplétion et donc de faire des mesures avec un courant continu quasi-nul à l'obscurité. On peut ainsi plus facilement séparer les contributions respectives de la zone de charge d'espace et des états de surface. D'autre part cela permet de mesurer les effets photoinduits irréversibles, c'est-à-dire qui ne sont pas annihilés dès que l'excitation lumineuse est interrompue.

Dans ce chapitre nous allons décrire les comportements de la couche *TiO_2-NT(TB)20V45min* avant et après exposition lumineuse dans un milieu NaOH à pH 12,5 et dans un milieu Na_2SO_4 + H_2SO_4 (pH 3,4) afin de les comparer au comportement en milieu neutre décrit au chapitre 5. L'objectif de cette comparaison est de mieux cerner la nature chimique des états de surface étant donné que la nature de la surface de TiO_2, et le potentiel de bande plate qui en résulte, sont très liés au pH de l'électrolyte.

6.1. Protocole expérimental

Dans ce chapitre, toutes les mesures électrochimiques sont effectuées dans une cellule conventionnelle à trois électrodes à température ambiante. L'échantillon (*TiO_2-NT(TB)20V45min*) enrobé dans une résine époxy (LOCTITE 3430) est immergé dans différents électrolytes désaérés par N_2 pendant 17 heures, durée nécessaire pour atteindre l'état stationnaire. Pour les mesures sous éclairement, la lampe à vapeur de mercure (HPR 125W (Philips)) est utilisée comme source de rayonnement UV. Des mesures d'impédance sont également effectuées à l'obscurité avant et après 3 heures d'exposition à la lumière. Les électrolytes utilisés sont : 0,1M NaOH (pH=12,5), 1M Na_2SO_4 (pH=6,5), et 1M Na_2SO_4+ H_2SO_4 (pH=3,5).

6.2 Mesures d'impédance sur une couche de TiO_2 nanotubulaire (*TiO_2-NT(TB)20V45min*) dans la solution NaOH (pH=12,5).

Pour vérifier si le rayonnement UV est susceptible de modifier de manière durable les propriétés de la couche nanotubulaire de TiO_2 de manière similaire à ce qui a été décrit dans le milieu neutre (chapitre 5), des mesures d'impédance sont d'abord effectuées à l'obscurité, avant et après 3 heures d'éclairement sous rayonnement UV. Dans un deuxième temps, des mesures sont réalisées sous éclairement et feront l'objet du chapitre 7.

6.2.1 Mesure d'impédance dans NaOH (pH=12,5) à l'obscurité (comparaison avant et après éclairement UV)

Dans le milieu NaOH, le potentiel en circuit ouvert à l'obscurité est de -0,220V/ECS. Une série de mesures d'impédance a été effectuée à différents potentiels appliqués entre -0,8V et +0,3V, avec un pas de 0,1V. Une sélection de ces diagrammes d'impédances en représentation de Bode est reportée sur la figure 6.1.

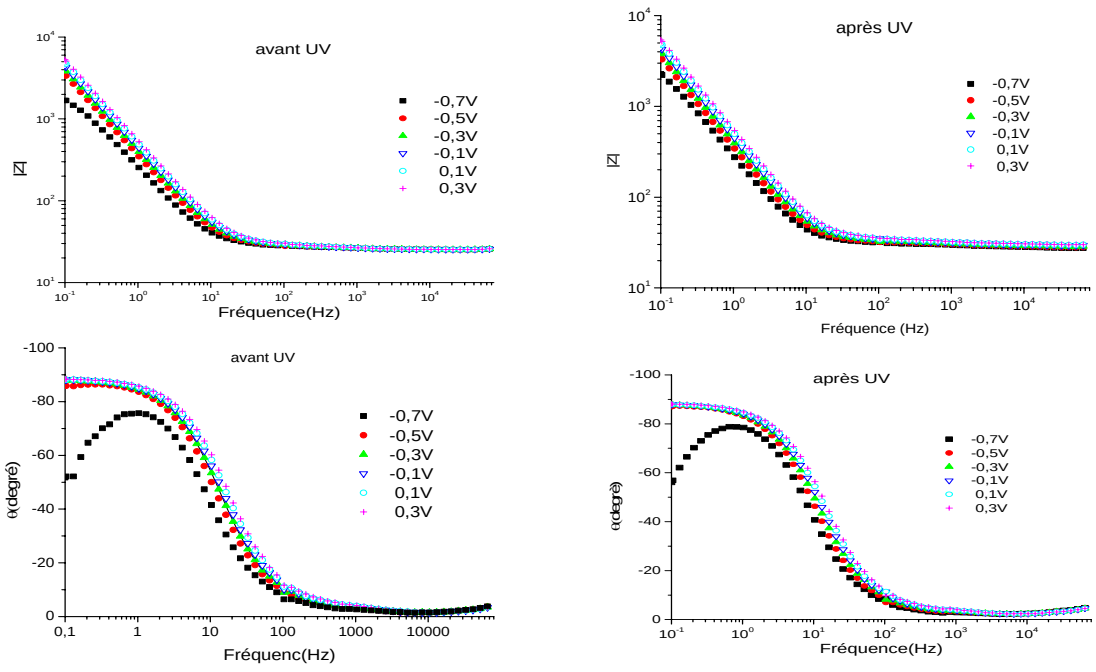


Figure 6.1. Diagrammes d'impédance à l'obscurité de l'échantillon *TiO_2-NT(TB)20V45min* en milieu NaOH (pH=12,5) avant et après éclairement UV en représentations de Bode

En raison de la grande similitude entre les diagrammes d'impédance, les cas « avant » et « après UV » sont discutés ensembles. On remarque que l'allure des courbes à -0,7V est très différente de celle aux autres potentiels. Ce changement peut être attribué au passage, pour la zone de charge d'espace, d'une situation d'appauvrissement à une situation d'accumulation, étant donné que le potentiel de bande plate dans ce milieu basique doit se situer entre -0,6V et -0,7V.

Le circuit équivalent proposé dans le cas du milieu Na_2SO_4, est utilisé pour modéliser le comportement de l'interface en milieu basique et permet de déterminer les grandeurs électriques avec une incertitude inférieure à 1 %. Il s'agit d'un circuit RQ représentant la zone de charge d'espace en parallèle avec une branche RCW représentant le comportement des états de surface, le tout en série avec une résistance d'électrolyte (Rs) (voir la figure 5.5a).

Les valeurs de fit obtenues avec le logiciel ZSimpWin sont récapitulées dans le tableau 6.1

E (V/ESC)	Rs (Ω)	Rt (Ω)	Q $\mu\Omega^{-1}.S^n$	n	Rss	Css (µF)	W	Csc (µF)	
-0.8	25.0	1.1E4	345.2	0.79	2.4	164,2	2.8 E-2	-	Avant UV
	26.9	1.46E4	201.7	0.75	3.7	703.7	4.0E-2	-	Après UV
-0.7	25.3	2.7E3	150.5	0.91	2.8	790,8	2.8 E-2	86,7	Avant UV
	28.6	0.4E4	62.1	1	4.0	519.0	2.9E-2	62	Après UV
-0.6	25.5	1.0E4	79.9	0.99	2.8	657,2	2.5 E-2	75	Avant UV
	28.6	3.7E4	49.8	0.97	3.0	454.9	2.9E-2	40,7	Après UV
-0.5	25.4	5.6E4	70.1	0.98	2.9	606,4	2.4 E-2	61,6	Avant UV
	28.7	1.1E5	47.0	0.97	3.2	417	2.7E-2	38,3	Après UV
-0.4	25.4	1.5E5	75.7	0.98	3.2	546,9	2.4 E-2	66,7	Avant UV
	25.4	1.5E5	75.7	0.98	3.2	350.	2.4E-2	66,7	Après UV
-0.3	25.4	2.0E5	75.9	0.98	3.7	506,1	2.5 E-2	66,8	Avant UV
	25.4	2.0E5	75.9	0.98	3.7	323.9	2.5E-2	66,9	Après UV
-0.2	25.5	3.0E5	80.6	0.97	4.1	464,4	2.4 E-2	66,6	Avant UV
	25.5	3.0E5	80.6	0.97	4.1	297.2	2.4E-2	66,5	Après UV
-0.1	25.5	2.6E5	72.3	0.98	4.1	446,4	2.0E-4	63,6	Avant UV
	25.5	2.6E5	72.3	0.98	4.1	285.7	2.0 E-2	63,6	Après UV
0	25.5	2.6E5	74.7	0.98	4.5	415,5	2.3 E-2	65,8	Avant UV
	25.5	2.6E5	74.7	0.98	4.5	265.9	2.0E-4	65,7	Après UV
0.1	25.5	2.5E5	67.2	0.98	4.4	403,8	2.2 E-2	59	Avant UV
	25.5	2.5E5	67.2	0.98	4.4	258.4	2. 2 E-2	59	Après UV
0.2	25.5	2.9E5	62.7	0.98	4.5	387,7	2.3 E-2	55	Avant UV
	25.5	2.9E5	62.7	0.98	4.5	248.1	2. 3 E-2	54,9	Après UV

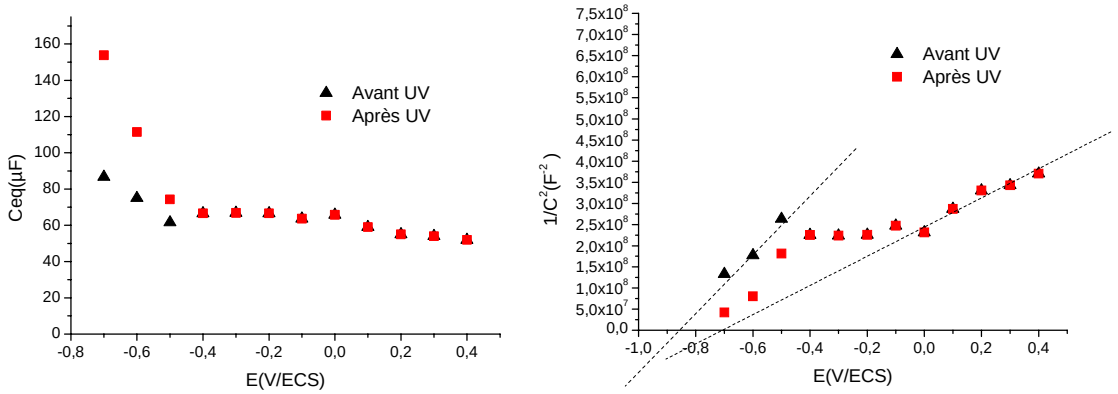
0.3	25.5	2.9E5	61.6	0.98	4.6	372	2.3 E-2	54	Avant UV
	25.5	3.0E5	61.6	0.98	4.6	238.1	2. 3 E-2	54	Après UV
0.4	25.5	3.0E5	55.5	0.99	4.5	364,4	2.2 E-2	51,9	Avant UV
	25.5	2.9E4	55.5	0.99	4.5	233.2	2. 2 E-2	51.9	Après UV

Tableau 6.1 Paramètres calculées pour *TiO_2-NT(TB)20V45min* en milieu NaOH (pH=12,5) à l'obscurité, avant et après UV éclairement

a) La zone de charge d'espace

La valeur de l'élément CPE qui caractérise la zone de charge d'espace aux potentiels -0,8 V et -0,7V est relativement plus grande que les valeurs déterminées dans un domaine de potentiels plus positif, ce qui correspond bien, pour ces 2 valeurs de potentiel, à une situation de quasi-bandes plates, c'est-à-dire à une courbure des bandes permettant de charger la surface de TiO_2 en électrons

La capacité équivalente (Ceq) pour la zone de charge d'espace est calculée à partir de l'équation de Brugg (Equation 5.1), (sauf au potentiel de -0,8V où l'exposant de CPE est inférieur à 0,8). Dans la figure 6.2a, la capacité équivalente est tracée en fonction du potentiel.



(a) **(b)**

Figure 6.2 Capacité équivalent (a) et diagramme de Mott-Schottky (b) de l'échantillon *TiO_2-NT(TB)20V45min* en milieu NaOH (pH=12,5) avant et après UV éclairement

Contrairement à ce qui était observé en milieu neutre, il apparaît que la variation de la capacité de la zone de charge d'espace en fonction du potentiel appliqué est très faible, ce qui indique que la courbure des bandes d'énergie ne varie que très légèrement en fonction du

potentiel appliqué. Autrement dit, il semble que le bord de la bande de conduction ne soit pas ancré de manière définitive, mais qu'il glisse avec le potentiel appliqué en gardant une courbure quasi-constante. Ce phénomène est souvent observé lorsqu'il existe à la surface une densité importante d'états de surface qui déterminent la position du bord de la bande de conduction, celui-ci glissant au fur et mesure que les états de surface se remplissent ou se vident.

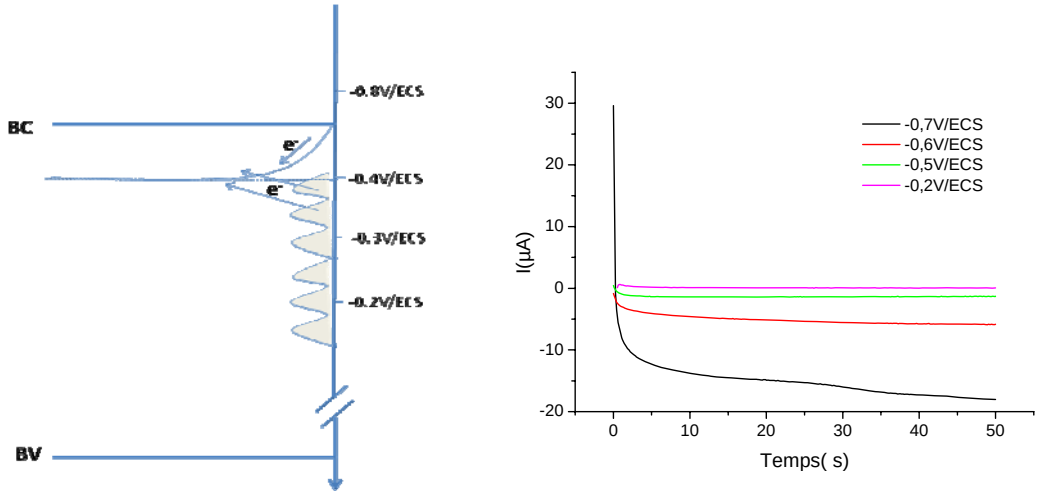
Une capacité équivalente de l'ordre de 50 à 80 µF déterminée dans le domaine d'appauvrissement correspondrait à une valeur de capacité surfacique de 2 à 3 µF cm^{-2} si on prend en compte la surface développée (27 cm^2), valeur tout à fait compatible avec une capacité de zone de charge d'espace.

Bien que la variation de la capacité de charge d'espace soit très faible dans le domaine de potentiel considéré, un diagramme de Mott-Schottky a été tracé et une valeur de -0,7V et -0,9 V peut être estimée pour le potentiel de bande plate (E_{bp}) (Figure 6.2b) avant et après exposition au rayonnement UV. Un plateau entre -0,4V et 0V est observé dans le diagramme de Mott-Schottky, il traduit l'absence de variation de la courbure de bande dans ce domaine de potentiel, le potentiel appliqué servant surtout à charger les états de surfaces. En considérant une densité d'états de surface N_{ss} de l'ordre de $10^{14} cm^{-2}$ (ordre de grandeur de N_{ss} obtenu au milieu neutre), la capacité de double couche C_H peut être estimée selon la relation suivante :

$$C_H = \frac{dQ}{dV} = \frac{N_{SS} q}{dV}$$ **Equation 6.1**

En prenant dV = 0,4V, une valeur de 40µFcm^{-2} peut être déterminée pour C_H, valeur tout à fait compatible avec celle d'une capacité de double couche.

La variation du courant mesuré en fonction du temps pour les différentes valeurs de potentiel appliqué est représentée à la figure 6.3b. Bien que la courbure de bande est censée s'inverser autour de -0,7V, on constate que le courant reste cathodique entre -0,7 et -0,2V et qu'il ne devient très faiblement anodique (I= 0,15µA) que pour des potentiels supérieurs à -0,2V, ce qui correspond au potentiel en circuit ouvert. L'injection d'électrons vers la bande de conduction entre -0,7 et -0,2V peut se produire via des états de surface selon le schéma de la figure 6.3a.



(a) **(b)**

Figure 6.3 Schéma de courbure de bande (a) et variation au cours du temps des courants à différents potentiels appliqués en milieu NaOH (pH=12,5) à l'obscurité avant UV exposition(b)

b) Les états de surface

La figure 6.4 montre la variation des valeurs de capacité d'états de surface (déterminées à partir du tableau 6.1), avant et après éclairement, en fonction du potentiel appliqué.

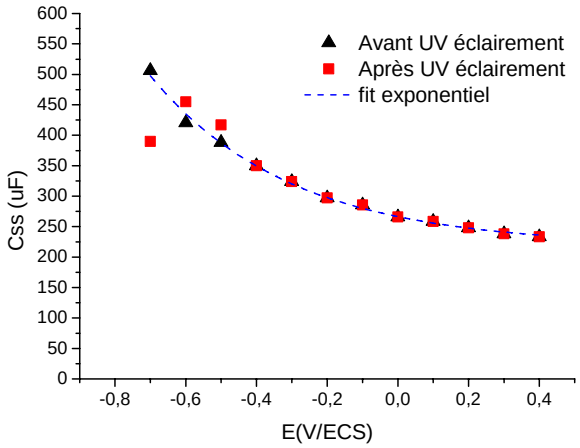


Figure 6.4 Capacité des états de surface de l'échantillon 20V45min(TB) en milieu NaOH (pH=12,5) avant et après éclairement

On peut à nouveau observer la similitude de comportement avant et après éclairement. Dans les deux cas la distribution est exponentielle entre -0,6V et +0,4V, et peut être modélisée par la relation : C_{ss} (en μF) = 47 exp (-E/0,39) + 219.

La variation exponentielle de la capacité des états pièges (liés au désordre structural, joints de grain…) avec le potentiel appliqué traduit la distribution exponentielle en énergie d'états, appelée « distribution d'Urbach ». Ce phénomène est caractéristique des structures nanocristallines [1] et décrit la distribution de défauts en volume dans le film nanostructuré selon la relation :

$$C_{ss} = C_{sso} \exp(-\frac{\alpha e(Ec-E)}{kT}) \qquad \textbf{Equation 6.2}$$

Avec $\alpha = \frac{kT}{E_o}$

e : charge élémentaire (1eV)

k : constante de Boltzmann (8,62 10^{-5} eV K^{-1}) ; T : température absolue

E_c : potentiel du bord de la bande de conduction

E_o : étalement en énergie des états de surface

C_{sso} la capacité des états de surface en situation de bande plate

Dans le cas présent, le tracé de ln(C_{ss}) en fonction du potentiel donne pour α une valeur de 0,03 ce qui conduit à un étalement de la distribution E_o de l'ordre de 850 meV.

6.2.2 Comparaison entre le comportement à l'obscurité du TiO_2 nanotubulaire (20V45min-TB) en milieu Na_2SO_4 (pH=6,5) et en milieu NaOH (pH=12,5).

La représentation en mode Nyquist n'étant pas la mieux adaptée pour représenter le comportement des états de surface dans le domaine des hautes fréquences, nous avons choisi de représenter les admittances Y=Y'+jY'' pour réaliser la comparaison entre le milieu alcalin et le milieu neutre.

a)<u>Réponse en admittance en milieu neutre</u>.

La réponse en admittance correspondant aux résultats du chapitre 4, en milieu Na_2SO_4, à différent potentiels appliqués est reportée sur la figure 6.5 a et b. En particulier dans la

représentation de Y''(figure 6.5b) en fonction de la fréquence, on voit nettement la contribution à haute fréquence, centrée autour de 10^4 Hertz, présente dans le domaine de potentiel compris entre -0,3 et 0,1V. Pour des potentiels inférieurs à -0,3V, la plus grande contribution à Y'' apparaît dans le domaine de fréquence autour de 10^2 Hertz. Au chapitre 4 nous avons vu également la présence d'une distribution localisée centrée autour de -0,2V se superposant à la distribution exponentielle des états, en raison de remplissage d'état de surface. On peut donc raisonnablement corréler l'état localisé autour de 0,2V à la réponse à haute fréquence.

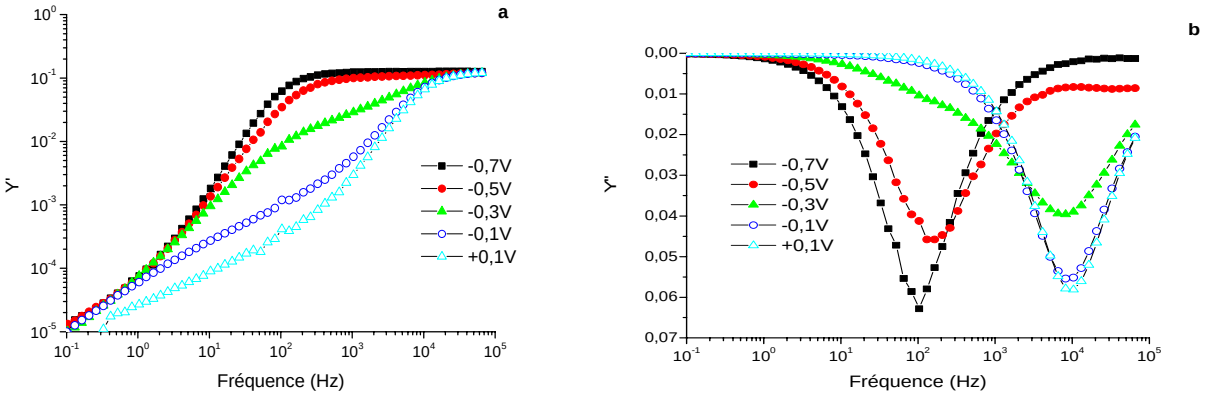


Figure 6.5 Diagramme d'admittance à l'obscurité avant éclairement dans Na_2SO_4

b) <u>Réponse en admittance en milieu alcalin</u>.

La figure 6.6 compare les courbes d'admittance Y'' dans les deux milieux : Na_2SO_4 et NaOH. Il apparaît que dans le cas de NaOH, on n'observe aucune contribution à haute fréquence dans tout le domaine de potentiel appliqué. De plus on a noté sur la figure 6.5 que la distribution des états de surface est purement exponentielle dans le domaine de potentiel considéré et aucun état localisé n'y apparaît. Cette comparaison confirme bien que la contribution HF observée en milieu neutre est à corréler avec l'état d'énergie localisé.

c)<u>Comparaison quantitative entre les valeurs des capacités de la zone de charge d'espace</u> :

Les valeurs des capacités équivalentes de charge d'espace en fonction du potentiel sont reportées à la figure 6.8, pour les deux milieux et on observe des comportements très différents :

1) La variation significative de C_{sc} dans le milieu neutre (de 300 à 2,2 µF) est à comparer à la faible variation mesurée dans NaOH, dans tout le domaine de potentiels. Il semble que

la courbure de bande dans le milieu neutre est fortement dépendante du potentiel, alors que dans le milieu basique les bandes glissent en gardant une courbure presque constante.

2) Dans le domaine de potentiels entre -0,5 et 0,1, C_{sc} est environ 25 fois plus important dans le milieu basique, comparé au milieu neutre.

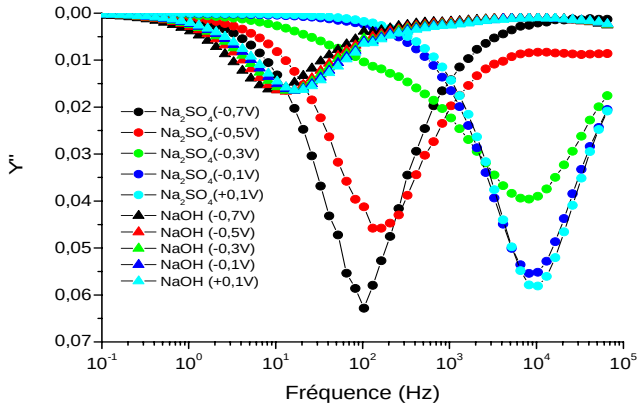


Figure 6.6 Diagramme d'admittance à l'obscurité avant éclairement dans $Na_2 SO_4$ et NaOH

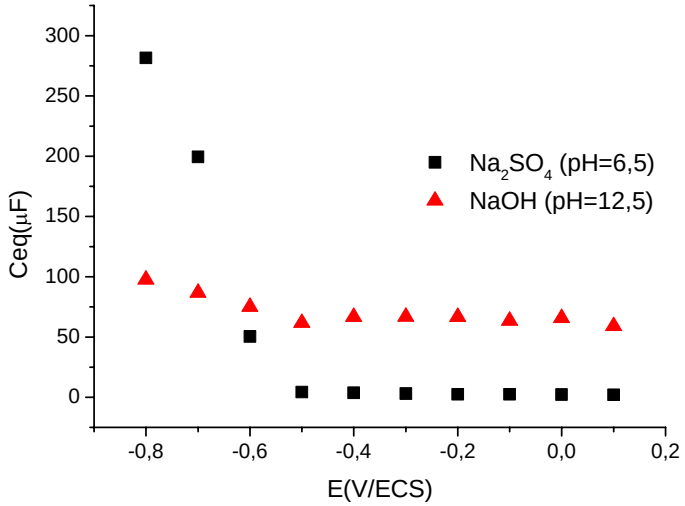


Figure 6.7 Capacité équivalent de zone de charge d'espace en fonction de potentiel dans l'électrolyte Na_2SO_4 et NaOH

Un facteur de 25 est justement l'ordre de grandeur du rapport des surfaces entre la surface développée (27 cm^2) et la surface géométrique (0,64 cm^2). Comme dans le milieu neutre à

l'obscurité, seule la surface géométrique a été considérée comme active, il semblerait que toute la surface dévelopée soit active en milieu basique.

d) <u>Comparaison quantitative entre les valeurs capacités des états de surface</u>

La variation des capacités d'états de surface à l'obscurité dans les deux milieux est montrée sur la figure 6.8. Dans les deux cas la distribution est exponentielle en fonction du potentiel. Néanmoins deux différences apparaissent :

1) Les valeurs de C_{ss} sont nettement plus élevées en milieu NaOH qu'en milieu Na_2SO_4. Ainsi à 0,1V, C_{ss} est de l'ordre de 219 µF en milieu alcalin et de l'ordre de 2 µF en milieu neutre, soit un rapport de l'ordre de 100 entre les deux valeurs. Ce rapport est bien plus élevé que le rapport entre les surfaces actives si on considère que seul le fond des tubes est actif en milieu neutre et que la surface totale est active en milieu NaOH.

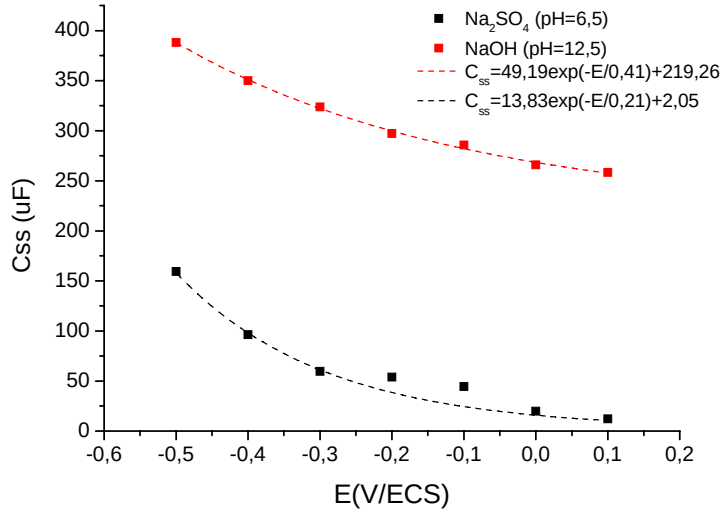


Figure 6.8 Capacités d'état de surface en fonction de potentiel à l'obscurité au milieu Na_2SO_4 et NaOH

La comparaison entre les valeurs des paramètres α et Eo pour la distribution exponentielle des états dans les deux milieux, selon la relation (Equation 6.2) est donnée dans le tableau 6.2.

A titre de comparaison, les valeurs du paramètre α reportées dans la littérature [2,3] pour des couches de TiO_2 nanocristallines sont comprises entre 0,3 et 0,4. Plus α est faible, plus

la distribution des états dans le gap est étalée. On constate que les couches nanotubulaires *TiO_2-NT(TB)20V45min* présentent un étalement des états d'énergie plus importante que les couches nanocristallines de la littérature et que la distribution est particulièrement étalée en milieu NaOH .

milieu	**α**	**E_o (meV)**
Na_2SO_4(pH=6,5)	0,10	257
NaOH(pH=12,5)	0,03	850

Tableau 6.2 Valeurs de α et E_o pour la distribution exponentielle des états dans milieu Na_2SO_4 et NaOH

.

2) La distribution est purement exponentielle en milieu NaOH alors qu'un état localisé centré autour de -0,2V se superpose à la distribution exponentielle dans le cas de Na_2SO_4. Il est donc raisonnable de penser que les états de surface avec une distribution exponentielle, souvent attribués à des défauts en volume, concernent également des états en surface et plus particulièrement des sites OH de la surface. L'état localisé autour de -0,2V observé uniquement en milieu neutre est à corréler avec un site d'adsorption de H_2O à la surface.

En milieu neutre, le bord de la bande de conduction est solidement ancré par rapport à l'électrolyte et une variation du potentiel appliqué modifie de manière significative la courbure des bandes. A l'inverse, en milieu basique, le bord de la BC glisse selon le remplissage et vidage des états de surface modifiant peu la courbure des bandes. Ce comportement est lié d'une part à la nature des états de surface (sites hydroxylés) et à la densité surfacique des états bien plus importante en milieu NaOH qu'en milieu Na_2SO_4.

6.2.3 Comparaison entre le comportement à l'obscurité après éclairement du TiO_2 nanotubulaire *TiO_2-NT(TB) 20V45min* en milieu Na_2SO_4 (pH=6,5) et en milieu NaOH (pH=12,5).

Les mesures d'impédance effectuées dans les 2 milieux, après 3 heures d'éclairement, puis retour à l'obscurité ont montré :

1) Dans le milieu NaOH, aucune différence de comportement n'est observée avant et après éclairement. En conséquence même si l'éclairement était susceptible de créer ou d'annihiler des états d'énergie, ceux-ci disparaissent de manière réversible dès la coupure de la lumière. Nous avons vu au chapitre 5 que le comportement était très différent en milieu neutre dans lequel la réponse en impédancemétrie est différente avant et après 3 heures d'éclairement. Plus précisément il a été montré que la contribution HF, associée à la présence d'eau adsorbée à la surface, avait disparu sous l'effet de la lumière et que la modification persistait pendant quelques heures après coupure de la lumière. La comparaison entre les réponses en milieu neutre et basique suggère que l'eau adsorbée subit une photodissociation, générant des espèces hydroxylées. Cette hypothèse est en bon accord avec des résultats décrits dans la littérature [4-8]. En effet il semble bien admis que l'eau adsorbée sur des défauts de surface, subisse une photodissociation générant deux groupes OH sur les atomes de titane voisins selon le mode d'adsorption illustré dans la figure 1.12c.

2) La présence d' « états de surface » susceptibles de piéger des électrons doit être corrélée avec des groupes hydroxyle, ceux-ci étant beaucoup plus important en milieu basique qu'en milieu neutre. L'adsorption d'eau constitue un état piège localisé à environ 0,5V en-dessous du bord de la bande de conduction. La disparition de cet état sous éclairement est alors due à la dissociation de l'eau, générant de nouveaux états caractérisés par une constante de temps plus faible (charge et décharge à une fréquence plus faible). On peut donc penser que dans le milieu neutre, si la contribution des états de surface semble disparaître sous l'effet de l'éclairement, cela est simplement dû au fait que la courbure des bandes et le remplissage – vidage des nouveaux états générés se produisent dans le même domaine de fréquences et ne peuvent donc plus être distingués.

6.3 Mesures d'impédance sur une couche de TiO_2 nanotubulaire *TiO_2-NT(TB)20V45min* dans la solution Na_2SO_4 + H_2SO_4 (pH=3,5).

Des mesures d'impédance ont également été réalisées dans un milieu à pH acide (pH = 3,5) dans lequel la surface de TiO_2 devrait être plutôt protonée. Comme précédemment, les mesures d'impédance ont été réalisées à l'obscurité, d'une part avant éclairement et d'autre part après

éclairement sous UV, en veillant bien à respecter la même distance entre la source d'éclairement et la surface de l'échantillon que dans les expériences précédentes. Le potentiel a été appliqué de -0,8V à 0,4V par rapport ECS avec un pas de 0,1V.

6.3.1 Avant éclairement

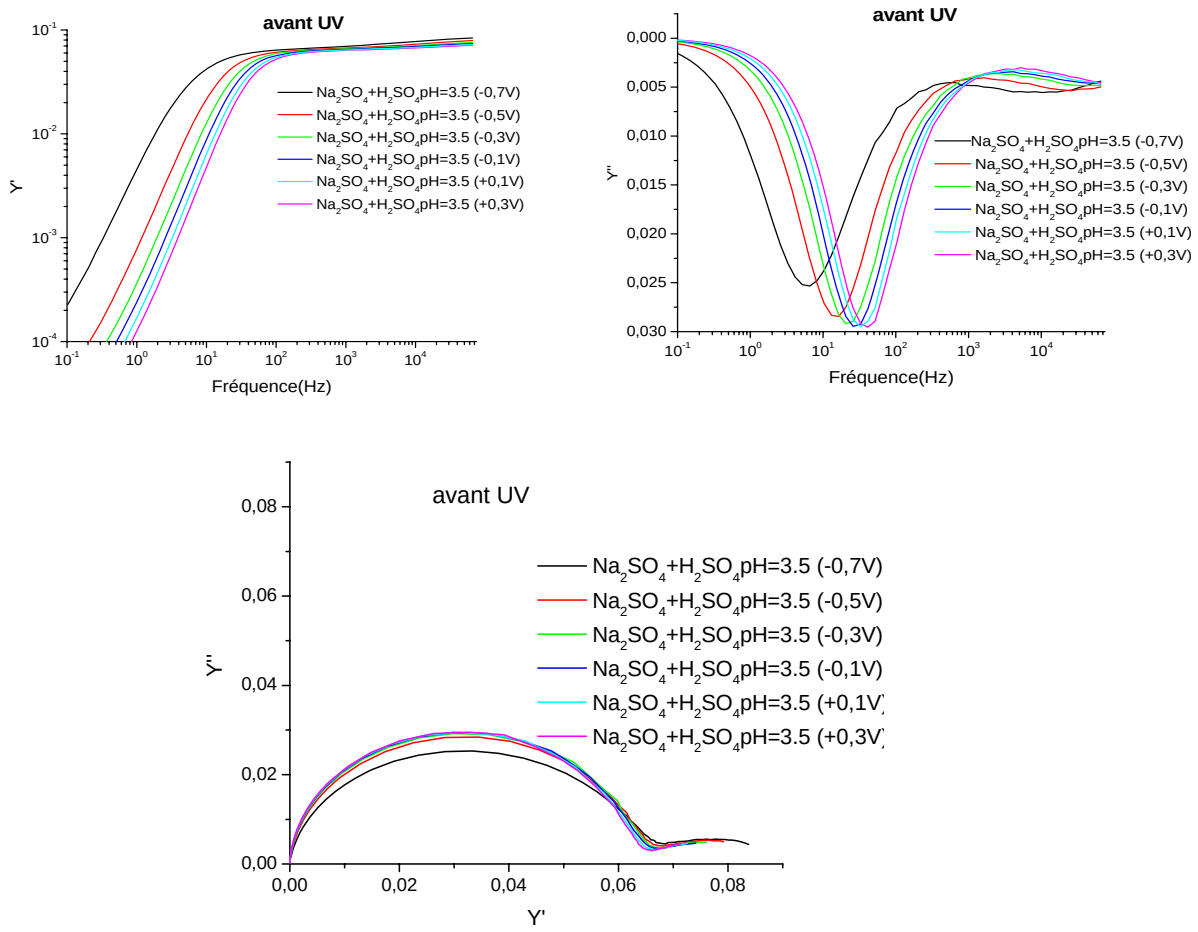


Figure 6.9 Digramme d'admittance de la couche *TiO₂-NT(TB)20V45min* dans le milieu Na_2SO_4 +H_2SO_4 (pH=3,5) à l'obscurité avant exposition UV

A nouveau nous avons choisi de représenter les réponses en admittance pour mieux visualiser les phénomènes HF. La figure 6.9 montre les courbes Y'' = f (Y') ainsi que les variations de Y' et Y'' en fonction de la fréquence, pour différents potentiels appliqués. La

courbe Y'' = f (Y') montre clairement la présence de 2 boucles dont une boucle HF assez aplatie qui n'avait pas été observée dans les deux milieux précédents.

Le circuit équivalent (Figure 6.10) utilisé pour modéliser le comportement de la couche *TiO_2-NT(TB)20V45min* dans les milieux neutre et basique ne permet plus de décrire le comportement en milieu acide, en particulier dans le domaine des hautes fréquences. En nous basant sur les observations d'autres auteurs et sachant que TiO_2 est capable d'insérer des protons, nous avons complété le modèle précédent en faisant intervenir une impédance de diffusion-insertion. D'après [9,10] cette impédance de diffusion - insertion Z_{d-i} est de la forme :

$$Z_{d-i} = Z_O \frac{\coth B\sqrt{j\omega}}{\sqrt{j\omega}}$$ **Equation** 6.3

Avec Z_o l'impédance de diffusion-insertion (en $\Omega\ s^{-1/2}$) mesurée à fréquence infinie et B un terme en $s^{1/2}$. B^2 a les dimensions d'une constante de temps caractéristique du phénomène de diffusion – insertion

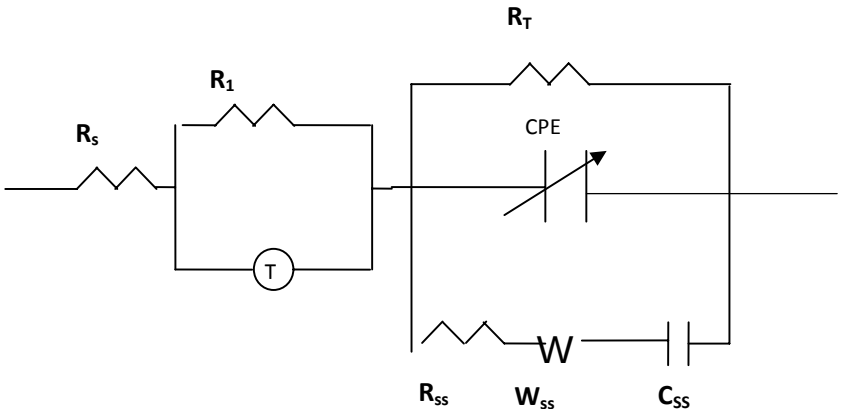


Figure 6.10 Circuit équivalent de la couche *TiO_2-NT(TB)20V45min* dans le milieu Na_2SO_4 +H_2SO_4 (pH=3,5)

Sur la figure 6.10., T représente l'impédance de diffusion, et R_S, R_T R_{ss} W_{ss} C_{ss}, CPE ont la même signification que précédemment. La résistance R_1 en parallèle avec T est nécessaire pour un bon ajustement des paramètres. Elle correspond à un élément résistif qui n'est pas le siège du processus de diffusion-insertion et qui dévie une partie du courant sans qu'on puisse pour l'instant lui attribuer une signification physique.

Afin de réduire le nombre de paramètres d'ajustement et étant donné que R_T est caractérisé par une valeur très grande (> 10^5 Ω), ce paramètre a été supprimé dans la modélisation. De même W_{ss} s'est avéré superflu dans le cas présent et a pu être omis.

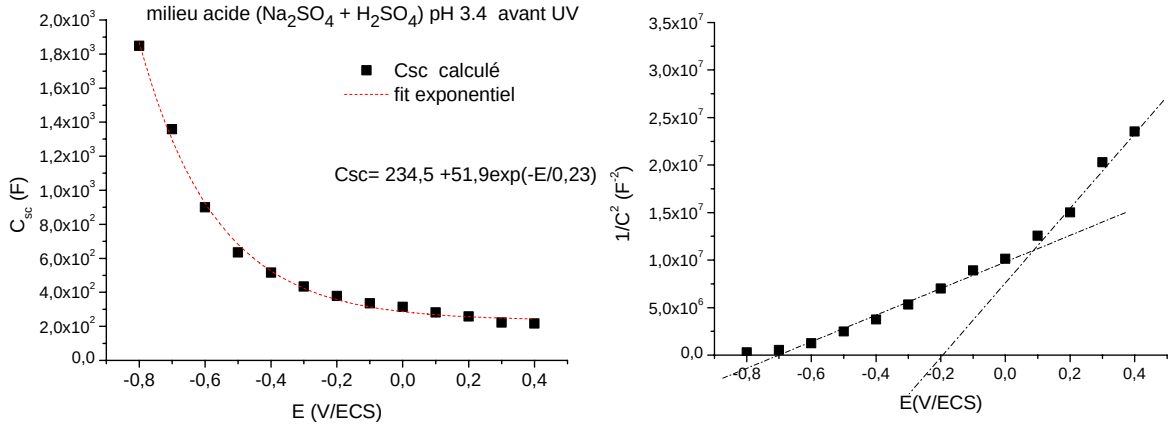
Les autres paramètres d'ajustement sont regroupés dans le tableau 6.3 pour les différentes valeurs de potentiels appliqués.

$E_{appliqué}$ (V/ECS)	Rs Ω	R_1 Ω	Z_o Ω $s^{-1/2}$	B $s^{1/2}$	Q $\mu\Omega^{-1}s^n$	n	Rss Ω	Css µF	C_{sc} calculé µF
-0,8	11,1	4,4	714	0.064	2836	0,89	23	2199	1849
-0,7	11,1	4,6	769	0.050	1900	0,92	47	630	1358
-0,6	11,1	4,6	1000	0.045	1187	0,94	139	148	900
-0,5	11,3	4,4	1176	0.039	812	0,95	286	56	634
-0,4	11,5	4,2	1389	0.031	634	0,96	304	35	516
-0,3	11,6	4,1	1428	0.027	536	0,96	346	24	434
-0,2	11,8	3,9	1492	0.025	469	0,96	272	20	378
-0,1	11,9	3,9	1613	0.022	418	0,96	235	17	335
0	11,9	3,9	1887	0.021	371	0,97	146	18	314
0,1	11,8	4,1	2083	0.020	335	0,97	124	17	282
0,2	11,8	4,0	2128	0.020	307	0,97	115	15	258
0,3	12,0	4,0	2325	0.020	282	0,96	118	14	222
0,4	12,1	4,0	2381	0.020	259	0,97	113	13	217

Tableau 6.3 Valeurs de fit en utilisant le circuit équivalent de la figure 6.10 pour la couche *TiO_2-NT(TB)20V45min* dans le milieu Na_2SO_4 +H_2SO_4 (pH=3,5) à l'obscurité avant éclairement UV

a)Analyse de la zone de charge d'espace

Dans la dernière colonne, la valeur de la capacité de la zone de charge d'espace C_{sc} a été calculée en utilisant la relation de Brugg (Equation 5.1) .Sa variation est exponentielle en fonction du potentiel appliqué comme le montre la figure 6.11. Les valeurs élevées de C_{sc} (de l'ordre de 200 µF) pour les valeurs de potentiel les plus anodiques suggèrent que toute la surface développée de la couche est affectée. Une valeur de C_{sc} de 234 µF correspondrait alors à une capacité surfacique de 8,6 µF cm^{-2}. Il semblerait donc que contrairement au milieu neutre, le milieu acide permet d'activer toute la surface des tubes sans excitation lumineuse.



(a) **(b)**

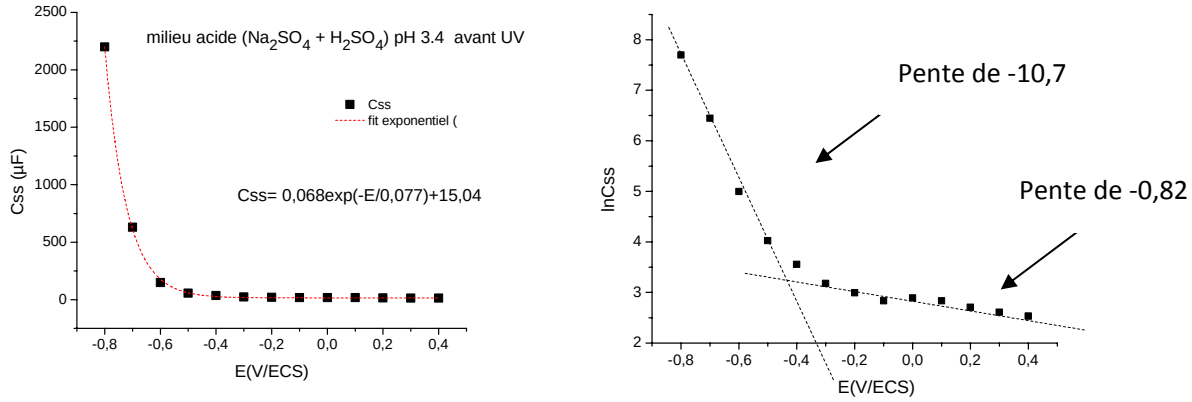
Figure 6.11 Capacité de zone de charge d'espace calculée (a) et digramme de Mott-Schottky (b) de la couche *TiO₂-NT(TB)20V45min* dans le milieu Na_2SO_4 +H_2SO_4(pH=3,5) à l'obscurité avant éclairement UV.

La variation de $1/C^2$ en fonction du potentiel laisse apparaître deux valeurs du potentiel de bande plate à -0,7 et -0,2V respectivement. La valeur de -0,2V très approximative car déterminée avec seulement 4 points, est proche de la valeur attendue pour le potentiel de bande plate à ce pH. La valeur de -0,7V peut résulter d'un glissement de ce potentiel sous l'effet de la polarisation cathodique : en effet TiO_2 étant un matériau d'insertion pour le proton, la polarisation cathodique a probablement permis de stocker des charges négatives, simultanément à l'insertion du proton, selon la réaction :

$TiO_2 + e^- + H^+ \rightarrow TiO(H)O$ **Equation 6.4**

b)<u>Analyse de la capacité des états de surface</u>.

La variation de la capacité des états de surface en fonction du potentiel est exponentielle, selon une distribution d'Urbach. On peut remarquer que la densité des états est élevée dans le domaine de potentiels légèrement inférieur à celui du bas de la bande de conduction et devient faible dans la zone de déplétion.



(a) **(b)**

Figure 6.12 Capacité de l'état de surface(a) et ln(C_{ss}) en fonction de potentiel appliqué(b) de la couche *TiO_2-NT(TB)20V45min* dans le milieu Na_2SO_4 +H_2SO_4(pH=3,5) à l'obscurité avant éclairement UV

Dans le cas présent, le tracé de ln(C_{ss}) en fonction du potentiel donne deux valeurs pour α : Entre -0,8V et -0,3V, l'application de l'équation 6.2. donne une valeur de α de 0,27 ce qui conduit à un étalement de la distribution E_o de l'ordre de 95 meV. Pour des potentiels supérieurs à -0,3V, une valeur de α de 0,03 conduit à un étalement de la distribution Eo de l'ordre de 850 meV.

c)<u>Analyse de la fonction T</u>

Les paramètres Z_o et B de la fonction de transfert sont reportés dans le tableau 6.3. Plusieurs remarques sont à faire :

- l'impédance de diffusion - insertion Z_o augmente de manière significative lorsque le potentiel augmente, ce qui est en accord avec un processus d'insertion d'autant plus facile que les potentiels sont plus négatifs.

- Le paramètre B (en $s^{1/2}$) et donc B^2 qui a la dimension d'une constante de temps varie en sens inverse, entre $B^2 = 4\ 10^{-3}$ s et $B^2 = 4\ 10^{-4}$ s lorsque le potentiel passe de -0,8V à +0,4V.
- On peut vérifier que le produit (Z_o x B) qui a la dimension d'une résistance au phénomène de diffusion – insertion, est quasiment constant dans tout le domaine de potentiel considéré avec une valeur comprise entre 35 et 47 Ω.
- A partir de la constante de temps donnée par B^2 on peut appliquer la relation caractéristique d'un processus de diffusion [Equation 6.5]

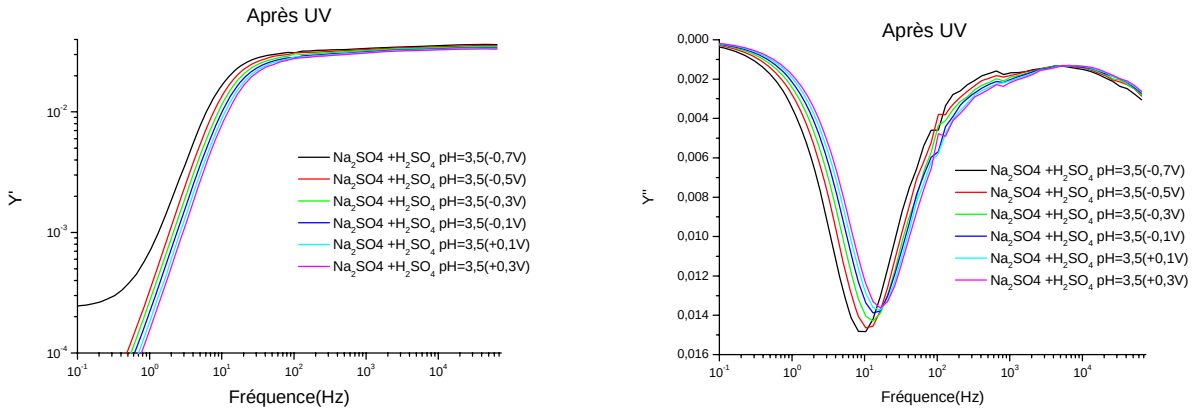
$$B^2 = \frac{L^2}{D} \qquad \textbf{Equation 6.5}$$

avec L la longueur de diffusion et D le coefficient de diffusion.

Si on prend $D = 10^{-11}$ cm^2 s^{-1}, qui est une valeur approximative donnée dans la littérature pour la diffusion du proton dans un solide, on trouve des longueurs de diffusion du proton dans la couche de TiO_2, de 2 et 0,6 nm respectivement à -0,8V et +0,4V.

6.3.2 Après 3 heures d'éclairement

Les mêmes mesures ont été réalisées à l'obscurité, mais après 3 heures d'éclairement. Les diagrammes d'admittance sont reportés à la figure 6.13 et on peut constater en comparaison avec la figure 6.9, une modification de l'allure générale, particulièrement en haute fréquence. Le même circuit équivalent (Figure 6.10) a été utilisé qu'avant éclairement et les valeurs des paramètres d'ajustement sont reportées dans le tableau 6.4



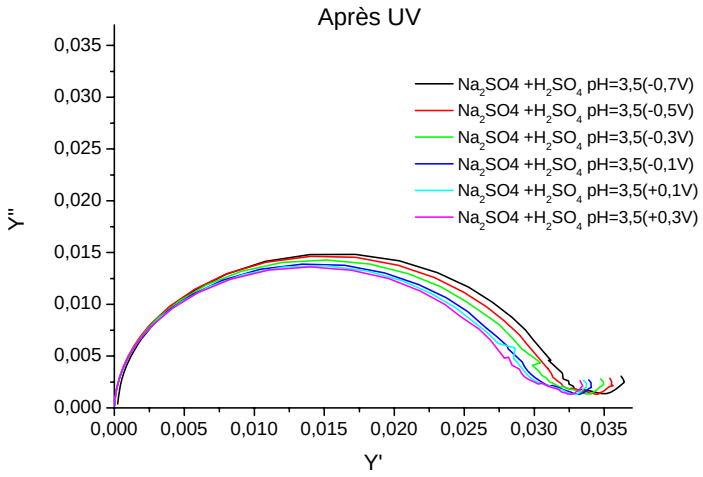


Figure 6.13 Digramme d'admittance de la couche *TiO_2-NT(TB)20V45min* dans le milieu Na_2SO_4 +H_2SO_4 (pH=3,5) à l'obscurité après exposition UV

a) Analyse de la zone de charge d'espace

Comme avant éclairement, les valeurs du module Q décroissent lorsque le potentiel augmente, comportement attendu pour une zone de charge d'espace. Par contre les valeurs des coefficients proches de 0,7 sont trop faibles pour que la formule de Brugg puisse être appliquée et il nous est impossible d'estimer la valeur de la capacité équivalente.

b) Analyse des capacités des états de surface

La figure 6.14 compare la variation des capacités d'états de surface avant et après éclairement en coordonnées linéaire et logarithmique. Dans les deux cas on observe une décroissance exponentielle en fonction du potentiel. Après éclairement les valeurs de C_{ss} sont légèrement plus faibles qu'avant éclairement, sauf pour des potentiels proches de la bande de conduction (E<-0.6V) où l'écart est plus marqué. Globalement dans la zone de déplétion on peut dire que les valeurs de C_{ss} sont du même ordre de grandeur avant et après éclairement. De même le calcul du paramètre α après éclairement donne une valeur de 0,25 dans le domaine de potentiel compris entre-0,8 et -0,4V, ce qui correspond à un étalement de la distribution de l'ordre de 103 meV, valeurs très proches de celles déterminées avant éclairement.

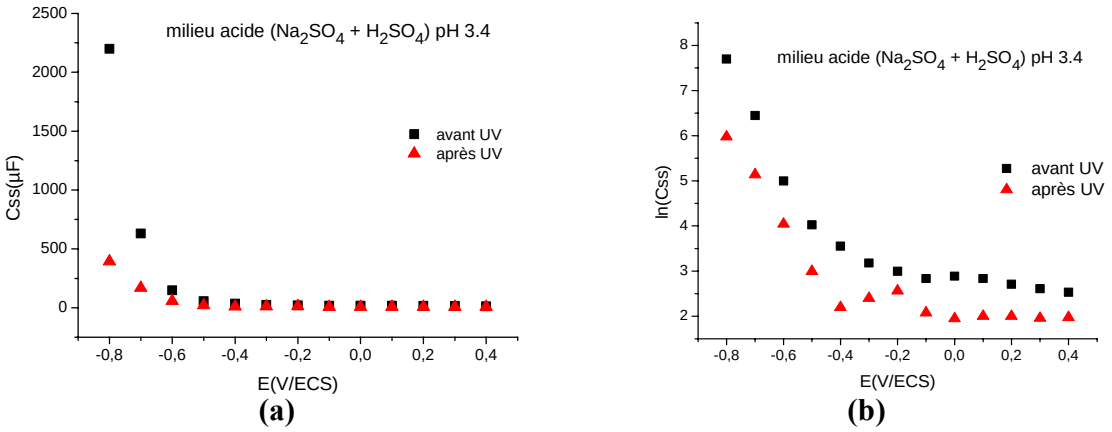


Figure 6.14 Capacité de l'état de surface (a) et ln(C_{ss}) en fonction de potentiel appliqué(b) de la couche *TiO_2-NT(TB)20V45min* dans le milieu Na_2SO_4 +H_2SO_4(pH=3,5) à l'obscurité avant et après UV éclairement

On peut noter qu'entre -0,4 V et +0,4V, la capacité d'états de surface est à présent constante on ne peut donc plus estimer les valeurs de α et de E_o dans ce domaine de potentiel après éclairement.

$E_{appliqué}$ (V/ECS)	**Rs Ω**	**R_1 Ω**	**Z_o Ω $s^{-1/2}$**	**B $s^{1/2}$**	**Q $\mu\Omega^{-1}s^n$**	**n**	**Rss Ω**	**Css µF**
-0,8	7,5	2,1	33	0.032	1518	0,70	4,0	394
-0,7	7,5	1,6	77	0.030	1205	0,73	4,4	170
-0,6	7,6	0,5	91	0.030	871	0,69	7	57
-,05	7,7	14,4	67	0.066	674	0,67	8,5	20
-0,4	7,7	20	71	0.050	537	0,68	11,2	8,9
-0,3	8,0	24	83	0.068	487	0,69	8,9	8,2

-0,2	8,0	32	111	0.076	419	0,69	8,2	11,4
-0,1	8,1	31	111	0.067	340	0,70	11,4	10,8
0	8,1	26	100	0.058	268	0,71	10,8	9,1
0,1	8,1	22	117	0.064	216	0,73	9,1	7,5
0,2	8,2	21	154	0.058	183	0,73	7,5	7,4
0,3	8,2	16	159	0.060	164	0,73	7,4	7,1
0,4	8,1	22	192	0.060	149	0,74	6,1	7,2

Tableau 6.4 Valeurs de fit en utilisant Circuit équivalent de la couche *TiO_2-NT(TB)20V45min* dans le milieu Na_2SO_4 +H_2SO_4(pH=3,5) à l'obscurité après UV éclairement

c)<u>Analyse de la fonction de transfert T</u>

La comparaison entre les tableaux 6.3 et 6.4, montre que l'impédance de diffusion est plus de 10 fois plus faible après éclairement : elle varie entre 33 et 192 $\Omega s^{-1/2}$ lorsque le potentiel appliqué croît de -0,8 à +0,4V (contre 741 à 2380 $\Omega s^{-1/2}$ avant éclairement), ce qui semble indiquer que l'insertion des protons devient plus facile après éclairement.

Le paramètre B^2 ne varie plus de manière monotone dans le domaine de potentiel étudié avec des valeurs comprises entre $1x10^{-3}$ et $3,6x10^{-3}$ s. Si on considère, comme précédemment, un coefficient de diffusion pour le proton de 10^{-11} cm^2s^{-1}, ces deux valeurs de constante de temps permettent d'estimer une profondeur d'insertion comprise entre 1 nm et 1.9 nm, ce qui est comparable aux valeurs trouvées avant éclairement.

Le produit (Z_o x B) qui a été considéré comme une résistance au phénomène de diffusion – insertion, varie à présent entre 1,1 Ω à -0,8 V et 11,5 Ω à 0,4 V, soit 3 à 30 fois plus faible qu'avant éclairement, ce qui confirme qu'une exposition à la lumière modifie la surface de TiO_2 de manière à favoriser l'insertion des protons sous polarisation.

6.4 Discussion générale sur le rôle du pH de la solution.

6.4.1 La zone de charge d'espace à l'obscurité avant éclairement UV

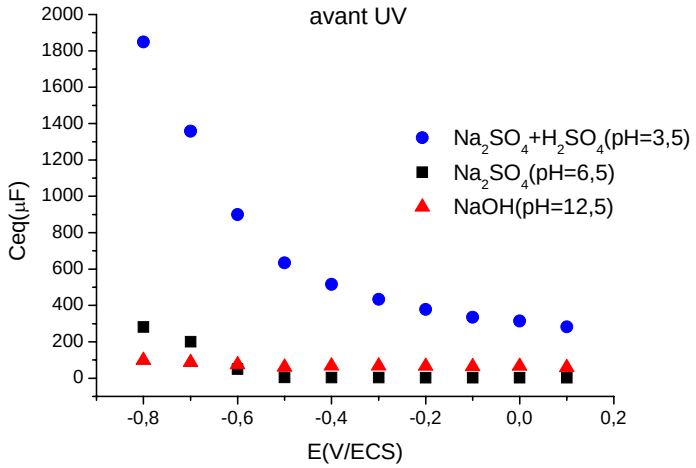


Figure 6.15 Comparaison entre les variations de Csc en fonction du potentiel pour les 3 milieux

La figure 6.15 compare les variations de la zone de charge d'espace de la couche de TiO_2 nanotubulaire en fonction du potentiel, à l'obscurité, pour les 3 milieux.

Dans le cas du milieu neutre les faibles valeurs de C_{sc} mesurées à l'obscurité ont été attribuées à une réponse limitée à la surface du fond des tubes donc en 1ere approximation à la surface géométrique. Les valeurs plus élevées mesurées à un pH alcalin ou acide suggèrent que la totalité de la surface (parois et fond des tubes) est active.

Le modèle proposé dans le chapitre 4 a montré que la valeur de limite C_{sc} (Equation 4.16) dépend des facteurs géométriques des tubes et de la largeur de la zone de charge d'espace, elle-même liée au taux de dopage du matériau selon les expressions :

$$V_{sc}(x) = -\frac{qN_D}{2\varepsilon\varepsilon_0}\left[\frac{(R_2-x)^2-R_1^2}{2} + (R_2-x)^2\ln\frac{R_1}{R_2-x}\right] \qquad \textbf{Equation 4.10}$$

$$C_{sc} = \frac{\varepsilon\varepsilon_o}{2R_2\ln\frac{R_2-x}{R_1}} \qquad \textbf{Equation 4.16}$$

Avec x la largeur de la zone des parois non affectée par la charge d'espace (voir figure 4.2 dans chapitre 4)

Cette expression avait permis d'estimer la valeur limite de C_{sc} à 3,8 μF/cm^2 pour x=0 pour des facteurs géométriques correspondant à la couche étudiée (largeur de la paroi =20 nm, R_1= 25nm R_2 = 35nm) dans le milieu neutre

En considérant les équations des variations exponentielles de C_{sc} avec le potentiel représentées sur la figure 6.15, on constate que C_{sc} tend vers une valeur limite pour des potentiels très anodiques. Nous avons utilisé cette valeur pour déterminer la valeur de x et donc la largeur maximale de la zone de charge d'espace. Les résultats sont reportés dans le tableau 6.5

Milieu	**C_{sc} extrapolé (μF)**	**C_{sc} surfacique pour S = 27 cm^2 (μF/cm^2)**	**x (nm)**	**Largeur de la zone de charge d'espace 10 x (nm)**
NaOH(pH=12,5)	52	1,9	0	10
H_2SO_4 + Na_2SO_4 pH=3,5	234	8,7	6	4

Tableau 6.5 Valeurs des paramètres de la zone de charge d'espace pour la couche *TiO_2-NT(TB)20V45min* dans les milieux acide (pH = 3,5) et basique (pH = 12,5).

En milieu NaOH, la valeur de la capacité par unité de surface est voisine de la valeur limite calculée par l'expression (Equation 4.16). L'écart entre les 2 valeurs est sans doute lié à la difficulté d'estimer avec une bonne précision les valeurs de R_1 et R_2. Si on se reporte à la figure 4.3 montrant la chute de potentiel dans la zone de charge d'espace en fonction de x, la situation en milieu basique correspond à une faible chute de potentiel dans la zone de charge d'espace (<1V), à une largeur de zone s'étendant dans toute la paroi des tubes et à un taux de dopage $<<10^{20}$cm^{-3}.

Par contre en milieu acide, la valeur de C_{sc} étant supérieure à la valeur limite de 3,8 μF/cm^2 , l'estimation de la valeur de x et la forte dépendance de C_{sc} en fonction du potentiel correspondent plutôt à une situation où la largeur de la zone de charge d'espace est faible et donc le taux de dopage important ($>10^{20}$cm^{-3}).

6.4.2 Les états de surface à l'obscurité avant UV éclairement

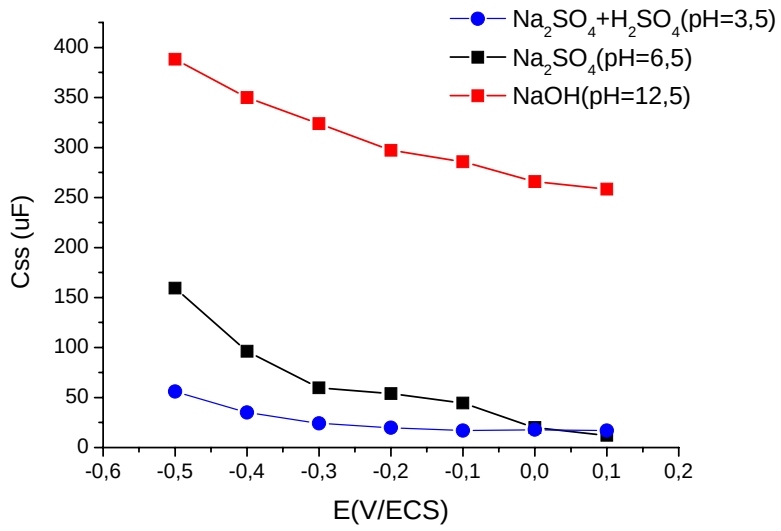


Figure 6.16 Comparaison entre les variations de Css en fonction du potentiel pour les 3 milieux

La figure 6.16 compare la variation des capacités d'états de surface en fonction du potentiel dans les 3 milieux. Si dans le milieu neutre, seule la surface géométrique est considérée et si dans les milieux acides on tient compte de la surface développée (27 cm^2), on peut comparer les capacités surfaciques dans les 3 milieux. A titre d'exemple, le tableau suivant compare les valeurs à -0,1V :

Milieu	**Css à -0,1V (µF)**	**Surface active (cm^2)**	**Css (µF/cm^2)**
pH 12,5	219	27	8,1
pH 6,5	2	0,64	3,1
pH 3,5	17	27	0,6

Tableau 6.5 Valeurs de C_{ss} pour la couche *TiO_2-NT(TB)20V45min* à -0,1V/ECS dans les 3 milieux

Il apparaît clairement que la densité surfacique d'états de surface est significativement plus élevée en milieu alcalin, ce qui conforme qu'ils sont corrélés avec la présence de groupe hydroxyle à la surface de TiO_2.

En accord avec ce résultat, il a en effet été montré (Equation6.5) que les ions OH^- adsorbés sur certains atomes de Ti permettent de stabiliser cet atome au degré d'oxydation III selon la réaction :

$$Ti(IV) - OH^- \rightarrow Ti(III) - OH \qquad \textbf{Equation 6.5}$$

Les sites de Ti(III) étant en général associés à des états de surface

Des différences significatives apparaissent aussi dans le calcul du degré d'ordre de la distribution des états de surface et de l'étalement de leur distribution. Le tableau 6.6 récapitule les valeurs de α et d'Eo déterminées précédemment :

Milieu	**α**	**Eo (mV)**
pH 12,5	0 ,03	850
pH 6,5	0,10	257
pH 3,5	0,27	95

Tableau 6.6 Paramètres des états de surface de la couche *TiO_2-NT(TB)20V45min* dans les 3 milieux.

Il apparaît clairement que l'étalement en énergie des états de surface et le degré de désordre dans leur répartition sont d'autant plus grands que le milieu est alcalin.

En résumé on peut dire qu'en milieu alcalin, le taux d'hydroxylation de la surface des nanotubes est élevé, ce qui génère des états de surface dont l'énergie est très distribuée dans le gap. Ce désordre structural peut être comparé à une amorphisation de la surface. L'application d'un potentiel est alors surtout répercutée au niveau de ces états, et non pas dans la zone de charge d'espace. On peut donc s'attendre à ce que tout transfert de charge entre le semiconducteur et l'électrolyte transite par ces états de surface. Cet aspect sera discuté dans le chapitre 7.

En milieu acide, le faible taux d'hydroxylation attendu est en accord avec la faible valeur de C_{ss} et de l'étalement en énergie.

En milieu neutre une situation intermédiaire entre le milieu acide et basique est observée. En outre le résultat important dans ce milieu est la présence d'un état localisé autour de -0,2V, qui semble être la signature de l'adsorption de molécules d'eau non dissociées.

Cas particulier du milieu acide :

De la même manière qu'en milieu neutre ou basique, une polarisation cathodique de la couche nanotubulaire de TiO_2 entraîne un changement des courbures de bandes d'énergie et le remplissage des états de surface. Un troisième type de réponse non observé dans les 2 autres milieux a été mis en évidence en milieu acide qui est l'insertion du proton selon la réaction (Equation 6.4).

Ce phénomène qui s'accompagne du stockage d'une charge négative est sans doute responsable de l'activation des parois des nanotubes, comparée à l'inactivité des mêmes parois en milieu neutre.

6.4.3 Les états de surface après éclairement UV

Des effets photo-induits non réversibles ont seulement été observés dans les milieux neutre et acide, le comportement des nanotubes en milieu basique étant identique avant et après éclairement.

En milieu neutre, le phénomène important est la disparition de l'état localisé à -0,2V, que nous avons attribuée à la photodissociation de l'eau adsorbée pour donner naissance à 2 groupes OH en surface. Cette dissociation s'accompagne de l'augmentation du dopage des couches et donc à l'activation des parois des tubes, comme cela a été suggéré dans le chapitre 5.

En milieu acide, à pH 3,5, la disparition après éclairement d'états de surface dans une zone de potentiel voisine de -0,2V (voir figure 6.14b), suggère qu'une contribution de même type se produit à ce pH, mais elle est trop faible pour être exploitée. Par contre il apparaît clairement qu'après éclairement l'insertion sous polarisation de protons dans la couche est facilitée, résultat d'un léger dopage de la couche sous éclairement de manière similaire à ce qui a été observé en milieu neutre.

Conclusion

Pour mettre en évidence la nature chimique des états de surface, les comportements électrochimique et photoélectrochimique de TiO_2-NT(TB) 20V45min ont été étudiés dans des milieux acide et basique pour comparer aux résultats obtenus en milieu neutre dans le chapitre V.

Une grande similitude des diagrammes de SIE en milieu alcalin avant et après exposition UV est observée, indiquant que l'effet photo induit est soit très faible, soit complètement réversible. Une valeur de 2 à 3 $\mu F.cm^{-2}$ est estimée pour la capacité de la zone de charge d'espace en considérant que toute la surface développée est active avant et après éclairement. Ce comportement diffère de celui observé en milieu neutre dans lequel les tubes sont inactifs avant excitation UV.

En outre, la faible variation de la capacité de la zone de charge d'espace en fonction du potentiel appliqué est le signe d'une faible variation de la courbure de bandes, ce qui signifie que, dans le milieu basique, les bandes glissent avec le potentiel en gardant une courbure quasi-constante. A nouveau ce comportement diffère de celui observé en milieu neutre pour lequel la courbure de bande est fortement dépendante du potentiel appliqué.

La comparaison entre les distributions exponentielles des états de surface en milieux basique et neutre montre l'absence totale, en milieu basique, de l'état localisé lié à l'adsorption d'eau moléculaire. De manière générale, les valeurs des capacités des états de surface sont environ 100 fois plus élevées en milieu basique qu'en milieu neutre indiquant une densité d'états de surface beaucoup plus importante en milieu basique. Ce résultat permet clairement d'associer les états de surface à des groupes OH. En outre, la distribution des états est bien plus étalée dans le gap d'énergie (850 meV) alors qu'elle n'est que de l'ordre de 250 meV dans le cas d'un milieu neutre.

Dans le milieu acide, sur le diagramme d'admittance de *TiO_2-NT(TB)20V45min,* une boucle à HF assez aplatie apparait qui correspond à une impédance de diffusion-insertion de protons. La valeur relativement élevée de la capacité de la zone de charge d'espace à l'obscurité avant UV, dans tout le domaine de potentiel, signifie que le milieu acide permet d'activer toute la surface des tubes en l'absence d'illumination. Une distribution étalée sur 103 meV pour les états de surface est observée avant et après illumination. L'impédance de diffusion est environ 10 fois

plus faible après éclairement, ce qui indique que l'insertion des protons devient plus facile après éclairement, c'est-à-dire que l'exposition à la lumière modifie la surface de TiO_2 de manière à favoriser l'insertion des protons sous polarisation.

L'estimation de la largeur de la zone de charge d'espace pour une faible chute de potentiel (1V) en milieu basique (10 nm) montre que la zone de charge d'espace s'étend dans toute la paroi des tubes avec un taux de dopage autour de 10^{20} cm^{-3}. Par contre en milieu acide, la largeur de la zone de charge d'espace estimée à 4 nm, montre un taux de dopage plus important (autour de 7 $\times 10^{20}$ à 8 $\times 10^{20}$ cm^{-3}). La comparaison entre les capacités surfaciques et l'étalement en énergie dans le gap dans les trois milieux indique que plus le taux d'hydroxylation de la surface est élevé, plus la capacité des états de surface est grande, et plus la distribution des états est étalée dans le gap.

Références

[1] F. Fabregat-Santiago, J. Bisquert, L. Cevey, P. Chen, M. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Gratzel, Journal of the American Chemical Society 131 (2)(2009) 558

[2] F. Fabregat-Santiago, I. Mora-Seró, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, Journal of Physical Chemistry B 107(3) (2003) 758

[3] Véronique SPAGNOL, Thèse : Propriétés super-hydrophiles de couches de TiO_2 nano-colonnaires. Caractérisation par méthode électrochimiques, Université Pierre et Marie Curie, 2008

[4] C. Di Valentin, G. Pacchioni, Physical Review Letters (2006) 97166803

[5] David M. Savory, David S. Warren, and A. James McQuillan, Journal of Physical Chemistry *C* 15(4) (2011) 902

[6] Davide S. Warren, Y. Shapira, H. Kisch, A. J. McQuillan, Journal of Physical Chemistry C Letters 111 (2007) 14286

[7] Davide S. Warren, A. J. McQuillan, Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 19373

[8] J. Yang, David S. Warren, K. C. Gordon, A. J. McQuillan, Journal of Applied. Physics 101 (2007) 023714

[9] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo, L.O.S. Bulhoes, Journal of Electroanalytical Chemistry 452 (1998) 229

[10] J. P. Diard, C. Montella, Journal of Electroanalytical Chemistry 557 (2003) 19

Chapitre VII

Comportement de TiO_2 nanotubulaire *TiO_2–NT(TB)20V45min* sous éclairement. Cas particulier du milieu basique

7.1 Mesure du photocourant en fonction du pH de la solution

La variation du photocourant en fonction du potentiel est représentée sur la figure 7.1 pour trois valeurs de pH. La vitesse de balayage est de 10 mV/s. Dans la solution pH 12,5, le courant anodique démarre à -0,69 V/ESC. Dans les solutions de pH 6,5 et 3,5, le courant anodique démarre presque au même potentiel, soit à -0.76 V/ESC. Cependant, alors que le démarrage se fait de manière abrupte dans la solution basique, la valeur du photocourant dans les milieux neutre et acide est d'abord très faible et indépendante du potentiel (plateau de photocourant), avant d'augmenter de manière significative à des potentiels plus anodiques. En première approximation le potentiel de démarrage du photocourant peut être utilisé pour déterminer le potentiel de bande plate, puisqu'en théorie pour un semiconducteur de type n, le photocourant se produit dès que la courbure des bandes devient favorable à la migration d'un trou photogénéré vers la surface, c'est-à-dire à la limite entre la situation d'accumulation ($E < E_{BP}$) et la situation de déplétion ($E > E_{BP}$).

La situation est plus complexe dans le cas présent, d'une part à cause de la présence de plateaux de photocourant, et d'autre part à cause du glissement des bandes d'énergie lorsque l'on passe de l'obscurité à l'éclairement, comme cela a été signalé au chapitre 5 pour le milieu neutre. Il faut remarquer aussi que dans le domaine de potentiels correspondant à ces plateaux, le courant stationnaire mesuré en mode potensiostatique est cathodique et ne devient anodique que pour des potentiels plus positifs. Nous avons donc choisi d'extrapoler la partie linéaire du photocourant sur l'axe des potentiels pour déterminer le potentiel de démarrage du photocourant appelé « onset potential » dans la littérature E_{onset} [1].

La variation de E_{onset} est tracée en fonction du pH à la figure 7.2. On constate qu'elle est quasi-linéaire avec une pente estimée à -67mV/unité pH, c'est-à-dire que la variation suit globalement une loi de Nernst. La présence du plateau de courant anodique en milieu neutre et acide peut alors être expliquée par la recombinaison des trous photogénérés avec les charges négatives stockées dans les états de surface. La densité des états (N_{ss}) peut être estimée de manière très approximative à partir de la charge associée au plateau de photocourant par la relation :

$$Nss = \Delta Q/(q \cdot S) = I \times \Delta t/(q \cdot S) = I \times \Delta E/(v \cdot q \cdot S) = I \times \frac{E_{onset} - E_{pap}}{v \cdot q \cdot S} \qquad \textbf{Equation 7.1}$$

avec v : la vitesse de balayage

S : la surface développée

ΔQ: la quantité de charge

E_{ocp}: le potentiel ouvert sous lumière

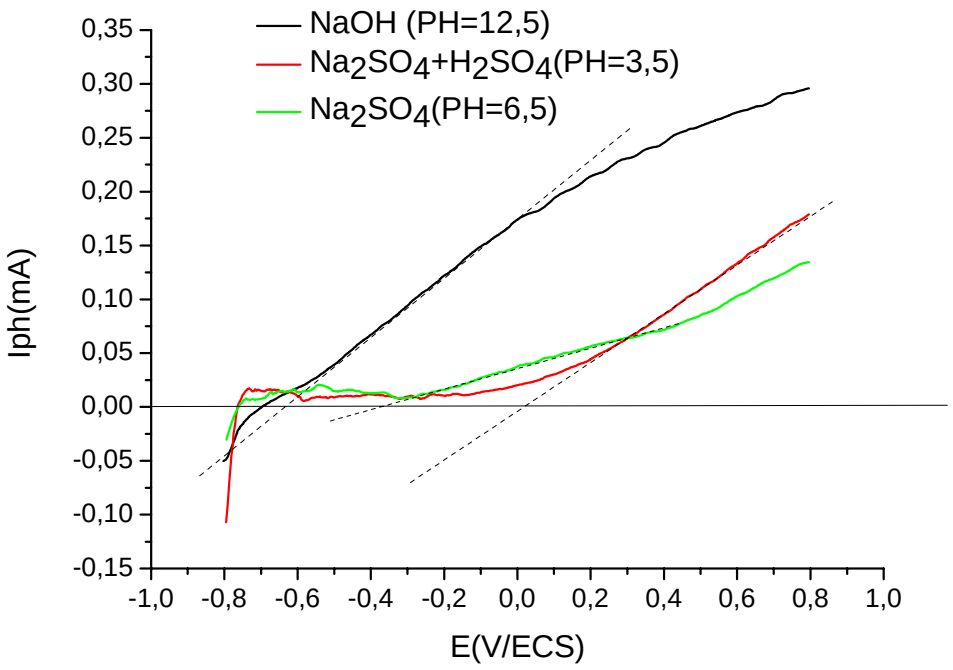


Figure 7.1 Variation du photocourant en fonction du potentiel en solution aqueuse, pour 3 valeurs de pH : 3,5 ; 6,5 et 12,5.

pH	**3,5**	**6,5**	**12,5**
E_{ocp}(V/ECS)	-0,76	-0,76	-0,69
E_{onset} estimé (V/ECS)	+0,02	-0,36	-0,63
ΔE (V)	0,78	0,40	0,06

Tableau 7.1 Valeurs du photo-potentiel et du potentiel (E_{onset}) de démarrage du photocourant

En prenant une valeur moyenne de plateau de courant anodique de 10 µA, la densité d'états de surface calculée est respectivement de 1,8 $\times 10^{14}$/cm^2 dans le milieu à pH 3,5 et de 0,9$\times 10^{14}$/cm^2 dans le milieu à pH 6,5, si on considère la surface développé de 27 cm^2 estimée dans le chapitre 5. On peut noter que la deuxième valeur est le même ordre de grandeur que celle obtenue au chapitre 5 dans le milieu neutre (0,7x10^{14} /cm^2).

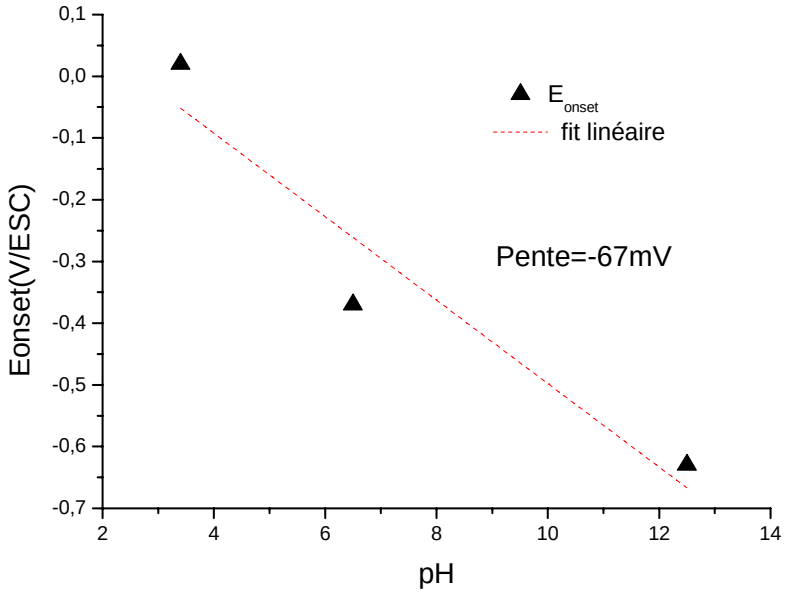


Figure 7.2 E_{onset} estimé en fonction de pH de l'électrolyte

7.2 Mesures d'impédance sur une couche de TiO_2 nanotubulaire 20V45min-TB sous éclairement en milieu basique.

L'étude du comportement de la couche nanotubulaire sous éclairement a été limitée au domaine basique, car c'est le milieu qui donne le photocourant le plus élevé. L'étude complète sous éclairement comprend d'abord des mesures d'impédance classiques, la détermination du rendement quantique et finalement des mesures par spectroscopie de photocourant en lumière modulée (IMPS).

Une série de mesures d'impédance a été effectuée sous éclairement dans la solution NaOH (pH=12,5) désaérée à différents potentiels, le potentiel en circuit ouvert étant de -0,63V/ECS. Les

données expérimentales recueillies en milieu NaOH sous UV sont représentées en coordonnées de Bode et Nyquist sur la figure 7.3.

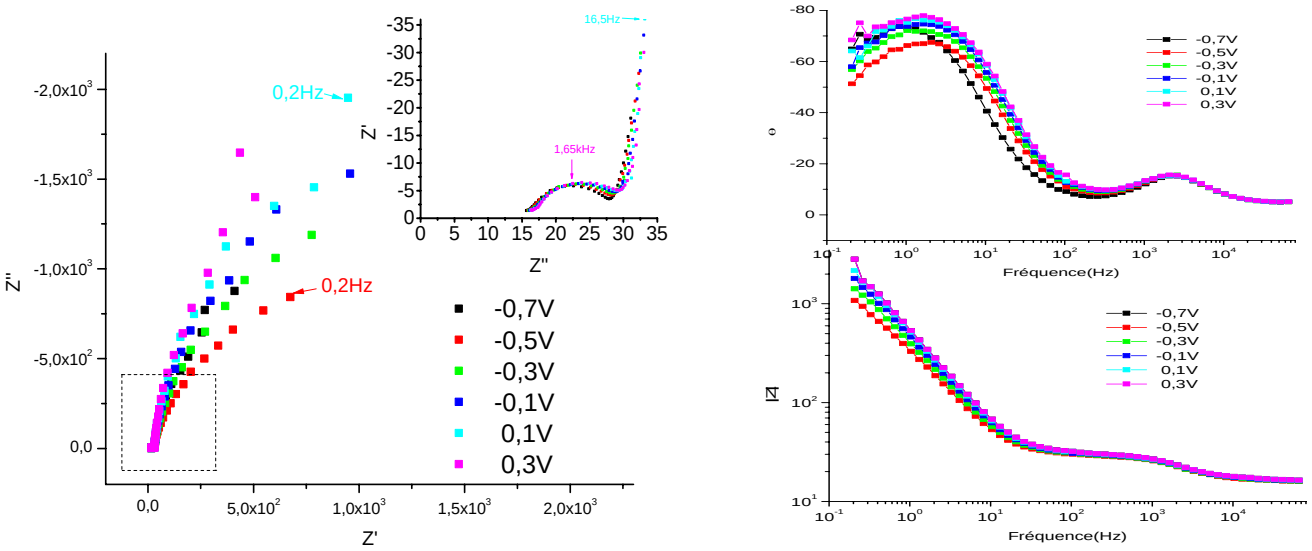


Figure 7.3 Diagrammes d'impédance sous exposition UV de l'échantillon *TiO_2-NT(TB)20V45min* en milieu NaOH (pH=12,5), en représentation de Nyquist et de Bode. L'insert est la représentation de Nyquist à basse fréquence.

Par rapport aux diagrammes obtenus à l'obscurité (Figure 6.1), on observe la présence d'une deuxième constante de temps dans le domaine HF, qui donne lieu également à une boucle sur la représentation de Nyquist (voir insert de la figure 7.3)

A l'obscurité, le comportement de TiO_2 nanotubulaire a été modélisé en utilisant un circuit QR représentant la zone de charge d'espace en parallèle avec un circuit RCW série correspondant aux états de surface, le tout en série avec la résistance d'électrolyte. La modélisation avec le logiciel Zsimpwin permet alors de déterminer 7 paramètres : Rs, Q_{sc}, n_{sc}, R_{sc}, R_{ss}, C_{ss}, et W_{ss}.

Sous éclairement, dans la zone de déplétion du SC il faut *a priori* également tenir compte du transfert de charge correspondant au transfert des trous photogénérés, vers des espèces en solution ou présentes à la surface du semiconducteur. Cela revient à rajouter un circuit RC ou RQ en série avec le circuit précédent, augmentant ainsi le nombre de paramètres inconnus (qui passent de 7 à 9 ou 10) et donc le nombre de combinaisons possibles. Par souci de simplification

on utilise souvent le circuit équivalent de la figure 7.4, qui met en série une résistance d'électrolyte avec un premier circuit RQ_1 lié au transfert de charge et un deuxième circuit RQ_2 lié au semiconducteur.

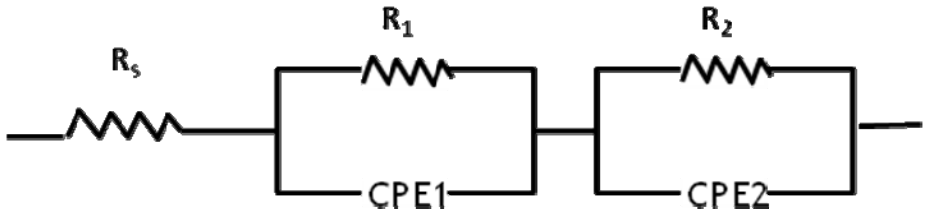


Figure 7.4 Circuit équivalent de l'échantillon *TiO₂-NT(TB)20V45min* en milieu au milieu NaOH (pH=12,5) sous éclairement

La capacité associée au semiconducteur est alors une combinaison (souvent tout simplement la somme lorsque les deux capacités sont en parallèle) de la capacité de zone de charge d'espace et de la capacité des états de surface. Les résultats de l'ajustement sont réunis dans le tableau 7.2.

E (V/ECS)	Rs (Ω)	Q_1 ($\mu\Omega^{-1}.S^n$)	n_1	R_1 (Ω)	R_2 (Ω)	Q_2 ($\mu\Omega^{-1}.S^n$)	n_2	Ceq(1) µF	Ceq(2) µF
-0,8	15,7	1275	0,93	9779	13,3	24,7	0,86	949,7	6,9
-0,7	15,6	712,6	0,93	2762	13,4	24,8	0,86	507,7	6,9
-0,6	15,9	617,1	0,90	3645	12,4	15,7	0,91	369,0	6,9
-0,5	16,0	579,4	0,89	2243	12,1	14,1	0,92	324,6	6,8
-0,4	16,1	499,4	0,91	2690	12,8	16,4	0.91	309,8	7,3
-0,3	16,4	450,1	0,92	3377	13,2	20,7	0,88	293,6	7,0
-0,2	16,8	420,0	0,93	4018	13,3	19,3	0,89	289,2	7,1
-0,1	16,2	381,4	0,94	4227	13,6	21,5	0,87	275,6	6,5
0	16,2	343,5	0,95	4160	14,2	21,4	0,87	261,3	6,5
0,1	16,3	322,6	0,95	4391	14,4	25,9	0,85	244,7	6,6
0,2	16,4	311,5	0,96	5603	14,5	26,0	0,85	250,0	6,6
0,3	16,4	295,8	0,96	5574	14,9	27,8	0,85	236,9	7,1
0,4	16,5	276,3	0,97	6070	15,0	26,2	0.85	233,9	6,7

Tableau 7.2 Résultats de l'ajustement pour *TiO₂-NT(TB)20V45min* en milieu NaOH (pH=12,5) sous éclairement

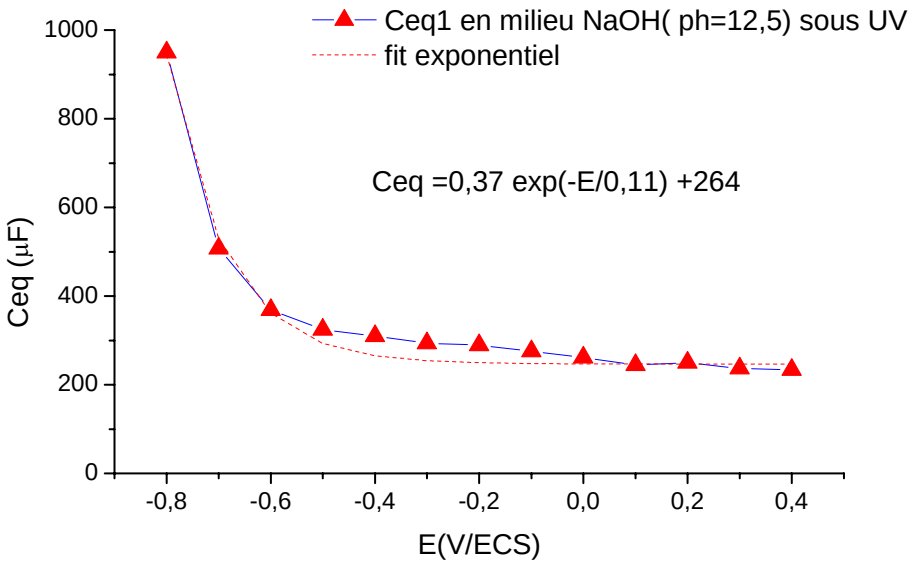


Figure 7.4 Variation de la capacité équivalente (Ceq1) sous éclairement dans NaOH et simulation de sa décroissance exponentielle en fonction du potentiel

7.2.1 Dans le domaine des BF et des fréquences intermédiaires

La capacité équivalente à CPE1 a été calculée comme précédemment en utilisant la relation de Brugg (Equation5.1) et on constate sur la figure 7.4 que sa variation est exponentielle en fonction du potentiel appliqué. Nous avons également vu au chapitre 6 que le potentiel appliqué a peu d'influence sur la courbure de bandes et donc sur la capacité de la zone de charge d'espace. De plus si on compare les valeurs de C_{ss} mesurées à l'obscurité (figure 6.4) à celles de la capacité globale calculée sous éclairement, on constate qu'elles sont très voisines dans le domaine des potentiels les plus anodiques. On peut donc penser que la capacité globale sous éclairement comme à l'obscurité est surtout fixée par la capacité des états de surface. En effet, il paraît probable que les états de surface jouent un rôle non négligeable lors de la production du photocourant qui traduit une étape de transfert des trous vers la solution ou l'injection d'électrons de la solution vers le substrat, via la couche de TiO_2.

7.2.2 Dans le domaine des HF

L'élément CPE2, caractérisé par le module Q_2 et l'exposant n_2, varie très peu dans la zone de potentiel explorée. La même remarque peut être faite pour la résistance R_2 qui varie entre 13 et 15 Ω dans tout le domaine de potentiel et n'est donc pas représentative d'un comportement de résistance de transfert de charge qui devrait être inversement proportionnelle au photocourant. En outre le calcul de la capacité équivalente moyenne selon la relation de Brugg aboutit à une valeur de 6,5 µF, soit une capacité surfacique de 0,24 µF/cm^2 si on considère la surface développée, valeur incompatible avec une capacité de double couche.

La comparaison entre les diagrammes de Nyquist à l'obscurité et sous éclairement limitée au domaine des hautes fréquences est reportée à la figure 7.5. On voit clairement que la résistance d'électrolyte estimée à 25 Ω à l'obscurité est en fait constituée d'une résistance d'électrolyte de 15 Ω mesurée sous éclairement et d'une résistance de film. Ce film plutôt isolant à l'obscurité, et se comportant comme un diélectrique sous éclairement pourrait correspondre à la couche barrière de TiO_2 présente entre le substrat de titane et la couche nanostructurée. Les caractéristiques de cette couche barrière dont la surface est alors égale à la surface géométrique (S = 0,64 cm^2) sont : une résistance de l'ordre de 8 Ω cm^2 et une capacité de l'ordre de 10 µF/cm^2.

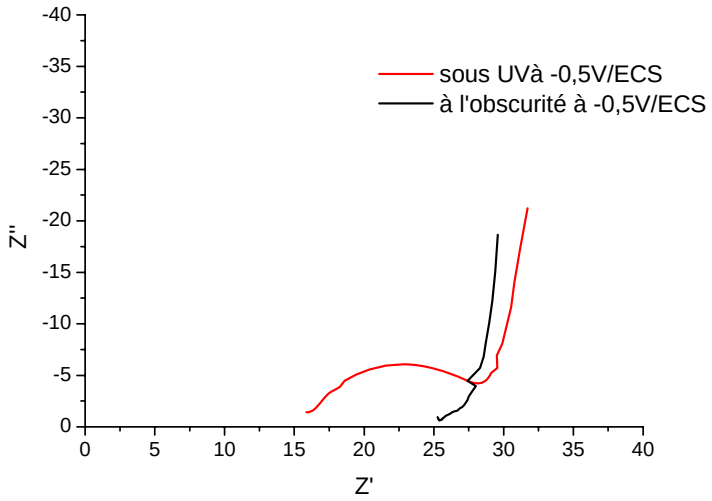


Figure 7.5 Diagrammes de Nyquist à l'obscurité et sous éclairement limitée au domaine des hautes fréquences.

L'application de la relation (Equation 7.2) caractéristique d'un condensateur plan :

$C= \varepsilon\varepsilon_o/d$ **Equation 7.2**

Avec ε = 100, ε_o = 8,85 10^{-14} F cm^{-2} et d l'épaisseur du condensateur nous permet d'estimer l'épaisseur de la couche barrière à environ 9 nm.

La présence d'une couche barrière entre le substrat de titane et la couche nanotubulaire a souvent été mentionnée dans la littérature [2] et réduit sensiblement les performances des couches de TiO_2 du point de vue de l'efficacité photoélectrochimique . Elle est attribuée à l'étape de recuit appliquée après celle d'anodisation, dans le but de favoriser la structure anatase pour les nanotubes. On peut noter que l'équipe de Grimes [3] a estimé la capacité d'une telle couche à 10 $\mu F/cm^2$, ce qui est en bon accord avec ce travail. Il faut noter que parmi les paramètres déterminés par le modèle ci-dessus, aucune résistance ne semble représenter celle de transfert de charge qui est censée diminuer quand le potentiel devient plus anodique et quand le photocourant augmente.

7.2.3 Discussion sur la couche barrière

Aux chapitres 5 et 6, lors de l'étude du comportement de TiO_2 à l'obscurité en fonction du pH, la diminution systématique de la résistance d'électrolyte après éclairement apparait dans les tableaux 5.2 au milieu neutre ,ainsi que dans les tableaux 6.3 et 6.4 pour le milieu acide. Nous savons à présent que cette diminution peut s'expliquer principalement par la diminution de la résistance du film barrière au cours de l'éclairement.

La résistance d'électrolyte a été mesurée systématiquement dans les 3 conditions : avant, pendant et après éclairement, pour les 3 valeurs de pH et les valeurs sont reportées dans le tableau 7.3

Dans les 3 milieux la résistance apparente d'électrolyte est plus élevée à l'obscurité que sous éclairement. Le résultat intéressant est qu'après 3 heures d'éclairement et retour à l'obscurité, la résistance apparente reste plus faible qu'avant éclairement dans les milieux neutre et acide. Par contre en milieu basique, elle retrouve sa valeur initiale.

Conditions d'exposition	Rs (Ω) à pH = 3,5	Rs (Ω) à pH = 6,5	Rs (Ω) à pH = 12,5
avant hν	11,8	7,6	25,5
pendant hν	7,0	4,3	16,5
après hν	8,0	5,9	25,5

Tableau7.3 Comparaison de résistance d'électrolyte à l'obscurité et sous UV dans milieu NaOH

Ces résultats confirment que l'éclairement n'induit aucun changement permanent en milieu basique, alors qu'il induit une modification permanente de la surface, y compris de celle du film barrière qui est rendu moins résistif. Il est fort probable que l'insertion d'hydrogène observé sur les parois des nanotubes et décrits dans les chapitres 5 et 6 pour les milieux neutre et acide se produise également dans la couche barrière et explique la diminution de la résistance.

7.3 Etude par spectroscopie de photocourant en lumière modulée de l'interface TiO_2/ NaOH pour la couche *TiO_2-NT(TB) 20V45min* et comparaison avec une couche compacte TiO_2

La spectroscopie de photocourant en lumière modulée (IMPS) constitue une technique complémentaire de l'impédance électrochimique classique, applicable à toute structure semiconducteur/électrolyte, sensible à l'effet de la lumière [4-9]. L'illumination de l'électrode semiconductrice par des photons d'énergie supérieure à celle de la bande interdite génère des paires électron-trou (e^-, h^+). Schématiquement, les paires (e^-, h^+) effectivement séparées vont donner lieu au photocourant traversant l'interface I_{ph}, de nature anodique, correspondant à une réaction d'oxydation d'une espèce en solution. Les paires (e^-, h^+) non séparées donnent lieu à un courant de recombinaison I_{rec} à la surface du semiconducteur. En appelant I_G le photocourant généré par les photons absorbés par le semiconducteur, I_G est la somme du courant de recombinaison I_{rec} et du photocourant I_{ph} :

$I_G = I_{rec} + I_{ph}$ **Equation 7.3**

I_G se comporte comme un générateur de courant dont l'amplitude est proportionnelle au flux de photons absorbés Φ, soit $I_G = q.\Phi$. Pour calculer la réponse IMPS de l'interface

semiconducteur/électrolyte, une partie (quelques pourcents) du flux incident est modulée sinusoïdalement, tel que $\Phi = \Phi o + \Delta\Phi(\omega)$, soit $I_G = I_G o + \Delta I_G(\omega)$. L'équation (Equation 7.3) ci-dessus peut être réécrite en termes de petits signaux :

$\Delta I_G(\omega) = \Delta I_{rec}(\omega) + \Delta I_{ph}(\omega) = q.\Delta\Phi(\omega)$ **Equation 7.4**

Par définition, la réponse IMPS $H(\omega)$ s'écrit :

$H(\omega) = \Delta I_{ph}(\omega) / q.\Delta\Phi(\omega) = \Delta I_{ph}(\omega) / \Delta I_G(\omega)$ **Equation 7.5**

Si au courant de recombinaison ΔI_{rec} on associe une impédance électrique $Z_{rec}(\omega)$, et au courant de transfert ΔI_{ph} une impédance $Z_t(\omega)$, l'équation 7.4 conduit à l'expression pratique suivante de $H(\omega)$:

$H(\omega) = \Delta I_{ph}(\omega) / \Delta I_G(\omega) = Z_{rec}/(Z_{rec} + Z_t)$ **Equation 7.6**

La modélisation de Z_{rec} et de Z_t permet d'obtenir une expression analytique de $H(\omega)$ en vue d'être comparée à l'expérience [1]. C'est la démarche suivie dans le présent travail, démarche basée sur l'élaboration de circuits électriques équivalents, mais dont les éléments ont, chacun, une signification physique bien identifiée. Notre démarche est complémentaire de celle, très générale, décrite dans la littérature, dans laquelle la relation (Equation7.6) n'est pas utilisée et la fonction $H(\omega)$ calculée directement à partir des équations d'évolution des espèces impliquées dans un schéma réactionnel donné [10].

En pratique, une analyse correcte d'un spectre IMPS doit tenir compte de la bande passante du potentiostat utilisé associée à la constante de temps RC de la cellule. Il a été montré que cela revient à multiplier l'expression théorique de $H(\omega)$ par un facteur $1/ (1+j\omega T)$, T étant inférieur à la milliseconde dans ces conditions expérimentales. Il est important de noter que $H(\omega)$ a le sens d'un rendement quantique, la limite physique de $H(\omega)$ en hautes fréquences est zéro, tandis qu'en très basses fréquences la limite de $H(\omega)$ est la valeur du rendement quantique que l'on peut déterminer en mesurant directement le flux incident et le photocourant en régime continu.

7.3.1 Dispositif expérimental

Le banc de mesure IMPS est représenté sur la figure 7.6. La partie optique comprend une source de lumière (Xénon 150W CERMAX) dont le faisceau, collimaté par une lentille, est divisé

en deux à l'aide d'une lame séparatrice. L'un des faisceaux, dit de référence, irradie une photodiode au silicium étalonnée servant à la mesure du flux, un convertisseur courant-tension délivrant un signal en tension proportionnel au courant de court circuit de la photodiode. L'autre faisceau irradie la cellule électrochimique à trois électrodes. Celle-ci est polarisée à l'aide d'un potentiostat (Solartron 1287) qui fournit la valeur du courant traversant la cellule.

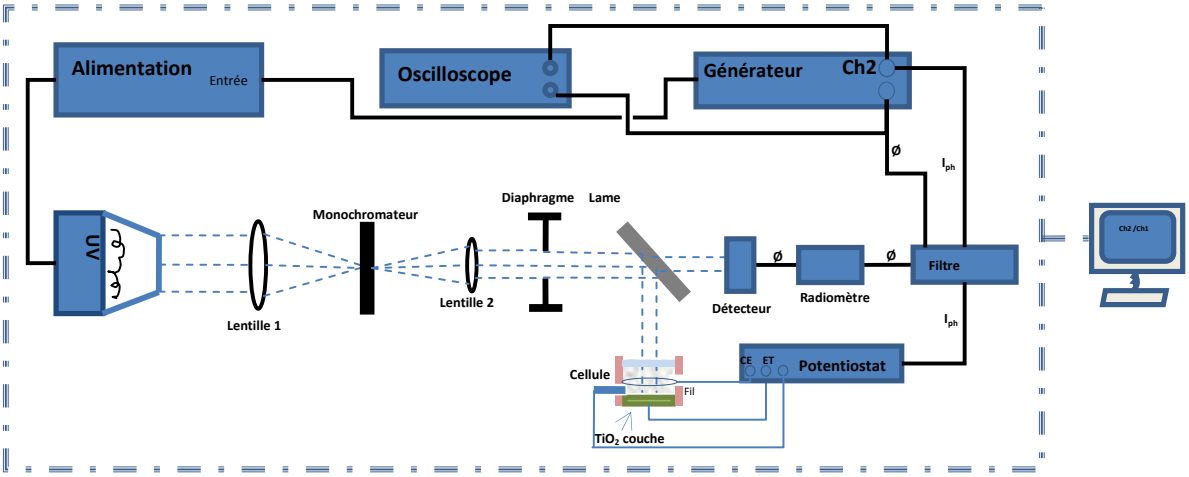


Figure 7.6 : Dispositif expérimental pour le relevé des diagrammes IMPS et les mesures directes de rendement quantique.

En régime modulé, les deux signaux après filtrage, s1(ω) pour le flux, et s2(ω) pour le photocourant sont envoyés respectivement sur les canaux 1 et 2 d'un analyseur de fonction de transfert (SOLARTRON 1253) qui fournit la valeur complexe du rapport s2(ω)/s1(ω), lequel, à des constantes d'étalonnage près, donne la valeur complexe de H(ω). Dans les conditions de nos expériences, on a vérifié que les réponses IMPS restaient inchangées pour des taux de modulation de la lumière compris entre 10 et 30%. De même, on a vérifié, en utilisant une photodiode au silicium, que la rotation de phase due à la chaîne de mesure commençait vers 2 kHz, fixant la limite pratique du domaine de fréquence utilisable à environ 5 kHz.

7.3.2 Résultats IMPS sur des couches nanotubulaires

La figure 7.7 montre l'allure de la réponse IMPS obtenus sous irradiation UV d'une couche nanotubulaire de TiO_2 au contact d'une solution NaOH 0,1M contenant 0,1M de méthanol. Le rendement quantique stationnaire (limite à fréquence nulle du diagramme) est de 0,05. Cette valeur est en assez bon accord avec les résultats IMPS de Lynch *et al* sur des nanotubes de TiO_2 deux fois plus longs (2,4 µm) que dans le présent travail pour des conditions d'illumination voisines (flux de photons environ 10^{14} $cm^{-2}s^{-1}$), mais en milieu 0,1M Na_2SO_4 [11].

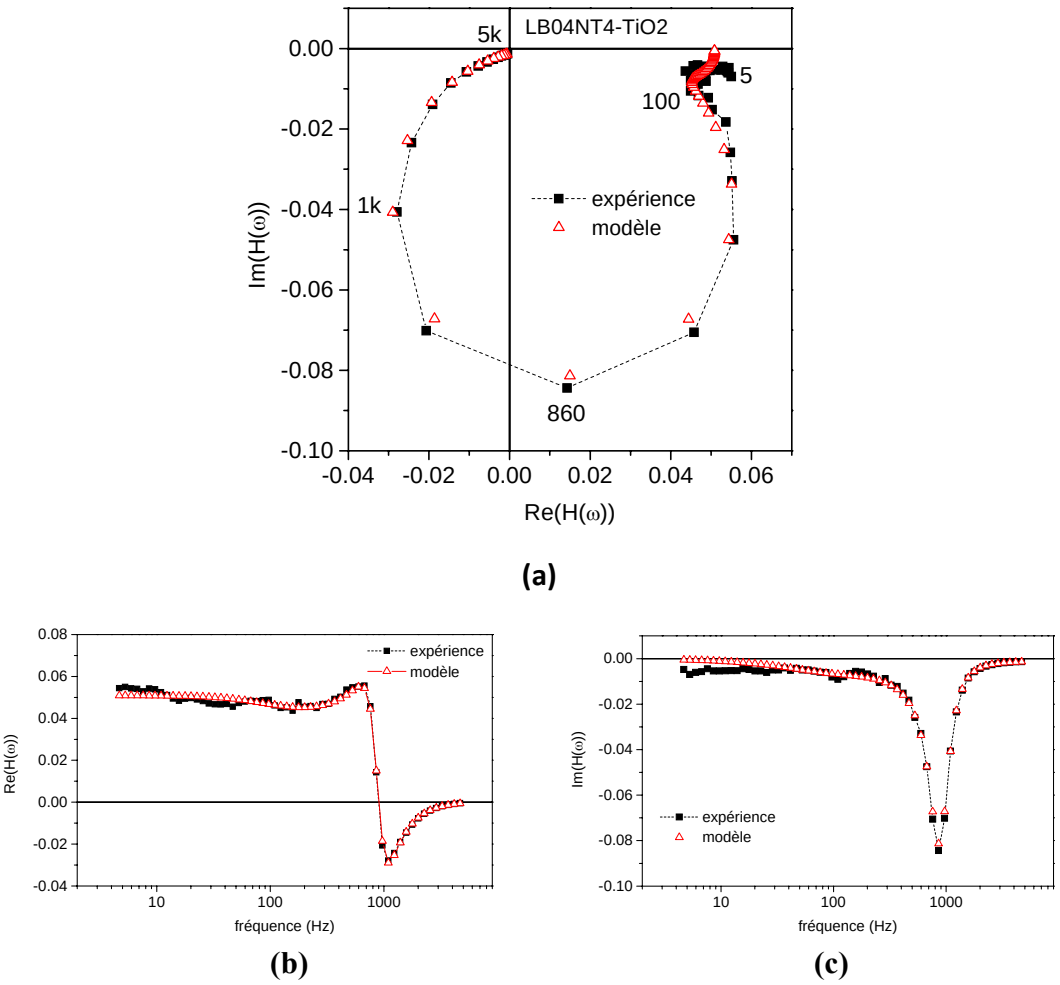


Figure7.7 : Spectre IMPS (19 points/décade) dans les représentations de Nyquist(a)et de Bode (b et c) d'une couche nanotubulaire de TiO_2 polarisée à +0,4 V/ (Ag/AgCl) dans une solution NaOH 0,1M+ 0,1M MeOH ; photocourant = 0,3µA sous éclairement d'une lampe Xénon 150W correspondant à un flux de photons d'environ 10^{14} $cm^{-2}s^{-1}$.

En représentation de Nyquist un cercle parfait situé dans le demi plan négatif est observé, avec aux basses fréquences une accumulation des points mesurés autour de la valeur limite de 0,05. Ce comportement peut être considéré comme la signature d'un phénomène résonant, alors qu'habituellement on observe un demi-cercle ou une combinaison de demi-cercles caractéristiques de processus de relaxation. L'interface semiconducteur/électrolyte est essentiellement contrôlée par des effets capacitifs, *via* la capacité de charge d'espace C_{sc}, la contribution capacitive d'états de surface, la capacité de Helmholtz C_H. Pour rendre compte du caractère résonant observé présentement, il faut donc admettre l'existence d'une contribution inductive dont on tentera de préciser l'origine physique dans la suite de ce texte.

Afin de préciser la dépendance en fréquence de la réponse IMPS, on a recherché dans un premier temps une représentation formelle du spectre expérimental de la figure 7.7 en utilisant un nombre réduit de paramètres. Notre modélisation formelle est basée sur la relation 7.6 faisant intervenir les deux impédances Z_{rec} et Z_t.

Sachant que le modèle le plus simple pour chacune de ces deux quantités est un circuit parallèle résistance – capacité, nous avons simplement ajouté une self à chacune des résistances conduisant aux expressions suivantes pour les deux impédances :

$$Z_{rec}^{-1} = j\omega C_{sc} + (R_{rec} + L_{rec})^{-1} \qquad \textbf{Equation 7.7a}$$

$$Z_t^{-1} = j\omega C_H + (R_t + L_t)^{-1} \qquad \textbf{Equation 7.7b}$$

Comme le montre la figure 7.7, ce modèle décrit de manière satisfaisante la réponse IMPS, avec seulement 7 paramètres, y compris la constante de temps T de l'ensemble potentiostat-cellule. Les valeurs des paramètres, obtenues par ajustement non linéaire par une méthode de simplexe, sont données dans le tableau 7.4.

C_{sc}(µF)	R_{rec} (ohm)	L_{rec} (µH)	C_H (µF)	R_t (ohm)	L_t (µH)	T (ms)
605	0,039	54	64	0,73	26	1,7

Tableau 7.4 : Valeurs des paramètres impliqués dans le modèle formel défini par les relations 5a et 5b. L'écart-type réduit de l'ajustement est de 4,409.

Il est remarquable de constater que la fréquence de résonance f_r associée aux éléments C_{sc} et L_{rec}, à savoir $f_r = (1/2\pi).(L_{rec}C_{sc})^{-0,5}$ = 880 Hz correspond au sommet du cercle dans le plan de Nyquist. Il est aussi remarquable de signaler que l'introduction de capacités non idéales (CPE) dégrade systématiquement la qualité de l'ajustement.

7.3.3 Modélisation de l'impédance de recombinaison (Cardon)

Le modèle formel (Equations. 7.7a et 7.7b) a permis de mettre en évidence l'existence probable d'une contribution inductive dans l'impédance de recombinaison Z_{rec}. Le schéma habituel d'une simple résistance pour représenter les recombinaisons est donc insuffisant pour représenter les résultats IMPS obtenus sur les couches nanotubulaires. Il a été montré dans la littérature par F. Cardon [12] que des échanges électroniques entre un état de surface, les bandes de valence et de conduction, et avec des réactants à la surface du semiconducteur conduisaient à une impédance comprenant deux branches série en parallèle, l'une capacitive (R_1,C), l'autre inductive (R_2,L) [12]. On considère un état de surface Es dans la bande interdite, de densité N_{ss}, et de taux de remplissage en électrons f. Il peut échanger des électrons avec les bandes de conduction et de valence et avec des réactifs à la surface du semiconducteur ou en solution. Le schéma réactionnel est illustré dans la figure 7.8.

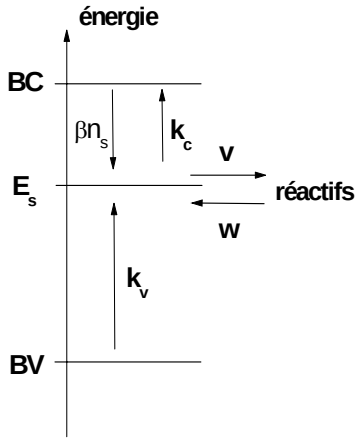


Figure 7.8 Schéma réactionnel décrivant les échanges électroniques *via* un état de surface, d'après F. Cardon [12].

Le courant étant conservatif, il peut être exprimé soit à partir des échanges avec les bandes, soit en considérant le flux de charges entrant ou sortant au niveau de l'état. Avec les notations de la figure 7.8, on peut écrire :

$$I = qN_{ss}(1-f)[\beta_n n_s + k_v] - qN_{ss} f k_c \qquad \textbf{Equation 7.8}$$

et

$$I = qN_{ss}\frac{df}{dt} + qN_{ss} fw - qN_{ss}(1-f)v \qquad \textbf{Equation 7.9}$$

où n_s est la concentration en électrons dans la bande de conduction. Considérant la réponse aux petits signaux, en combinant les deux relations ci-dessus et en éliminant k_c, on obtient l'expression de la composante alternative du courant ΔI :

$$\Delta I = qN_{ss}[i\omega + v + w]\frac{\beta_n n_{so}(1-f_o)f_o}{i\omega f_o + \beta_n n_{so} + v + k_v}\cdot\frac{\Delta n_s}{n_{so}} \qquad \textbf{Equation 7.10}$$

L'indice « o » se réfère aux conditions stationnaires. L'expression de l'admittance $\Delta I/\Delta V$ se déduit de la relation (equation7.10) en considérant que n_s suit une loi de Boltzman, soit $n_s \approx \exp(qV/kT)$ et $\Delta n_s/n_{so} = (q/kT)\,\Delta V$:

$$\frac{\Delta I}{\Delta V} = \frac{q^2}{kT}N_{ss}[i\omega + v + w]\frac{\beta_n n_{so}(1-f_o)f_o}{i\omega f_o + \beta_n n_{so} + v + k_v} \qquad \textbf{Equation 7.11}$$

L'admittance s'identifie avec le circuit équivalent rappelé dans la figure 7.9 avec l'expression théorique de chacun des composants.

$$R_1 = \frac{kT}{q^2 N_{ss}(1-f_o)\beta_n n_{so}} \qquad C = \frac{q^2 N_{ss}}{kT}\frac{\beta_n n_{so} f_o(1-f_o)}{(v + k_v + \beta_n n_{so})}$$

$$R_2 = \frac{kT}{q^2 N_{ss}}\frac{(v + k_v + \beta_n n_{so})}{f_o(1-f_o)\beta_n n_{so}(v+w)} \qquad L = \frac{kT}{q^2 N_{ss}}\frac{1}{(1-f_o)\beta_n n_{so}(v+w)}$$

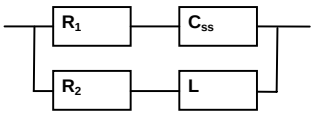


Figure 7.9 : Circuit équivalent décrivant les échanges électroniques *via* un état de surface, d'après F. Cardon [12].

7.3.4 Modélisation de la réponse IMPS et comparaison à l'expérience

Si l'on admet qu'à la surface d'un film de TiO_2, les recombinaisons ont lieu via un état de surface échangeant des électrons avec les bandes et avec des réactifs à la surface, le circuit de la figure 7.9, complété par la capacité de charge d'espace en parallèle, représente l'impédance de recombinaisons Z_{rec} (Figure 7.10). Concernant l'impédance de transfert Z_t, l'option la plus simple est la combinaison en parallèle d'une résistance de transfert R_t et de la capacité de Helmholtz C_H, à l'interface semiconducteur-électrolyte. La réaction de transfert correspond au photocourant traduisant l'oxydation des réactifs en solution par les trous photogénérés dans la bande de valence. On verra dans la suite que l'ajout en parallèle d'une branche comprenant une self-inductance L_t en série avec une résistance R_{tl} améliore la représentation des diagrammes IMPS expérimentaux. Etant données les expressions de Z_{rec} et Z_t, la réponse IMPS est alors calculée à l'aide de la relation (équation7.6).

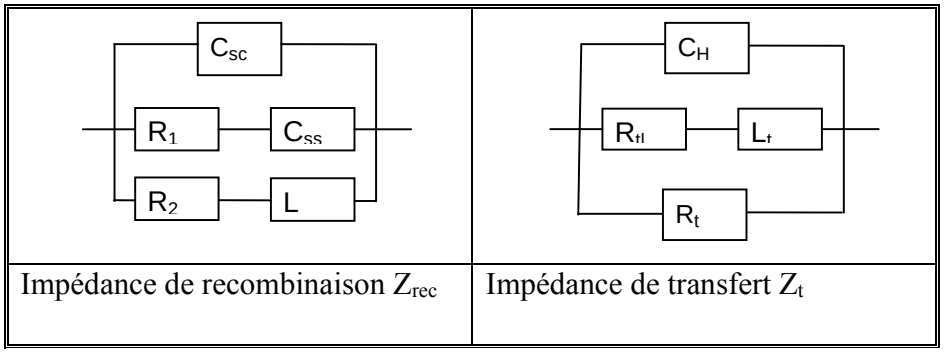


Figure 7.10 Représentation des impédances de recombinaisons et de transfert utilisées pour analyser la réponse IMPS de couches nanotubulaires de TiO_2 dans NaOH 0,1M + 0,1M MeOH.

Pour les deux options, Z_t avec ou sans la branche inductive, les courbes ajustées représentent qualitativement le diagramme expérimental, de façon similaire à ce qui est représenté dans la figure 7.7. Toutefois, comme le montre la figure 7.11, les écarts entre valeurs expérimentales et ajustées, pour les parties réelle et imaginaire respectivement, sont notablement réduits lorsque la branche inductive (R_t, L_t) est introduite dans l'expression de Z_t. Plus précisément, l'écart-type réduit χ est de 7,76 (5,34) en l'absence ou en présence de la branche inductive respectivement. Par contre, aux plus basses fréquences explorées, il y a peu de différence entre les deux traitements, le désaccord entre modèle et expérience pouvant venir d'une éventuelle dérive du système, compte tenu de l'allongement du temps de mesure aux basses fréquences.

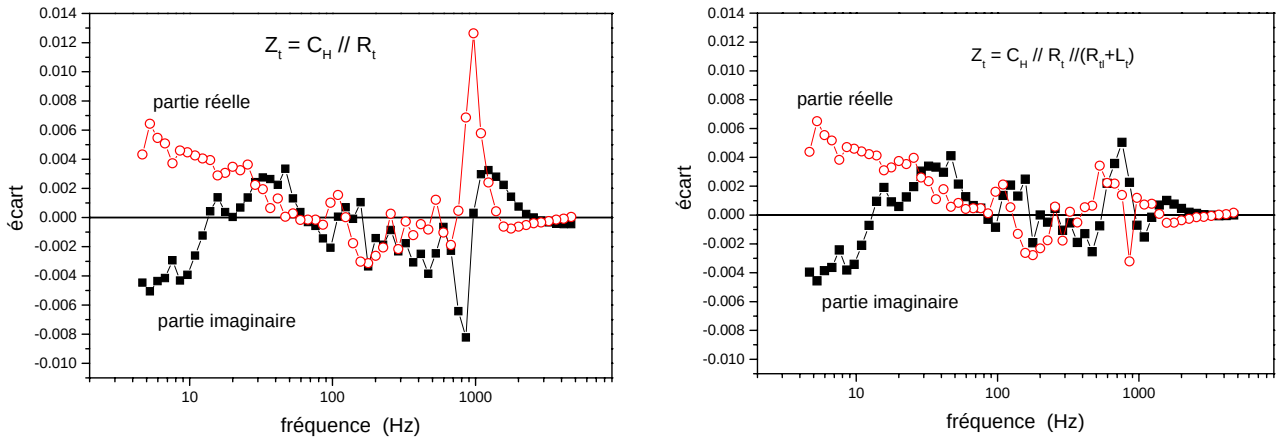


Figure7.11 : Analyse des diagrammes IMPS ; écarts entre valeurs expérimentales et ajustées suivant que l'impédance de transfert contient ou non une branche inductive.

Le tableau 7.5 donne la liste des paramètres obtenus avec le meilleur ajustement, c'est-à-dire celui prenant en compte l'inductance L_t. Lors de l'ajustement, compte tenu de la très faible valeur de la résistance R_1, on a constaté qu'il n'était pas possible de rechercher simultanément les capacités C_{sc} et C_{ss} (cf. figure.7.10). Ces deux capacités se retrouvant pratiquement en parallèle, leurs valeurs s'ajoutent. On a donc été conduit à fixer C_{sc} à une valeur arbitrairement choisie, égale à 100 µF. De même, dans la procédure d'ajustement, il est apparu nécessaire de fixer une des deux résistances R_1 et R_2 ; après différentes tentatives, nous avons choisi de fixer R_1 à la valeur de 0,001 ohm, laissant R_2 libre.

C_{ss}(mF)	R_1(ohm)	L(µH)	R_2(ohm)	C_H(µF)	R_t(ohm)	R_{tl}(ohm)	L_t(µH)	T(µs)
39,0	0,001	0,87	0,00113	32	0,81	0,022	22	40

Tableau 7.5 : Valeurs des paramètres du modèle défini dans la figure 7.10. Ecart-type réduit = 5,018 ; C_{sc} fixé arbitrairement à 100 µF et R_1 à 0,0010 ohm.

On constate que la fréquence de résonance f_r associée aux éléments $C = C_{sc} + C_{ss}$ et L dans l'impédance de recombinaisons, à savoir $f_r = (1/2\pi).(LC)^{-0,5}$ = 850 Hz correspond au sommet du

cercle dans le plan de Nyquist. Par contre, la fréquence caractéristique associée à l'impédance de transfert, soit $f_r = (1/2\pi).(L_tC_H)^{-0,5}$ vaut 6kHz et se situe en dehors de ce cercle.

Dans le cadre du modèle à un état de surface développé par F. Cardon (cf. figure7.9), on a tenté une simulation des paramètres du Tableau 7.5 caractérisant les recombinaisons. Les expressions théoriques donnant les quatre paramètres R_1, R_2, C et L conduisent à des valeurs par unité de surface ; la comparaison à l'expérience fait intervenir la surface réelle, qui, dans le cas des structures nanotubulaires, est très largement supérieure à la surface géométrique. Le tableau 7.6 fournit une comparaison entre valeurs modélisées et valeurs déduites du diagramme IMPS, en tenant compte d'un facteur 30 entre surface réelle et surface géométrique.

	R_1	**R_2**	**C**	**L**
Valeurs calculées par unité de surface	0,054 Ohm cm^2	0,18 Ohm cm^2	560 $\mu F cm^{-2}$	5,4 $\mu H\ cm^2$
Valeurs calculées pour une surface de 30 cm^2	0,0018 ohm	0,006 ohm	17 mF	0,18 µH
Valeurs expérimentales (tableau 2)	0,0010 ohm	0,0011 ohm	39 mF	0,9 µH

Tableau 7.6 : Simulation des paramètres décrivant les recombinaisons ; $N_{ss} = 1.10^{15}$ cm^{-2}, $n_s=1.10^{17} cm^{-3}$, $f_o= 0,9$, $\beta n_s = 3.10^4$ s^{-1}, $(v+w)^{-1} = 1.10^4$ s, surface réelle = 30 cm^2.

Un accord semi quantitatif est obtenu entre ce modèle à un état et l'expérience. Il est globalement satisfaisant pour les quatre paramètres intervenant dans ce modèle. La simulation, bien qu'approchée, montre que les recombinaisons ont lieu *via* un état de surface de concentration surfacique très élevée (10^{15} cm^{-2}). Elle montre également que cet état échange des

charges avec des sites donneur/accepteur à la surface, phénomène à l'origine de l'inductance mise en évidence par la technique IMPS.

7.3.5 Résultats IMPS sur des couches compactes

Les figures 7.12 et 7.13 montrent les réponses IMPS d'une couche TiO_2 compacte formée par PVD sous éclairement polychromatique d'une lampe Xénon, dans deux milieux différents.

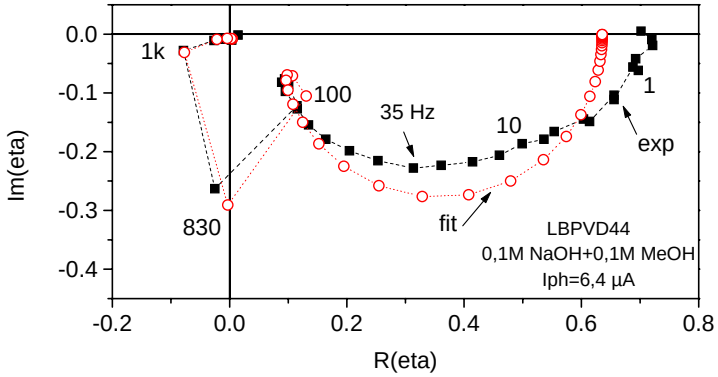


Figure 7.12 : Diagramme IMPS (9 points/décade) d'une couche TiO_2 compacte au contact d'une solution 0,1M NaOH + 0,1M MeOH polarisée à +0,4 V/(Ag/AgCl) ; photocourant =6,4 µA sous éclairement d'une lampe Xénon 150W ; flux de photons ≈ 10^{14} $cm^{-2}s^{-1}$.

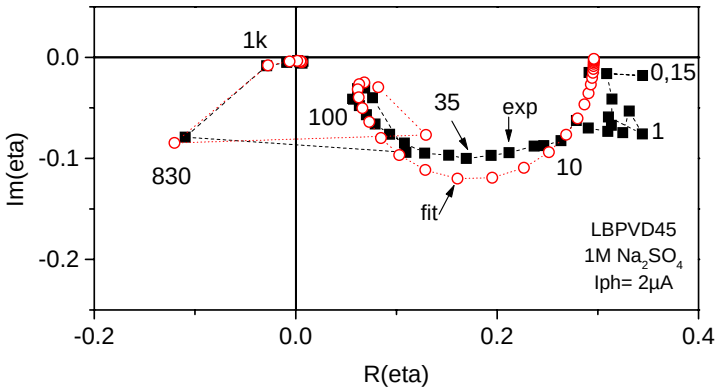


Figure 7.13 : Diagramme IMPS (9 points/décade) d'une couche TiO_2 compacte au contact d'une solution 1M Na_2S0_4 polarisée à +0,4 V/(Ag/AgCl) ; photocourant = 2 µA sous éclairement d'une lampe Xénon 150W ; flux de photons ≈ 10^{14} $cm^{-2}s^{-1}$.

Dans le cas du milieu 0,1NaOH+0,1M MeOH, le photocourant stationnaire atteint 6,4 µA et le rendement quantique 0,7 (Figure 7.12). Pour le milieu 1M Na_2SO_4, le photocourant stationnaire n'est que de 2 µA et corrélativement le rendement quantique devient 0,3. Dans les deux cas, on observe la présence d'un effet résonant dans la gamme des kHz, comme dans le cas des couches nanotubulaires. Contrairement à ces dernières, on observe, en dessous d'une centaine de Hz, la présence plus classique d'un arc dans le quadrant (plus, moins) se fermant sur la valeur stationnaire du rendement quantique.

Le modèle précédemment développé pour les couches nanotubulaires (Figure 7.10) s'avère également applicable pour rendre compte qualitativement de l'allure des spectres IMPS des couches TiO_2 compactes. Comme précédemment, on ne peut atteindre que la somme C_{sc}+C_{ss} des capacités de charge d'espace et d'états de surface. Par ailleurs, on a constaté que la résistance R_1 devait être fixée à zéro. Les résultats de nos simulations sont donnés dans le tableau 7.7, le coefficient de qualité χ étant de l'ordre de 11.

Les valeurs des paramètres obtenues pour les deux systèmes sont voisines, avec cependant une différence marquée pour la résistance de transfert, beaucoup plus élevée en l'absence de méthanol, connu pour réagir rapidement avec les trous photogénérés. Le phénomène résonant centré vers 800 Hz est toujours représenté par le couplage de la capacité totale du semiconducteur (C_{sc}+C_{ss}) avec l'inductance L. Par contre, la fréquence caractéristique associée à l'impédance de transfert se situe dans la gamme 2545 Hz (NaOH+MeOH) et 1832Hz (Na_2SO_4), une décade plus bas que dans le cas des couches nanotubulaires.

Milieu	**C_{sc}+C_{ss} (mF)**	**L (µH)**	**R_2 (ohm)**	**R_t(ohm)**	**C_H(µF)**	**R_{tl}(ohm)**	**L_t(µH)**	**T(µs)**	**χ**
NaOH+MeOH	2,52	16	0,022	2,9	23	0,012	170	56	11,2
Na_2SO_4	2,32	21	0,016	13	22	0,04	343	21	11,1

Tableau 7.7: Paramètres tirés de la simulation des diagrammes IMPS de couches compactes suivant le modèle décrit dans la figure 7.10.

Par analogie avec ce qui a été fait pour les couches nanotubulaires, on a procédé à une simulation des paramètres caractéristiques des recombinaisons (Tableau 7.8). Comme précédemment, il est nécessaire d'admettre que les recombinaisons impliquent un état de surface de forte densité, de l'ordre de 10^{15} cm^{-2}. Par ailleurs, la densité d'électrons dans la bande de conduction serait de l'ordre de 10^{16} cm^{-3} pour les couches compactes, alors qu'il est plutôt 10^{17} cm^{-3} pour les couches nanotubulaires.

	R_2 (ohm cm^2)	**C (mFcm^{-2})**	**L (µH cm^2)**
Valeurs calculées	0,06	1,6	11
Valeurs expérimentales	0,02	2,4	18

Tableau 7.8 : Simulation des paramètres décrivant les recombinaisons pour les couches TiO_2 compactes; $N_{ss} = 1.10^{15}$ cm^{-2}, $n_s=1.10^{16}cm^{-3}$, $f_o= 0,5$, $\beta n_s = 3.10^3$ s^{-1}, $(v+w)^{-1} = 1.10^4$ s, surface de l'électrode = 1 cm^2.

7.3.6 Discussion

Comme il a été exposé ci-dessus, les réponses IMPS des couches TiO_2 nanotubulaires et compactes répondent au même schéma électrique. Cependant, les premières présentent un rendement quantique faible (0,05) et une capacité d'états de surface C_{ss} très élevée (≈ 40 mF), en rapport avec leur grande surface développée. Les couches compactes présentent elles un rendement quantique élevé (0,3 à 0,7) qui dépend de la réactivité du milieu électrolytique (présence ou non d'un accepteur de trous [11]) et une capacité d'états de surface C_{ss} plus modeste (2,4 mF), en rapport avec leur surface réelle égale à la surface géométrique. De cette comparaison, il ressort que les phénomènes de recombinaisons sont prépondérants dans les couches nanotubulaires, et le sont beaucoup moins pour les couches compactes. Toutefois, les études IMPS ont mis clairement en évidence une contribution inductive dans les phénomènes de recombinaisons. Selon le modèle décrivant la réponse électrique d'un état recombinant, la contribution inductive provient des échanges électroniques avec des espèces donneur et/ou accepteur à la surface, ces dernières pouvant être par exemple des espèces adsorbées. Dans le cas des couches nanotubulaires, ce courant d'échange entre des états de surface et des espèces

adsorbés peut être très élevé compte tenu de la forte densité d'états associée à la grande surface développée. Ce constat peut contribuer à expliquer l'efficacité observée par des couches nanotubulaires lors de la photo dégradation de polluants organiques [13].

La présence d'une branche inductive dans l'impédance de transfert de charges, si l'on se réfère à la littérature [14], conduit à admettre que la réaction de transfert à partir de la bande de valence pourrait mettre en jeu un intermédiaire adsorbé.

Par ailleurs, nos résultats confirment l'efficacité du méthanol comme accepteur de trous, augmentant le photocourant et, conséquemment, le rendement quantique [11]. Toutefois, même en présence de méthanol, on a obtenu une valeur relativement faible (0,05) pour le rendement quantique des couches nanotubulaires. Ce résultat peut s'expliquer d'une part par l'épaisseur de la couche nanotubulaire (≈1µm) inférieure à la longueur de pénétration de la lumière (>2µm), d'autre part par l'intensité du flux de photons. Il a en effet été montré dans la littérature que le rendement quantique diminue lorsque le flux de photons augmente [11]. De plus, la porosité de la structure nanotubulaire a pour effet direct de réduire la surface du matériau pouvant absorber les photons. Celle-ci a été estimée inférieure à la moitié de la surface géométrique [15].

En conclusion de cette étude, il ressort nettement que les phénomènes d'adsorption jouent un rôle essentiel dans tous les échanges électroniques, recombinaisons et transfert, ayant lieu sous éclairement, en régime anodique, entre une électrode TiO_2 et un milieu électrolytique basique.

Conclusion

Dans cette partie du travail, le comportement de *TiO_2-NT(TB)20V45min* sous éclairement UV se limite au milieu basique, dans lequel les états de surfaces semblent jouer un rôle déterminant dans le mécanisme de transfert de charge. En outre la comparaison entre les valeurs de photocourant obtenues dans les milieux acide, neutre et basique, montre qu'elles sont nettement plus élevées en milieu basique, ce qui justifie que pour des application en photocatalyse, le milieu basique est souvent privilégié par rapport aux milieux neutre ou acide.

Sous éclairement, une diminution de la résistance d'électrolyte par rapport à l'obscurité traduit l'existence d'une couche barrière entre le substrat de titane et la couche nanotubulaire.

Celle-ci se comporte à l'obscurité comme une résistance en série avec la résistance d'électrolyte, et comme un diélectrique décrit par un circuit RC sous éclairement.

Une étude par IMPS *de TiO_2-NT(TB)20V45min* a été réalisée en milieu NaOH contenant du méthanol. Par comparaison avec le comportement d'une couche compacte, la couche nanotubulaire présente une contribution inductive dans le diagramme d'impédance et un rendement quantique très faible (0,05) qui s'expliquent par une forte vitesse de recombinaison à l'interface réactif /états de surface. Ces résultats confirment le rôle prédominant joué par les états de surface (ici sous forme de groupe hydroxyle) dans les mécanismes de transfert de charge pour les structures nano-structurées avec de grandes surfaces développées telles que les structures nanotubulaires.

Références

[1] B. P. Nelson, R. Candal, R. M. Corn, M. A. Anderson, Langmuir 16 (15) (2000) 6094

[2] N. K.Allam , K. Shankar, C. A. Grimes, Advanced Materials 20(20) (2008) 3942

[3] F. Fabregat-Santiago, E.M. Barea, J. Bisquert, G. K. Mor, K. Shankar, C. A. Grimes, Journal of the American Chemical Society 130 (2008) 11312

[4] J. Schefold, Journal of Electroanalytical Chemistry 341 (1992) 111.

[5] L. Dloczik, O. Ileperuma, I. Lauermann, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, G. Redmond, N.J. Shaw, I. Uhlendorf, Journal of Physical Chemistry B 101 (1997) 10281.

[6] C. Grasso, M. Nanu, A. Goossens, M. Burgelman, Thin Sold Films 480-481 (2005) 87

[7] P.E. de Jongh, D. Vanmaekelbergh, Journal of Physical Chemistry B 101 (1997) 2716

[8] G. Franco, L.M. Peter, E.A. Ponomarev, Electrochemistry Communications 1 (1999) 61

[9] J. R. Jennings, A. Ghicov, L. M. Peter, P. Schmuki, A. B. Walker, Journal of the American Chemical Society 130 (2008) 13364

[10] E. A. Ponomarev, L. M. Peter, Journal of Electroanalytical Chemistry 396 (1995) 219

[11] R. P. Lynch, A. Ghicov, P. Schmuki, Journal of Electrochemical Society. 157(3) (2010) G76

[12] F. Cardon, Physica 57 (1972) 390

[13] A. Atyaoui, L. Bousselmi, H. Cachet, P. Pu, E.M.M. Sutter, *Journal of Photochemistry and Photobiology A* 224(1) **2011** p.71

[14] M. E. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New jersey, USA, 2008.

[15] P. Pu, H. Cachet, E.M.M. Sutter, Electrochimica Acta 55 (2010) 5938.

Conclusion générale

La caractérisation par des méthodes électrochimiques de couches de TiO_2 nanotubulaires synthétisées dans deux solvants différents et étudiées dans des solutions de différents pH a permis de mieux comprendre les modes de conduction électroniques dans ces structures. Ainsi en milieu neutre le comportement d'un film de nanotubes (TiO_2-NT(TB)) à parois rugueuses mais relativement épaisses (20 nm) faiblement dopées (10^{18} cm^{-3}) a été comparé à celui d'un film de nanotubes (TiO_2-NT(EG)) à parois lisses et plus fines (10 nm) avec un taux de dopage plus élevé (10^{20} cm^{-3}). La comparaison a mis en évidence l'importance de l'épaisseur de la paroi des tubes, dans la mesure où celle-ci doit être suffisamment large pour supporter une zone de charge d'espace. En effet si la largeur de la zone de charge d'espace est supérieure à la demi largeur de la paroi des tubes, la courbure de bande nécessaire pour une séparation efficace des charges photogénérées ne s'applique plus dans les parois des tubes mais uniquement dans la couche d'oxyde compacte sur laquelle reposent les tubes. Or si la largeur des parois est un facteur purement géométrique, celle de la zone de charge d'espace est déterminée par le taux de dopage : la largeur de la zone de charge d'espace est d'autant plus fine que la densité de porteurs est élevée. Ainsi pour TiO_2-NT(TB) le faible taux de dopage, qui entraîne une largeur de la zone de charge d'espace supérieure à celle de la paroi, explique pourquoi, à l'obscurité, la réponse électrochimique est due essentiellement à la couche compacte constituant le socle des tubes. A l'inverse pour (TiO_2-NT(EG)) un taux de dopage plus élevé, permet une courbure des bandes dans les parois, du moins dans un domaine de potentiel voisin de la bande de conduction.

L'influence du degré de rugosité de la surface des parois se manifeste clairement lors de l'éclairement. En effet l'eau à l'état moléculaire adsorbée sur les défauts de surface des tubes rugueux subit une dissociation sous éclairement avec insertion d'hydrogène dans les parois et simultanément augmentation du nombre de porteurs ($>10^{20}$ cm^{-3}). La courbure de bande peut alors s'opérer dans les parois des tubes, ce qui se traduit par l'activation photoinduite des parois des tubes TiO_2-NT(TB) observée dans ce travail. Un tel phénomène ne se produit pas dans les tubes lisses

En résumé, des vitesses de transfert de charge élevées dans une couche nanotubulaire, nécessitent :

1) des tubes fortement dopés
2) des parois les plus larges possibles.
3) la disparition ou l'augmentation du taux de dopage de la couche compacte située à la base des tubes à l'interface tubes/métal.

Un autre résultat marquant de ce travail est le rôle joué par les groupes hydroxyle présents à la surface de TiO_2 et qui jouent le rôle d'états de surface. Ainsi en milieu alcalin, la densité très élevée et l'étalement en énergie de ces états entraînent un transfert de charge qui se fait majoritairement par leur intermédiaire, s'opposant à toute variation de la courbure des bandes sous polarisation. Le transfert de charge entre le semiconducteur et les états de surface transite alors essentiellement par ces états de surface.

Le rôle particulier des groupes OH est confirmé par les méthodes de spectroscopie de photocourant en lumière modulée (IMPS), qui ont mis en évidence la prépondérance des phénomènes de recombinaisons de surface en milieu alcalin dans les couches nanotubulaires, par comparaison à une couche compacte. Ce rôle particulier joué par les ions hydroxyle explique pourquoi de manière générale les rendements photocatalytiques obtenus avec des films nanostructurés sont plus élevés en milieu alcalin.

Concernant les couches nanocolonnaires TiO_2 dopées au niobium déposées sur l'acier inox par la méthode de PVD-co sputtering, les résultats de mesures d'impédance montrent la présence d'une couche barrière (jonction métal/semiconducteur ou métal/oxyde/semiconducteur) entre la couche de TiO_2, dopé Nb ou non, et le substrat métallique. Par la suite, ce procédé devra être optimisé et comporter une étape de décapage de la surface du substrat afin d'éviter la formation d'une barrière trop isolante.

ANNEXE 1: Simulation des courbes C(V)

Dans le chapitre 4, sur la base d'une représentation géométrique des nanotubes, on a décrit un modèle physique reliant la capacité de charge d'espace C_{sc} à la courbure de bande V_{sc} existant à l'interface nanotube de TiO_2/électrolyte. Ces deux quantités sont reliées via le paramètre x, tel que 2x représente la largeur de la zone neutre formée dans la région centrale des parois des nanotubes, compte tenu de la présence des deux interfaces à l'intérieur et à l'extérieur des nanotubes. Le problème est alors de relier la courbure de bande V_{sc} effectivement formée dans les parois des nanotubes au potentiel appliqué V, de façon à décrire les courbes $C_{sc}(V)$ obtenues expérimentalement.

La loi la plus simple consiste à supposer que V_{sc} varie comme V, c'est-à-dire $V_{sc}=V-V_{fb}$, où V_{fb} est le potentiel de bande plate. Avec une telle hypothèse, il s'est avéré impossible de représenter correctement les données expérimentales $C_{sc}(V)$.

L'approche que nous avons retenue consiste à considérer le diviseur de tension capacitif formé par les capacités côté semiconducteur (C_{sc}+ C_{ss} charge d'espace et états de surface respectivement) et côté électrolyte (C_H capacité de Helmholtz). A toute variation dV du potentiel appliqué au système, il correspond une variation dV_{sc} de la courbure de bande dans les parois des nanotubes et une variation dx de la largeur de la charge d'espace, telles que :

$$dV_{sc} = dV \frac{C_H}{C_H + C_{sc} + C_{ss}} \qquad \text{A1}$$

$$dx = dV_{sc} \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{qN(R_2 - x)\cdot \ln(\frac{R_1}{R_2 - x})} \qquad \text{A2}$$

Ces deux relations permettent de construire la courbe $C_{sc}(V)$ point par point, par une méthode de différences finies, dans le sens des potentiels croissants. Pour initialiser le calcul, on choisit une valeur V_{ini} du potentiel, la valeur la plus négative à partir de laquelle on veut construire la courbe $C_{sc}(V)$. A V_{ini}, il va correspondre une valeur de capacité C_{sc} par unité de surface C_{ini}/S_t, déterminée de façon à caler la courbe simulée sur la courbe expérimentale à ce potentiel. S_t est la surface totale développée des nanotubes. A partir des équations du modèle de capacité du chapitre 4, on en déduit la valeur initiale x_o de x et V_{sc}^o de la courbure de bande V_{sc} par :

$$x_0 = R_2 - R_1 \cdot \exp(\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2R_2 C_{ini}}) \qquad \text{A3}$$

et

$$Vsc_0 = -qN\left[(R_2 - x_0)^2 \cdot \ln\left(\frac{R_1}{R_2 - x_0} \right) + \frac{(R_2 - x_0)^2 - R_1^2}{2} \right] \qquad \text{A4}$$

Pour évaluer la contribution de la partie plane (capacité C_{pl} du socle des nanotube), on admet qu'elle suit une loi simple de type Mott-Schottky, que l'on initialise par :

$$Cpl_0 = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 N_{pl}}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{V_{ini} - V_{fb}}} \qquad \text{A5}$$

Le calcul de la courbe capacité-potentiel s'effectue par itérations successives, l'état i+1 se déduisant de l'état i, à l'aide des cinq relations ci-dessous :

$$V_{i+1} = V_i + dV \qquad \text{A6}$$

$$Vsc_{i+1} = Vsc_i + \frac{dV \cdot C_H}{C_H + Csc_i + Css_i} \qquad \text{A7}$$

$$x_{i+1} = x_i + \frac{dV \cdot C_H}{C_H + Csc_i + Css_i} \frac{1}{2qN(R_2 - x_i) \cdot \ln(\frac{R_1}{R_2 - x_i})} \qquad \text{A8}$$

$$Csc_{i+1} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2R_2 \cdot \ln(\frac{R_2 - x_i}{R_1})} \text{ si } x_i > 0 \quad \text{ou} \quad Csc_{i+1} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2R_2 \cdot \ln(\frac{R_2}{R_1})} \text{ si } x_i < 0 \qquad \text{A9}$$

$$Cpl_{i+1} = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 N_{pl}}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{V_i - V_{fb}}} \qquad \text{A10}$$

La représentation analytique de la fonction $Css_i(V_i)$ se déduit des valeurs tirées des mesures d'impédance, qui sont correctement représentées par une loi exponentielle.

La capacité totale C_i de la structure nanotubes + socle comparable à la valeur mesurée au potentiel V_i s'écrit :

$$C_i(V_i) = Csc_i \cdot S_t + Cpl_i \cdot S_{pl} \qquad \text{A11}$$

S_{pl} se déduit du modèle géométrique décrit au chapitre 4. Pour mémoire, $S_{géo}$ étant la surface géométrique de l'électrode, S_{pl} a pour expression :

$$S_{pl} = S_{géo} \cdot (1 - \frac{8\pi R_2 (R_2 - R_1)}{\sqrt{3} \cdot (4R_2 - 2R_1 + y)^2}) \qquad \text{A12}$$

De même, S_t est donnée par :

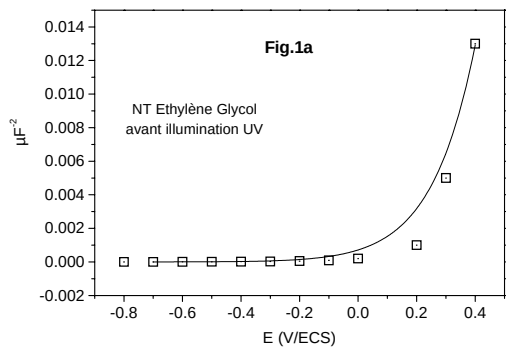
$$S_t = 4\pi R_2 h.N_t S_{géo} \qquad \text{A13}$$

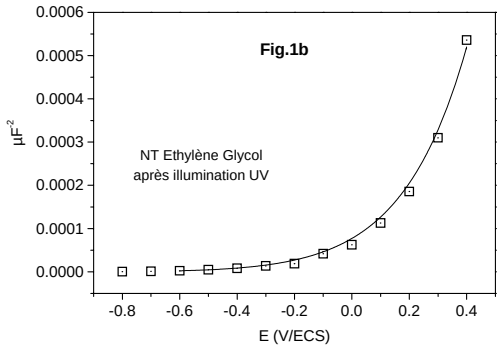
où h et N_t sont respectivement la hauteur et la densité surfacique des nanotubes. Dans le cas où l'épaisseur des parois des nanotubes est faible, on a été conduit à considérer une désactivation progressive des nanotubes lorsque le potentiel augmente (pincement progressif des charges d'espace aux parois intérieure et extérieure). Pour en rendre compte, nous avons supposé que la surface latérale des nanotubes diminuait avec le potentiel suivant une loi exponentielle empirique :

$$S_t = 4\pi R_2 h.N_t S_{géo} \cdot \exp\left(\frac{-(V_i - Vfb)}{\Delta V}\right) \qquad \text{A14}$$

où ΔV est un paramètre ajustable.

Les résultats des simulations effectuées avec le logiciel MathCad™ sont illustrées dans les figures A1a à 1d ci-dessous et les paramètres correspondants sont donnés dans le tableau A1.





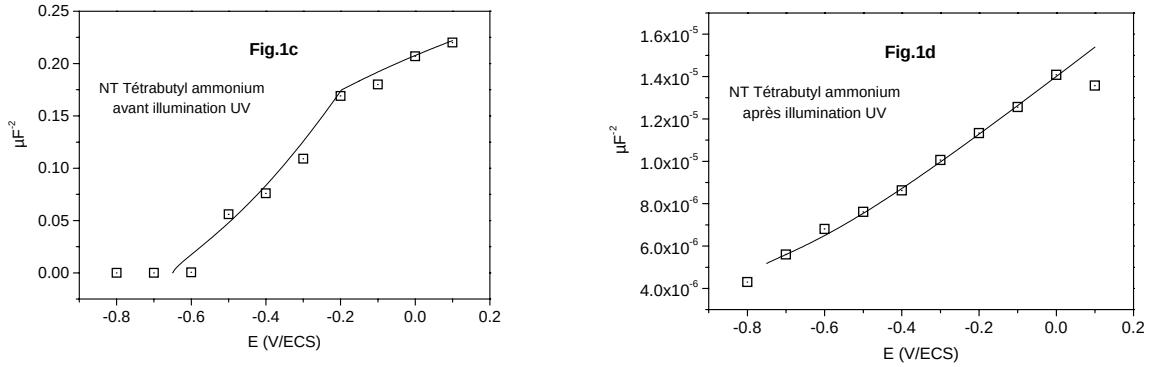


Figure A1 : simulation des courbes capacité – potentiel (courbes en trait plein) ; (□) données expérimentales.

nano tubes	**R_1 nm**	**R_2 nm**	**h nm**	**y nm**	**N_{NT} cm^{-3}**	**N_{pl} cm^{-3}**	**C_H $\mu F/cm^2$**	**Vfb V/ECS**	**S_t cm^2**	**S_{pl} cm^2**	**ΔV Volt**
EG obs	21	28	1200	15	$1,9\ 10^{20}$	$7,0\ 10^{18}$	10	-0,72	43,2	0,28	0,31
EG uv	21	28	1200	15	$3,5\ 10^{20}$	$1,0\ 10^{19}$	10	-0,80	43,2	0,28	0,54
TB Obs	25	35	10,5	20	$1,3\ 10^{18}$	$9,5\ 10^{18}$	10	-0,72	0,28	0,37	*
TB uv	25	35	1000	20	$4,0\ 10^{20}$	$1,0\ 10^{20}$	10	-0,80	26,9	0,37	*

Tableau A1 : Paramètres des simulations pour les nanotubes formés en milieu éthylène glycol (EG) et en milieu tétrabutylammonium (TB) dans l'obscurité (« obs ») et après illumination UV (« uv »), testés en milieu Na_2SO_4 1M.