



Propriétés optiques et cinétiques de croissance de films d'oxyde anodique. Mesures par photocourant et analyse optique multicanaux

Sonia Djemaï-Gadi

► To cite this version:

Sonia Djemaï-Gadi. Propriétés optiques et cinétiques de croissance de films d'oxyde anodique. Mesures par photocourant et analyse optique multicanaux. Chimie. Université de Rouen - Normandie, 1984. Français. NNT : . tel-04574700

HAL Id: tel-04574700

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04574700>

Submitted on 14 May 2024

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

T H E S E
présentée
à la Faculté des Sciences
DE L'UNIVERSITE DE ROUEN
pour l'obtention du
D I P L O M E D E D O C T E U R D E 3ème C Y C L E

Discipline : PHYSIQUE

Spécialité : SCIENCES DES MATERIAUX

par

Mme Sonia DJEMAÏ née GADI

Sujet : Propriétés optiques et cinétiques de croissance de films
d'oxyde anodique.
Mesures par photocourant et analyse optique multicanaux.

Soutenue le : 20 Janvier 1984

Jury :	M. C. VAUTIER	Président
	Mme A. HUGOT LE GOFF	Rapporteur
	M. A. TADJEDDINE	Examineur
	M. C. VIGER	"
	M. M. ABRAHAM	Invité

R E M E R C I E M E N T S

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche n°4 du CNRS "Physique des Liquides et Electrochimie" associé à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI). Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Mr M. FROMENT, Directeur de ce Groupe de Recherche, pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueillie dans son laboratoire.

J'exprime ma plus vive reconnaissance à Mr C. VAUTIER, Professeur à l'Université de Rouen, Directeur du Laboratoire des Couches Minces Amorphes et Polycristallines, qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je le remercie particulièrement de m'avoir facilité toutes les démarches administratives.

J'adresse mes sincères remerciements à Mr A. TADJEDDINE, Chargé de Recherche au Laboratoire d'Electrochimie Interfaciale, C.N.R.S. de Meudon-Bellevue, et Mr C. VIGER, Maître-Assistant (Docteur es-Sciences) à l'Université de Rouen qui ont accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Que Mme A. HUGOT-LE GOFF, Maître de Recherche au C.N.R.S., pour avoir suivi continuellement mes travaux et pour m'avoir guidée de ses précieux conseils, reçoive ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie vivement Mr M. FROELICHER, Ingénieur au C.N.R.S. pour toute l'aide permanente qu'il m'a apportée pour mener à bien ce travail.

Mes remerciements vont également à tout le personnel du Laboratoire pour la sympathie dont il m'a entourée et particulièrement à Mr S. MAURO pour la réalisation des dessins, ainsi qu'à Mlle G. CORVELLER pour la frappe de ce manuscrit.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE	2
CHAPITRE II : METHODES EXPERIMENTALES	8
II.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS	
II.2 MONTAGES EXPERIMENTAUX	9
II.2.1 MESURE DU PHOTOCOURANT	
II.2.1.1 Dispositif électrochimique	10
II.2.1.2 Dispositif optique	11
II.2.2 MESURE DU POUVOIR REFLECTEUR	13
II.2.2.1 Dispositif électrochimique	
II.2.2.2 Banc optique	
II.2.2.3 Détection et analyse du signal	
II.2.2.3.1 Spectrographe	14
II.2.2.3.2 Réticon	15
a) Principe	16
b) Electronique de commande	17
CHAPITRE III: RESULTATS EXPERIMENTAUX	21
III.1 MESURE DU PHOTOCOURANT	
III.1.1 EXPRESSION DU PHOTOCOURANT	
III.1.2 DESCRIPTION DE LA REPOSE	24
III.1.3 PHOTOCOURANT A CHAMP CONSTANT	25
III.1.4 PHOTOCOURANT EN FONCTION DU CHAMP	26
III.1.4.1 Tension de mesure variant dans le sens décroissant	
III.1.4.2 Comparaison des résultats pour des tensions de mesure variant dans le sens décroissant et croissant	27

III.1.5	PHOTOCOURANT MESURE A 1,6 V	28
III.1.6	PHOTOCOURANT AU COURS DE LA CROISSANCE DES FILMS	29
III.1.7	CONCLUSION SUR LES MESURES DE PHOTOCOURANT	
III.2	ANALYSE OPTIQUE MULTICANAUX	31
III.2.1	RAPPEL THEORIQUE	
III.2.2	MESURE DU POUVOIR REFLECTEUR IN-SITU	32
III.2.3	RESULTATS EXPERIMENTAUX	33
III.2.3.1	Cinétique de croissance	
III.2.3.2	Propriétés optiques des couches anodiques	35
CHAPITRE IV	: ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	38
IV.1	FILMS TRES FINS	
IV.2	FILMS ANATASE	41
CONCLUSION		45
BIBLIOGRAPHIE		

I N T R O D U C T I O N

L'utilisation photoélectrochimique d'anodes de dioxyde de titane a suscité récemment un vif intérêt dans le domaine de la conversion de l'énergie solaire, mais la largeur de sa bande interdite (3,1 ev) reste un obstacle à son utilisation dans ce domaine bien qu'il y ait peu de matériaux équivalents pour une utilisation photoélectrochimique du point de vue de la stabilité, de la résistance aux chocs thermiques et à la corrosion.

Ce mémoire sera consacré à l'étude des propriétés optiques des films formés au cours de la polarisation anodique du titane dans une solution 1N de H_2SO_4 et à leur cinétique de croissance. Dans un premier chapitre sera présentée la littérature relative au comportement anodique du titane en solution sulfurique et aux différentes méthodes permettant la détermination de l'épaisseur et des indices optiques d'une couche mince formée sur un substrat métallique ainsi que la structure des couches formées à l'interface métal-électrolyte.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons les différents dispositifs expérimentaux nécessaires d'une part à l'étude photoélectrochimique et d'autre part à la détermination de la cinétique de croissance et des propriétés optiques des films formés anodiquement sur le dioxyde de titane.

Le dernier chapitre sera consacré aux résultats que nous présenterons en deux parties :

Dans une première partie concernant la photoélectrochimie, nous trouverons l'étude de la photoréponse en lumière monochromatique des films anodiques de TiO_2 . Nous nous intéresserons tout particulièrement à la variation de cette photoréponse avec la structure cristallographique des films et à sa relation avec leurs indices d'absorption.

La deuxième partie de ce chapitre portera sur l'étude in-situ des premiers stades d'oxydation du titane. Nous déterminerons la cinétique de croissance des films à partir de l'évolution du pouvoir réflecteur de la surface de l'électrode en fonction de la longueur d'onde. Cette étude sera faite au moyen d'une nouvelle méthode d'analyse optique multicanaux qui permet d'obtenir en quelques millisecondes une réponse spectrale complète couvrant le visible et le proche u.v.

Afin d'obtenir des informations sur les propriétés structurales des couches, nous étudierons les variations en fonction de la longueur d'onde des indices optiques (indices d'absorption k et de réfraction n) que nous calculerons au moyen d'une méthode d'optimisation. Enfin, nous discuterons de l'ensemble de nos résultats afin de les comparer à des modèles qui pourront les caractériser.

I RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

De nombreux auteurs ont étudié l'influence de l'illumination du solide sur des systèmes semi-conducteur/solution électrolytique qui conduisait d'après Becquerel (1) à une modification du comportement de ce système électrochimique.

Il faut citer en particulier les travaux de Brattain et Garrett (2), Myamlin et Pleskov (3), Gerischer (4), Boddy (5).

Etant donné que les oxydes de métaux valves, à large bande interdite sont les seuls à être stables sous illumination, le dioxyde de titane (dont la structure et les propriétés sont regroupées dans la fig (1) et le tableau (1)) reste de loin le matériau d'anode le mieux adapté à ce genre d'étude, le seul qui puisse fonctionner pendant de longues périodes sans subir de dégradation (6). A cet effet, K. Honda et Coll (7) ont proposé vers les années 70, la première application de la photoélectrolyse de l'eau pour l'effet photogalvanique de TiO_2 , qui est un procédé original de conversion de l'énergie lumineuse et qui met à profit toutes les modifications que l'on peut observer à l'interface entre une électrode possédant des propriétés semi-conductrices et un électrolyte, quand elle est soumise à un rayonnement lumineux.

De nombreux travaux dans ce domaine ont été fait également au laboratoire de Physique des liquides et Electrochimie. Afin d'obtenir de bonnes conditions d'obtention de films d'oxydes anodiques Arsov et Coll (8) ont mis au point une méthode de polissage électrolytique qui a été utilisée par R. Olier et Coll (9) qui ont étudié l'influence des conditions de préparation de surfaces de titane sur la formation de couches anodiques d'oxyde, en concluant que l'épaisseur des couches d'oxydes formées sur les échantillons polis mécaniquement est peu reproductible et que l'épaisseur formée de cette façon était d'une manière générale plus faible que dans le cas des échantillons polis électrolytiquement. Ils expliquent ceci par l'existence d'une couche superficielle qui disparaît lors du polissage électrolytique.

La loi de croissance des oxydes anodiques de titane a été déterminée par Arsov et Coll (10) qui ont obtenu ainsi des films à épaisseur facilement contrôlée puisqu'ils sont de type barrière, c'est-à-dire qu'il existe une relation linéaire

entre le potentiel de formation et l'épaisseur du film. Le paramètre variable étant la tension et la fonction de variation de l'épaisseur est une simple loi linéaire $d = \alpha V$. Cette loi est peu dépendante du mode de formation (galvanostatique ou potentiostatique). L'étude a été faite dans une gamme de tension s'étendant de 0,5V à 100V en milieux sulfurique 1N et 14N. (Fig 2).

J.C. Marchenoir et Coll (11) ont montré qu'au-delà de 100V l'état de surface de l'électrode se dégrade avec une apparition de phénomène de claquage localisé. Par ailleurs, nous remarquons un très bon accord entre les résultats de Joseph et Coll (12) et Arsov et Coll (10) en ce qui concerne la détermination de α , la constante intervenant dans la loi de croissance de l'épaisseur, dans le cas d'une tension d'anodisation inférieure à 90V, elle est égale à $25,1 \text{ \AA V}^{-1}$ pour les uns qui ont obtenu ce résultat au moyen d'une méthode d'ellipsométrie et de rétrodiffusion de particules α , et 25 \AA V^{-1} pour les autres qui l'ont déterminée en utilisant deux méthodes : soit expérimentalement en formant une marche d'oxyde et en mesurant directement sa hauteur par interférométrie différentielle ou palpé mécanique, soit par le calcul, avec une méthode d'ajustement statistique du pouvoir réflecteur qui, à partir d'un ensemble d'électrodes oxydées pendant 30 secondes sous des tensions régulièrement réparties dans la plage 0,5-100 V permet d'ajuster les indices optiques des films ainsi que leur épaisseur.

En ce qui concerne la nature cristalline des oxydes anodiques, il y a peu de concordance entre les plus anciens résultats, dans la mesure où ils étaient obtenus avec des conditions expérimentales très disparates. Rozenfeld et Coll (13) ont trouvé que c'était du rutile. Brauer et Coll (14) pensent à un mélange d'anatase et de rutile et Nakayama et Coll (15) à un mélange d'anatase, de brookite et de rutile. Blondeau et Coll (16) ont étudié les films d'oxydes formés sur le titane entre 5V et 100V en diffraction électronique par réflexion ou par transmission. Ils ont pu mettre en évidence deux facteurs très importants en ce qui concerne la cristallisation des films anodiques, d'une part la tension de formation de l'oxyde et d'autre part son temps de séjour dans l'électrolyte. Ces auteurs ont trouvé que pour les électrodes oxydées à une tension supérieure à 50V le film formé est cristallisé, sur le diagramme correspondant apparaissent des anneaux caractéristiques de la structure anatase. Ils ont constaté ensuite une augmentation progressive de la taille des cristallites d'anatase révélée par les observations en microscopie électronique, lorsqu'on élève la tension de formation des couches de 50V à 100V, les dimensions des cristallites atteignent alors quelques centaines d'angströms et les diagrammes de diffraction deviennent de plus en plus ponctués.

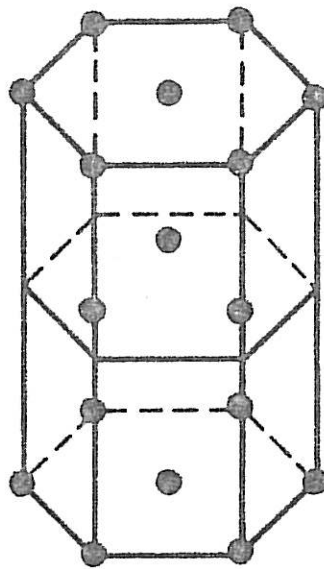


Figure 1 : a) Structure cristalline de la phase α du titane métal (assemblage hexagonal compact)

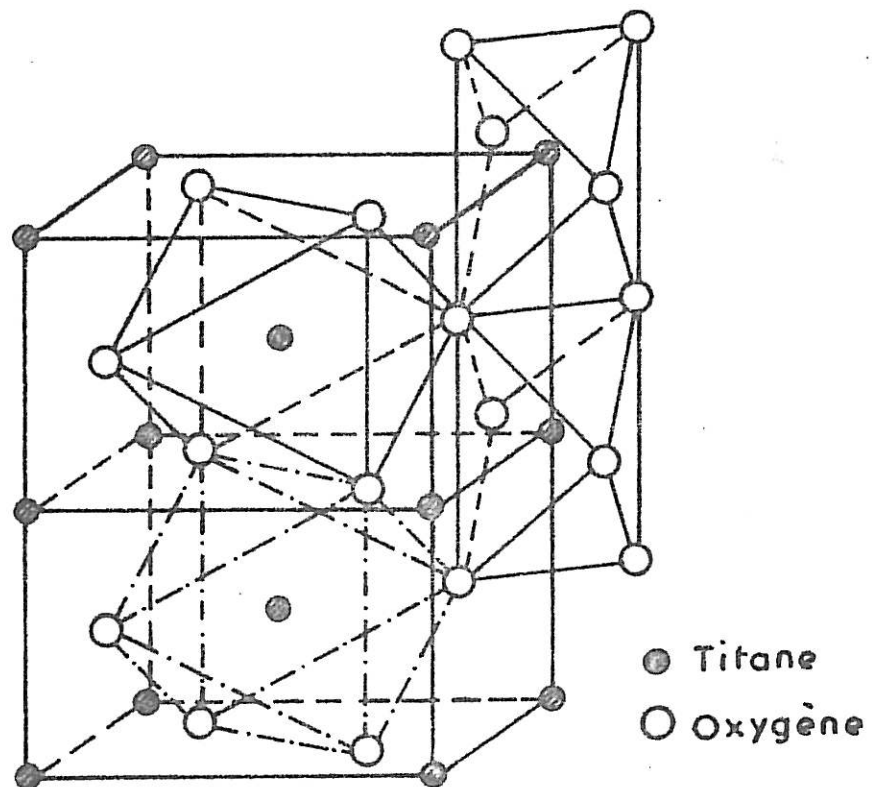


Figure 1 : b) Structure cristalline du dioxyde de titane.

TABLEAU I

Propriétés	Ti Métal		TiO ₂		
	α - Ti	β - Ti	Rutile	Brookite	Anatase
Structure cristalline	hexagonal compact	cubique faces centrées	Tétraprismatique	Orthorhombique	Tétraprismatique
Paramètres de la maille (Å)	a = 2,95 c = 4,68	a = 3,306	a = 4,594 b = 2,959	a = 9,15 b = 5,44 c = 5,14	a = 5,36 c = 9,53
Point de fusion (°C)	1677	1677	1855	Se transforme en rutile	
Température de transition (°C)	$\alpha \xrightarrow{882,5} \beta$				
Densité à 25°C g/cm ³	4,506	4,4	4,22	4,13	3,89

Propriétés physiques du Ti métal et de TiO₂

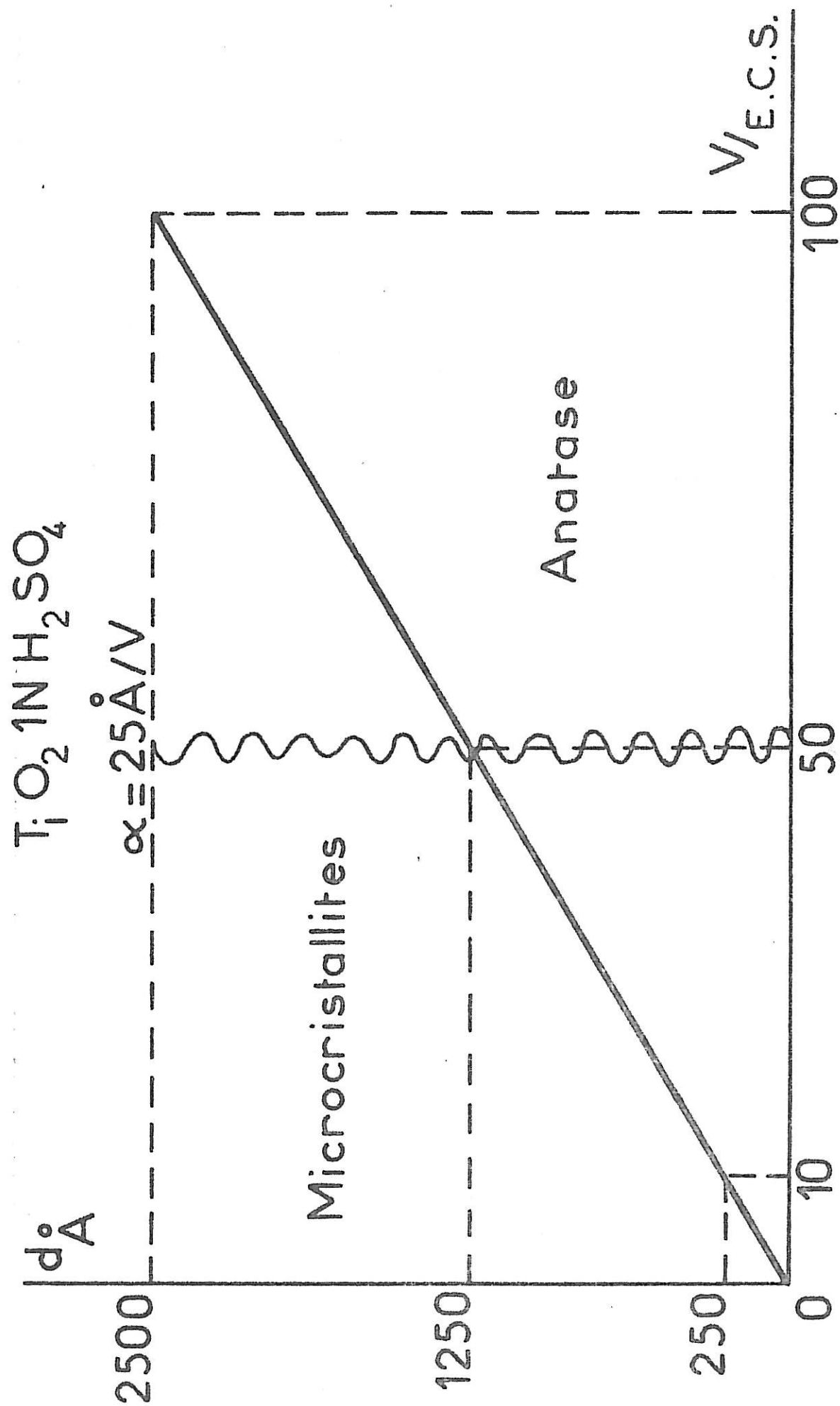


Figure 2 : Loi de croissance de TiO_2 .

Pour les électrodes oxydées sous une tension inférieure à 50V, la couche obtenue correspond à des diagrammes composés de halos. Ces halos ont été analysés par microdensitométrie. Des renforcements d'intensité apparaissent aux positions des premiers anneaux les plus intenses de l'anatase. La simulation de ces diagrammes (par calcul de l'intensité diffractée par des agrégats à symétrie d'anatase) leur a permis d'affirmer qu'ils ne pouvaient les attribuer qu'à la présence de microcristallites à symétrie d'anatase contenant de 15 à 25 atomes.

Ces auteurs ont confirmé l'existence de l'anatase cristallisée à plus ou moins longue distance par des dosages d'oxygène dans le film par microanalyse nucléaire suivant la réaction $O^{16}(d,p)O^{17*}$. La teneur en O^{16} variant linéairement avec la tension de 0 à 100V, la densité des films a pu être calculée et trouvée égale à $d = 3,89 \text{ g.cm}^{-3}$ donc exactement égale à celle de l'anatase aussi bien dans l'état microcristallin qu'au-delà de 50V.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Yalahom et Coll (17,18) qui ont montré que les films formés à des tensions inférieures à 5V ont une structure amorphe et ceux formés à une tension élevée ont une structure anatase. De même J.F. Mc Aleer et Coll (25) ont mis en évidence par photoélectrochimie des changements de structure au cours de la croissance de l'oxyde.

Marchenoir et Coll (11) ont pu montrer aussi que des tensions suffisamment élevées et des concentrations d'acide suffisamment fortes permettaient d'obtenir la forme stable du rutile bien que les anions sulfates favorisent probablement la forme anatase.

Les composés formés au cours de l'oxydation anodique ont donc pu être parfaitement identifiés au moyen de la diffraction électronique, ce qui permet de mieux comprendre les caractéristiques des films d'oxyde anodique et les processus leur ayant donné naissance.

Il est clair qu'en milieu sulfurique 1N, il n'y a plus aucune ambiguïté en ce qui concerne la transition à 50V entre microcristallites et anatase, et au-delà de 100V, la rupture diélectrique avec recristallisation de l'anatase en rutile.

Les constantes optiques de ces couches anodiques ont été calculées par G. Blondeau et Coll (19,20) au moyen d'une méthode d'analyse statistique des données spectroreflectométriques. Ils ont employé un spectroflectomètre Beckman DK2A à sphère intégratrice. Les indices optiques des formes anatase et microcristallines ont été comparés afin de voir si les différences structurales apparaissant entre les oxydes anodiques formés à basse ou à haute tension sur le titane,

sont à l'origine d'un certain nombre de modifications de leurs propriétés optiques. Deux ensembles ont été constitués, l'un composé d'électrodes oxydées sous faible tension anodique, l'autre d'électrodes oxydées sous forte tension anodique et pour chaque ensemble, les constantes optiques ont été calculées au moyen d'un ajustement statistique, portant sur les couples: pouvoir réflecteur R , épaisseur d , puisque celle-ci est proportionnelle à la tension anodique $V(d=\alpha V)$.

Cette méthode mathématique étudiée par Tournarie (21) a été mise au point au laboratoire. Les constantes optiques du substrat de Ti(N et K) peuvent être ajustées en même temps que celles du film (n et k). Pour un ensemble de films d'anatase, la qualité de l'ajustement caractérisée par les critères statistiques de précision qui accompagnent les résultats, est bonne pour les longueurs d'ondes supérieures à 700 nm, tandis que pour les films microcristallins de faible épaisseur, l'ajustement est bon en-dessous de 700 nm, mais pas aux longueurs d'ondes élevées; la précision de l'ajustement dépendait directement du rapport entre l'épaisseur moyenne des films de l'ensemble considéré et la longueur d'onde. Les valeurs de N et K ont été comparées à celles données par P.B. Johnson et R.W. Christy (22) qui les ont obtenues par mesure de réflexion et de transmission sur des films fins (300 Å), ainsi qu'à celles données par D.W. Lynch et Coll (23) après analyse de Kramers-Kronig. Les résultats sont en accord sauf en ce qui concerne N du côté de l'infra-rouge, c'est-à-dire vers les faibles énergies.

Les constantes optiques de l'oxyde ont été déterminées de deux manières : l'une en fixant les indices du titane aux valeurs de P.B. Johnson et R.W. Christy, l'autre en ajustant simultanément les quatre paramètres. La différence se traduit par un écart systématique sur n de l'ordre de 2%.

La comparaison des indices optiques des films microcristallins et des films obtenus à tension élevée fait apparaître de profondes différences, d'une part dans les valeurs de l'indice d'absorption k , d'autre part dans les longueurs d'onde où se produisent les absorptions optiques.

Si le seuil d'absorption reste inchangé et garde la valeur qu'il a dans le rutile (400 nm), par contre le maximum d'absorption de l'anatase se situe vers 325 nm au lieu de 300 nm dans le film microcristallin. Des dépouillements faits sur des ensembles d'électrodes d'épaisseur intermédiaire montrent que cette modification n'est probablement pas abrupte mais progressive, et donc que l'emploi d'un ensemble d'électrodes n'est pas complètement satisfaisant puisqu'il ne permet d'accéder qu'à une valeur moyenne.

Si le passage entre l'état microcristallin et l'anatase n'est donc pas parfaitement défini en tension, il l'est encore moins dans le temps. En effet, Arsov et Coll (24) ont vu qu'il y avait une transformation lente des microcristallites en anatase au cours du temps, dans un certain domaine de tension et compte tenu du champ électrique très intense qui règne à l'interface au début de la polarisation, il est probable que les premiers stades de la croissance cristalline, même à tension élevée, sont désordonnés. Il serait donc important aussi de pouvoir travailler non pas uniquement sur des électrodes ayant terminé leur croissance mais de pouvoir aussi suivre l'évolution des propriétés optiques en cours de croissance.

Pour ces raisons, nous avons repris les études de G. Blondeau et Coll en mettant à profit la disponibilité de nouveaux appareillages. C'est ce qui constitue le but de la deuxième partie de ce mémoire où nous avons utilisé un analyseur optique multicanaux possédant un nouveau moyen de détection : le réticon offrant la possibilité d'obtenir un spectre dans une large gamme de longueur d'onde, de l'infra-rouge à l'ultra-violet, en quelques millisecondes, nous permettant ainsi de déterminer la cinétique de croissance des couches d'oxyde au cours même de leur formation.

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES

II.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Nous avons utilisé comme électrode de travail du titane commercial UT 40 de provenance UGINE, de pureté 99,7% dont la composition chimique (%) est reportée dans le tableau 2.

C	N ₂	H ₂	O ₂	Fe	Si
≤ 0,025	≤ 0,01	≤ 0,002	≤ 0,1	≤ 0,075	≤ 0,025

Tableau 2

Les échantillons de titane ont la forme de petits cylindres, de diamètre 1,6cm (2cm² de surface) et d'épaisseur 1cm. Afin de limiter l'oxydation à une face plane du cylindre, les échantillons sont moulés dans une résine allylique chargée de poudre de verre, les enrobages sont obtenus au moyen d'une presse à chaud (type Mecapress C). Le contact électrique est effectué par une tige filetée. Sur la face arrière de l'enrobage est réalisée une queue d'aronde qui s'assemble avec un support en plexiglass fixé sur le couvercle de la cellule.

Les échantillons sont en premier lieu polis mécaniquement à l'aide d'un papier abrasif de grade 600. Ils sont ensuite nettoyés avec un laveur à ultrasons, et prêts à subir le polissage électrolytique qui est l'une des meilleures techniques de préparation de surface permettant d'obtenir des résultats reproductibles.

La solution de polissage utilisée (mise au point par Rice et Coll (26) est composée de :

- 60 ml d'acide perchlorique
- 540 ml d'alcool méthylique
- 350 ml d'éther monobutylique de l'éthylène glycol.

Avec ce type de solution, il faut bien définir les conditions thermodynamiques et hydrodynamiques. L'agitation doit être efficace mais un excès de turbulences à la surface peut créer des inhomogénéités de polissage. Il est important en pratique de positionner l'électrode tangentiellement aux lignes de flux d'électrolyte. D'autre part, nous fixons la température de la solution à -10°C dans ces conditions en se plaçant à une tension de 25V (ce qui correspond à une densité de courant de $0,1 - 0,2 \text{ A/cm}^2$). On obtient un bon polissage en un temps qui suivant le degré de vieillissement de la solution, peut varier entre 2 et 7 minutes. Au-delà, l'état de surface serait perturbé par des ondulations à l'intérieur des grains et une anisotropie de dissolution de ces grains en fonction de leur orientation cristalline.

Dans les conditions que nous avons retenues, on peut obtenir des surfaces dont la dénivellation quadratique moyenne relative à la microgéométrie de l'intérieur des grains est de l'ordre d'une cinquantaine d'Angströms, alors que les dénivellations entre grains peuvent atteindre 400 \AA (8).

II.2 MONTAGES EXPERIMENTAUX

Pour effectuer d'une part les mesures de photocourant et d'autre part celles du pouvoir réflecteur, nous avons développés deux types de montages. Nous commencerons par décrire les parties communes à ces deux expériences qui sont le dispositif électrochimique et la source lumineuse.

II.2.1 MESURE DU PHOTOCOURANT

Sur la figure 3, nous avons reporté le schéma du montage mis en oeuvre pour la mesure des photocourants. Ce montage comporte une partie électrochimique constituée principalement d'un potentiostat spécialement réalisé pour les oxydations

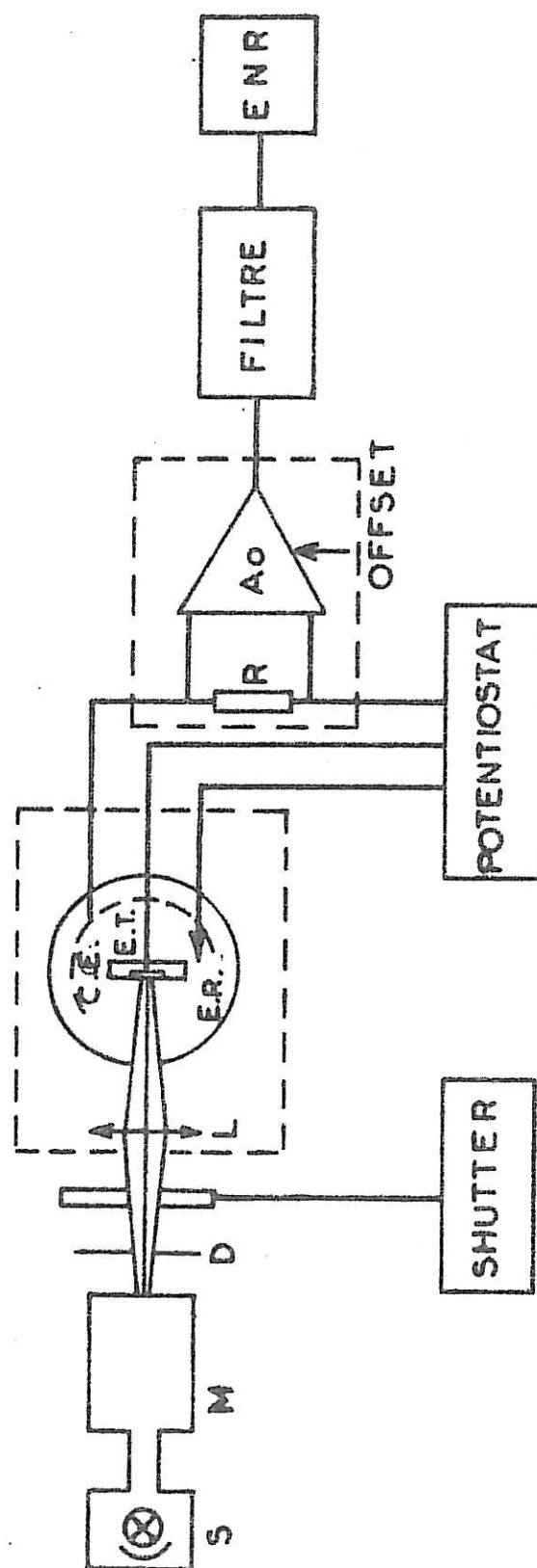


Figure 3 : Synoptique du montage pour mesure du photocourant.

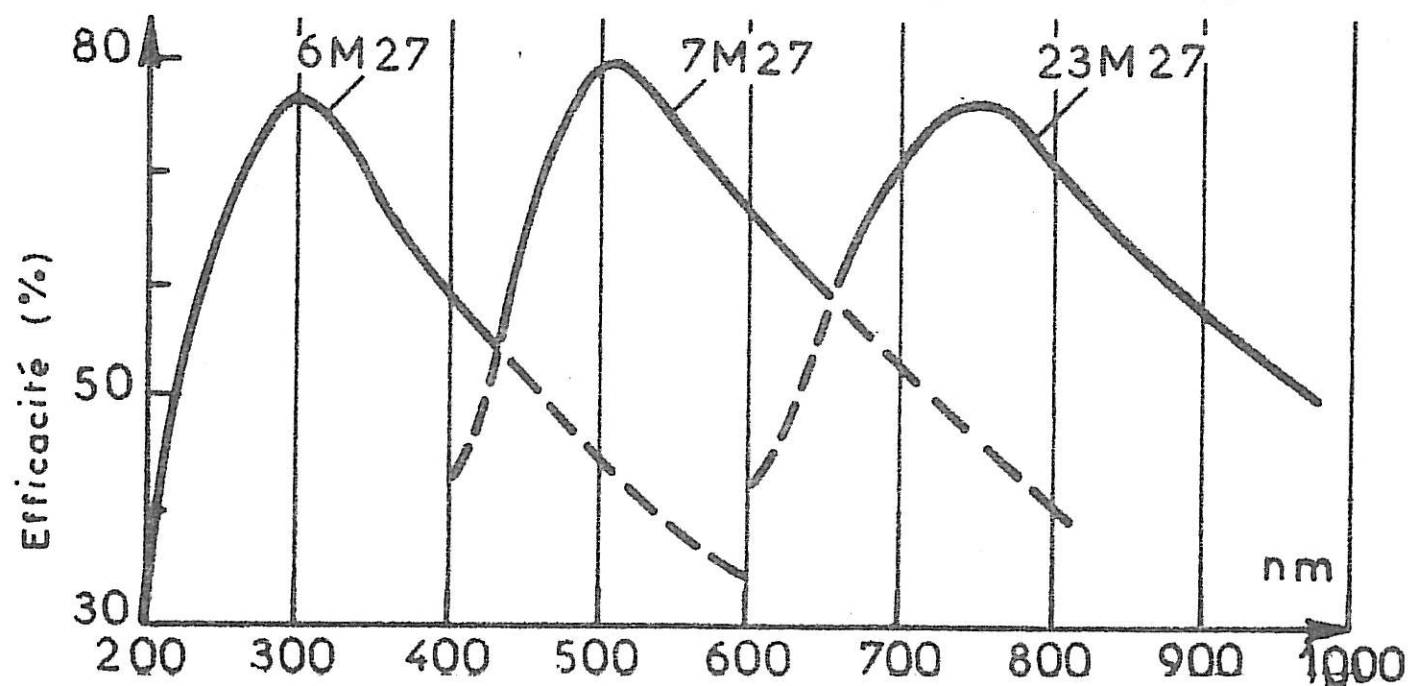
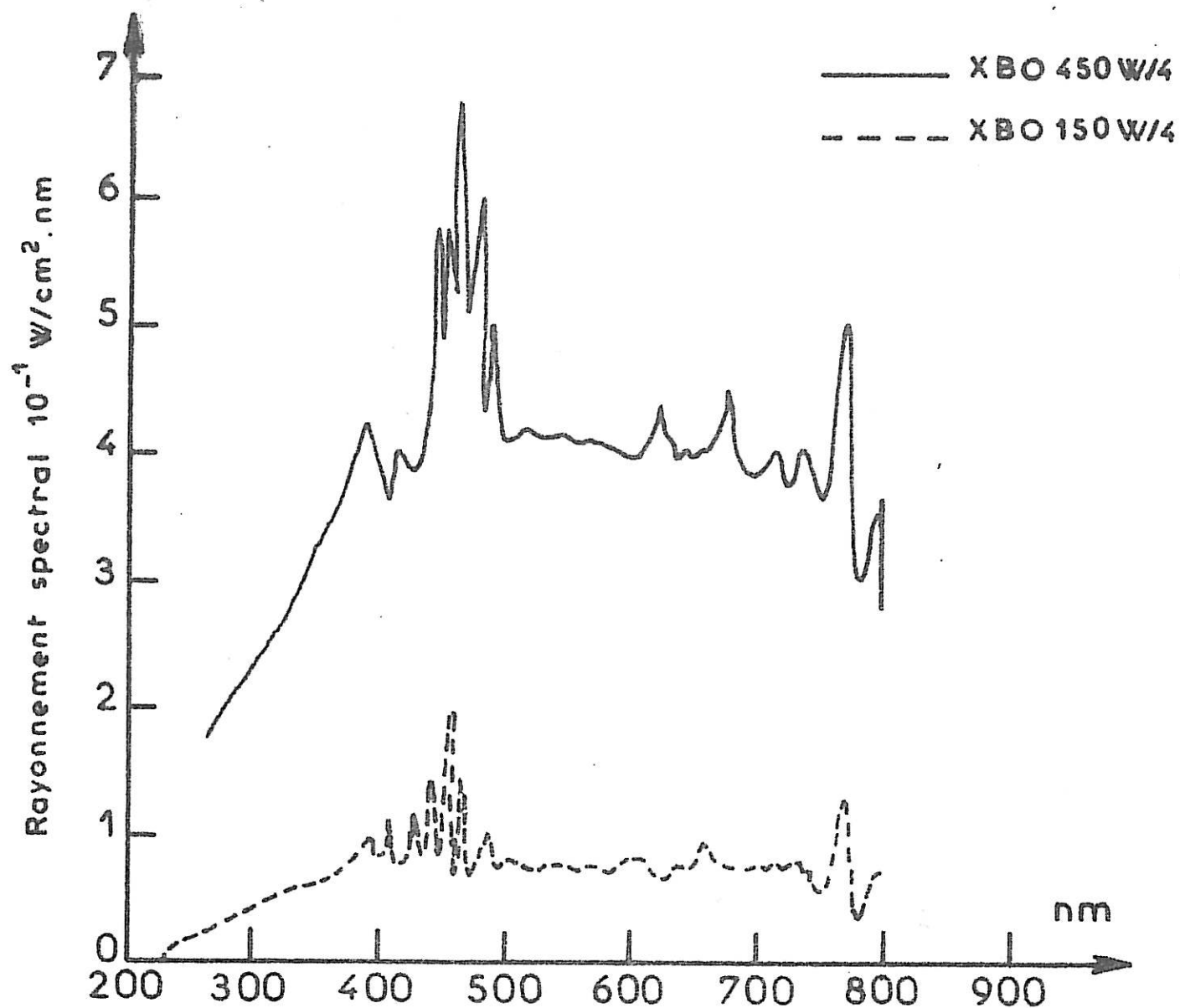


Figure 5 : Spectres de l'énergie lumineuse des lampes XBO 450 W/4 et 150 W/4.

Figure 6 : Sensibilité relative du monochromateur M25.

du photocourant à champ constant, nous avons pu disposer d'une lampe du même type XBO mais de plus forte puissance: 450W. Les réponses spectrales de ces lampes sont données sur la figure (5). A titre de comparaison, les puissances mises en jeu pour la lampe de 150 W et celles de 450W sont respectivement de l'ordre de $50\mu\text{W}/\text{cm}^2$ et de $270\mu\text{W}/\text{cm}^2$ pour une longueur d'onde de 400 nm. Ces mesures réalisées à la sortie du monochromateur ont été effectuées à l'aide d'un radiomètre Macam PB 3010 muni d'une cellule au silicium modèle SD 102 UV. Cette forte différence entre les deux puissances est due au fait que la boîte de lumière de la lampe de 450 W est équipée d'un système de condenseur optique contrairement à celle de 150 W.

- Monochromateur

A la sortie de la lampe a été placé un monochromateur à haute luminosité et large ouverture F/3, type M25 Jobin-Yvon. Ce monochromateur est de type Ebert. Le faisceau provenant de la fente d'entrée est collimaté par un miroir sphérique puis diffracté par le réseau et ensuite focalisé par le même miroir sphérique sur la fente de sortie. La longueur focale du miroir collimateur est de 250 mm et l'ouverture numérique du système est de 1/3.

Afin de couvrir tout le domaine de longueur d'onde, le monochromateur est équipé de réseaux plans à 600 traits/mm interchangeables, de références 6M27, 7M27 et 23M27, dont les caractéristiques spectrales sont présentées sur la fig. (6). La longueur d'onde du monochromateur a été étalonnée en utilisant une lampe à vapeur de mercure Hg 13. La résolution en longueur d'onde est de l'ordre de 3 \AA pour une fente de 0,05 mm. Le taux de lumière parasite est très faible de $4,5.10^{-4}$. Le balayage linéaire en longueur d'onde est effectué pas à pas de façon manuelle.

Tous ces éléments optiques sont construits de manière à pouvoir être positionnés sur un banc optique. Pour obtenir un meilleur contrôle de l'illumination de la surface de travail, nous avons placé un iris à la sortie du monochromateur suivi d'une lentille convergente en quartz. Sa focale est adaptée à l'encombrement de la cellule de mesure, celle-ci étant disposée sur le banc par l'intermédiaire d'une platine possédant plusieurs degrés de liberté.

- Mesure du photocourant

Pour éclairer l'échantillon nous avons utilisé un shutter dont les temps d'ouverture peuvent être ajustés entre 1/100 et 4 secondes. Les détectations des variations dues aux éclairissements sont mesurées aux bornes de la résistance placée en série avec la contre électrode comme nous l'avons décrit précédemment. Ces variations étant souvent très inférieures au courant I_d traversant la cellule dans le noir, nous avons donc utilisé des amplificateurs munis d'une compensation de la composante continue de la grandeur à mesurer.

Pour les mesures de photocourant de l'ordre du microampère, nous avons utilisé l'amplificateur Tektronix AM502, par contre pour les mesures de photocourant de l'ordre du nanoampère, nous avons employé un amplificateur à gain élevé réalisé au laboratoire. Afin de diminuer le bruit de mesure, nous avons placé entre ces amplificateurs et l'enregistreur, utilisé pour la lecture du photocourant, un filtre passe bas Rockland type 852.

II.2.2. MESURE DU POUVOIR REFLECTEUR IN-SITU

La fig(7) présente le schéma synoptique du montage correspondant à cette mesure. Il comporte une partie électrochimique et une partie optique.

II.2.2.1. Dispositif électrochimique

Cette partie étant décrite précédemment, nous passons donc directement à la description de la partie optique.

II.2.2.2. Banc optique

Dans ce cas l'échantillon à étudier est éclairé en lumière polychromatique. Le faisceau de lumière est fourni par une lampe à Xénon 150 W décrite dans le paragraphe précédent. A la sortie de la boîte à lumière, deux diaphragmes de faible ouverture sont placés sur le premier banc optique afin d'obtenir un faisceau parallèle. Une lentille focalise avec précision la lumière sur l'échantillon

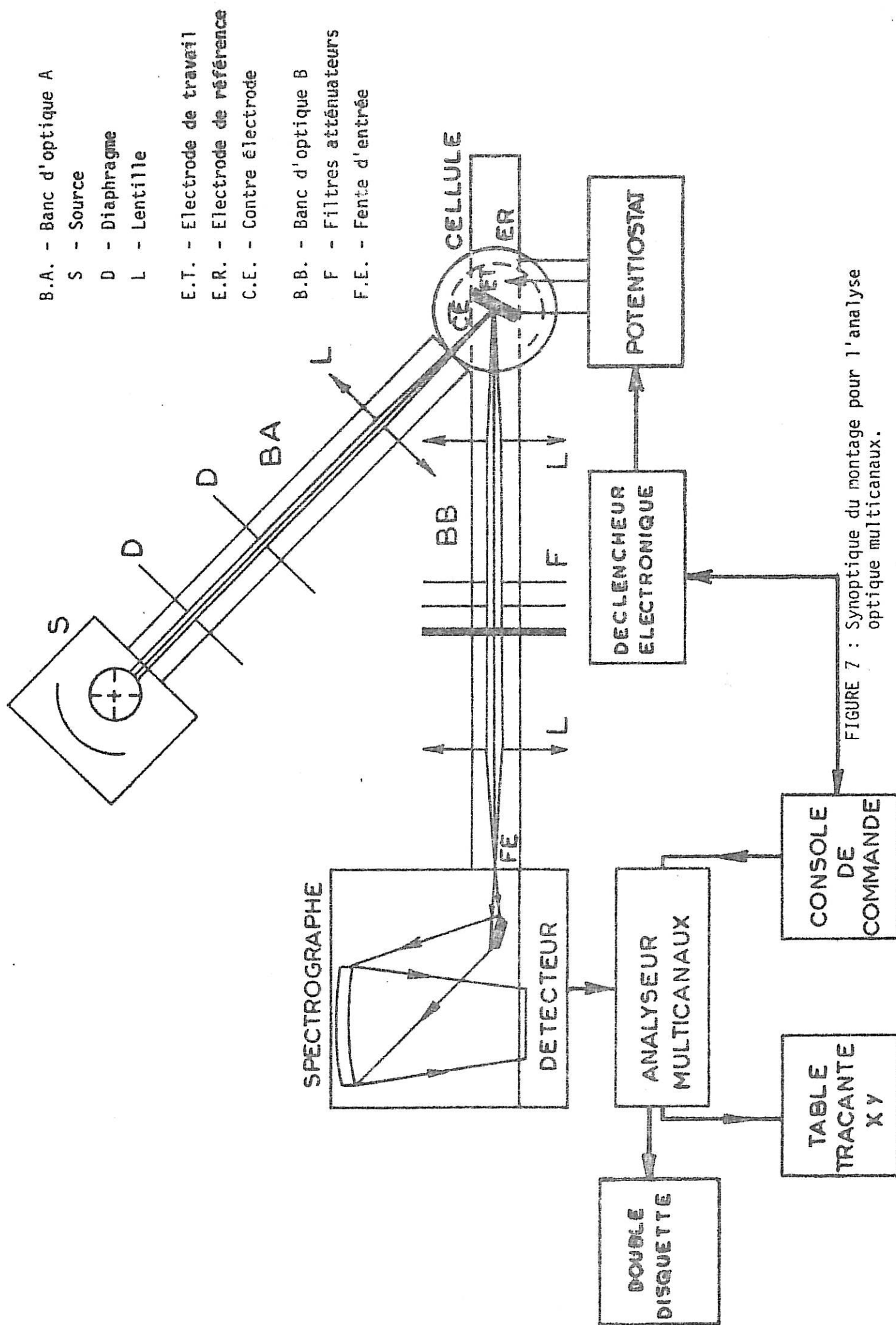


FIGURE 7 : Synoptique du montage pour l'analyse optique multicanaux.

de titane. Le réglage à ce niveau doit être un compromis entre une intensité suffisamment importante pour une détection convenable et un pinceau de lumière de petite taille devant la dimension de l'électrode afin de minimiser l'influence des défauts de surface (piqûres, planéité de la surface). La cellule d'électrolyse repose sur un support qui lui assure un mouvement xyz. Le support possède également un dispositif à ressort permettant d'ajuster le positionnement de la cellule.

Puisque les mesures sont faites en réflexion, le banc optique comme le montre la fig (7) est constitué de deux parties de manière à faire varier l'angle d'incidence. Dans les séries de relevés du pouvoir réflecteur que nous avons effectuées l'angle d'incidence a été fixé à 12° environ.

Sur la deuxième partie du banc optique, deux lentilles convergentes jouent le rôle d'un collimateur. La première a son foyer-objet situé sur l'électrode, au point d'impact du rayon incident, la seconde a son foyer image sur la fente du réseau UFS 200.

II.2.2.3. Détection et analyse du signal

Dans ce montage la détection du signal optique est réalisée grâce à l'emploi d'un analyseur optique multicanaux WP4 de chez B et M Spectronik, comportant un spectrographe à champ plan, une caméra de type Réticon et une électronique de commande. Examinons en détail ces différents composants. (Fig 8).

II.2.2.3.1. Spectrographe

Le faisceau polychromatique réfléchi par l'échantillon est focalisé sur la fente d'entrée (de largeur 50 μ m et de hauteur 3 mm) du spectrographe à champ plan UFS 200 de Jobin-Yvon représenté sur la fig (9). Le faisceau, après réflexion sur le miroir d'entrée, est décomposé dans un domaine spectral allant de 200 à 800 nm par un réseau holographique concave de 200 traits/mm dont l'efficacité maximum se situe à 250 nm (fig 10). On obtient ainsi sur la surface du détecteur un spectre plan de 25 mm, longueur égale à la fenêtre d'entrée du détecteur (Réticon). Un mouvement transversal de la platine d'adaptation de la caméra au spectrographe permet d'obtenir un positionnement fin du détecteur. Pour ce système d'analyse optique, deux types de détecteur peuvent être employés : le Vidicon compor-

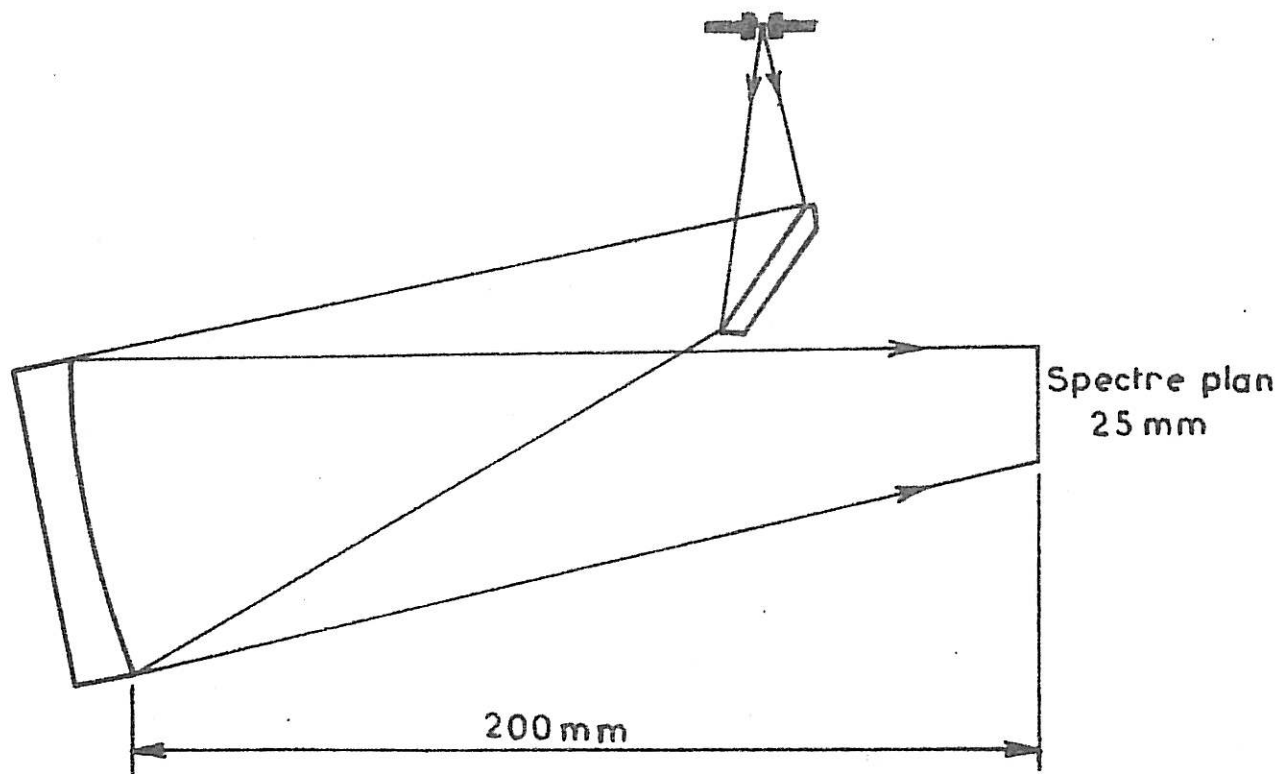


Figure 8 : Schéma optique du spectrographe UFS.200.

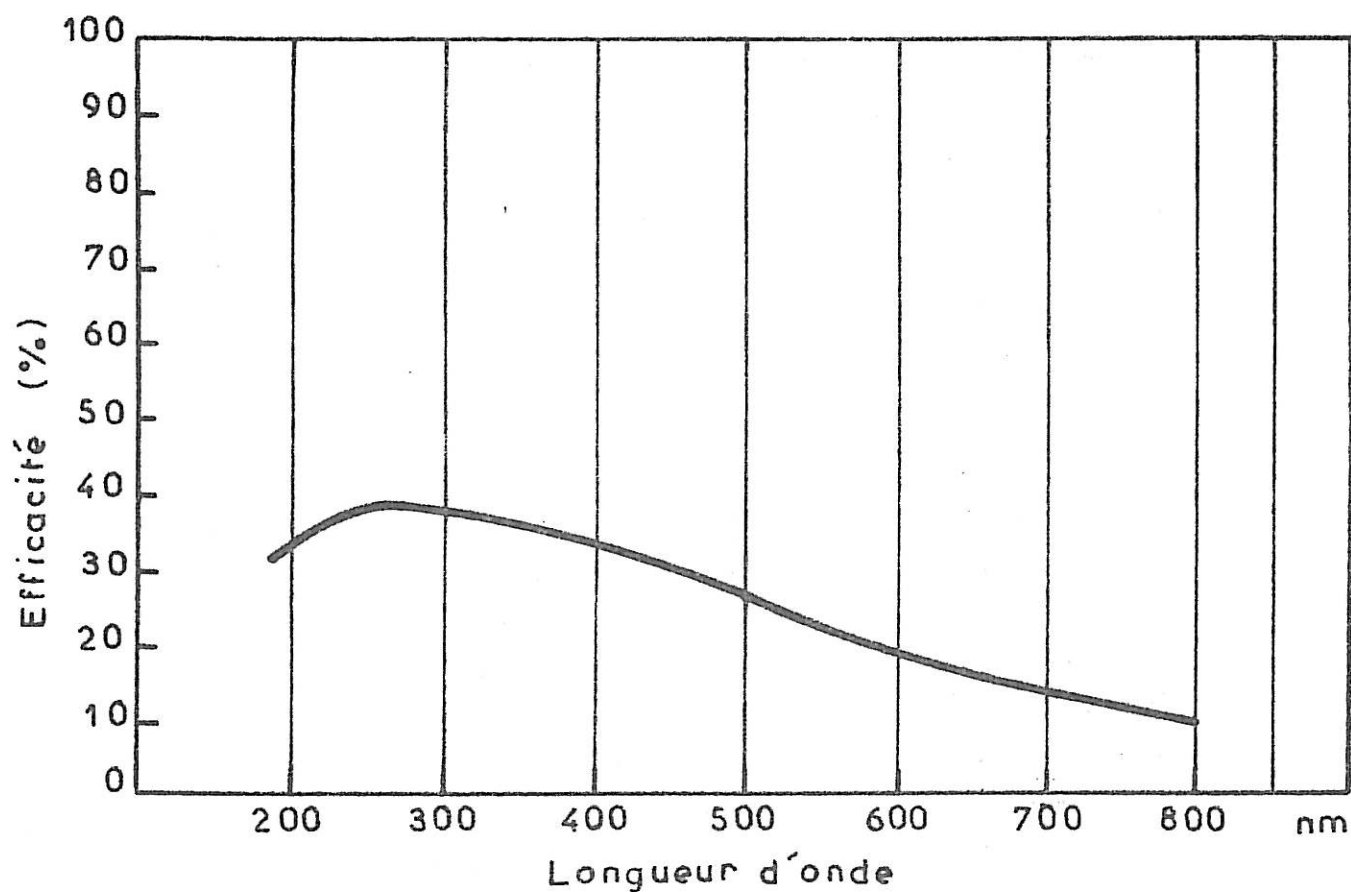
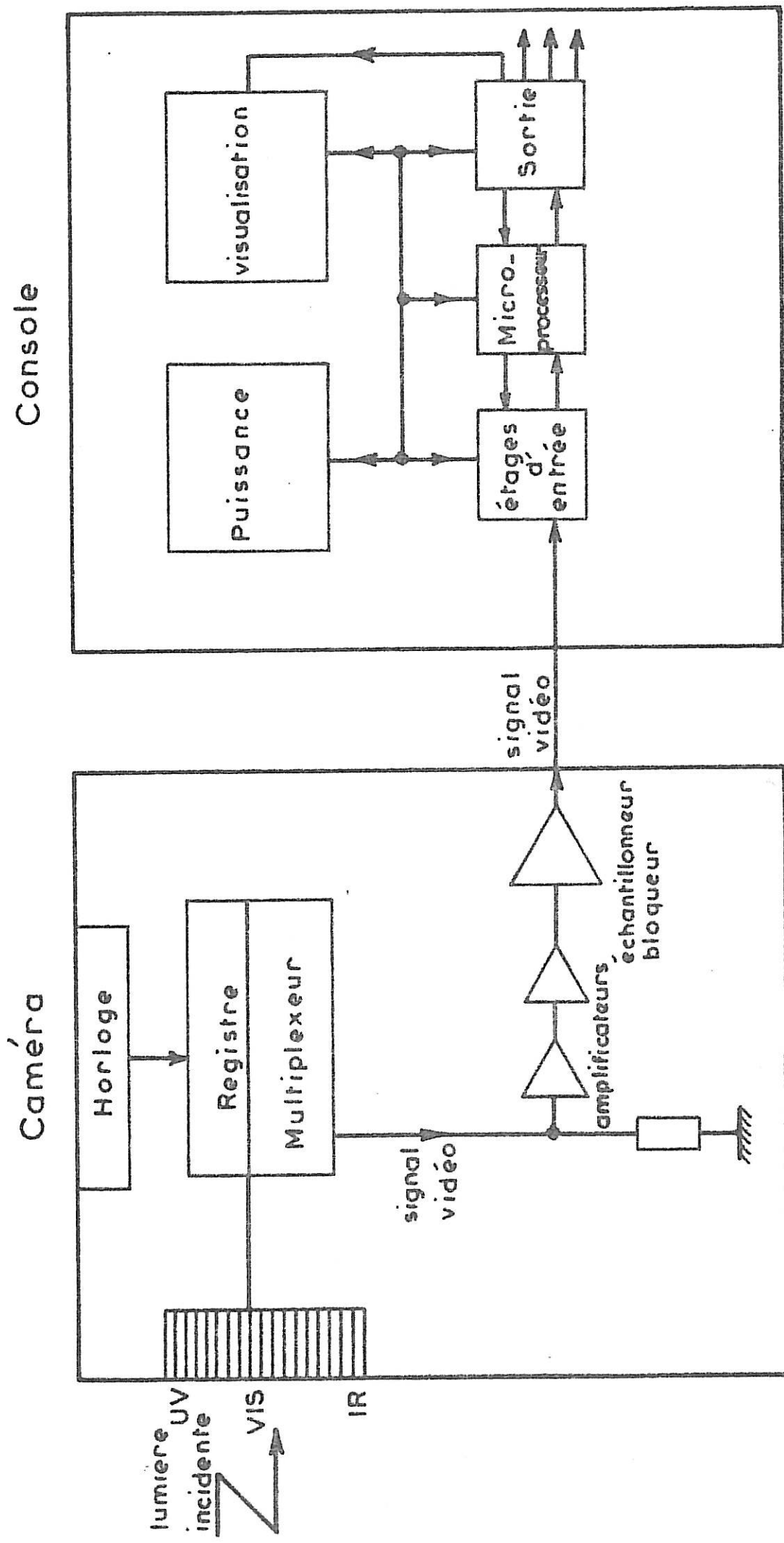


Figure 9 : Réponse spectrale du spectrographe UFS.200.

FIGURE 10



portant une matrice de diodes ou le Réticon constitué d'une barrette de diodes, ce dernier étant celui que nous avons utilisé pour nos mesures.

II.2.2.3.2. Réticon

La barrette de diodes utilisée RL 10245 est produite par Réticon. Sur la fig (11) est reporté le principe de constitution de cette barrette monolithique comportant 1024 diodes silicium de $25\mu\text{m}$ de large, et $2,5\text{ mm}$ de hauteur, soit 40 diodes/mm . Ce circuit se présente comme un circuit intégré en boîtier dual-in-line à 22 broches muni d'une fenêtre en quartz.

Remarquons que si la lumière incidente est plus large que la surface d'une diode, les charges ainsi créées se divisent entre les diodes adjacentes comme l'indique la courbe reportée sur la figure (12). La réponse spectrale de ce détecteur (fig 13) est donc celle du silicium, une coupure en infra-rouge vers 1100 nm , par contre la réponse en UV est affectée par la nature de la fenêtre, la gamme spectrale s'étend de 220 à 1100 nm avec une fenêtre en quartz. Signalons qu'il est possible d'augmenter la sensibilité en UV par l'emploi d'un intensificateur qui permet d'atteindre presque le rendement théorique de 1 photon/l coup , mais ces dispositifs réduisent fortement la surface sensible du Réticon et pour ce détecteur le nombre de diodes ne serait plus que de 700 au lieu de 1000 .

Figure 11 : Géométrie du détecteur

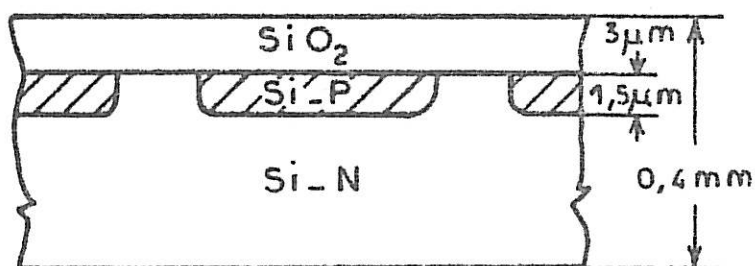
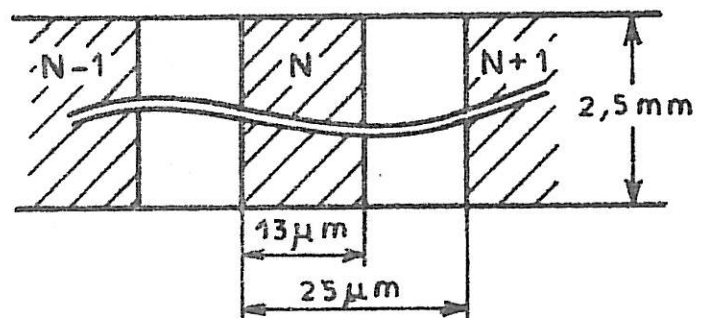
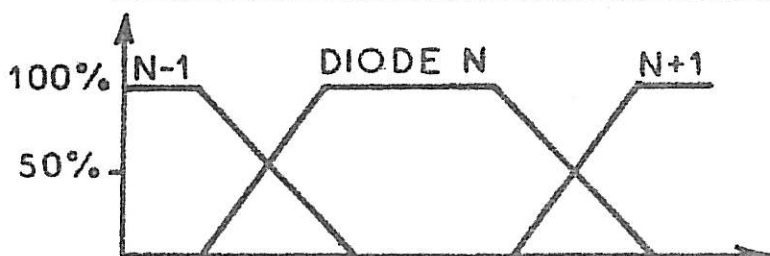


Figure 12 : Réponse en fonction de la lumière incidente.



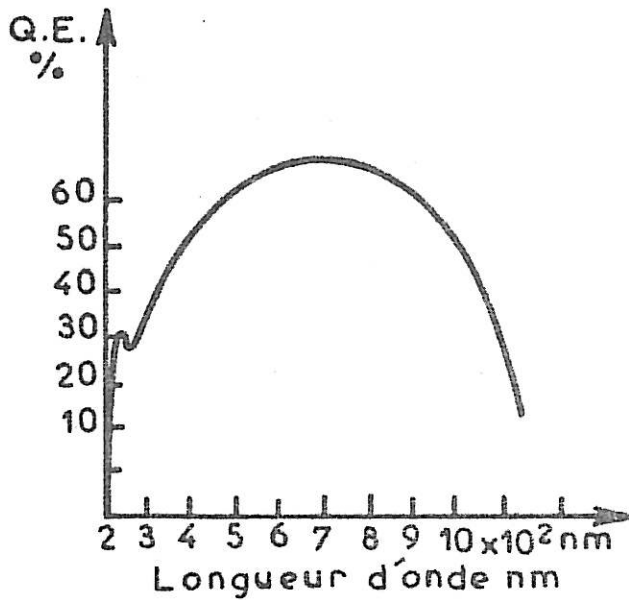


Fig 13: Réponse spectrale du Silicium

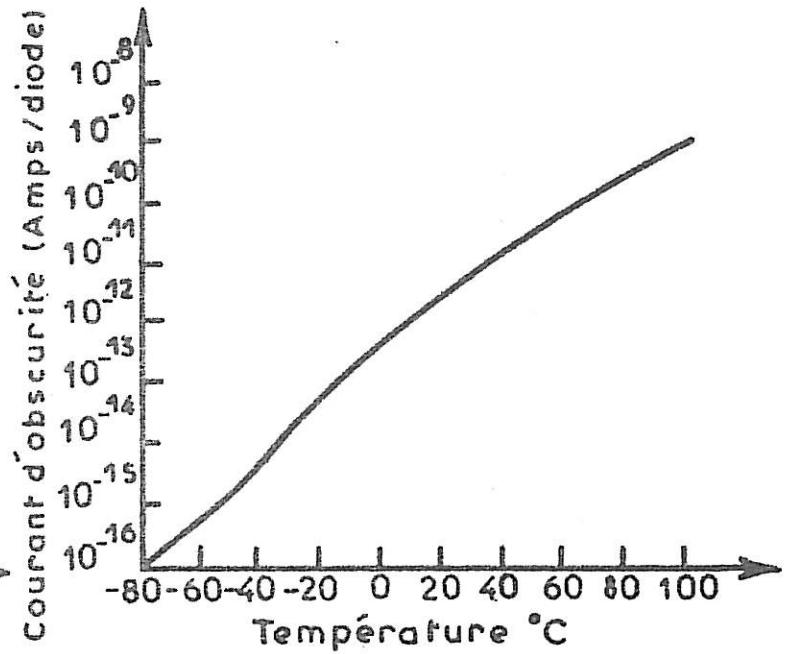


Fig 14 : Courant d'obscurité en fonction de la température

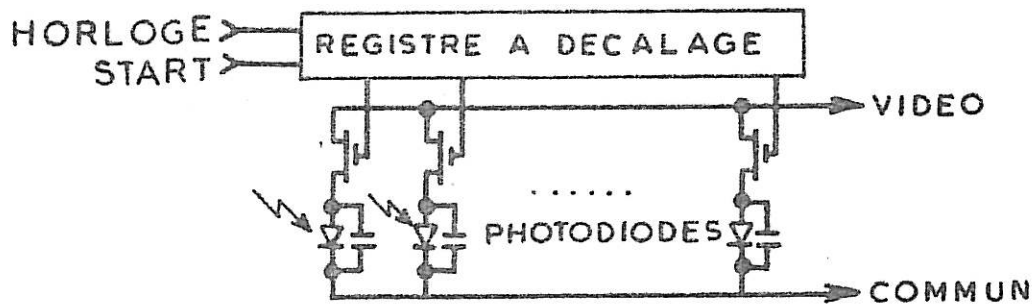


Fig 15 : Principe de fonctionnement de la barrette de diodes

Pour cette série de barrettes, le courant d'obscurité de l'ordre de 5pA par diode à 25°C dépend fortement de la température comme le montre la fig (14)

a) Principe

Le principe de fonctionnement est donné sur la fig (15). Chaque photodiode de la barrette est connectée à un transistor FET et une capacité qui agit comme

une unité de stockage. Un registre à décalage balaie les diodes et connecte leur variation de charge à un préamplificateur par l'intermédiaire d'un multiplexeur.

La lumière incidente provoque sur la photodiode éclairée une diminution de sa résistance qui entraîne une décharge de la capacité. C'est cette variation de charge qui est détectée et envoyée sur la ligne vidéo. Afin d'avoir une meilleure mesure de la charge dans la série S que nous utilisons, la cellule de mesure est constituée d'une photodiode et d'une diode "fictive" servant de référence, connectées à une capacité de stockage. L'agencement de toutes ces cellules est plus complexe que celui présenté sur la figure (15). Deux registres à décalage sont utilisés, l'un pour les cellules à numéro pair, l'autre pour les cellules à numéro impair. Ainsi le signal de mesure est constitué d'impulsions provenant de deux lignes vidéo. Ces impulsions sont mises en phase par l'intermédiaire de deux horloges de commande. Le taux d'échantillonnage du signal est évidemment déterminé par la fréquence de ces horloges. Le temps de lecture d'une cellule est de 64 μ s, donc l'acquisition d'un spectre complet de 1000 canaux nécessite 64 ms.

Il faut aussi remarquer que le Réticon présente par rapport au Vidicon deux avantages importants: pas d'effet "lag" (mémoire de l'éclairement précédent) et pas d'effet "Crass-talk" (signal de sortie présent sur un canal lorsque le signal d'entrée est appliqué à un canal différent).

b) Electronique de commande

Un microprocesseur TMS 9900 (Texas) 16 bits assure d'une part la commande de la caméra et d'autre part la gestion des programmes d'acquisition des spectres dans différentes conditions. Les programmes de routine relatifs à cette gestion, au nombre d'une cinquantaine, (28) sont placés dans des mémoires EPROM (40 K bytes). La taille de la mémoire active (RAM) où sont stockés les spectres est de 32 K bytes. Cela nous permet d'acquérir 14 spectres de 1000 points. La dynamique correspondant à l'intensité de l'éclairement de la caméra dépend essentiellement du convertisseur A/D (analogique/digital) utilisé. Notre équipement est muni d'un convertisseur fonctionnant sur 14 bits qui entraîne une dynamique de 16383 coups. Mais l'accumulation mémoire se faisant sur 16 bits, la dynamique de calcul sera de 65535 coups.

Le système WP4 offre en plus de cette gestion machine, la possibilité d'écrire des programmes en BASIC, car il est équipé d'un interpréteur. Par contre il n'est pas possible d'étudier des phénomènes rapides avec ce langage car les différents ordres nécessitent trop de temps aussi le constructeur a-t-il prévu un langage appelé LEARN (très proche de la programmation directe des microprocesseurs) permettant l'acquisition des spectres en cascade sans temps mort entre chaque spectre. C'est évidemment cette procédure que nous utiliserons pour étudier les premiers stades de l'oxydation.

Signalons aussi que ces différents langages permettent de travailler en temps réel avec un ordre start automatique. Une console alpha-numérique permet de visualiser les spectres et les ordres numériques sélectionnés. Après accumulation les spectres sont stockés sur deux floppy-disques. Cette possibilité permet d'effectuer les différentes opérations (principalement la division par un spectre de référence afin d'éliminer les pics parasites de la lampe). Une fois l'expérience achevée, les spectres après ces traitements sont enregistrés au moyen de l'interface R S 232C connectée à une table traçante XY.

Afin de pouvoir déclencher l'acquisition des spectres au même instant que l'oxydation nous avons réalisé au laboratoire un dispositif électronique : appelé déclencheur électronique sur la figure 7, qui à l'aide du top de synchronisation de la caméra et en retardant celui-ci (par l'emploi de monostables) d'un temps égal à un spectre donne deux impulsions en phase. L'une est envoyée au trigger du WP 4 déclenchant le start de l'accumulation des spectres, l'autre au relais du potentiostat commandant la mise sous tension de l'électrode.

II.2.2.4. Calcul des constantes optiques

Expérimentalement, nous disposons d'une courbe de pouvoir réflecteur $R=f(\lambda)$ qui peut s'écrire :

$$R = f(N, K, n, k, d(t))$$

La fonction R est une fonction à la fois de λ et du temps t par l'intermédiaire de la fonction de croissance de l'oxyde $d = g(t)$.

Pour chaque longueur d'onde nous pouvons écrire le système suivant :

$$\lambda = \lambda_0 = \text{cste}$$

$$R_1 = f(N, K, n, k, d_1(t))$$

⋮

$$R_m = f(N, K, n, k, d_m(t))$$

Nous pouvons écrire de tels systèmes pour chacune des longueurs d'onde que nous avons étudié. Pour résoudre ces équations, la méthode des moindres carrés à transformation linéaire tangente (29) a été utilisée.

Nous disposons donc d'une part de m observations $\{x_i\}$ formées des valeurs de R et des valeurs de l'épaisseur d qui sont représentées par un vecteur colonne \vec{x}_i à m composantes. D'autre part, nous avons la fonction analytique du pouvoir réflecteur $R = h(d)$ qui fait intervenir les l paramètres à ajuster p_j ; celle-ci est de la forme :

$$X_i = x_i(p_1, \dots, p_l)$$

Le problème consiste alors à rechercher les "meilleures valeurs" des paramètres p_j suivant un critère à définir. Cela revient à un problème d'estimation au sens de la statistique mathématique. On peut choisir comme critère celui des moindres carrés, à savoir minimiser la fonction :

$$S_m^2 = (\vec{x} - \vec{X})^t E^{-1} (\vec{x} - \vec{X})$$

avec \vec{X} : vecteur colonne des valeurs théoriques,

E : $\delta x_i \delta x_j$ matrice de covariance à priori des erreurs.

Minimiser S_m^2 revient à chercher les paramètres qui permettent de représenter au mieux pour une fonction donnée les résultats expérimentaux. Le meilleur ajustement des résultats expérimentaux peut parfois conduire à des valeurs de paramètres inacceptables physiquement (par exemple le coefficient d'absorption $k < 0$) d'où l'idée d'essayer de tenir compte d'informations à priori sur les paramètres recherchés.

Pour tenir compte de ces informations Tournarie (21) a présenté une nouvelle formulation de l'ajustement. Ces informations à priori sont introduites dans le calcul sous forme de bornes supérieures p_{sj} et inférieures p_{ij} et d'une valeur plus probable p_{cj} caractérisée par un écart type δ_{pj} . Tournarie introduit alors pour un paramètre p_j une fonction de coût :

$$S_{pj}^2 = \frac{p_j - p_{cj}}{\delta_{pj}}^2 + \frac{(p_{sj} - p_{cj})(p_{ij} - p_{cj})}{(p_{sj} - p_j)(p_{ij} - p_j)}$$

et on considère que la fonction S^2 est infinie lorsque le paramètre est en dehors du domaine P défini par les bornes. Pour illustrer ces notions donnons un exemple: Les 2 paramètres que nous avons à ajuster sont l'indice de réfraction n et l'indice d'absorption k ; on sait physiquement que $1 < n < 4$ et $0 < k < 1$; ce sont les bornes p_{sj} et p_{cj} du domaine M . On définit ensuite la fonction de coût globale:

$$S^2 = S_m^2 + \sum_j S_{pj}^2 \quad \text{si } (p_1, \dots, p_p) \in M$$

$$S^2 = \infty \quad \text{si } (p_1, \dots, p_p) \notin M$$

Si un ensemble des $\{p_j\}$ est obtenu pour le minimum de S^2 , un ajustement optimal a été réalisé pour représenter les résultats expérimentaux.

J. NELDER et R. MEAD (30) ont mis en oeuvre, pour minimiser S^2 , une méthode reposant sur l'utilisation d'un simplexe et d'une stratégie affine. Elle permet de minimiser la fonction de coût S^2 à 2×10^{-13} près en valeur relative.

Au minimum de la fonction de coût, le calcul fournit les paramètres de la fonction théorique, encore faut-il juger l'accord entre la fonction ainsi calculée et l'ensemble des points expérimentaux, il existe pour cela en statistique mathématique des méthodes permettant d'attribuer aux paramètres des intervalles de confiance pour juger de la qualité de l'accord.

L'utilisation de cette méthode de calcul sera illustrée au chapitre III dans la partie consacrée à l'étude des propriétés optiques in-situ.

CHAPITRE III

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

III . 1 MESURE DU PHOTOCOURANT

Cette première partie sera consacrée à la description des résultats des mesures de photocourant faites sur les oxydes anodiques formés sur le Titane.

Nous verrons comment l'organisation structurale des films (ordre cristallin à courte ou longue distance) influence leur réponse en photocourant, par l'intermédiaire de leur coefficient d'absorption optique.

En effet, l'amplitude du photocourant est déterminée principalement par l'intensité de la lumière incidente, par le coefficient d'absorption de l'oxyde, par le taux de recombinaison des électrons et des trous photogénérés et par les états de surface s'ils sont impliqués dans des processus photochimiques. Dans le cas des films fins, elle peut dépendre aussi de l'épaisseur du film.

III.1.1 EXPRESSION DU PHOTOCOURANT

La génération de paires électrons - trous est donnée d'après le modèle de GARTNER par :

$$g(x) = \phi_0 \chi e^{-\chi x}$$

où ϕ : flux de photons en W/m^2 x unité d'énergie
 χ : coefficient d'absorption
 x : profondeur dans le semi-conducteur

Le photocourant total est la somme de deux composantes :

1°) Des porteurs générés dans la zone d'appauvrissement :

$$J_{\text{app}} = e \int_0^W g(x) dx$$

$$J_{\text{app}} = -e \phi_0 (e^{-\chi W} - 1)$$

$$\text{où } W = W_0 (V - V_{\text{fb}})^{1/2}$$

$$\text{et } W_0 = \left(\frac{2 \epsilon_0 \epsilon_f}{e N_D} \right)^{1/2}$$

avec W : largeur de la zone d'appauvrissement

W_0 : largeur pour un potentiel de 1 volt

V_{fb} : Potentiel de bande plate

N_D : Densité des donneurs

ϵ_0 : Constante diélectrique du vide

ϵ_f : Constante diélectrique du film

e : Charge de l'électron

2°) Des porteurs générés au sein de l'oxyde qui diffusent dans la zone d'appauvrissement avant recombinaison.

Cette deuxième composante est obtenue en résolvant l'équation de la diffusion des trous avec des conditions aux limites convenables.

$$p = p_0 \quad \text{pour } x = \infty$$

$$p = 0 \quad \text{pour } x = W$$

p étant la densité des trous et p_0 la densité des trous à l'équilibre.

$$J_{\text{diff}} = e \phi_0 \frac{\chi L_p}{1 + \chi L_p} e^{-\chi W}$$

avec L_p : longueur de diffusion des trous.

Le courant total est donc :

$$J = e \phi_0 \left[1 - \frac{e^{-\chi W_0 (V - V_{fb})^{1/2}}}{1 + \chi L_p} \right]$$

Cette relation explicitée initialement par Butler et Ginley (31) est largement utilisée dans l'analyse des résultats de photoélectrochimie.

Toutefois, on peut souvent en pratique, l'utiliser sous une forme très simplifiée; en effet χL_p est généralement petit devant 1 et à potentiel pas trop élevé $\chi W_0 (V - V_{fb})^{1/2}$ est souvent assez petit aussi pour que l'on développe l'exponentielle en se limitant au premier ordre. Dans ce cas, on obtient :

$$J = e \phi_0 \chi W_0 (V - V_{fb})^{1/2}$$

et on doit, en portant le carré du photocourant en fonction de la tension de mesure, obtenir une droite dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne le potentiel de bande plate et dont la pente permet, les autres coefficients étant connus, d'obtenir la densité de donneurs (32,33).

Cependant, dans le cas où l'échantillon n'est pas un matériau massif mais un film très fin, c'est toute la couche d'épaisseur d qui intervient dans la génération de porteurs (avec un facteur 2 dû à la réflexion métallique) (25), et on peut écrire, pourvu que $2d < W$

$$J = e \phi_0 (1 - e^{\chi^2 d})$$

$$\text{soit } J = e \phi_0 \chi 2d$$

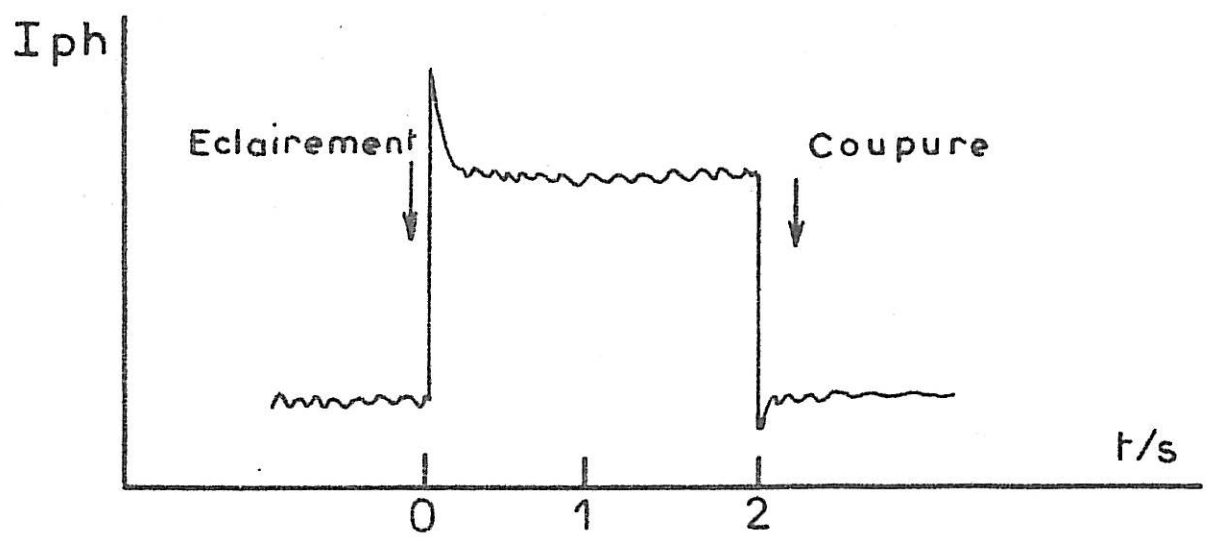


Figure (16) : Photoréponse en fonction du temps.

III.1.2 DESCRIPTION DE LA REPONSE

Nous appelons I_{Dark} , le courant d'équilibre obtenu avant illumination de l'électrode de travail. Au moment où nous envoyons une lumière monochromatique sur l'électrode de travail oxydée, le courant augmente, c'est ce que nous appelons I_{Light} . Le photocourant I_{ph} est la différence entre I_{Light} et I_{Dark} , soit $I_{\text{ph}} = I_{\text{Light}} - I_{\text{Dark}}$. Nous pouvons déterminer I_{ph} pour chaque longueur d'onde, la lecture étant faite sur l'enregistreur.

Sur la fig (16) nous avons reporté une forme typique de réponse dans le temps. Le temps d'établissement du palier de photocourant ne dépend pas de la vitesse avec laquelle l'électrode est illuminée, opération qui est ici effectuée à l'aide d'un obturateur déjà décrit dans le paragraphe II.2.1.2, mais est caractéristique de la couche d'oxyde. Notons que, à la précision des mesures près, cette forme de réponse reste quasi-constante quelles que soient la longueur d'onde d'éclairement où la tension d'oxydation. Nous remarquons aussi qu'il y a très peu de courant transitoire dans cette réponse, par conséquent les problèmes de recombinaison semblent bien ne pas jouer de rôle important et le photocourant que nous mesurons est caractéristique de la création de porteurs dans le volume. Pour séparer l'influence des différents paramètres apparaissant dans les expressions de photocourant données au paragraphe précédent nous avons fait plusieurs séries d'études successives.

Tout d'abord, nous présenterons les spectres de photocourant obtenus en polarisant les électrodes, durant la mesure, au potentiel même auquel la couche a été formée; dans ce cas, le champ électrique régnant dans tous les échantillons est le même, et la réponse en photocourant ne peut dépendre que du coefficient d'absorption de l'oxyde et éventuellement de son épaisseur. On peut estimer ainsi l'importance relative de ces deux différents facteurs.

Dans la seconde série de mesures, nous étudierons la réponse en photocourant en fonction du champ électrique régnant dans le film en effectuant la mesure à toute une série de potentiels variant entre 1 V et le potentiel de formation de la couche.

Nous suivrons ensuite l'évolution du photocourant au cours de la croissance du film, c'est-à-dire en faisant des mesures avant que le film ait atteint son épaisseur d'équilibre. Cette dernière série de mesures permettra de préciser les influences respectives de l'épaisseur de la couche et de son coefficient d'absorption optique. Nous donnerons également quelques résultats obtenus à polarisation fixée et faible.

III.1.3 PHOTOCOURANT A CHAMP CONSTANT

La fig (17) représente les variations du photocourant, en fonction de l'énergie lumineuse, obtenu sur des films d'oxyde de Titane formés à différentes tensions d'oxydation entre 1,6 V et 70 V. Ainsi que nous l'avons mentionné dans le chapitre II, ces mesures ont été réalisées à l'aide d'une lampe à Xenon 450 W/4. La photoréponse a été obtenue en mesurant le photocourant à la tension d'oxydation; de cette manière le champ électrique est le même pour toutes les électrodes. Sur la fig (17) nous remarquons que pour les électrodes oxydées sous des tensions allant de 1,6 V à 40 V, l'amplitude du photocourant croît avec la tension d'oxydation atteignant un maximum d'intensité à 40 V, potentiel voisin de la transition des microcristallites à l'anatase. Ensuite l'amplitude du photocourant décroît au fur et à mesure de l'élévation de la tension d'oxydation. Le maximum spectral du photocourant se situe à 4,2 eV pour les plus élevées et à 3,8 eV pour la tension de 70 V.

On peut donc séparer deux types de répartition spectrale du photocourant : un large pic s'étendant vers l'ultra-violet, centré à 4,2 eV pour les films microcristallins formés aux faibles tensions, un pic plus étroit centré entre 4 eV et 3,8 eV aux tensions élevées.

La transition entre les deux types de spectres caractérisée par le déplacement de l'énergie du maximum, correspond au passage des propriétés optiques des microcristallites à celle de l'anatase. Il ne faut pas s'étonner de ce que le film formé à 40 V fasse déjà partie du groupe "anatase" alors que les études antérieures en diffraction électronique (10) avaient situé la transition à 50 V seulement. En effet, il faut tenir compte de l'effet de l'éclairement pendant la polarisation qui peut promouvoir la recristallisation.

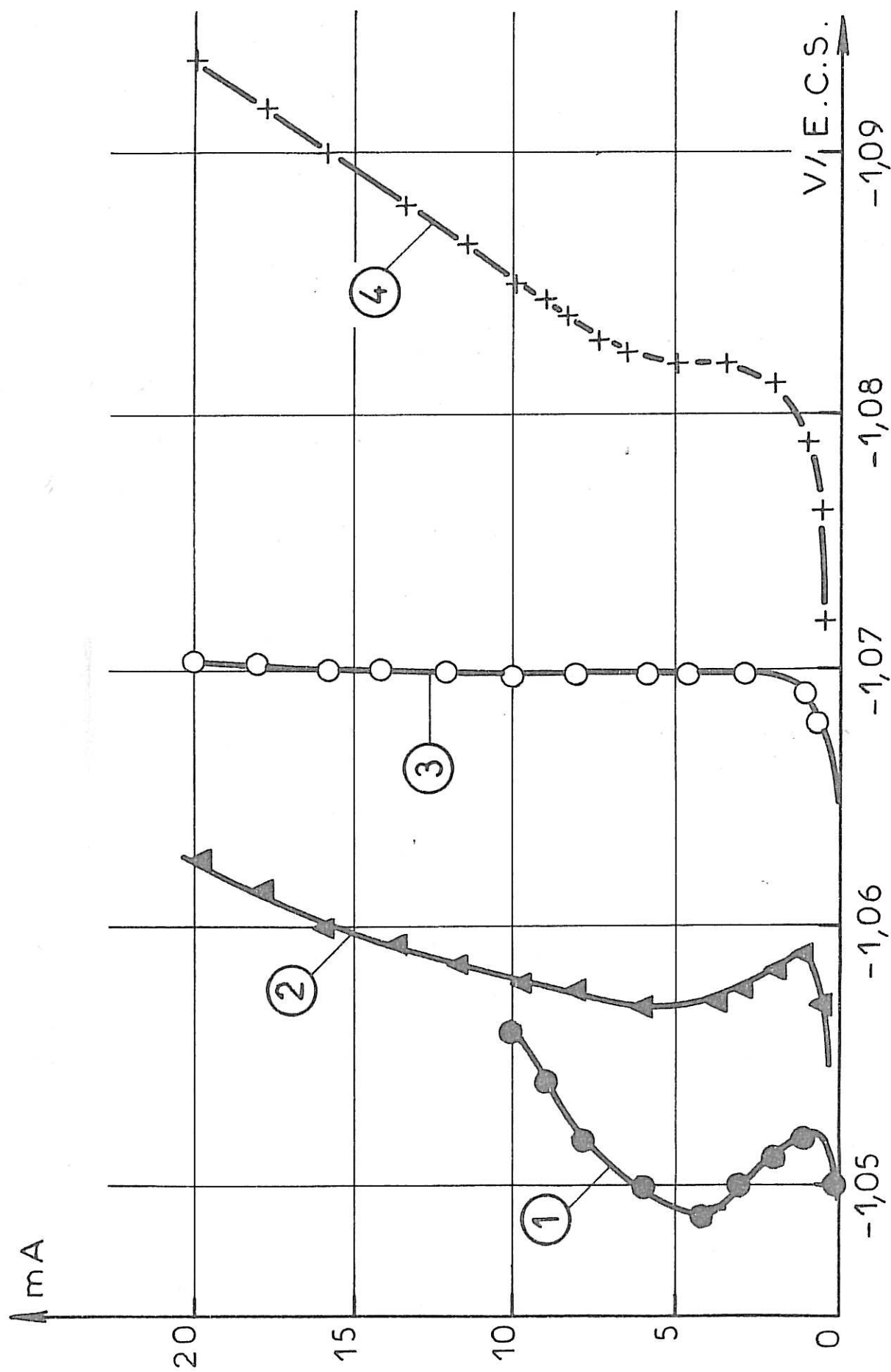


Fig.17 - Effet de la concentration - Milieu acide.

Na_2SO_4 1M + ZnSO_4 1,5M (1)
 NH_4Cl 2,67M + ZnCl_2 0,72M (2) - 0,48M (3) - 0,24M (4) -

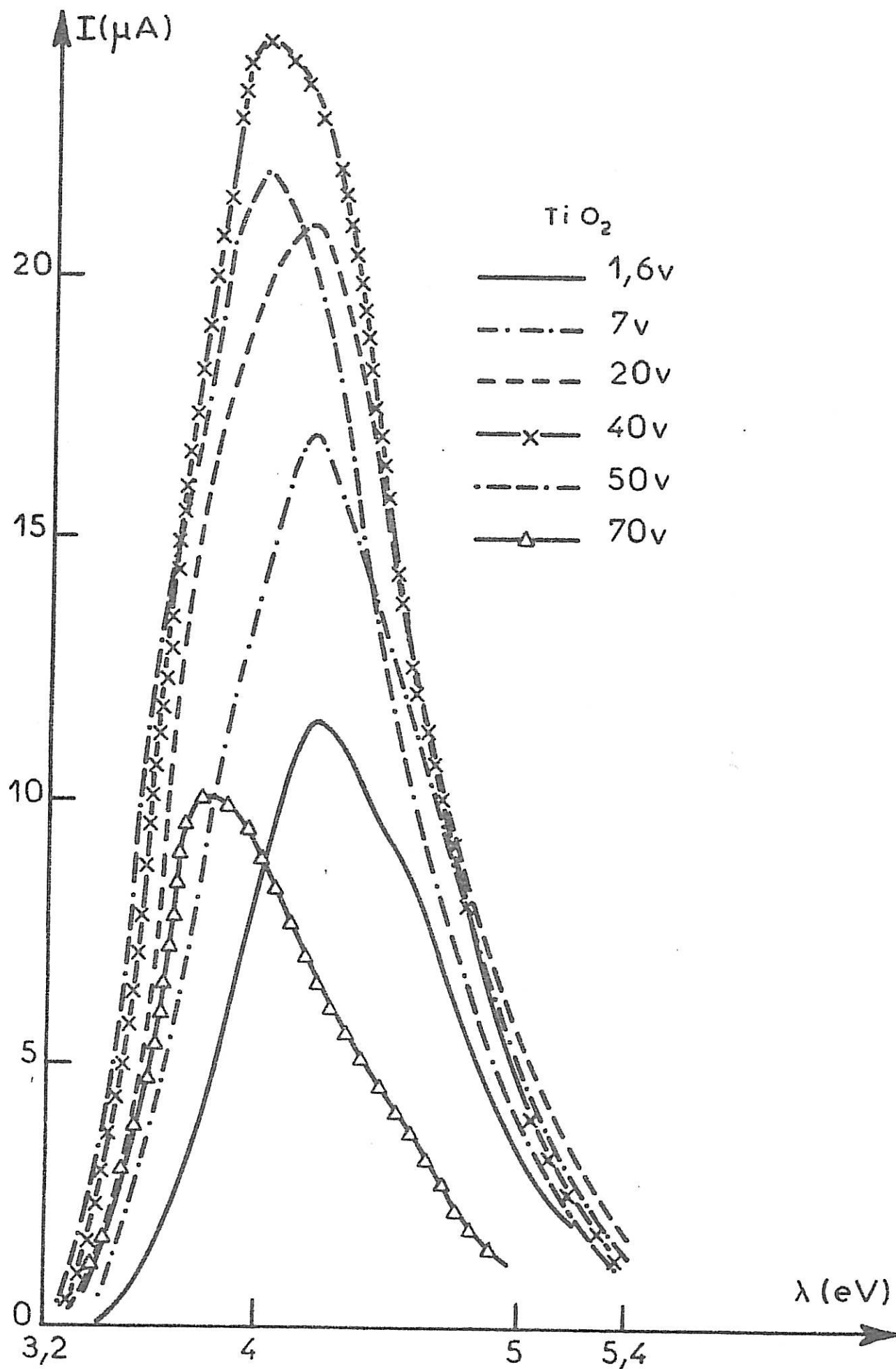


Figure 17 : Réponse du photocourant de TiO_2 mesurée à la tension d'oxydation.

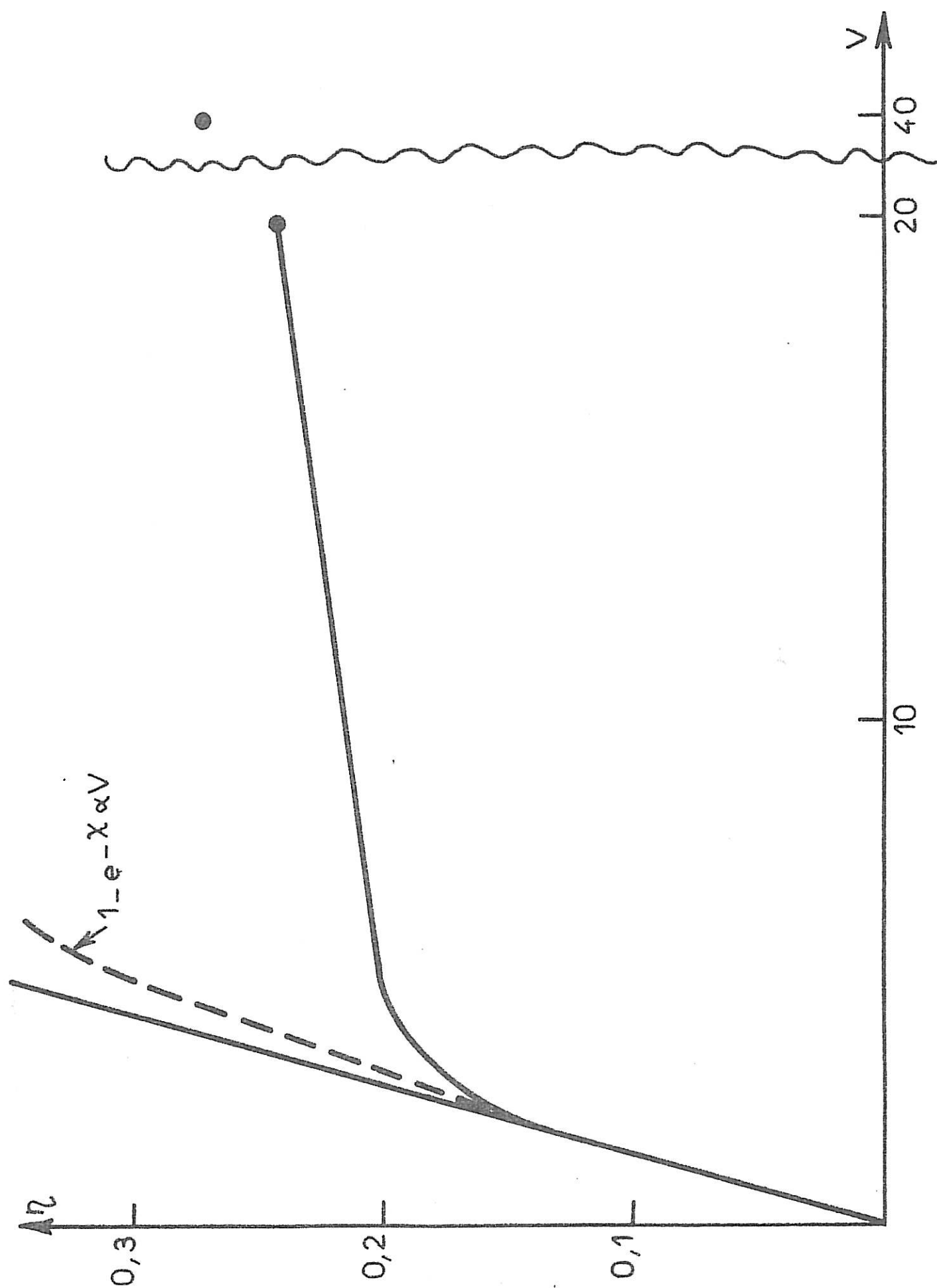


Figure 18 : Rendement quantique en fonction de la tension d'oxydation.

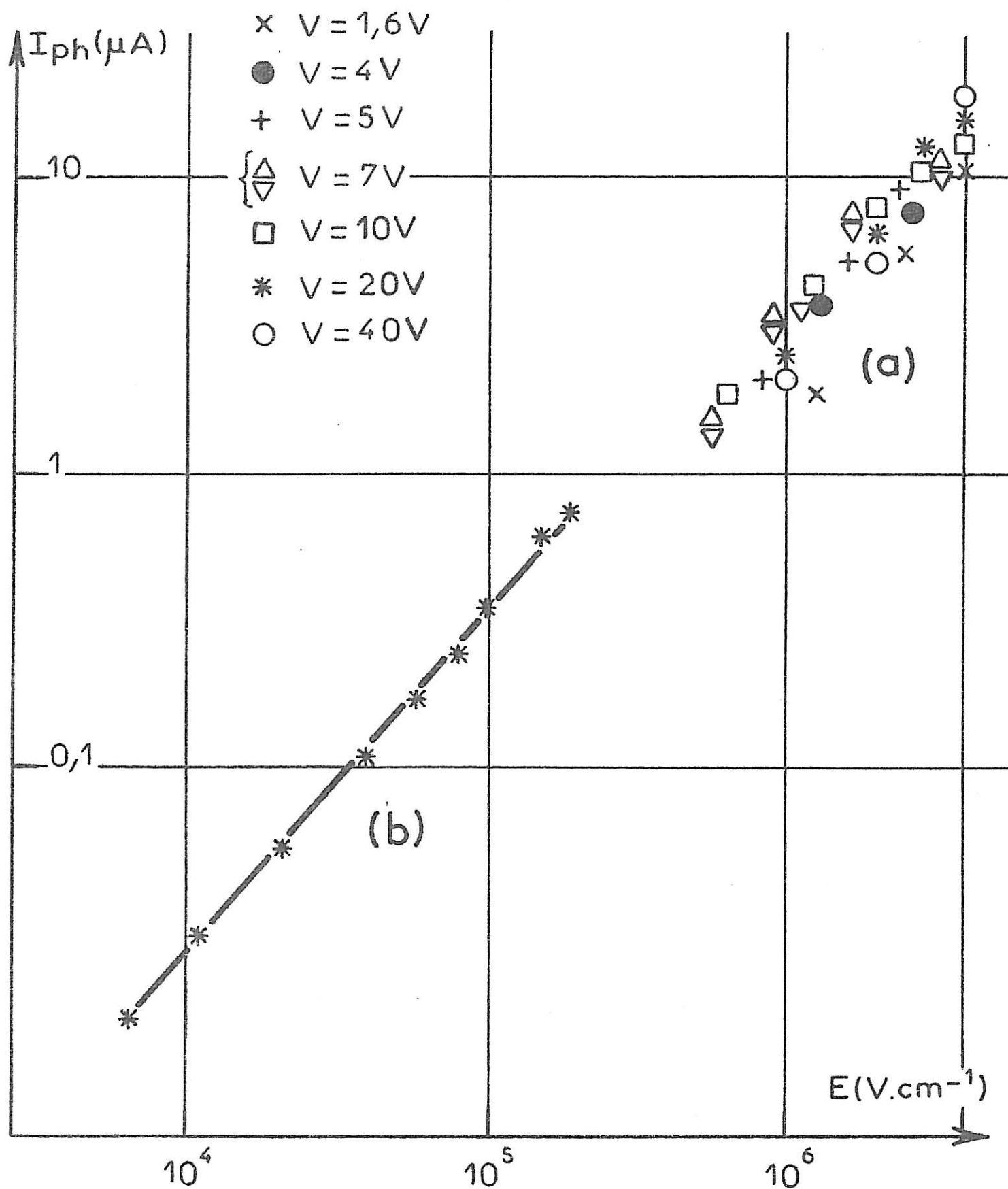


Figure 19 : $\log I_{ph} = f(\log E)$

a) Différentes tensions d'oxydation
b) Electrode oxydée à 20 V.

Sur la fig (18) nous avons porté les valeurs du rendement quantique maximum obtenu pour des films formés entre 0,25 et 20 V, c'est-à-dire pour la zone où le maximum se situe à 4,2 eV. On voit que celui-ci devient vite presque stationnaire. On peut dire qu'à partir de 100 Å environ, le rendement quantique est presque indépendant de l'épaisseur du film et on peut supposer que l'évolution résiduelle du photocourant est liée à l'évolution du coefficient d'absorption du film. Nous examinerons cette hypothèse à la lumière de l'ensemble des résultats dans le dernier chapitre. Ajoutons que nos résultats infirment complètement l'hypothèse de travail de J.F. Mc ALEER et L.M. PETER (25), qui avaient tiré de leurs mesures de photocourant une loi de croissance de film valable jusqu'à 7 V. Les valeurs de rendement quantique au maximum varient de 0,24 (film de 500 Å à 4,2 eV) à 0,37 (film de 1000 Å à 4 eV) et 0,12 (film de 1750 Å à 3,8 eV). Elles sont donc comparables aux valeurs connues du TiO_2 massif.

III.1.4 PHOTOCOURANT EN FONCTION DU CHAMP

III.1.4.1 Tensions de mesure variant dans le sens décroissant

Sur la figure (19) courbe a) nous avons porté, en coordonnées logarithmiques les valeurs du photocourant obtenues en faisant varier le champ électrique dans le film, depuis une valeur très faible jusqu'à $4 \cdot 10^6$ W/cm qui représente évidemment la valeur maximum du champ dans le film $= 1/\alpha$. Les points correspondants à 1,6 eV se placent naturellement en dessous des autres, mais pour toutes les autres électrodes, pour lesquelles le photocourant à champ maximum est peu dépendant du potentiel de formation, on peut considérer qu'à l'échelle de la figure, et à la dispersion des résultats près, tous les points expérimentaux se placent sur la même droite. La courbe b) est obtenue sur une autre électrode polarisée à 20 V mais mesurée cette fois-ci jusqu'à des potentiels très faibles.

L'ensemble de ces résultats montre que l'on peut définir une loi de variation du photocourant avec le champ valable quelquesoit la tension de

formation du film dans le domaine "microcristallin" et aussi bien à champ faible qu'à champ élevé. Pour les films d'oxyde formés à des tensions dans le domaine "anatase", nous n'avons pas pu tracer le même type de variation, l'état de surface du film se dégradant très vite au cours des mesures photo électrochimiques successives. Le problème qui se pose alors à nous est que, malheureusement, il est impossible de raccorder une telle loi de variation à un mécanisme de génération de porteurs valable pour un matériau massif du type du modèle de GARTNER. Le comportement des films fins doit donc être étudié de façon spécifique. Il est difficile d'aller plus loin dans la description quantitative de la relation du photocourant avec le champ car on ne peut négliger l'influence du vieillissement accéléré dû aux illuminations successives pendant la polarisation.

III.1.4.2 Comparaison des résultats pour des tensions de mesure variant dans le sens décroissant et croissant

Nous avons fait cette comparaison sur des électrodes que nous avons oxydées sous une tension de 40 V. En premier lieu nous avons mesuré le photocourant avec une tension de mesure égale à la tension d'oxydation, ensuite nous avons successivement donné des valeurs décroissantes à cette tension de mesure allant de 40 V à 10 V comme dans le paragraphe précédent. Nous ne sommes pas allés en dessous de cette tension, le photocourant devenant alors trop faible.

Nous remarquons dans la figure (20) qui représente ces différentes mesures que le pic d'absorption est centré à 4 eV pour la tension de 40 V et à 3,9 eV pour les autres tensions. Il n'y a aucune variation de la structure spectrale à part un léger déplacement du pic d'absorption de 0,1 eV dû probablement à une variation de taille des cristallites au cours de la mesure faite à 30 V, et une diminution de l'amplitude du photocourant lorsque la tension de mesure décroît.

Afin de mieux séparer l'influence du vieillissement, nous avons oxydé une seconde électrode à la même tension (40 V) que précédemment mais en donnant cette fois-ci des valeurs croissantes aux différentes tensions

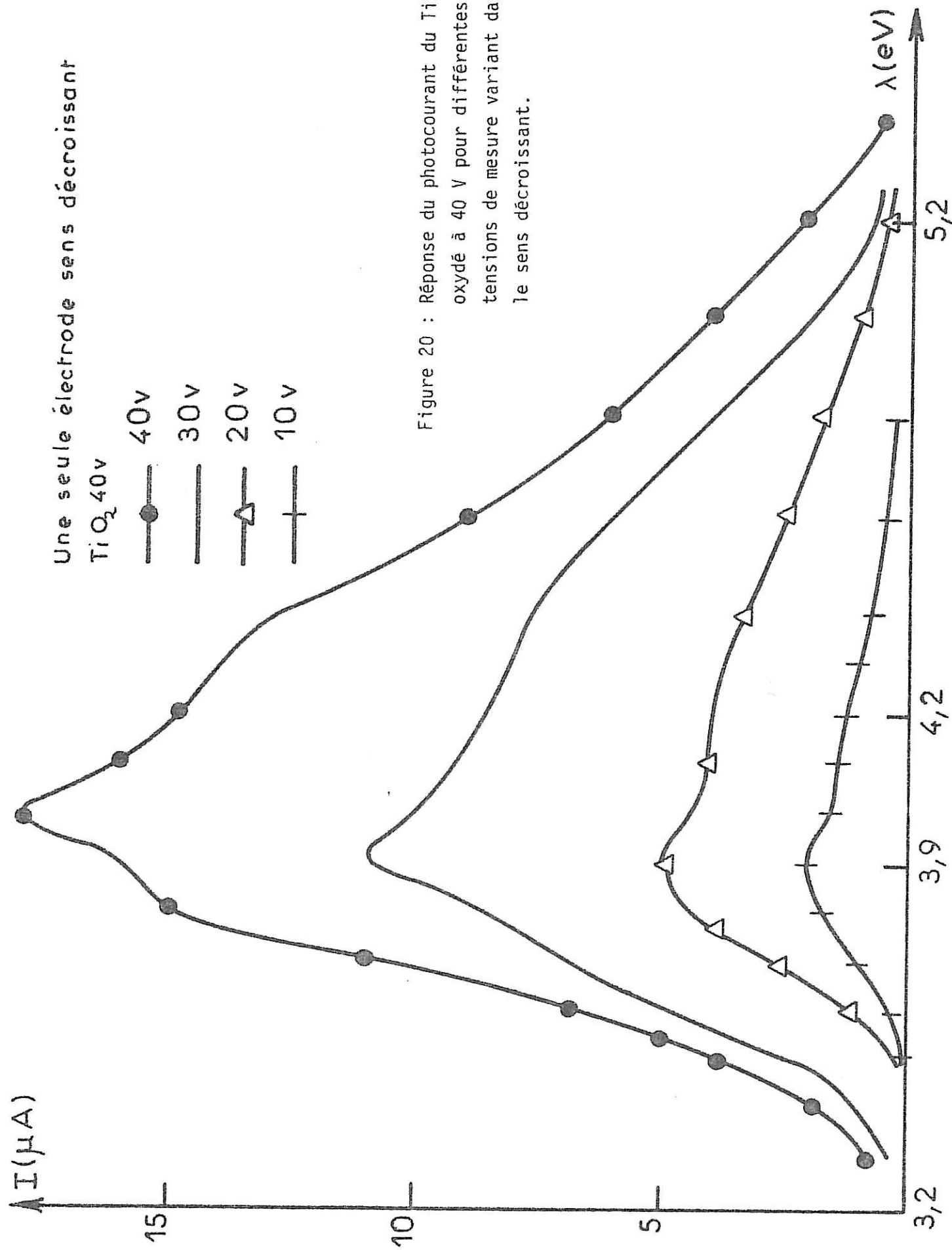


Figure 20 : Réponse du photocourant du TiO_2 oxydé à 40 V pour différentes tensions de mesure variant dans le sens décroissant.

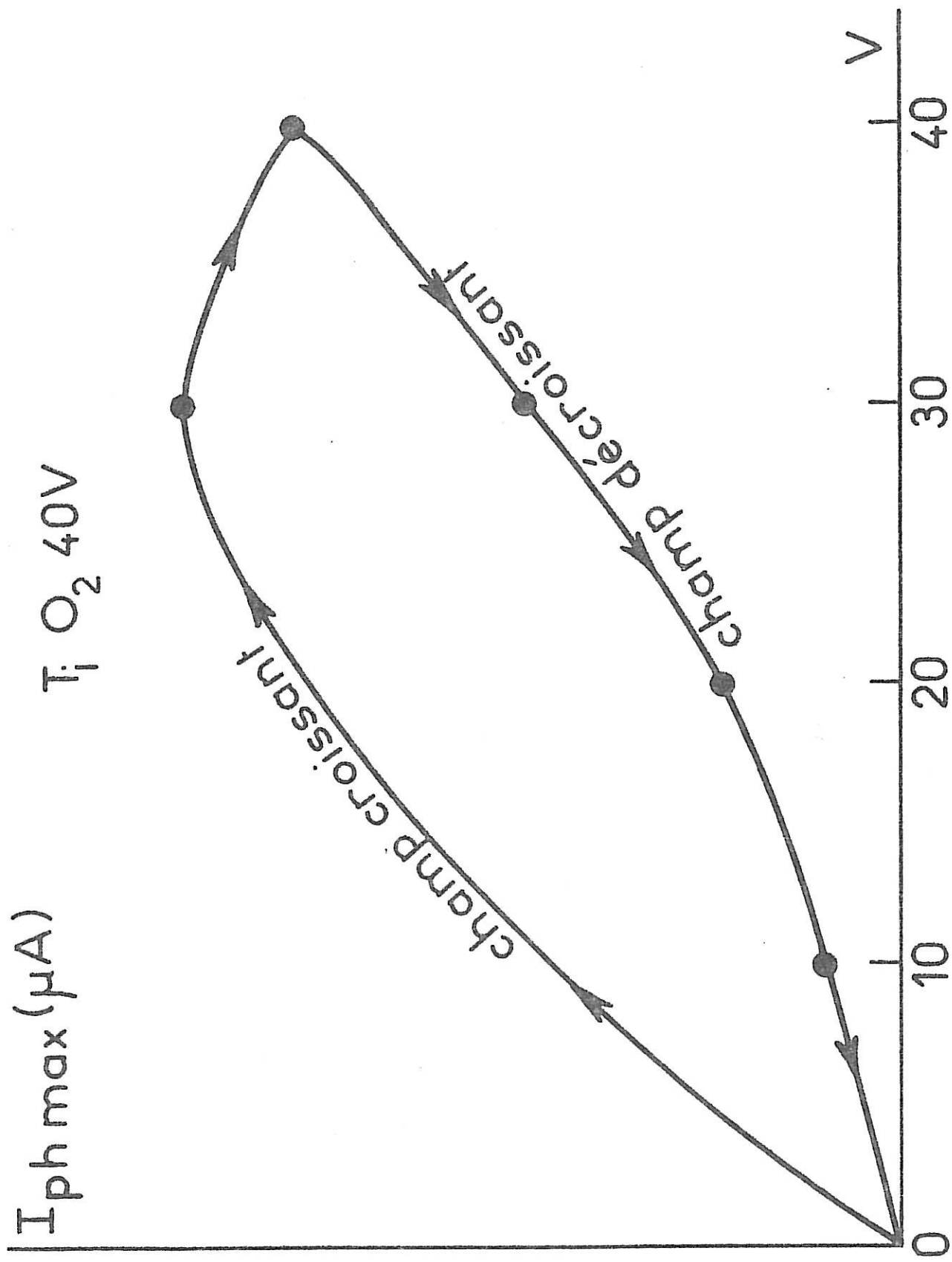


Figure 21 : Maximum du photocourant en fonction de la tension de mesure.

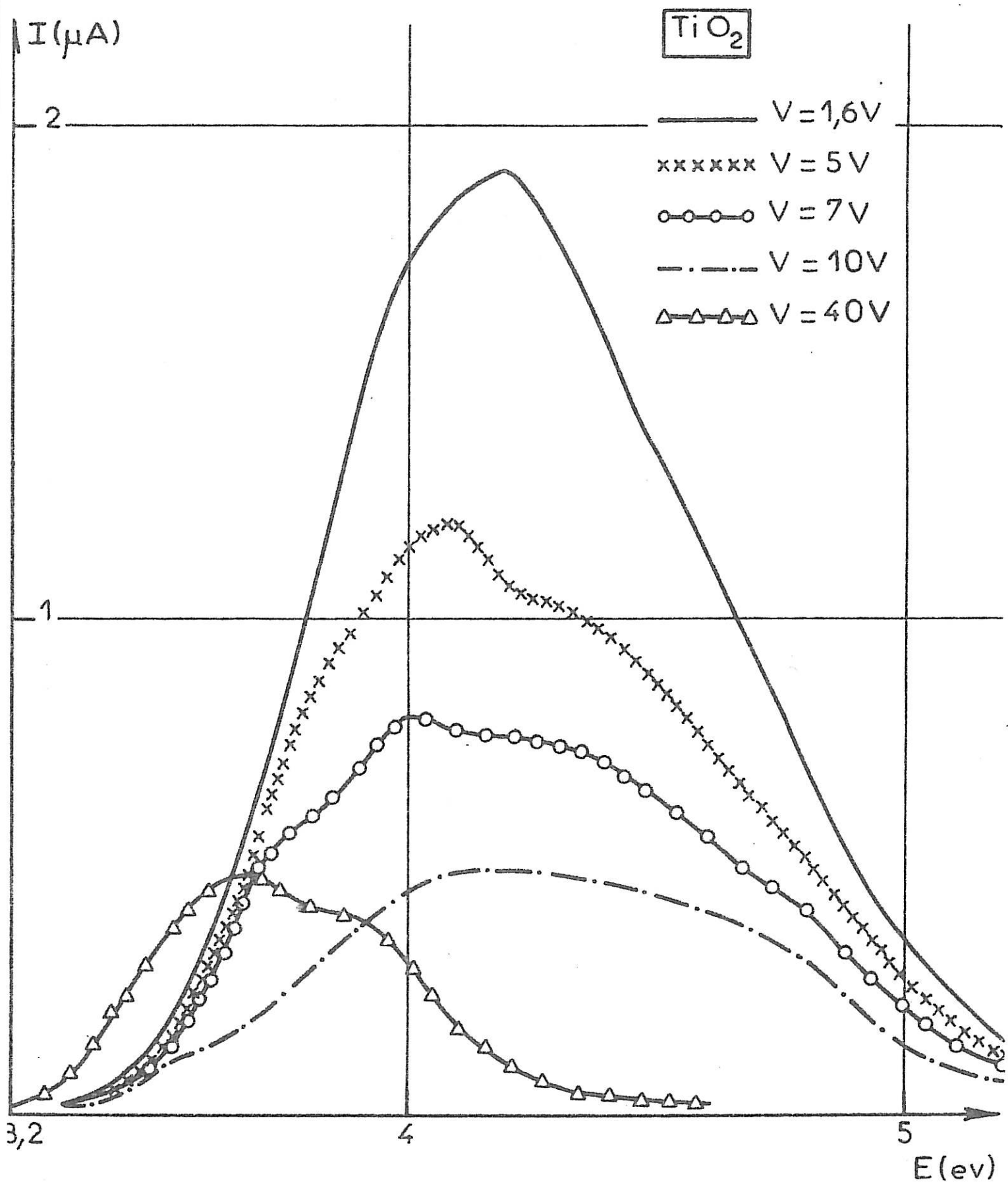


Figure 22 : Réponse du photocourant de TiO_2 mesurée à 1,6 V pour différentes tensions d'oxydation.

(52) et une variation de rugosité avec la polarisation de l'électrode pourrait influencer les valeurs des constantes de temps.

En outre, les hypothèses admises ne tiennent pas compte de la grande mobilité de l'hydrogène adsorbé et de sa pénétration dans le métal (53). Ces approximations pourraient au moins partiellement expliquer le fait que pour retrouver par le calcul l'ordre de grandeur de la plus grande constante de temps mesurée, il soit nécessaire de choisir une valeur du coefficient β_1 relativement grande. En effet, cette valeur de β_1 est environ 50 fois plus grande que la concentration superficielle $\beta_0 = 2,72 \cdot 10^{-9}$ at.g cm⁻² des atomes de zinc dans le plan compact (0001), où la distance interatomique vaut 2,659 Å. Par contre, les valeurs des coefficients β_2 et β_3 , relatives aux autres adsorbats Zn_{ads}^+ et A_{ads} , qui assurent un bon accord entre les constantes de temps prévues par le modèle et celles qu'on mesure, sont du même ordre de grandeur ou plus petites que β_0 .

On sait qu'un électrolyte de type Pile Leclanché peut contenir plusieurs ions complexes (18) et la structure même des espèces chargées qui s'adsorbent n'est pas connue. Il est possible qu'en modifiant le pH d'un tel électrolyte on modifie simultanément un autre paramètre, tel que la concentration des ions Zn^{2+} et A^- . Il n'est donc pas surprenant qu'une diminution du pH d'un tel électrolyte puisse modifier les conditions de l'électrolyse d'une manière différente de celle que l'on simule (figure 15a) par une simple augmentation des paramètres A_1 et A_2 . Ainsi, contrairement à l'effet inhibiteur de l'adsorption d'hydrogène qui est prévue par le modèle, une diminution de pH entraîne, avec l'électrolyte de type Pile Leclanché, une diminution de la surtension cathodique aux faibles valeurs du courant (figure 12a). Par contre, avec le milieu sulfurique, réputé pour être beaucoup moins complexant vis à vis du zinc, une diminution du pH entraîne bien un effet inhibiteur (figure 10) en accord avec le modèle. Expérimentalement, une diminution de la concentration en zinc de l'électrolyte entraîne un déplacement de la courbe courant-tension stationnaire vers les polarisations plus cathodiques en même temps qu'elle fait disparaître les états stationnaires multiples. Une telle influence a été mise en évidence aussi bien en milieu basique (fig. 14) qu'en milieu acide (fig. 17). Il n'est pas évident que cette influence puisse être interprétée au moyen du modèle décrit dans cet article. En effet, à partir du jeu de paramètres utilisé pour simuler la courbe 1 de la fig. 15a, une diminution de la concentration de Zn^{2+} (correspondant à une diminution des paramètres

III.1.6 PHOTOCOURANT AU COURS DE LA CROISSANCE DES FILMS

Sur les fig ((23)...(26)), nous avons reporté en fonction du temps d'oxydation l'évolution du photocourant de TiO_2 au cours de la croissance des films.

Pour les tensions de 5 V, 10 V et 20 V, on remarque que le pic de photocourant est stabilisé à 4,2 eV dès les premières secondes de maintien; il n'y a plus de variation de la structure spectrale par la suite, la structure de la couche d'oxyde est donc déjà fixée; on constate simplement que l'amplitude du photocourant diminue légèrement au fur et à mesure que le temps d'oxydation se prolonge, c'est-à-dire que le film termine sa croissance, l'épaisseur continue de croître et donc le champ électrique décroît. Pour la tension de 40 V, les modifications avec le temps sont plus nettes, il y a aussi un déplacement du maximum du pic de photocourant, ce qui traduit une certaine augmentation de la distance d'ordre cristallin lorsque le film s'épaissit. Par ailleurs la diminution notable de l'intensité du photocourant entre 30 et 60 secondes est reliée au temps de croissance évidemment plus long à tension élevée que pour les films formés à 5 V, 10 V et 20 V.

On peut donc dire que, au cours du temps d'oxydation, la modification essentielle des spectres est une diminution plus ou moins marquée de leur intensité liée à l'affaiblissement du champ électrique lorsque le film termine sa croissance; aux tensions élevées, c'est-à-dire pour les films d'anatase, il y a aussi une certaine modification de la répartition spectrale qui signifie que les premiers instants de la croissance peuvent conduire à un état relativement désorganisé, l'organisation en cristallites d'anatase pouvant demander quelques dizaines de secondes.

III.1.7 CONCLUSION SUR LES MESURES DE PHOTOCOURANT

Nous allons dégager un certain nombre de conclusions de cette étude portant sur l'analyse des photocourants générés dans les films formés anodiquement sur le Titane, et les spécifications qui en découlent pour une étude optique ultérieure.

de mesure : de 1,6 V à 40 V. Nous avons reporté sur la fig (21), les amplitudes maximum du photocourant pour ces deux expériences. La différence entre les deux courbes montre une fois encore que le temps d'illumination de l'oxyde joue un rôle très important sur ses propriétés. Ce phénomène d'"hystérésis" schématise bien la difficulté d'une modélisation quantitative du comportement photoélectrochimique des films fins.

III.1.5 PHOTOCOURANT MESURE A 1,6 V

Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'une lampe à Xénon XBO 150W/4. La figure (22) est relative aux variations du photocourant obtenu sur les films d'oxyde de Titane formés à différentes tensions allant de 1,6 V à 60V et mesurés à 1,6 V de manière à se placer dans des conditions électrochimiques comparables pour toutes les mesures en particulier en ce qui concerne les valeurs de I_{Dark} . Cette tension représente un compromis entre un photocourant élevé et une bonne stabilité de l'oxyde, puisque située avant le dégagement d'oxygène comme le mentionnent Memming et Coll (34) et Pesant et Vennereau (35). Sur cette figure, nous observons que pour des films ayant une épaisseur supérieure à 40 Å, l'amplitude du photocourant décroît lorsque l'épaisseur de la couche augmente, c'est-à-dire lorsque le champ électrique décroît, conformément aux résultats du paragraphe précédent. Le maximum spectral du photocourant se situe vers 4 eV pour les basses tensions et se déplace vers les faibles énergies aux tensions élevées : le pic se trouve à 3,8 eV pour la tension de 40 V alors que pour la tension de 1,6 V, il était à 4,2 eV. On vérifie donc ainsi la non influence des conditions électrochimiques sur les réponses spectrales des photocourants. Cependant, un rapide calcul montre que si la loi empirique, déterminée au paragraphe précédent ($\log I_{\text{ph}} \approx 1,2 \log E$) et reportée sur la fig (19), était appliquée, on devrait obtenir des valeurs plus faibles que celles que nous avons mesurées; à titre d'exemple, on devrait obtenir un maximum d'amplitude de 0,72 μA pour 5 V au lieu de 1,2 μA . Il est donc clair que l'intensité du photocourant dépend aussi de l'histoire de l'électrode, c'est-à-dire du nombre de mesures faites sur l'électrode et du temps de polarisation ou d'éclairement. Comme nous l'ont confirmé les mesures faites précédemment sur une électrode à 40 V lorsque la tension de mesure variait dans le sens croissant et décroissant.

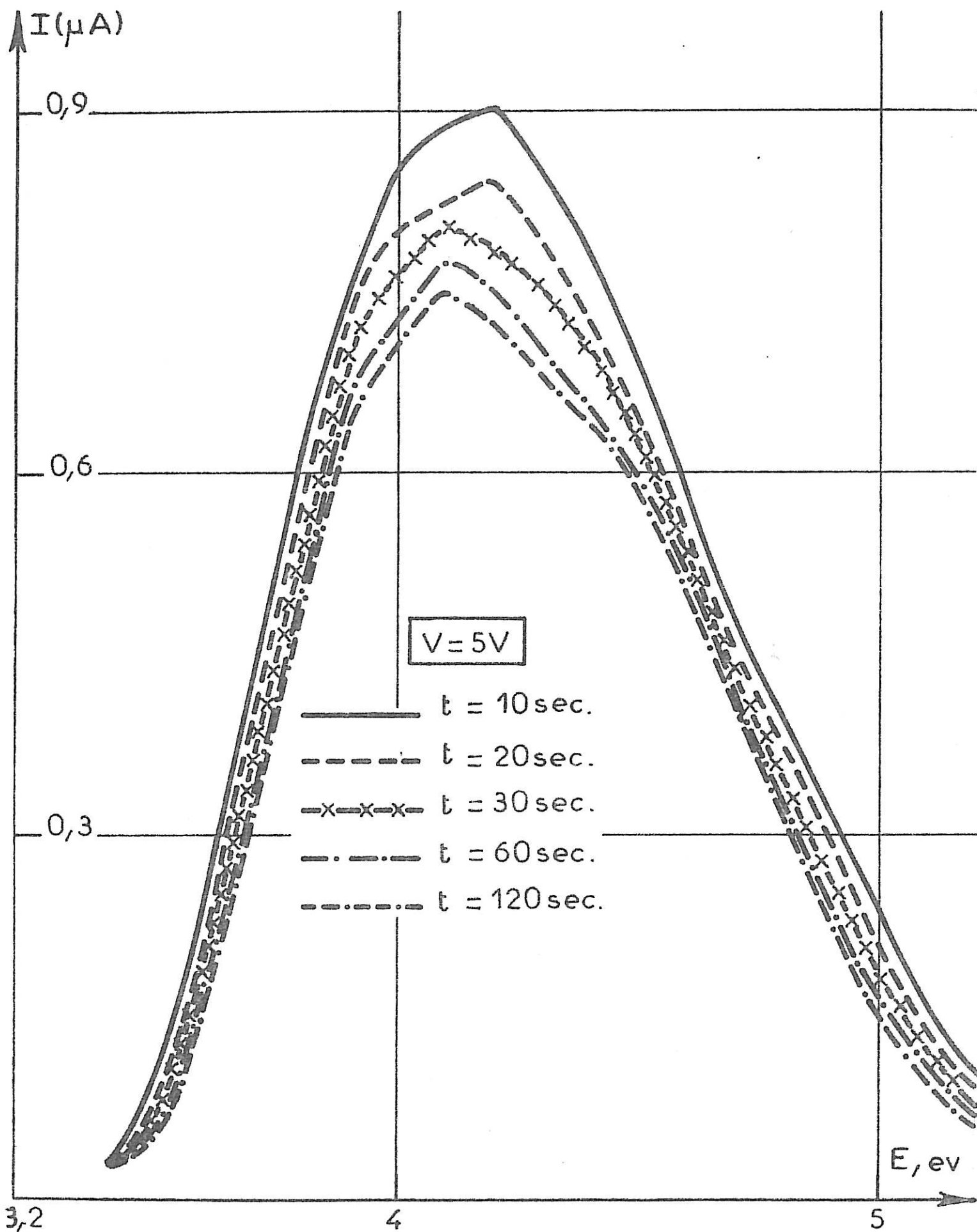


Figure 23 : Réponse du photocourant de TiO_2 oxydé à 5 V, mesuré à 1,6 V, pour différents temps d'oxydation.

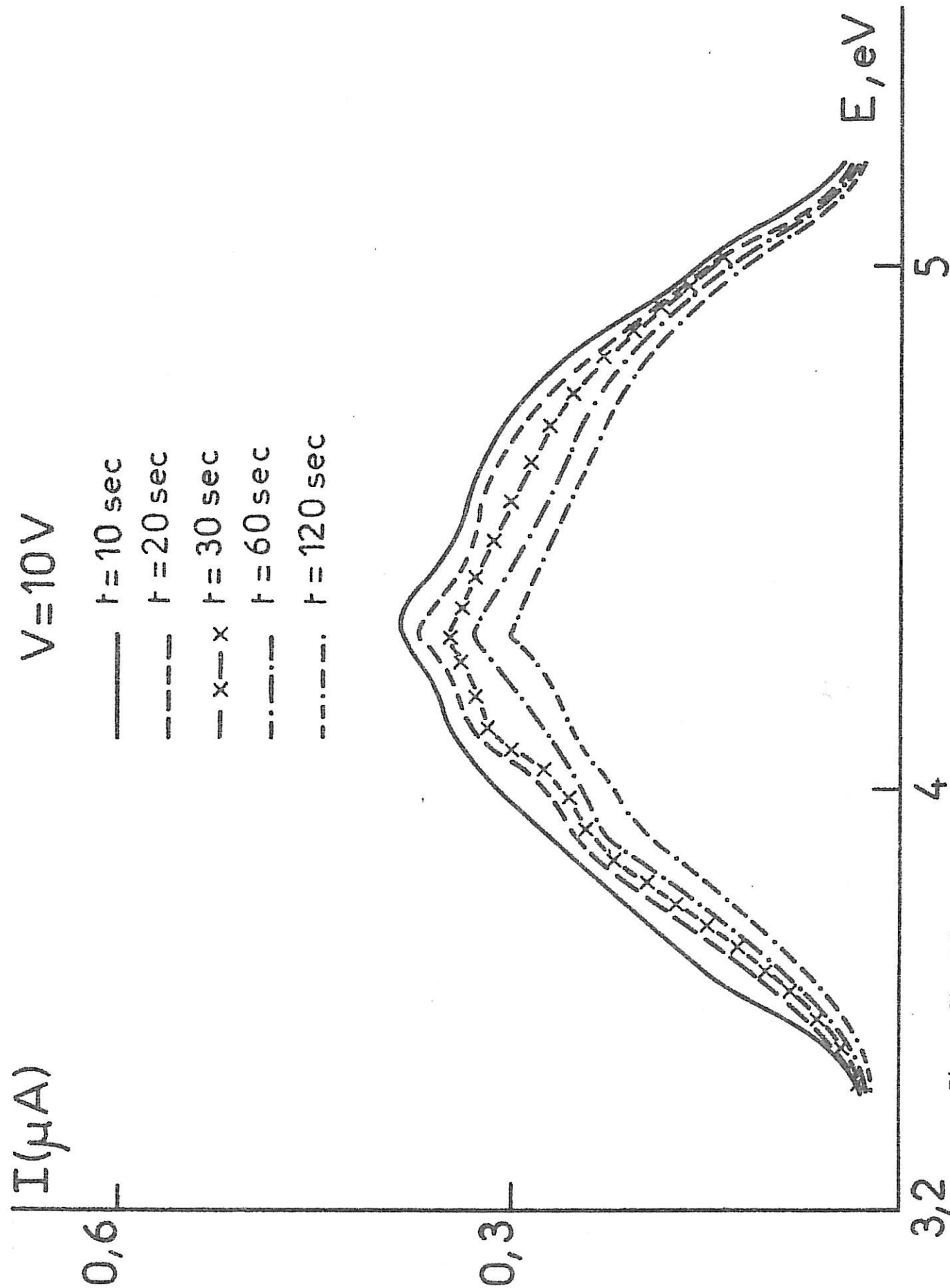


Figure 24 : Réponse du photocourant de TiO_2 oxydé à 10 V, mesuré à 1,6 V, pour différents temps d'oxydation.

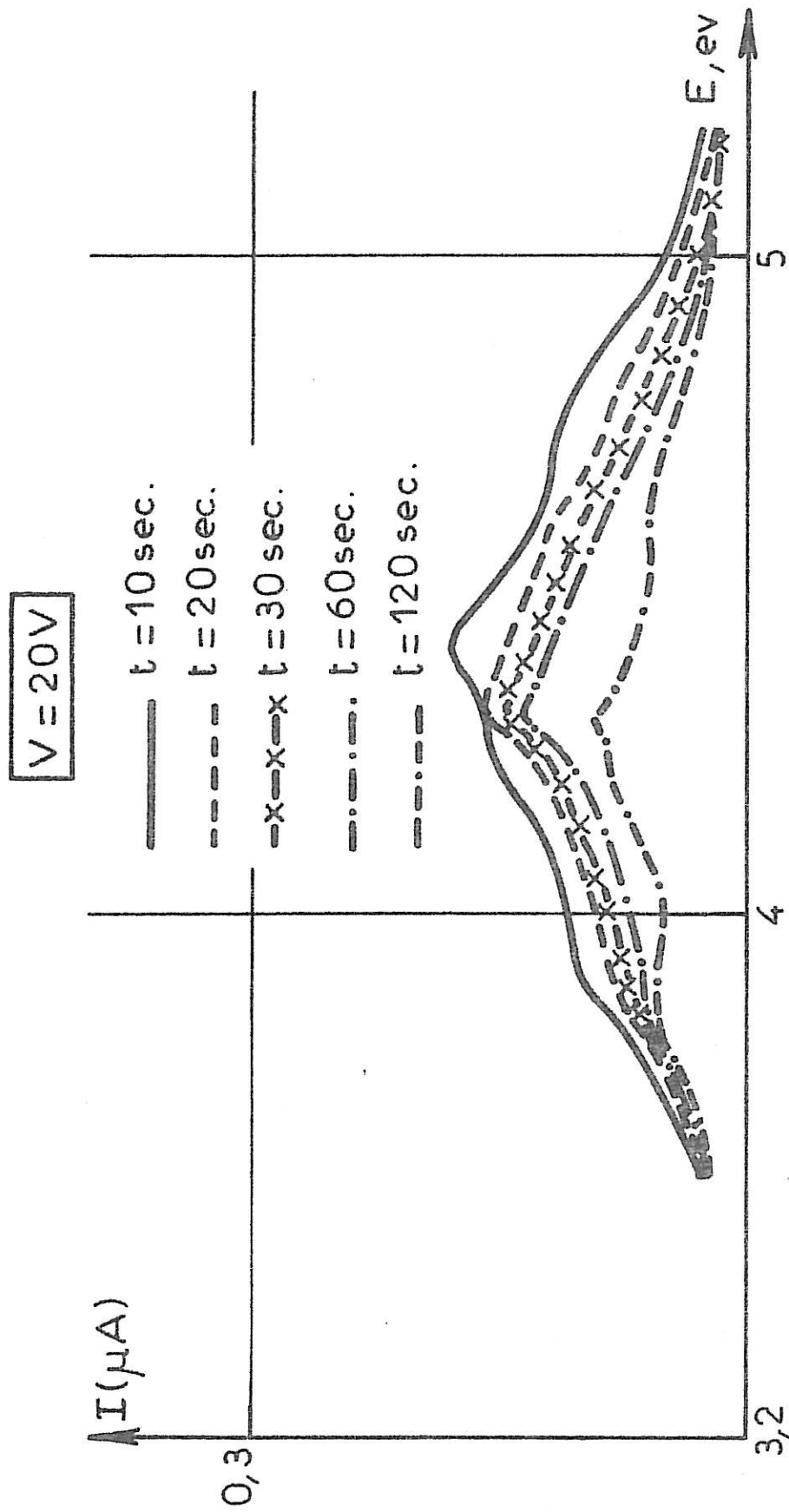


Figure 25 : Réponse du photocourant de TiO_2 oxydé à 20 V, mesuré à 1,6 V, pour différents temps d'oxydation.

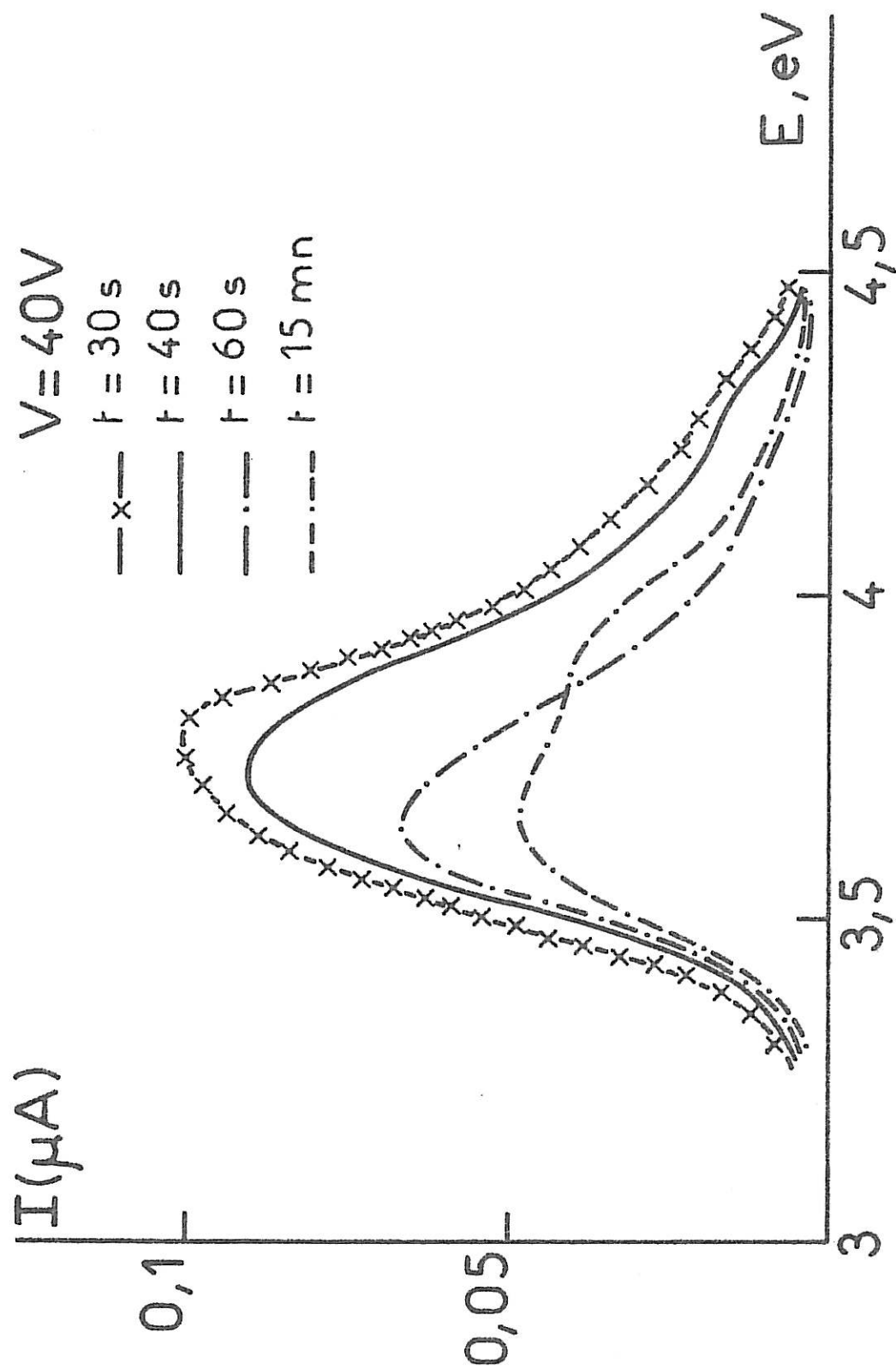


Figure 26 : Réponse du photocourant de TiO_2 oxydé à 40 V, mesuré à 1,6 V, pour différents temps d'oxydation.

L'indice d'absorption du film est évidemment le paramètre essentiel qui conditionne le rendement quantique. Le changement de répartition spectrale du photocourant correspond exactement au passage des propriétés optiques des microcristallites à celles de l'anatase (10) avec dans le premier cas, un large maximum d'absorption centré vers 4,2 eV et dans l'autre un maximum plus pointu centré vers 3,9 eV. Mais des informations nouvelles se dégagent de ces mesures. La transition entre les deux types de films se produit toujours à une tension plus faible que ne l'indiquaient les examens en microscopie et diffraction électronique (au lieu de 50 V : 40 V et même moins si l'électrode a subi plusieurs polarisations sous éclairage). Cela nous amène à considérer l'état microcristallin comme un état métastable susceptible de recristalliser à une tension pouvant varier légèrement en fonction du mode d'investigation. Certes les films microcristallins sont stables sous le faisceau électronique jusqu'à 50 V; mais par ailleurs nous avons observé (36) en spectroscopie Raman, le cas d'un film formé à 60 V dont le spectre présentait les mêmes caractéristiques que celles d'un composé microcristallin. Le mécanisme de recristallisation observé ici dès 40 V pourrait être relativement complexe et faire intervenir, non pas l'effet de l'éclairage en soi, mais bien celui de l'éclairage sur le film en cours de réaction électrochimique.

D'autre part, si la répartition spectrale du photocourant sur les échantillons microcristallins est relativement fixe, il n'en est pas de même sur les échantillons d'anatase puisque l'on voit le pic de photocourant se déplacer de 3,9 à 3,7 eV lorsque la tension d'oxydation (et donc la taille des cristallites) augmente. La question qui demeure est donc de savoir si la faible élévation du rendement quantique des films formés entre 20 V et 40 V est due à une influence résiduelle de l'épaisseur du film, ou si elle correspond à une élévation de la valeur de χ . De même, la décroissance brutale de η après 40 V peut être due, soit à une décroissance de χ , soit à une modification du mécanisme photoélectrochimique, par exemple à un piégeage des porteurs au niveau des joints de grains.

En ce qui concerne les mesures optiques que nous allons effectuer dans la deuxième partie de ce chapitre; les calculs de l'indice d'absorption

et de l'indice de réfraction faits par ajustement statistique par Blondeau et Coll (19) mettaient en jeu un ensemble de films formés à des tensions différentes. Elles réclamaient donc une bonne homogénéité des propriétés optiques de tous ces films, condition qui ne semble pas évidente. Par contre, nous avons vu que les réponses en photocourant évoluent très peu au cours du temps d'oxydation de l'électrode et dans des proportions que l'on peut facilement relier à la diminution du champ électrique au cours de la croissance. Il nous apparaît donc que la façon la plus rigoureuse de travailler consiste à faire l'analyse statistique à partir de l'évolution du pouvoir réflecteur in-situ au cours de la croissance des films.

III. 2 ANALYSE OPTIQUE MULTICANAUX

D'après les résultats antérieurs, l'indice de réfraction n et l'indice d'absorption k sont assimilables à des constantes pour une tension déterminée et que l'on pouvait les ajuster à partir des variations du pouvoir réflecteur R . L'utilisation, pour la détection optique, d'un analyseur multicanaux semble bien adaptée à notre problème. On effectue au moyen d'un détecteur Réticon, une série de mesures rapides du pouvoir réflecteur au cours d'une oxydation; comme toutes les mesures optiques, celle-ci a l'avantage d'être faite in-situ et par ailleurs le Réticon permet de travailler dans un assez large domaine de longueur d'onde.

III.2.1 RAPPEL THEORIQUE

Nous étudions un système à trois milieux où \hat{N} et \hat{n} sont les indices optiques complexes du métal et de l'oxyde avec :

$\hat{N} = N - jk$, $\hat{n} = n - jk$ et v l'indice réel de l'électrolyte
(figure 27)

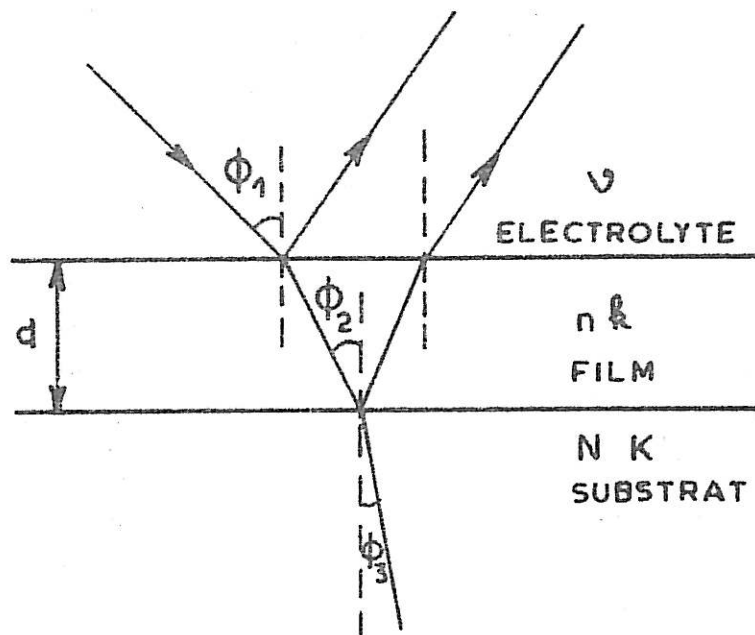


Figure 27 : Modèle optique d'un interface électrochimique.

Dans ces conditions le calcul du pouvoir réflecteur effectué à partir des équations de Maxwell est donné par la relation $R = \rho \rho^*$ avec

$$\rho = \exp(4\pi i v d / \lambda) \frac{(\tilde{n} + \tilde{N}) (\tilde{v} - \tilde{n}) \exp(2\pi i \tilde{n} d / \lambda) + (\tilde{n} - \tilde{N}) (\tilde{v} + \tilde{n}) \exp(-2\pi i \tilde{n} d / \lambda)}{(\tilde{n} + \tilde{N}) (\tilde{v} + \tilde{n}) \exp(2\pi i \tilde{n} d / \lambda) + (\tilde{n} - \tilde{N}) (\tilde{v} - \tilde{n}) \exp(-2\pi i \tilde{n} d / \lambda)}$$

où d est l'épaisseur du film d'oxyde (19).

III.2.2 MESURE DU POUVOIR REFLECTEUR IN-SITU

Ces mesures ont été effectuées dans une large gamme de longueur d'onde allant de 200 à 800 nm, domaine où se trouvent la plupart des minima d'interférences des électrodes oxydées. Nous voulons étudier la cinétique

de croissance des films formés anodiquement sur le Titane depuis la formation de la couche, c'est-à-dire les premières millisecondes jusqu'à ce qu'elle ait atteint son épaisseur limite, durant un temps qui sera plus ou moins long selon que le film est formé à haute ou à basse tension de polarisation.

En utilisant la procédure de langage machine, nous ne pouvons accumuler des spectres que toutes les deux secondes, il a fallu donc établir un programme "Learn" (déjà décrit au paragraphe II.2.2.3) qui permet à l'appareil d'exécuter plusieurs ordres, entre autres, celui d'accumuler automatiquement les différents spectres toutes les 64 ms. Une électronique de déclenchement nous a permis de synchroniser le départ de l'oxydation avec celui de la mise en route du programme "Learn". Nous avons pu ainsi accumuler le maximum de spectres et choisir l'intervalle de temps qui les sépare. Le transfert sur disquette se fait automatiquement au cours du programme. Une fois la polarisation terminée, ces spectres sont transférés sur une table traçante XY après avoir corrigé les mesures de la réponse de la lampe et des autres dispositifs optiques en faisant le rapport :

$$\frac{R_{\text{électrode oxydée}}}{R_{\text{électrode de platine}}}$$

En effet, nous avons choisi de prendre le platine comme référence optique à cause de sa bonne résistance à la corrosion dans l'électrolyte. La mesure du pouvoir réflecteur du Titane oxydé n'est pas une mesure absolue, mais relative par rapport au platine. Donc si l'on désire obtenir la valeur absolue de R_{TiO_2} , il est nécessaire de connaître avec précision la valeur du pouvoir réflecteur de l'électrode servant de référence, c'est-à-dire l'électrode de platine.

III.2.3 RESULTATS EXPERIMENTAUX

III.2.3.1 Cinétique de croissance

Dans le but d'obtenir une grandeur expérimentale permettant de relier directement la croissance du film d'oxyde au temps, nous avons enre-

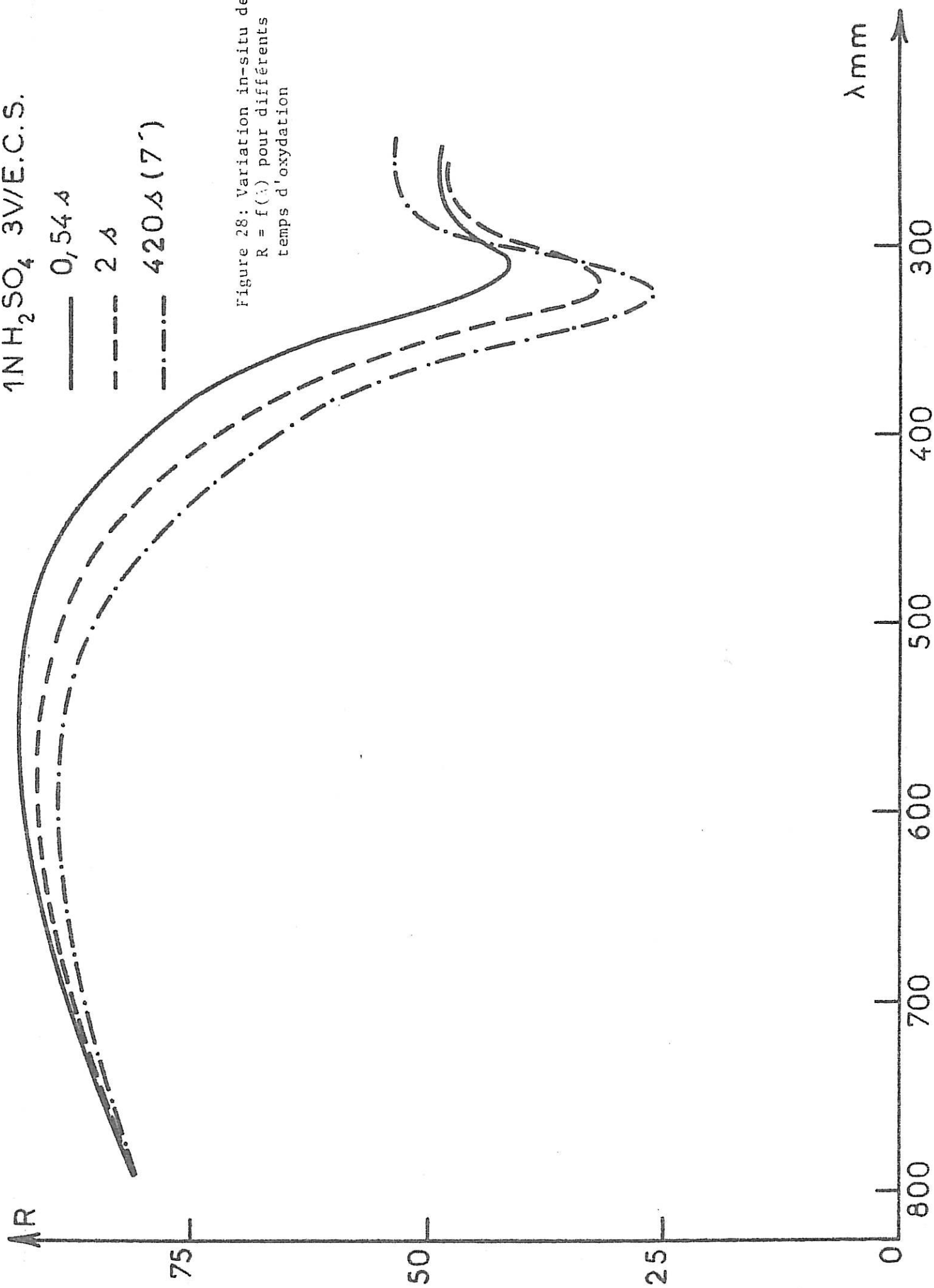
1N H₂SO₄ 3V/E.C.S.

0,54 s

2 s

420 s (7')

Figure 28: Variation in-situ de
 $R = f(\lambda)$ pour différents
temps d'oxydation



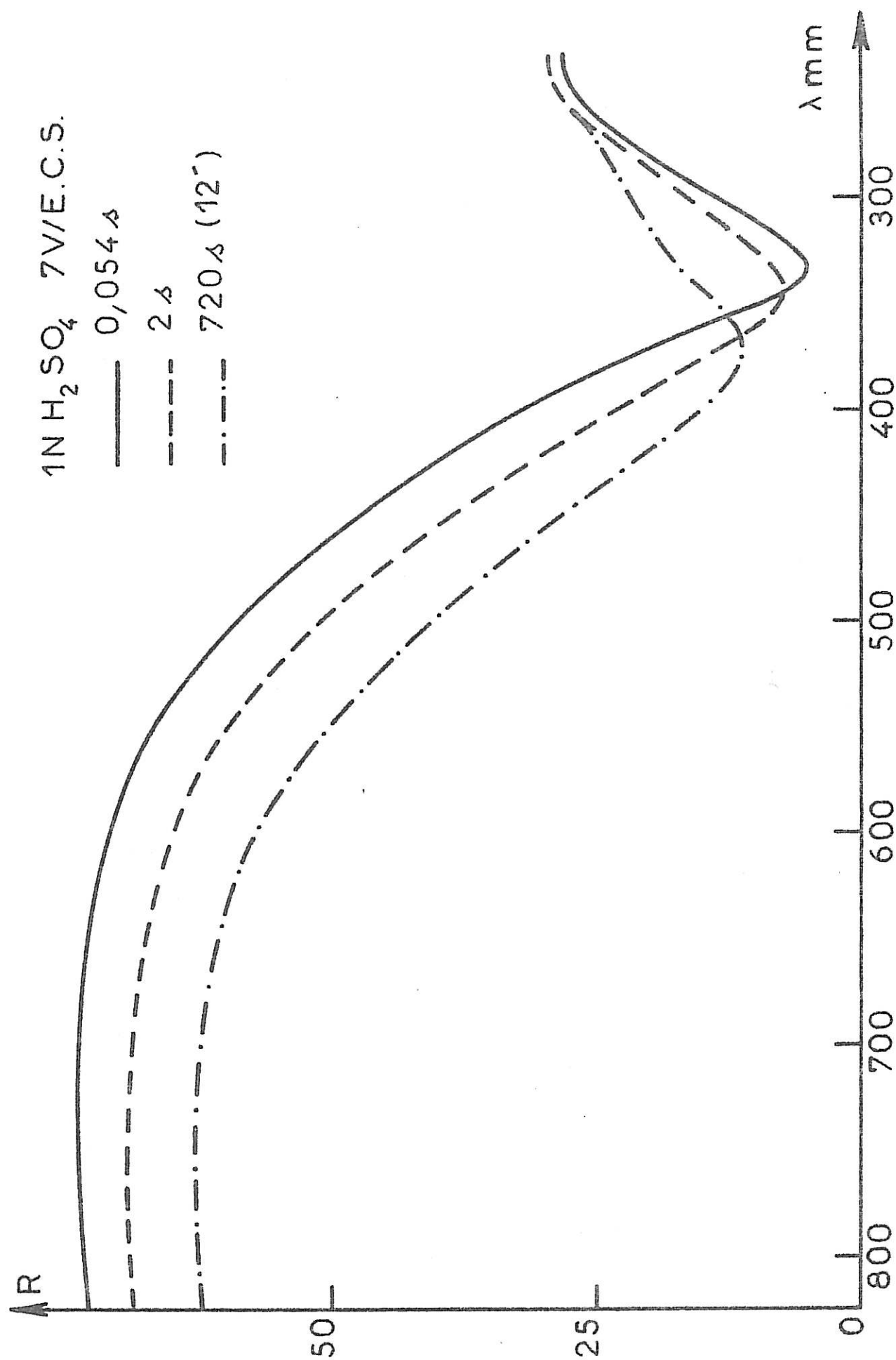


Figure 29 : Variation in-situ de $R = f(\lambda)$ pour différents temps d'oxydation.

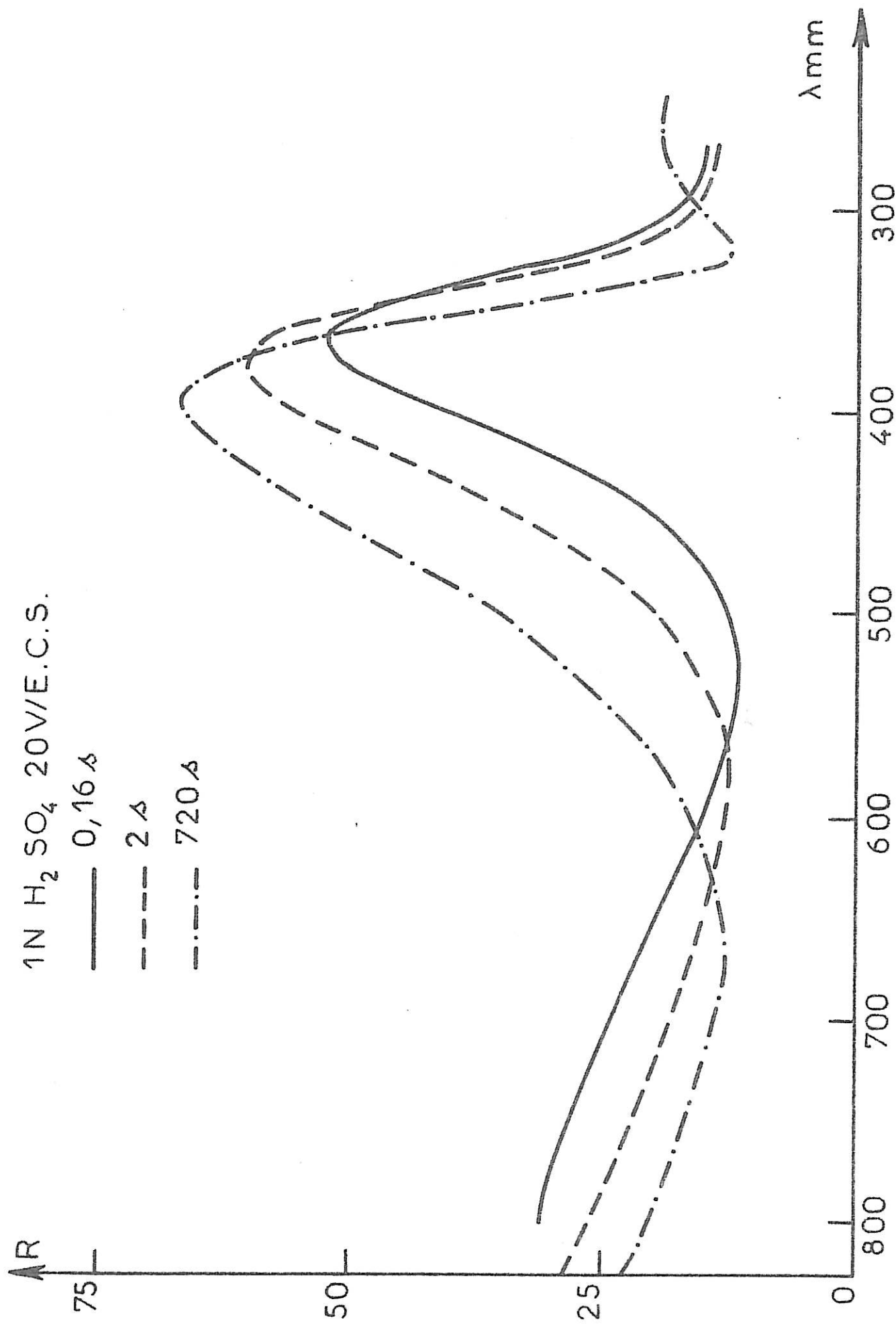


Figure 30 : Variation in-situ de $R = f(\lambda)$ pour différents temps d'oxydation.

1N H₂SO₄ 30V/E.C.S.

AR

— 0,25 s

- - - 2 s

- · - · - 900 s

75

50

25

0

8 10

700

600

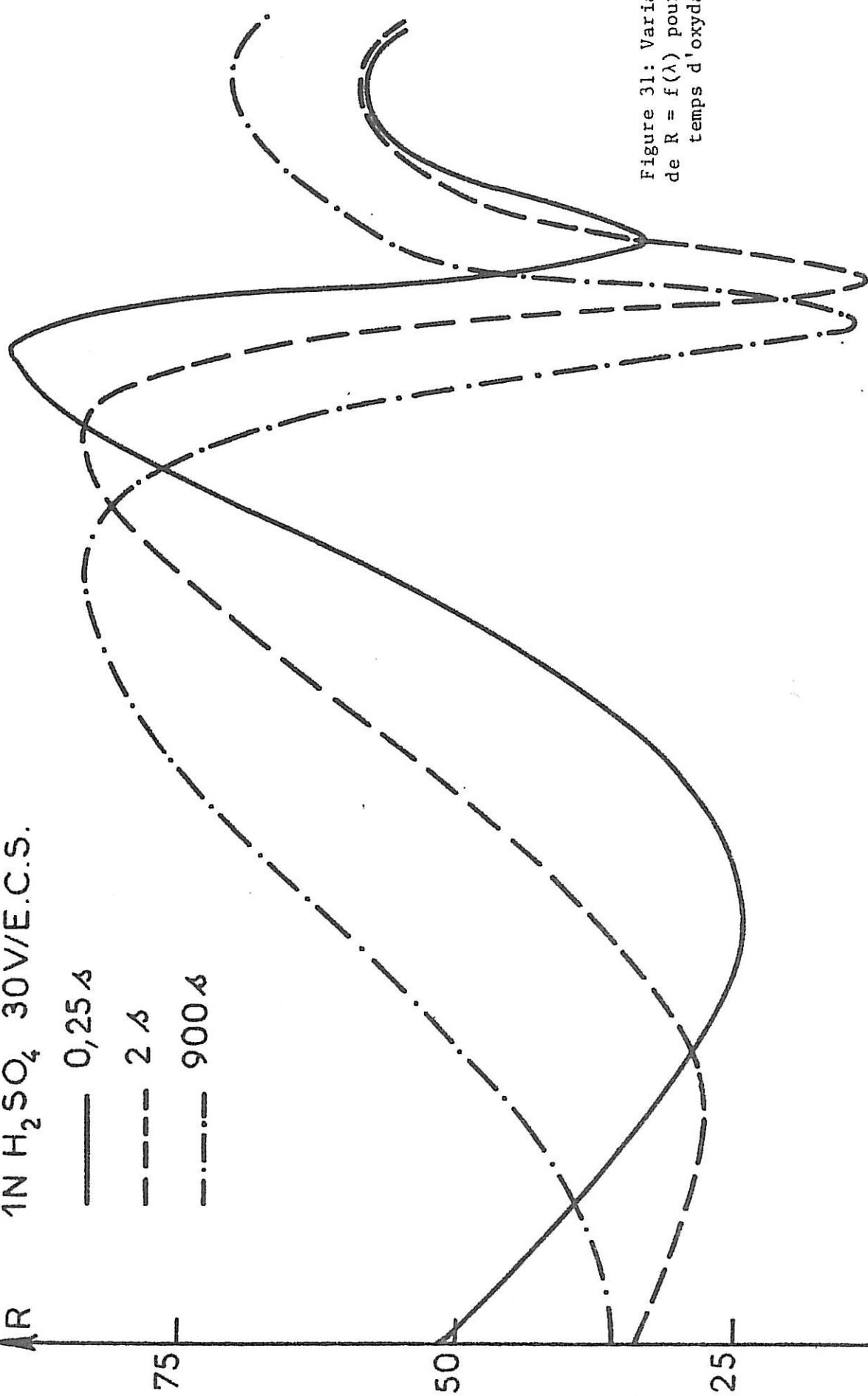
500

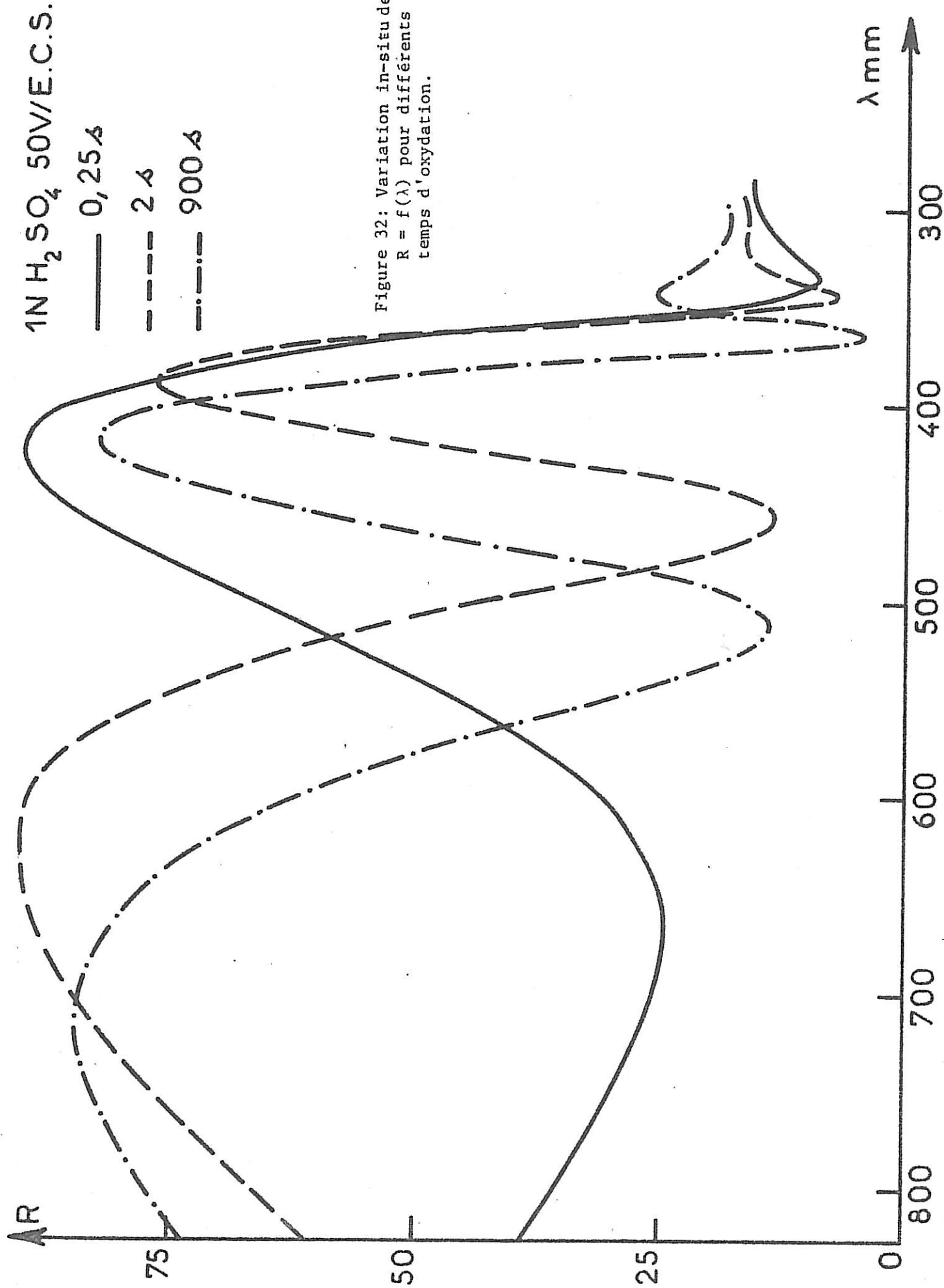
400

300

λ mm

Figure 31: Variation in-situ
de $R = f(\lambda)$ pour différents
temps d'oxydation





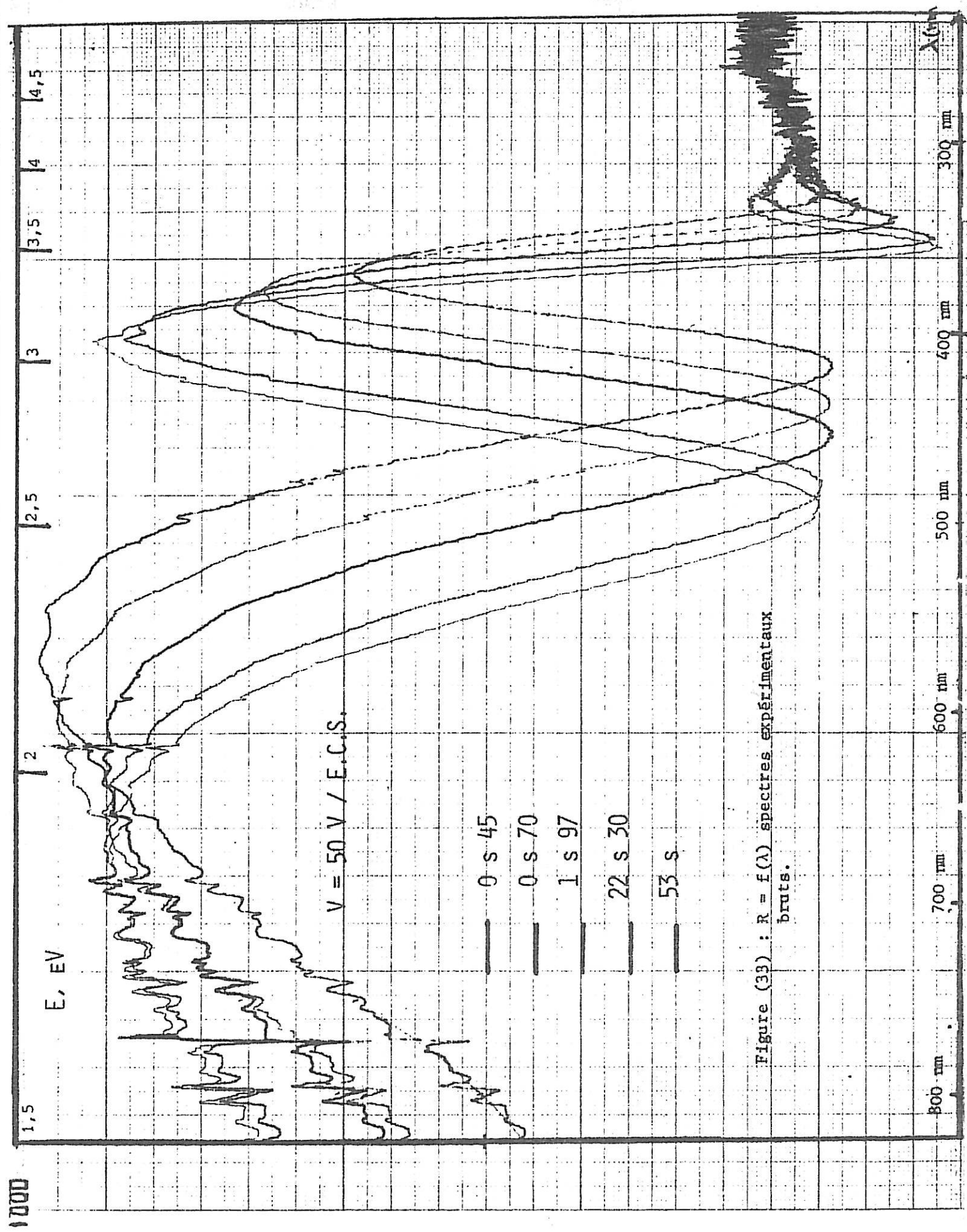


Figure (33) : $R = f(\lambda)$ spectres expérimentaux bruts.

gistré les variations du pouvoir réflecteur pour différentes tensions d'oxydation, entre 3 et 60 V en fonction de la longueur d'onde, et cela à des intervalles de temps aussi rapprochés que le permet notre appareillage. Le premier spectre étant pris au bout de 64 millisecondes, les prises de spectres sont ensuite répétées jusqu'à ce qu'il n'y ait quasiment plus d'évolution. Ces résultats sont reportés sur les figures (28,...32) ainsi que des spectres expérimentaux bruts sur la figure (33). On voit que l'essentiel de la croissance du film se passe dans les 10 premières secondes.

Ces courbes nous permettent de connaître l'épaisseur atteinte par le film à l'instant correspondant de sa croissance, en relevant la position du premier minimum d'interférences, et en utilisant la relation empirique $\lambda_m = f(d)$ établie au cours des études antérieures ex-situ.

Sur la figure (34) nous avons porté les valeurs de $\frac{d}{d_p}$ en fonction du logarithme du temps de croissance pour les différentes tensions étudiées. Cette représentation permet de bien distinguer deux étapes de croissance correspondant chacune à une loi différente. Pour d_p on a pris la valeur de l'épaisseur atteinte par le film au bout de 5 minutes de polarisation, et que nous avons considéré comme étant une épaisseur "limite" bien que celle ci ne soit jamais atteinte pour les films barrière. Nous avons constaté expérimentalement qu'à partir du temps correspondant à la valeur de d_p , les spectres n'évoluent plus, c'est-à-dire qu'un certain équilibre s'établit entre la croissance résiduelle du film et sa dissolution chimique. Nous remarquons que dans la deuxième partie de la croissance des films, nous obtenons une seule et unique loi quelque soit le potentiel de formation, c'est-à-dire que l'accroissement relatif de l'épaisseur des films suit la même variation logarithmique. Afin de commenter avec plus de détails la première partie de la courbe qui correspond aux 0,7 premières secondes et où la croissance des films ne suit plus la même loi, nous avons reporté ces mêmes points sur la figure (35) qui représente l'évolution de l'épaisseur en fonction du temps durant les 0,4 premières secondes, pour différentes tensions allant de 4 V à 50 V. Aux très faibles tensions (4V), la croissance obéit à une loi logarithmique

munie cependant d'un paramètre différent de celui que l'on retrouve dans la deuxième partie de la figure (34). Par contre pour les tensions élevées 20 V, 30 V et 50 V, on constate que le départ des trois courbes se confond en une seule droite dont la pente correspondrait à l'apport d'une centaine de monocouches d'anatase en 0,1 seconde. On peut donc dire que durant cette période l'accroissement de l'épaisseur du film ne dépend pas de la grandeur du champ électrique mais est limité par un autre paramètre. Dans les 0,5 seconde initiale, le champ électrique appliqué à l'interface étant très élevé, c'est la grande vitesse requise d'apport d'ions à l'interface qui limite celle de la croissance de l'oxyde. La dérivée de l'épaisseur par rapport au temps, qui devient donc indépendante du champ, n'est plus alors une fonction du champ électrique dans le film mais dépend des différents paramètres électrochimiques. La figure (36) résume l'ensemble des mesures d'épaisseurs dans les deux phases de croissance successives, pour un film formé sous une tension de 50 V, avec deux échelles de temps différentes.

III.2.3.2 Propriétés optiques des couches anodiques

Nous avons calculé les indices optiques au moyen de la méthode décrite dans le paragraphe II.2.2.4. Les calculs ont été effectués avec un pas de 50 nm entre 400 et 800 nm et un pas de 10 nm entre 300 et 400 nm, domaine où se situe l'absorption de l'oxyde. Les courbes représentées sur les figures (37,...40) sont relatives aux variations des coefficients d'absorption et de réfraction des couches formées sous des tensions anodiques respectivement de 4 V, 7 V, 20 V et 50 V. Dans le cas des films fins, c'est-à-dire ceux formés à 4 V et 7 V, nous n'avons pas tracé la courbe pour les énergies inférieures à 2,5 eV, car entre 1,5 et 2 eV, nous avons obtenu une grande dispersion des résultats liée à la nature du traitement statistique. En effet, comme nous l'avons déjà mentionné brièvement au chapitre I, la précision de l'ajustement dépend directement du rapport entre l'épaisseur moyenne des films de l'ensemble considéré et la longueur d'onde, car un calcul fait à longueur d'onde élevée sur un ensemble d'épaisseurs faibles met en jeu des changements du pouvoir réflecteur du même ordre que l'erreur

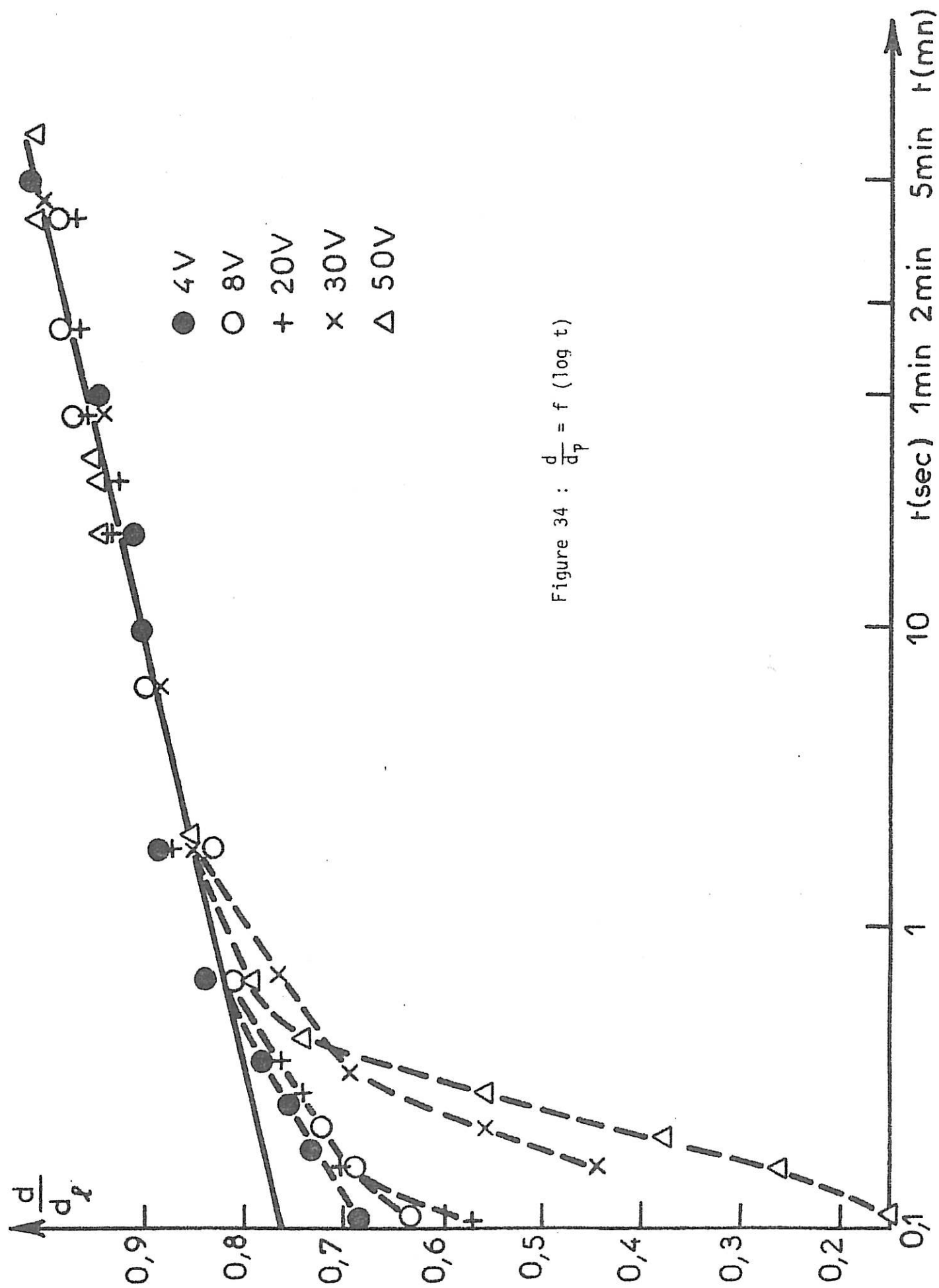


Figure 34 : $\frac{d}{d_f} = f(\log t)$

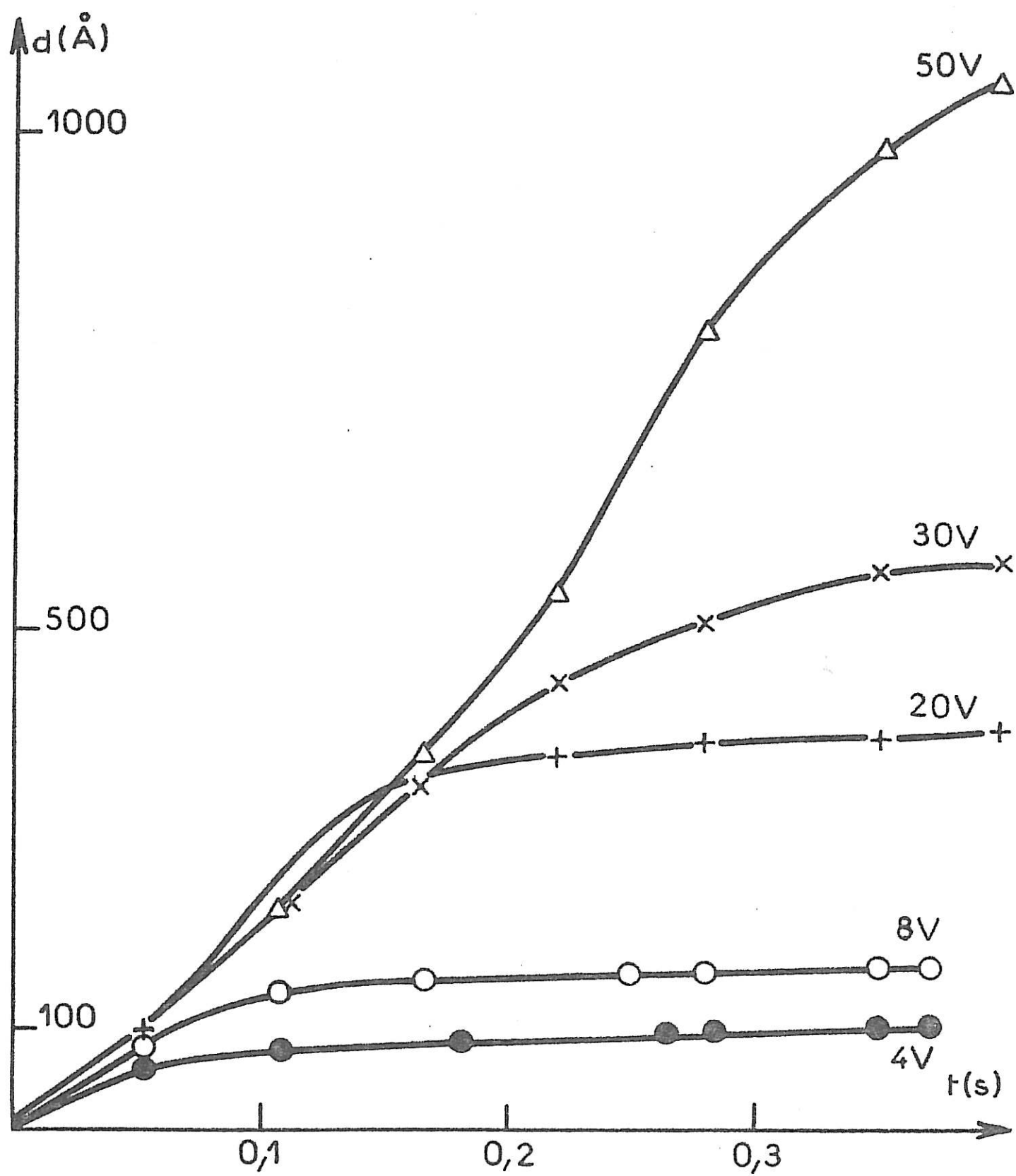


Figure 35 : Variation in-situ de l'épaisseur en fonction du temps entre 0 et 0,4 s pour différentes tensions d'oxydation.

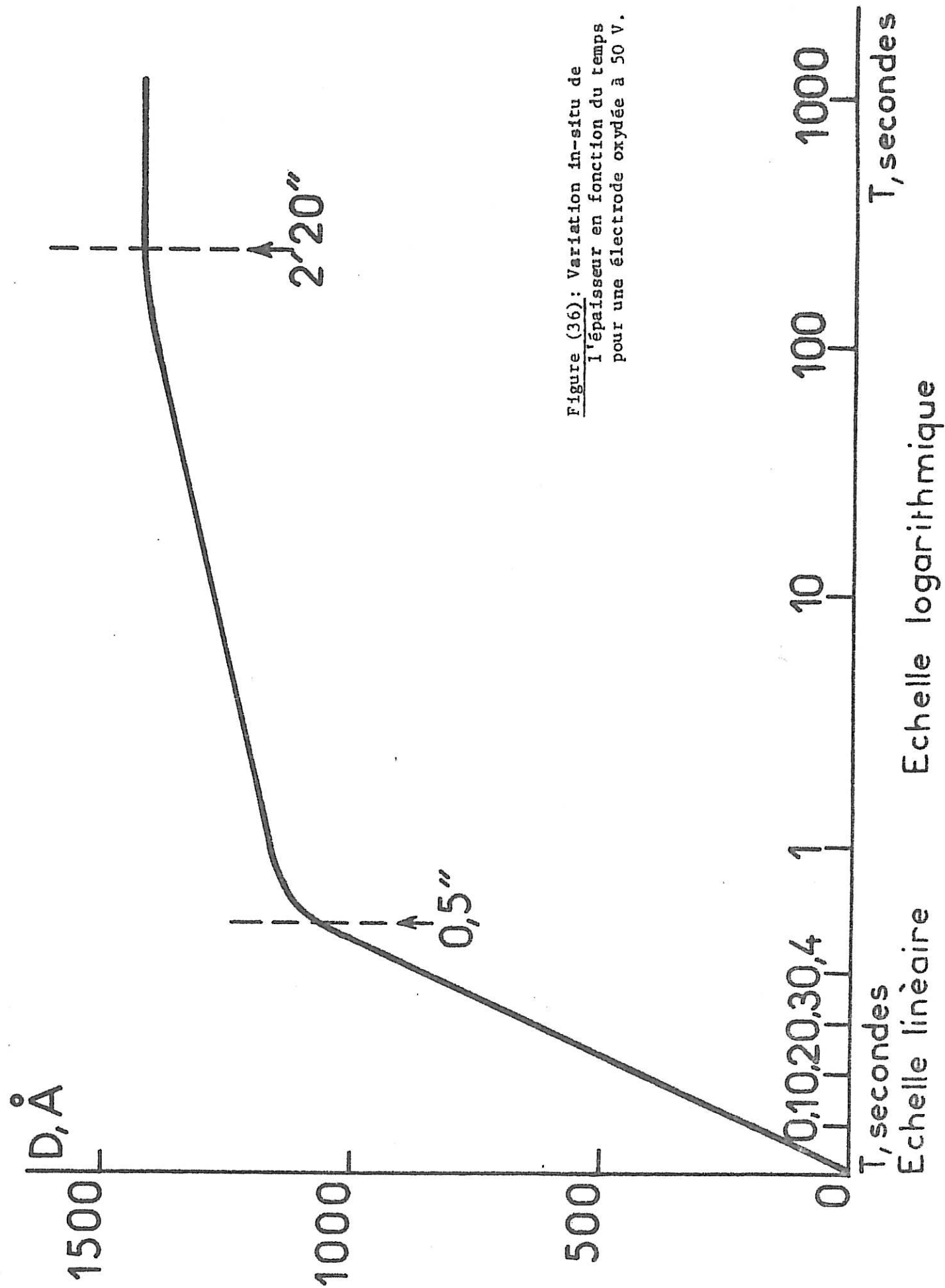


Figure (36): Variation in-situ de l'épaisseur en fonction du temps pour une électrode oxydée à 50 V.

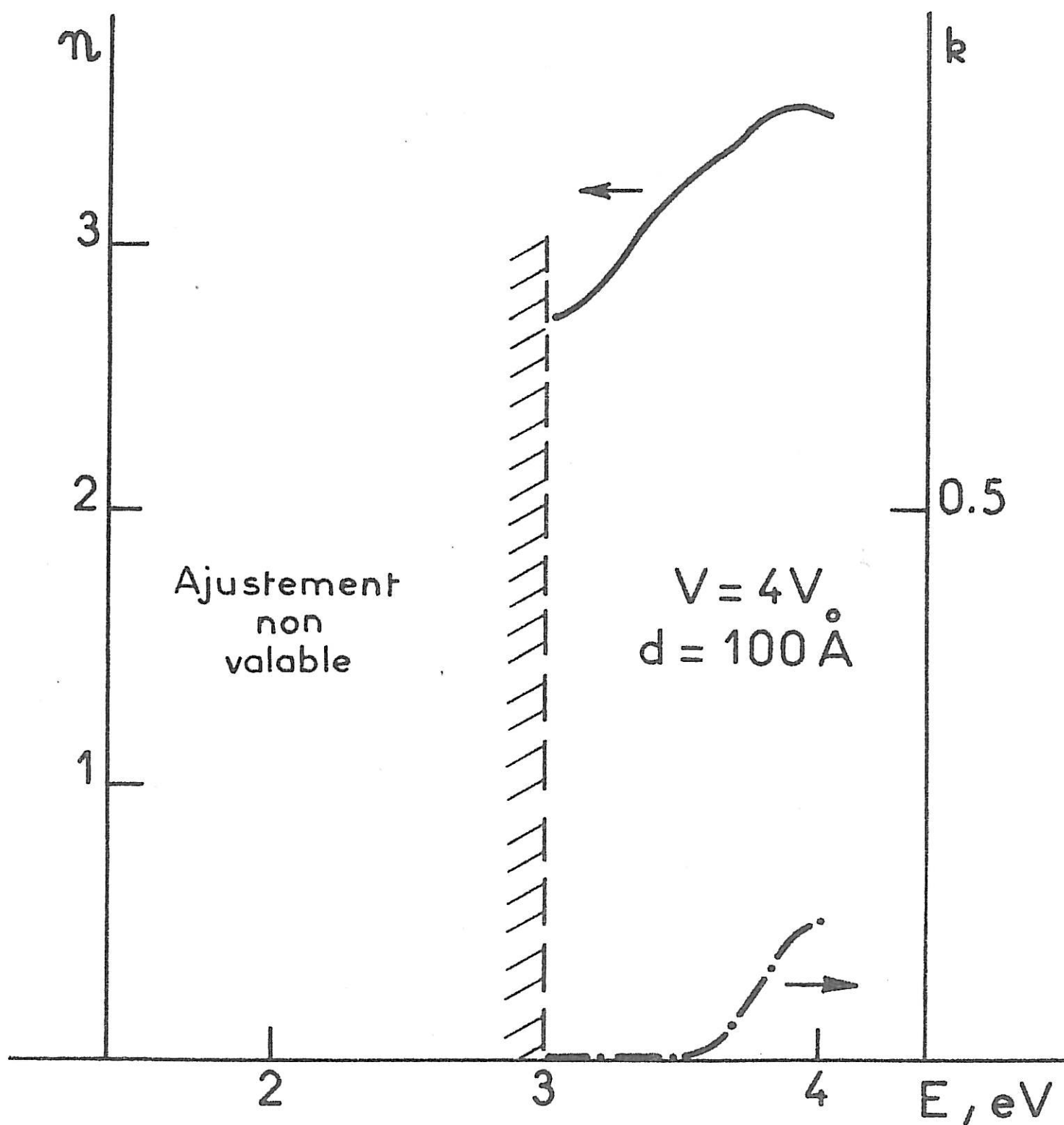


Figure 37 : Variation du coefficient de réfraction et d'absorption k en fonction de l'énergie pour une électrode oxydée à 4 V.

On voit que les résultats expérimentaux divergent rapidement de cette courbe. On peut estimer à 2,4 V la séparation entre le comportement expérimental et une évolution conditionnée par l'épaisseur du film anodique.

Cette valeur est importante car elle correspond à une épaisseur telle que d a rejoint et égale W . On peut donc écrire :

$$V = 2,4 \text{ V}$$

$$V_{fb} = -0,25 \text{ V}$$

$$W_{2,4} = 60 \text{ \AA}$$

et comme : $W = W_o (V - V_{fb})^{1/2}$ en ce point particulier

donc

$$W_o = 37 \text{ \AA}$$

Nous pouvons grâce à cette valeur de W_o calculer ϵ_f/N_d .

nous avons :

$$\frac{\epsilon_f}{N_d} = \frac{W_o^2}{2} \frac{e}{\epsilon_o}$$

d'où :

$$\frac{\epsilon_f}{N_d} = 1,23 \cdot 10^{-19}$$

Si on reprend les valeurs tirées de la courbe de Mott-Schottky tracée à 2 V, on trouve :

$$\frac{\epsilon_f}{N_d} = 1,48 \cdot 10^{-19}$$

L'accord entre ces deux déterminations indépendantes est donc excellent.

On peut également recalculer ϵ_f et N_d à partir du rapport ϵ_f/N_d , et de la valeur $\epsilon_f N_d$ tirée des courbes de Mott-Schottky.

Ce processus a l'avantage de ne pas faire intervenir la détermination de ϵ_f en fonction de la valeur de C_{lim} qui est assez approximative.

On trouve alors : $N_d = 1,48 \cdot 10^{20}$

$$\epsilon_f = 18,2$$

Nous retiendrons donc comme valeurs caractéristiques des films très fins.

$$\chi = 1,4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad (k = 0,34)$$

$$W_o = 37 \text{ \AA}$$

$$N_d = 1,48 \cdot 10^{20}$$

$$\epsilon_f = 18,2$$

IV.2 FILMS ANATASE

La courbe de Mott-Schottky représentée sur la figure (44) est relative à une électrode oxydée à 60 V. On voit que la valeur de V_{fb} n'a pas bougé et reste fixé à sa valeur de - 0,25 V. En effectuant le calcul de la même façon que précédemment, nous avons :

$$\epsilon_f N_d = 2,98 \cdot 10^{20}$$

Le calcul de ϵ_f direct a peu de significations dans ce cas, nous ne sommes pas, en effet même à potentiel élevé dans des conditions d'appauvrissement de la couche permettant d'appliquer une formule de condensateur plan.

Utiliser la limite vers laquelle semblent tendre les valeurs à potentiel élevé, donnerait $\epsilon_f = 58$. Cette valeur est logique dans la mesure où la constante diélectrique du film doit prendre une valeur plus élevée proche des valeurs de TiO_2 massif lorsque son épaisseur augmente. Pour l'anatase formé à 50 V, nous disposons d'une valeur de χ ajustée par le calcul à partir des mesures faites au Réticon, et que nous pouvons considérer comme fiable, puisqu'elle a été obtenue à partir d'un ensemble large de points expérimentaux, et qu'elle est reproductible en fonction du traitement statistique (indépendant par exemple du paramètre d'erreur donné au départ).

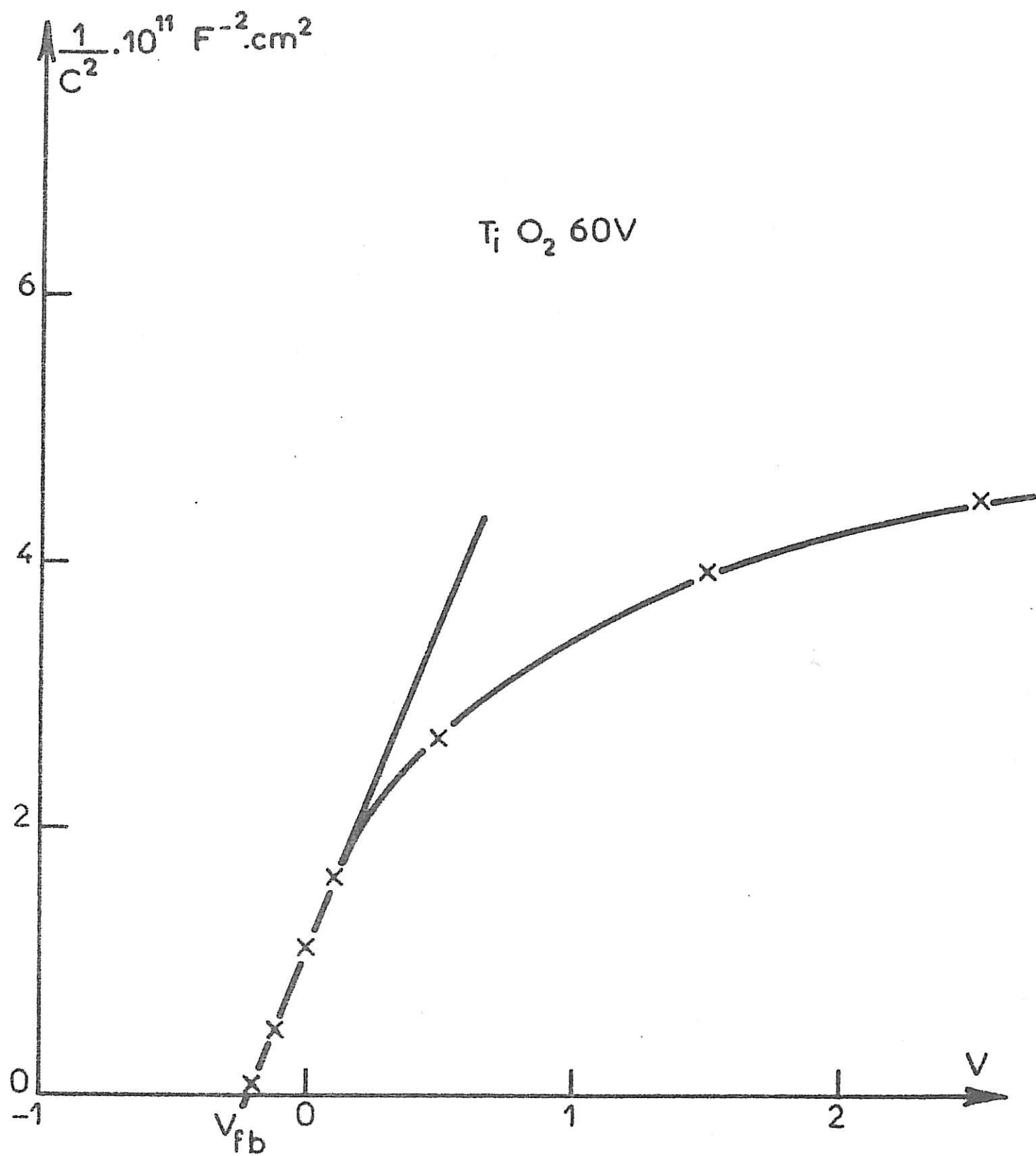


Figure 44

Nous avons : $\chi = 3,38 \cdot 10^{+5} \text{ cm}^{-1}$

Le rendement d'un film oxydé à 60 V est de 0,22 (toutes les valeurs considérées ici ont été prises à 3,9 eV.

Nous pouvons donc écrire :

$$\eta = 0,22 = 1 - \frac{e^{-\chi W}}{1 + \chi L_p}$$

Nous obtenons :

$$0,248 = \chi W + \log(1 + \chi L_p)$$

$$0,248 = \chi W + \chi L_p$$

$$0,248 = \chi(W + L_p)$$

$$\text{d'où : } W + L_p = 73 \text{ \AA}$$

Nous pouvons estimer L_p , dans l'hypothèse où la durée de vie des porteurs est limitée par une recombinaison dans la masse contrôlée par la diffusion, et où les porteurs ont chacun la même mobilité (39)

$$L_p = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{\epsilon_f \epsilon_o kT}{4\pi e^2 N_D} \right)^{1/2}$$

$$\text{Soit } L_p = 2 \cdot 10^{-2} W_o$$

Donc, même en donnant à W_o , et donc à L_p , la plus petite valeur possible compatible avec ce que nous savons avec certitude du système, W est inférieur à W_o . Nous reviendrons plus loin sur ce point.

Pour illustrer l'analyse comparative des résultats obtenus en photoélectrochimie et des mesures de constantes optiques, nous avons porté en coordonnées logarithmiques $(-\log(1 - \eta))^{1/2}$ en fonction de $E - E_g$ sur la figure (45).

En effet, on sait (39) que au voisinage du seuil d'absorption E_g , les variations du coefficient d'absorption avec l'énergie sont de la forme :

$$\chi = \chi_0 \frac{(E - E_g)^n}{E}$$

or nous avons précédemment :

$$- \text{Log} (1 - n) = \chi(W + L_p)$$

En remplaçant χ par sa valeur on obtient :

$$- \text{Log} (1 - n) = \chi_0 \frac{(E - E_g)^n}{E} (W + L_p)$$

avec $n = 4$ étant donné qu'il s'agit dans notre cas pour TiO_2 d'une transition indirecte, ce qui a d'ailleurs été vérifié par le tracé de la courbe de la figure (45).

Donc en portant : $(-\text{Log} (1 - n)E)^{1/2}$ en fonction de $(E - E_g)^2$, nous devons obtenir des droites dont l'intersection avec l'axe des abscisses donne E_g et dont la pente est égale à $(\chi_0 (W + L_p))^{1/2}$. C'est bien ce que nous observons expérimentalement.

Les résultats de cette analyse sont regroupés dans le tableau suivant :

Films	Films très fins	Films microcristallins						Anatase	
V	1,6	4	5	7	10	20	40	50	60
E_g (eV)	3,33		3,20		3,20	3,20	3,20		3,17
$\chi_0 (W+L_p) (\text{eV})^{-1}$	1,13		1,23		1,85	2,65	3,30		2,16
$\chi_0 (\text{cm}^{-1} \text{eV}^{-1})$	$2,82 \cdot 10^6$								$2,96 \cdot 10^6$
E_{max} (eV)	4,2	4,2		4,2		4,2	4	3,9	
$\chi_{\text{max}} (\text{cm}^{-1})$		$5,28 \cdot 10^4$		$7,19 \cdot 10^4$		$1,14 \cdot 10^5$		$3,38 \cdot 10^5$	

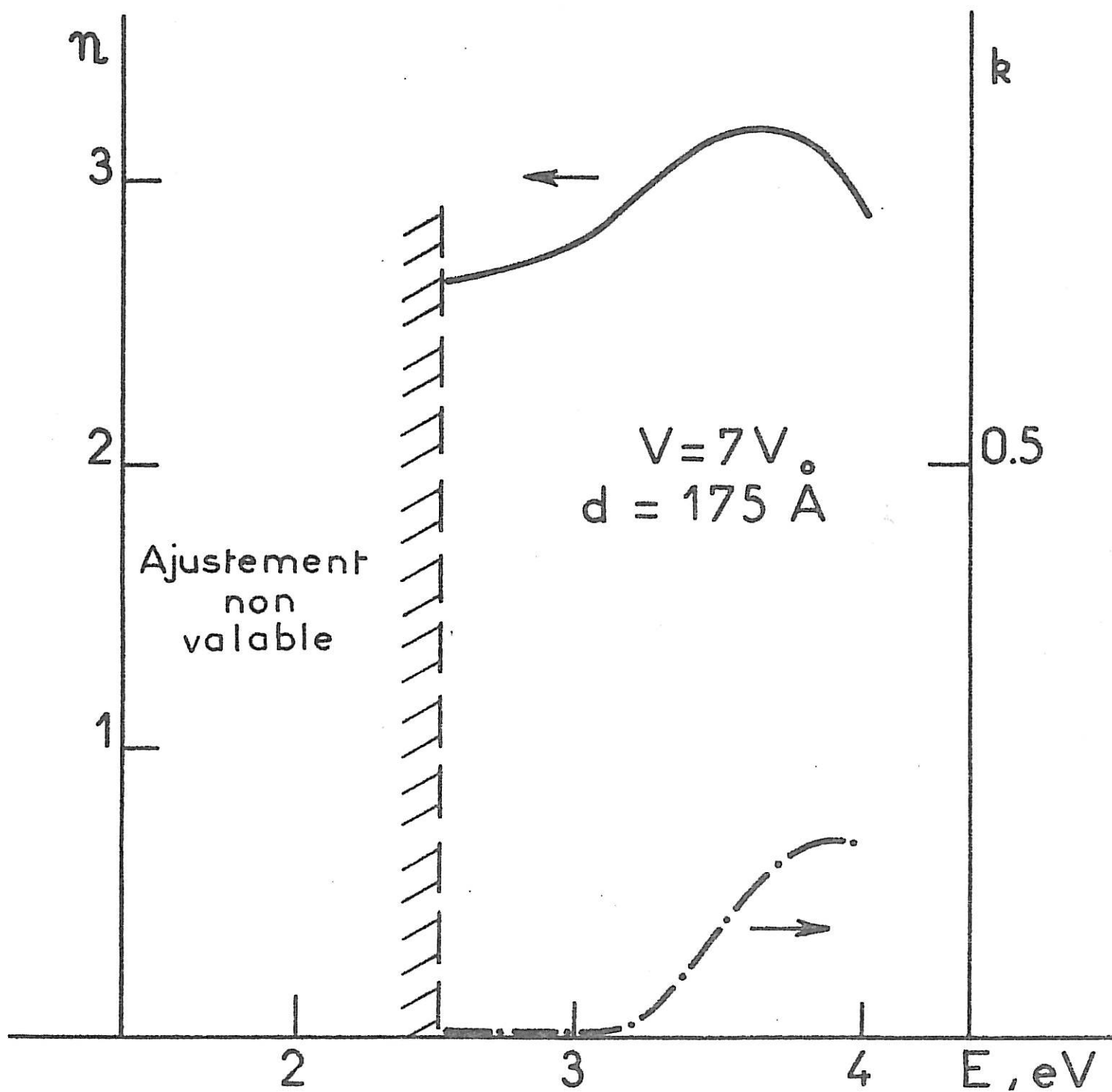


Figure 38 : Variation du coefficient de réfraction et d'absorption k en fonction de l'énergie pour une électrode oxydée à 7 V.

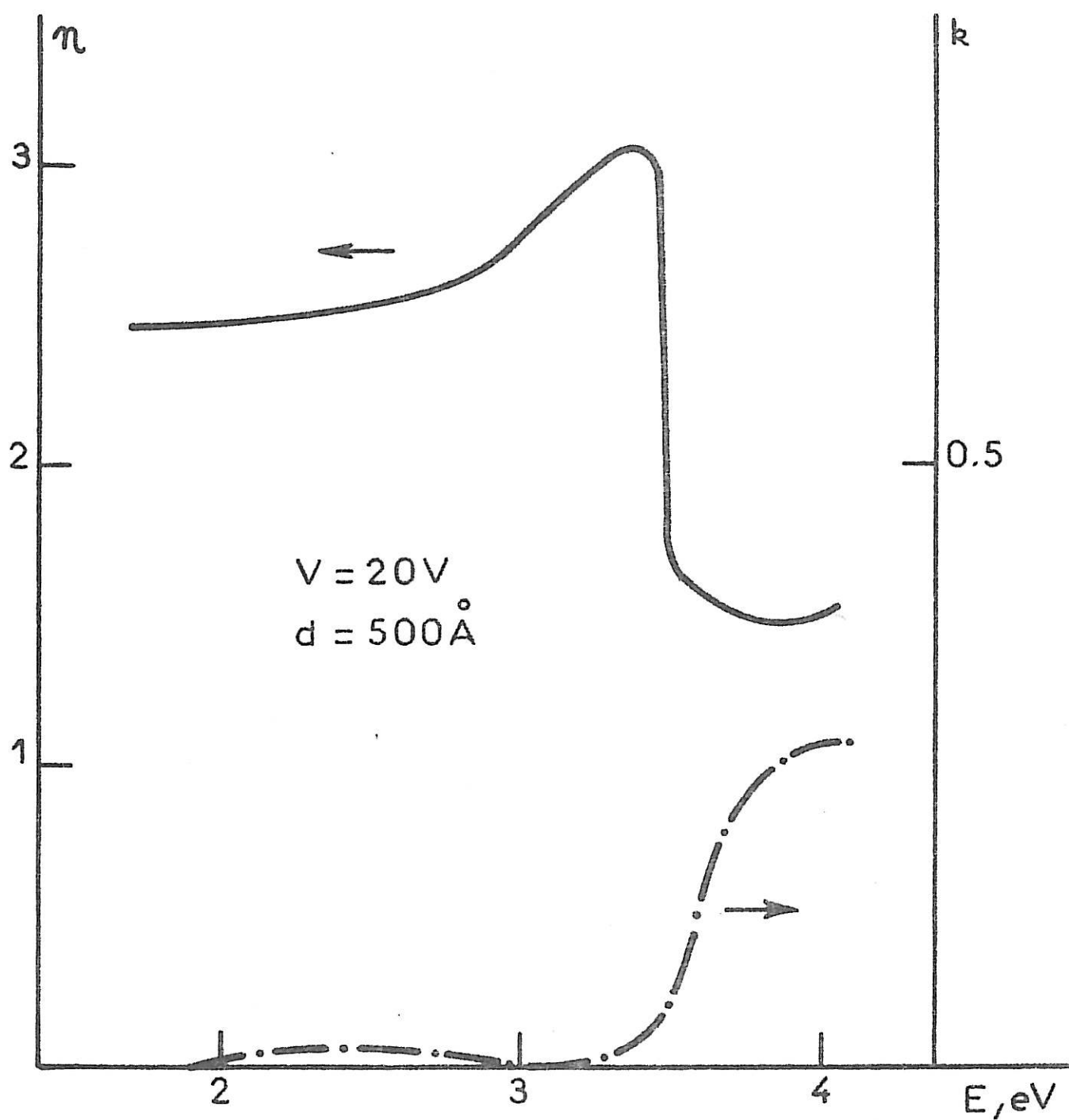


Figure 39 : Variation du coefficient de réfraction n et d'absorption k en fonction de l'énergie pour une électrode oxydée à 20 V.

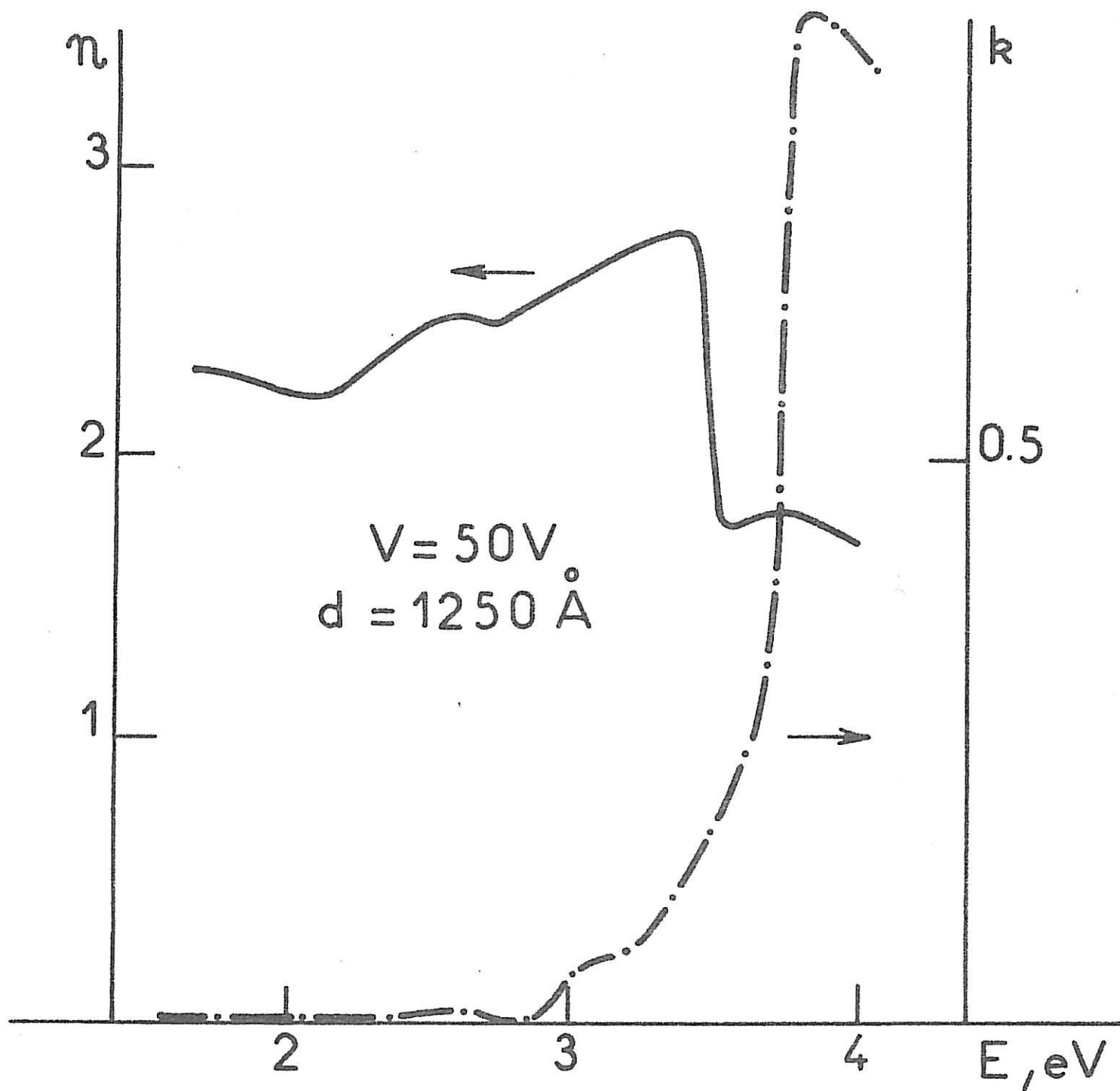


Figure 40 : Variation du coefficient de réfraction n et d'absorption k en fonction de l'énergie pour une électrode oxydée à 50 V.

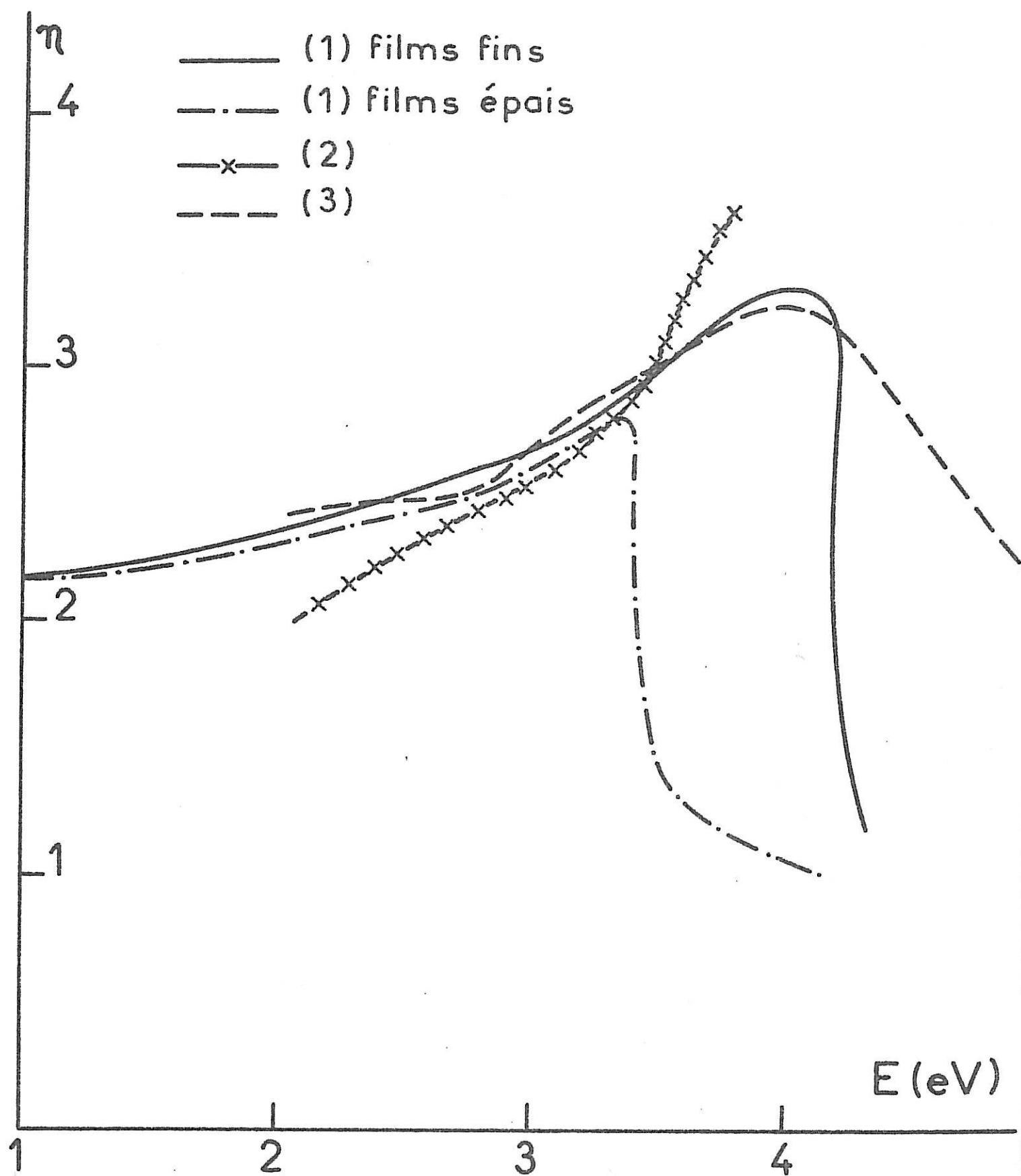


Figure 41 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'énergie.

(1) : Réf(19)

(2) : Réf(37)

(3) : Réf(12)

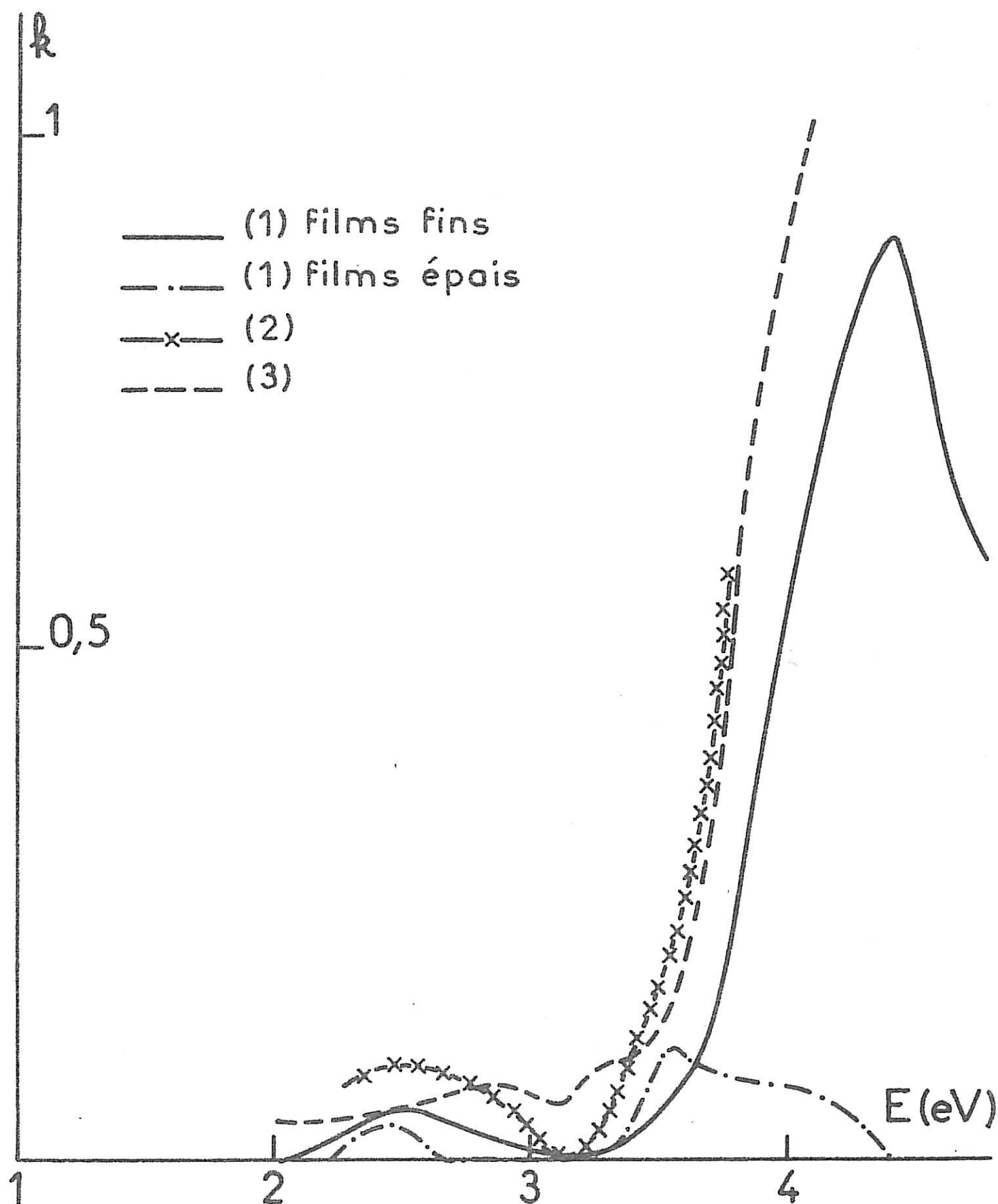


Figure 42 : Variation de l'indice d'absorption en fonction de l'énergie.

(1) : Réf(19)

(2) : Réf(37)

(3) : Réf(12)

expérimentale dans la détermination de R et le calcul perd toute précision. Donc pour le cas des films fins, nous n'avons pu obtenir de résultats qu'à partir de 2,5 eV. Nous remarquons que de 2,5 à 3 eV, l'indice d'absorption est nul et dans la gamme d'énergie qui s'étend de 3,4 eV jusqu'à 4 eV, on met en évidence une large bande d'absorption.

Pour le cas des films épais, formés à 20 V et 50 V, le coefficient d'absorption est nul entre 1,5 eV et 3 eV, il présente un maximum à 4 eV pour 20 V qui se déplace à 3,8 eV pour 50 V.

En ce qui concerne les indices de réfraction, on peut dire que dans le cas des films épais, comme dans celui des films fins, on retrouve l'allure générale des courbes d'indice de réfraction des cristaux dans la gamme de longueur d'onde étudiée. L'indice de réfraction passe par un maximum vers l'ultra-violet puis tend vers une valeur limite infra-rouge. En effet, on remarque que pour les faibles énergies, n atteint une valeur limite de 2,6 pour les films fins et 2,4 pour les films épais. Joseph et Coll (12) ont calculé les indices optiques des oxydes anodiques de Titane entre 1,8 eV et 4 eV par ellipsométrie et ont trouvé une valeur limite de $n = 2,4$ pour un ensemble de films à épaisseurs différentes mais assez faibles. T. Ohtsuka et Coll (37) par ellipsométrie ont trouvé une valeur limite de $n = 2,6$ et Blondeau et Coll (19) une valeur limite de $n = 2,5$. Les résultats de ces auteurs sont regroupés sur les figures (41,42). Dans la gamme de longueur d'onde où l'oxyde est transparent, il y a un bon accord sur les valeurs de l'indice de réfraction. Il y a également un accord sur la valeur du seuil d'absorption à 3,2 eV et sur l'allure générale de l'absorption dans l'oxyde, mais il faut constater que l'ajustement nous donne des valeurs de k , particulièrement dans le domaine microcristallin, très faibles par rapport aux autres valeurs.

CHAPITRE IV

ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous séparerons le domaine expérimental en trois régions : celle des films très fins, jusqu'à 60 Å environ, celle des films microcristallins, formés entre 3 V environ et 40 V, et celle des films d'anatase. Nous analyserons en détail le comportement des films très fins et celui des films d'anatase.

IV.1 FILMS TRES FINS

Aux très faibles polarisations l'épaisseur d du film est évidemment inférieure à la valeur théorique que prendrait W .; Dans ce cas le rendement quantique doit être simplement une fonction linéaire de l'épaisseur du film, c'est ce que nous constatons sur la courbe de rendement tracée à 4 eV, qui correspond donc au maximum d'absorption (figure 18) entre 0 et 2 V environ.

Dans cette région on peut donc simplement écrire :

$$\eta = 1 - e^{-\chi^2 d}$$

Soit

$$\eta = \chi^2 d$$

ou encore

$$\eta = 2\chi \alpha V$$

La pente de la tangente à l'origine est donc égale à : $2\alpha\chi$

Ce qui nous donne :

$$\chi = 1,4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$$

Cette valeur est en excellent accord avec les résultats de Blondeau et Coll (19), elle correspond à une valeur de $k = 0,34$.

Sur la figure (43) nous avons porté les valeurs de capacité d'une électrode oxydée à 2 V en fonction du potentiel, dans une représentation de Mott - Schottky :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{e \epsilon_o \epsilon_f N_d} (V - V_{fb} - \frac{kT}{e})$$

avec $\frac{kT}{e} = 0,025$

Cette courbe nous permet d'estimer le potentiel de bande plate à -0,25 V et par ailleurs de calculer $\epsilon_f N_d$.

On obtient $\epsilon_f N_d = 27 \cdot 10^{20}$

On peut estimer ϵ_f à partir de la valeur de C entre 1 et 2 V lorsqu'elle tend à être constante; dans ces conditions, puisque l'épaisseur du film est plus faible que la couche de charge d'espace, on peut le traiter comme un condensateur et écrire :

$$C_{lim} = \frac{\epsilon_o \epsilon_f S}{d}$$

En prenant pour C_{lim} une valeur de 4 μF on obtient $\epsilon_f = 20$. Cette valeur paraît très faible à côté des valeurs connues pour TiO_2 massif, qui dépassent 100, mais Schultze et Coll (38) ont trouvé une valeur plus faible encore ($\epsilon_f = 9$) dans des conditions expérimentales analogues aux nôtres.

On peut donc déduire les valeurs suivantes pour les films très fins :

$$\epsilon_f = 20$$

$$N_d = 1,35 \cdot 10^{20}$$

La courbe porte en traits interrompus sur la figure de rendement (figure 18) la valeur de $\eta = 1 - e^{-\chi^2 \alpha V}$.

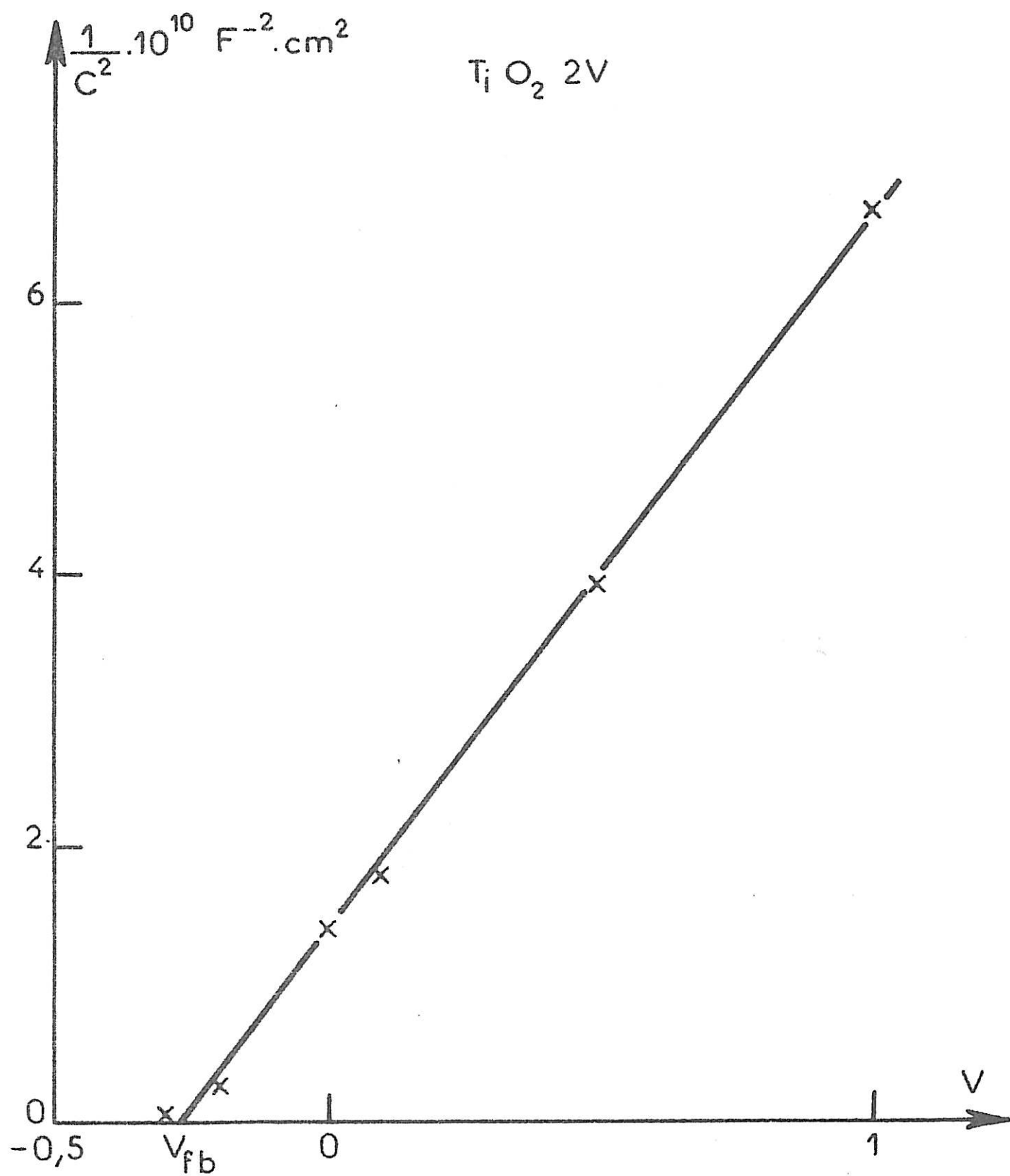


Figure 43

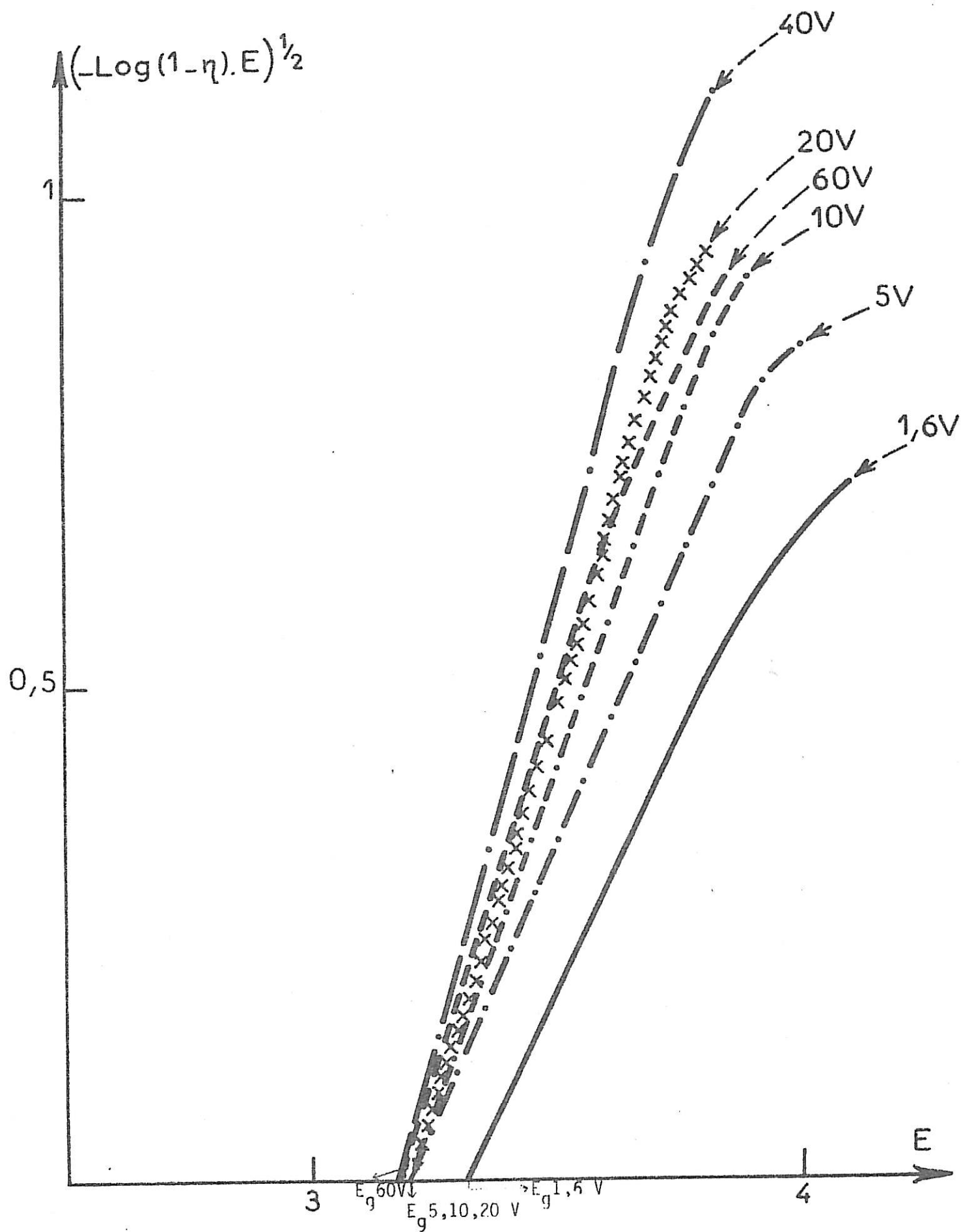


Figure 45

On constate que les valeurs de E_g déduites des courbes photoélectrochimiques et celles de E_{max} déduites des courbes optiques sont en bon accord. L'accord est moins satisfaisant sur les grandeurs absolues de l'absorption. χ_o est un coefficient sans signification physique particulière, il doit varier de la même façon que χ_{max} . Si nous supposons que $W + L_p$ reste à peu près constant dans tout le domaine étudié, l'accord n'est pas convenable entre χ_o (photoélectrochimique) et χ_m (optique) qui est toujours plus petit. Dans TiO_2 massif, χ_o serait égal à $3,45 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1}$ (39). Le désaccord porte donc bien sur les résultats optiques et non photoélectrochimiques. Il semble, comme nous l'avons déjà dit au paragraphe III.2.3.2 que les valeurs de k ajustées par le calcul sur les films fins soient plus petites que les valeurs réelles.

Cependant, on ne peut pas négliger le fait que l'absorption ne concerne pas, dans les deux mesures, la même région du film. Les mesures optiques prennent en considération tout le film. Au contraire, en photoélectrochimie, tout se passe dans une couche fine à la surface du film dont l'épaisseur semble être ici de l'ordre de 70 \AA pour un champ de $4 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$. Ceci met en évidence les grandes particularités du comportement photoélectrochimique des films, qui est conditionné par un film très mince à la surface de l'oxyde d'épaisseur indépendante de la polarisation et très éloignée de ce qu'elle serait pour un matériau identique étudié sous forme "massique".

C O N C L U S I O N

Afin d'accéder à une meilleure connaissance des propriétés optiques des films anodiques formés sur le Titane, en fonction de leur structure cristallographique, nous avons mis en oeuvre deux méthodes optiques, toutes deux applicables in-situ.

Nous avons tout d'abord montré par des mesures de photocourant les différences spectrales de l'absorption optique entre les deux types de films: microcristallin et anatase. En particulier, lorsqu'il y a cristallisation, nous avons un déplacement de 0,30 eV de l'énergie du maximum d'absorption et un déplacement de 0,15 eV de l'énergie du seuil d'absorption vers les faibles énergies.

Corrélativement, nous remarquons une diminution du rendement en photocourant due à un effondrement du nombre de donneurs N_d . Cependant, dans l'ensemble des films étudiés à leur épaisseur d'équilibre, donc à champ constant, on peut considérer que le rendement en photocourant varie relativement peu et ceci quelquesoit l'épaisseur du film, car toute la génération de porteurs se passe dans une couche d'épaisseur relativement constante à la surface du film.

Nous avons dans une deuxième partie de ce travail suivi in-situ, l'évolution des spectres de pouvoir réflecteur de TiO_2 grâce à une nouvelle méthode optique, l'analyseur multicanaux qui nous a permis de remonter aux propriétés optiques des films en déterminant par traitement statistique, d'une part leurs indices de réfraction dont les valeurs sont en accord avec la plupart des auteurs et d'autre part leurs indices d'absorption dont les valeurs ne nous ont pas parfaitement satisfaits, dans la mesure où elles sont, en ce qui concerne les films fins, trop faibles. Il semblerait que pour ceux-ci le résultat

soit assez dépendant du nombre de points choisis pour l'ajustement et du critère d'erreur choisi au départ. Nous pensons, à l'heure actuelle, que ce travail doit être repris en effectuant l'ajustement non pas sur le pouvoir réflecteur R (que nous sommes obligés de normaliser par rapport à celui du platine R_{pt} , ce qui peut introduire une large erreur dans le cas des films fins) mais sur $(R - R_0)/R_0$. R_0 étant le pouvoir réflecteur au temps zéro, c'est-à-dire le pouvoir réflecteur du Titane non oxydé. Ce processus expérimental doit permettre d'accroître sensiblement la précision de l'ajustement.

Par contre l'utilisation de cette méthode nous a permis de progresser grandement dans la connaissance de la cinétique de croissance des films. Nous avons pu en particulier séparer quelquesoit la tension de polarisation deux étapes dans la croissance du film : dans les premiers dixièmes de secondes, celui-ci est uniquement limité par l'apport de matière à l'électrode, ensuite la croissance du film obéit à une loi tout à fait classique.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) E. BECQUEREL C.R. Acad. Sci. 9 (1839) 561.
- (2) W.H. BRATTAIN, GARRETT.C.G.B. Bell. Syst. Techn.J.34 (1955) 129.
- (3) V.A. MYAMLIN, Yv.V. PLESKOV. Electrochemistry of semi-conductors Plenum Press New York (1967).
- (4) H. GERISCHER. in Physical Chemistry 9A. (Eyring Ed) Academic Press New York (1970).
- (5) P.J. BODDY. J. Electrochem. Soc. 115 (198) 199.
- (6) WRIGHTON M.S., GINLEY D.S., ELLIS A.B., WOLCZANSKI P.T., MORSE D.L., LINZA. Proc. Nat. Acad. Sci. USA 72 (1975) 1518.
- (7) K. HONDA, A. FUJISHIMA, Bull. Chem. Soc. Japan 44 (1971) 1148.
- (8) L. ARSOV. M. FROELICHER, M. FROMENT, A. HUGOT-LE GOFF, C.R. Acad. Sc. Paris C 279 (1974) 485.
- (9) R. OLIER, P. CLECHET, C. MARTELET et J.R. MARTIN, Journal of The Less-Common Metals 69 (1980) 75-80.
- (10) L. ARSOV, M. FROELICHER, M. FROMENT, A. HUGOT-LE GOFF, J. Chim. Phys., 72, (1975), 275.
- (11) J.C. MARCHENOIR, J. GAUTRON, J.P. LOUP, Metaux Low 1619 (1977).
- (12) J. JOSEPH et A. GAGNAIRE, Thin Solid Films 103 (1983) 257 - 265.
- (13) I.L. ROZENFIELD et A.G. AKIMOV, Zashch. Met., 5 (1969) 217.
- (14) E. BRAUER et E. NANN, Werk. Und. Korr, 20 (1969) 676
- (15) T. NAKAYAMA et T. KOIZUMI, J. Jap. Inst. Metals, 32 (1968) 282.
- (16) G. BLONDEAU, M. FROELICHER, M. FROMENT, A. HUGOT-LE GOFF, M. BRIEU, R. CALSOU, P. LARROQUE, J. Microsc. Spectrosc. Electron., 2 (1977) 27.

- (17) A. ALADJEM, D.G. BRANDOW, J. YALAHOM, J. ZAHAVI, *Electrochim. Acta* 15 (1970) 663.
- (18) J. YALAHOM et J. ZAHAVI, *J. Electrochim Acta* 15 (1970) 1429.
- (19) G. BLONDEAU, M. FROELICHER, M. FROMENT, A. HUGOT-LE GOFF, *Thin Solid Films*, 38 (1976) 261, 42 (1977) 147.
- (20) L. ARSOV, M. FROELICHER, M. FROMENT, A. HUGOT-LE GOFF, 2^{ème} Colloque International de Physique et Chimie des Surfaces. Le vide, les couches minces (1975) 30 A, 114.
- (21) TOURNARIE, *Journal Phys.* 30 (1969) p. 137.
- (22) P.B. JOHNSON et R.W. CHRISTY, *Phys. Rev. B* 9 (1974) 5056.
- (23) D.W. LYNCH, C.G. OLSON et J.H. WEAVER, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 3617.
- (24) L. ARSOV, M. FROELICHER, M. FROMENT, A. HUGOT-LE GOFF, *J. Chim. Phys.*, 71 (1975) 275.
- (25) J.F. Mc ALEER, L.M. PETER, *FARADAY Disc* 70 (1980) 7014.
- (26) L. RICE, C.P. HINESLEY, H. CONRAD, *Metallography*, 4 (1971) 257.
- (27) M. FROELICHER, C. GABRIELLI, J.P. TOQUE, *J. Applied Electrochem.*, 10 (1980) 71.
- (28) Manuel d'application B et M Spektronik.
- (29) Y. LINNICK, *Méthode des moindres carrés* (1963) Dunod, Paris.
J. MANDIEL, *The statistical analysis of experimental data*, 1964, 113, J. Wiley, New York.
- (30) J. NELDER, R. MEAD, *Computer Journal* (1965), 7, 308.
- (31) M. ABUTLER, D.S. GINLEY, *Journal of Metals Sciences* 15 (1980) 1 - 19.

- (32) P. SALVADOR, Mat. Res. Bull, 15 (1980) 1287.
- (33) P. LEMASSON, A. ETCHEBERRY, J. GAUTRON, Electrochimica Acta, 27, N°5 (1982) 607.
- (34) R. MEMMING, F. MOLLERS, H.J. TOLLE, J. Electrochem. Soc., 121 (1974) 1160.
- (35) J.C.PESANT, P. VENNEREAU, J. Electroanal-Chem., 106 (1980) 103.
- (36) R. DUPEYRAC et A. HUGOT-LE GOFF, Travail non publié.
- (37) T. OHTSUKA, K. AZUMI, N. SATO, Conférence Internationale sur :
Ellipsométrie et autres méthodes optiques pour l'analyse des surfaces
et films minces, Paris W 10.(1983).
- (38) J.W. SCHULTZE, U. STIMMING, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86, (1982)
276 - 282.
- (39) E.J. JOHNSON, "Semi-conductors and Semimetals".
R.K. WILLARDSON and A.C Beer Editors. Academic Press. N.Y., (1967)
Vol. 3. Chap. 6.