

THESE

Présentée à la Faculté des Sciences et Techniques de Ouagadougou
pour obtenir le grade de Docteur de 3ème cycle
Spécialité : CHIMIE-PHYSIQUE (Option : ELECTROCHIMIE)

**CRISTALLOGENESE PAR TRANSPORT EN PHASE
VAPEUR DE QUELQUES MATERIAUX
SEMI-CONDUCTEURS ET CARACTERISATION
PAR DES METHODES ELECTROCHIMIQUES**

par

Boubié GUEL

soutenue le 21 juin 1994 devant la commission d'examen :

Président : M.H.TRAORE , Professeur Université de Ouagadougou

Membres :

M.T.S.KABRE , Professeur Université de Ouagadougou et à l'Ecole des
Mines et de la Géologie de Niamey

M.A.BAHSOUN , Maître de Conférences Université de Ouagadougou

M.J.B.LEGMA , Maître de Conférences Université de Ouagadougou

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie-Physique et d'électrochimie (Responsables scientifiques : MM H.TRAORE (Professeur) et J.B.LEGMA (Maître de Conférences)) de la Faculté des sciences et Techniques de l'Université de Ouagadougou, et en partie au Laboratoire de Chimie des Matériaux, que dirige à l'Université de Provence (U.F.R., Sciences de la Matière), le Professeur A.CASALOT.

Je remercie Monsieur H.TRAORE qui a guidé mes premiers pas dans la recherche. Je me souviendrai de son aide efficace, de la confiance qu'il m'a manifestée et des critiques judicieuses qu'il m'a prodiguées avec beaucoup de sollicitude. Qu'il veuille trouver ici le témoignage de ma profonde gratitude et l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur J.B.LEGMA, mes très vifs remerciements pour avoir pris en charge avec bienveillance la conduite de ma formation scientifique. Je lui suis reconnaissant de m'avoir apporté sa compétence, son aide et ses conseils, et pour sa disponibilité. Je n'oublierai pas ses grandes qualités humaines.

Monsieur A.CASALOT m'a accueilli dans son Laboratoire et m'a permis de réaliser chez lui la partie Cristallogénèse de cette étude. Je lui suis particulièrement reconnaissant pour la très grande et amicale disponibilité dont il a fait montre durant mon séjour à Marseille et pour les judicieuses critiques dont il m'a fait bénéficier lors de la rédaction de ce mémoire.

Que Monsieur G.VACQUIER (Maître de Conférences à l'Université de Provence) trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir suivi dans mes travaux et initié aux techniques du transport en phase vapeur, et aux mécanismes qui leur sont attachés.

Je remercie toute l'équipe de Chimie du Solide pour l'ambiance amicale dont j'ai été l'objet durant mon séjour à Marseille.

Que Monsieur A.BAHSOUN (Maître de Conférences à l'Université de Ouagadougou) trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté de faire partie du jury et de juger ce travail.

Je suis particulièrement honoré de la présence du Professeur T.S.KABRE qui a accepté de faire partie du jury et de juger ce travail.

Je suis heureux d'exprimer mes remerciements à Monsieur J.P.AYCARD (Professeur) responsable de la convention Université de Provence-Université de Ouagadougou pour toutes les facilités qui m'ont été accordées lors de mon stage à Marseille.

Je remercie Monsieur le Professeur G.V.OUEDRAOGO (Responsable de la formation de troisième cycle) qui a permis l'organisation de mon stage à Marseille.

Etudiant de 3^{ème} cycle, j'ai bénéficié des enseignements des Professeurs F.SIE SIB (Doyen de la FAST), G.V.OUEDRAOGO et T.S.KABRE. Je suis heureux de leur exprimer ma profonde gratitude.

Enfin, je ne saurai oublier tous mes camarades de Laboratoire, tout le personnel enseignant, administratif et technique de la FAST, et tous mes amis pour leur collaboration et pour le climat amical qu'ils ont su créer autour de moi, et l'aide qu'ils m'ont apportée. Messieurs L.BONOU, Assistant-Chercheur, et P.SANON, Technicien, et Madame ZIDA, Secrétaire m'ont grandement aidé à la réalisation matérielle de ce travail. Je les remercie très sincèrement.

Que tous ceux qui m'ont aidé de quelque manière que ce soit, ou parfois soutenu moralement, et qui n'ont pas été nommés ici, soient assurés de ma profonde reconnaissance.

A la mémoire de mon Père Bétia

A ma Mère Eyour Marie

A toute ma Famille

A ce qui est cher pour moi

1.2.2.2.- Diagramme de Pourbaix pour la prévision de la corrosion des matériaux.....	26
--	----

CHAPITRE II - APPAREILLAGE ET METHODES EXPERIMENTALES 28

2.1. - Elaboration des matériaux 29

2.1.1. - Synthèse de poudres polycristallines..... 29

2.1.2. - Synthèse des monocristaux..... 30

2.1.2.1. - Principe du transport en phase vapeur..... 30

2.1.2.2. - Technologie du transport en phase vapeur.... 31

2.1.2.3. - Recherche des conditions de croissance 34

2.2 - Caractérisation structurale des matériaux..... 37

2.3. - Caractérisation électrochimique 37

2.3.1. -Analyse potentiométrique..... 37

2.3.1.1. - Principe et montage potentiostatiques..... 37

2.3.1.2. - Electrodes de travail..... 41

2.3.2. - Dosages polarographiques..... 43

2.3.2.1. -Principe..... 43

2.3.2.1.1 - polarographie classique 43

2.3.2.1.2. - polarographie impulsionnelle 45

2.3.2.2. -Appareillage 50

CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX 52

3.1. - Synthèse et croissance cristalline 53

3.1.1. - Cristallogénèse antérieure..... 53

3.1.2. - Cristallogénèse de tellures semi-conducteurs 55

3.1.2.1. - Synthèse de poudres polycristallines..... 55

3.1.2.2. - Croissance cristalline..... 57

3.1.3. - Cristallogénèse de lamellaires MX₂..... 59

3.1.3.1. - Synthèse de poudres polycristallines.....	59
3.1.3.2. - Croissance cristalline.....	59
3.1.4. - Préparation de cristaux de InP.....	59
3.2. - Dosage du Molybdène par redissolution anodique	61
3.2.1. - Choix des conditions expérimentales	61
3.2.1.1. - Introduction	61
3.2.1.2. - Etude qualitative des solutions de Molybdate	64
3.2.1.3. - Analyse quantitative d'une solution de Mo(VI)	
.....	73
3.2.2. - Dosage de Mo(VI) dans les solutions de dissolution .	75
3.2.2.1. - Analyse qualitative des solutions de dissolution	
anodique.....	75
3.2.2.2. - Analyse quantitative des solutions de dissolution	
anodique	79
3.2.2.3. - Conclusion générale sur la dissolution anodique de	
MoSe ₂	82
3.3. - Détermination des caractéristiques potentiostatiques.....	83
3.3.1. - Etude de InP	83
3.3.1.1. - Etude du comportement anodique de InP type n à	
l'obscurité.....	84
3.3.1.1.1. - Milieu basique	84
3.3.1.1.2. - Milieu acide.....	89
3.3.1.2. - Etude de InP type p	90
3.3.1.2.1. - Comportement anodique à l'obscurité et	
sous illumination.....	90
3.3.1.2.2. - Comportement cathodique à l'obscurité	
et sous illumination. Influence d'un agent	
oxydant Fe(CN) ₆ ³⁻ et du couple rédox	
Fe (CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻	93

3.3.1.3. - Caractéristiques des courbes intensité-potentiel	96
3.3.2. - Caractéristiques potentiostatiques de MoSe ₂	99
3.3.2.1.- Introduction	99
3.3.2.2. - Etude des différentes séries	100
3.3.2.3. - Discussion des faits expérimentaux	124
3.3.2.4. - Conclusion.....	125
CONCLUSION GENERALE.....	129
BIBLIOGRAPHIE.....	130

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des propriétés électrochimiques et photoélectrochimiques des semi-conducteurs présente de nombreux intérêts puisqu'elle permet d'utiliser les mécanismes réactionnels à l'interface semi-conducteur/électrolyte en vue d'applications diverses : caractérisation des matériaux, conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, utilisation de l'interface semi-conducteur/électrolyte comme intermédiaire de transfert de charges électriques. Cependant la mise en oeuvre des méthodes électrochimiques à la caractérisation des matériaux semi-conducteurs passe par l'obtention de ceux-ci sous forme de monocristaux massifs présentant une haute qualité cristalline et un dopage bien déterminé.

Nous avons retenu pour notre étude les matériaux suivants : les semi-conducteurs III-V tel que InP, les semi-conducteurs II-VI (ZnTe, CdTe) et les dichalcogénures des métaux de transition MX_2 (MoSe₂, WSe₂). Un tel choix prend en compte divers facteurs scientifiques tels que :

- la faisabilité de la croissance cristalline des tellurures II-VI et des lamellaires MX_2 selon l'équipement du laboratoire de chimie des matériaux (UNIVERSITE DE PROVENCE).
- l'équipement du laboratoire de chimie-physique et d'électrochimie (UNIVERSITE DE OUAGADOUGOU) qui permet la mise en oeuvre des méthodes électrochimiques à la caractérisation des semi-conducteurs : étude en dissolution anodique dans l'obscurité et sous illumination ; dosage des éléments majeurs (d'une solution d'attaque anodique) par polarographie impulsionnelle ; étude du comportement du semi-conducteur à l'interface dans divers électrolytes avec ou sans couples oxydo-réducteurs.

Dans une première partie, nous rappelons quelques généralités sur la notion de semi-conducteur, la structure des matériaux étudiés , et enfin quelques éléments d'électrochimie.

Dans le chapitre II, nous décrivons l'appareillage et les principes des méthodes expérimentales utilisées :

- transport en phase vapeur ;
- étude en diffraction X ;
- polarographie impulsionnelle et méthode potentiostatique ;

Enfin, nous présentons au chapitre III les résultats expérimentaux obtenus : croissance cristalline des lamellaires MX_2 et des tellurures II-VI, dosage du molybdène par redissolution anodique, caractéristiques de transfert $E = f(\log i)$ du phosphure d'indium InP et du diséléniure de molybdène MoSe_2 .

CHAPITRE I - GENERALITES

1.1. - Les matériaux semi-conducteurs

A l'état solide, on distingue quatre catégories de matériaux d'après leur aptitude à conduire le courant électrique [1] :

- 1 - les métaux pour lesquels la conductivité électrique est très élevée à 0 K,
- 2 - les isolants de conductivité électrique négligeable à 0 K,
- 3 - les semi-conducteurs, catégorie de matériaux dont la conductivité électrique est comprise entre celle des métaux et celle des isolants,
- 4 - les supraconducteurs. Cet état de la matière est caractérisé par trois effets : résistance électrique nulle; diamagnetisme du matériau; variation discontinue de la chaleur spécifique. Ces effets ont été observés à 125 K sur les oxydes supraconducteurs de Bi et de Tl.

1.1.1. - Bandes d'énergie et classification des solides

Les bandes d'énergie sont des bandes continues représentant l'ensemble des niveaux énergétiques discrets, mais très serrés, en nombre égal au nombre d'atomes, qui se substituent à chacun des niveaux d'énergie de l'atome isolé lors de la condensation à l'état solide d'un ensemble d'atomes [2].

Les orbitales liantes, remplies, constituent la bande de valence, et les orbitales antiliantes vides, la bande de conduction (Figure 1).

Si la dernière bande (c'est-à-dire la bande de valence) contenant des électrons n'est que partiellement remplie à $T = 0$ K, le solide est un métal.

Si la dernière bande est complètement remplie à $T = 0$ K, le solide est soit semi-conducteur, soit isolant selon la largeur E_g de la bande interdite (séparation entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction). On considère que le matériau est isolant si $E_g > 4$ eV et semi-conducteur si $E_g \leq 4$ eV [3].

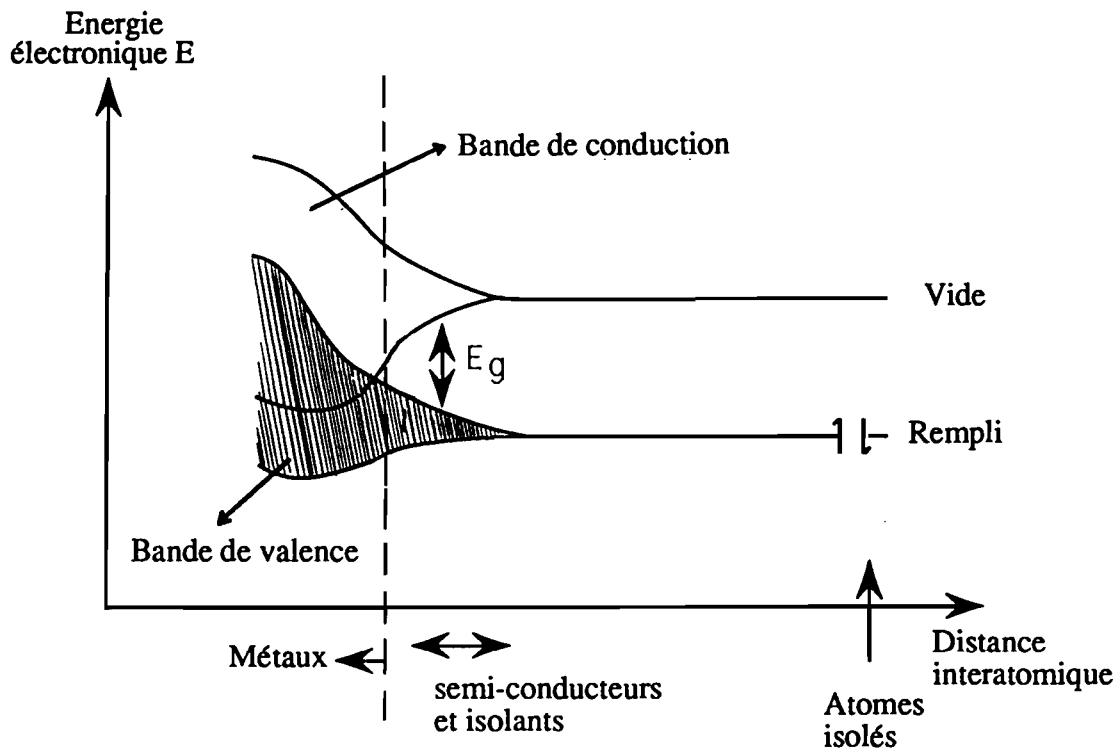


Figure 1 : Formation de bandes dans les solides par réunion des atomes isolés en un réseau [2] .

1.1.2. - Fonction de FERMI et classification des semi-conducteurs

La distribution des électrons et des trous dans les deux bandes de valence et de conduction obéit à la statistique de Fermi-Dirac. La probabilité d'occupation du niveau d'énergie E est donnée par la fonction de Fermi $f(E)$:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (1)$$

E_F = énergie de Fermi (énergie pour laquelle la probabilité d'occupation $f(E)$ vaut $1/2$) .

k = constante de Boltzmann = $8,62 \cdot 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$.

T = température absolue.

Pour un métal, les deux niveaux sont confondus, E_F est alors situé dans la bande de valence (Figure 2a); pour les autres composés, E_F est situé dans l'intervalle E_g (Figures 2b et 2c).

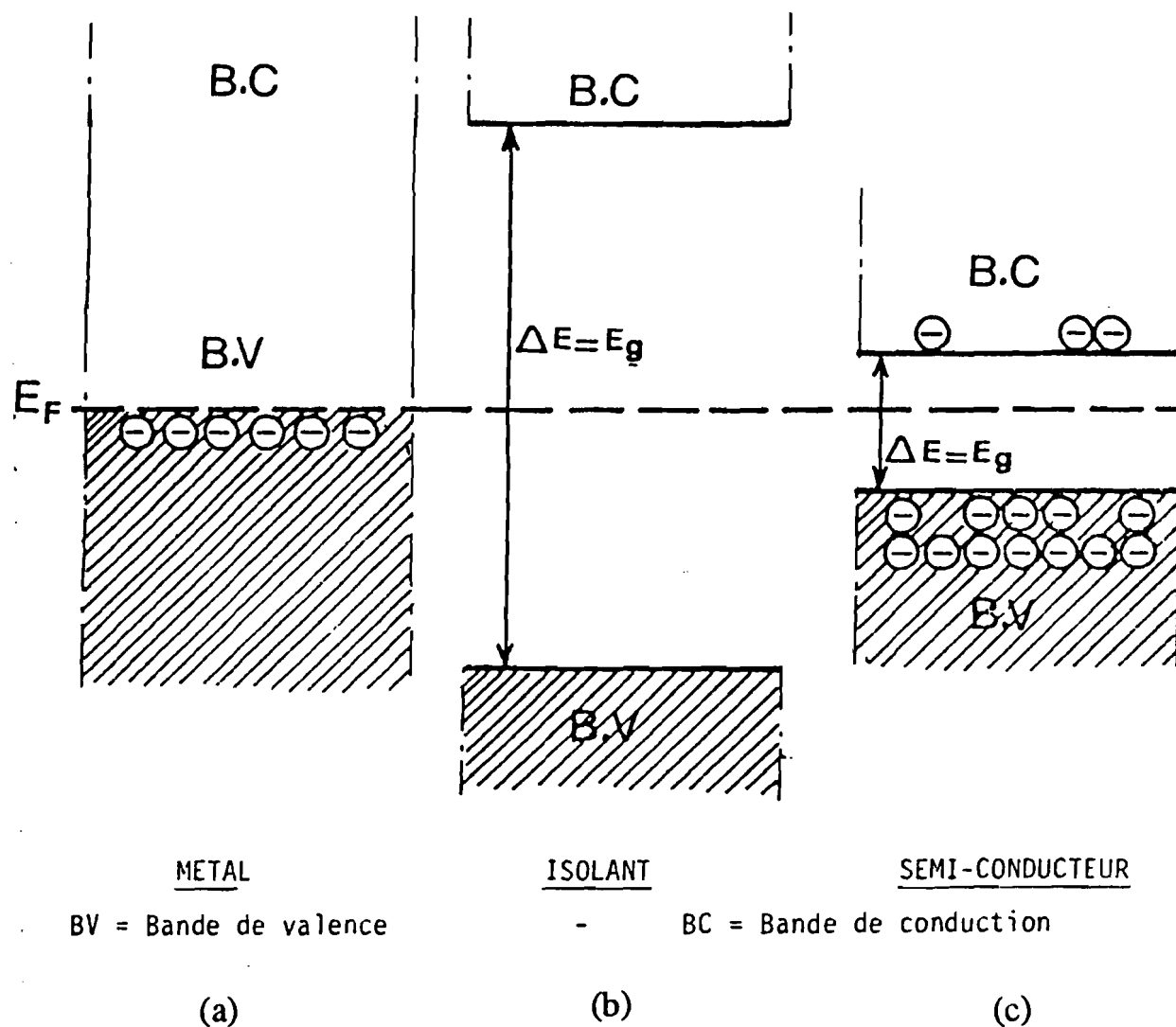


Figure 2 : Différenciation métal (a) - isolant (b) - semi-conducteur (c) [4]

Sous l'effet de la température, les électrons de la bande de valence peuvent passer dans la bande de conduction, laissant des trous dans la bande de valence, il y a alors conduction. Le passage se produira d'autant plus facilement que E_g sera faible.

Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur intrinsèque est un matériau de très haute pureté. Pour un tel matériau E_F est à mi-chemin entre E_C et E_V . (Figure 3a). Sa conductivité est très faible.

Semi-conducteurs extrinsèques

Ce second groupe de semi-conducteurs est constitué de corps obtenus en introduisant des atomes étrangers appelés impuretés dans le semi-conducteur pur.

- Si on introduit des impuretés chimiques qui possèdent plus d'électrons que les atomes normaux du semi-conducteur, celles-ci créent un niveau donneur dans la bande interdite. On parle de semi-conducteur de type n (Figure 3b). Ce niveau donneur est placé à une énergie E_d , en dessous du bas de la bande de conduction.
- De la même manière, on parlera de semi-conducteur de type p pour des corps où l'on a introduit des impuretés possédant un ou plusieurs électrons de moins que l'atome hôte. Ainsi est créé un niveau accepteur E_a au-dessus de la bande de valence et des électrons de cette dernière seront utilisés par l'impureté (pour assurer la liaison) laissant sur place des trous qui se déplacent facilement de proche en proche à travers le cristal (Figure 3c).

Dans un cas comme dans un autre (type n ou type p), à température ambiante toutes ces impuretés sont ionisées ; il en résulte une augmentation de la concentration en porteurs (électrons dans la bande de conduction pour le type n ou de trous dans la bande de valence du semi-conducteur de type p).

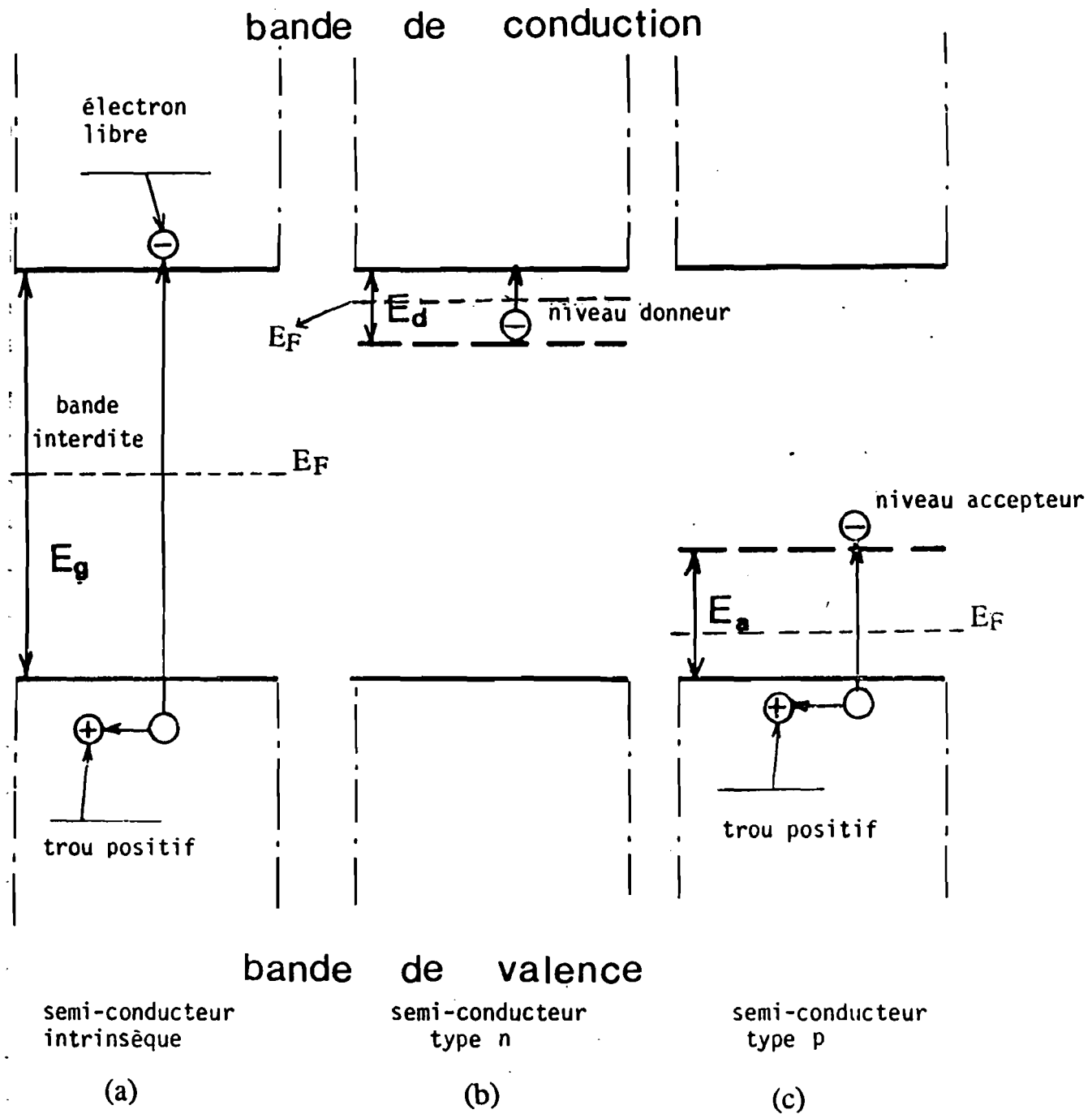


Figure 3 : Mécanisme de la conductivité dans les semi-conducteurs intrinsèque (a), de type n (b), de type p (c) [4]

1.1.3. - Structure des matériaux étudiés

1.1.3.1.- Composés II-VI et III-V

La structure de ces composés est à rapprocher de celle du sulfure de zinc ZnS qui cristallise dans les deux variétés suivantes : variété cubique (blende) et la variété hexagonale (wurtzite). (Figures 4 et 5).

Dans ces deux variétés, les ions Zn^{2+} occupent à moitié les sites tétraédriques d'un réseau compact tandis que les ions S^{2-} occupent un réseau cubique faces centrées (pour la blende), et un réseau hexagonal compact (pour la wurtzite) .

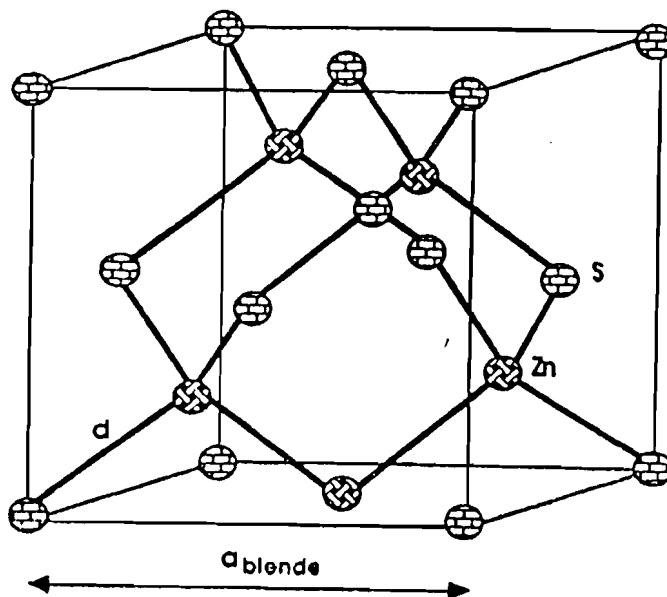


Figure 4 : Maille blende.

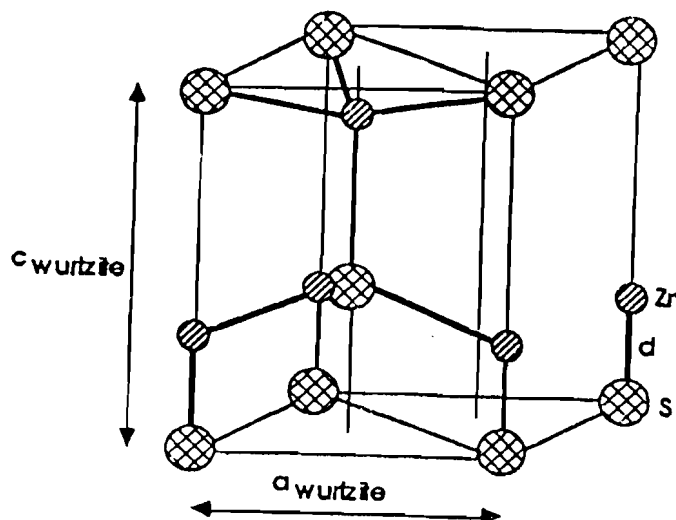
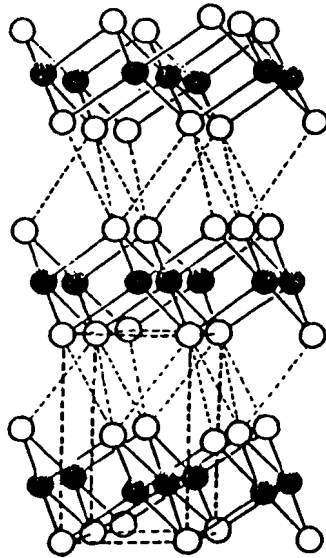


Figure 5 : Maille wurtzite.

1.1.3.2. - MoSe₂ et WSe₂

La majorité des dichalcogénures des métaux de transition cristallisent en structures lamellaires qui dérivent de la structure hexagonale de CdI₂ (Figure 6) ou de la structure cubique de CdCl₂. Dans ces deux structures le réseau anionique est un réseau compact qui ne diffère que par l'alignement relatif des deux couches d'anions à l'intérieur d'un sandwich : le métal se trouve en coordination de type octaédrique dans un cas (structure de type ZrS₂, ZrSe₂); de type prismatique trigonale pour l'autre (ex : WSe₂, MoSe₂). (Figure 7).

Figure 6 : Structure lamellaire CdI₂ des composés MX₂

----- : liaisons de Van Der Waals
 ———— : liaisons iono-covalentes

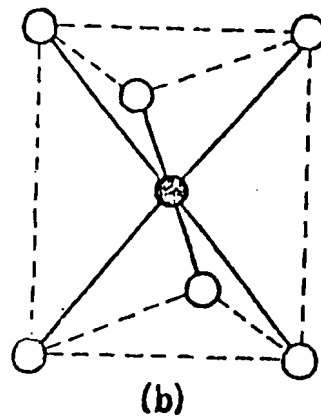
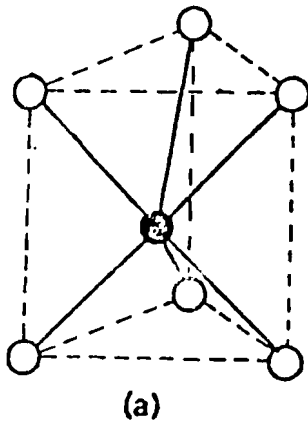


Figure 7a : coordination trigonale prismatique

Figure 7b : coordination octaédrique

1.2. - Eléments d'électrochimie

1.2.1. - Etude de la jonction semi-conducteur/électrolyte

Le semi-conducteur a déjà été décrit en termes de niveaux d'énergie électroniques : bande de conduction et bande de valence.

L'électrolyte rédox est décrit de façon analogue au semi-conducteur, c'est-à-dire qu'à un système rédox donné correspond un certain nombre d'états répartis suivant une distribution représentée à la figure 8.

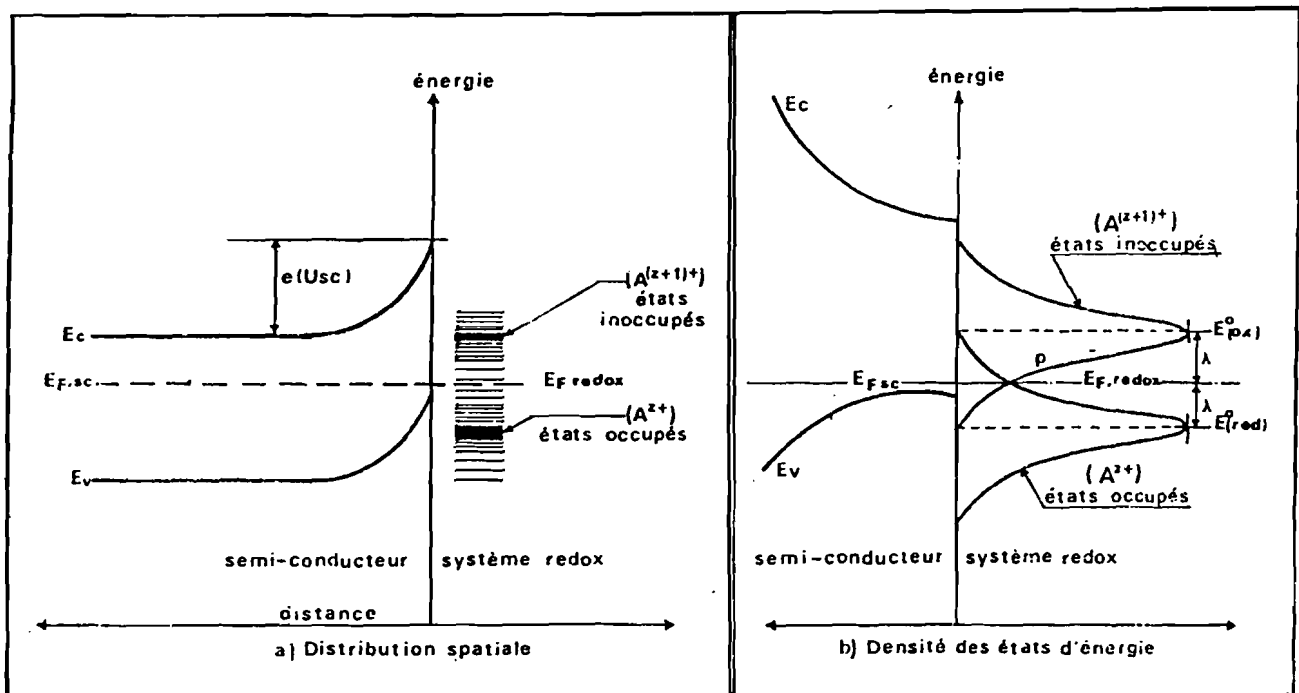
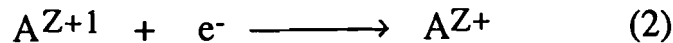


Figure 8 : Densité et distribution spatiale des états d'énergie à une interface semi-conducteur/électrolyte [5].

Pour une réaction d'oxydo-réduction du type :



les ions (AZ^{+1}) représentent les niveaux électroniques non occupés et sont décrits par une fonction de distribution de densités d'états D_{ox} ; les ions (AZ^+) sont les niveaux électroniques occupés et leur fonction de distribution est D_{red} . Les fonctions D_{ox} et D_{red} atteignent leur maxima d'énergie en $E^\circ_{(ox)}$ et $E^\circ_{(red)}$ respectivement.

Ces maxima $E^\circ_{(red)}$ et $E^\circ_{(ox)}$ sont séparés du niveau de Fermi de l'électrolyte $E_{F,redox}$ par une égale énergie λ (énergie de réorientation ou énergie requise pour modifier l'orientation des dipôles du solvant entourant l'ion).

L'évaluation de λ permet de situer les niveaux occupés et non occupés du côté électrolyte par rapport au niveau de Fermi de celui-ci, lequel est donné par le potentiel d'oxydo-réduction du système : $E_{F,redox} = -eE_{redox}$.

Les transferts de charges de part et d'autre de l'interface ont pour conséquence la formation de couches électriquement chargées et l'apparition de champs électriques localisés au voisinage de l'interface, modifiant ainsi la position relative des niveaux de Fermi.

Pour bien situer les principales caractéristiques de la distribution de charges à l'interface semi-conducteur/solution électrolytique, les 2 régions de l'interface (solution et semi-conducteur) sont considérées séparément.

1.2.1.1 - Solution électrolytique

L'électrolyte est caractérisé par deux couches se comportant comme des condensateurs plans [6-8] : la couche de Helmholtz et la couche de Gouy-Chapmann (Figures 9' et 9'') :

- la couche de Helmholtz est constituée par deux plans chargés, l'un situé sur la surface du solide (plan interne de Helmholtz I.H.P.) correspondant aux ions ou molécules non solvatés en contact avec le cristal, l'autre dans la solution (plan externe de Helmholtz O.H.P.) qui se définit comme la distance de moindre approche des ions solvatés de la surface solvatée (Figure 9'a). La capacité de la couche de Helmholtz est notée C_H . La figure 9'b indique la variation de potentiel en fonction de la distance x à la surface de l'électrode.

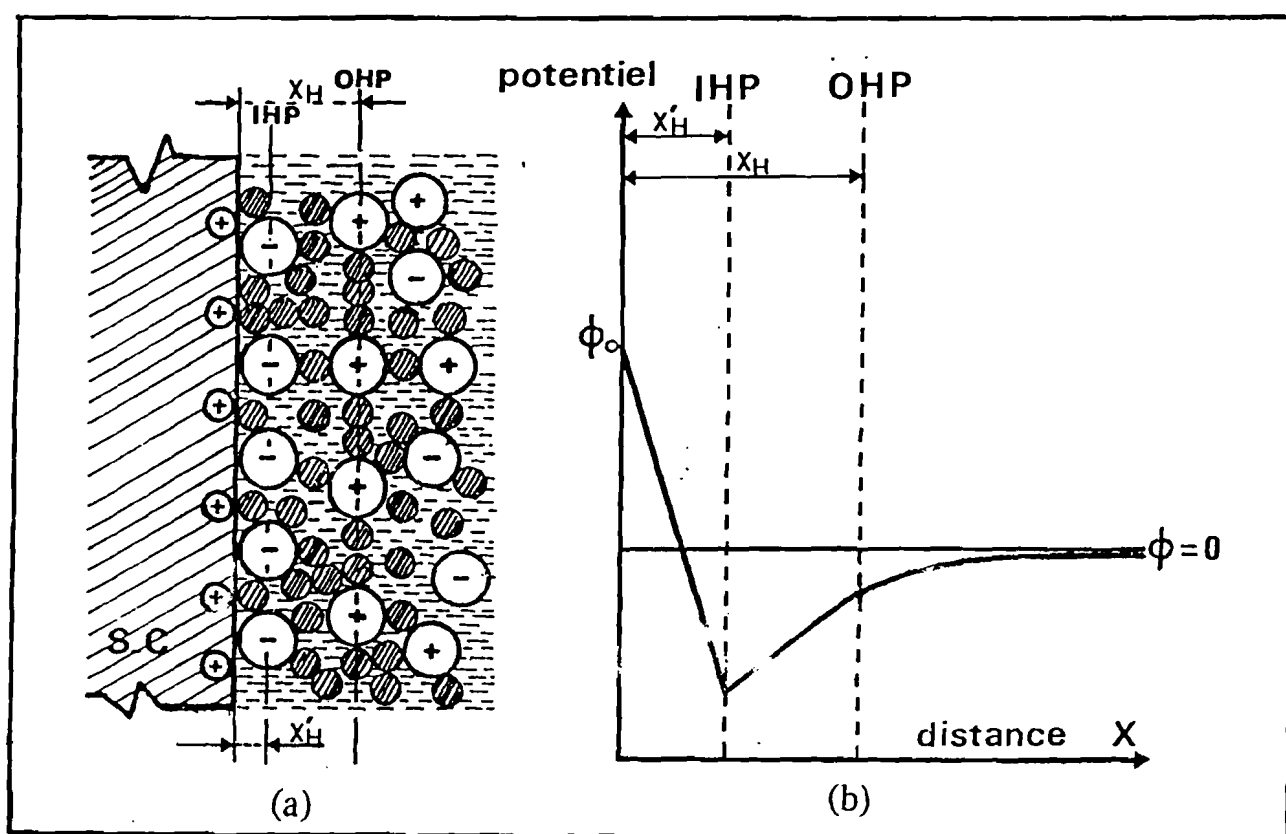


Figure 9' : Modèle de la couche de Helmholtz à l'interface semi-conducteur/électrolyte [5].

χ : épaisseur de la couche de Helmholtz

- la couche de Gouy-Chapmann, de capacité C_G , correspond à une couche diffuse d'ions résultant d'un équilibre entre l'agitation thermique et l'influence du champ électrique (Figure 9''a). La figure 9''b indique la variation de potentiel en fonction de la distance x à la surface de l'électrode.

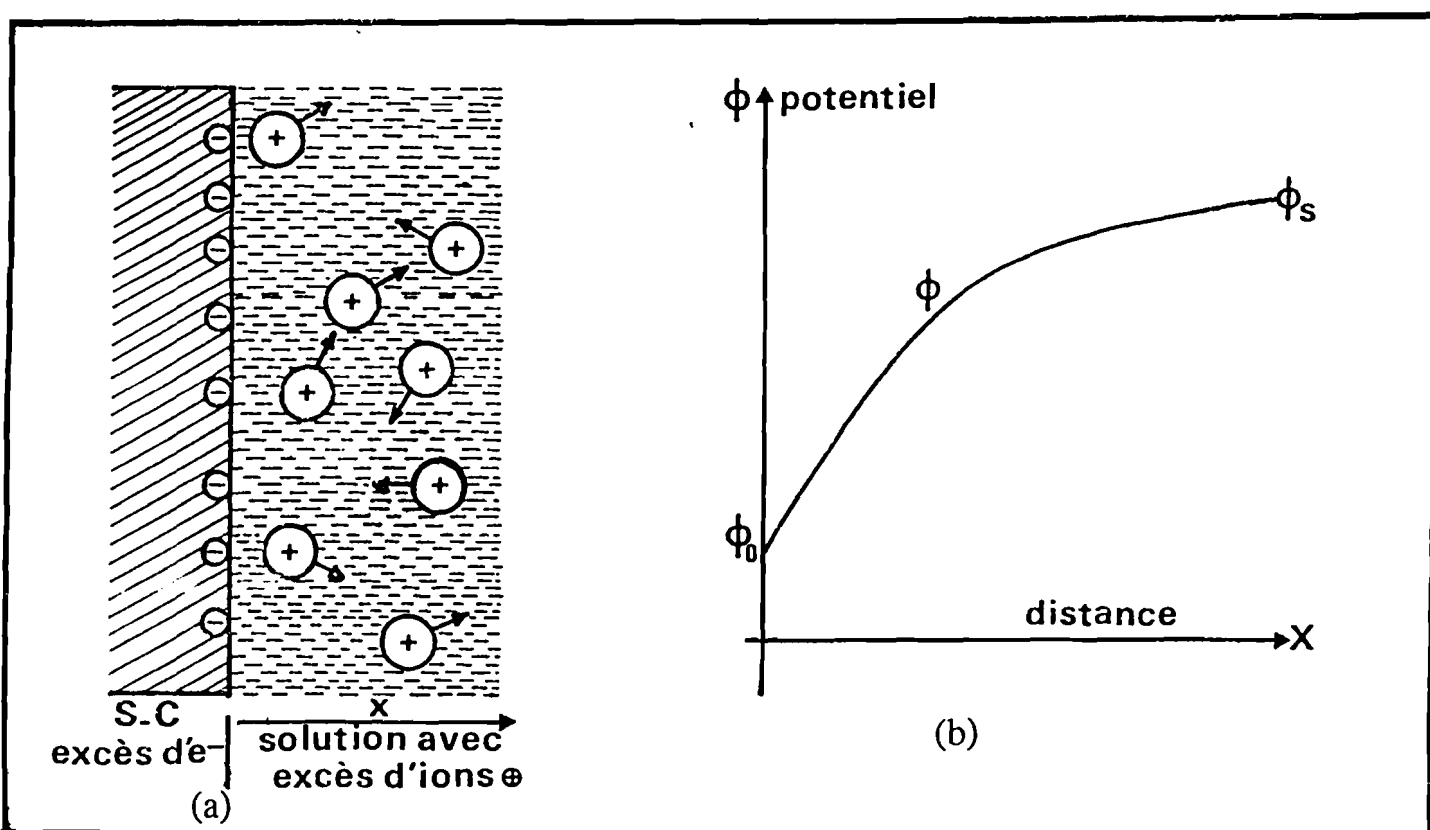


Figure 9[#] : Modèle de la couche de Gouy-Chapmann [5].

La double couche du côté électrolyte est la juxtaposition de ces deux couches dont le rôle commun est d'entraîner une chute de potentiel à l'interface. En général, on travaille dans des solutions dont la teneur en sel indifférent est tel que $C_H \ll C_G$; l'essentiel de la chute de potentiel provient alors de la couche de Helmholtz, la contribution de la couche de Gouy-Chapmann pouvant être considérée comme négligeable.

1.2.1.2 - Couche de charge d'espace du semi-conducteur

L'excès de charge se trouve distribué dans une région de charge d'espace. La présence de la charge d'espace entraîne l'existence d'un champ électrique dans cette région et par conséquent la courbure des bandes d'énergie. La distribution des charges établie par la courbure des bandes au voisinage de la surface est calculée, en supposant que l'équilibre thermodynamique est atteint.

La variation de la courbure de bande en fonction de la polarisation provoque les trois régimes de charges classiques : accumulation, désertion, inversion (Figure 10) .

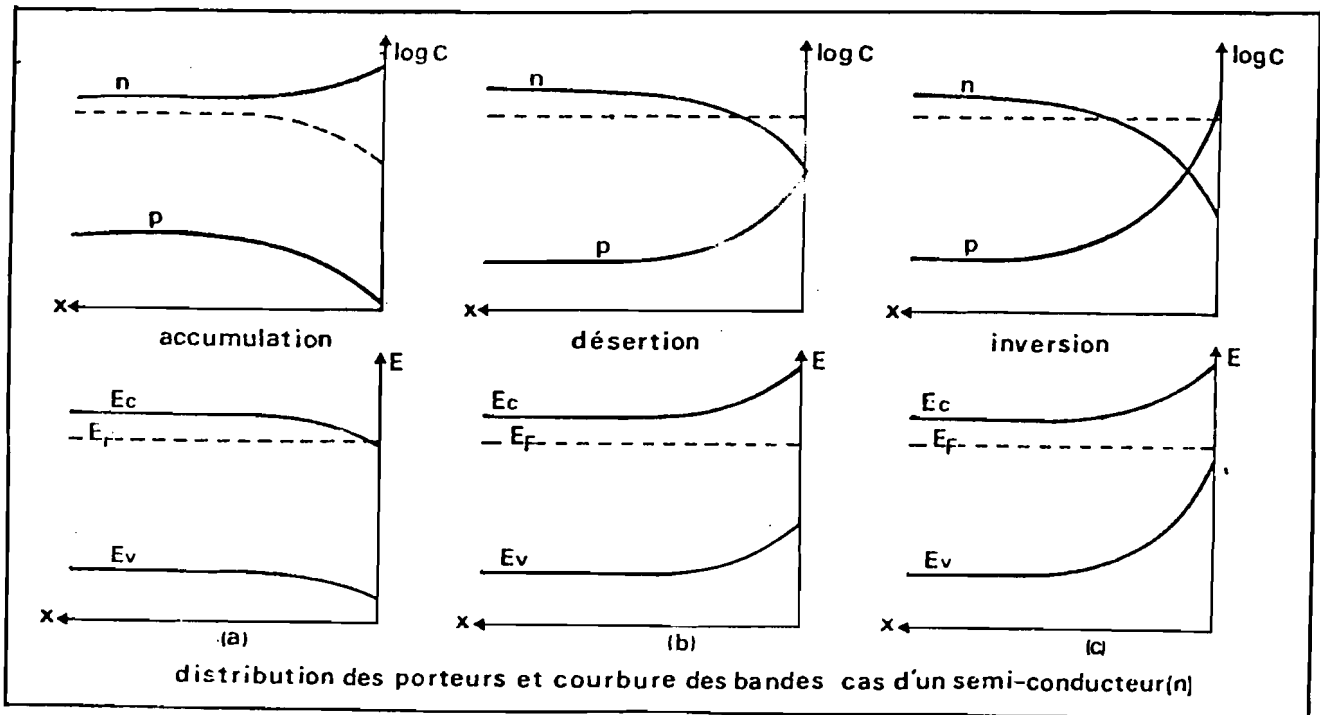


Figure 10 : Apparition des 3 régimes de charges à la surface du semi-conducteur

(a) : accumulation

(b) : désertion

(c) : inversion

1.2.1.3 - Propriétés de la jonction

1.2.1.3.1 - Etude de la charge d'espace en régime d'appauvrissement

Dans le cas d'un semi-conducteur n en situation d'appauvrissement, l'équation de poisson [9] appliquée à celui-ci permet d'exprimer la capacité différentielle de la couche de charge d'espace en fonction du dopage N_D et de la différence de potentiel ΔV_{CE} entre le sein du semi-conducteur et sa surface :

$$C_{CE} = \frac{d\varphi_{CE}}{d|\Delta V_{CE}|} = \left[\frac{q_0 N_D \epsilon \epsilon_0}{2} \right]^{1/2} \left[|\Delta V_{CE}| - \frac{kT}{q_0} \right] \quad (3)$$

C_{CE} : capacité différentielle de la couche de charge d'espace,
 φ_{CE} : charge d'espace ; q_0 : charge élémentaire,
 ϵ : constante diélectrique du milieu,
 ϵ_0 : permittivité du vide.

L'ensemble de l'interface est représenté comme l'association en série de deux condensateurs de capacités respectives C_H et C_{CE} .

Dans le cas des cellules photoélectrochimiques pour lesquelles les solutions électrolytiques sont concentrées, on a $C_H \gg C_{CE}$ et donc $\Delta V_{CE} \gg \Delta V_H$, ΔV_H étant la d.d.p. dans la couche de Helmholtz.

Dans l'hypothèse où les bords de bandes en surface conservent le même niveau (approximation de l'ancrage des bords de bandes en surface), il en résulte que toute variation de potentiel imposée à l'interface apparaît donc essentiellement dans la couche de charge d'espace du semi-conducteur.

En l'absence de charges piégées, à l'équilibre la neutralité de l'interface (Figure 11) s'écrit :

$$\varphi_{CE} = \varphi_H \quad (4)$$

où φ_H est l'ensemble des charges dans la couche de Helmholtz.

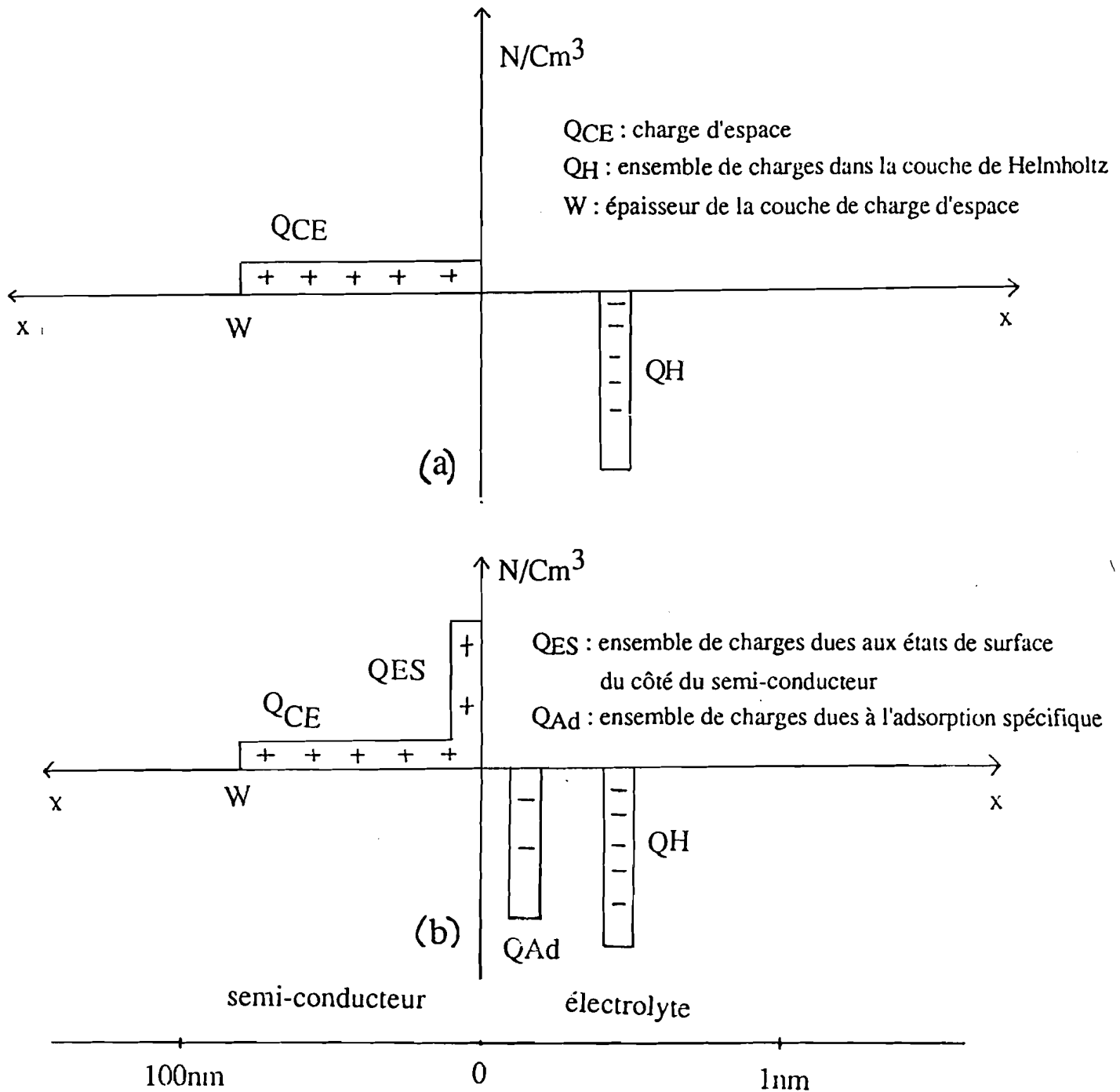


Figure 11 : Représentation schématique de la distribution de charges au voisinage de l'interface semi-conducteur(n)/électrolyte [3] .

(a): absence de charges piégées à l'interface

$$Q_{CE} + Q_H = 0$$

(b): présence de charges piégées à l'interface : états en surface et adsorption spécifique

$$Q_{CE} + Q_{ES} + Q_{Ad} + Q_H = 0$$

En réalité, l'absence de charges piégées est rarement vérifiée. Une attention particulière doit être accordée aux charges piégées (états de surface) car leur présence modifie les champs et la d.d.p. au voisinage de l'interface.

1.2.1.3.2 - Etats de surface

Ils proviennent de diverses origines :

- états de surface intrinsèques dûs à la surface même du cristal en contact avec la solution : apparition de niveaux superficiels dans la bande interdite suite à une discontinuité de potentiel entre la surface et le sein du cristal.
- ceux dûs aux phénomènes d'adsorption spécifique qui sont le fait de l'interaction entre les liaisons pendantes des atomes de surface et des espèces dans l'électrolyte [3].
- les états de surface supplémentaires qui apparaissent dans le cas d'une couche de surface de composition différente de celle du sein du matériau. Ils sont dûs à la présence d'un film solide à l'interface [3] : exemple de quelques monocouches d'un oxyde résultant de la corrosion du semi-conducteur (oxyde SiO_2 recouvrant un cristal de silicium à une interface Si/électrolyte) .

La littérature abonde de travaux portant sur les états de surface [10-12] et les conséquences qui en résultent sur les caractéristiques potentiostatiques de matériaux présentant de fortes densités d'états de surface, de même que sur les performances des cellules solaires photoélectrochimiques :

- ainsi on observe un déplacement vers les valeurs négatives du potentiel correspondant à l'apparition du photocourant dans le cas de la jonction $\text{Re}_6 \text{Se}_2 \text{Cl}_2 / (\text{milieu } \text{I}^- / \text{I}_3^-)$ [13].

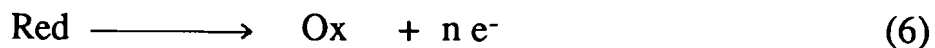
- de même la présence de marches en surface dans le cas d'un composé lamellaire tel que InSe [14] créent des états de surface qui agissent comme centres de recombinaison et d'intermédiaire de transfert de charges.
- enfin on observe le phénomène de glissement des bords de bandes en surface pour des jonctions semi-conducteur/électrolyte lorsque le semi-conducteur est un composé lamellaire de formule MX_2 [15,16] .

1.2.1.4. - Comportement de la jonction

Historiquement parlant, la première loi expérimentale décrivant la cinétique des électrodes a été établie par TAFEL.

$$\eta = a + b \log i \quad \begin{array}{l} \eta : \text{surtension} \\ i : \text{courant} \end{array} \quad (5)$$

Cette loi empirique n'est en fait qu'un cas particulier de la loi générale de BUTLER-VOLMER établie pour une jonction métal/électrolyte. Lorsqu'une électrode est le siège d'une réaction électrochimique du type :



la relation simplifiée de BUTLER-VOLMER s'écrit, moyennant certaines hypothèses [2] :

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{R T} \eta \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) n F}{R T} \eta \right) \right] \quad (7)$$

$$i = i_a - i_c \quad \begin{array}{l} i_a : \text{courant d'oxydation} \\ i_c : \text{courant de réduction} \end{array}$$

α : coefficient de transfert anodique

F : Faraday

i_0 : courant d'échange à l'équilibre

η : surtension

1.2.1.4.1 - Relation de Tafel

i) pour les surtensions très positives $\eta \gg 0$, soit donc $i_a \gg i_c$, $i \approx i_a$

$$i_a = i_o \exp \frac{(\alpha n F)}{RT} \eta \quad (8a)$$

$$\text{soit donc } \eta = \frac{(-2,3 RT)}{\alpha n F} \log i_o + \frac{(2,3 RT)}{\alpha n F} \log i_a \quad (8b)$$

ii) pour les surtensions très négatives $\eta \ll 0$, soit donc $i \approx -i_c$

$$|i| = |i_c| = |i_o| \exp \left(- \frac{(1-\alpha)}{RT} n F \eta \right) \quad (9a), \text{ soit donc}$$

$$\eta = \frac{2,3 RT}{(1-\alpha)nF} \log |i_o| - \frac{2,3 RT}{(1-\alpha)nF} \log |i_c| \quad (9b)$$

Dans les deux cas, on obtient une relation semi-logarithmique

$$\eta = f(\log i) = A + B \log i \quad (10)$$

qui n'est donc autre que l'expression proposée par TAFEL dans son modèle.

Cette relation permet de déduire deux grandeurs :

- l'intensité i_o du courant d'échange du système électrode/électrolyte obtenu à partir des termes A et B pour $\eta = 0$;
- le coefficient α de la réaction de transfert de charge à l'interface, à partir du coefficient B.

1.2.1.4.2 - Jonction semi-conducteur/électrolyte à l'obscurité

Pour une densité de courant $j = \frac{i}{S}$, $j_0 = \frac{i_0}{S}$

S = surface de l'électrode, la relation (7) devient :

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha n F}{R T} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F}{R T} \eta\right) \right] \quad (11)$$

α = coefficient de transfert anodique.

La forme de la courbe $j = f(\eta)$ est donnée à la Figure 12.

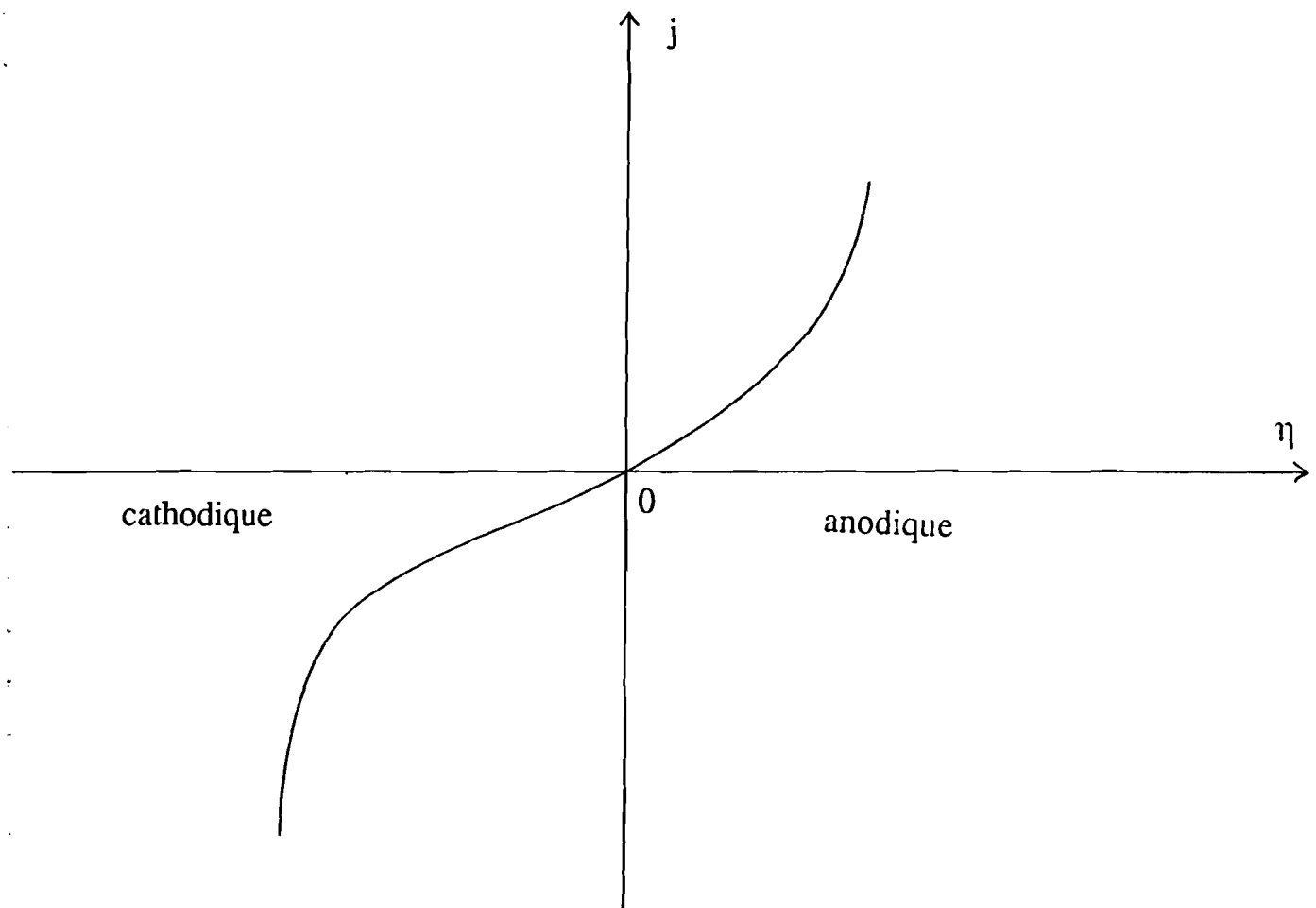


Figure 12 : Allure de la courbe $j = f(\eta)$ à une électrode métallique.

Dans un semi-conducteur, les transferts de charges mettent en jeu les électrons dans la bande de conduction et/ou les trous dans la bande de valence.

Pour un semi-conducteur de type n, le nombre d'électrons en surface dépend de la courbure des bandes. C'est ainsi que pour ce type n en régime d'accumulation, le nombre d'électrons est très supérieur au nombre de trous, le courant d'échange par la bande de valence est alors négligeable, d'où :

$$j = j_c = j_{co} \left[1 - \exp \left(-\frac{nF\eta}{RT} \right) \right] \quad (12)$$

Il apparaît donc une densité de courant d'échange j_{co} caractéristique du matériau.

La forme de la courbe est donnée à la Figure 13. Pour un semi-conducteur de type p, c'est la situation inverse qui se produit :

$$j = j_v = j_{vo} \left[\exp \left(\frac{nF\eta}{RT} \right) - 1 \right] \quad (13)$$

Le coefficient de transfert est égal à 0 pour un type n, et 1 pour un type p.

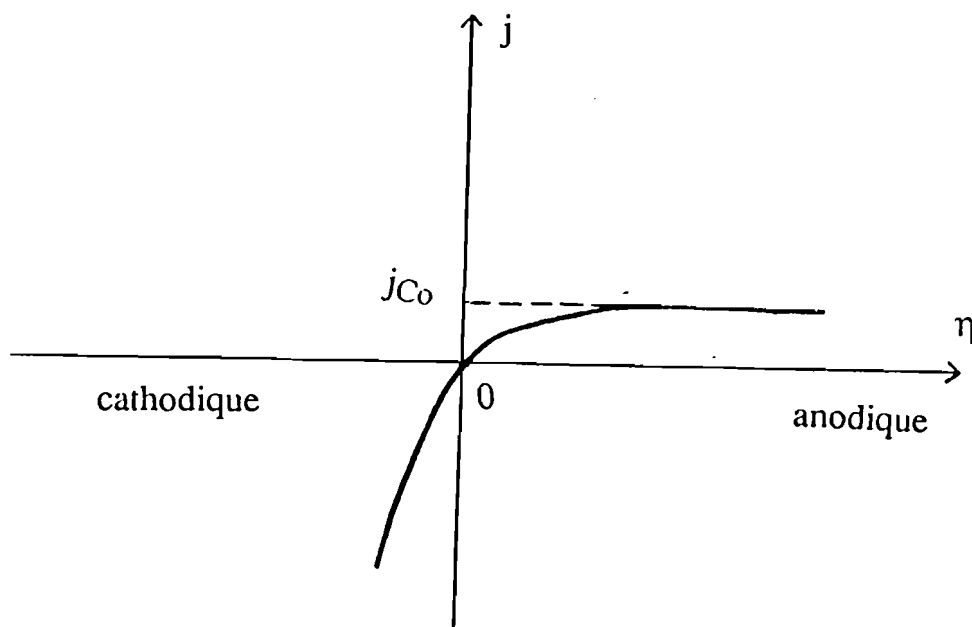


Figure 13 : Allure de la courbe $j = f(\eta)$ à une électrode semi-conductrice de type n (comportement rectifiant).

1.2.1.4.3 - Jonction semi-conducteur/électrolyte sous illumination

Dans le cas d'un semi-conducteur de type n par exemple, l'illumination de la surface par une énergie lumineuse $E \geq E_g$ conduit à la génération de paires électron-trou. Si le champ électrique dans la couche de charge d'espace est suffisant pour séparer les paires électron-trou, les trous qui sont les porteurs minoritaires sont drainés vers la surface tandis que les électrons se dirigent à l'intérieur du semi-conducteur. Sous illumination, le semi-conducteur voit son potentiel évoluer vers un potentiel d'équilibre proche du potentiel de bande plate. La d.d.p. résultante $\Delta V^* = V_o^* - E^o$ (où V_o^* = potentiel d'équilibre sous illumination, E^o = potentiel à l'obscurité) se comporte comme une f.e.m. pour le circuit extérieur. Les trous arrivés en surface sont capables d'oxyder le matériau et/ou de réaliser une réaction utile en présence d'un couple rédox. En reliant l'électrode métallique (contre-électrode) à la face arrière du semi-conducteur par une résistance R, les électrons circulent dans le circuit semi-conducteur/électrolyte/contre-électrode grâce à la f.e.m. .

Le modèle de GARTNER [3] utilisé initialement pour décrire les jonctions de Schottky solides (métal/semi-conducteur) sous éclairage monochromatique a été ensuite appliqué aux jonctions semi-conducteur/électrolyte. Il permet de donner l'expression analytique du photocourant en fonction de plusieurs paramètres tels que l'épaisseur de la couche de charge d'espace, la longueur de diffusion et la durée de vie des porteurs minoritaires, l'intensité du flux lumineux, etc..

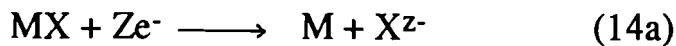
1.2.2. - Thermodynamique des réactions de décomposition d'une électrode semi-conductrice au contact d'une solution électrolytique

1.2.2.1 - Mécanisme de la décomposition des semi-conducteurs par oxydation et réduction électrochimiques

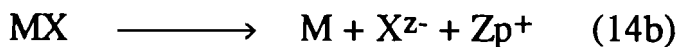
Tous les matériaux semi-conducteurs mis en contact avec des solutions électrolytiques peuvent être décomposés dans des conditions de polarisation appropriées [17,18]. Dans un modèle simplifié, Gerischer considère les électrons de la bande de conduction et les trous de la bande de valence comme des défauts qui affaiblissent les liaisons entre les différents atomes du semi-conducteur.

Les deux types de décomposition, pour un matériau MX ($\text{M}^{z+} + \text{X}^{z-}$), se traduisent par les équations suivantes :

décomposition cathodique

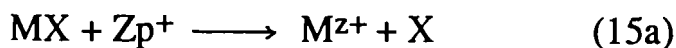


ou

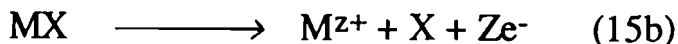


décomposition anodique

et



ou



Les énergies de réaction sont respectivement notées E_{Dn} pour la réduction cathodique et E_{Dp} pour l'oxydation anodique. L'importance des réactions de décomposition dépend des positions relatives de E_{Dn} et E_{Dp} par rapport à E_{Cs} (énergie de BC en surface) et E_{Vs} (énergie de BV en surface) (Figure 14).

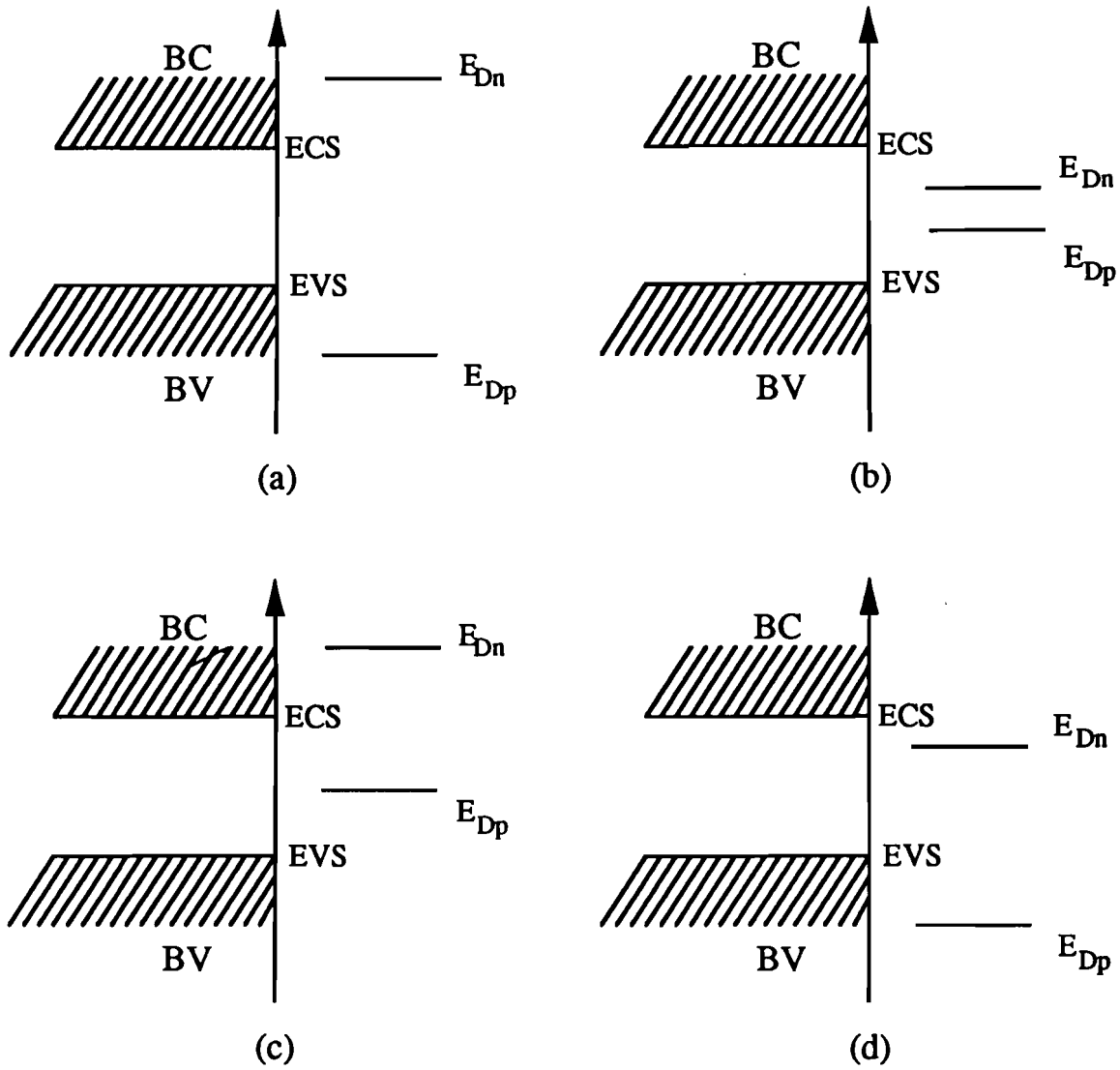


Figure 14 : Critères de stabilité des semi-conducteurs [3]

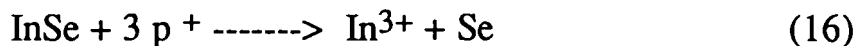
a : stable c : instable (décomposition anodique)
 b : instable d : instable (décomposition cathodique)

Toutefois, ces considérations thermodynamiques ne suffisent pas seules à prévoir la stabilité du semi-conducteur. La réaction de décomposition est contrôlée à la fois par des conditions thermodynamiques et cinétiques liées à la vitesse de transfert des charges à l'interface.

1.2.2.2.- Diagramme de Pourbaix pour la prévision de la corrosion des matériaux

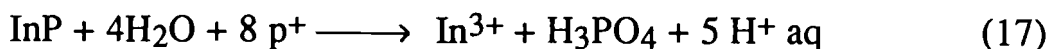
Le diagramme de Pourbaix est un diagramme tension-pH d'équilibres électrochimiques entre les espèces solides et dissoutes d'un élément considéré dans l'eau [19]. Il indique les circonstances théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation à 25° C.

Des études sur la corrosion ont conduit à des résultats significatifs aussi bien pour les matériaux III-V (GaAs, InP) [5,9,20,21] que pour les matériaux II-VI (CdTe, ZnTe, InSe) [14,22,23]. Le diagramme tension-pH du système InSe/H₂O établi par K.UOSAKY et coll.[14] montre que le courant anodique observé en milieu H₂SO₄ 0,5 M au delà de 0,5 V (par rapport à Ag/AgCl) correspond à l'oxydation de l'électrode, et que le film déposé à la surface est du sélénium rouge. La réaction de dissolution s'écrit :

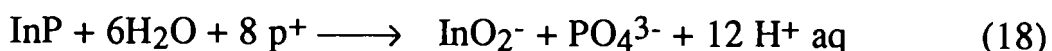


Un diagramme analogue a été établi pour Inp/H₂O [21]. Il montre que pour un semi-conducteur de type n, la réaction de dissolution anodique en milieu acide et basique sous polarisation prolongée à 0,7 V (par rapport à Ag/AgCl) met en jeu 8 charges élémentaires :

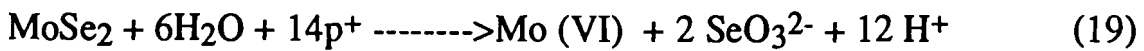
en milieu acide à pH 0



en milieu basique à pH 14



La corrosion anodique a également été étudiée dans le cas des composés lamellaires MoSe₂, et WSe₂ [24]. L'analyse au microscope optique révèle des surfaces "corrodées" lors d'attaque anodique d'échantillons MX₂ en milieu H₂SO₄ 1M et sous illumination de courte durée (10 s à 20 s) à 1,2 volt. L'attaque est accentuée pour des faces (10 $\bar{1}$ 1) présentant des "marches" et des dislocations. En outre dans le cas de MoS₂ et MoSe₂, les produits de corrosion sont solubles : Se est oxydé électrolytiquement jusqu'au degré IV, le soufre jusqu'au degré VI ; Mo est oxydé en anion molybdate Mo (VI). Dans le cas de WSe₂, il y a formation d'un film de WO₃ qui forme une couche passivante en milieu acide. La réaction de dissolution pour MoSe₂ s'écrit [25,26] :



CHAPITRE II : APPAREILLAGE ET METHODES
EXPERIMENTALES

2.1. - Elaboration des matériaux

2.1.1. - Synthèse de poudres polycristallines

Elle se fait dans un tube de silice de diamètre 8 mm et de longueur 120 mm. Cette enceinte réactionnelle est préalablement dégraissée à l'ajax commercial, puis rincée plusieurs fois à l'eau distillée et à l'alcool ; elle est enfin séchée à l'étuve pendant au moins 24 heures à 110° C.

Les produits sont introduits dans l'enceinte réactionnelle à l'aide d'un effilé en quantités stoechiométriques obtenues par pesée à 10⁻⁴ g près. La quantité totale de produit pesé n'excède guère 5 g.

Un vide secondaire est ensuite réalisé dans le tube grâce à un système de pompage à deux étages comprenant :

- 1 - un groupe primaire comportant une pompe à palettes, servant à amorcer la pompe secondaire ;
- 2 - une pompe secondaire à diffusion de mercure, permettant d'atteindre un vide d'environ 10⁻⁶ torr au bout de 6 heures de dégazage.

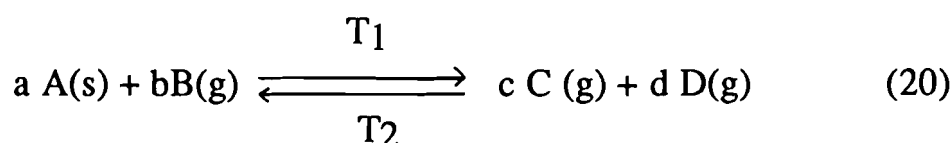
Une fois le vide secondaire atteint, les tubes sont scellés au chalu-meau. Les ampoules sont alors introduites dans un four de synthèse (Four CARBOLITE CSF 110). L'affichage de la température se fait au moyen d'une roue numérique. Cependant, il est utile de contrôler la température à l'intérieur du four par un thermocouple type K.(chromel-Alumel). La force électromotrice délivrée par le thermocouple est suivie à l'aide d'un enregistreur (KIPP and ZONEN BD 40). Une température stable est caractérisée par un trait horizontal sur le papier enregistreur.

La synthèse se fait à une température de réaction T_R pendant plusieurs jours, suivie d'une trempe et d'un ou plusieurs recuits nécessaires pour homogénéiser les produits.

2.1.2. - Synthèse des monocristaux

2.1.2.1. - Principe du transport en phase vapeur

Les caractères généraux du transport en phase vapeur ont été décrits dans de nombreux travaux [27-29]. Les réactions de transport en phase vapeur peuvent être conduites de deux manières différentes : en tube ouvert ou en ampoule scellée. Pour que le transport d'un solide A soit théoriquement possible, il suffit qu'il puisse s'établir un équilibre hétérogène entre le solide A et un agent chimique quelconque B, les produits de la réaction étant exclusivement gazeux. La réaction réversible s'écrit :



et intervient dans un gradient de température convenablement choisi. Elle s'effectue à la température T_1 , provoquant une pseudo-sublimation du composé polycristallin A(s). A la température T_2 , il se produit la réaction inverse, ce qui libère le composé dont la croissance cristalline peut ainsi s'effectuer.

Pour une étude complète du phénomène de transport, on doit considérer :

- a) l'influence de la température et de la pression sur le sens du transport
- b) l'influence de la constante K_p de la réaction de transport à la température T
- c) la cinétique de croissance en phase vapeur (qui peut être limitée par la vitesse de diffusion et/ou la convection, et par les phénomènes de surface liés à la vitesse de condensation des gaz à la surface du cristal).

2.1.2.2. - Technologie du transport en phase vapeur

Les enceintes de transport sont les mêmes que celles utilisées en synthèse. Elles sont nettoyées comme indiqué précédemment. La poudre polycristalline est introduite dans l'ampoule de transport à l'aide d'un effilé suffisamment long pour ne pas souiller les parois du tube qui constitueront plus tard la zone de croissance. La masse de produit polycristallin mise en jeu n'excède pas 1 g.

L'opération de remplissage de l'ampoule doit être effectuée rapidement dans le cas de l'utilisation d'agents de transport hygroscopiques tels que l'iode, TeCl_4 , ou SeCl_4 . Le tube de transport est alors connecté immédiatement au système de pompage par l'intermédiaire d'un tuyau à vide. L'extrémité du tube contenant le produit et l'agent de transport est piégée dans l'azote liquide, ceci afin d'empêcher la sublimation totale de l'iode ou des chlorures pendant le dégazage. Une fois le vide secondaire atteint après un dégazage prolongé de 6 heures, le tube est scellé au chalumeau.

Le transport s'effectue dans un four de croissance cristalline. Nous avons utilisé deux unités de transport mises au point par VACQUIER [28].

- L'unité de transport "3 zones" multizone (Figure 15). Cette unité comprend trois supports métalliques chauffants consistant en trois blocs diffuseurs D_1 , D_2 et D_3 . La régulation et la programmation de température dans chaque zone sont assurées par un régulateur-programmateur RP associé à une unité de puissance EURO THERM (RP 812 + 455). Le contrôle de la température des 3 zones et la détermination du profil thermique du four en cours de transport s'effectuent à l'aide de thermocouples THERMOCOAX ($\varnothing = 1,5$ mm) dont les tensions sont relevées en permanence grâce à un enregistreur PHILIPS multivoies (PM 8235). Le profil thermique du four s'obtient par le déplacement longitudinal d'un thermocouple par l'intermédiaire d'un moteur synchrone CROUZET.

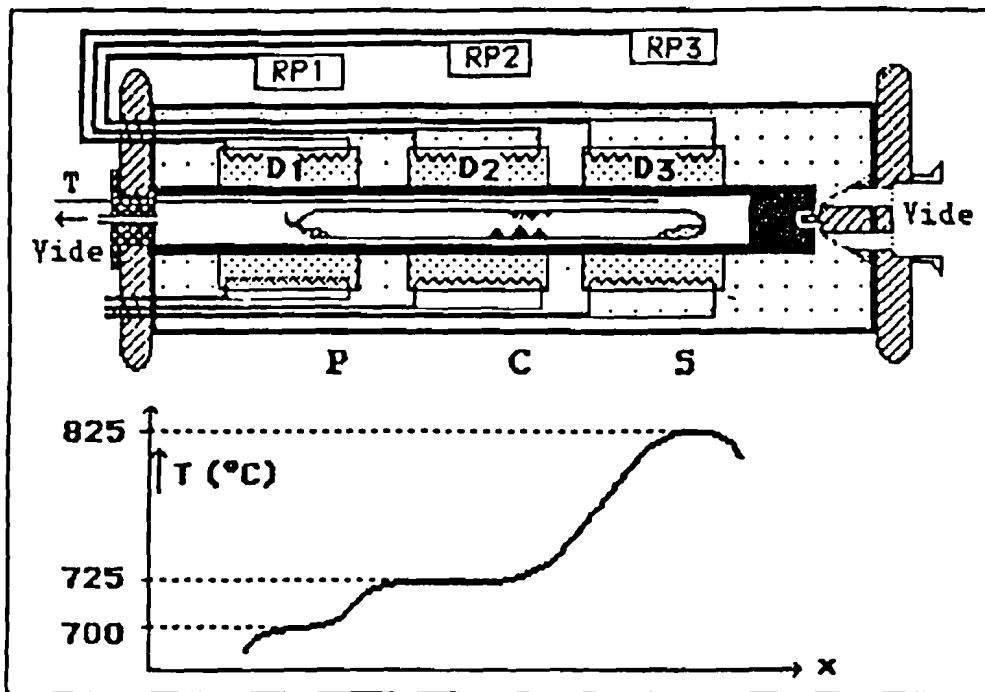


Figure 15 : Schéma du four multizone.

- L'unité de transport "deux zones" permettant de reproduire tous les gradients thermiques nécessaires. Elle comprend essentiellement 3 parties (Figure 16) : un four à 3 zones de chauffe, un ensemble de régulation et de lecture de la température, un ensemble de rhéostats A, B, C permettant de faire varier le profil thermique des différentes zones. Dans cette configuration, seules les zones A et B sont utilisées pour le transport.

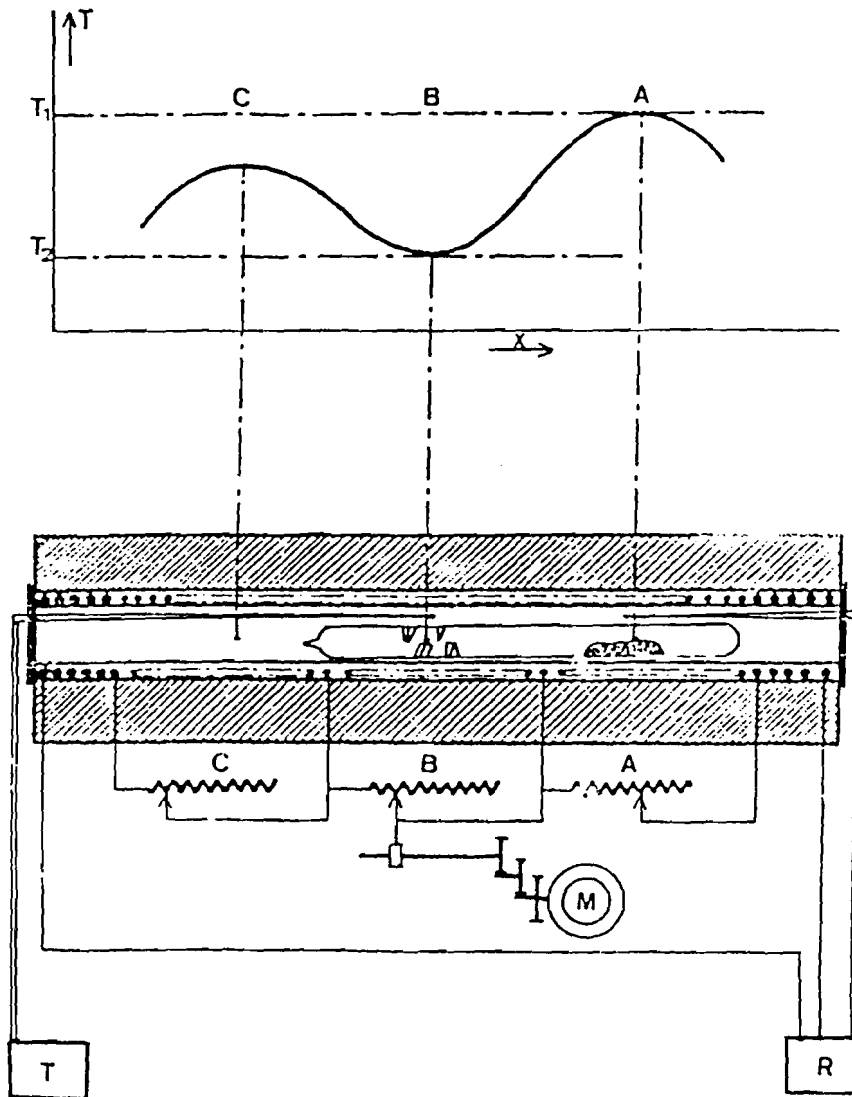


Figure 16 : Schéma de l'unité de transport deux zones.

2.1.2.3. - Recherche des conditions de croissance

Une optimisation des conditions de croissance nécessite tout d'abord un bon déroulement du processus de transport en phase vapeur. Ainsi donc, une première amélioration des conditions de transport consiste à positionner l'enceinte dans le profil thermique de telle façon que la zone "croissance" soit préalablement portée à une température supérieure à celle de la zone "source" : cette opération favorise un "nettoyage" des éventuels germes ou impuretés présents dans la zone "croissance" grâce au transport inverse (BACK-TRANSPORT) qui s'établit entre les zones "croissance" et "source". L'enceinte est ensuite positionnée dans le profil choisi pour le transport proprement dit.

Dans le cas du four "deux zones", l'enceinte est positionnée (Figure 17) de sorte que l'extrémité contenant le produit soit placée dans la zone froide (qui sera la future zone de croissance), tandis que l'autre prend place dans la zone chaude (ou future zone source). Au bout de 24 heures, l'enceinte de transport est définitivement positionnée dans le profil approprié pour la croissance cristalline : l'extrémité contenant le produit occupe la zone chaude, l'autre la zone froide.

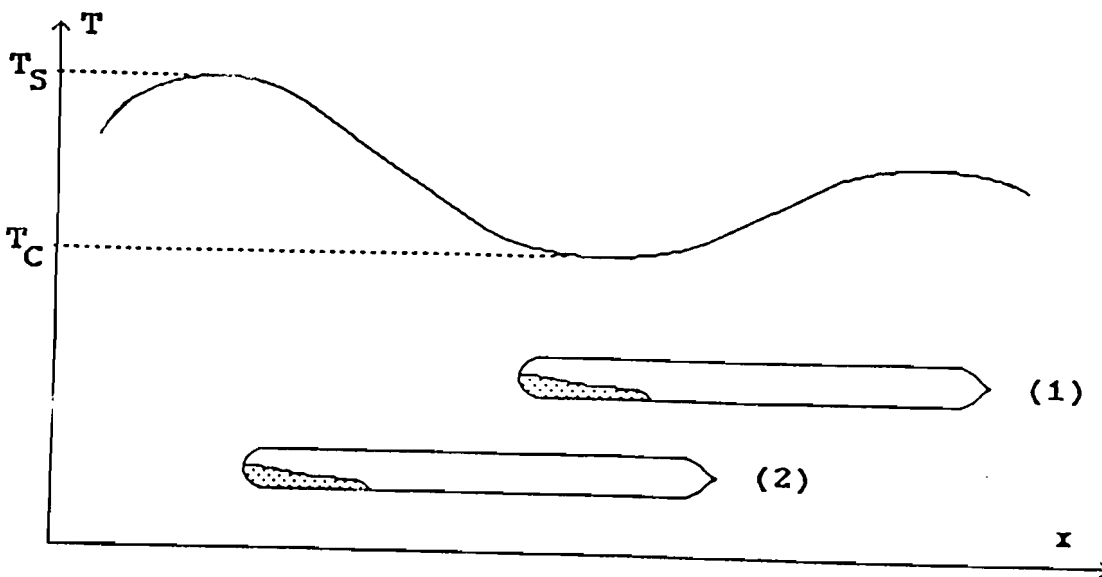


Figure 17 : Positions successives de l'enceinte dans le cas de l'unité de transport deux zones.

(1) : pour le "Back-Transport"

(2) : pour la croissance

Dans le cas du four multizone, l'enceinte reste immobile, le profil thermique pendant la croissance étant indiquée à la Figure 18. L'opération de BACK-TRANSPORT est réalisée grâce au régulateur-programmateur de température. En effet, la programmation de température dans chaque zone (Figure 19) est une séquence du type :

- rampe 1 (r_1) caractérisée par une montée progressive en température T ;
- palier 1 (L_1) où T est fixe pendant une durée d_1 ;
- rampe 2 (r_2) où l'on a une montée ou une descente en température ;
- palier 2 (L_2) de durée d_2 .

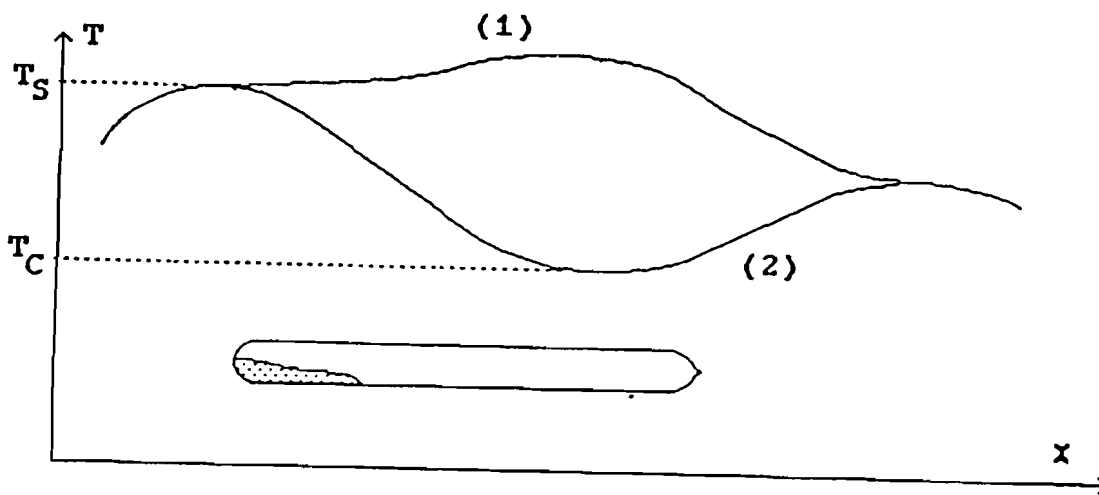


Figure 18 : Schéma des profils thermiques utilisés dans le cas du four multizone.

(1) : pour le "Back-Transport"

(2) : pour la croissance

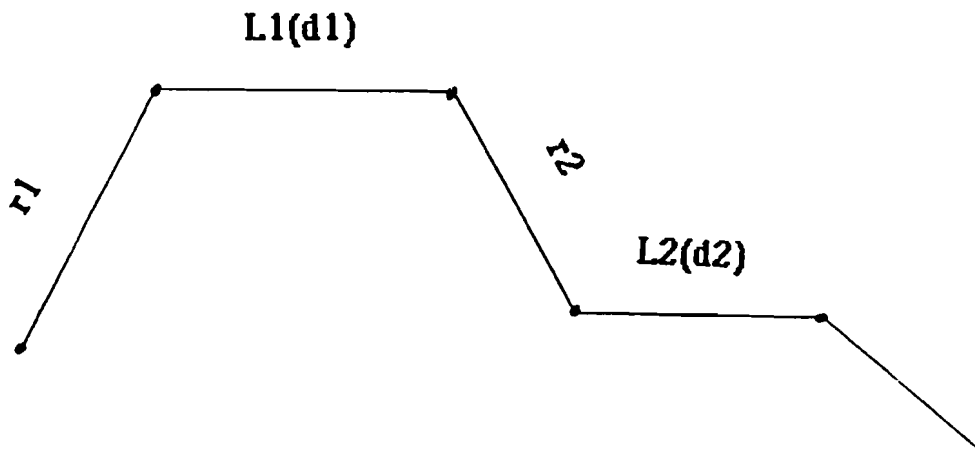


Figure 19 : Schéma de régulation de la température dans chaque zone (D_1, D_2, D_3)

Ainsi un choix judicieux des deux paliers devra s'effectuer de telle manière que : pendant la première phase, le gradient 2 constitué de $(D_2 + D_3)$ est supérieur au gradient 1 constitué de D_1 ; pendant la deuxième phase, c'est l'inverse.

L'opération se réalise facilement par introduction des données adéquates dans le régulateur-programmateur. Un exemple de programme effectué est donné dans le tableau n° 1.

Tableau n° 1 : Exemple de programmation de température pour le déroulement d'un processus de transport (four multizone).

		ZONE 1 (D1)	ZONE 2	
			D2	D3
BACK TRANS- PORT	r 1	3°/min	3°/min	3°/min
	L 1	750° c	800° c	800° c
	d 1	6 heures	6 heures	6 heures
TRANS- PORT	r 2	2°/min	1°/min	2°/min
	L 2	800° c	750° c	750° c
EFFECTIF	d 2	100 heures	100 heures	100 heures

2.2 - Caractérisation structurale des matériaux

La structure des poudres polycristallines est vérifiée par une étude en diffraction X, à partir des diagrammes de poudres, réalisée au service commun d'analyse de l'université de PROVENCE par enregistrement sur des diffractogrammes (DIFFRACTOMETRE à compteur proportionnel à gaz, muni d'un monochromateur en amont).

Le principe de la méthode utilisée consiste à irradier une substance cristallisée par un faisceau de R.X. monochromatique de longueur d'onde λ . Les différentes familles de plans réticulaires d'indices de MILLER (h k l) diffractent alors le faisceau incident pour des angles de diffraction qui suivent la loi de Bragg

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (21)$$

où d_{hkl} caractérise la distance réticulaire qui représente l'intervalle entre deux plans parallèles consécutifs.

Les spectres de diffraction obtenus sont comparés aux fiches J.C.P.D.S. (Joint Committee for Powder Diffraction Standards) des composés correspondants.

2.3. - Caractérisation électrochimique

2.3.1. -Analyse potentiométrique

2.3.1.1. - Principe et montage potentiostatiques

Le tracé des courbes "Intensité-potentiel" en polarisation anodique ou cathodique est réalisé avec un montage classique à 3 électrodes.

On impose des différences de potentiel asservies de plus en plus importantes entre l'échantillon à étudier et une électrode de référence (électrode de calomel à KCl saturé ou E.C.S.) à l'aide d'un potentiostat de forte puissance type "P.R.T. 20-2X Tacussel".

On enregistre le courant qui traverse la cellule d'électrolyse entre l'électrode étudiée (électrode de travail ou de commande) et une électrode auxiliaire inattaquable en disque de platine.

Une telle méthode présente l'avantage de ne laisser passer aucun courant à travers l'électrode de référence : celle-ci n'est donc pas polarisée. Et pour minimiser la chute ohmique dans la cellule, l'électrode de référence plonge dans un tube de Luggin.

La cellule d'électrolyse réalisée par H.Traoré [5], est dérivée de la cellule de corrosion type C102-506 Tacussel (Figure 20). Cette cellule a les caractéristiques suivantes :

- i) un double corps en verre permettant une circulation d'eau qui joue le rôle de thermostat.
- ii) l'illumination de la surface de l'échantillon à travers l'électrolyte se fait grâce à un guide de lumière en fibre optique à travers une fenêtre en quartz.

Le dispositif optique est constitué d'une source de lumière froide KL 1500/KL 1500-T possédant une lampe à halogène (puissance 150 W).

Pour supprimer l'influence de la lumière extérieure, la cellule est recouverte de toile isolante adhésive noire.

Le potentiostat est associé à un enregistreur potentiométrique Tacussel EPL 2 B muni d'un tiroir de mesures à amplification logarithmique Tacussel type Tilog 101.

Pour imposer de façon continue des surtensions de plus en plus importantes au système, on utilise un générateur de signaux triangulaires type G.S.T.P. 3.

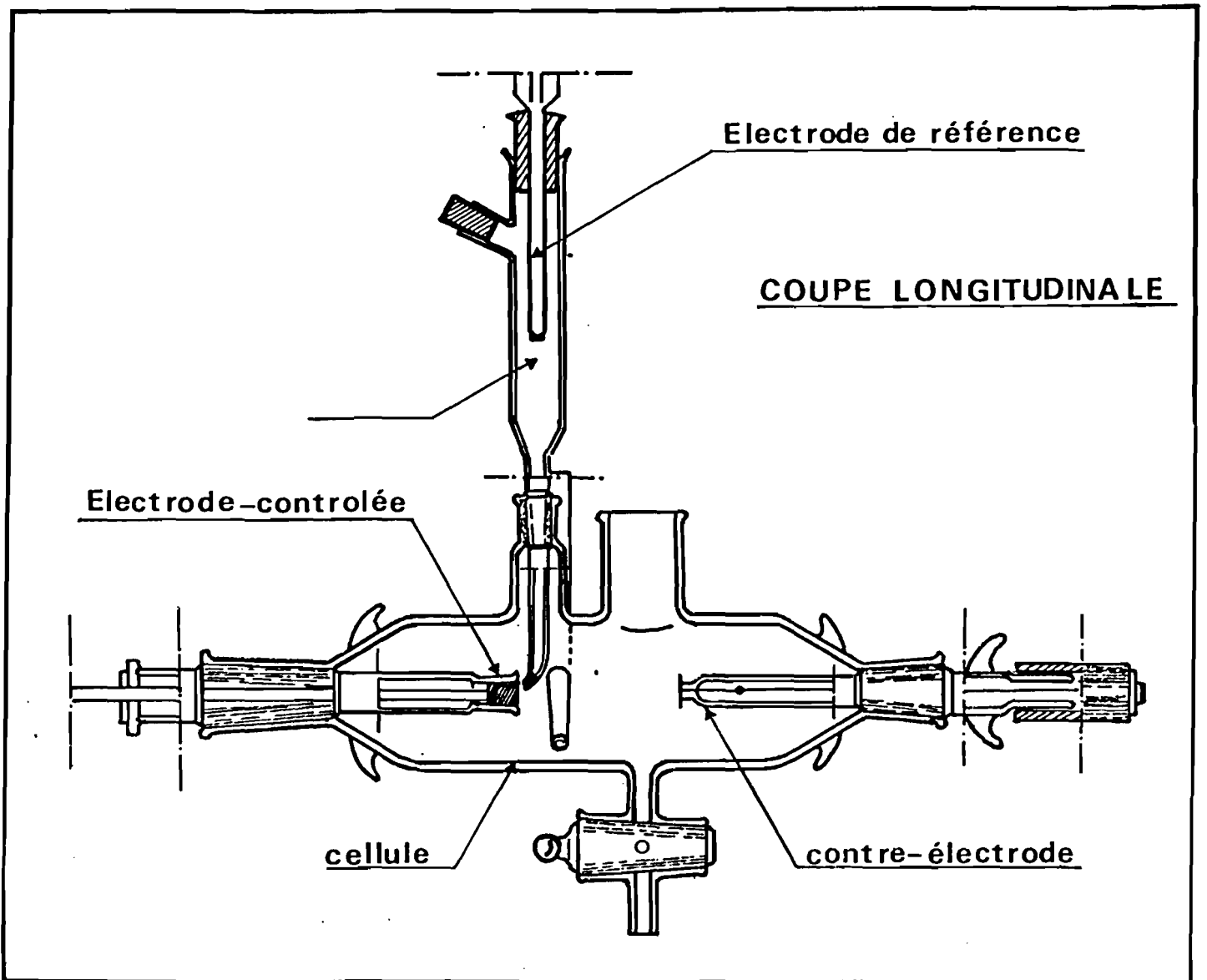


Figure 20 : Cellule de corrosion type C 102-56.

Deux types de représentations des courbes de polarisation sont possibles.

a) - la représentation linéaire $\eta = f(I)$

b) - la représentation semi-logarithmique $\eta = f(\log I)$

η : tension imposée à l'électrode

I : intensité du courant d'électrolyse qui en résulte.

La figure 21 montre le schéma électrique de l'installation.

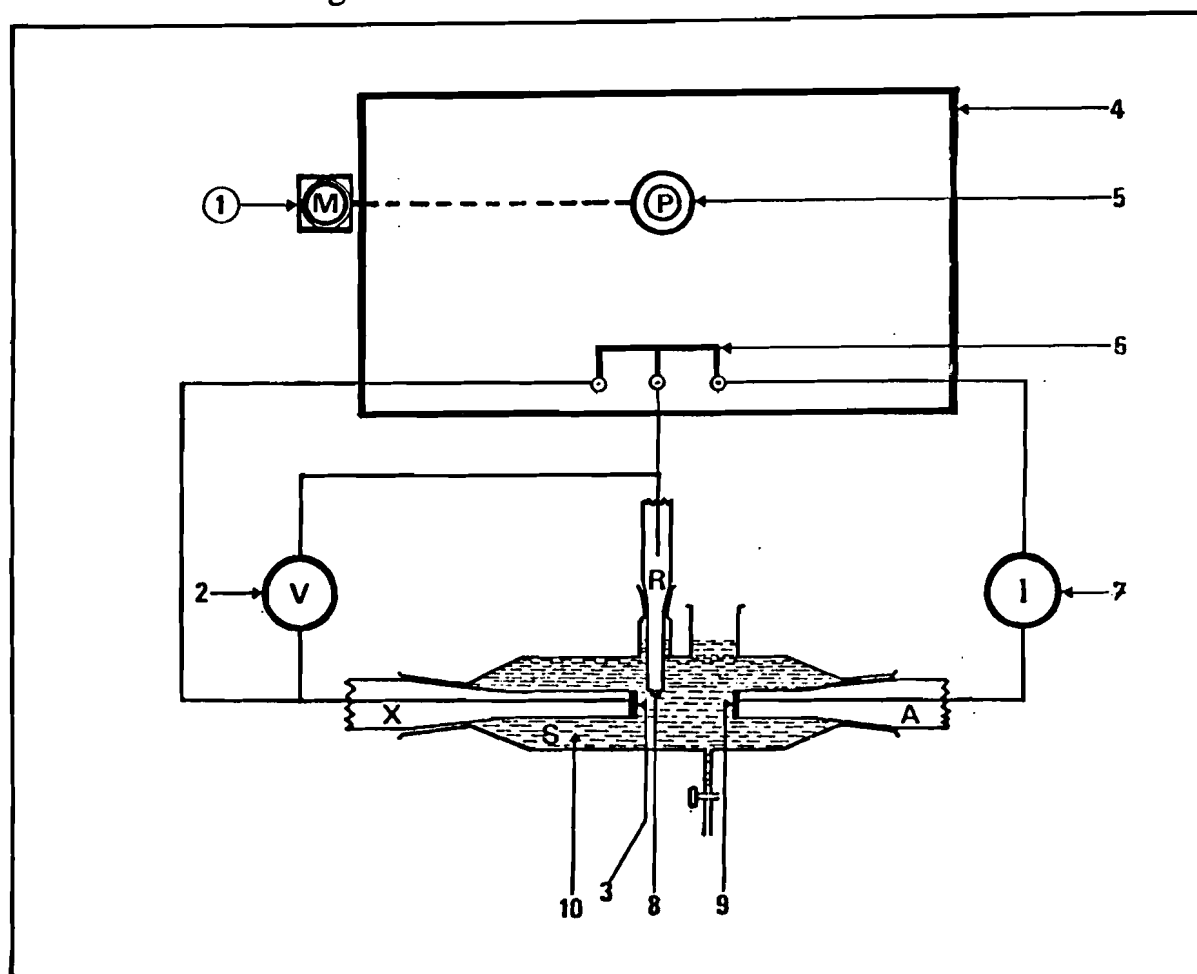


Figure 21 : Schéma électrique de l'installation.

1. M : Générateur de signaux triangulaires type G.S.T.P.3.
2. V : Tension de consigne entre l'échantillon X et l'électrode de référence R.
3. Echantillon étudié X.
4. Potentiostat.
5. Potentiomètre de réglage de la tension de consigne V.
6. Bornes d'entrée E et de sortie S_A et S_X du potentiostat.
7. I : Intensité du courant traversant la cellule.
8. Electrode de référence R.
9. Electrode auxiliaire ou contre-électrode A.
10. Solution électrolytique

2.3.1.2. - Electrodes de travail

Deux types de montages d'électrodes ont été utilisés :

-La figure 22 montre le premier type de montage réalisé pour les échantillons de InP. Le contact électrique est assuré à l'arrière par un fil de Nickel soudé sur une bille en étain préalablement fondue à l'arrière du matériau. La pastille ainsi constituée est fixée sur un porte-électrode à l'aide d'un chapeau fileté en teflon et muni d'un orifice central dont le diamètre est tel que la surface libre de l'échantillon soit entièrement en contact avec l'électrolyte utilisé. Le porte-électrode est percé longitudinalement pour laisser passer le fil de contact. Un joint torique de caoutchouc assure l'étanchéité du système pastille échantillon porte-électrode. La figure 22 montre une coupe schématique du porte échantillon ainsi qu'une vue de l'échantillon enrobé.

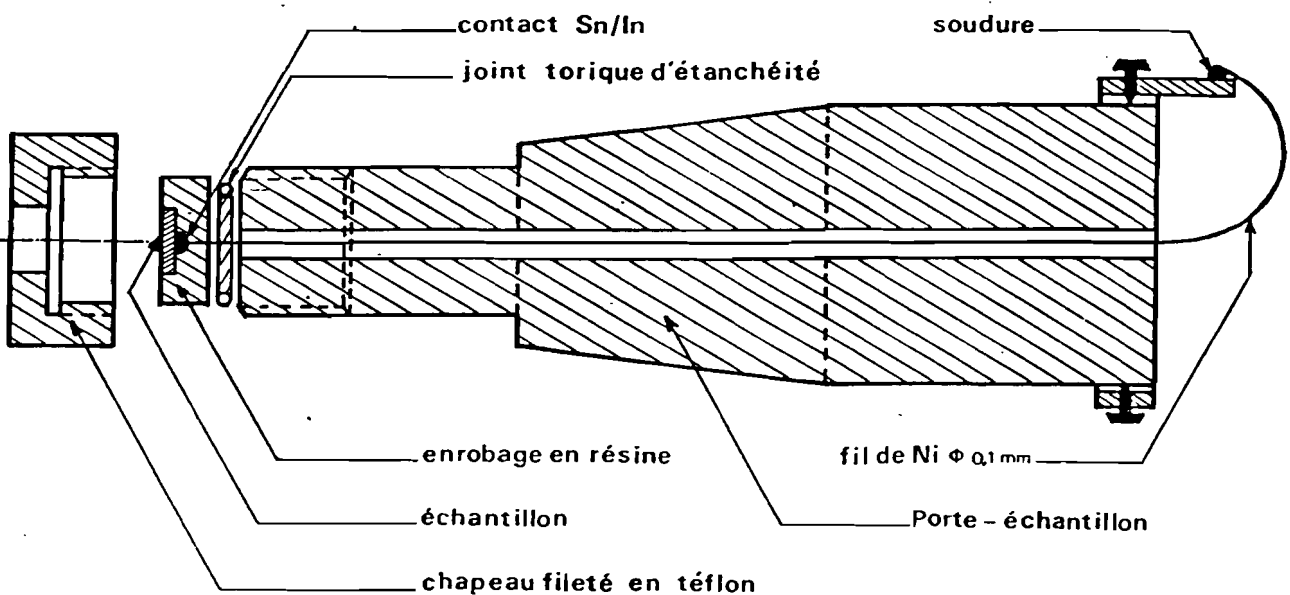


Figure 22 : Coupe schématique du porte-électrode.

-Dans le second type de montage (cas de MoSe_2 et WSe_2), le monocristal est collé à l'aide de la peinture d'argent sur une rondelle de cuivre (ou de laiton) sur laquelle est préalablement soudé, au milieu d'une des faces, un fil de cuivre multibrins. Le séchage de la laque en dessous du cristal requiert généralement une durée de 24 heures. La rondelle est enfin enrobée dans une résine Lam plan, à base de méthacrylate de méthyle, autopolymérisante, à prise ultra-rapide et de grande dureté. L'enrobage se fait dans un moule cylindrique en teflon, ce qui permet un démoulage facile. On fixe ensuite, à l'aide de la résine, un morceau de canne de verre (voir Figure 23 le schéma de l'électrode de travail). Le raccordement du tube de verre au support en teflon qui s'insère dans la cellule de mesure est indiqué sur la figure 24. L'ensemble est recouvert de toile adhésive noire, puis d'un ruban de teflon pour assurer l'étanchéité.

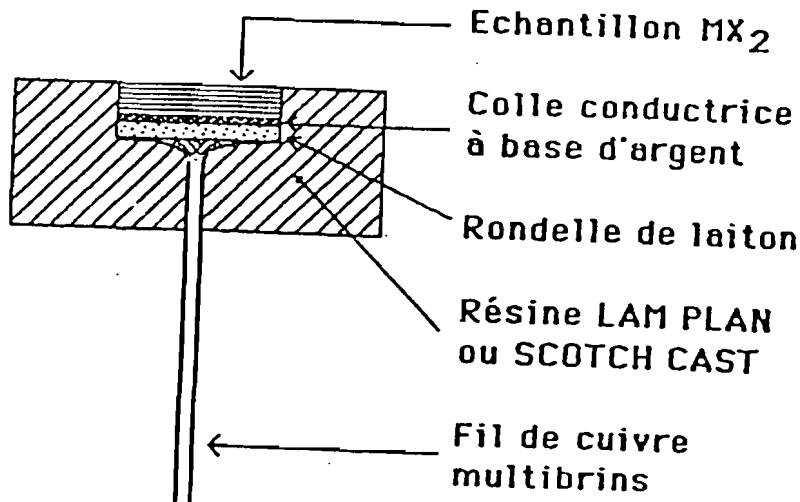


Figure 23 : Schéma de l'électrode de travail.

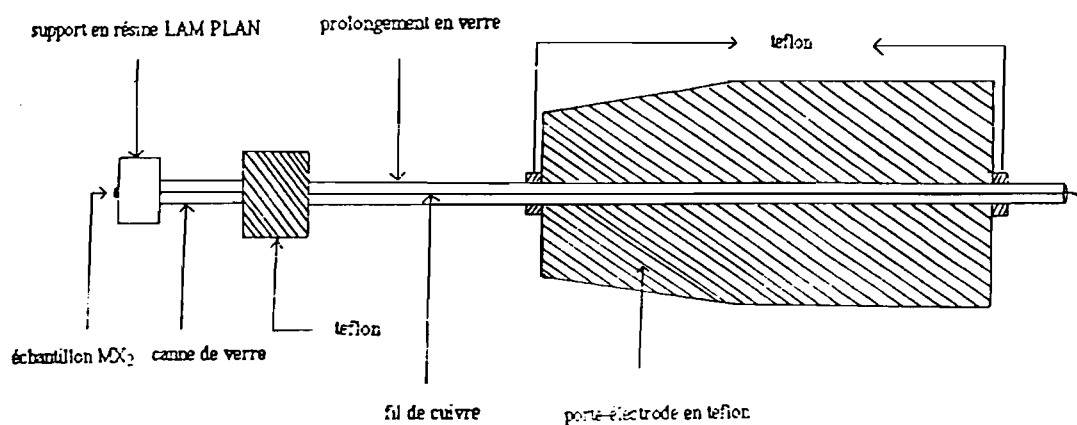


Figure 24 : Echantillon MX_2 + porte-électrode.

2.3.2. - Dosages polarographiques

2.3.2.1. - Principe

2.3.2.1.1 - polarographie classique

La polarographie est une méthode d'étude électrochimique basée sur le tracé de courbes intensité-potential de solution à une électrode à gouttes de mercure. Elle possède toutes les caractéristiques de la voltampérométrie classique, à savoir : microélectrolyse, établissement d'un régime stationnaire de diffusion des espèces de part et d'autre de la surface métal-solution [30-33] .

Le courant de diffusion I est calculé à partir de la relation suivante :

$$I = k (C_{\text{sol}} - C_{\text{el}}) \quad (22)$$

C_{sol} : concentration au sein de la solution

C_{el} : concentration au voisinage de l'électrode

k : constante de diffusion

Dans le cas où la vitesse d'échange des électrons est infiniment rapide, on peut établir à l'aide de la loi de Nernst l'équation de la courbe intensité-potentiel.

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln k_{ox} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_1 - I}{I} \quad (23)$$

R : constante des gaz parfait ; k_{ox} : constante de diffusion de l'espèce ox

E° : potentiel d'équilibre du système ox/red

I_1 : courant limite de diffusion de l'espèce ox réductible. Ce courant a été calculé pour la première fois par ILKOVIČ pour une réduction sur électrode à goutte de mercure. I_1 est exprimé en ampère.

$$I_1 = 6,07 \cdot 10^4 n m_0^{2/3} \tau^{1/6} D^{1/2} C_{ox} \quad (24)$$

n : nombre d'électrons participant à la réduction

m_0 : masse en gramme de mercure écoulé par seconde

τ : durée de vie d'une goutte exprimée en seconde

D : coefficient de diffusion exprimé en $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$

C_{ox} : concentration en moles cm^{-3} de l'espèce réductible

On pose $E_{1/2} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln k_{ox}$ appelé potentiel de demi-vague ou valeur du potentiel pour laquelle l'intensité du courant est égale à $I_1/2$. L'équation (23) s'écrit alors :

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_1 - I}{I} \quad (25)$$

C'est la formulation classique de l'équation d'Heyrovsky-Ilkovič qui s'applique aux processus de réduction. Elle traduit en une expression analytique la relation entre intensité et potentiel dans le cas des vagues polarographiques réversibles. La forme de la vague a l'allure représentée sur la figure 25.

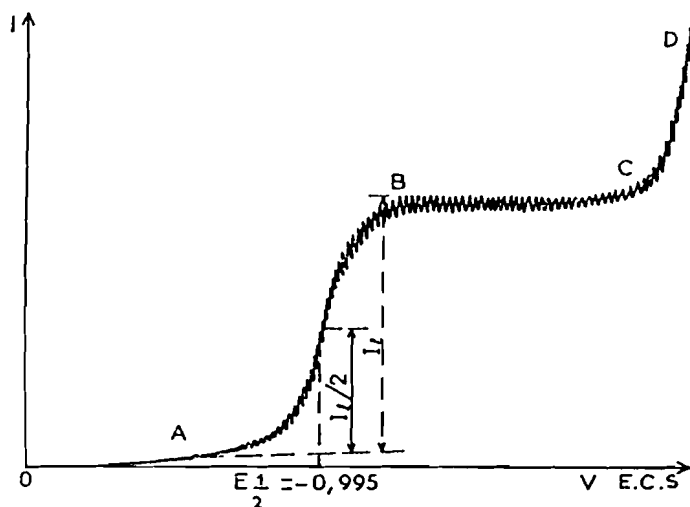


Figure 25 : Forme d'une vague polarographique [31].

2.3.2.1.2. - polarographie impulsionnelle

En méthode impulsionnelle, on surimpose des impulsions à la tension continue de balayage qui varie linéairement avec le temps. Il n'est appliqué qu'une seule impulsion par goutte ; le début de l'impulsion a lieu à un moment bien déterminé de la vie de la goutte. Les impulsions ont une durée réglable, leur amplitude est également réglable. Les formes d'onde correspondantes sont illustrées par la figure 26.

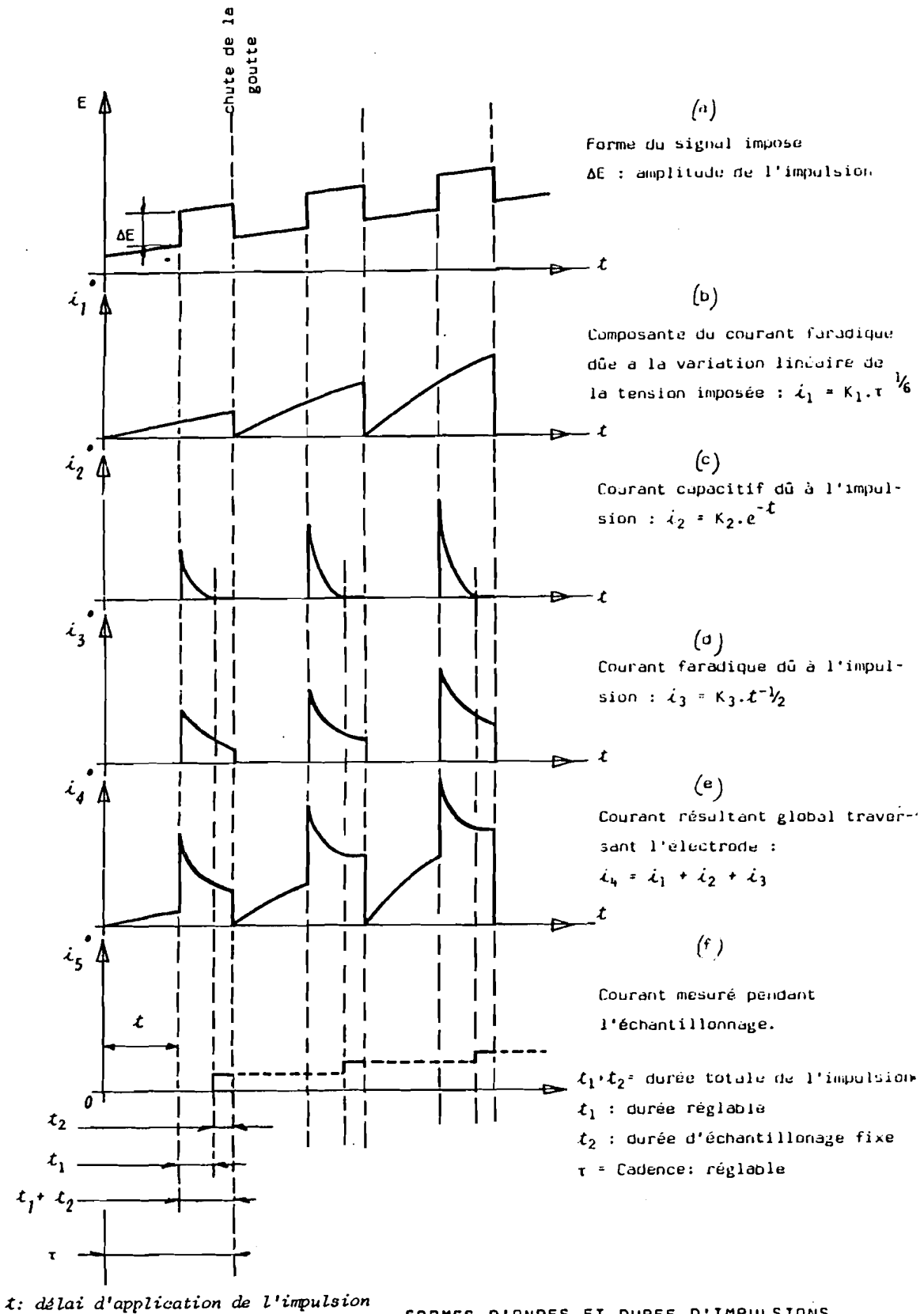


Figure 26 : Polarographie à impulsions surimposées d'amplitude constante [33].

Le grand intérêt de la méthode impulsionnelle est de pouvoir mesurer le courant à un moment où le courant capacitif est presque nul.

Pour un processus réversible $\text{OX} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$, l'équation donnant l'intensité du courant de pic est :

$$i = \frac{n^2 F^2}{RT} \Delta E \cdot S \left(\frac{D_A}{\pi t} \right)^{1/2} \frac{P}{(1+P)^2} C_{\text{ox}} \quad (26)$$

ΔE : amplitude de l'impulsion

S : surface de l'électrode

D_A : coefficient de diffusion

C_{ox} : concentration de ox

πt : temps s'écoulant entre le début de l'impulsion et la mesure

$P : \exp \left(E - E_{1/2} + \frac{\Delta E}{2} \right) \frac{RT}{nF}$

A chaque espèce électroactive correspond un pic sur le polarogramme obtenu. La figure 27 donne un exemple de la forme du polarogramme.

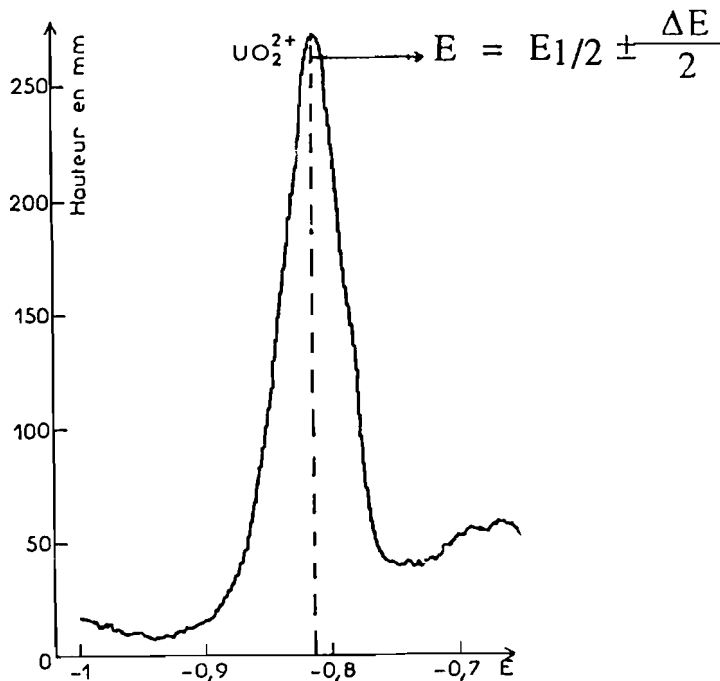


Figure 27 : Forme d'un polarogramme en polarographie impulsionnelle [31].

La hauteur des pics est proportionnelle à la concentration et à l'amplitude de l'impulsion. Les polarogrammes sont des pics symétriques par rapport à :

$$E = E_{1/2} \pm \frac{\Delta E}{2} \quad (27)$$

Le signe de ΔE dépend de la polarité de l'imposition et de la nature de la réaction (oxydation ou réduction).

Pour accroître la sensibilité de la polarographie impulsionnelle, on utilise la technique de la redissolution anodique dont l'opération s'effectue en deux temps [34] : préélectrolyse à potentiel contrôlé pendant une durée convenable pendant laquelle seule une partie du corps en solution est déposée sur l'électrode ; le produit formé est redissous anodiquement (Figure 28).

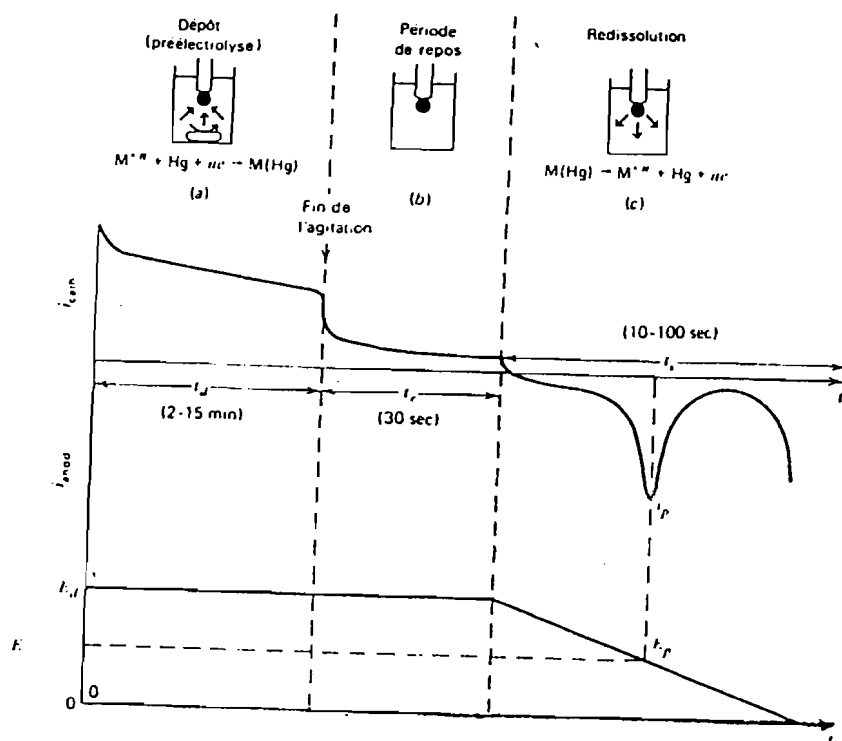


Figure 28 : Principe d'une analyse par redissolution anodique [2] :

- (a) : préélectrolyse au potentiel E_d , solution agitée.
- (b) : période de repos, sans agitation.
- (c) : balayage anodique.

La méthode des ajouts dosés [35] est utilisée pour la détermination de la concentration des espèces dosées. Cette technique consiste à ajouter à l'espèce à analyser, une petite quantité d'une solution de l'ion étudié de concentration connue, ce qui entraîne une variation ΔC de concentration :

- Soit i_1 le courant correspondant à la hauteur du pic avant ajout ;
- Soit i_2 le courant correspondant à la hauteur du pic après ajout ;

La concentration de l'espèce à doser est donnée par la relation :

$$\varepsilon = \frac{i_1}{i_2 - i_1} \Delta C \quad (28)$$

- l'ajout doit être tel que la variation de hauteur du pic obtenu soit suffisamment importante (0,5 à 1 fois la hauteur du pic initial) ;
- la variation du volume total lors de l'ajout doit être négligeable de façon que la concentration de la solution ne soit pas modifiée par effet de dilution, mais seulement par l'addition de l'ajout.

On vérifie la proportionnalité entre le courant de diffusion et la concentration de l'espèce à doser par le tracé de la courbe d'étalonnage $i = f(c)$ ou par ajouts successifs de l'ion étudié dans l'échantillon lui-même.

2.3.2.2. -Appareillage

L'unité de base utilisée au cours de notre étude est un "PRG5 Tacussel". Cette unité est associée aux éléments suivants :

- un enregistreur potentiométrique EPL 2 B muni d'un tiroir préamplificateur TV 11 GD pour l'enregistrement des tensions ;
- un stand de mesure comprenant une cellule d'électrolyse type CPR 3B et une cage de Faraday qui élimine l'influence des signaux extérieurs parasites ;
- un agitateur magnétique type ROTAMAG 10 et un barreau aimanté en teflon.

La cellule d'électrolyse est équipée de 3 électrodes :

- une électrode de travail qui est ici une électrode à goutte pendante de mercure type ESK₄ Tacussel. Une vis micrométrique à l'extrémité supérieure de l'électrode permet le calibrage du volume de la goutte ;
- une électrode de référence type XR 310 (élément de référence Ag/AgCl) à compartiment unique rempli d'une solution KCl 0,1 M saturée de KCl ;
- une contre électrode ou électrode auxiliaire en fil de platine.

On impose une différence de potentiel constante entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le courant qui en résulte est enregistré entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

La mesure des temps d'électrolyse ou temps de dépôt (td) est effectuée au moyen d'un chronomètre manuel de précision, chaque mesure étant précédée d'un barbotage d'azote de 10 à 15 mn afin d'éliminer l'oxygène dissous dans la solution ; le courant d'azote est maintenu au dessus de cette dernière pendant l'enregistrement.

Le contrôle du pH des solutions de molybdate se fait au moyen d'une électrode de verre combinée XC 601 Tacussel. Compte tenu de l'action néfaste des anions Molybdates sur l'électrode [36], on procède à une standardisation fréquente, avant et après chaque mesure. En outre après chaque mesure, elle doit être nettoyée à l'acide nitrique HNO_3 , puis rincée abondamment à l'eau distillée.

Les solutions de dissolution anodique et celles servant à l'étalonnage sont conservées dans des flacons de polyéthylène.

CHAPITRE III - RESULTATS EXPERIMENTAUX
ET DISCUSSION

3.1. - Synthèse et croissance cristalline

3.1.1. - Cristallogénèse antérieure

lamellaires MX₂

La technique du transport en phase vapeur a été utilisée avec succès pour l'élaboration des lamellaires MX₂ au laboratoire de chimie des matériaux [37-41]. L'utilisation des divers agents de transport tels que le sélénium, le brome, le tétrachlorure de tellure ont conduit à des monocristaux massifs de MoSe₂ et WSe₂. Ces cristaux ont fait l'objet de mesures de photocourant et de capacité d'interface semi-conducteur/électrolyte [42,43]. Les conditions d'obtention de ces cristaux sont résumées dans le tableau n° 2.

tellurures ZnTe et CdTe

Les tellurures semi-conducteurs sont d'excellents matériaux élaborés en vue des applications suivantes : optoélectronique [44], photoélectrochimie [45-49], cellules solaires photovoltaïques [50,51]. Par ailleurs, ils sont utilisés soit comme substrats, soit comme matériaux de base pour la croissance de ternaires tels que Hg_{1-x}Cd_xTe et Hg_{1-x}Zn_xTe [52-55]. Les méthodes de croissance mises en oeuvre dans l'élaboration de ces matériaux utilisent :

- la croissance à partir d'une phase liquide (méthodes de BRIDGMAN, de CZOCHRALSKI et du Traveling Heater Method (T.H.M) [56-58] .
- la croissance à partir d'une phase vapeur. Ce type de croissance est dominé par les techniques conduisant à l'obtention de couches minces épitaxiales : MOVPE (Metal-Organic Vapour Phase Epitaxy) , MBE (Molecular Beam Epitaxy) , VPE (Vapour Phase Epitaxy) , MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition) [59,60] d'une part ; et les techniques de sublimation d'autre part [61-64].

Tableau n° 2 : Conditions de préparation de dichalcogénures MX₂

Matériau	T (°C)	T (°C)	Agent de transport	Concentration de l'agent (g/l)	Durée (h)	Surface (mm ²)	Type S.C.
MoSe ₂	1020	980	Se	2,8	792	4-6	p
	1020	980	Se	14	216	6-35	p-n(p>>n)
	910	870	Br ₂	1	192	6-15	n
	930	830	I ₂	3	144	10-35	n
	880	850	I ₂	3	144	10-35	n
	1020	980	SeCl ₄	3	120	60-100	n
	980	945	SeCl ₄	3	120	60-100	n
	1000	850	TeCl ₄	3	120	4-15	n
WSe ₂	800	750	Se	0	216	3-5	p
	1000	850	Se	9	792	4-30	p
	1020	980	Se	14	216	6-35	p
	910	870	Br ₂	1	192	6-15	n
	800	780	I ₂	5	144	4-6	p
	800	750	I ₂	5	144	4-6	p
	980	975	SeCl ₄	3	120	60-100	n
	1000	850	TeCl ₄	3	120	4-15	n

Compte tenu de l'équipement du laboratoire, nous avons opté pour le transport chimique en phase vapeur en ampoule scellée, technique nécessitant un appareillage moins sophistiqué et relativement simple à mener. La méthode a d'ailleurs été appliquée avec succès pour l'élaboration de matériaux homologues : ZnS, ZnSe et CdS [65-70].

3.1.2. - Cristallogénèse de tellures semi-conducteurs

3.1.2.1. - Synthèse de poudres polycristallines

ZnTe et CdTe sont obtenus par synthèse directe, à l'état solide, à partir des éléments de pureté connue (Aldrich 99,99 %) et pris en quantité quasi-stoechiométrique [71-76]. La synthèse a lieu en ampoules scellées sous vide. Les premiers essais réalisés au laboratoire nous ont amenés à retenir les conditions expérimentales données ci-après :

ZnTe : - traitement thermique effectué en une seule étape en ampoule scellée sous vide ;

- température de réaction T_R du traitement portée à 940° C après un palier de 4 jours à 900° C. La durée totale du chauffage est de 20 jours.
- ampoule refroidie lentement : arrêt du four et refroidissement sur 24 heures par inertie thermique.

Le tellure de zinc est d'aspect rouge brun et possède la structure de la blende. Sa température de fusion est 1297° C [77]. L'examen aux Rayons X (tableau n° 3) a révélé une synthèse complète du composé.

CdTe : le cadmium s'oxydant facilement lorsqu'il est exposé à l'air, une certaine quantité est réduite préalablement sous hydrogène pendant 24 heures au moins à 250° C. Le cadmium fraîchement réduit est ajouté à la quantité correspondante de tellure dans une ampoule scellée sous vide. Les conditions de synthèse décrites pour ZnTe sont observées également dans le cas présent, exceptées :

- la température T_R portée à 900°C ;
- la durée du traitement égale à 7 jours.

L'examen aux Rayons X a révélé une synthèse complète du composé (tableau n° 4). Le tellure de cadmium est d'aspect noir. Il possède également la structure de la blende et fond à 1098°C [77].

Tableau n° 3 : Spectre de diffraction de ZnTe

h k l	d (h k l) calculé (Å°)	d (h k l) observé (Å°)	I/I ₁
1 1 1	3,523	3,517	100
2 0 0	3,051	3,055	10
2 2 0	2,159	2,149	80
3 1 1	1,840	1,836	35
2 2 2	1,762	1,763	4
4 0 0	1,526	1,522	8
3 3 1	1,400	1,399	14
4 2 0	1,364	1,364	4
4 2 2	1,245	1,244	10
5 1 1	1,174	1,,174	8
4 4 0	1,078	1,078	4
5 3 1	1,031	1,031	6

Tableau n° 4 : Spectre de diffraction de CdTe

h k l	d (h k l) calculé (Å°)	d (h k l) observé (Å°)	I/I ₁
1 1 1	3,742	3,744	100
2 2 0	2,290	2,292	60
3 1 1	1,954	1,951	30
4 0 0	1,619	1,619	6
3 3 1	1,488	1,487	10
4 2 2	1,323	1,321	10
5 1 1	1,247	1,246	4
4 4 0	1,146	1,145	2
5 3 1	1,095	1,095	4
6 2 0	1,025	1,024	4

3.1.2.2. - Croissance cristalline

L'optimisation des conditions de croissance passe aussi par l'analyse systématique de facteurs chimiques et/ou physiques autres que ceux décrits au paragraphe 2.1.2.3. : concentration en agent de transport, températures des zones source et croissance. Pour tous les échantillons de ZnTe et CdTe, les essais de transport ont nécessité :

- a) - une concentration en agent de transport, ici l'iode bisublimée (4N), constante et égale à 3g/l, ceci par comparaison avec des systèmes homologues [66].
- b) - le choix des températures source T_s et croissance T_c s'est fait par approches successives. Ainsi les gradients de température ont été les suivants : 800-750° C, 850-750° C ; 825-750° C ; 835-750° C.
- c) - des durées progressives de 48 heures, 100 heures, 120 heures, 168 heures et 216 heures ont été essayées pour le transport des composés. Une durée moyenne de 168 heures est suffisante pour le transport de la poudre introduite et l'obtention de monocristaux.
- d) - la masse de la poudre polycristalline dans l'ampoule n'excède pas 1 gramme. En outre les combinaisons suivantes de produit à transporter ont été effectuées :

80 % ZnTe + 20 % CdTe, % en masse dans 1 g de produit pesé

90 % CdTe + 10 % ZnTe

97 % ZnTe + 3 % CdTe

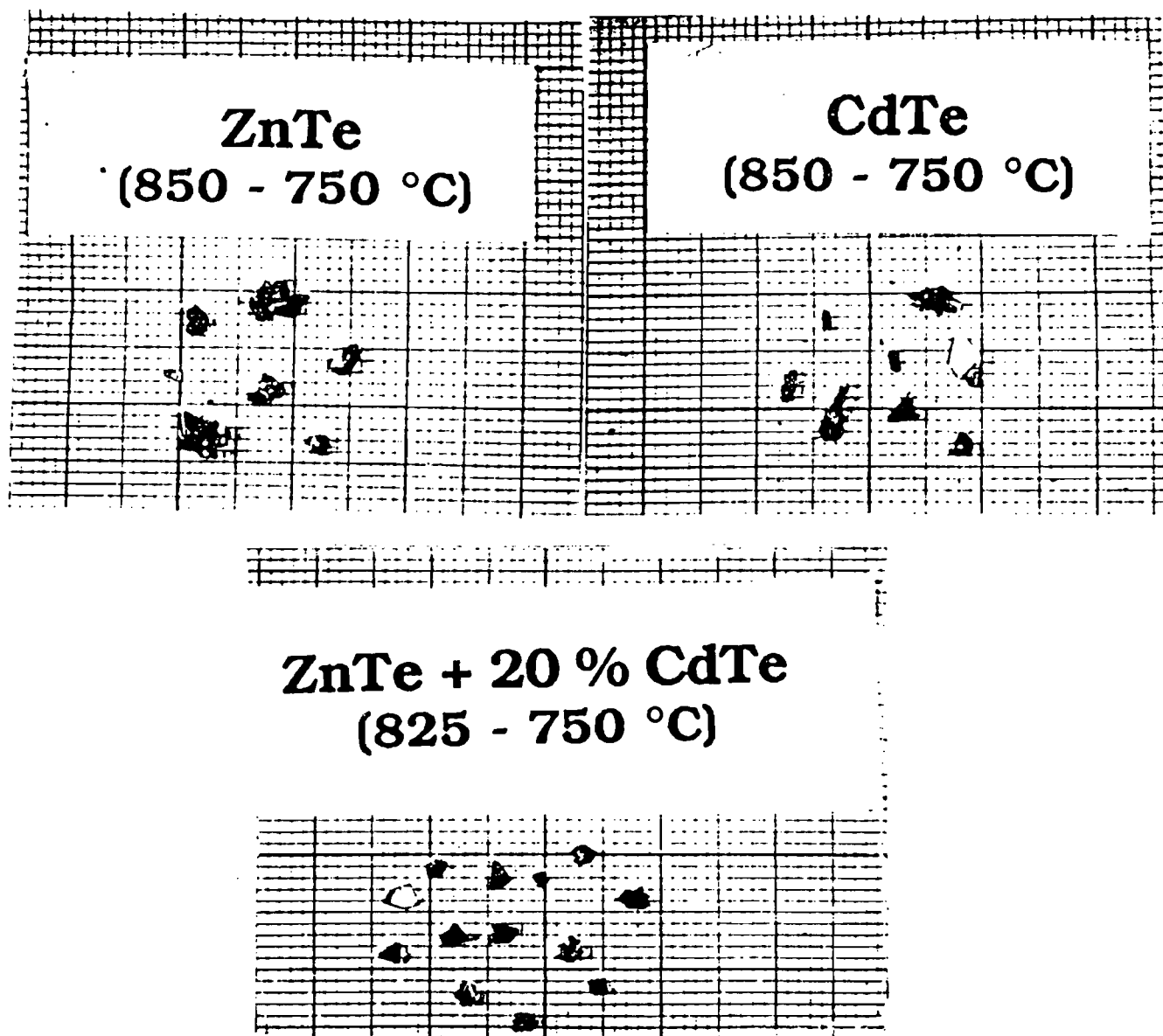
97 % CdTe + 3 % ZnTe

Nous indiquons ci-après les résultats de la croissance.

ZnTe : les cristaux obtenus sont transparents et de couleur rouge (examen à la loupe binoculaire). Ils sont de taille modeste (surface de l'ordre du mm²). (Voir Photos).

CdTe : croissance de petits cristaux de couleur noire (voir photos).

Combinaison de CdTe et ZnTe : la croissance conduit à la formation de cristal mixte résultant en des monocristaux d'aspect rouge et/ou noir.



3.1.3. - Cristallogénèse de lamellaires MX_2

3.1.3.1. - Synthèse de poudres polycristallines

Les poudres polycristallines de composition MoSe_2 et WSe_2 sont obtenues par synthèse directe, en ampoules scellées sous vide, à partir des éléments de pureté connue (Mo : 3N ; W : 3N ; Se : 5N). Les ampoules sont alors introduites dans un four, et la température est portée au bout de 48 heures à 600°C par paliers successifs.

La synthèse intervient en maintenant cette température pendant 72 heures ; il en résulte, après trempe, un produit polycristallin de couleur noire, qui, après un broyage intime, subit un recuit de 96 à 120 heures à 1000°C . Les ampoules sont retirées au bout de 12 heures après arrêt et refroidissement complet du four. Le recuit assure une meilleure recristallisation de la poudre polycristalline qui devient alors très brillante.

3.1.3.2. - Croissance cristalline

Les monocristaux de divers chalcogénures lamellaires ont été élaborés, comme indiqué au chapitre II(paragraphe 2.1.2.), selon la technique du transport en phase vapeur. Les conditions d'obtention des monocristaux sont celles décrites dans le tableau n ° 2 : le transport effectué en utilisant le sélénium comme agent de transport conduit aux monocristaux de type p, tandis que l'utilisation de brome, de tétrachlorure de sélénium ou de tellure aboutit au type n, l'iode pour sa part donnant un type n avec MoSe_2 et un type p avec WSe_2 .

Dans tous les cas, les monocristaux obtenus ont une surface et une épaisseur appropriées pour être montés en électrodes. Nous indiquons ci-après les photos de quelques uns de ces monocristaux.

3.1.4. - Préparation de cristaux de InP

Les monocristaux de Phosphore d'Indium ont été élaborés par la méthode de CZOCHRALSKI au R.T.C.(Radiotechnique de CAEN). Les monocristaux utilisés ont été fournis par le Laboratoire de Cristallographie et de Chimie du Solide de l'U.E.R. des sciences de CAEN.



Monocristaux de MoSe₂ préparés par T.P.V. avec le tétrachlorure de sélénium



Visualisation au M.E.B. (G x 15) de monocristaux de WSe₂ préparés par T.P.V. avec le tétrachlorure de sélénium : surface clivée.



Visualisation au M.E.B. (G x 20) de la croissance en bouquets de monocristaux de MoSe₂ préparés par T.P.V. avec le tétrachlorure de tellure.

3.2. - Dosage du Molybdène par redissolution anodique

Parmi les méthodes électrochimiques utilisées pour caractériser les matériaux semi-conducteurs, la dissolution anodique constitue un excellent moyen pour déterminer de façon précise le bilan de la réaction de transfert de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte. En effet, le phénomène de la dissolution des matériaux en cours d'électrolyse est un problème commun à toutes les électrodes semi-conductrices dans les cellules électrochimiques, et représente l'obstacle principal à leur application dans les cellules à jonction liquide.

La dissolution d'un matériau correspond au passage des atomes du réseau solide de l'électrode à l'état d'ions dans l'électrolyte. La littérature [24] indique que dans le cas des lamellaires MX_2 , la dissolution du matériau intervient aux polarisations élevées et correspond au passage du Molybdène en solution sous forme d'ion Mo(VI). Il était donc intéressant pour nous, avant d'entreprendre toute étude relative au comportement du matériau dans divers électrolytes avec ou sans couples rédox, de réaliser le dosage du molybdène dans diverses solutions obtenues par attaque anodique prolongée de l'électrode.

La présence de Mo(VI) en solution apportera ainsi la preuve expérimentale de la dissolution du matériau, et confirmera le bilan de la réaction de transfert de charges à l'interface.

La partie "Dosage du Molybdène" constitue donc le premier volet de la caractérisation de $MoSe_2$. Nous recherchons tout d'abord les conditions de dosage du molybdène par polarographie impulsionnelle au moyen de solutions étalons. Une fois, ces conditions mises au point, l'application en est faite au dosage de Mo(VI) dans les solutions de dissolution anodique.

3.2.1. - Choix des conditions expérimentales

3.2.1.1. - Introduction

L'électrolyte support est une solution de KCl (R.P. Prolabo) 0,1 M contenant le tampon acide acétique-acétate de sodium (A_cOH/A_cO^- 0,02 M) R.P. Prolabo.

La solution mère de Mo (VI) (concentration de l'ordre de 10^{-3} M) est préparée par dissolution de la quantité correspondante de paramolybdate d'ammonium $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (R.P.Prolabo) dans l'électrolyte support.

Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de la solution mère. Nous avons vérifié conformément à la littérature [78], pour ce qui est des solutions concentrées de l'ordre de 10^{-3} M, l'apparition de croûtes dures cristallisant au bout de 24-48 heures : dépôt de trimolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ adhérant aux parois du récipient ; on l'obtient aussi par acidification du paramolybdate d'ammonium. Compte tenu de ce caractère particulier des solutions de paramolybdate, la solution mère est préparée le jour même des mesures. Il en est de même des solutions diluées.

Les solutions préparées sont conservées dans des flacons de polyéthylène. Avant toute mesure, le pH de la prise d'essai (25-50 ml) est ajusté à 5 afin d'avoir en solution les formes dissoutes de Mo (VI) qui sont réductibles sur cathode de mercure [79,80] : les anions paramolybdate $(\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-})$, trimolybdate $(\text{Mo}_6\text{O}_{20}^{4-})$ et tétramolybdate $(\text{Mo}_4\text{O}_{13}^{2-})$.

L'analyse proprement dite des solutions de Molybdène est précédée de celle de l'électrolyte support. Le polarogramme obtenu (Figure 29) met en évidence un pic unique à 0,264 V.

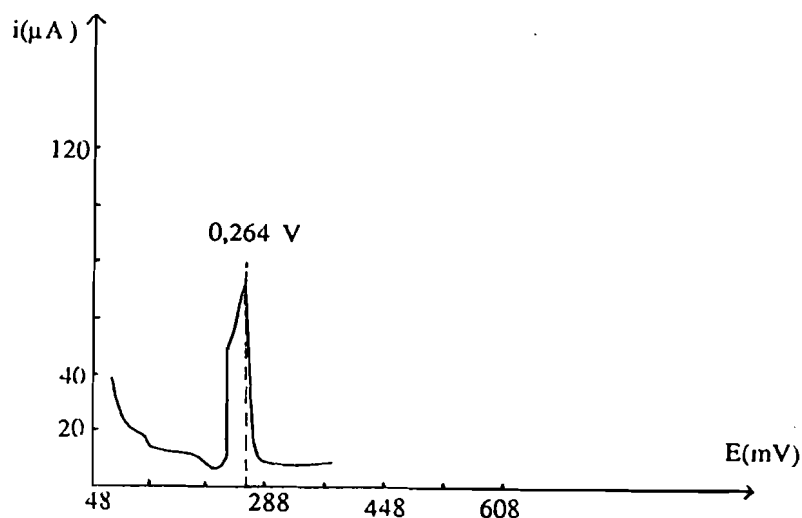


Figure 29 : Polarogramme de l'électrolyte support
(KCl 0,1 M + tampon AcOH/AcO⁻ 0,02 M)

Divers tests ont montré d'une part que le potentiel auquel apparaît ce pic varie sensiblement d'une mesure à une autre, et d'autre part qu'il n'est pas dû aux impuretés que l'on retrouve en général dans les solutions de KCl à savoir Cd(II), Pb(II) et Cu(II) : le polarogramme de la Figure 30 montre un premier pic à $-0,480$ V et un second à $-0,260$ V correspondant à la redissolution respective de Cd(II) et Pb(II), le troisième pic non identifié apparaît à $0,264$ V ; dans la Figure 31, on a un pic dû à Cu(II) qui apparaît à $0,096$ V tandis que le pic non identifié se déplace à $0,288$ V.

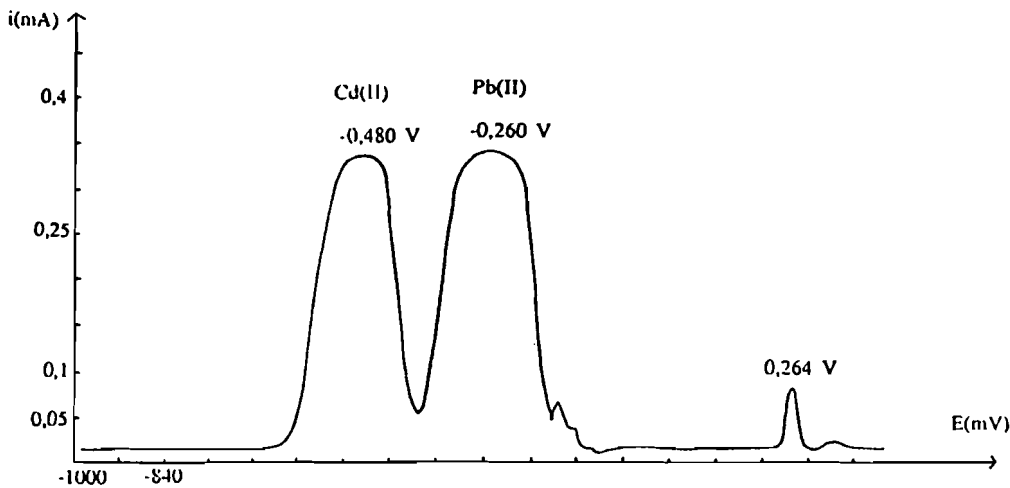


Figure 30 : Polarogramme de Cd(II) + Pb(II) dans l'électrolyte support
(Cd(II) = $1,647 \cdot 10^{-3}$ M, Pb(II) = $1,905 \cdot 10^{-3}$ M)

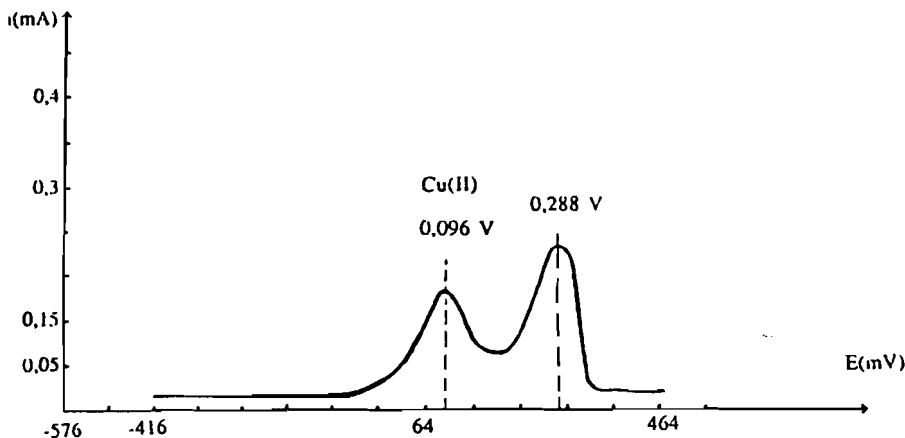


Figure 31 : Polarogramme de Cu(II) $1,829 \cdot 10^{-3}$ M dans l'électrolyte support.

3.2.1.2. - Etude qualitative des solutions de Molybdate

Des solutions de Mo(VI) de concentrations diverses ont été préparées et des préélectrolyses réalisées à -1000 mV sur électrode à goutte pendante de mercure. Les résultats obtenus sont donnés ci-après :

série de solutions A

- Mo(VI) $8 \cdot 10^{-3}$ M (Figure 32)
- Mo(VI) $5 \cdot 10^{-3}$ M (Figure 33)
- Mo(VI) $1,168 \cdot 10^{-3}$ M (Figure 34)
- Mo(VI) 10^{-3} M (Figure 35)

On note, dans tous les cas la formation sur la goutte de mercure d'un dépôt solide noir au cours de la préélectrolyse. La durée de la préélectrolyse est de l'ordre de 2 à 5 min..

Deux domaines de potentiel sont à distinguer : domaine (I) de -1000 mV à 0V où le polarogramme est d'abord arrondi sans qu'il y ait de pic caractéristique ; le domaine (II) à partir de 0V marqué par l'apparition de deux pics.

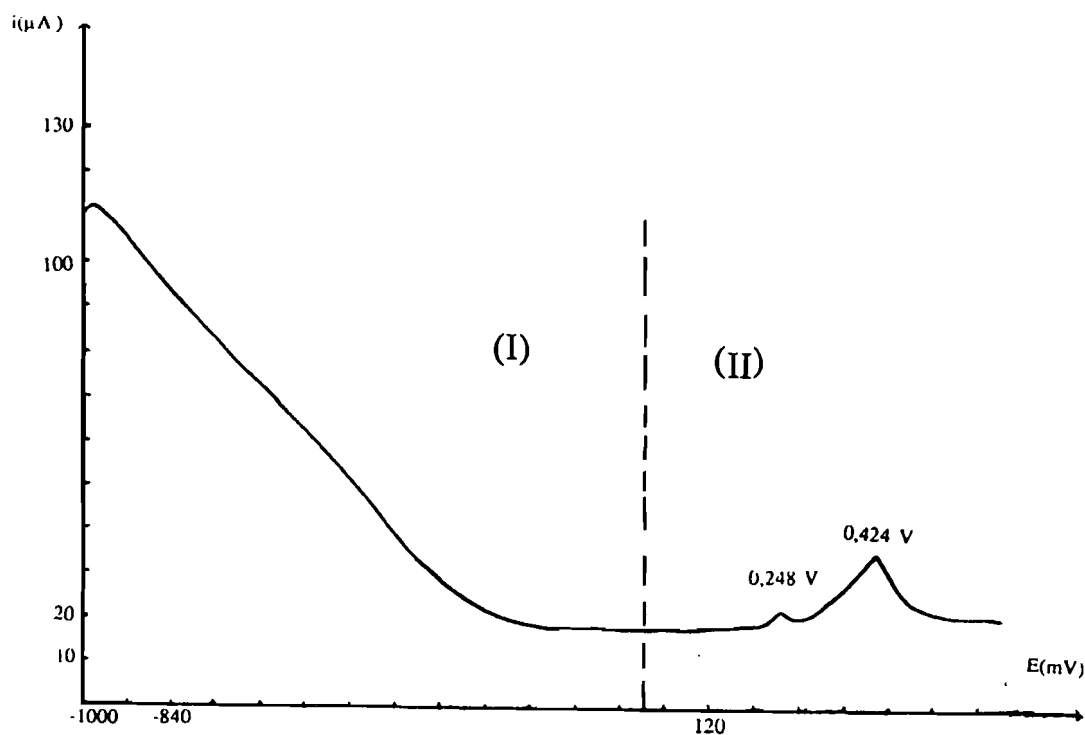


Figure 32 : Polarogramme de Mo(VI) $8 \cdot 10^{-3}$ M dans l'électrolyte support.

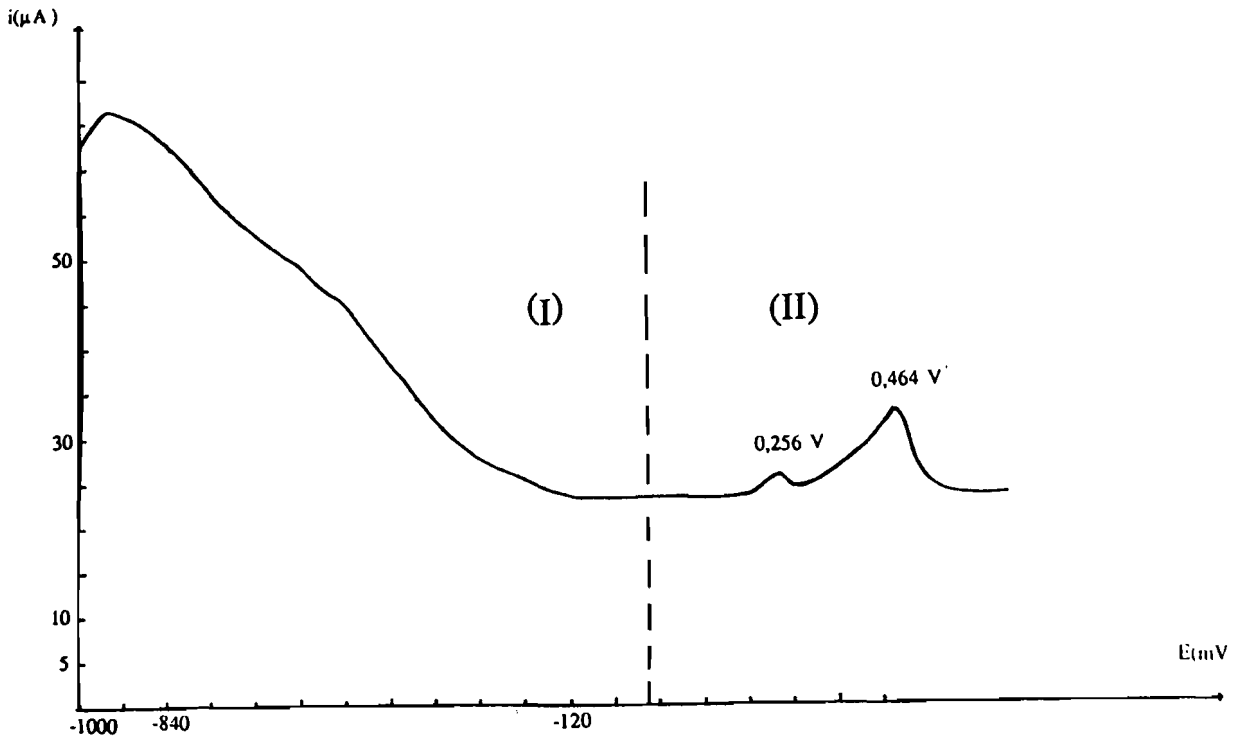


Figure 33 : Polarogramme de $\text{Mo(VI)} 5.10^{-3} \text{ M}$.

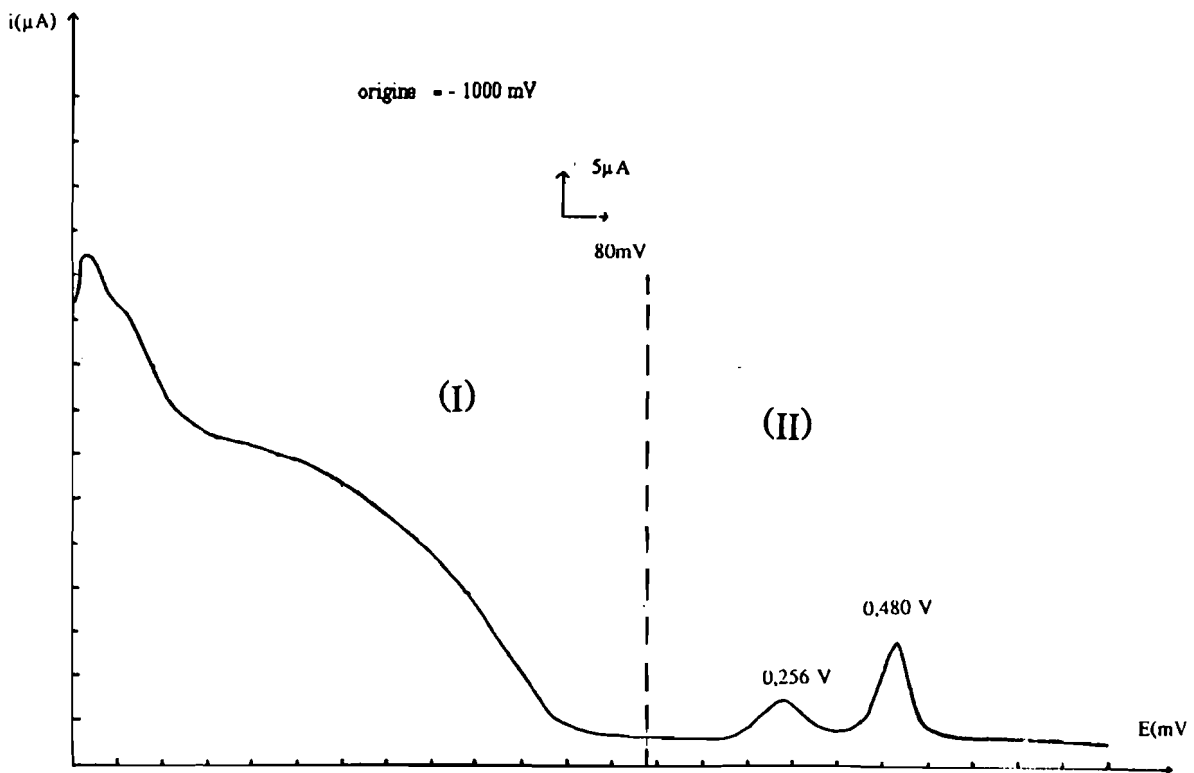


Figure 34 : Polarogramme de $\text{Mo(VI)} 1,168.10^{-3} \text{ M}$.

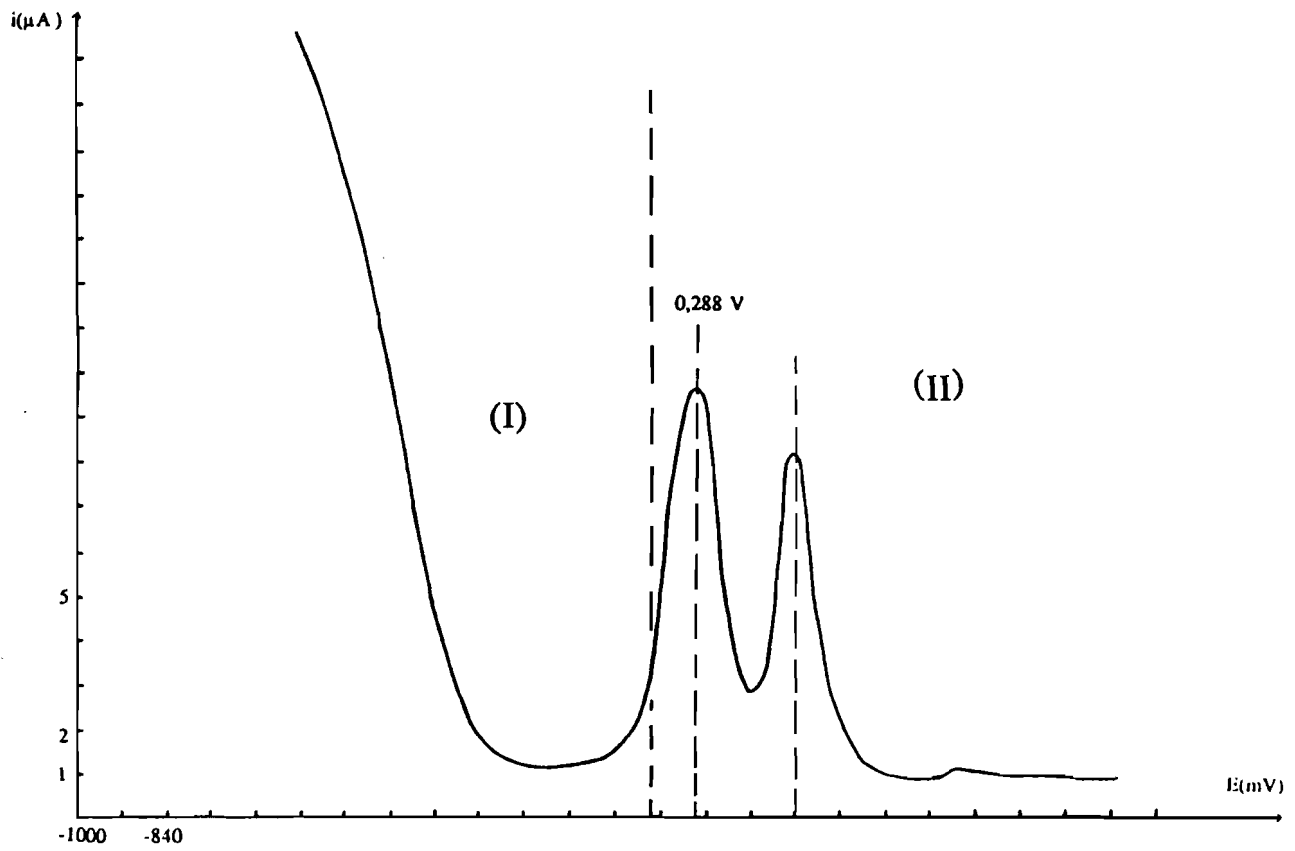


Figure 35 : Polarogramme de $\text{Mo(VI)} 10^{-3} \text{ M}$.

série de solutions B

- Mo(VI) $5 \cdot 10^{-4}$ M (Figure 36)
- Mo(VI) $1,16810^{-4}$ M (Figure 37)
- Mo(VI) 10^{-4} M (Figure 38)

Le domaine (I) est caractérisé par l'apparition d'un pic unique à $-0,520$ V. On a deux pics dans le domaine (II) .

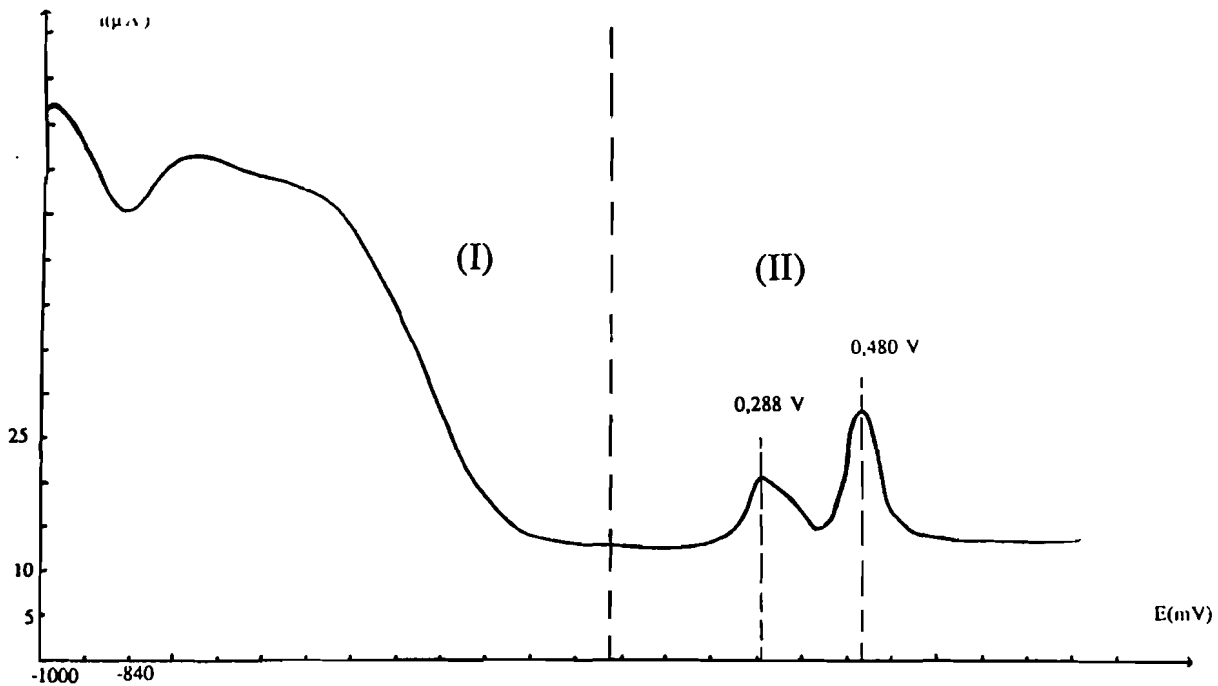


Figure 36 : Polarogramme de Mo(VI) $5 \cdot 10^{-4}$ M.

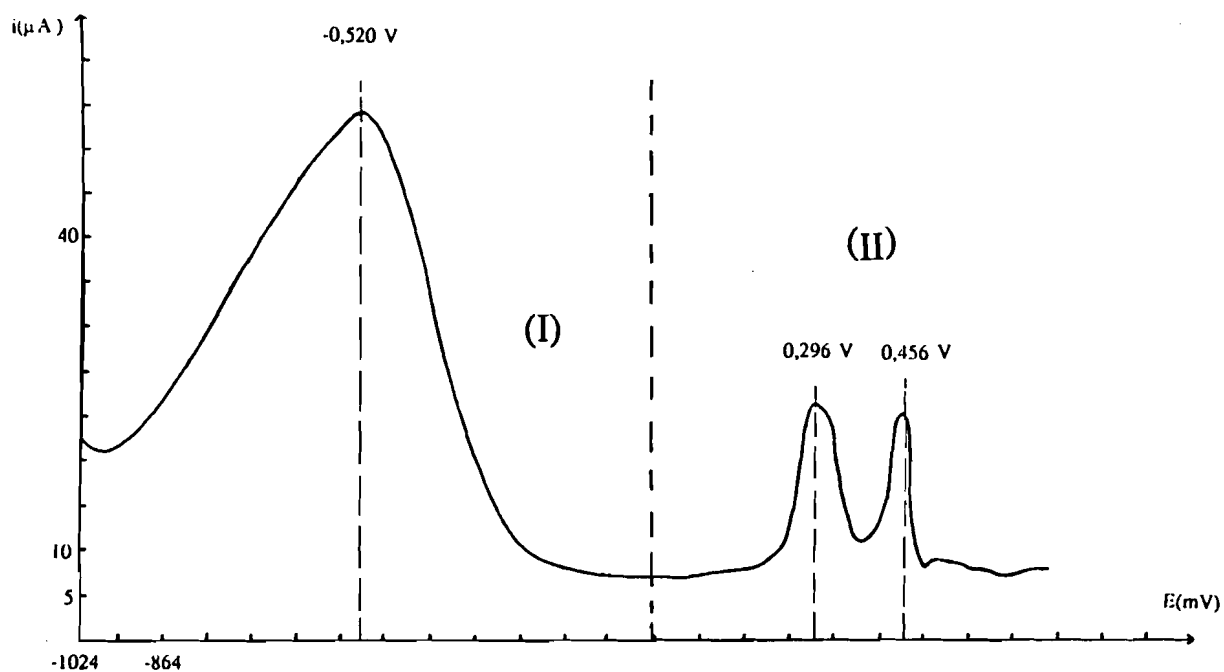


Figure 37 : Polarogramme de Mo(VI) $1,168 \cdot 10^{-4}\text{ M}$.

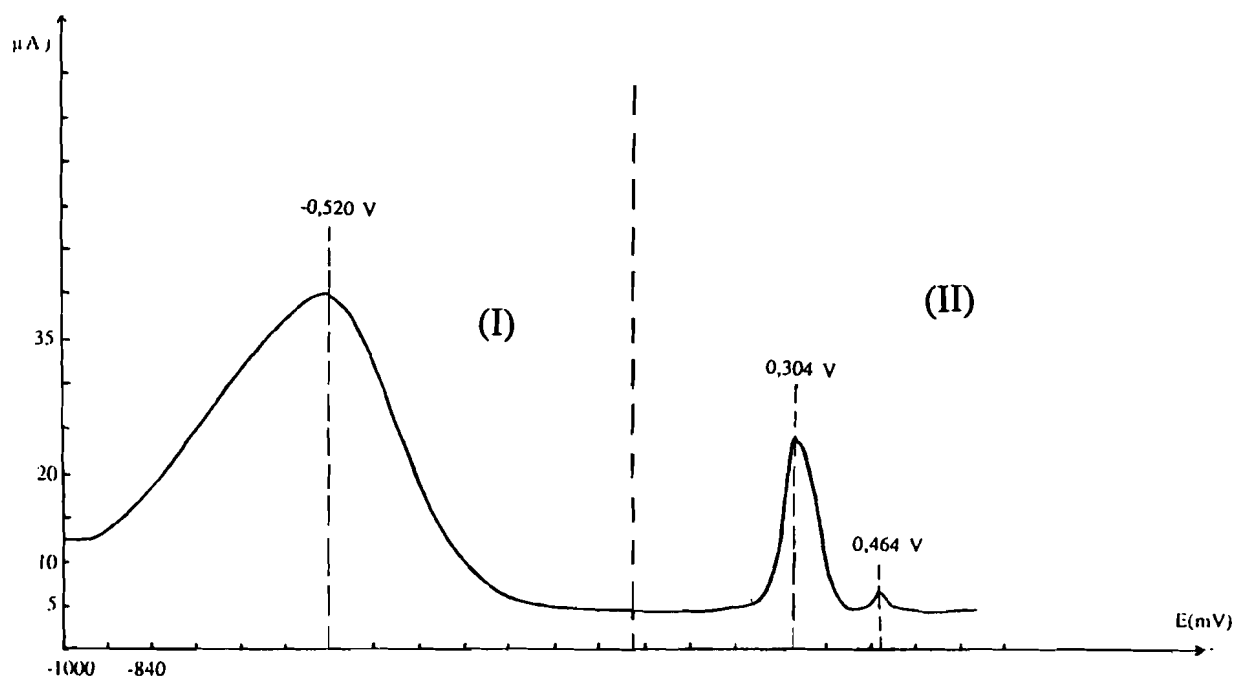


Figure 38 : Polarogramme de Mo(VI) 10^{-4} M .

série de solutions C

- Mo(VI) $8 \cdot 10^{-5}$ M (Figure 39)
- Mo(VI) $5 \cdot 10^{-5}$ M (Figure 40)
- Mo(VI) $1,084 \cdot 10^{-5}$ M (Figure 41)

Le domaine (I) est caractérisé par l'apparition d'un pic unique à $-0,520$ V, par contre, le domaine (II) est marqué par la présence d'un seul pic.

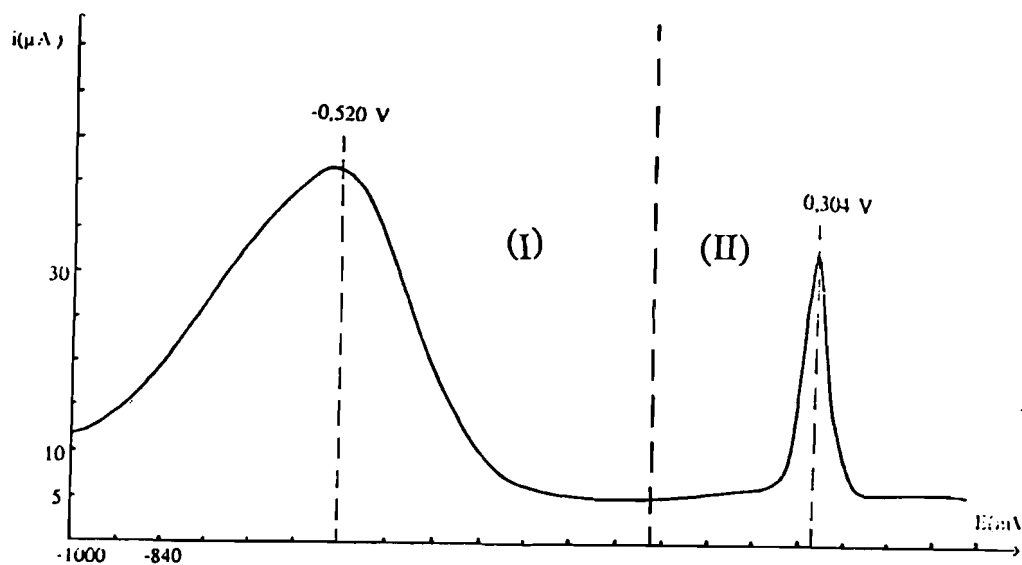


Figure 39 : Polarogramme de Mo(VI) $8 \cdot 10^{-5}$ M.

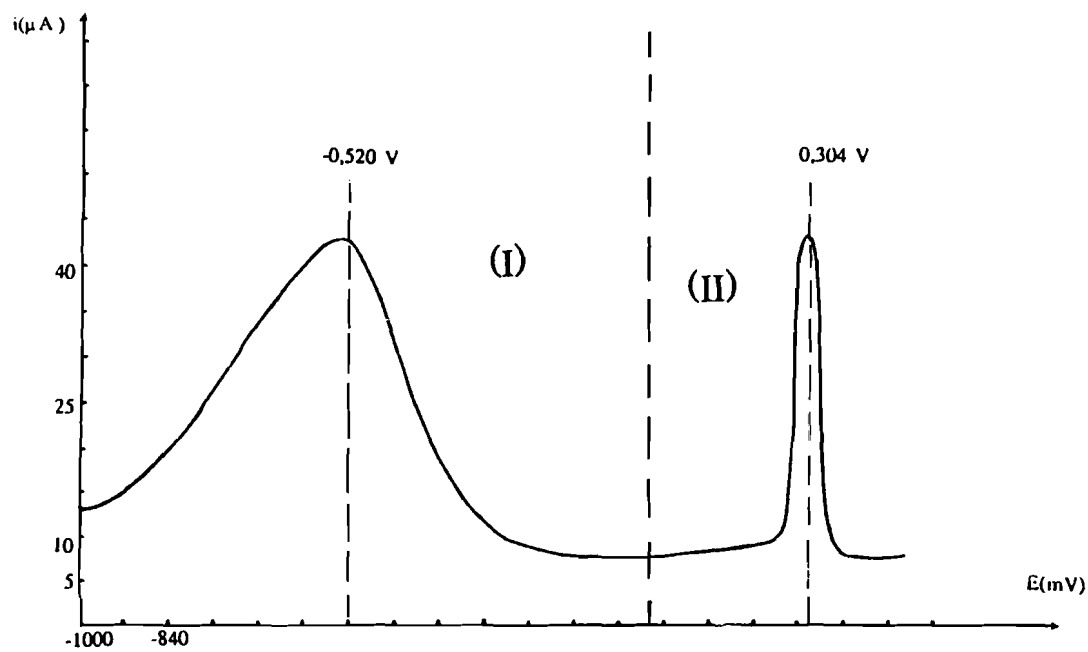


Figure 40 : Polarogramme de Mo(VI) 5.10^{-5} M .

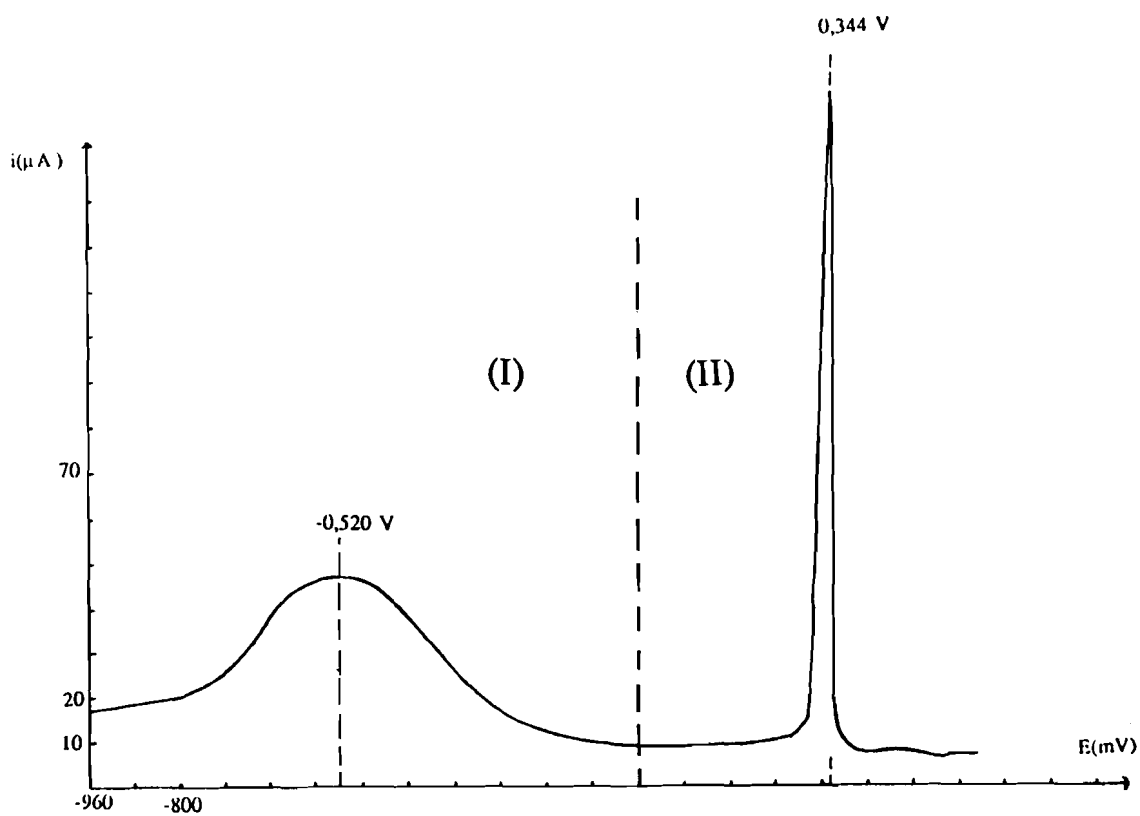


Figure 41 : Polarogramme de Mo(VI) $1,084.10^{-5}\text{ M}$.

Une étude menée par P.Lagrange et J.P.Schwing [79] sur la réduction électrochimique des solutions peu acides de molybdate de sodium a permis d'identifier le dépôt noir qui se forme sur l'électrode comme étant du $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ce dépôt se produit seulement lors de la réduction des isopolyanions les moins acides : ion paramolybdique, ion trimolybdique et vraisemblablement ion tétramolybdique, et ce dans des solutions tamponnées à un pH voisin de 5.

Nous avons calculé la valeur du potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ à partir de la relation (27). Elle est égale à $-0,55 \text{ V}$ (E.C.S.). La littérature [81] indique une valeur de $-0,63 \text{ V}$ pour la réduction de Mo(VI) en milieu (AcOH/AcO^- $0,1 \text{ M}$ + EDTA $0,1 \text{ M}$).

Le potentiel de réduction est donc négatif. Le seul pic obtenu à $-0,520 \text{ V}$ dans le domaine (I) peut être attribué à la redissolution du dépôt formé sur la goutte pendante de mercure.

Dans le domaine (II) , les phénomènes observés sont assez complexes : présence d'un pic pour les solutions 10^{-5} M et de deux pics pour les solutions 10^{-3} M et 10^{-4} M . En outre, les potentiels auxquels apparaissent ces pics diffèrent d'une solution à une autre. Ces deux pics seraient dus à des impuretés dont l'une en plus faible concentration que l'autre disparaîtrait quand la solution devient très diluée.

Dans la suite des travaux, nous ne considérerons que le seul domaine des potentiels négatifs dans lequel les phénomènes observés sont reproductibles.

série de solutions D

Pour une solution diluée 10^{-6} M , et un temps de dépôt égal à 5 mn, le polarogramme obtenu est aplati (Figure 42). Le pic croît avec le temps de dépôt.

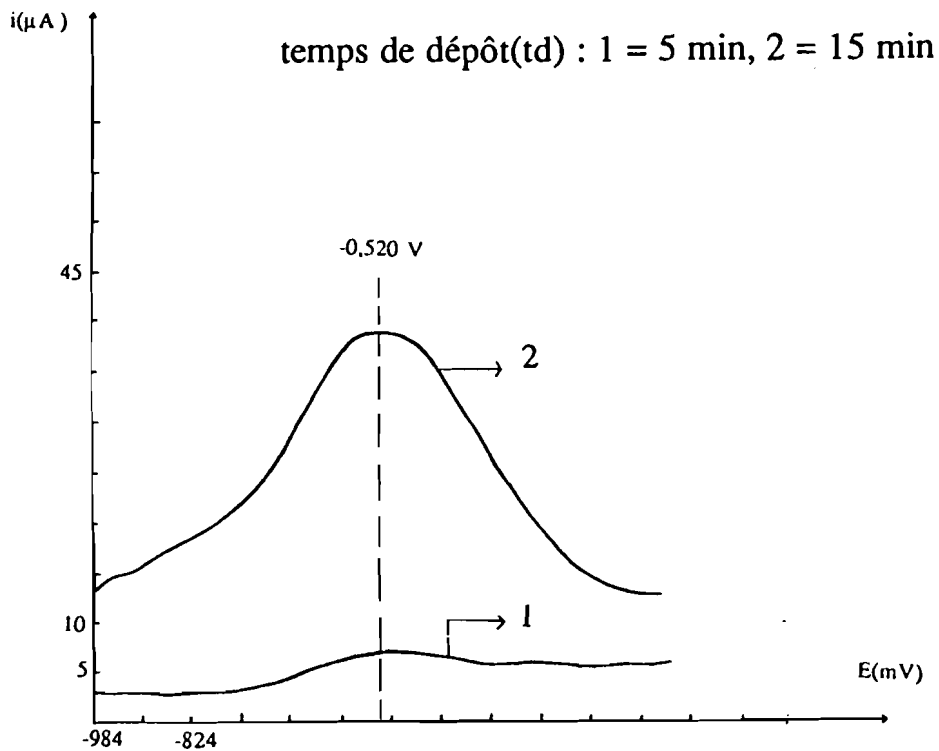


Figure 42 : Polarogramme de Mo(VI) 10^{-6} M.

La taille de la goutte influe sur la hauteur des pics. Nous avons vérifié ce fait pour diverses solutions, en particulier pour une solution concentrée de Mo(VI) $1,667 \cdot 10^{-3}$ M : aucun pic n'apparaît entre -1000 mV et 0 V. L'absence de pic dans le domaine (I), pour les solutions concentrées, n'est pas liée à la taille de la goutte. Elle peut être due au fait que les solutions concentrées conduisent à un dépôt qui se redissout difficilement, ce qui expliquerait l'aspect du polarogramme dans cette zone.

3.2.1.3. - Analyse quantitative d'une solution de Mo(VI)

Pour déterminer le titre d'une solution de Mo(VI), on procède par la méthode des ajouts dosés. Nous avons dans un premier temps appliqué la méthode pour déterminer la concentration d'une solution étalon de Cd(II) dont le dosage est bien connu [35]. La figure 43 donne les courbes obtenues pour une solution Cd(II) $2,3 \cdot 10^{-6}$ M dans laquelle on réalise des ajouts successifs. La concentration de l'espèce dosée est calculée à partir de la relation (28). Le tableau n°5 donne le résultat du dosage.

Tableau n° 5 : Résultat du dosage d'une solution étalon de Cd(II)

i_1 (μA)	i_2 (μA)	ΔC (M)	Concentration préparée (M)	Concentration trouvée (M)	Précision
6	29,5	9,131 $4741 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$2,331 \cdot 10^{-6}$	1,3 %

Pour ce qui est des solutions de paramolybdate d'ammonium préparées dans l'électrolyte, la vérification de la proportionnalité entre le courant de diffusion i_d et la concentration C par ajouts successifs s'avère difficile : la concentration trouvée ne correspond pas à celle préparée initialement (le polarogramme est indiqué figure 44). Cela peut être dû à la nature même de la solution de Mo(VI). En effet, des études physico-chimiques [78] indiquent que l'état d'une solution molybdique dépend à la fois de la concentration, de son acidité et du vieillissement de la solution. Ainsi, une solution de paramolybdate ne renferme pas uniquement l'anion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Elle renferme d'autres anions tels que les anions MoO_4^{2-} et trimolybdique MoO_{20}^{4-} en équilibre avec l'anion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. En outre le fait même d'acidifier une telle solution change la nature des anions. Si donc la nature et la proportion des anions en solution sont des paramètres difficilement contrôlables, il n'est pas impossible qu'un ajout d'un échantillon de paramolybdate entraîne une variation ΔC de concentration ne correspondant pas à la quantité introduite. Par suite, il s'avèrera difficile d'établir une proportionnalité entre i_d et une concentration unique C en solution.

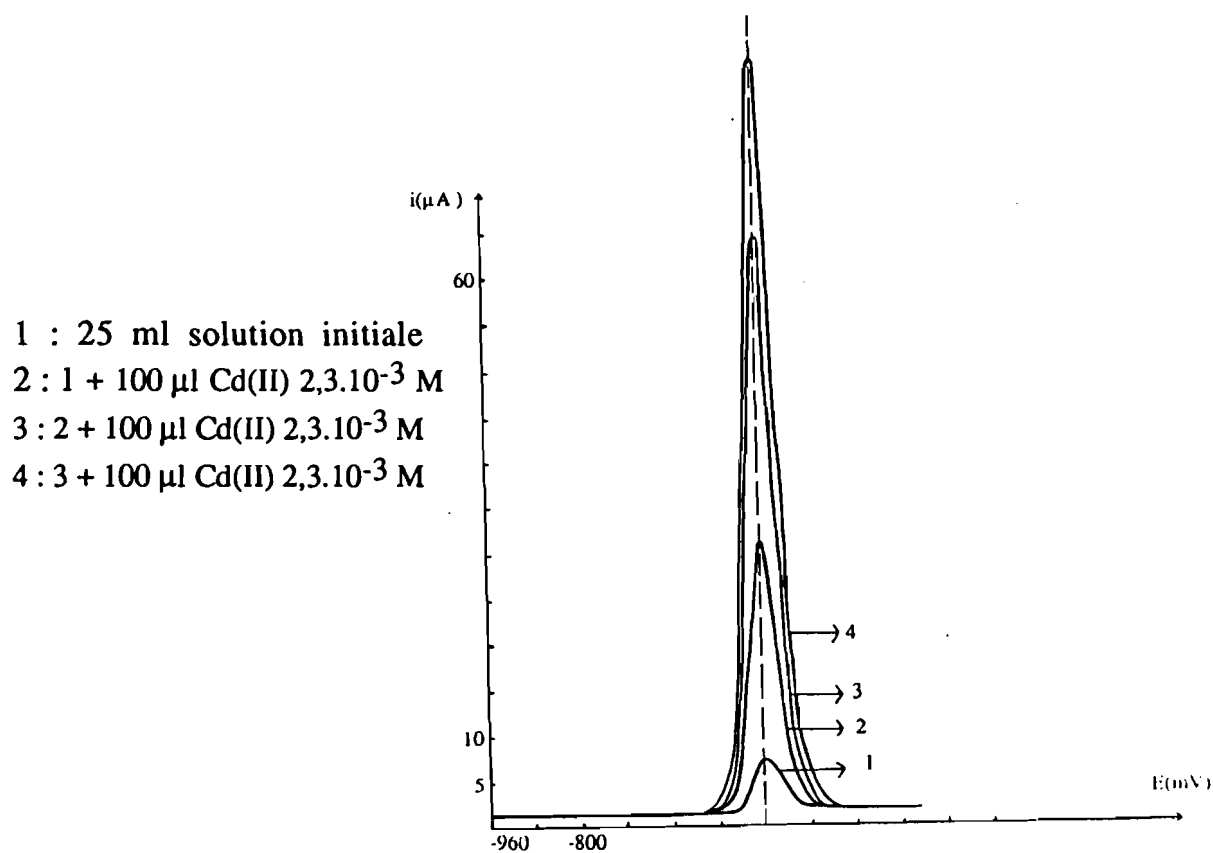


Figure 43 : Dosage d'une solution de Cd(II) $2,3 \cdot 10^{-6}$ M.

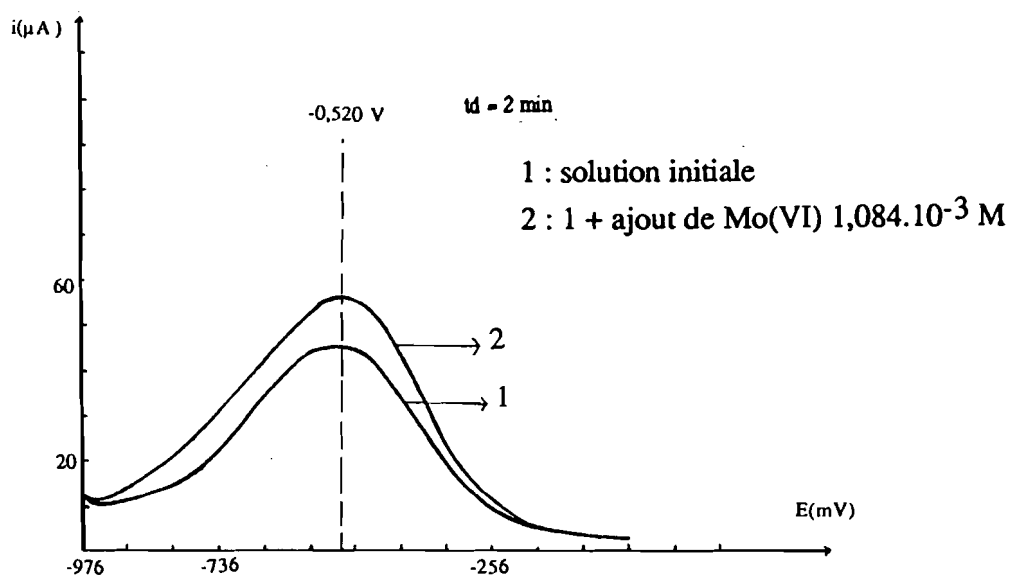


Figure 44 : Dosage d'une solution de Mo(VI) $1,084 \cdot 10^{-5}$ M.

3.2.2. - Dosage de Mo(VI) dans les solutions de dissolution anodique

3.2.2.1. - Analyse qualitative des solutions de dissolution anodique

Les dissolutions des matériaux MX_2 ont été effectuées dans divers milieux électrolytiques, l'électrode étant soumise à un potentiel constant de 1,2 volt (E.C.S.) pendant 24 heures.

- H_2SO_4 1M
- Na_2SO_4 0,5 M
- KOH 1M
- KI (1M) + I_2 0,005 M

On prélève ensuite une quantité de la solution obtenue, et l'on complète au volume voulu avec l'électrolyte support ($KCl + \text{Tampon } A_cOH/A_cO^-$). La prise d'essai est analysée par polarographie impulsionnelle utilisant la technique de la redissolution anodique sur goutte pendante de mercure. La présence de Mo(VI) en solution est indiquée par l'apparition du pic correspondant à $-0,520 \text{ V(Ag/AgCl)}$.

Dans cette étude, nous avons inclus également des échantillons de molybdénite naturel MoS_2 (type n Australie et Norvège). Ces échantillons ont déjà fait l'objet d'une étude en photoconversion par N.D'Oliveira [4].

Les résultats obtenus sont donnés aux figures 45 à 49. Pour tous les essais réalisés, l'analyse révèle bien que le molybdène est dissous en solution sous forme d'anion Mo(VI) dont le pic apparaît bien à $-0,520 \text{ V}$.

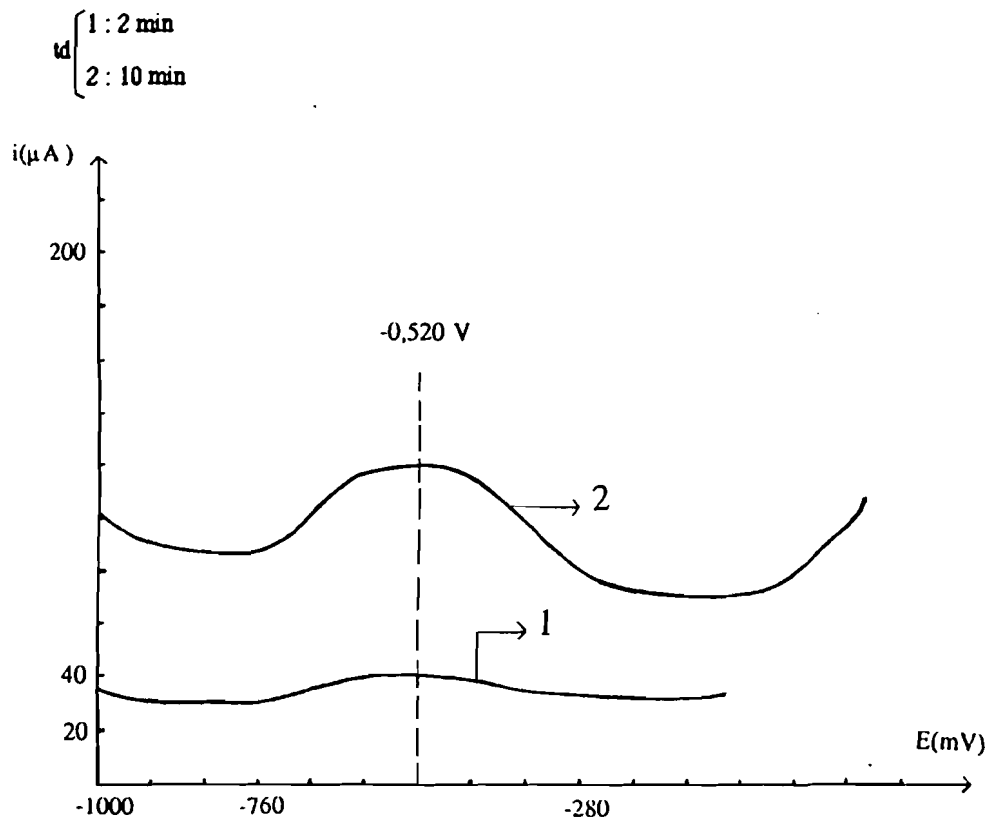


Figure 45 : Polarogramme de la solution de dissolution anodique de $\text{MoSe}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 1 M.

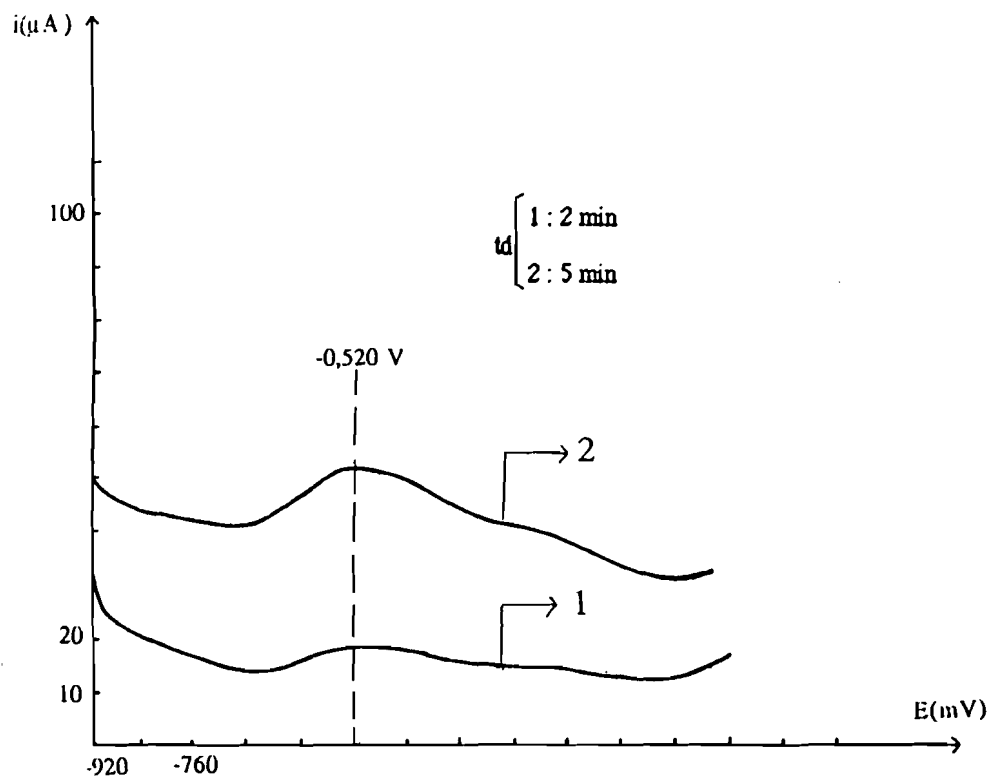


Figure 46 : Polarogramme de la solution de dissolution anodique de $\text{MoSe}_2/\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M.

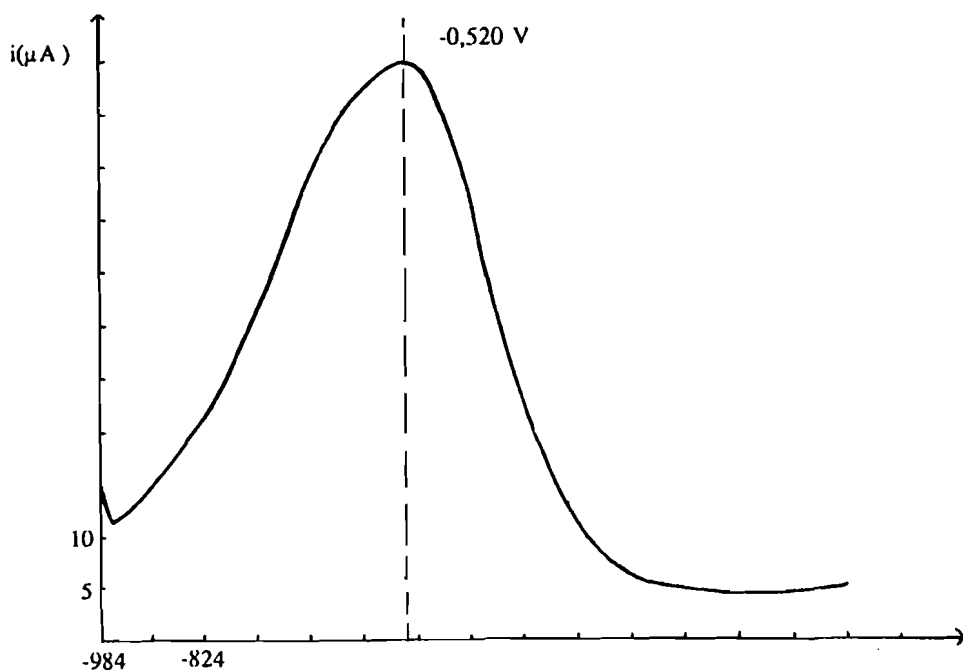


Figure 47 : Polarogramme de la solution de dissolution anodique de MoS_2 (n.Australie) / Na_2SO_4 0,5 M.

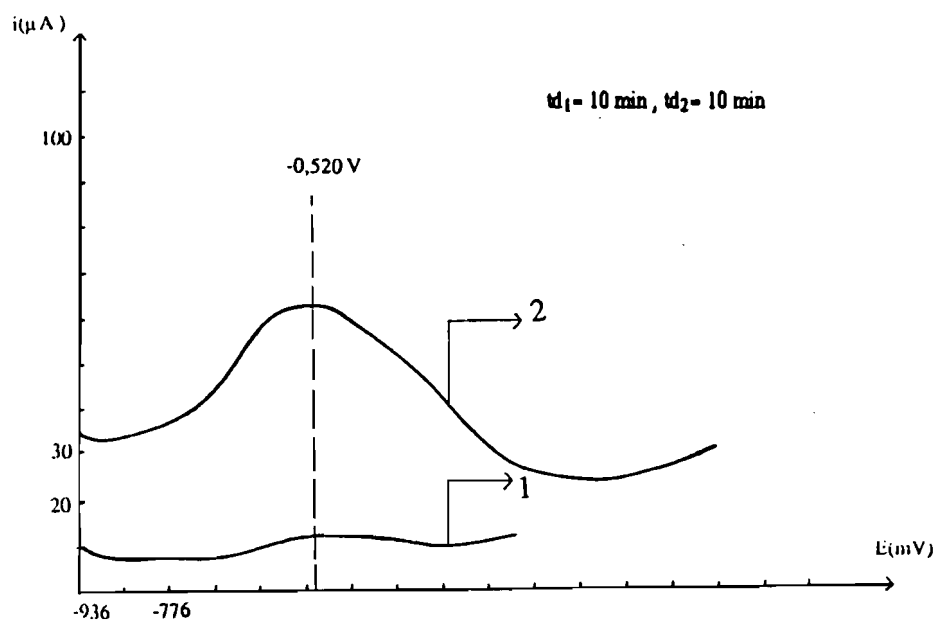


Figure 48 : Polarogramme de la solution de dissolution anodique
 1 : $\text{MoSe}_2/\text{KOH } 1 \text{ M}$
 2 : MoS_2 (n.Australie) / $\text{KOH } 1 \text{ M}$.

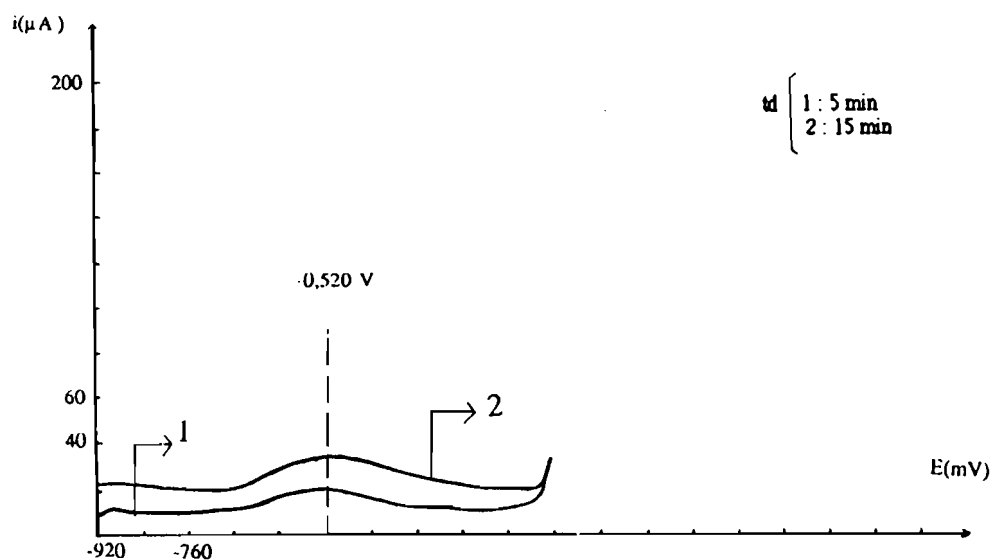


Figure 49 : Polarogramme de la solution de dissolution anodique
 de $\text{MoSe}_2/\text{KI}(1 \text{ M}) + \text{I}_2(0,005 \text{ M})$.

3.2.2.2. - Analyse quantitative des solutions de dissolution anodique

Pour l'analyse quantitative des solutions de dissolution anodique, nous avons utilisé la méthode des ajouts dosés. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau n° 6, les polarogrammes sont indiqués aux figures 50 à 54.

Tableau n° 6 : Résultats de l'analyse quantitative de Mo(VI) dissous dans divers milieux.

Nature de la solution utilisée pour la dissolution anodique	Nature du cristal	Agent de transport utilisé pour la croissance	Concentration trouvée (mole/l)
H ₂ SO ₄ 1 M	MoSe ₂	TeCl ₄	2,3715.10 ⁻⁴
Na ₂ SO ₄ 0,5 M	MoSe ₂	TeCl ₄	1,1475.10 ⁻⁵
KOH 1 M	MoSe ₂	I ₂	1,05.10 ⁻⁶
KI + I ₂	MoSe ₂	I ₂	1,542.10 ⁻⁶
KI + I ₂	MoS ₂ (n NORVEGE)	-	2,136.10 ⁻⁶

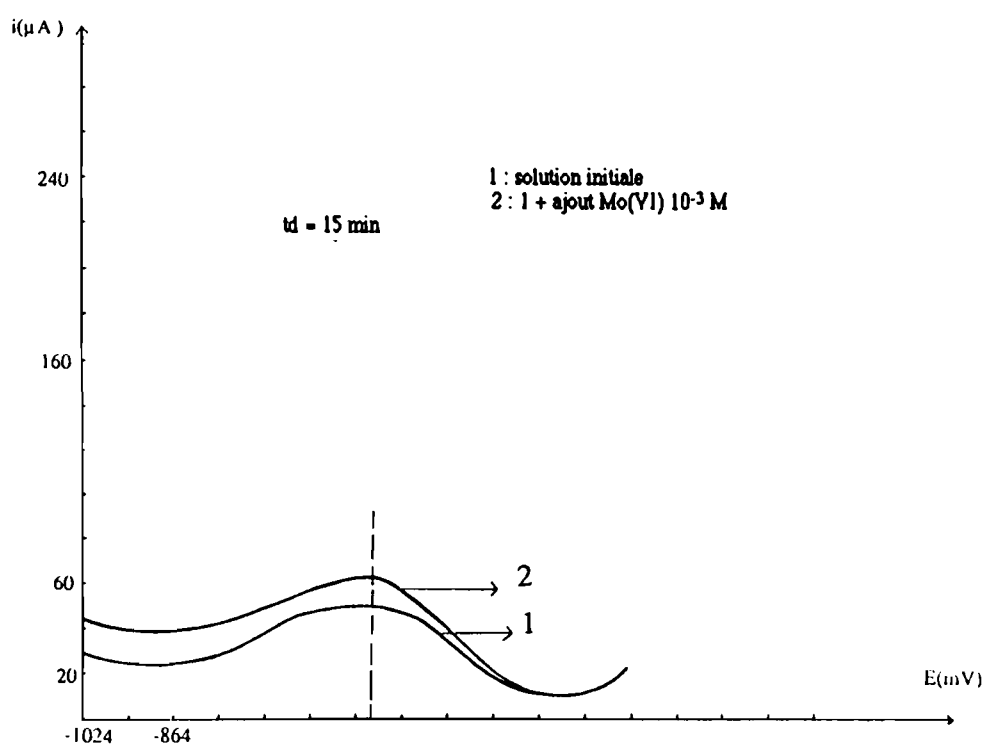


Figure 50 : Dosage de Mo(VI) dans la solution de dissolution anodique de MoSe₂/H₂SO₄ 1 M.

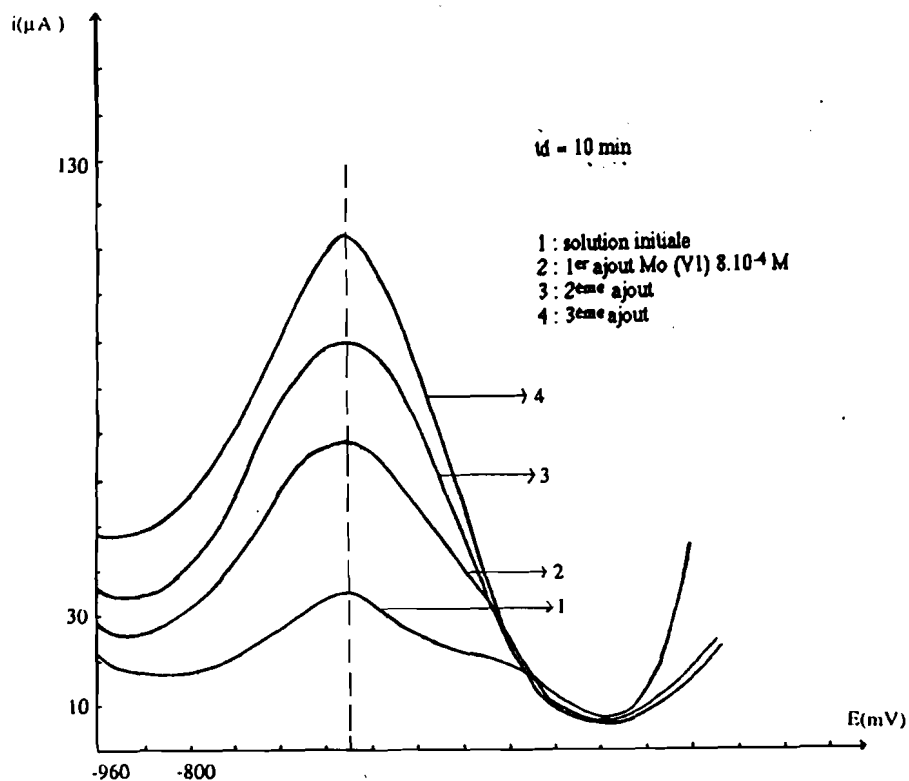


Figure 51 : Dosage de Mo(VI) dans la solution de dissolution anodique de MoSe₂/Na₂SO₄ 0,5 M.

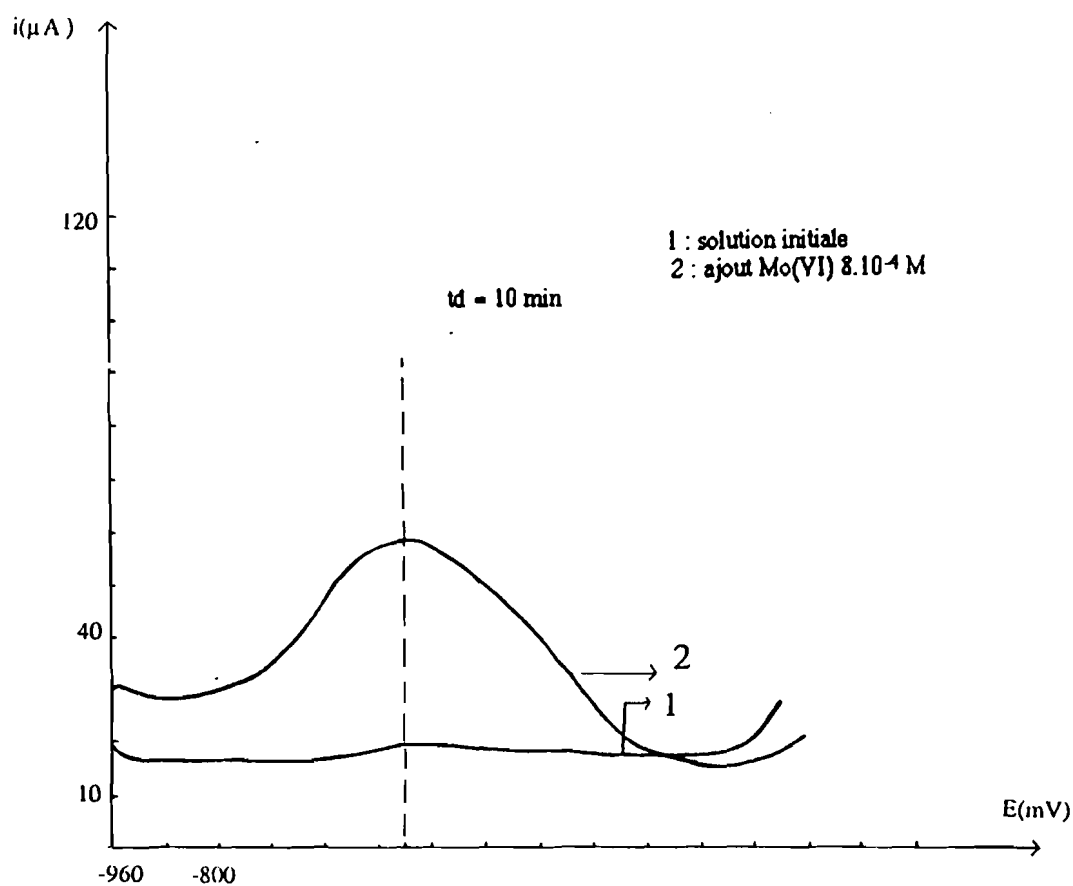


Figure 52 : Dosage de Mo(VI) dans la solution de dissolution anodique de MoSe₂/KOH 1 M.

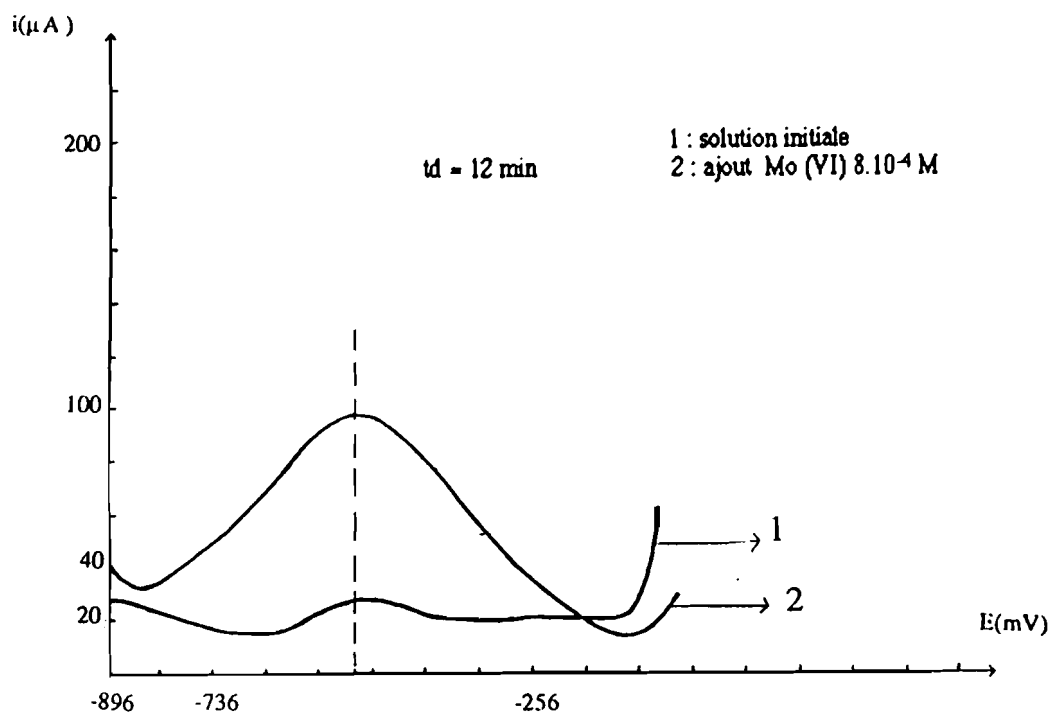


Figure 53 : Dosage de Mo(VI) dans la solution de dissolution anodique de MoSe₂/KI(1 M) + I₂(0,005 M).

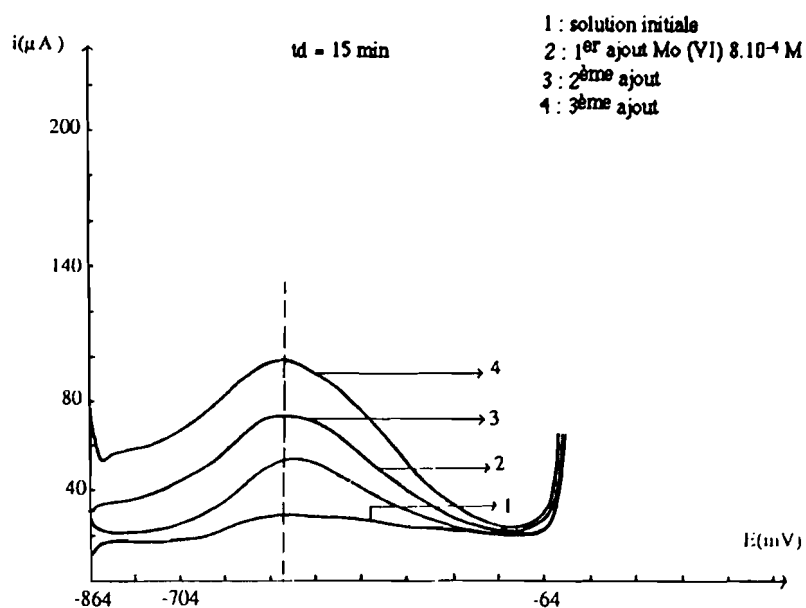


Figure 54 : Dosage de Mo(VI) dans la solution de dissolution anodique de MoS₂(Norvège type n)/KI(1 M) + I₂(0,005 M).

3.2.2.3. - Conclusion générale sur la dissolution anodique de MoSe₂

Les résultats obtenus sont en accord avec ceux de la littérature [19,24]. Le diagramme de Pourbaix du système Mo-H₂O (Figure 55) montre bien qu'au potentiel choisi pour oxyder le matériau, Mo est oxydé électrolytiquement jusqu'au degré 6. Selon le milieu utilisé (acide, neutre, basique), il peut se former MoO₃ dont le degré de solubilité dépend du pH ou l'une des formes dissoutes du molybdène hexavalent. Ces formes dissoutes correspondent à toute une série de sels dont la nature varie suivant le pH. La réaction de dissolution couramment admise s'écrit comme suit :

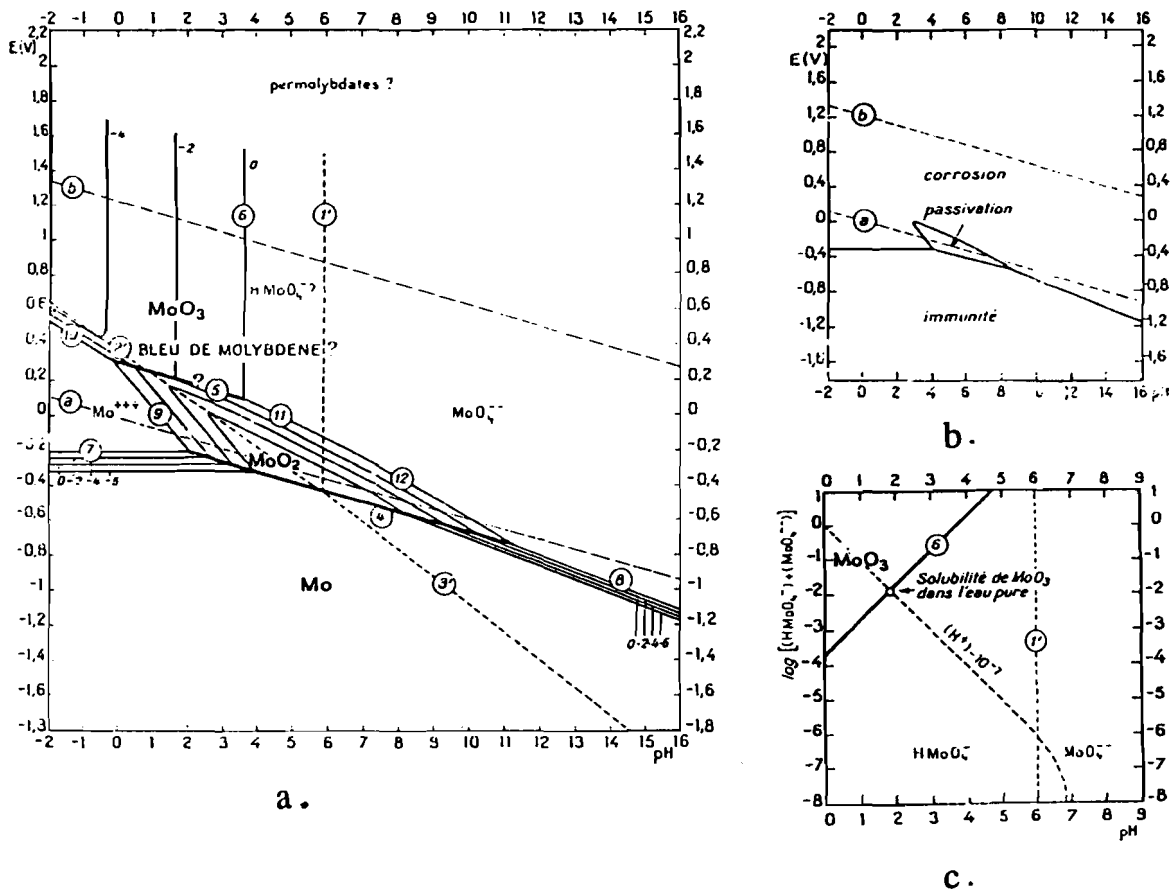


Figure 55 : Diagramme tension-pH d'après référence [19] :

- diagramme d'équilibres tension-pH du système Mo/H₂O à 25° C
- circonstances théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation du molybdène
- influence du pH sur la solubilité du MoO₃, à 25° C.

3.3. - Détermination des caractéristiques potentiostatiques

La détermination des caractéristiques potentiostatiques de l'interface semi-conducteur/électrolyte permet d'étudier le comportement du semi-conducteur en fonction de la polarisation imposée. Au cours de la polarisation, des modifications physico-chimiques interviennent à la surface de l'électrode. Il est indiqué d'opérer en régime évolutif (pas d'agitation) : la méthode consiste à enregistrer les variations de l'intensité en fonction de la tension imposée.

Avant d'aborder le second volet de l'étude de MoSe₂, nous avons appliqué cette méthode potentiostatique au cas d'un matériau III-V : InP. En effet, la synthèse des tellures II-VI ayant conduit à des monocristaux dont la taille ne permet pas leur montage en électrodes, il nous a semblé utile de faire une étude préalable sur un matériau du groupe III-V. Une telle étude permettra de maîtriser une technique expérimentale que nous pourrons appliquer plus tard aux tellures II-VI, lorsque la modification des paramètres de croissance de ces matériaux conduira à des monocristaux d'une taille suffisante pour une étude électrochimique.

3.3.1. - Etude de InP

Les échantillons utilisés (monocristaux de types n et p) ont les caractéristiques suivantes :

$$\text{InP (type n)} \quad N_D = 2.10^{18}/\text{cm}^3$$

$$\text{InP (type p)} \quad N_A = 5.10^{18}/\text{cm}^3$$

Ces échantillons ont été étudiés en milieu basique (KOH et NaOH) et en milieu acide (H₂SO₄ principalement).

Avant de tracer les caractéristiques $E = f(\log i)$, la surface de l'échantillon est préparée selon une technique classique : dégraissage dans l'acétone et décapage dans le mélange H₂SO₄/H₂O₂/H₂O en proportion 3/1/1. Deux ou trois balayages sont nécessaires pour atteindre un état d'équilibre des états superficiels du matériau : la courbe enregistrée est alors reproductible.

Les principaux résultats obtenus peuvent se résumer comme suit :

3.3.1.1. - Etude du comportement anodique de InP type n à l'obscurité

3.3.1.1.1. - Milieu basique

La courbe obtenue dans KOH 0,1 M (Figure 56) présente 3 régimes :

- i) un régime de Tafel plus ou moins étendu avec une pente d'environ 240 mV/logi : portion (1).
- ii) un régime intermédiaire "analogue à une passivation" (il y a une couche de produits de corrosion qui forme un film plus ou moins soluble) : portion (2) ;
- iii) un régime de saturation où le courant atteint une valeur I_s constante : portion (3).

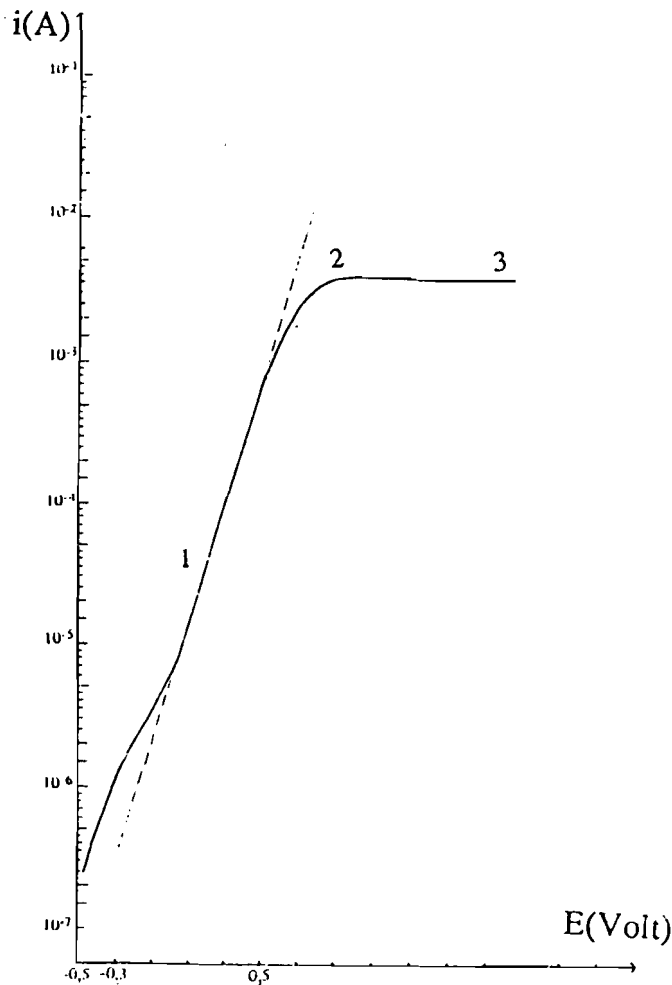


Figure 56 : Polarisation anodique de InP type n en milieu KOH 0,1 M (obscurité).

La valeur de I_s est fonction, à température constante, de la concentration en ions OH^- . Ainsi, nous avons pu vérifier que I_s décroît bien avec la diminution de concentration en ions OH^- (Figure 57). En outre, le pic formé dans le régime intermédiaire est plus marqué quand la concentration en ions OH^- (C_{OH}) est plus faible : dans un tel milieu l'oxyde a le temps de se former avant redissolution, alors qu'en milieu concentré il y a dissolution immédiate de la couche d'oxyde.

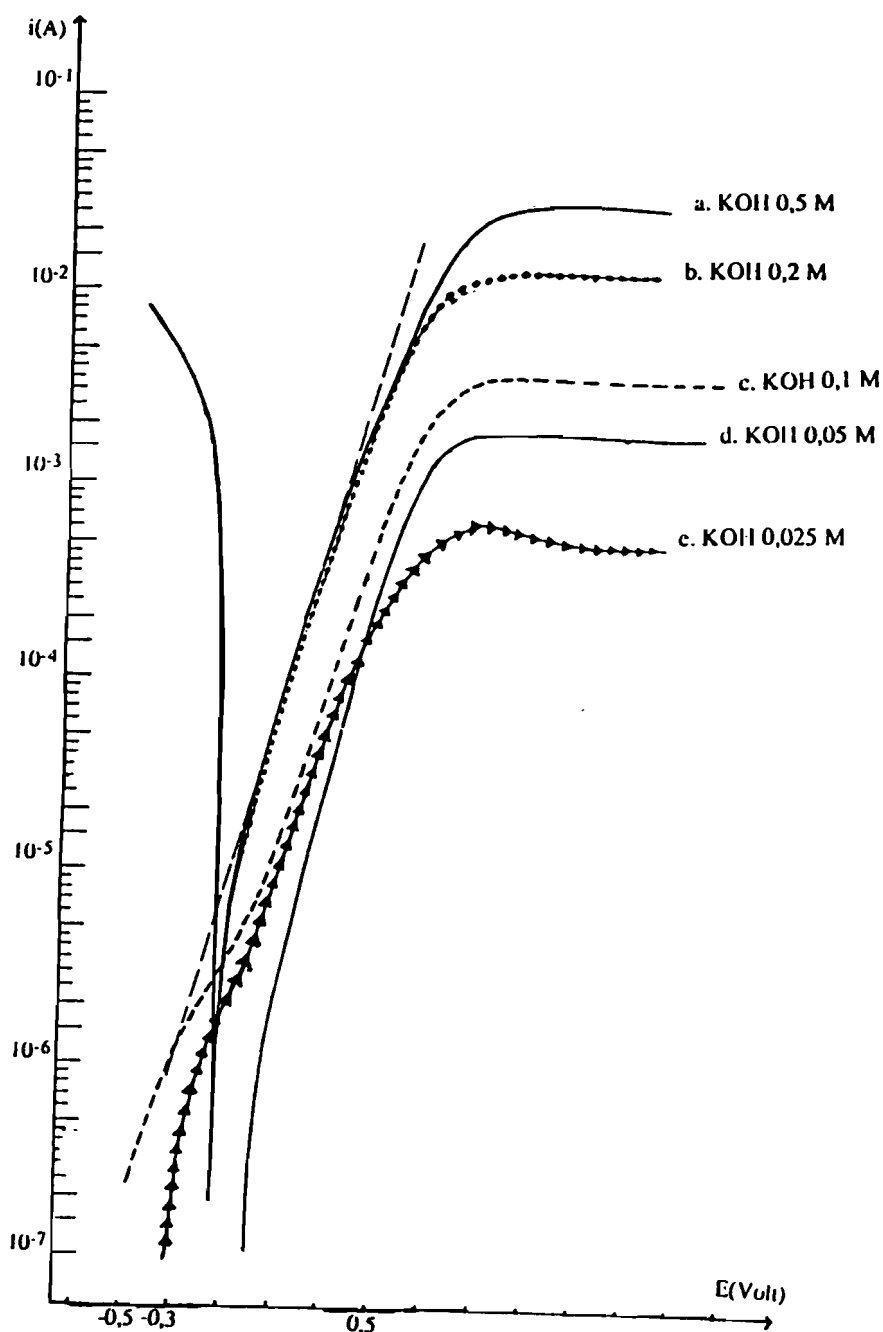
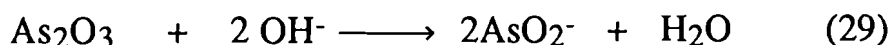


Figure 57 : Influence de la concentration en ions OH^- sur la valeur du courant de saturation (obscurité).

Dans la figure 58, nous comparons le courant de saturation I_s dans KOH et dans NaOH. On constate que $I_{s\text{KOH}} < I_{s\text{NaOH}}$. Pour un même anion OH^- , le courant de diffusion des ions en surface est liée à la mobilité du cation. Ce courant est d'autant plus élevé que la mobilité du cation est grande. Ainsi l'ion K^+ étant plus gros que l'ion Na^+ a une mobilité plus faible. Cela explique pourquoi on a $I_{s\text{KOH}} < I_{s\text{NaOH}}$. Un résultat analogue a déjà été obtenu par différents auteurs [5,9].

L'influence d'espèces telles que As_2O_3 , ClO_4^- et Li^+ a été étudiée. ClO_4^- et Li^+ n'ont pas d'influence sur la valeur du courant de saturation (Figures 59). Par contre As_2O_3 entraîne une baisse du courant de saturation et un pic beaucoup plus marqué dans le régime intermédiaire (Figure 60). L'accroissement de ce pic intermédiaire et la baisse du palier de saturation sont des phénomènes que l'on observe en milieu OH^- dilué. Dans le cas présent, l'introduction de As_2O_3 entraîne en effet une baisse de la concentration en ions OH^- selon la réaction suivante [19] :



Le tableau n° 7 regroupe l'essentiel des résultats obtenus en milieu basique.

Tableau n° 7 : Résumé des valeurs caractéristiques

Electrolyte de travail	Pente de Tafel (mV/logi)	Coefficient α	I_s (courant de saturation en A)
KOH 0,1M	242	0,030	$3,5 \cdot 10^{-3}$
NaOH 0,1M	330	0,022	$5 \cdot 10^{-3}$
NaOH 0,1M + LiClO_4	253	0,030	$5 \cdot 10^{-3}$
NaOH 0,1M + NaClO_4	267	0,030	$5 \cdot 10^{-3}$
NaOH 0,1M + As_2O_3	277	0,030	$5,5 \cdot 10^{-4}$

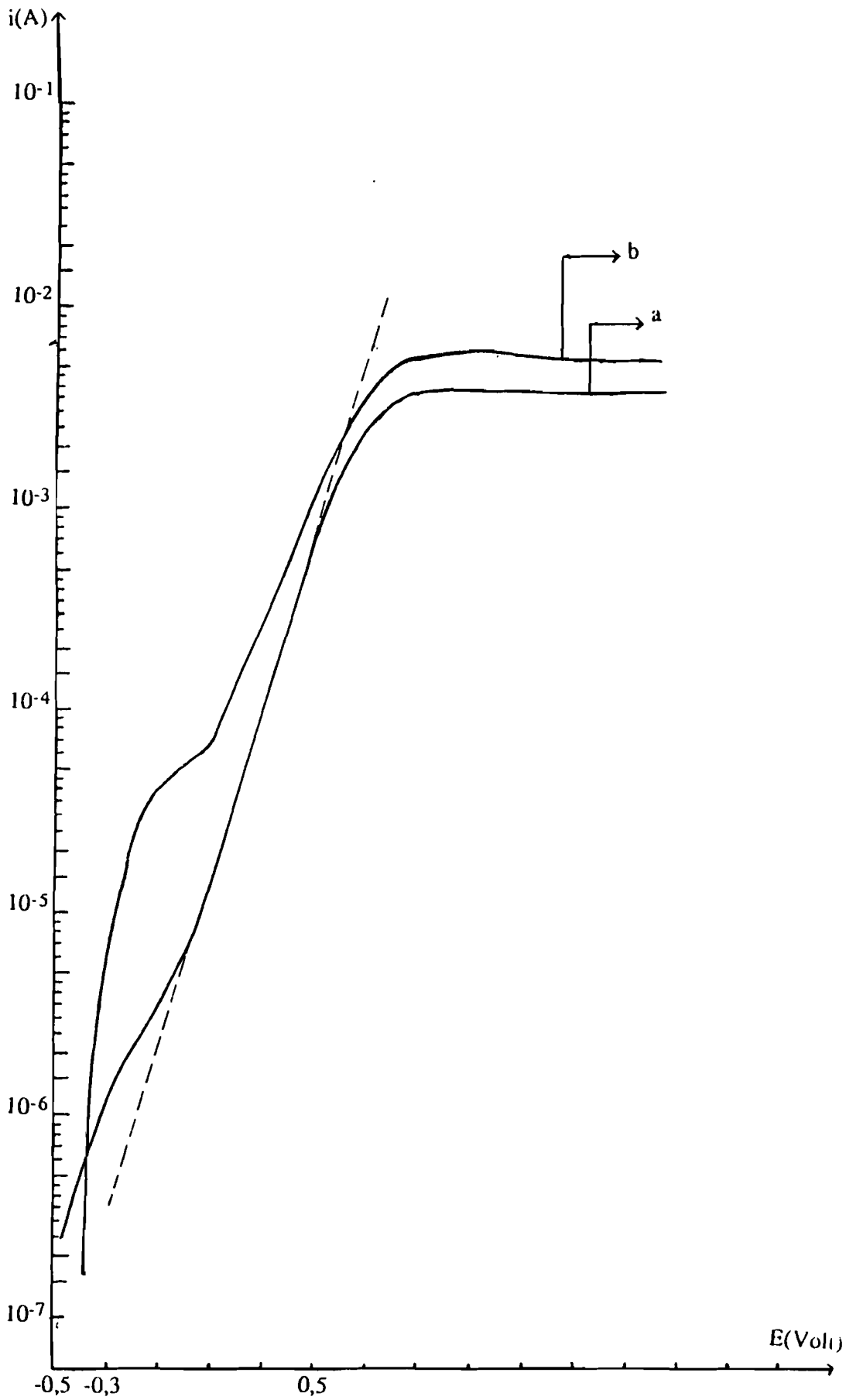


Figure 58 : Influence des cations K^+ et Na^+ sur la valeur du courant de saturation
a. KOH 0,1 M
b. NaOH 0,1 M

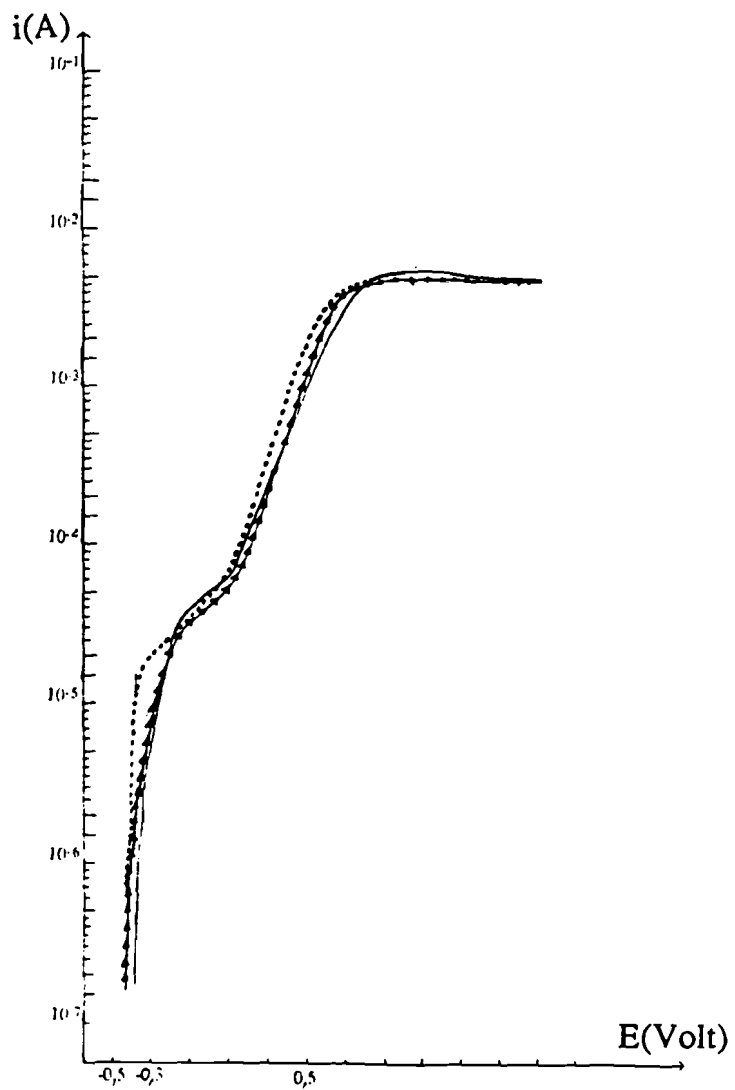


Figure 59 : Influence de ClO_4^- et Li^+ sur la valeur du courant de saturation

- NaOH 0,1 M
- ▲▲▲▲ NaOH 0,1 M + NaClO_4 0,1 M
- NaOH 0,1 M + LiClO_4 0,1 M

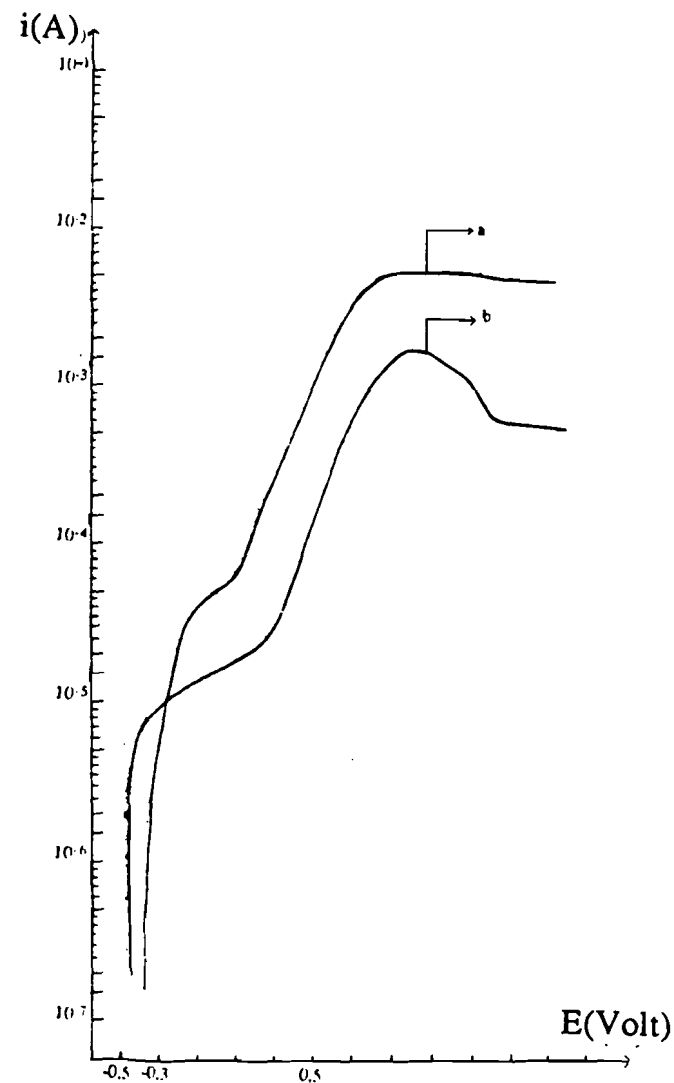


Figure 60 : Influence de As_2O_3

- a. NaOH 0,1 M
- b. NaOH 0,1 M + As_2O_3 saturée

3.3.1.1.2. - Milieu acide

Dans H_2SO_4 0,5 M, on note que :

- i) La transition cathodique-anodique est rapide. comme le montre la figure 61. En zone anodique, on a une portion (1) quasi-verticale. La portion (1) est suivie d'un régime (2) où le pic intermédiaire est très marqué.
- ii) Après plusieurs attaques, les courbes ne sont plus reproductibles. L'échantillon sorti s'est révélé profondément altéré en surface.

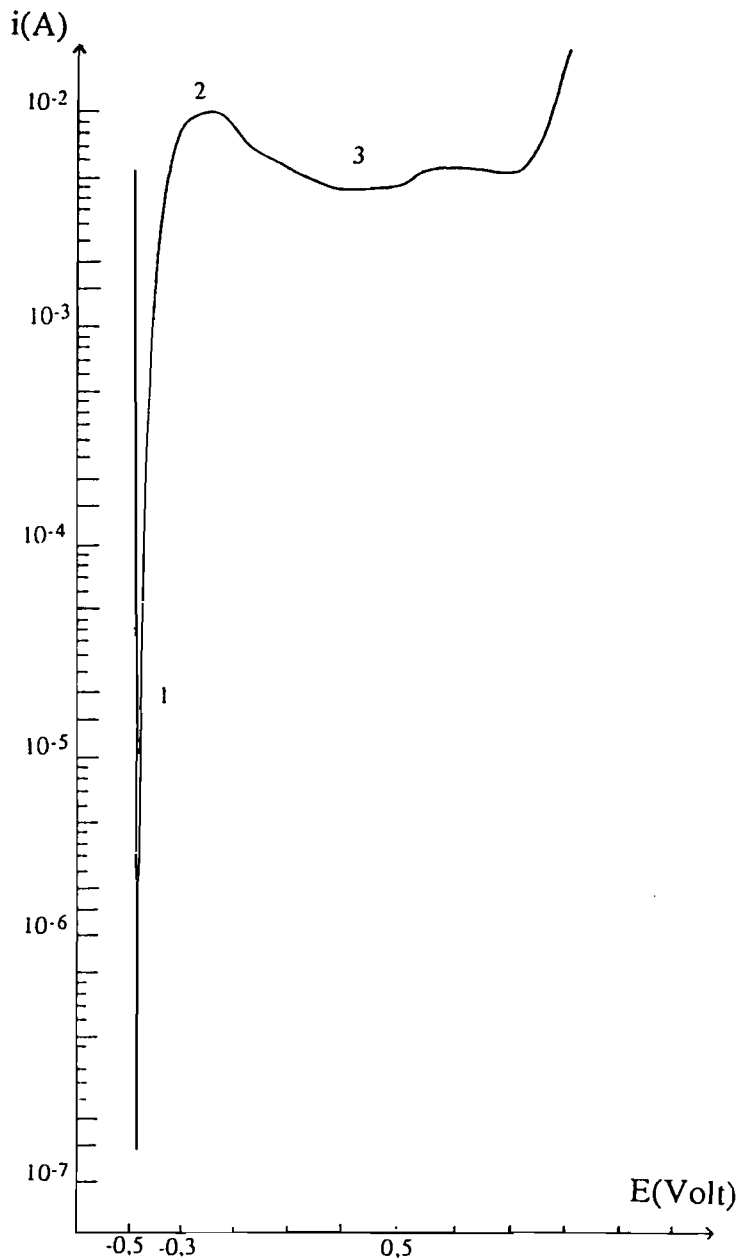


Figure 61 : Polarisation anodique de InP type n en milieu H_2SO_4 0,5 M (obscurité).

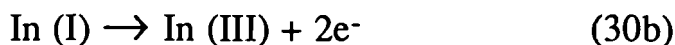
En résumé, la polarisation anodique menée dans l'obscurité s'accompagne d'une dégradation du matériau. On observe en milieu H_2SO_4 une attaque plus destructive que dans KOH , la vitesse de corrosion en milieu acide étant plus accentuée dans le domaine de corrosion qu'en milieu basique [5].

3.3.1.2. - Etude de InP type p

3.3.1.2.1. - Comportement anodique à l'obscurité et sous illumination

Les courbes obtenues dans KOH à l'obscurité présentent toutes un régime de Tafel suivi d'un régime de saturation (Figure 62). Tout comme dans le cas du type n, le courant de saturation varie avec COH^- (diffusion des ions OH^- à la surface de l'électrode) (Figure 63).

Sous illumination dans KOH 0,1 M, le potentiel de transition cathodique-anodique est déplacé vers les valeurs négatives. La courbe (Figure 64) présente alors deux paliers de diffusion. La densité de courant au second palier correspond à celle obtenue dans la situation d'obscurité. Il existe deux paliers d'oxydation. Le second palier correspondrait à un régime d'accumulation pour lequel il y aurait arrivée massive de trous à la surface, ce qui faciliterait la réaction d'oxydation ; le premier à un régime d'appauvrissement. Les réactions d'oxydation envisageables pour InP sont les suivantes :



Sous illumination donc, la dissolution anodique du type p met en évidence 2 paliers d'oxydation correspondant au passage en solution de l'indium sous deux degré d'oxydation comme l'a montré J.P.Basly [21] en voltamétrie cyclique sur un échantillon InP de type p ($N_A=2,0.10^{16}/\text{cm}^3$).

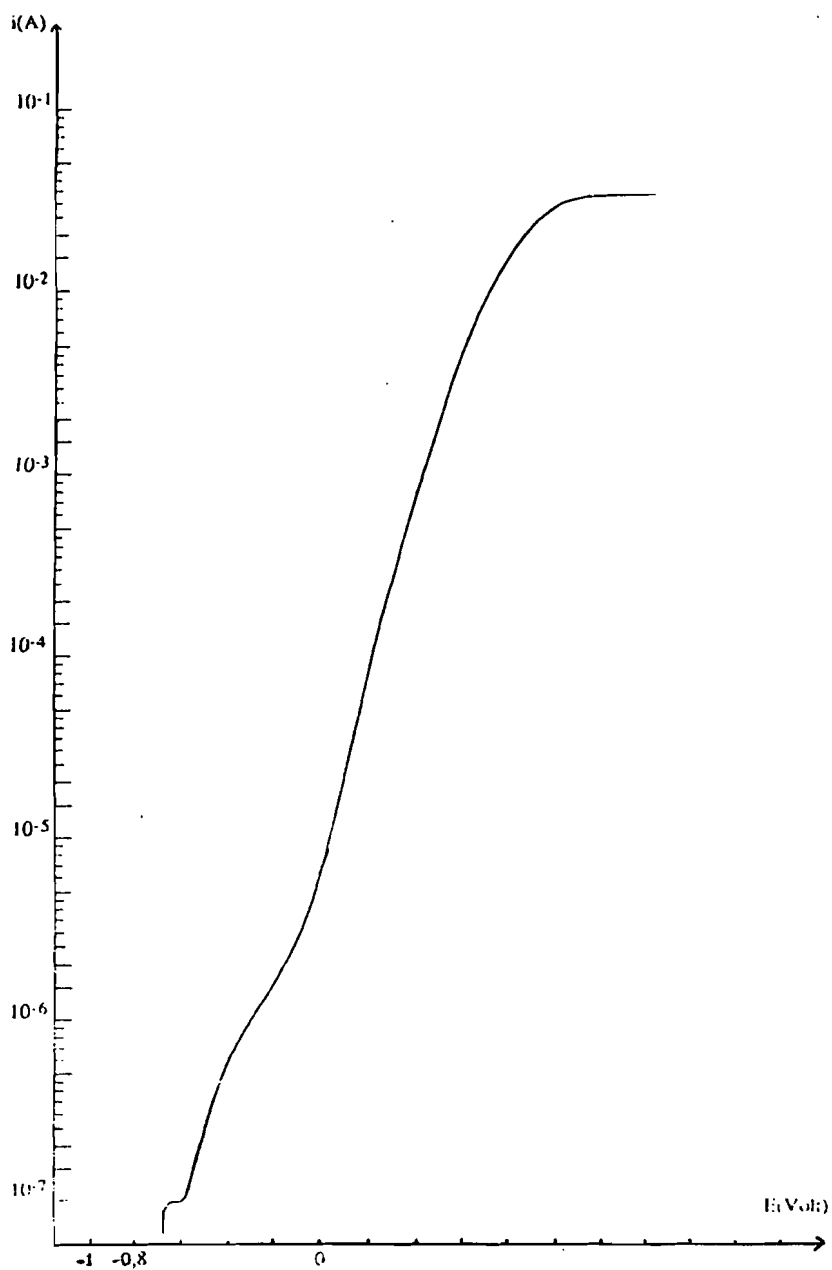


Figure 62 : Polarisation anodique de InP type p en milieu KOH 0,5 M (obscurité).

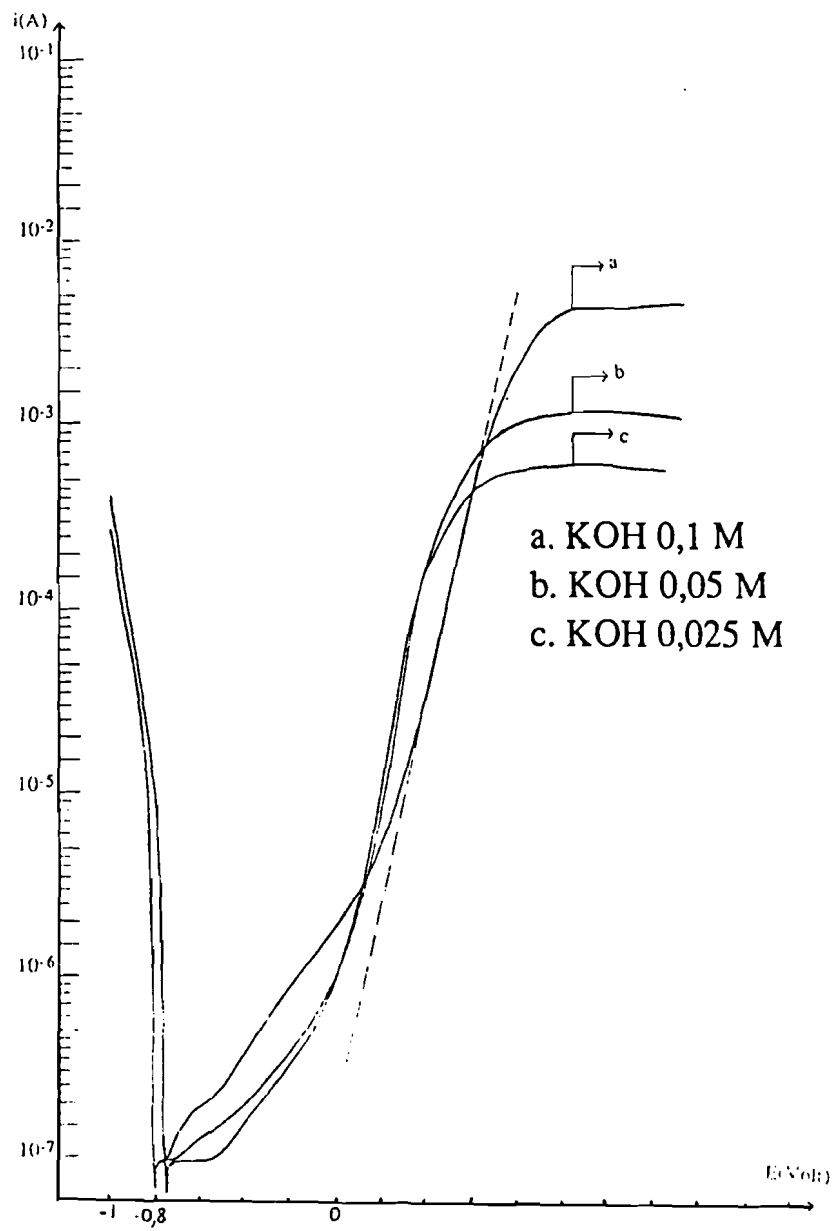


Figure 63 : Influence de la concentration en ions OH^- sur la valeur du courant de saturation de InP type p (obscurité).

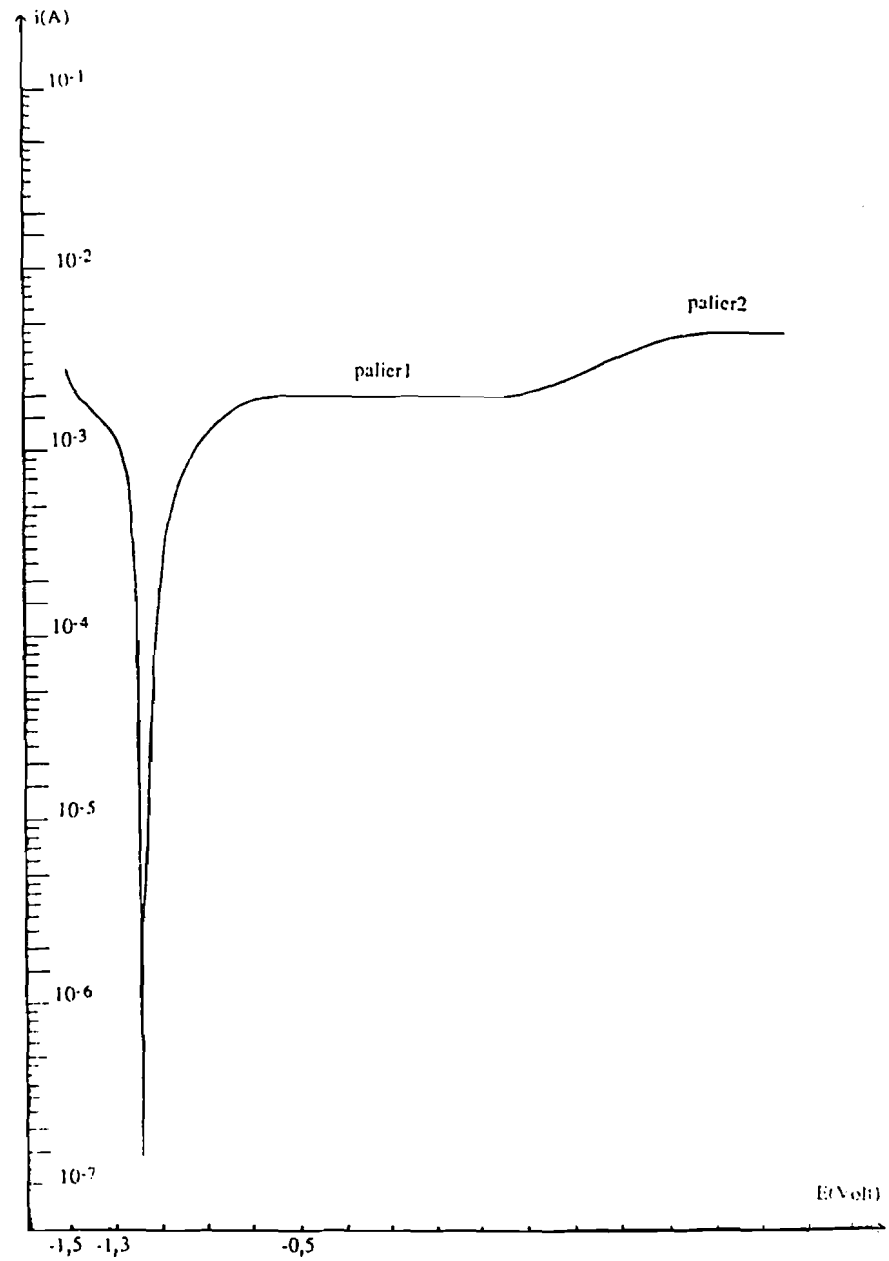


Figure 64 : InP type p : comportement anodique sous illumination dans KOH 0,1M

3.3.1.2.2. - Comportement cathodique à l'obscurité et sous illumination. Influence d'un agent oxydant $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ et du couple rédox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

a). Dans KOH 0,1 M, la courbe de la figure 65 présente un régime de Tafel (1). On n'a pas de palier de saturation bien défini, le courant ne faisant que croître. Le potentiel de transition anodique-cathodique (E_{Tr}) est situé à - 0,82 volt.

b). Sous illumination deux points sont à souligner :

- la portion linéaire (1) est plus étendue ;
- E_{Tr} devient plus négatif : $E_{Tr} = - 1,4$ volt.

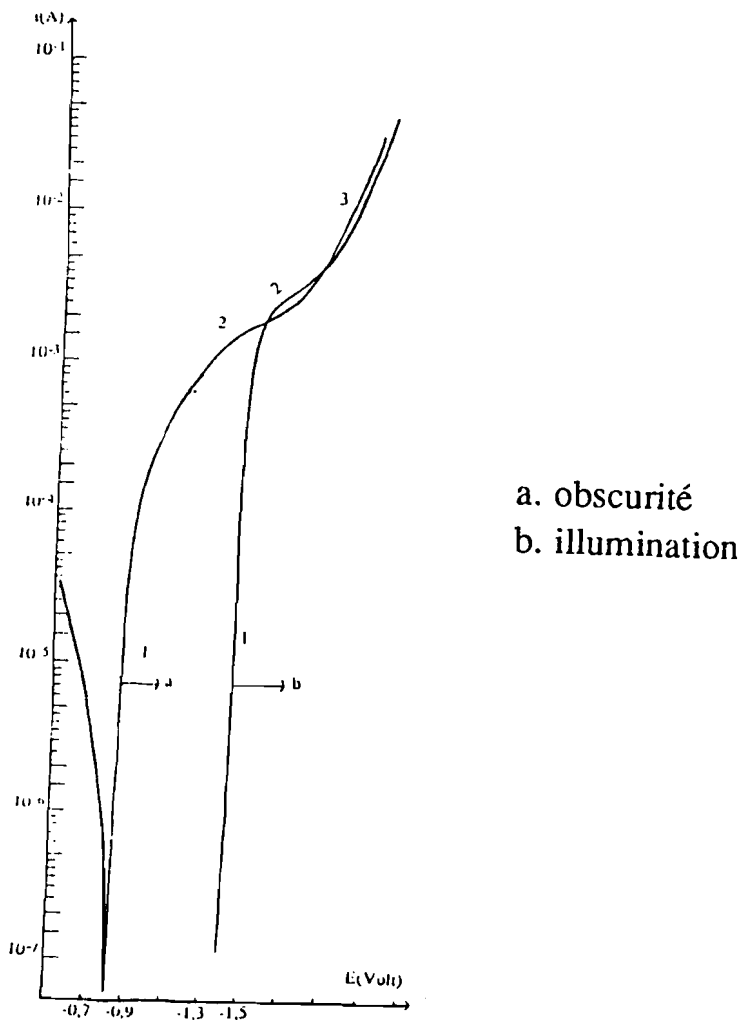


Figure 65 : InP type p : comportement cathodique dans KOH 0,1 M

c). Influence de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

*1 - A l'obscurité la courbe (Figure 66) présente une portion linéaire (1) très étendue. Elle est suivie du régime (2) où le courant varie lentement. Le régime (2) est plus étendu que le même régime dans KOH seul (Figure 65). On a $E_{\text{Tr}} = -0,54$ volt., ce qui indique un déplacement de E_{Tr} vers les potentiels positifs par rapport à la situation sans agent oxydant pour laquelle $E_{\text{Tr}} = -0,82$ volt.

*2 - Sous illumination, le régime (2) est plus restreint et la densité de courant correspondant est plus élevée que celle à l'obscurité. On a $E_{\text{Tr}} = -1,34$ volt., c'est-à-dire un potentiel plus négatif que la situation à l'obscurité (-0,54 V).

d) Influence du couple $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Les points suivant sont à souligner (Figure 67) :

*1 - A l'obscurité et sous illumination, on a les mêmes remarques que celles faites précédemment en c).

*2 - $E_{\text{Tr}1} = -0,56$ volt. à l'obscurité
 $E_{\text{Tr}2} = -1,44$ volt. sous illumination

Sous illumination donc, E_{Tr} est plus négatif que E_{Tr} à l'obscurité. Cela s'explique par la photo-réduction du ferricyanure qui se produit à un potentiel très bas.

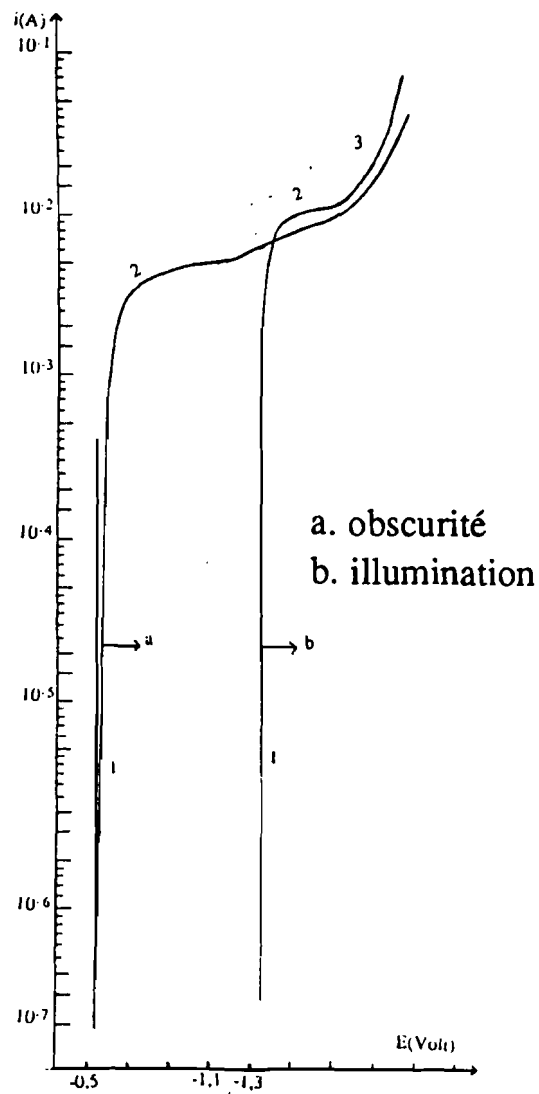


Figure 66 : InP type p : comportement cathodique dans Fe^{III} 0,1 M/KOH 0,1 M

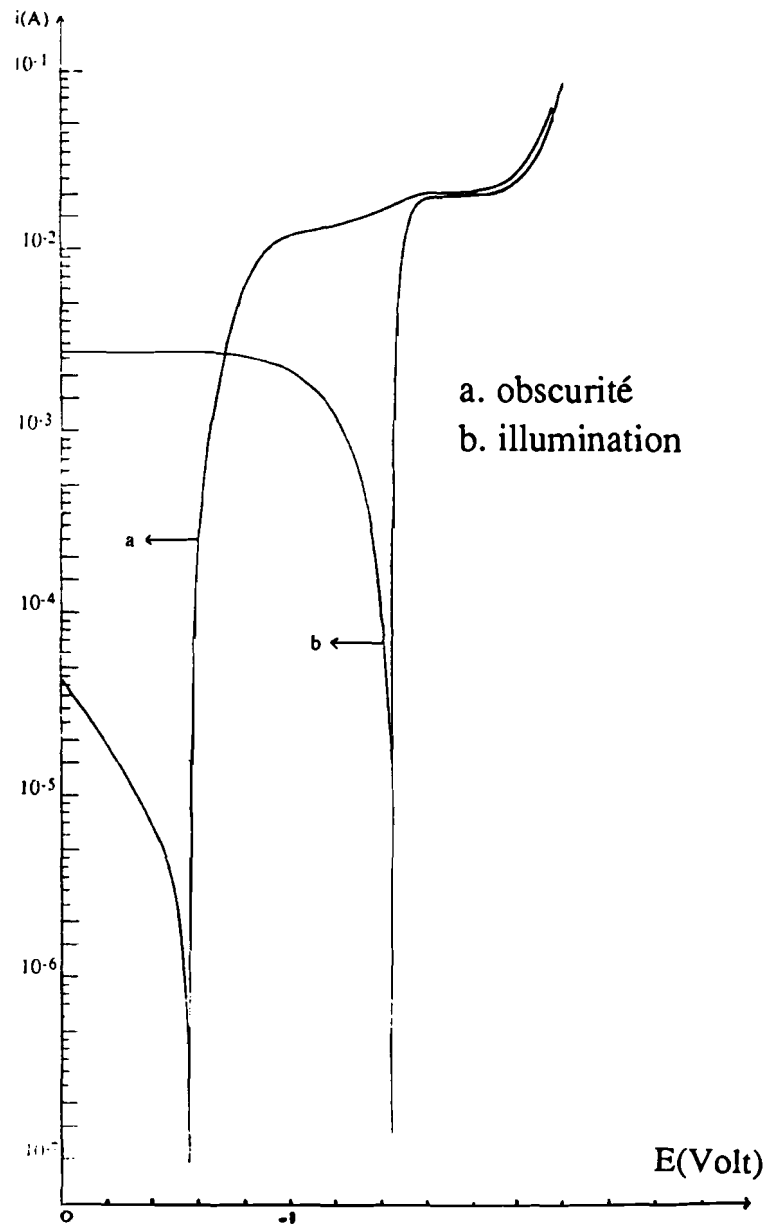


Figure 67 : InP type p : comportement cathodique dans $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}$ 0,1 M/KOH 0,1 M

3.3.1.3. - Caractéristiques des courbes intensité-potentiel

a) En polarisation anodique, l'allure générale des courbes $E = f(\log i)$ permet de distinguer deux régions caractérisées par des régimes différents :

- un régime de Tafel ;
- un régime de saturation marqué par un courant limite I_s .

Ces deux régions sont reliées par un régime intermédiaire ou transitoire sur un domaine de potentiel très restreint.

Analyse du régime intermédiaire

Ce régime précède le régime de saturation et est marqué par une courbe en forme "de bosse" qu'on assimile à un pic. Ce régime, analogue à "une passivation", est attribué à la formation d'une couche d'oxyde plus ou moins soluble selon le pH de la solution. La formation de cette couche est due aux produits de corrosion faisant une barrière plus ou moins efficace selon le pH de la solution. Le courant observé dans ce domaine de potentiel est un courant de transition entre celui de la dissolution anodique (suivant une loi de Tafel) et celui de diffusion.

En milieu basique concentré, l'oxyde est immédiatement dissous sitôt après sa formation si bien que le régime intermédiaire se confond avec le régime de saturation (exemple Figure 57 : KOH 0,2 M). Par contre, en milieu basique dilué (c'est le cas de KOH 0,025 M) où l'oxyde a le temps de se former, on a bien l'apparition du régime intermédiaire ("bosse naissante").

En milieu acide, le pic observé est nettement plus marqué. Vraisemblablement, l'oxyde qui se forme dans la zone transitoire se dissout difficilement ou lentement.

Expérimentalement, après plusieurs balayages en polarisation anodique, la surface du matériau est profondément altérée, et il faut procéder à un décapage chimique et/ou un polissage mécanique si l'on veut obtenir des courbes reproductibles.

Analyse du régime de saturation

Après le régime transitoire, on observe une légère diminution du courant électrique qui atteint alors une valeur limite ne dépendant pas de la polarisation de l'électrode.

En fait, les courants anodiques limites obtenus dans le régime de saturation correspondent à une cinétique d'électrode complexe prenant en compte les facteurs suivants :

- 1) Un courant limite dû à la présence d'une couche barrière formée à partir des produits de corrosion ;
- 2) Un courant limite de diffusion (transfert de masse par diffusion) noté $I_{s\infty}$. $I_{s\infty}$ varie avec la concentration de l'espèce électroactive A intervenant dans la réaction d'électrode.

$$I_{s\infty} = k.C_A \quad (31) \quad \begin{array}{l} k = \text{constante de diffusion de A} \\ C_A = \text{concentration de A} \end{array}$$

- 3) Un courant d'activation pure dû à l'influence de la réaction en surface (transfert de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte). Ce courant est noté I_s^* .

$I_{s\infty}$ et I_s^* sont reliées par la relation suivante :

$$\frac{1}{I_s} = \frac{1}{I_s^*} + \frac{1}{I_{s\infty}} \quad (32)$$

La variation de la densité de courant en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode permet de séparer I_s^* et $I_{s\infty}$ à un potentiel donné. En effet, lorsque le critère de Levitch est vérifié, on a :

$$\frac{1}{I_{s\infty}} = B.\omega^{-1/2} \quad (33) \quad \begin{array}{l} \omega = \text{vitesse de rotation de l'électrode} \\ B = \text{constante} \end{array}$$

La variation de $\frac{1}{I_s}$ en fonction de $\omega^{-1/2}$ est linéaire dans ce cas :

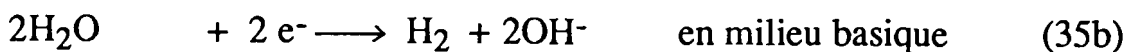
$$\frac{1}{I_s} = \frac{1}{I_{s^*}} + B \cdot \omega^{-1/2} = f(\omega^{-1/2}) \quad (34)$$

avec $\frac{1}{I_{s^*}}$ = ordonnée à l'origine.

Si I_{s^*} est très grand par rapport à $I_{s\infty}$ (cas d'une réaction de transfert de charge très rapide), $\frac{1}{I_s}$ passe par l'origine. Dans ce cas, la diffusion des ions est l'étape lente de la réaction, et c'est elle qui détermine le courant I_s du palier de saturation.

En général, il faut considérer qu'on a une cinétique mixte d'activation-diffusion. Une telle cinétique a été mise en évidence sur GaAs type n ($N_D = 2,5 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$) [9], et sur InP type n ($N_D = 5,0 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$) [21]. Enfin, les travaux de H. TRAORE [5] ont montré que même pour un matériau de type p, on peut observer un palier de saturation interprété de façon classique par la diffusion des ions en surface, diffusion considérée comme étape limitante du fait de la surtension de concentration qui n'est plus négligeable aux polarisations élevées.

b) En polarisation cathodique, la forme de la courbe montre que le palier de saturation n'est pas bien défini, le courant ne faisant que croître. Un tel phénomène peut être attribué à la réduction du solvant avec dégagement d'hydrogène selon :



3.3.2. - Caractéristiques potentiostatiques de MoSe₂

3.3.2.1.- Introduction

Les cristaux de MoSe₂ étudiés ont été répartis en série selon l'agent de transport mis en jeu et selon le gradient de température utilisé. Le tableau n° 8 indique les caractéristiques des échantillons. Les monocristaux étudiés sont tous de type n. Les conditions d'élaboration de ces matériaux ont déjà été décrites au paragraphe 3.1.3.

Tableau n° 8 : Caractéristiques des échantillons étudiés

N° de la série	Agent de transport utilisé pour la croissance	Dopage	Nombre d'électrodes
1	SeCl ₄ (air)	Nb	3
2	SeCl ₄	-	3
3	TeCl ₄	-	3
4	TeCl ₄ (air)	-	2
5	TeCl ₄	-	2
6	Br ₂	-	2
7	I ₂	Nb	2
8	I ₂	-	2
9	I ₂	-	2

Les électrolytes utilisés et les couples rédox associés sont indiqués ci-après :

KOH 0,1 M

H₂SO₄ 0,05 M ; HNO₃ 0,1 M ; HClO₄ 0,1 M

Na₂SO₄ 0,5 M.

KI + I₂ dans H₂O

K₃[Fe(CN)₆]/K₄ [Fe(CN)₆], 3H₂O (Fe^{III}/Fe^{II}) dans KOH,

H₂SO₄, HNO₃

3.3.2.2. - Etude des différentes sériessérie n° 1

3 électrodes dénommées 1.1, 1.2 et 1.3 ont été montées avec les cristaux issus de cette série.

Electrode 1.1

La courbe obtenue en milieu KOH 0,1 M à l'obscurité est représentée à la figure 68 : le potentiel de transition cathodique-anodique est situé à -0,34 volt., le courant de saturation I_s est égal à $5 \cdot 10^{-3}$ A.

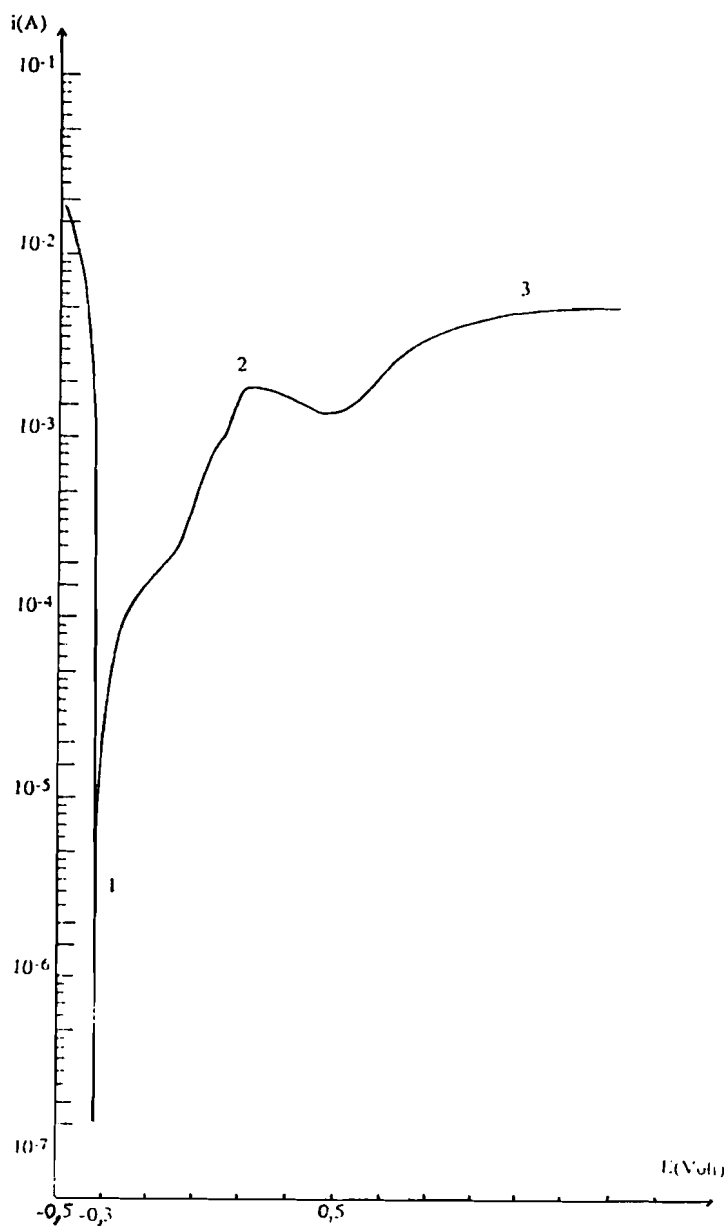


Figure 68 : Polarisation anodique de MoSe₂ 1.1
en milieu KOH 0,1 M (obscurité).

Electrode 1.2

Les caractéristiques des courbes obtenues (Figures 69-75) sont indiquées dans les tableaux 9 et 10.

Tableau n° 9: Etude de MoSe₂ 1.2 dans divers électrolytes (sans couple rédox)

Electrolyte	KOH 0,1 M	HClO ₄ 0,1 M	HNO ₃ 0,1 M	H ₂ SO ₄ 0,05M	Na ₂ SO ₄ 0,5M
Is (A) obscurité	5.10 ⁻³	-	-	-	-
Is (A) illumination	1,5.10 ⁻²	-	-	-	-
E _{Tr} (V) obscurité	- 0,46	- 0,34	- 0,42	0,46	- 0,22
E _{Tr} (V) illumination	- 0,5	- 0,46	- 0,34	- 0,48	- 0,5

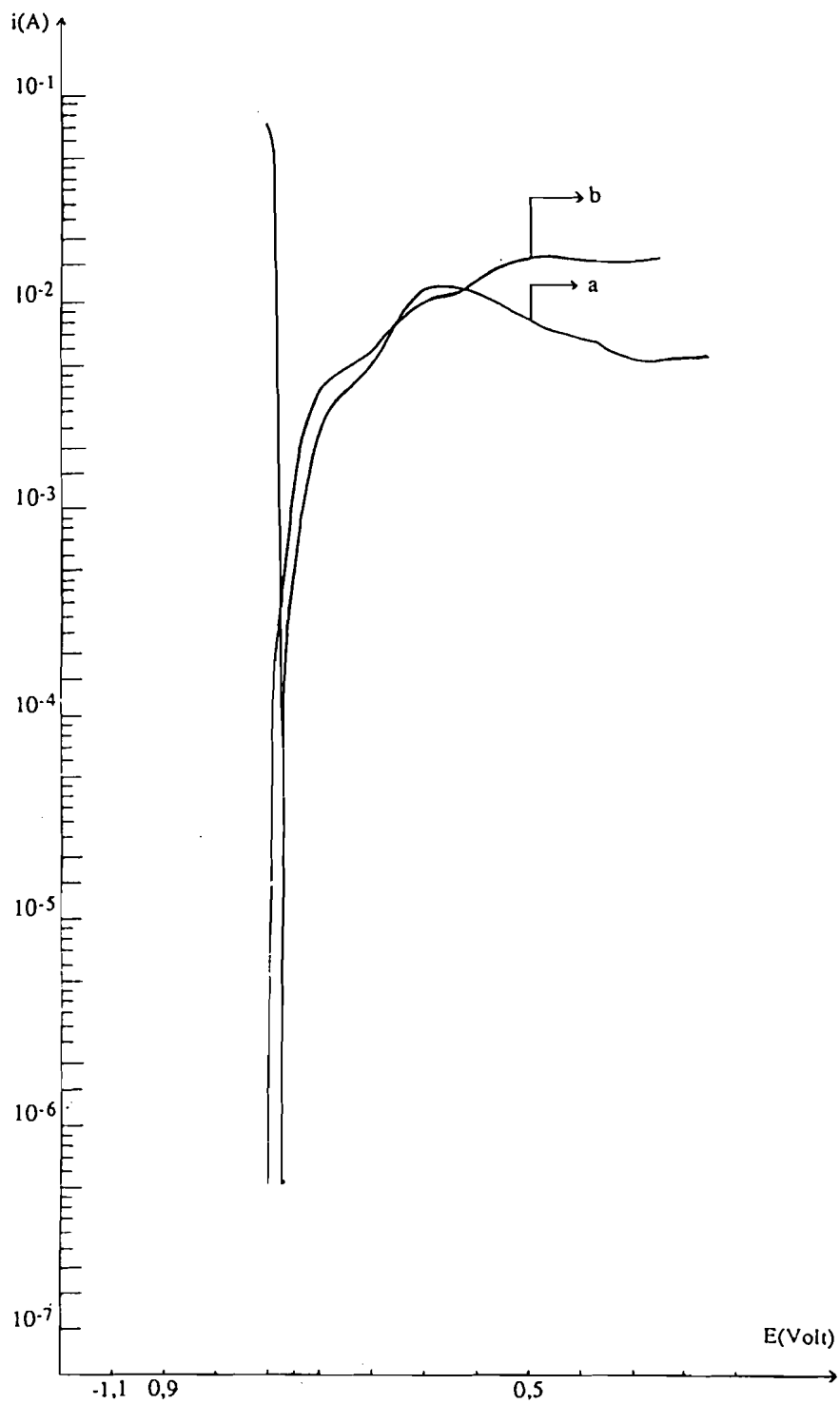


Figure 69 : Polarisation anodique de MoSe₂ 1.2. en milieu KOH 0,1 M
a. obscurité
b. illumination

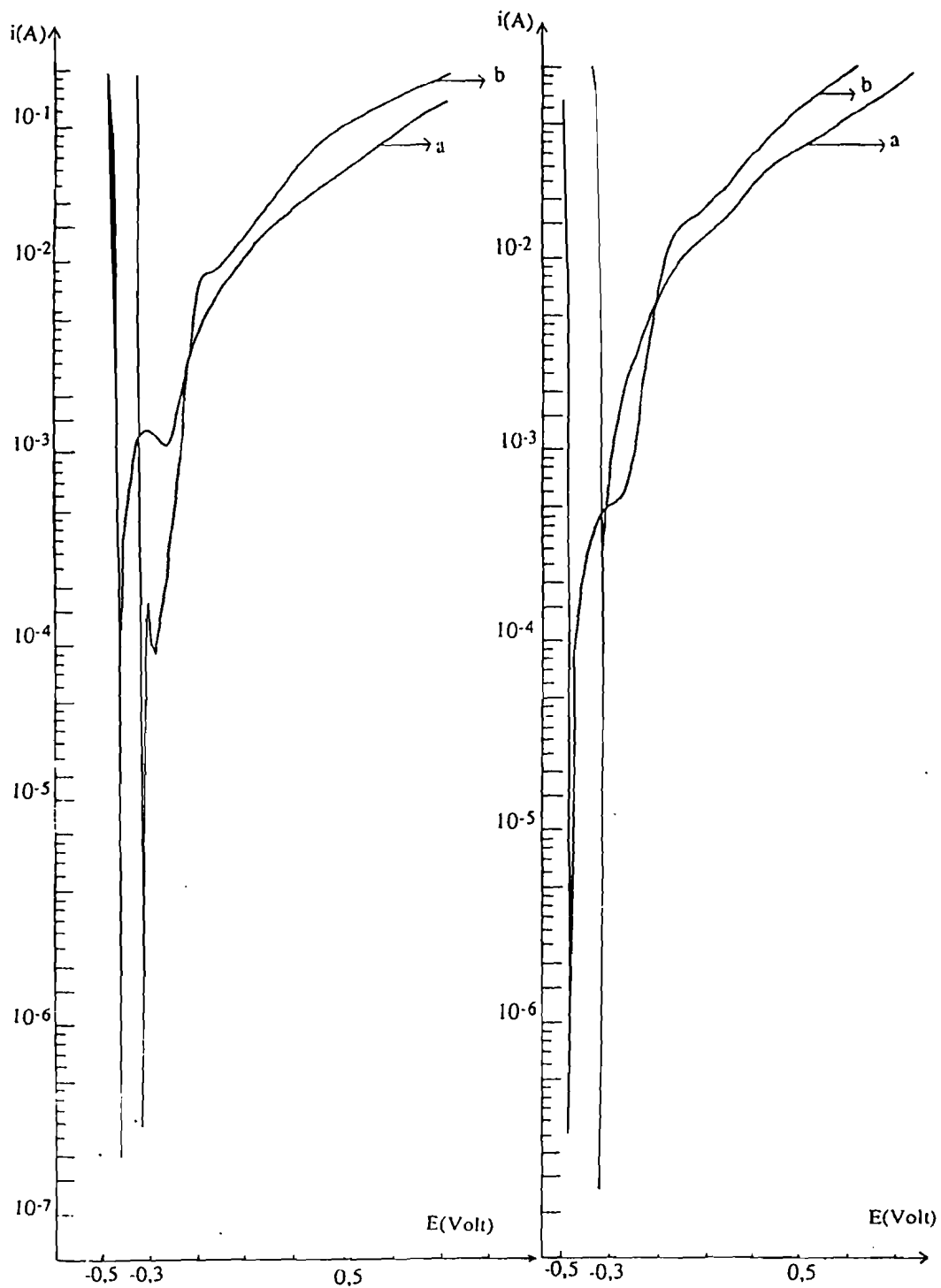


Figure 70 : Polarisation anodique de MoSe₂ 1.2.

en milieu HNO₃ 0,1 M

- a. obscurité
- b. illumination

Figure 71 : Polarisation anodique de MoSe₂ 1.2.

en milieu HClO₄ 0,1 M

- a. obscurité
- b. illumination

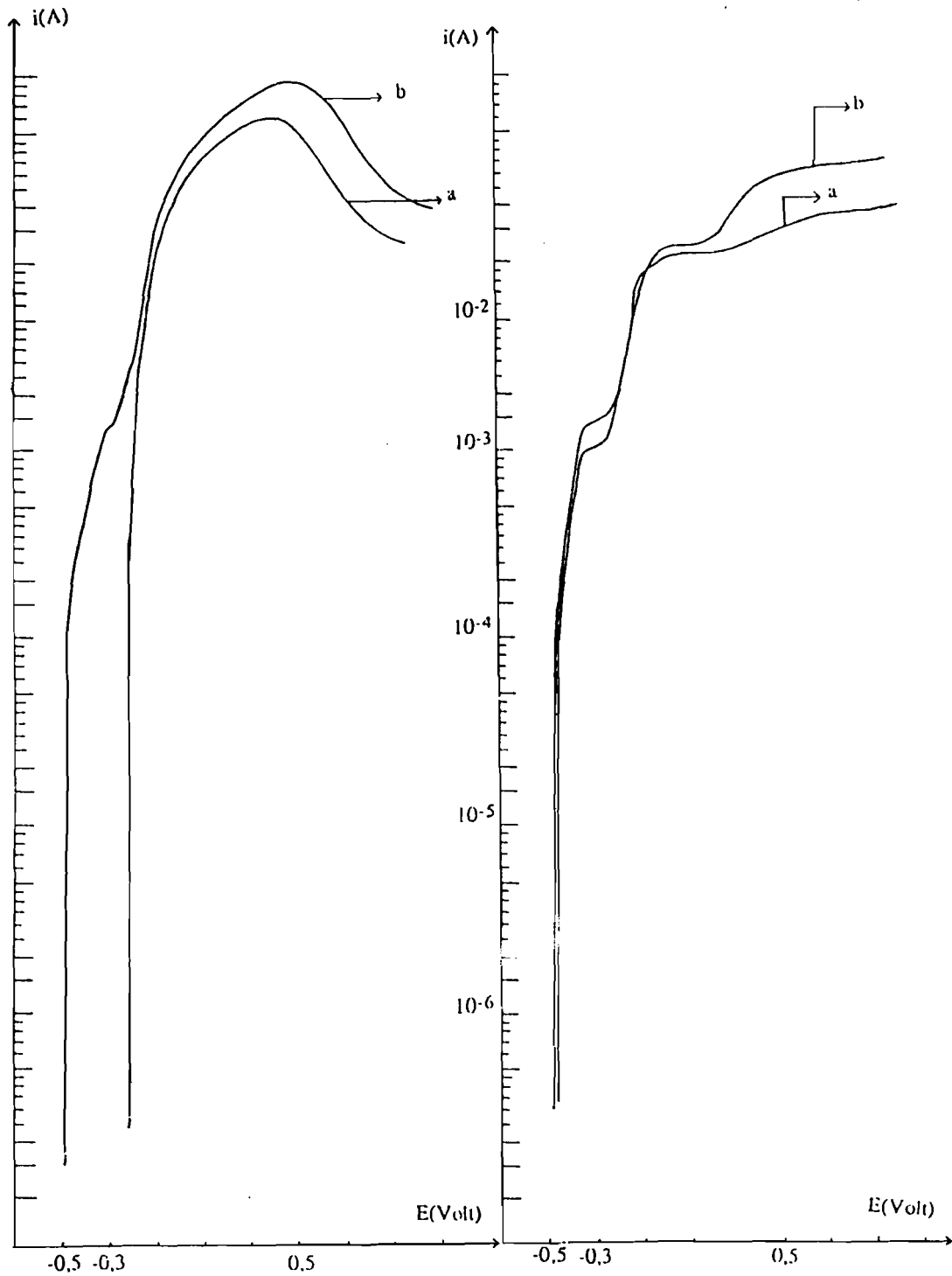


Figure 72 : Polarisation anodique de MoSe₂ 1.2.
 en milieu Na₂SO₄ 0,5 M
 a. obscurité
 b. illumination

Figure 73 : Polarisation anodique de MoSe₂ 1.2.
 en milieu H₂SO₄ 0,05 M
 a. obscurité
 b. illumination

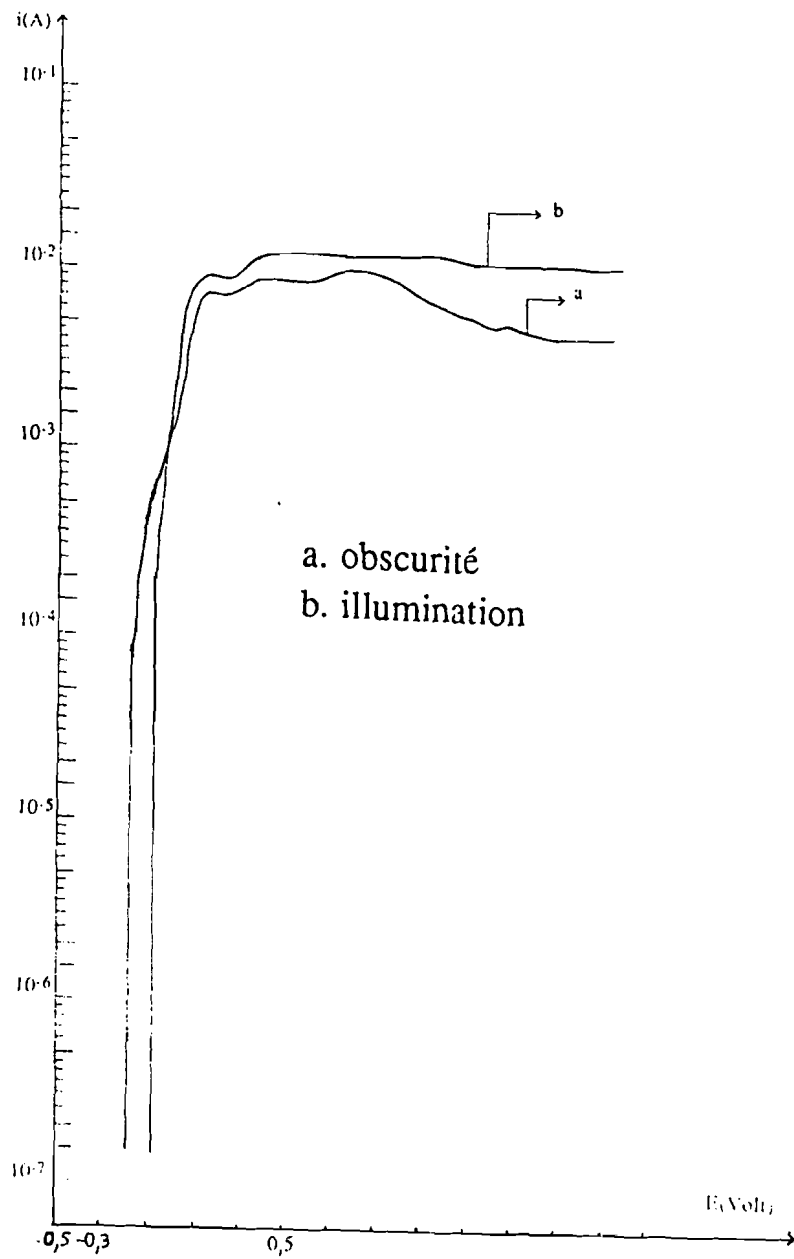


Figure 74 : Comportement anodique de MoSe₂ 1.2. en milieu Fe^{III} + Fe^{II} 0,1 M dans H₂SO₄ 0,05 M

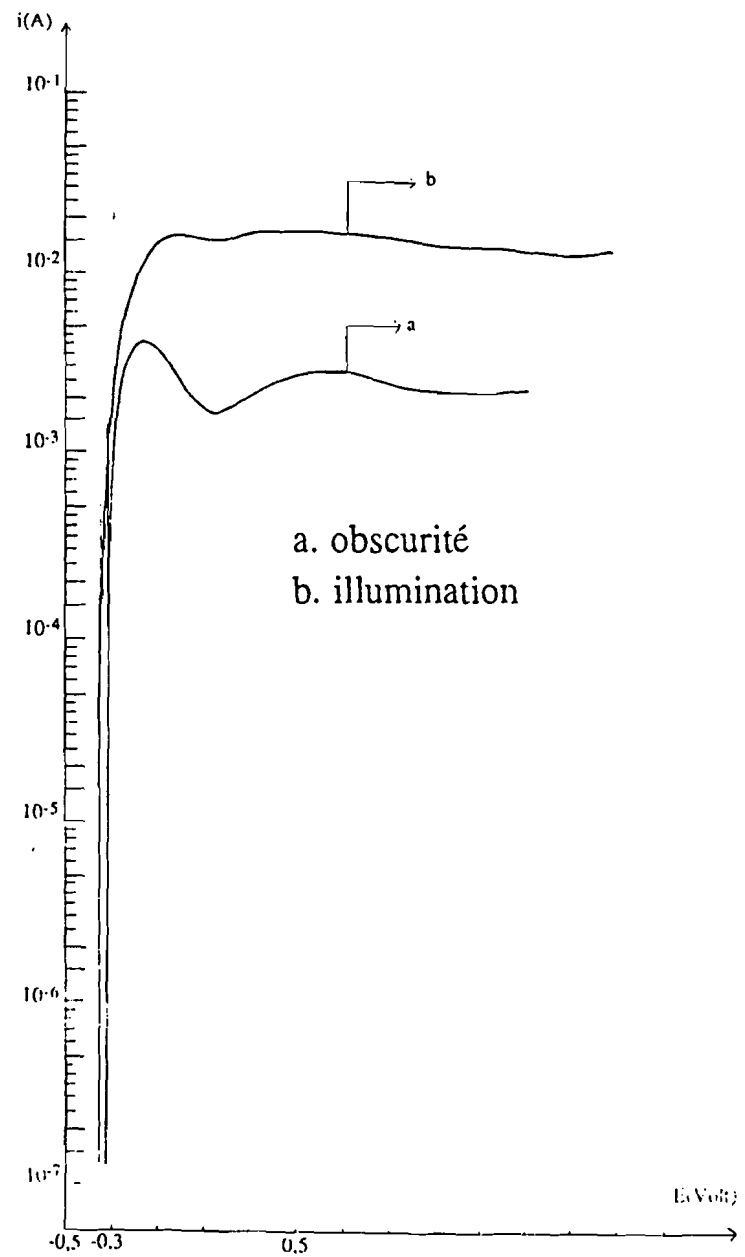


Figure 75 : Comportement anodique de MoSe₂ 1.2. en milieu KI(0,2 M) + I₂(0,025 M)

Tableau n° 10 : Etude de MoSe₂ 1.2. : utilisation de couple rédox.

Electrolyte	Fe ^{III} /Fe ^{II} 0,1 M dans H ₂ SO ₄ 0,05 M	KI (0,2 M) + I ₂ (0,025 M)
I _s obscurité (A)	4.10 ⁻³	2,25.10 ⁻³
I _s illumination (A)	10 ⁻²	1,5.10 ⁻²
E _{Tr} obscurité (V)	- 0,18	- 0,34
E _{Tr} illumination (V)	- 0,08	- 0,36

A l'exception de KOH 0,1 M, l'utilisation d'électrolyte sans couple rédox ne donne pas de courant de saturation. La densité de courant sous illumination est supérieure à celle à l'obscurité: $I_s \text{ illu} > I_s \text{ obs}$.

L'utilisation de couple rédox donne un courant I_s bien défini. C'est le cas de KI + I₂, et de Fe^{III}/Fe^{II} dans H₂SO₄ 0,05 M. Dans ce dernier cas, il est intéressant de comparer les valeurs des potentiels de transition (E_{Tr}) dans H₂SO₄ avec ou sans couple rédox (Figures 73 et 74) .

E_{Tr} = - 0,46 volt. à l'obscurité sans couple rédox

E_{Tr} = - 0,18 volt à l'obscurité avec couple rédox

L'utilisation de couple rédox a pour effet de modifier la forme de la courbe : la portion (1) est plus étendue, le régime intermédiaire en (2) est moins marqué, et le potentiel de transition est moins négatif.

Electrode 1.3

Les caractéristiques des courbes obtenues (Figures 76-81) sont regroupées dans les tableaux 11 et 12. Ces courbes indiquent que le comportement de l'électrode 1.3 est identique à celui des autres électrodes de la même série.

Tableau n° 11: Etude de MoSe₂1.3. dans divers électrolytes(sans couple rédox)

Electrolyte	H ₂ SO ₄ 0,05 M	KOH 0,1 M	HNO ₃ 0,1 M
I _s obscurité (A)	-	9.10 ⁻³	-
I _s illumination (A)	-	1,5.10 ⁻²	-
E _{Tr} obscurité (V)	- 0,34	- 0,36	- 0,32
E _{Tr} illumination (V)	- 0,36	- 0,36	-

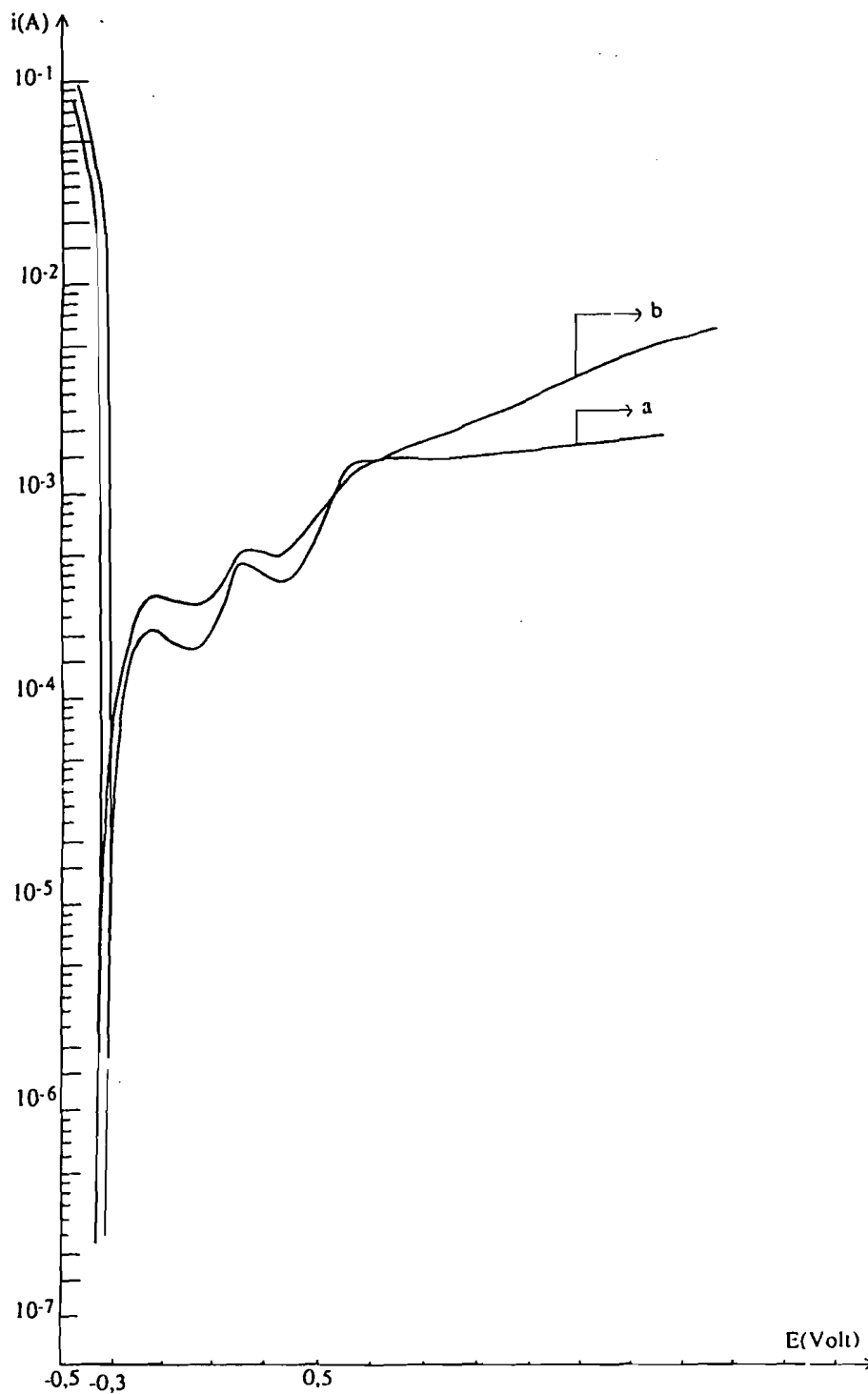


Figure 76 : Polarisation anodique de MoSe₂ 1.3.
en milieu H₂SO₄ 0,05 M
a. obscurité
b. illumination

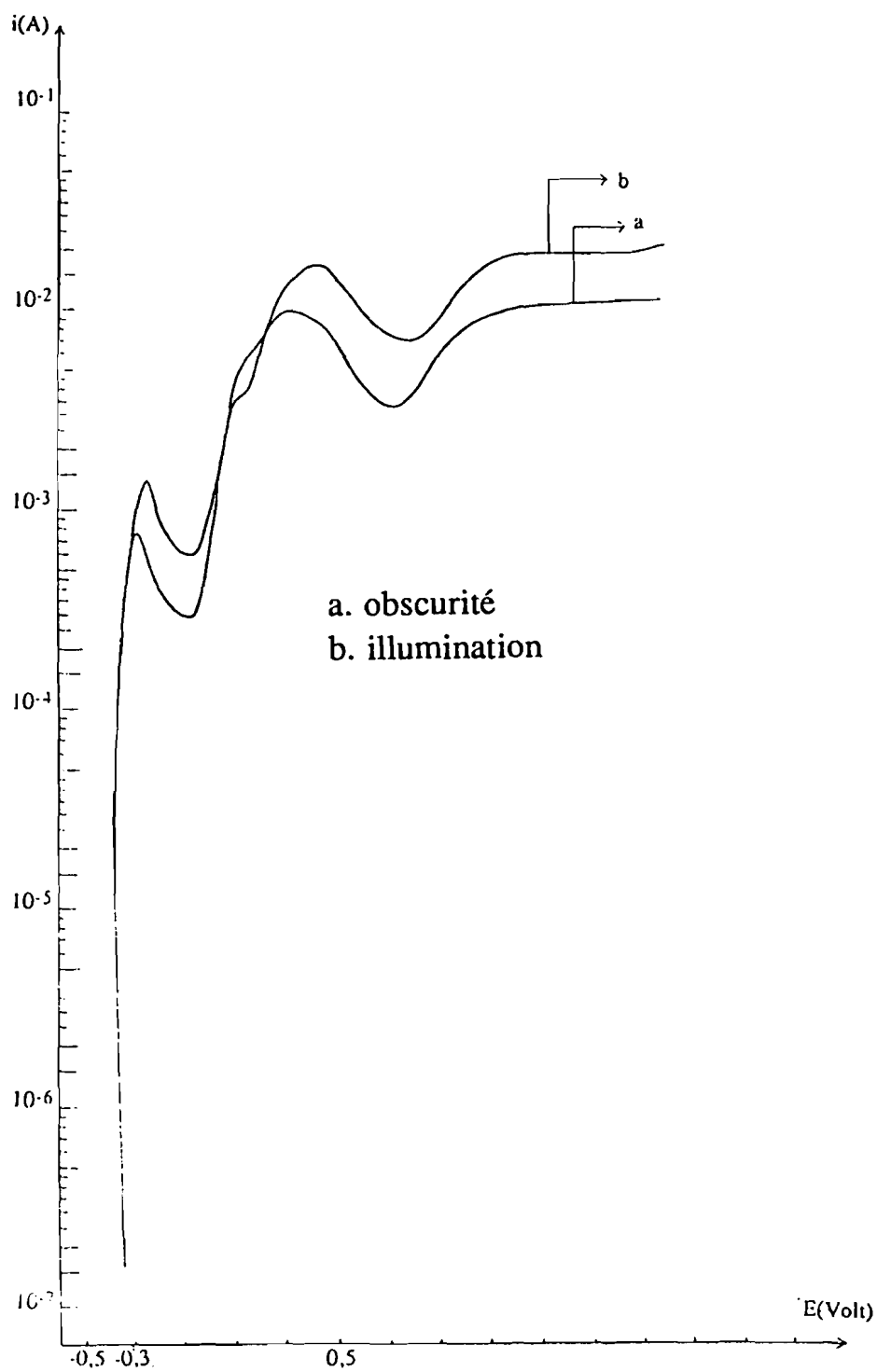


Figure 77 : Polarisation anodique de MoSe₂ 1.3.
en milieu KOH 0,1 M

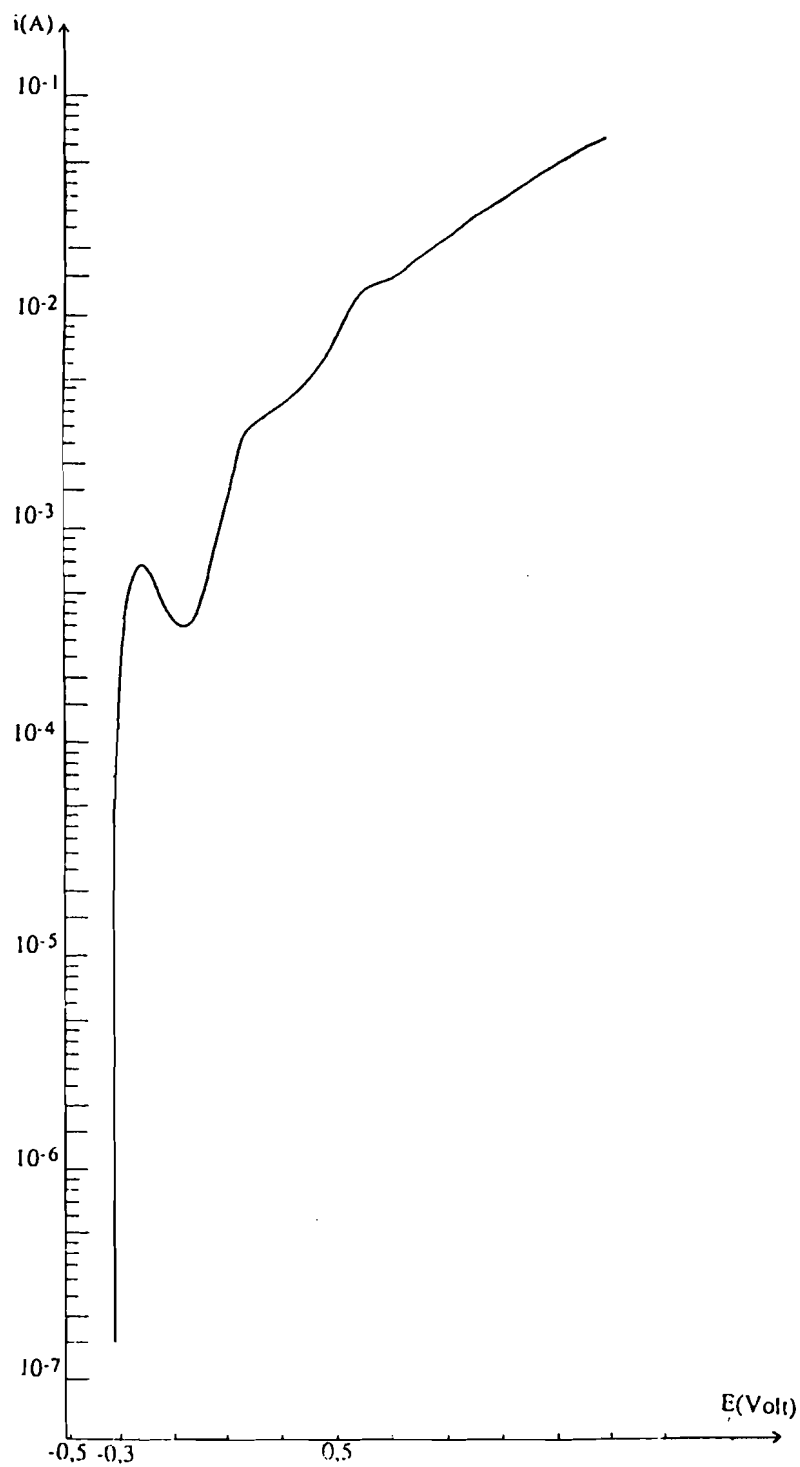


Figure 78 : Polarisation anodique de MoSe₂ 1.3.
en milieu HNO₃ 0,1 M (obscurité)

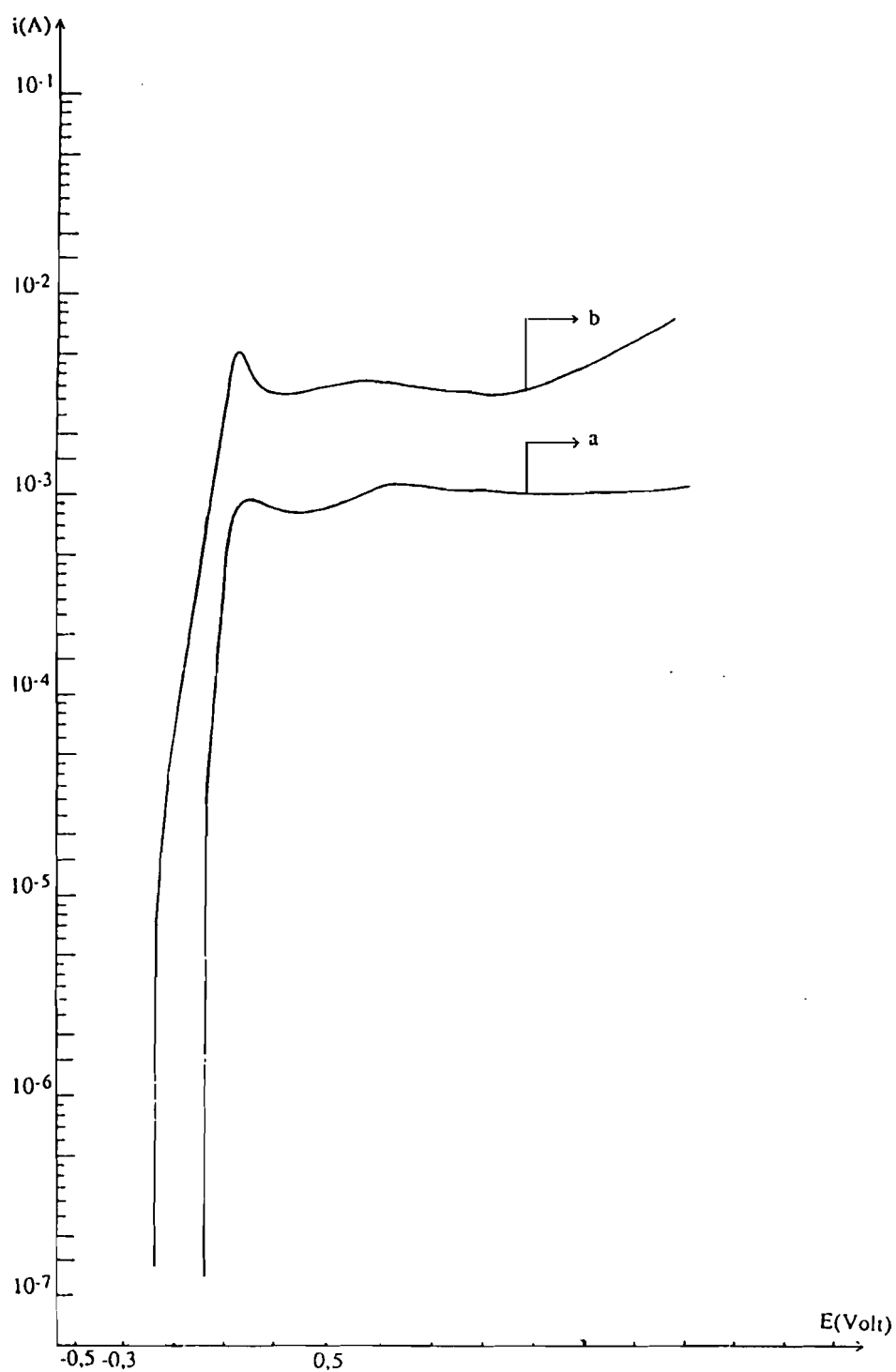


Figure 79 : Polarisation anodique de MoSe₂ 1.3. en milieu Fe^{III} + Fe^{II} 0,1 M dans H₂SO₄ 0,05 M
a. obscurité
b. illumination

Tableau n° 12 : Utilisation d'électrolytes rédox dans l'étude de MoSe₂ 1.3.

Electrolytes	Fe ^{III} /Fe ^{II} 0,1 M dans H ₂ SO ₄ 0,05 M	Fe ^{III} /Fe ^{II} 0,1 M dans KOH 0,1 M	Fe ^{III} /Fe ^{II} 0,1 M dans HNO ₃ 0,1 M
I _s obscurité (A)	10 ⁻³	5.10 ⁻³	5.10 ⁻³
I _s illumination (A)	-	10 ⁻²	8.10 ⁻³
E _{Tr} obscurité (V)	0,02	0	0
E _{Tr} illumination (V)	- 0,18	- 0,02	0,02

Nous avons comparé les caractéristiques des différentes électrodes de la série n° 1 en milieu KOH 0,1 M, électrolyte pour lequel on a un courant de saturation bien défini. Le tableau n° 13 indique que I_s est de l'ordre de 10⁻³ A à l'obscurité (obs) et 10⁻² A sous illumination (illu).

Tableau n° 13 : Caractéristiques des électrodes de la série 1 dans KOH 0,1 M

Electrode	I _s obscurité (A)	I _s illumination (A)	E _{Tr} obscurité (V)	E _{Tr} illumination (V)
1.1	5.10 ⁻³	-	-0,34	-
1.2	5.10 ⁻³	1,5.10 ⁻²	-0,46	-0,5
1.3	9.10 ⁻³	1,5.10 ⁻²	-0,36	-0,36

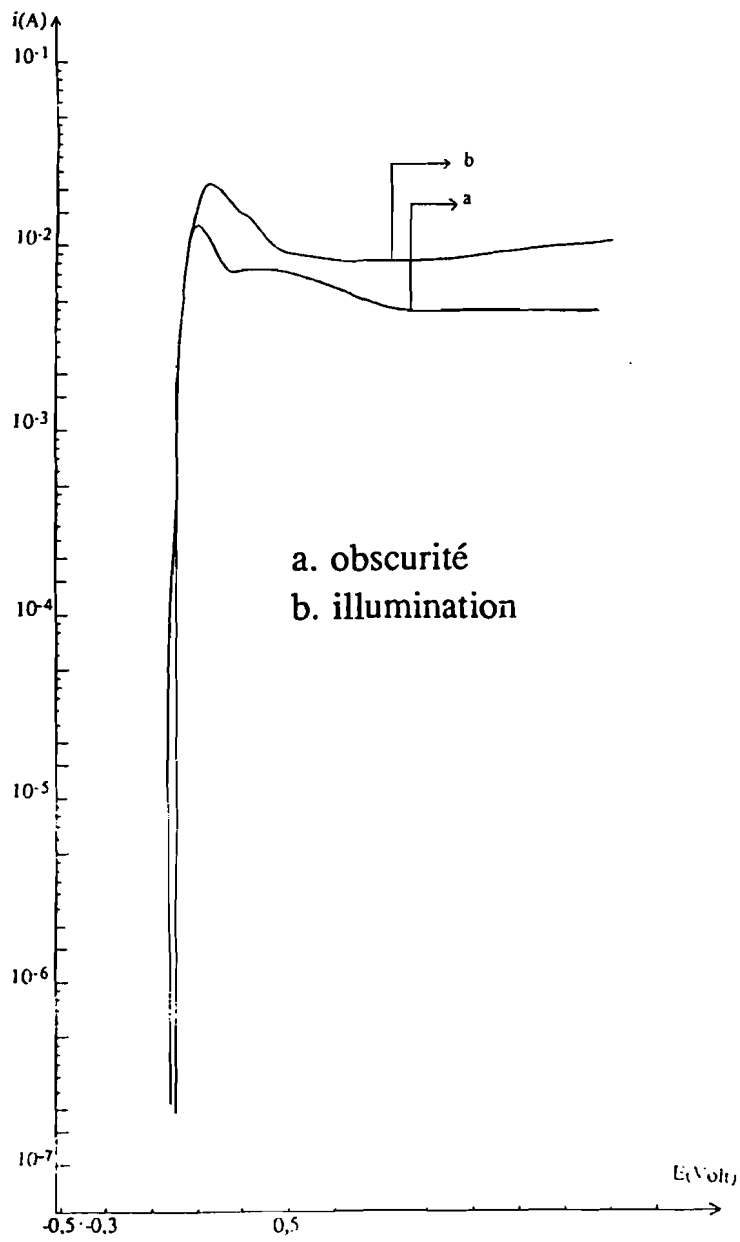


Figure 80 : Comportement anodique de MoSe₂ 1.3. en milieu Fe^{III} + Fe^{II} 0,1 M dans KOH 0,1 M

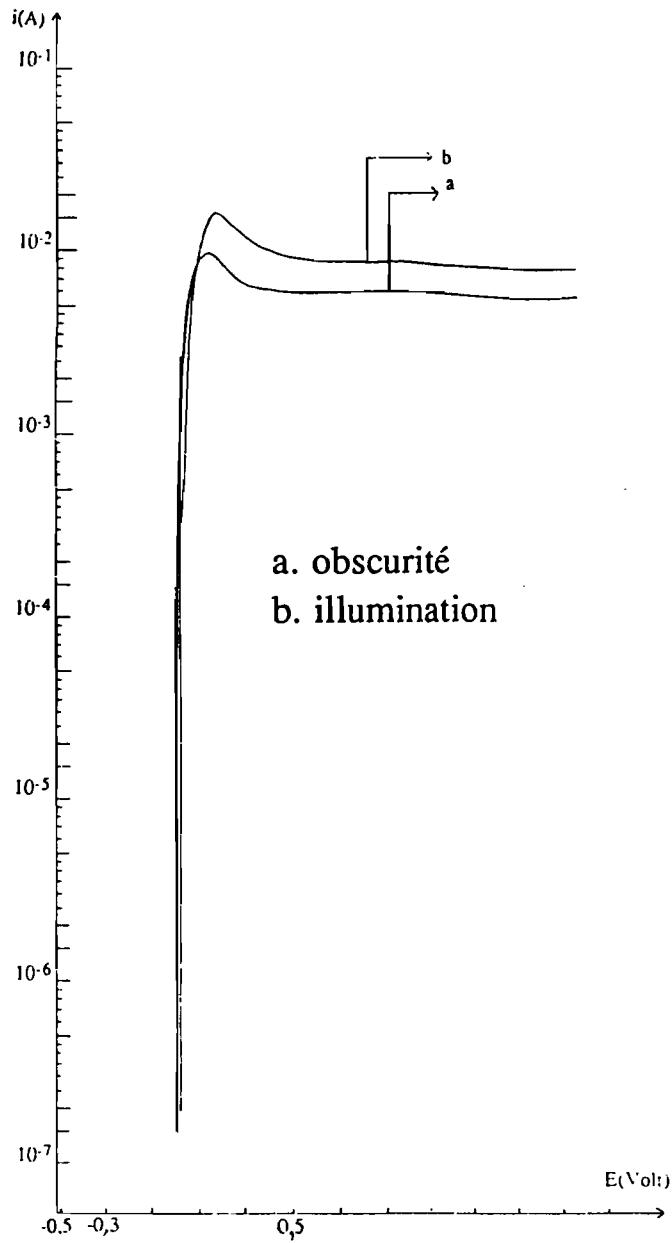


Figure 81 : Comportement anodique de MoSe₂ 1.3. en milieu Fe^{III} + Fe^{II} 0,1 M dans HNO₃ 0,1 M

série n° 2

Nous disposons de trois électrodes dans cette série : 2.1, 2.2 et 2.3. Les phénomènes mis en évidence sont les mêmes que ceux qui ont été observés lors de l'étude des électrodes de la série n° 1 :

- ainsi en milieu KOH 0,1 M, on a un courant de saturation bien défini comme le montre la courbe de la figure 82.

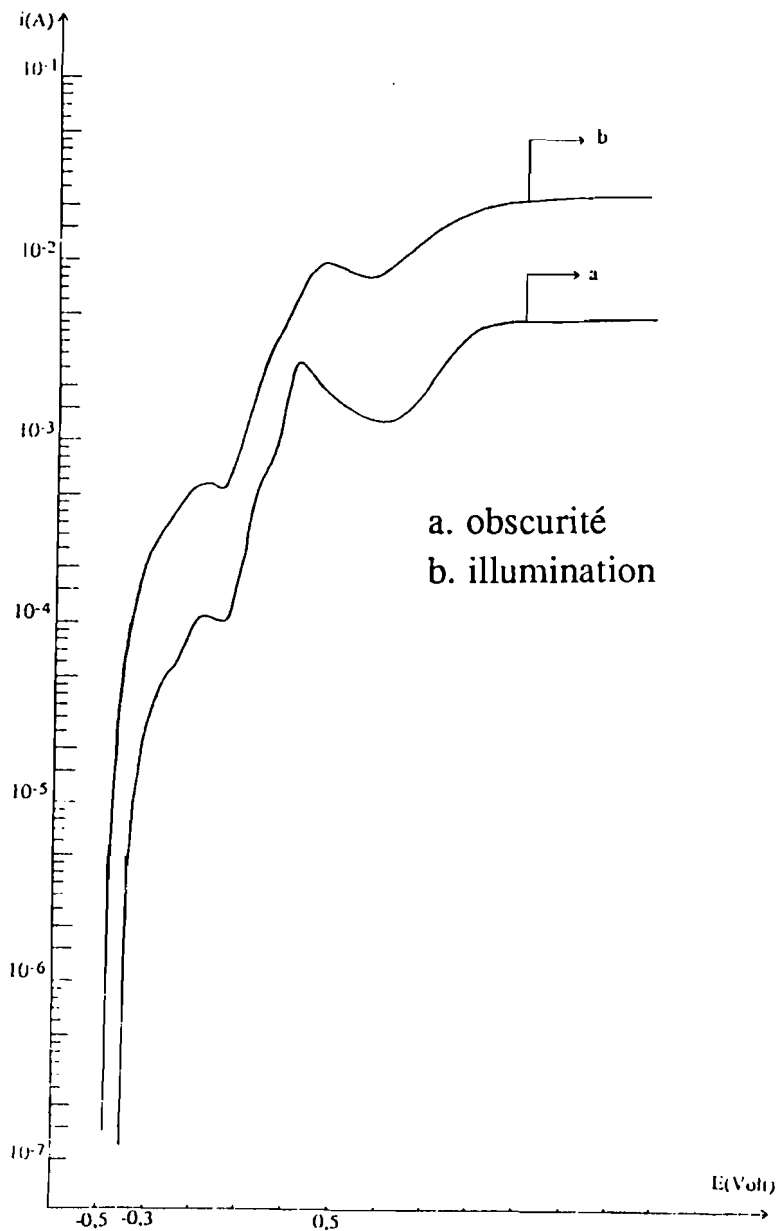


Figure 82 : Polarisation anodique de MoSe₂ 2.2.
en milieu KOH 0,1 M

- dans un électrolyte rédox, les phénomènes observés dans le régime intermédiaire sont moins marqués et le potentiel de transition est moins négatif (Figures 83-85) .

Les tableaux 14, 15 et 16 regroupent l'essentiel des résultats obtenus pour les électrodes de la série n° 2.

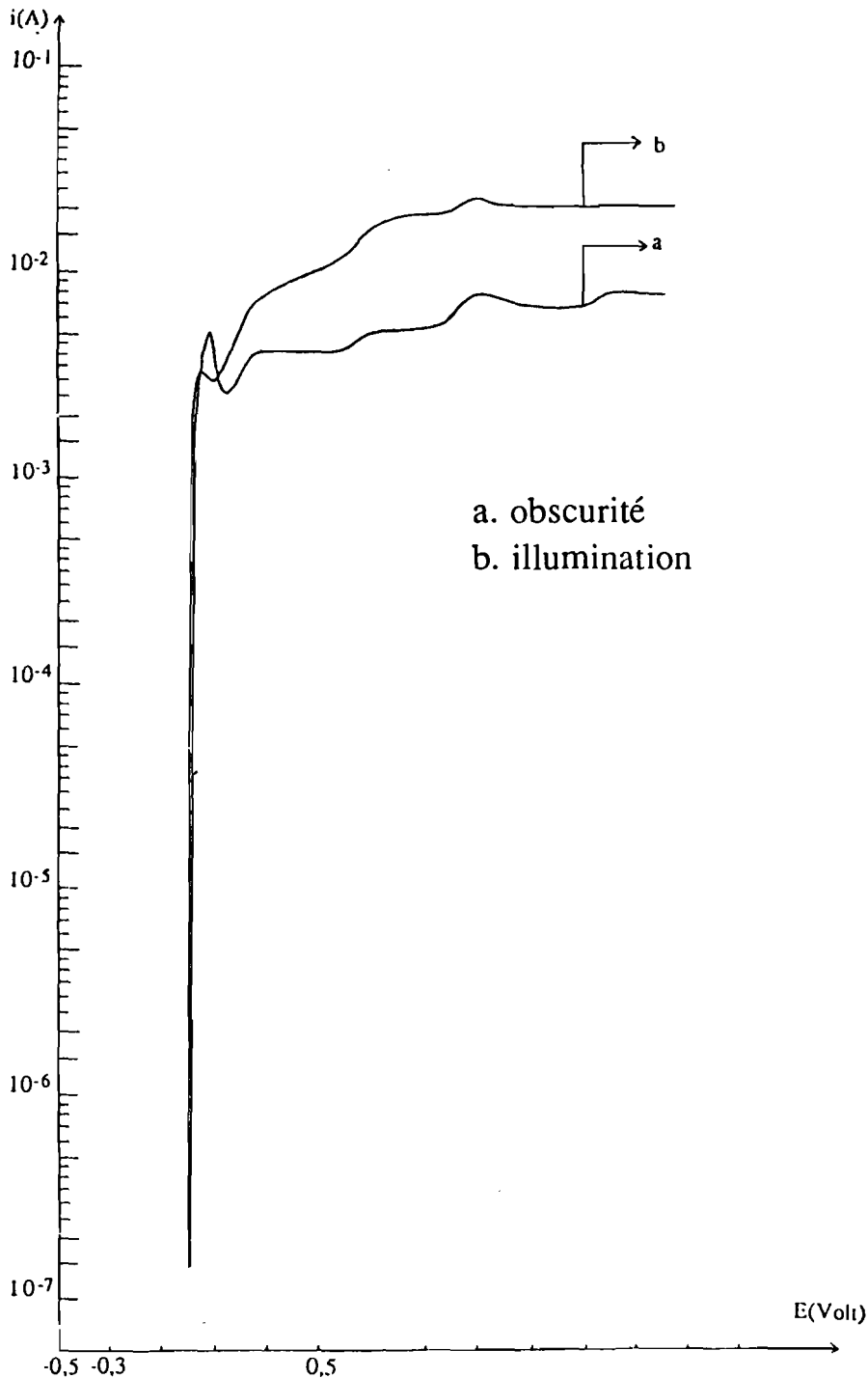


Figure 83 : Polarisation anodique de MoSe₂ 2.2. en milieu Fe^{III} + Fe^{II} 0,1 M dans KOH 0,1 M

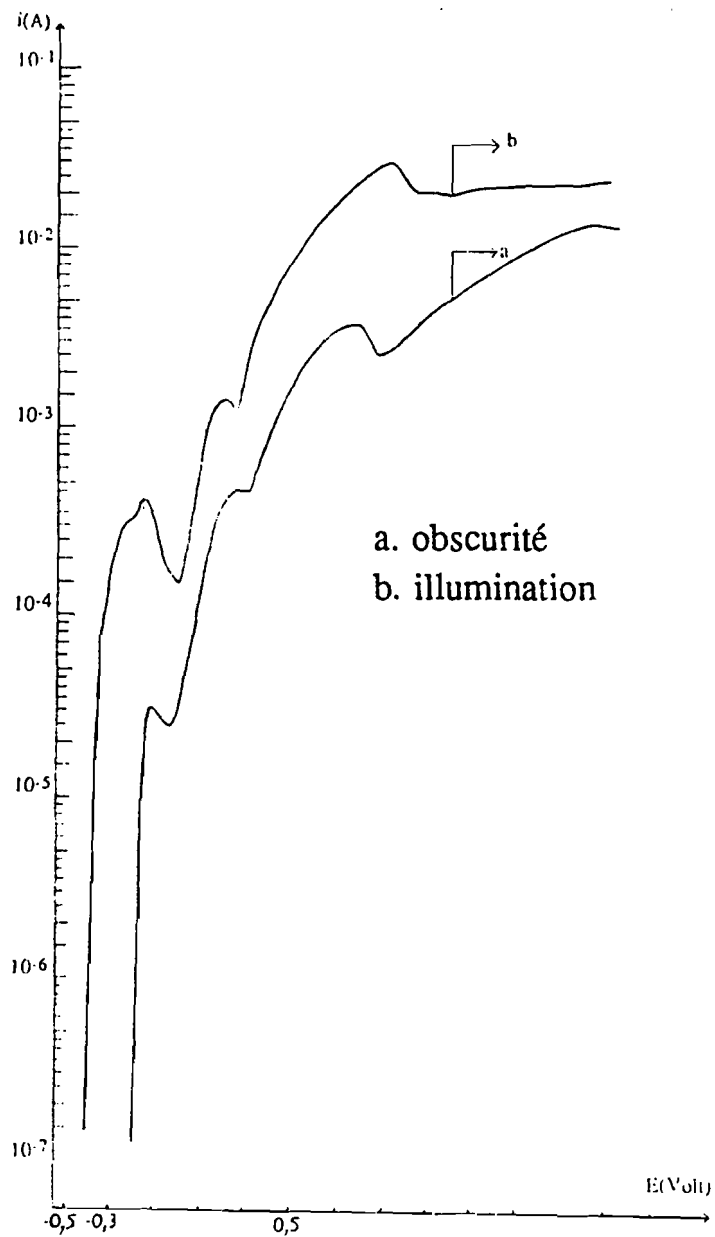


Figure 84 : Comportement anodique de MoSe₂ 2.2. en milieu H₂SO₄ 0,05 M

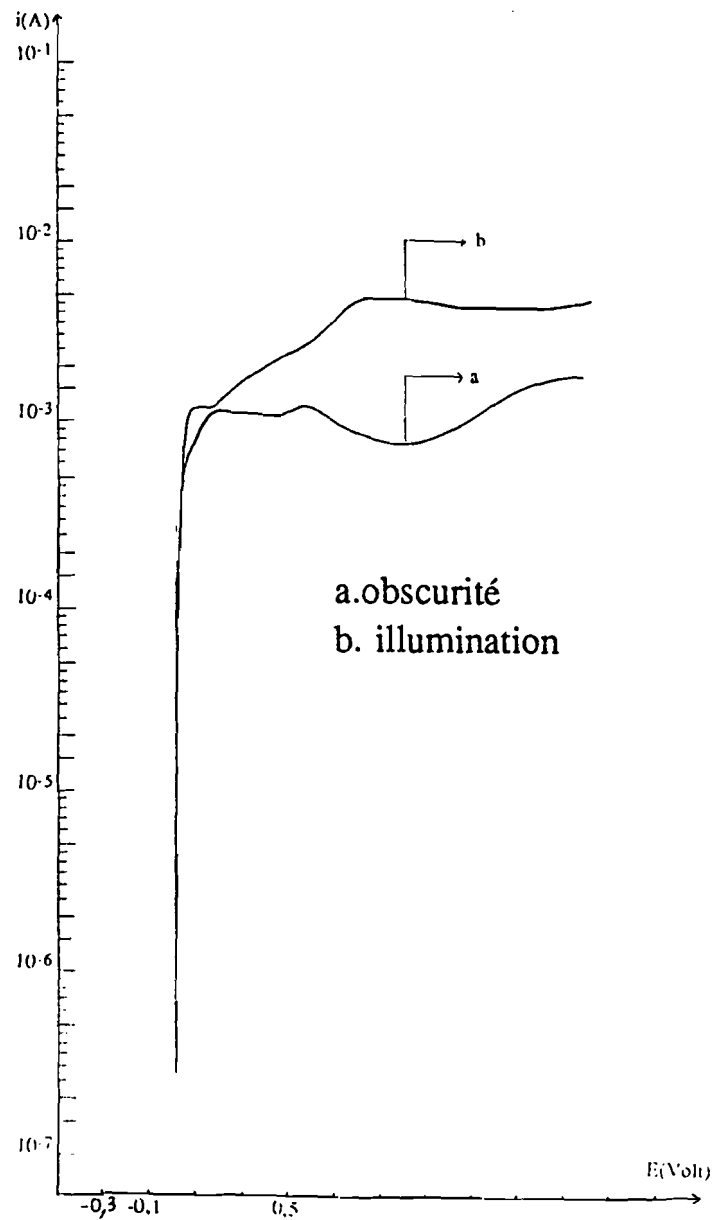


Figure 85 : Comportement anodique de MoSe₂ 2.2. en milieu Fe^{III} + Fe^{II} 0,1 M dans H₂SO₄ 0,05M

Tableau n° 14 : Etude de MoSe₂ 2.1

Electrolytes	KOH 0,1 M	Fe ^{III} /Fe ^{II} dans KOH 0,1 M
Is obs (A)	3.10 ⁻³	2.10 ⁻³
Is illu (A)	1,5.10 ⁻²	10 ⁻²
E _{Tr} obs (V)	-0,34	0
E _{Tr} illu (V)	-0,36	-0,02

Tableau n° 15 : Etude de MoSe₂ 2.2

Electrolytes	KOH 0,1 M	Fe ^{III} /Fe ^{II} 0,1 M dans KOH 0,1 M	H ₂ SO ₄ 0,05 M	Fe ^{III} /Fe ^{II} 0,01 M dans H ₂ SO ₄ 0,05 M	KI (0,2 M) + I ₂ (0,025 M)
Is obs (A)	5.10 ⁻³	7,5.10 ⁻³	-	1,75.10 ⁻³	6.10 ⁻³
Is illu (A)	2,5.10 ⁻²	2.10 ⁻²	-	4,5.10 ⁻³	9.10 ⁻³
E _{Tr} obs (V)	-0,4	0	-0,2	0,02	-0,34
E _{Tr} illu (V)	-0,48	0	-0,42	0,02	-0,34

Tableau n° 16 : Etude de MoSe₂ 2.3

Electrolytes	KOH 0,1 M	Fe ^{III} /Fe ^{II} 0,1 M dans KOH 0,1 M	Fe ^{III} /Fe ^{II} 0,1 M dans H ₂ SO ₄ 0,05 M	Fe ^{III} /Fe ^{II} 0,1 M dans HNO ₃ 0,1 M
Is obs (A)	9.10 ⁻³	3,75.10 ⁻²	1,75.10 ⁻²	1,25.10 ⁻²
Is illu (A)	4.10 ⁻²	-	-	-
E _{Tr} obs (V)	-0,36	-0,09	-0,4	-0,38
E _{Tr} illu (V)	-0,3	-	-	-

La comparaison des caractéristiques des différentes électrodes de la série n° 2 en milieu KOH 0,1 M (Figure 86) montre que I_s est de l'ordre de 10^{-3} A à l'obscurité et 10^{-2} A sous illumination.

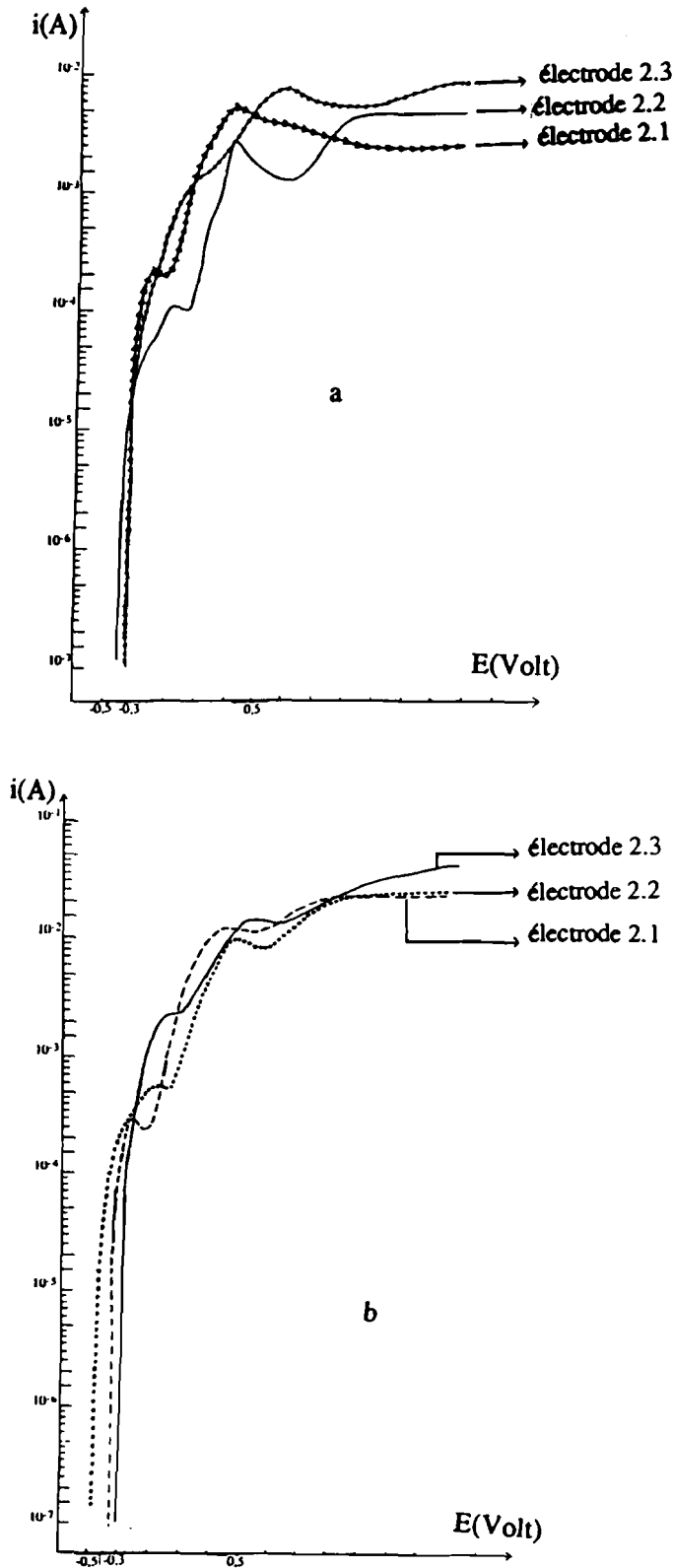


Figure 86 : Comparaison des caractéristiques des électrodes de la série n° 2 en milieu KOH 0,1 M
 a. obscurité
 b. illumination

Etude des séries 3 à 9

Nous avons relevé les faits suivants en plus de ceux qui ont déjà été décrits dans l'étude des séries 1 et 2 :

- On a une densité de courant très élevée dans la zone (3), atteignant même 10^{-1} A pour certaines électrodes.
- Le potentiel de transition (E_{Tr}) est déplacé vers les valeurs négatives au fil des balayages. L'échantillon sorti s'est révélé altéré en surface .

La figure 87 donne la courbe obtenue pour l'électrode 2 de la série 3 en milieu Fe^{III}/Fe^{II} 0,1 M dans H_2SO_4 0,05 M. Les valeurs de E_{Tr} pour trois balayages successifs ont été relevées :

1^{er} balayage $E_{Tr1} = - 0,86$ volt.

2^e balayage $E_{Tr2} = - 1$ volt.

3^e balayage $E_{Tr3} = - 1,46$ volt.

Etude comparative des différentes séries dans les différents électrolytes

1. - En milieu KOH 0,1 M

Dans la figure 88, nous comparons les caractéristiques de trois échantillons : 1.3, 2.2 et 3.2. Remarquons la densité de courant élevée pour l'électrode 3.2.

2. - En milieu Fe^{III}/Fe^{II} 0,1 M dans H_2SO_4 0,05 M

La comparaison des caractéristiques des échantillons 1.3, 2.2 et 3.2 en milieu Fe^{III}/Fe^{II} 0,1 M dans H_2SO_4 0,05 M indique comme le montre la figure 89 une densité de courant élevée pour l'électrode 3.2

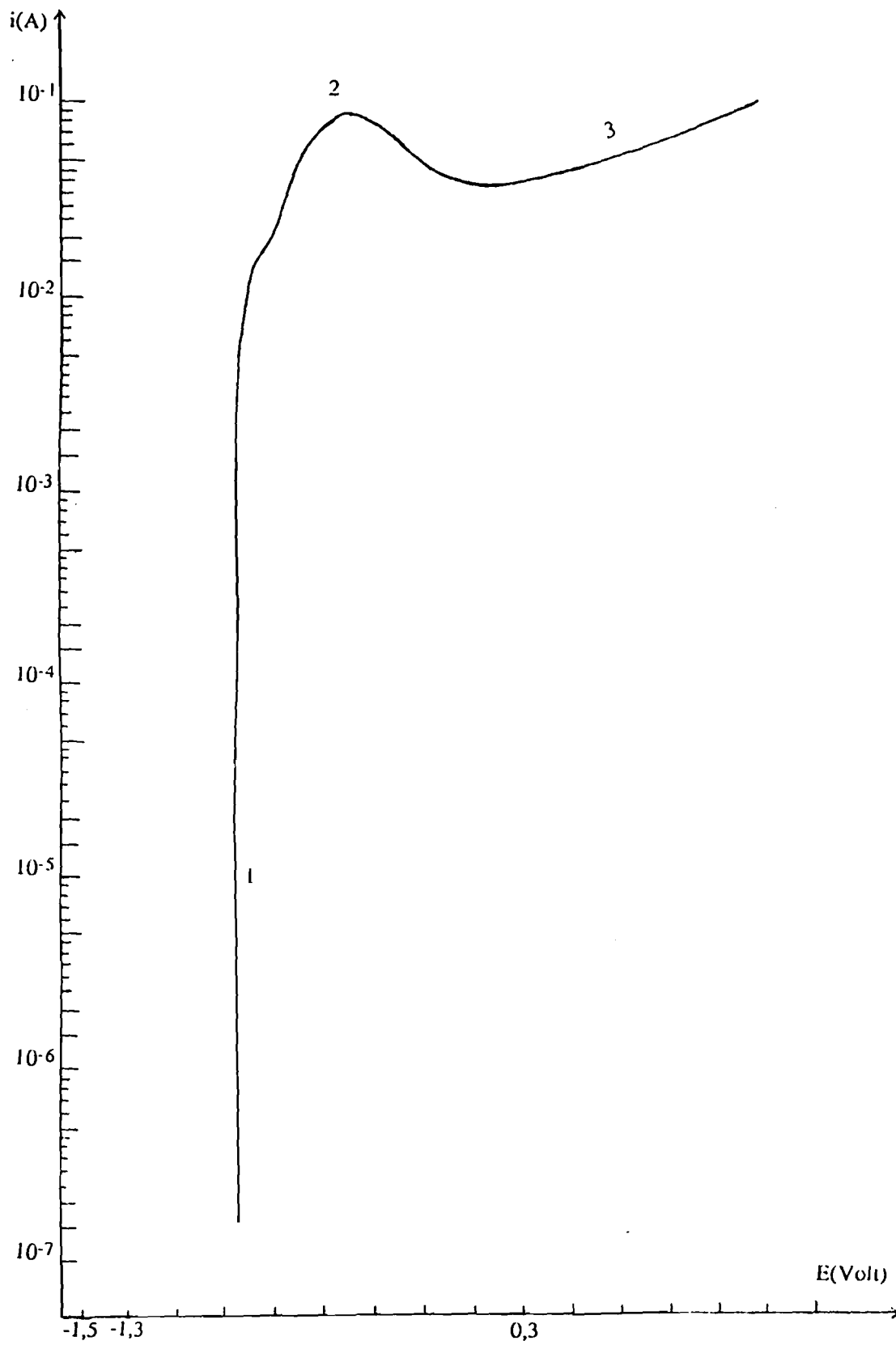


Figure 87 : Polarisation anodique de MoSe₂ 3.2. en milieu Fe^{III} + Fe^{II} 0,1M dans H₂SO₄ 0,05 M (1^{er} balayage à l'obscurité).

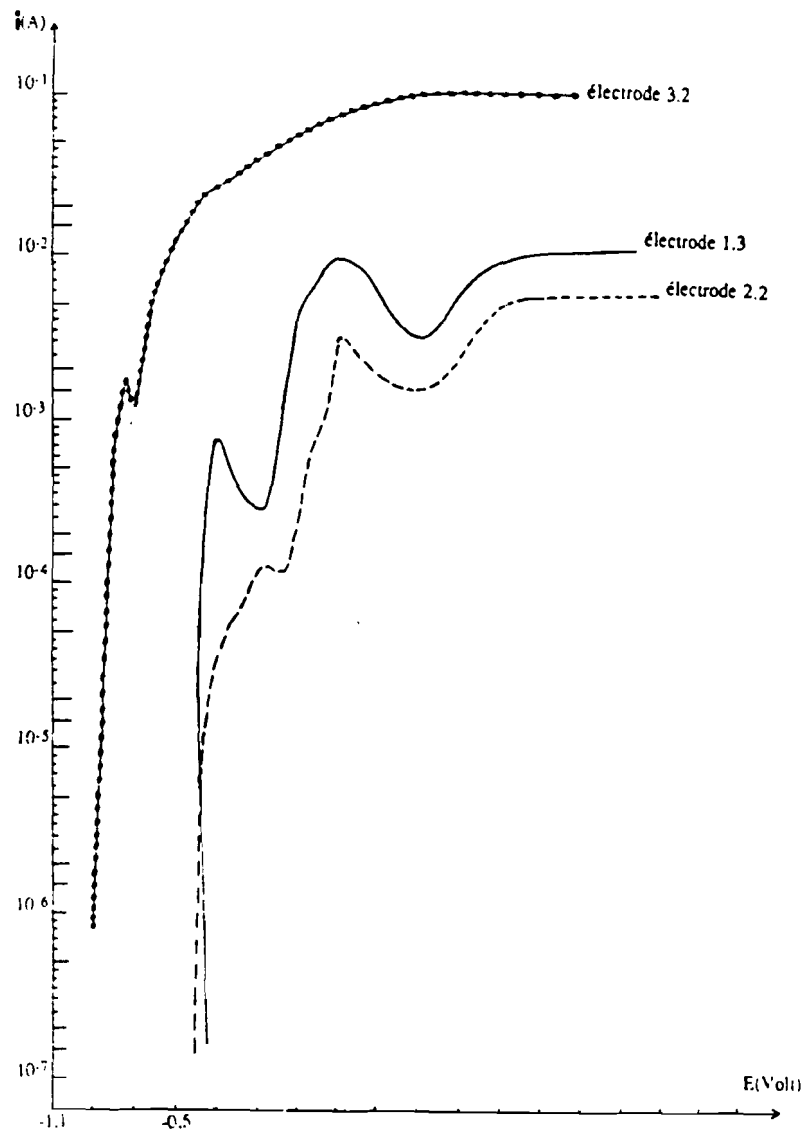


Figure 88 : Comparaison de différents échantillons en milieu KOH 0,1 M à l'obscurité.

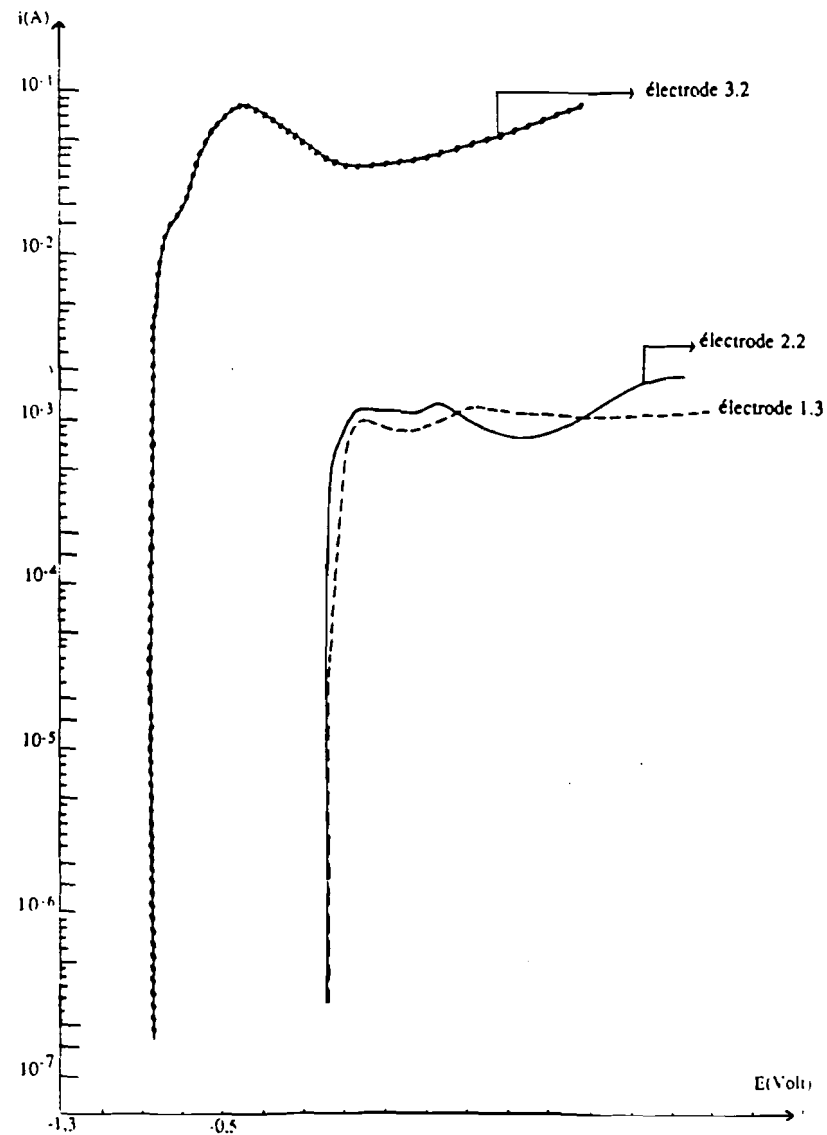


Figure 89 : Comparaison de différents échantillons en milieu Fe^{III} + Fe^{II} 0,1 M dans H₂SO₄ 0,05 M à l'obscurité.

3. -En milieu KI (0,2 M) + I₂ (0,05 M)

Nous comparons ici les caractéristiques de cinq échantillons : 1.2, 2.3, 3.1,4.1 et 8.2. La courbe représentée à la figure 90 montre que pour tous ces échantillons on a un courant de saturation I_s bien défini. Toutefois, les électrodes des séries 3, 4 et 8 se distinguent notamment par une valeur élevée du courant de saturation.

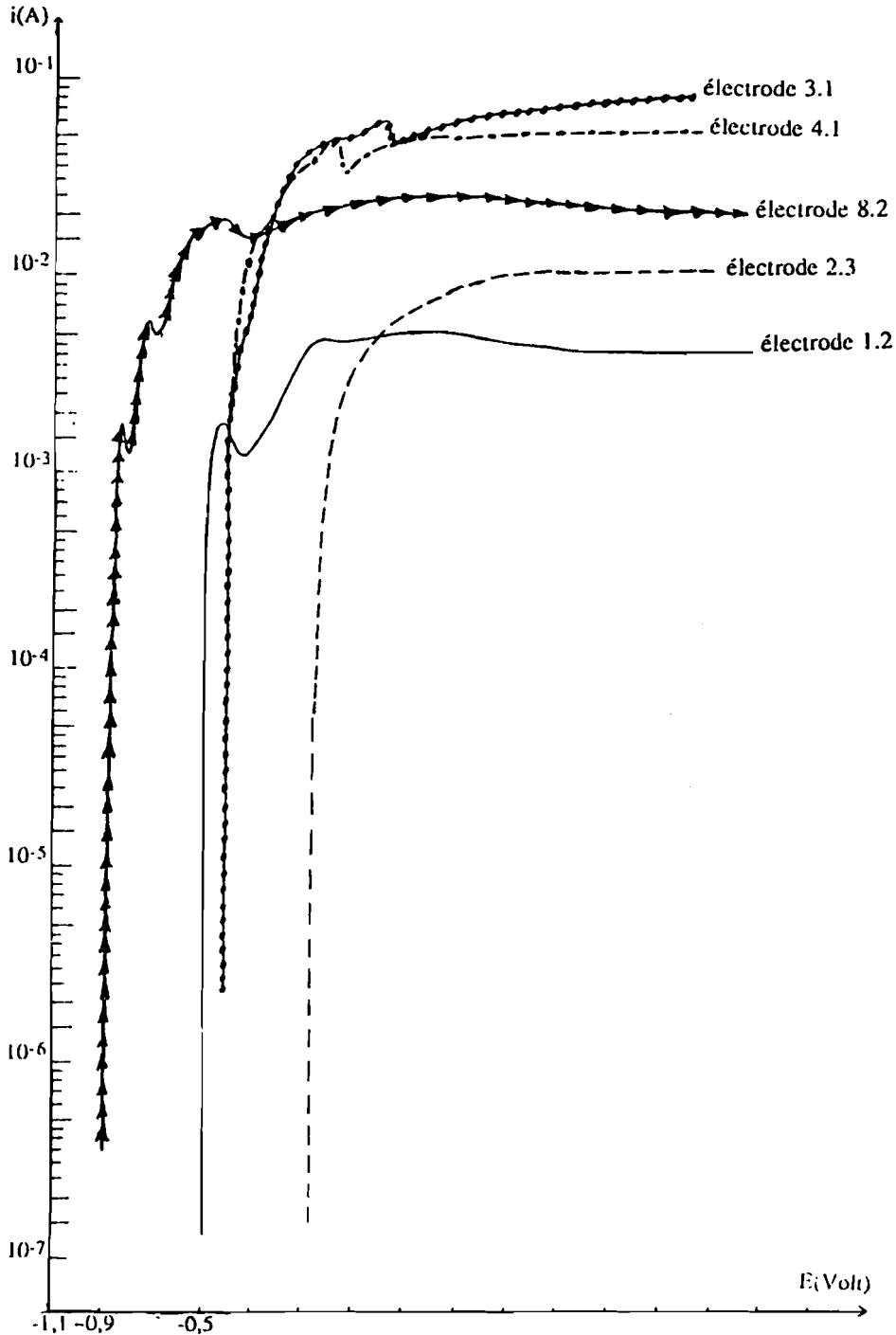


Figure 90 : Comparaison de différents échantillons en milieu KI(0,2 M) + I₂(0,05 M) à l'obscurité.

En résumé, cette étude des séries a montré que le comportement électrochimique des matériaux utilisés est le même pour un électrolyte donné. Les courbes $E = f(\log i)$ présentent trois régimes :

- un régime (1) où la densité de courant croît très rapidement de sorte que la portion de courbe obtenue est quasi-verticale. Le régime de Tafel n'est alors pas vérifié (pente nulle) .
- le régime (1) est suivi d'un régime (2) marqué par des phénomènes dits de "passivation"(modification de surface due à la formation d'une couche d'oxyde plus ou moins soluble).
- le courant décroît légèrement.pour atteindre ensuite un palier de saturation : courant de saturation I_s (3).

3.3.2.3. - Discussion des faits expérimentaux

- a) Les phénomènes dans le régime 2 sont en général accentués lorsque l'électrolyte est utilisé sans couple rédox. Dans le cas d'électrolytes tels que H_2SO_4 , HNO_3 et $HClO_4$ on n'observe pas de courant de saturation. L'échantillon est alors recouvert d'une couche d'oxyde plus ou moins adhérent et/ou plus ou moins poreux.
- b) L'utilisation de couples rédox a une influence nette sur la caractéristique $E = f(\log i)$:
 - le potentiel de transition (E_{TF}) à l'obscurité prend une valeur plus positive lorsque l'on passe d'un électrolyte sans couple rédox au même électrolyte avec couple rédox.
 - les phénomènes complexes intermédiaires sont atténués, et l'on a un courant de saturation I_s relativement bien défini.

- c) sous illumination, on a une densité de courant de palier supérieure à celle obtenue à l'obscurité dans tous les cas où il a été possible de faire usage de l'illumination. On assiste alors à la réaction photo-assistée du couple rédox en solution.
- d) En général, lorsque $I_s \leq 10^{-2}$ A à l'obscurité, l'électrode conserve son éclat métallique. Pour $I_s > 10^{-2}$ A, on observe une surface brunie (dépôt rouge-brunâtre). Dans ces conditions, un simple nettoyage au papier filtre imbibé d'eau distillée suffit à rendre au matériau son éclat, la couche attaquée s'enlevant facilement. On peut aussi utiliser un ruban adhésif que l'on applique et qu'on arrache ensuite, enlevant quelques couches superficielles : on a ainsi une surface renouvelée. Toutefois après plusieurs attaques, la surface du matériau s'altère profondément.
- e) Certaines électrodes étudiées présentent une densité de courant de saturation très élevée, atteignant parfois 10^{-1} A. Dans ce cas, le potentiel de transition prend des valeurs de plus en plus négatives au fil des balayages.

3.3.2.4. - Conclusion

- a) allure des courbes $E = f(\log i)$

En général, on observe un courant important sous polarisation cathodique et une caractéristique bloquante dans le sens anodique. On définit alors un potentiel de transition cathodique-anodique E_{Tr} .

Le courant observé sous polarisation cathodique résulterait, pour un électrolyte donné (sans couple rédox) d'une réaction de dégagement de H_2 du fait de l'électrolyse du solvant. En polarisation anodique, 3 régimes sont caractéristiques. La portion (1) où la densité de courant croît très rapidement serait le fait d'états de surface. Il est en effet connu [82] que les états de surface agissent comme centres de recombinaison et d'intermédiaires de transfert de charge. Ces états de surface peuvent être créés par les "marches" en surface. Ils peuvent être dûs aussi à la formation d'un film solide (oxyde par exemple) à la surface du semi-conducteur.

La littérature [19] indique qu'en présence de solutions neutres, ou faiblement acides ou alcalines, Mo tend à se recouvrir de MoO₂. Les solutions alcalines très oxydantes telle que KOH transforment MoO₂ en molybdate Mo(VI). MoO₂ est transformé par les acides forts non oxydants tels que H₂SO₄ en HMoO₄⁻ et Mo³⁺ avec formation de MoO₃. L'acide nitrique oxyde MoO₂ en MoO₃ dont la formation intervient à des potentiels élevés. Ainsi, en milieu KOH, la "passivation" interviendrait avec la formation de MoO₂ qui est transformé en molybdate, ce qui expliquerait la forme de la courbe dans la portion (2) : présence d'un pic. L'attaque de MoO₂ entraîne une diminution du courant qui croît à nouveau pour tendre vers une limite I_s relativement bien définie (portion (3)). Par contre en milieu acide (HNO₃, HClO₄, H₂SO₄) où l'on a formation de MoO₃, il n'y a pas de courant de saturation bien défini. L'oxyde formé MoO₃ (plus ou moins soluble dans l'eau) ne protégerait que partiellement le matériau d'une attaque ultérieure.

Aux valeurs élevées de la polarisation anodique, la réaction de dissolution du matériau est favorisée par l'oxydation parallèle de l'eau.

b) influence du couple rédox sur la caractéristique $E = f(\log i)$

La présence d'un couple rédox en solution atténue les phénomènes dans le régime intermédiaire (le pic observé est moins marqué), et le régime (3) est plus ou moins bien défini avec un courant de saturation I_s. On peut attribuer ce phénomène à une compétition entre la formation d'oxyde et la réaction de transfert de charge entre le semi-conducteur et le couple rédox : la quantité d'oxyde formée est alors plus faible dans ce cas. Toutefois, la présence d'un couple rédox n'empêche pas la dissolution du matériau qui intervient aux fortes valeurs du potentiel comme nous l'avons montré au paragraphe 3.2 : en milieu KI + I₂ par exemple, il se forme bien l'espèce Mo (VI) en très faible quantité (10⁻⁶ M) .

c) influence de l'illumination

Sous illumination, la densité de courant est plus élevée que celle à l'obscurité. En particulier, lorsque I_s est bien défini, on a $I_s \text{ illu} > I_s \text{ obs}$. Le courant obtenu est la somme du courant à l'obscurité et du courant sous illumination.

d) déplacement du potentiel de transition par addition d'un couple rédox dans l'électrolyte

Nous avons noté que E_{Tr} prenait des valeurs plus positives lorsque Fe^{III}/Fe^{II} est présent dans l'électrolyte. L'étude préalable réalisée sur InP a montré l'existence d'un tel phénomène. Un résultat analogue a déjà été observé sur WS_2 type n [83] en milieu H_2SO_4 contenant les couples suivants : Ce^{3+} 0,1 M + Ce^{4+} 0,01 M ; $Fe(CN)_6^{3-}$ 0,1 M + $Fe(CN)_6^{4-}$ 0,01 M ; KI 0,1 M + I_2 0,01 M. Selon les auteurs, lorsque l'électrolyte est utilisé sans couple rédox, la valeur de E_{Tr} est en fait la conséquence d'une situation énergétique liée à la position du couple H_2O/H_2 par rapport au potentiel de bandes plates. En effet, en polarisant négativement l'électrode, on élève son niveau de Fermi ; il en résulte une courbure de bandes importante : les électrons sont accumulés en surface jusqu'à ce que la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le potentiel du couple H_2O/H_2 soit assez élevée pour permettre la réduction de l'eau. Lorsque l'on ajoute un couple rédox en solution, la réaction rédox correspondant au couple OX/Red intervient lorsque la concentration des porteurs en surface est suffisamment élevée, et ce pour une faible courbure de bande en direction anodique. Une telle interprétation expliquerait très bien le déplacement de E_{Tr} vers les valeurs positives pour ces chalcogénures de métaux de transition.

e) déplacement de E_{Tr} au cours de balayages successifs

La variation de E_{Tr} observée pourrait être due à la formation d'un dépôt d'oxyde en surface. L'attaque anodique étant quantitative, elle conduit à une couche d'oxyde plus ou moins adhérente. Tout balayage ultérieur, sans décapage préalable de la surface de l'échantillon, passe nécessairement par une attaque de la couche d'oxyde formée, d'où une valeur plus négative du potentiel E_{Tr} .

Enfin, on peut dire que l'étude de l'interface MoSe_2 /électrolyte s'est avérée très intéressante dans la mesure où elle a permis de cerner les problèmes liés au comportement du matériau en fonction de la polarisation imposée, de l'électrolyte et du couple rédox utilisés. Contrairement aux matériaux III-V où l'on a un régime de Tafel bien défini, indicatif d'une cinétique d'électrode lente, les états de surface interviennent pour modifier celle-ci dans le cas des chalcogénures de métaux de transition.

CONCLUSION GENERALE

L'objet de cette étude était la croissance cristalline de matériaux semi-conducteurs par transport en phase vapeur et l'application de méthodes électrochimiques en vue de leur caractérisation.

1. Du point de vue cristallogénèse

Les travaux de synthèse ont porté essentiellement sur les deux binaires ZnTe et CdTe et sur les ternaires $Zn_xCd_{1-x}Te$. Toutefois la caractérisation électrochimique de ces matériaux n'a pas été possible. En effet, la petite taille des cristaux obtenus (surface de l'ordre du mm^2) rend difficile leur montage en électrodes. Nous avons donc utilisé pour l'étude électrochimique des monocristaux de lamellaires MX_2 ($M = Mo, W$; et $X = Se, S$) qui ont été obtenus par transport en phase vapeur au laboratoire de chimie des matériaux (UNIVERSITE de PROVENCE). L'étude électrochimique a également porté sur des échantillons de InP fabriqués par la méthode de CZOCHRALSKI. Ces cristaux nous ont été fournis par le laboratoire de cristallographie et chimie du solide de l'U.E.R. des SCIENCES de CAEN.

2. Du point de vue des méthodes électrochimiques

Deux types de méthodes ont été utilisées :

- La première utilise la précision des dosages polarographiques pour la détermination des concentrations en éléments majeurs. Nous avons pu réaliser le dosage de Mo(VI) dans une solution obtenue par dissolution anodique d'électrodes de $MoSe_2$ et MoS_2 . Le dosage de Mo(VI) permet de confirmer le bilan de la réaction d'électrode. Dans le cas de WSe_2 , les produits de corrosion forment en surface un précipité insoluble de sélénure et d'oxyde de tungstène. Le système W-O contient en effet des phases distinctes, appelées phases de Magnéli, dont la composition varie entre WO_2 qui est un conducteur métallique et WO_3 semi-conducteur à large bande interdite. Le diagramme de Pourbaix tension-pH du système W/ H_2O confirme le fait que WO_3 forme une couche passivante en milieu acide ($pH < 5$), et que sa solubilité est inférieure à celle de MoO_3 . Au delà de pH 5, on doit

envisager la formation de WO_4^{2-} .

- La deuxième, dite potentiostatique, permet de déterminer les caractéristiques propres de l'électrode semi-conductrice. Dans le cas de InP, l'étude a montré l'existence de 3 régimes : un régime de Tafel caractéristique d'une cinétique d'électrode lente, un régime intermédiaire marqué par la formation d'un oxyde plus ou moins soluble et un régime de saturation. La dissolution anodique du matériau est effective en milieu acide et en milieu basique, à l'obscurité et sous illumination. Dans le cas de MoSe_2 , on a également 3 régimes : un premier régime où la portion de courbe concernée est quasi-verticale. Ce régime est suivi des régimes intermédiaire et de saturation. Le comportement de MoSe_2 dans divers électrolytes a mis en évidence la formation d'un film d'oxyde plus ou moins adhérent. Nous avons également montré que le couple rédox en solution a une influence importante sur la résistance à la corrosion du matériau. Enfin l'existence d'états de surface dûs au film d'oxyde à la surface du matériau modifie la cinétique de transfert de charge à l'interface semi-conducteur/électrolyte.

3. Perspectives

Au niveau de la cristallogénèse, des travaux complémentaires s'avèrent nécessaires pour accroître le faciès des cristaux en jouant sur des facteurs tels que : la concentration en agent de transport, la nature de l'agent de transport, le gradient de température, etc. Ces travaux devraient permettre d'entreprendre la synthèse des ternaires $\text{Hg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ et $\text{Hg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$, et par suite une étude électrochimique à l'obscurité et sous illumination dans divers électrolytes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - M. MOUNIC. Semi-conducteurs, 1^{ère} partie. Editions Foucher, 1972.
- 2 - A. J. BARD. Electrochimie : Principes, Méthodes, Applications. Masson, 1983.
- 3 - D. GUYOMARD. Journal de Chimie Physique, 1986, 83, n° 6, 355-391.
- 4 - N. D'OLIVEIRA. Thèse de Doctorat de 3^è cycle. Université de PROVENCE, 1982.
- 5 - H. TRAORE. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques. Université de CAEN, 1977.
- 6 - S. R. MORISSON. Electrochemistry at Semiconductors and oxidized Metals Electrodes. Plenum Press, N-Y, (1970).
- 7 - GERISCHER. Physical Chemistry : An Advanced Treatise (H.EYRING, Ed) vol.IX9, Academic, NEW-YORK (1970).
- 8 - V. A. MYANLIN, Y. PLESKOV. Electrochemistry of Semiconductors, Plenum Press, NEW-YORK (1967) .
- 9 - O. SAVADOGO. Thèse de doctorat 3^è cycle. Université de CAEN, 1983.
- 10 - O. SAVADOGO et A. DESCHANVRES, Bull. Soc. Chim. Fr., 9-10, 233, (1983) .
- 11 - H. R. SPUNKEN, R. SCHUMACHER et R. N. SCHINDLER, Ber. Bunsen. Phys. Chem., 84, 1040, (1980) .
- 12 - K. KOBAYASHI, Y. AIKAWA et M. SUKIGARA, J. Appl. Phys., 54, 2526, (1983) .

- 13 - N. LE NAGARD, A. PERRIN, M. SERGENT et C. LEVY-CLEMENT,
Mat. Res. Bull., vol. 20, pp 835-843, 1985.
- 14 - K. UOSAKY, S. KANEKO, H. KITA et A. CHEVY, Bull. Chem. Soc.
Jpn., 59, 599-605 (1986) .
- 15 - A. J. BARD, A. B. BOCARSLY, F-R. F. FAN, E. G. WALTON et
M. S. WRIGHTON, J. Am.Chem Soc. ,vol. 102, N° 11, may 21, 1980,
3671-3677.
- 16 - B. L. WHEELER, G. NAGASUBRAMANIAN et A. J. BARD,
J. Electrochem. Soc., vol. 131, N° 10, october 1984.
- 17 - H. GERISCHER et W. MINDT, Electrochimica Acta, 1968, vol. 13,
pp. 1329-1341. Pergamon Press. Printed in Northern Ireland.
- 18 - R. MEMMING, National Bureau of Standards Special Publication 455,
Electrocatalysis on Non-Metallic Surfaces, proceedings of workshop held
at NBS, Gaithersburg, Md., december 9-12, 1975.
- 19 - M. POURBAIX, Atlas d'Equilibres Electrochimiques
à 25° C.GAUTHIER-VILLARS et Cie Editeur, PARIS 1963.
- 20 - E. H. FOUED. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques. Université de
CAEN, 1980.
- 21 - J. P. BASLY. Thèse présentée à l'université de CAEN, 1988.
- 22 - J. S. CURRAN, J. Electrochem. Soc. (1980) , vol. 127, N° 9, 2063-2067.
- 23 - K. W. FRESE, Jr. et D. CANFIELD, J. Electrochem. Soc. (1985),
vol. 132, N° 7, 1649-1655.
- 24 - W. KAUTEK et H. GERISCHER, Surface Science 119 (1982)
46-60.

- 25 - S. MENEZES, F. J. DISALVO et B. MILLER, J. Electrochem. Soc., vol. 127, N° 8, (1980), 1751-1757.
- 26 - H. TRIBUTSCH, Ber. Bunsen. Phy.Chem., 1978, 82, 169-174.
- 27 - J. C. LAUNAY. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques. Université de BORDEAUX, 1977.
- 28 - G. VACQUIER. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques. Université de PROVENCE, 1987.
- 29 - J. YAZBECK. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques. Université de CAEN, 1977.
- 30 - D. R. CROW et J.V.WESTWOOD, Polarographie, Collection interscience, Armand Colin, PARIS 1971.
- 31 - R. POINTEAU et J.BONASTRE. Eléments de polarographie, Masson et Cie, Editeurs, 1970
- 32 - J. BESSON et J. GUITTON. Manipulations.d'électrochimie, Masson et Cie, Editeurs, 1972.
- 33 - SOLEA TACUSSEL ELECTRONIQUE, NOTICE U-PRG5-N° 1, juillet 1973.
- 34 - R. ROSSET. Introduction aux méthodes électrochimiques p 294, Masson et Cie, Editeurs, 1967.
- 35 - SOLEA TACUSSEL, NOTE de Laboratoire référence : 77-DP-S série polarographie.
- 36 - G. GOLDSTEIN et J. P. SCHWING, Bull. Soc. Chim. de FRANCE,1967, N° 2, 728-733.

- 37 - G. VACHIER, O. CERCLIER et A. CASALOT, *J. Crystal Growth*, 41 (1977) 157.
- 38 - G. VACQUIER, O. CERCLIER et A. CASALOT, 11^e J.E.E.P. MARSEILLE, 22 mars 1985, p-69-76.
- 39 - M. CHAOUCH. Thèse de Doctorat Ingénieur. Université de PROVENCE, 1985.
- 40 - J. B. LEGMA. Thèse présentée à l'université de PROVENCE, 1989.
- 41- J. B. LEGMA, G. VACQUIER et A. CASALOT, *J. Crystal Growth* 130 (1993) 253-258.
- 42 - J. B. LEGMA, G. VACQUIER, H.TRAORE et A. CASALOT, *J. Chim. Phys.* (1990) 87, 1785-1801.
- 43 - J. B. LEGMA, G. VACQUIER, H. TRAORE et A. CASALOT, *Phys. Stat. Sol.* 132, 433 (1992) .
- 44 - K. ZANIO, in : *Semiconductors and Semimetals*, vol. 13, CdTe (Academic Press, NEW-YORK, 1978) .
- 45 - J. L. SCULFORT, R. TRIBOULET et P. LEMASSON, *J. Electrochem. Soc.*, 131, 210 (1984) .
- 46 - M. S. WRIGHTON, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6418 (1976) .
- 47 - A. HELLER, B. MILLER, K. C. CHANG, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 687 (1978).
- 48 - N. MULLER, R. TENNE, *Appl. Phys. Lett.*, 39, 283 (1981).
- 49 - J. S. HELMAN, J. L. PENA, *J. Appl. Phys.*, 50, 5391 (1979).
- 50 - V. RAMANATHAN, L. A. RUSSEL, C. H. LIU et P. V. MEYERS, *Solar Cells*, 28 (1990) 129-133.

- 51 - P. V. MEYERS, Solar Cells, 27 (1989) 91-98.
- 52 - C. NGUYEN VAN HUONG, R. TRIBOULET et P. LEMASSON,
J. Crystal Growth 86 (1988) 570-575.
- 53 - C. POBLA, R. GRANGER et S. ROLLAND, J. Crystal Growth 79 (1986)
515-518.
- 54 - C. D. CHIANG, T. B. WU et W. C. CHUNG, J. Crystal Growth 87
(1988) 161-168.
- 55 - A. SHER, D. EGER, A. ZEMEL, H. FELDSTEIN et A. RAIZMAN,
J. Crystal Growth 72 (1985) 108-110.
- 56 - R. TRIBOULET et G. DIDIER, J. Crystal Growth 28 (1975) 29.
- 57 - R. TRIBOULET, T. NGUYEN DUY et A. DURAND, J. Vac. Sci.
Technol. A3(1), jan/feb 1985.
- 58 - S. L. LEHOCZKY, Int. Sampe. Techn. Conf. 1987, 19 (Nation's Future
Mater Need) , 332-342.
- 59 - W. E. HOKE/R. TRACZEWSKY, J. Appl. Phys., 1983, 54, (99),
5087-5089.
- 60 - M. KATSUMI, Y. SINJIAN, L. CHUTING, J. Crystal Growth, 1984, 67,
(3), 420-424.
- 61 - R. TRIBOULET, J. Crystal Growth, 1974 ,24-25, 162-165
- 62 - M. KATSUMI, J. Crystal Growth, 1985, 73, (3), 510-514.

- 63 - N. YELLIN, D. EGER et A. SHACHNA, J. Crystal Growth, 60 (1982), 343-348.
- 64 - N. YELLIN et S. SZAPIRO, J. Crystal Growth, 69 (1984) , 555-560
- 65 - T. KOYAMA, T. YODO, H. OKA, K. YAMASHITA et T. YAMASAKI, J. Crystal Growth, 91 (1988) ,639-646.
- 66 - M. B. SHCHERBINA-SAMOILOVA, H. HARTMANN, L. L. REGEL et J. TRNKA. Proceedings VIIth European symposium on Materials and Fluid Sciences in Microgravity, OXFORD, 10-15 september 1989, ESA SP-295 (january 1990) .
- 67 - KITAGAWA, MASAHIKO, BRIT UK PAT Appl. GB. 2, 194, 554 (Cl-C30B23/00) ,09 mars 1988 Jp. Appl. 86/179, 624, 29 jul. 1986.
- 68 - TOMOMURA, YOSHITAKA, Jpn.Kokaitokk Yokoho JP6 330, 396 [8830,396] (Cl.C30B23/00), 09 feb 1988 Appl.86/174, 773, 24 jul 1986.
- 69 - K. MATSUMOTO et G. SHIMAOKA, J. Crystal.Growth, 79 (1986), 723-728.
- 70 - SHIN, Y. JIN, PARK, B. HO, Sae Mulli 1988, 28(5), 616-622.
- 71 - F. ROSENBERGER, Fundamentals of Crystal Growth I, Springer-Verlag, BERLIN HEIDELBERG NEW-YORK 1979.
- 72 - R. HULTGREN, P. D. DESAI, D. T. HAWKINS, M. GLEISER, K. K. KELLEY, Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys. American Society for Metals, Metals Parks OHIO 44073 (1973) .
- 73 - R. P. ELLIOT. Constitution of Binary Alloys, Mc GRAW-HILL book company, first supplement 1965.

- 74 - Dr P. M. HANSEN, Constitution of Binary Alloys, Mc GRAW-HILL book company INC 1958.
- 75 - R. C. SHARMA et Y. A. CHANG, Bulletin of Alloys Phase Diagrams vol.8, N° 1 1987, 14-20.
- 76 - R. C. SHARMA, Y. A. CHANG, J. Electrochem. Soc., vol 136, N° 5, may 1989, 1536-1541.
- 77 - N. A. LANGE, LANGE's Handbook of Chemistry, Ed. J.A.DEAN, NEW-YORK Mc GRAW-HILL (1979) .
- 78 - P. PASCAL. Nouveau Traité de Chimie Minérale, tome XIV, Masson et Cie, Editeurs, 1959.
- 79 - P. LAGRANGE et J. P. SCHWING, Bull. Soc.Chim. de FRANCE, 1968, N° 2, 536-540.
- 80 - Ibid., 1970, N° 8-9, 3170-3174.
- 81 - R. PRIBIL et A. BLAZEK, Coll. Czech. Chem. Comm., 16, 561 (1953) .
- 82 - H. J. LEWERENZ, H. GERISCHER et M. LÜBKE, J. Electrochem. Soc., 131, 100 (1984) .
- 83 - V. DOUAY et O. GOROCHOV, Journal de Chimie Physique, 1986, 83, N° 4, 247-254.