

UNIVERSITE DE OUAGADOUGOU

*Faculté des Sciences et Techniques
(F.A.S.T.)*

THESE

Pour obtenir le grade de

Docteur de 3^{ème} cycle ès- Sciences Physiques

(électrochimie)

par

Ousman ZAKI

**APPLICATION DES METHODES ELECTROCHIMIQUES
A LA CARACTERISATION DES DICHALCOGENURES
LAMELLAIRES DES METAUX DE TRANSITION :
n-WSe₂ ET Mo_{0,5}W_{0,5}Se₂**

Soutenue le 15 juin 1998 devant la commission d'examen :

Président : Faustin S. SIB, Professeur (*Université de Ouagadougou*)

Membres :

- Momar Marème DIENG, Professeur (*Université Cheik Anta DIOP, Dakar*)
- Harouna TRAORE, Professeur (*Université de Ouagadougou*)
- Boukari Jean LEGMA, Maître de conférences (*Université de Ouagadougou*)
- Jean PIRO, Maître de conférences (*Université de Ouagadougou*)
- Amadou T. ILAGOUMA, Maître Assistant (*Université Abdou Moumouni DIOFFO, Niamey*)

Ce mémoire est le fruit d'un travail réalisé sous la direction du Pr. J. B. LEGMA, au laboratoire de Chimie-Physique et d'électrochimie que dirige le Pr. Harouna TRAORE à la Faculté des Sciences et Techniques de l'université de Ouagadougou.

Messieurs les Professeurs H. TRAORE et J. B. LEGMA nous ont fait l'honneur de nous accueillir dans ce laboratoire et ont mis tous les moyens matériels nécessaires à notre disposition dans l'accomplissement de cette oeuvre. Outre la direction de ce travail, qu'ils soient assurés de notre profonde gratitude pour nous avoir fait confiance et nous avoir ainsi permis de nous initier à la recherche, dans ce qu'elle a de plus exaltant quant tout fonctionne, puis de concrétiser celle-ci par ce document.

Leurs nombreuses marques de confiance nous ont permis de faire face à toutes les difficultés et de développer un esprit d'initiative, qualité indispensable à tout chercheur. Qu'ils en soient très chaleureusement remerciés.

Que monsieur L. D. BONOU dont les précieux conseils nous ont été bien utiles du début jusqu'à la fin de ce travail et pour l'intérêt qu'il a toujours su manifesté envers nous et notre travail, soit très chaleureusement remercié.

Que monsieur Boubié GUEL, soit assuré de ma sincère gratitude pour son soutien moral et la sympathie dont il a fait montre au niveau de l'expérimentation depuis mon arrivée.

J'exprime toute ma profonde gratitude à monsieur SJB Sié Faustin, professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Ouagadougou qui est à l'origine de ma venue à Ouagadougou, pour ses multiples aides et pour avoir accepté de juger ce travail. Qu'il en soit très chaleureusement remercié.

Je voudrais réunir dans mon estime et mon amitié toutes les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation technique de cette thèse:

Je remercie monsieur Amadou T. SLLAGOUMA et Maman Sani LAOUALIS de la Faculté des Sciences de l'université Abdou Moumouni DSOFFO de Niamey pour leur soutien matériel et moral dans la réalisation de ce travail et pour avoir accepté de faire partie du Jury.

Je remercie du fond du coeur Mme KOALA et Mme ZOUNGRANA qui ont réalisé la saisie souvent difficile avec beaucoup de rapidité ; la qualité de leur Travail n'a eu d'égal que leur remarquable gentillesse.

Monsieur Christian TATY COSTODES, mérite tout particulièrement ma reconnaissance pour les travaux qu'il a réalisés avec conscience et efficacité dans la mise au point des figures, m'apportant ainsi une aide précieuse.

A tous mes camarades de Laboratoire, à tous les personnels administratifs et techniques, à tous mes compatriotes ici à l'université de Ouagadougou et à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce document, je les prie de trouver ici ma sympathie et ma sincère reconnaissance.

Je vous en remercie.

Dédicace

*A mon Père,
A ma Mère,
A mes frères et soeurs
en témoignage de ma si longue absence*

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES MATERIAUX SEMI- CONDUCTEURS ET ETUDE DE L'INTERFACE SEMI-CONDUCTEUR / SOLUTION ELECTROLYTIQUE

I - MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS

- 1.1. Niveaux d'énergies électroniques et formation de bandes d'énergie dans les solides
- 1.2. Semi-conducteurs intrinsèques
- 1.3. Semi-conducteurs extrinsèques
- 1.4. Niveau de Fermi dans les matériaux semi-conducteurs
- 1.5. Structure des matériaux semi-conducteurs étudiés : les dichalcogénures lamellaires des métaux de transition MX_2 ou MX_3 (M = W; Mo ; Nb... et X = S ; Se ; Te...)

II - INTERFACE SEMI-CONDUCTEUR / ELECTROLYTIQUE

- 2.1. Distribution de charge à l'interface semi conducteur / Solution électrolytique
- 2.2. Comportement électrochimique d'une interface semi-conducteur / solution électrolytique
- 2.3. Photoeffet à l'interface semi-conducteur / électrolyte
- 2.4. Mécanisme de décomposition du semi-conducteur par oxydation ou réduction électrochimique
- 2.5. Prévion des produits de corrosion des matériaux

CHAPITRE II : DESCRIPTION DES MÉTHODES EXPÉRIMENTALES UTILISEES

I - TECHNIQUE DE TRANSPORT EN PHASE VAPEUR

II - METHODES POTENTIOSTATIQUES

II.1. Principe et montage potentiostatique

II.2. Réalisation de l'électrode travail

II.3. Conditions expérimentales

III - METHODES POLAROGRAPHIQUES

III.1 Polarographie classique

III.2 Polarographie Impulsionnelle

III.3. Appareillage

IV- Potentiométrie et titrages potentiométriques

V- Titrages conductimétriques

CHAPITRE III : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

A- MISE AU POINT DES METHODES ELECTROCHIMIQUES DE DOSAGE DU TUNGSTÈNE ET DU MOLYBDÈNE

I- DOSAGE DES TUNGSTATES

I-1: Titrage conductimétrique des tungstates WO_4^{2-}

I-2 : Titrage potentiométrique sur électrode à membrane sensible ionométrie

II : DOSAGE POLAROGRAPHIQUE DE WO_4^{2-} ET MoO_4^{2-}

II-1 Etude qualitative des solutions étalons des ions tungstates et molybdates

II-2 Etude quantitative de WO_4^{2-} et MoO_4^{2-} par polarographie

impulsionnelle utilisant la technique de redissolution anodique sur électrode à goutte pendante de mercure type ESK4

B - ETUDE POTENTIOSTATIQUE DE $m-WSe_2$

I - ETUDE DU COMPORTEMENT ANODIQUE DE n -WSe₂

- I.1 Allure des courbes $E = f(\log i)$
- I.2. Influence de la concentration en ions OH⁻ à l'obscurité
- I.3. Influence de l'illumination en milieu basique
- I.4. Influence des cations Li⁺, Na⁺ et K⁺
- I.5 : influence des anions X⁻ (X = F⁻ ; Cl⁻ ; Br⁻ ; I⁻ ; SO₄²⁻)
- I.6- Influence d'un couple redox
- I.7- Influence de l'illumination sur la caractéristique $E = f(\log i)$ dans
KOH + Fe^{II}/Fe^{III} 0,025 M
- I.8. influence de la longueur d'onde (λ) sur le courant de saturation
dans
KOH(0,05 M)
- I.9. influence de l'intensité lumineuse sur le courant de saturation dans
KOH(0,05 M)
- I.10. Influence de la concentration en H₃O⁺ sur la caractéristique
 $E = f(\log i)$ à l'obscurité et sous illumination
- I.11. Influence de l'illumination sur le comportement anodique de WSe₂
type-n en milieu acide
- I.12. Influence de l'intensité lumineuse sur la caractéristique $E = f(\log i)$
de WSe₂ type n en milieu acide
- I.13: Influence de la longueur d'onde sur le comportement anodique de
n- WSe₂ en milieu acide (H₂SO₄ 0,025M)
- I.14 : Influence du couple Fe^{II}/Fe^{III} sur les caractéristiques $E = f(\log i)$
en milieu acide H₂SO₄
- I.15 : Influence du couple I₃⁻ / I⁻ sur les caractéristiques $E = f(\log i)$ en
milieu acide H₂SO₄
- I.16. Influence de l'illumination sur $E = f(\log i)$ en milieu H₂SO₄
+ Fe^{II}/Fe^{III} 0,025M

II - ETUDE QUALITATIVE ET QUANTITATIVE DES SOLUTIONS DE DISSOLUTIONS ANODIQUE DE N-WSe₂

- II-1 : Dosage potentiométrique
- II- 2 : Dosage conductimétrique
- II-3 : Dosage polarographique sur électrode à gouttes de mercure.
- II- 4 : résultats du dosages des solutions de dissolution anodique de
n-WSe₂ .
- II-6: Conclusion

III : Caractéristiques communes des courbes

$E = f(\log i)$ en milieu acide et basique.

C - ETUDE POTENTIOSTATIQUE DU TERNAIRE



I - Étude du comportement anodique de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$:

1.1. Influence de la concentration en ions OH^-

1.2 : Influence de l'illumination en milieu basique sur la caractéristique $E = f(\log i)$ de $n\text{-Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$

1.3. Influence de l'intensité lumineuse en milieu basique sur la caractéristique $E = f(\log i)$ de $n\text{-Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$

1.4. Influence de la longueur d'onde sur la caractéristique $E = f(\log i)$ de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ (n)

1.5. Influence du couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ en milieu basique

1.6. Influence du cation Li^+ , Na^+ , K^+ sur le comportement anodique de $n\text{-Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$.

1.7. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode en milieu basique sur la caractéristique $E = f(\log i)$

1.8. Influence du pH

1.9. Influence de l'illumination sur la caractéristique $E = f(\log i)$ en milieu acide.

1.9. Influence de l'illumination sur la caractéristique $E = f(\log i)$ en milieu acide.

1.11. Influence de la longueur d'onde (λ) sur $E = f(\log i)$

1.12. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode

1.13 : Comportement anodique de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ dans HClO_4

1.14 : Comportement anodique de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ dans $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à $\text{pH} = 2$

II : ANALYSE DES SOLUTIONS DE DISSOLUTION ANODIQUE DE $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$.

D - DISCUSSIONS GÉNÉRALES

CONCLUSION GÉNÉRALE.

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Les matériaux solides ont de tout temps défini le niveau de développement de notre civilisation. Les premiers pas de l'humanité ont été marqués par l'âge de la Pierre, du Bronze et du Fer. Aujourd'hui, ils jouent un rôle déterminant et critique dans toutes les mutations technologiques.

L'approche empirique accumulée par les métallurgistes et les céramistes depuis des milliers d'années n'est plus suffisante pour satisfaire aux besoins de la technologie moderne et s'adapter aux exigences de notre monde en développement. Les progrès techniques sont en grande partie tributaire de la mise au point des matériaux nouveaux aux performances améliorées.

Ces matériaux solides sont classés en quatre catégories d'après leur aptitude à conduire le courant électrique : (1) Les métaux, (2) les isolants, (3) les semi-conducteurs et (4) les supraconducteurs.

L'électrochimie des matériaux semi-conducteurs a connu un développement considérable depuis les années 1980 et reste toujours un sujet d'actualité. Ces recherches se sont développées essentiellement dans le but de réaliser la conversion photoélectrochimique de l'énergie solaire, la production d'espèces chimiques par photoélectrolyse de l'eau, la photocatalyse, etc.

Afin de résoudre le problème difficile de la corrosion des électrodes semi-conductrices, des centaines de matériaux semi-conducteurs ont été testés comme photoélectrodes : Si, GaAs, GaAsP, TiO₂, WO₃..., les dichalcogénures lamellaires des métaux de transition...

L'émergence des dichalcogénures lamellaires des métaux de transition de formule MX₂ (M = Mo, W, Fe, Ru, Nb et X = S, Se, Te) représente une évolution vers un matériau semi-conducteur moins onéreux, particulièrement stable, non stoechiométrique et présentant un gap compris entre 0,9 et 2,2 eV bien adapté à l'étude du spectre solaire.

Dans cette perspective, les composés WSe₂, MoSe₂ et les systèmes mixtes Mo_{0,5}W_{0,5}Se₂ obtenus par transport en phase vapeur (T.P.V.) constituent de très bons modèles.

Ce travail est consacré à l'étude des caractéristiques $E = f(\log i)$ de n-WSe₂ et n-Mo_{0,5}W_{0,5}Se₂ et à la détermination du bilan de la réaction d'électrode par dosage du tungstène par polarographie impulsionnelle.

Ces caractéristiques ayant déjà été établies pour n-MoSe₂ dans notre laboratoire il nous a semblé intéressant d'étendre cette étude sur n-WSe₂ et n-Mo_{0,5}W_{0,5}Se₂.

Des méthodes électrochimiques classiques sont utilisées pour cette étude :

- étude par méthode potentiostatique du comportement de l'électrode dans divers électrolytes (acide, neutre et basique) en présence ou non d'un couple redox stabilisateur, à l'obscurité et sous illumination;
- détermination du bilan de la réaction d'électrode par dosage du tungstène et du molybdène par polarographie.

Les généralités sur les matériaux semi-conducteurs et l'interface semi-conducteur / solution électrolytique font l'objet du premier chapitre. Les méthodes expérimentales sont décrites dans le deuxième chapitre. Les résultats expérimentaux des études potentiostatique et polarographique sont présentés dans le troisième chapitre.

CHAPITRE I :
GENERALITES SUR LES MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS ET
ETUDE DE L'INTERFACE SEMI-CONDUCTEUR / SOLUTION
ELECTROLYTIQUE

L'irradiation d'une électrode semi-conductrice par une lumière induit un photocourant qui dépend d'une part de l'intensité lumineuse et de la longueur de l'onde, d'autre part des différentes caractéristiques du semi-conducteur et de l'électrolyte [1, 2].

L'étude de l'interface semi-conducteur / électrolyte permet d'obtenir des informations sur la nature des processus photo- électrochimiques, les grandeurs énergétiques associées et la cinétique de la réaction d'électrode à cette interface.

Pour cela, il convient d'examiner successivement:

- la nature des matériaux semi-conducteurs,
- l'interface semi-conducteur / solution électrolytique.

I - MATERIAUX SEMI-CONDUCTEURS

Un grand nombre des matériaux solides ont une aptitude à conduire le courant électrique. Ce critère de la conductivité électrique permet en effet de distinguer trois catégories de matériaux solides : conducteurs, isolants et semi-conducteurs [3, 4].

1.1. Niveaux d'énergies électroniques et formation de bandes d'énergie dans les solides.

Les propriétés électriques des solides sont habituellement décrites en termes de bandes d'énergie qui traitent du comportement d'un électron évoluant dans le champ créé par l'ensemble des noyaux atomiques et de tous les autres électrons [4-8].

Lorsque des atomes isolés, qui sont caractérisés par des orbitales atomiques vides et des orbitales atomiques remplies sont assemblées en un réseau, de nouvelles orbitales moléculaires se créent : l'*Orbitale Moléculaire liante* (OM) et l'*Orbitale Moléculaire antiliante* (OM*). Ces orbitales sont si voisines qu'elles forment essentiellement des bandes continues ; les orbitales liantes remplies, forment la Bande de Valence (B.V) et les orbitales antiliantes vides, forment la Bande de Conduction (B.C). Ces bandes sont séparées par une région interdite ou bande vide dont l'énergie notée E_g de l'ordre de quelques électrons-volts (figure I.1): on l'appelle aussi gap (bande interdite).

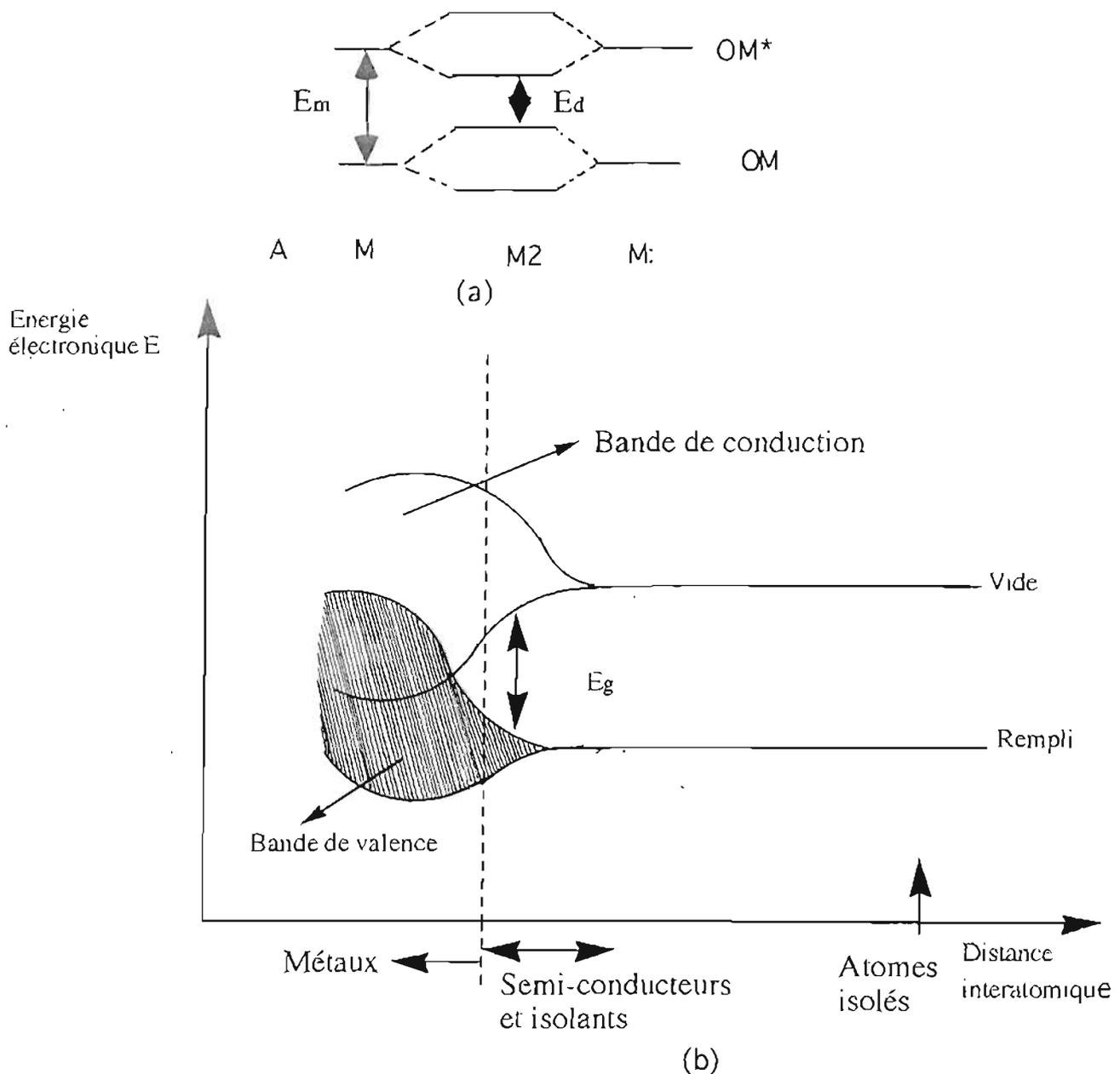


Figure I.1: (a) Formation du dimère M_2 à partir de deux monomères M;
 (b) Formation de bandes d'énergies dans les solides par réunion des atomes isolés en réseau [5].

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

Si la bande de valence est complètement remplie à $T = 0K$, le solide est soit un semi-conducteur, soit un isolant selon la largeur de la bande interdite E_g (séparation entre le haut de la B.V. et le bas de la B.C.) : on considère le solide comme un isolant si $E_g \geq 4 \text{ eV}$ et comme semi-conducteur si $E_g \leq 4 \text{ eV}$ [8 - 10].

. Dans le métal, il existe des porteurs susceptibles de se déplacer librement d'un point à un autre du réseau par simple agitation thermique. Dans un semi-conducteur(s-c.) il existe deux types de porteurs : les trous positifs, représentés par le symbole **p** et les électrons négatifs, représentés par le symbole **n**. Lorsque ces porteurs coexistent en concentration identique, on parle de s-c. intrinsèque si non on parle de s-c. extrinsèque ; cette nature (à deux porteurs) des semi-conducteurs s'oppose à celle des métaux et classent généralement les semi-conducteurs en deux groupes distincts :

- Les semi-conducteurs intrinsèques
- Les semi-conducteurs extrinsèques de type n ou p

1.2. Semi-conducteurs intrinsèques

On appelle généralement semi-conducteurs intrinsèque des matériaux de très haute pureté (moins d'un atome étranger pour 10^{10} atomes de l'espèce constituant le réseau).

Sous l'effet de l'excitation thermique les électrons de la BV peuvent passer dans la BC, laissant des trous dans la BV, il y a alors conduction ; le passage des électrons se produira d'autant plus facilement que E_g sera faible. Il se crée alors un chassé-croisé perpétuel entre les électrons et les trous, donnant une possibilité de conduction dans le semi-conducteur intrinsèque par création des paires électrons-trous ; celles-ci en présence d'un champ électrique se séparent ; les trous se dirigent dans le sens du champ (sens des potentiels décroissants) et les électrons en sens inverse (sens des potentiels croissants).

1.3. Semi-conducteurs extrinsèques

Le nombre de porteurs dans le semi-conducteur intrinsèque n'assure pas une conductivité suffisante pour en tirer profit. Pour augmenter la conductivité des matériaux s-c. intrinsèques on modifie la proportion relative des trous et des électrons soit par dopage en introduisant des impuretés d'atomes (dopants) en faible concentration dans le réseau cristallin intrinsèque, soit en modifiant la stoechiométrie du s-c. intrinsèque. Ce dopage augmente considérablement la conductivité du s-c. intrinsèque de type n ou de type p. Dans la pratique, il convient de choisir comme dopant des atomes d'un corps présentant un rayon peu différent de celui des atomes du réseau hôte pour ne pas perturber l'édifice cristallin.

1.3.a Semi-conducteurs extrinsèques type n.

L'addition dans le réseau cristallin d'impuretés d'atomes donneurs, engendre des niveaux donneurs très proches de la bande de conduction de sorte que sous l'action d'une faible énergie, ils fournissent des électrons à la B.C. améliorant ainsi la conductivité. En effet, l'atome donneur perd ses ou son électron libre en devenant un ion positif ou trou. La plupart des trous du réseau intrinsèque disparaissent en piégeant un électron de sorte que les électrons deviennent majoritaires et les trous-minoritaires ($n \gg p$). Si la constante de la loi d'action de masse demeure inchangée à température donnée ($K_T = n.p$) la conductivité est alors donnée par la relation ci-après.

$$\Lambda = e(n\mu_n + p\mu_p) \approx e.n\mu_n \quad (p \ll n)$$

Λ = conductivité (S/cm)

n = nombre de porteurs majoritaires (électrons)

p = nombre de porteurs minoritaires (trous)

μ_n = mobilité des porteurs majoritaires ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)

μ_p = mobilité des porteurs minoritaires ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)

1.3.b Semi-conducteurs extrinsèques type p.

L'addition dans le réseau cristallin d'un semiconducteur intrinsèque d'impuretés d'atomes accepteurs engendre des niveaux accepteurs très proches de la bande de valence (B.V) de sorte que sous l'effet d'une très faible excitation, ils captent un électron de la bande de valence en y créant un trou. Ainsi à chaque atome accepteur introduit correspond une particule positive qui peut se déplacer au même titre qu'un autre porteur. La conductivité extrinsèque de type p se trouve ainsi améliorée car elle s'est enrichie en trous. Les trous constituent alors les porteurs majoritaires et les électrons les porteurs minoritaires ($p \gg n$). Leurs concentrations tendent toujours à satisfaire la loi d'action de masse à une température donnée.

D'une manière générale et à température ambiante, les impuretés introduites sont ionisées. Il en résulte une augmentation de la concentration en porteur (électrons dans la B.V. pour un s-c type n et trous dans la B.C pour un s-c type p).

La figure I.2 ci-dessous montre le mécanisme de conductivité dans les semi-conducteurs intrinsèques (a) et extrinsèques (b) de type n ou (c) de type p.

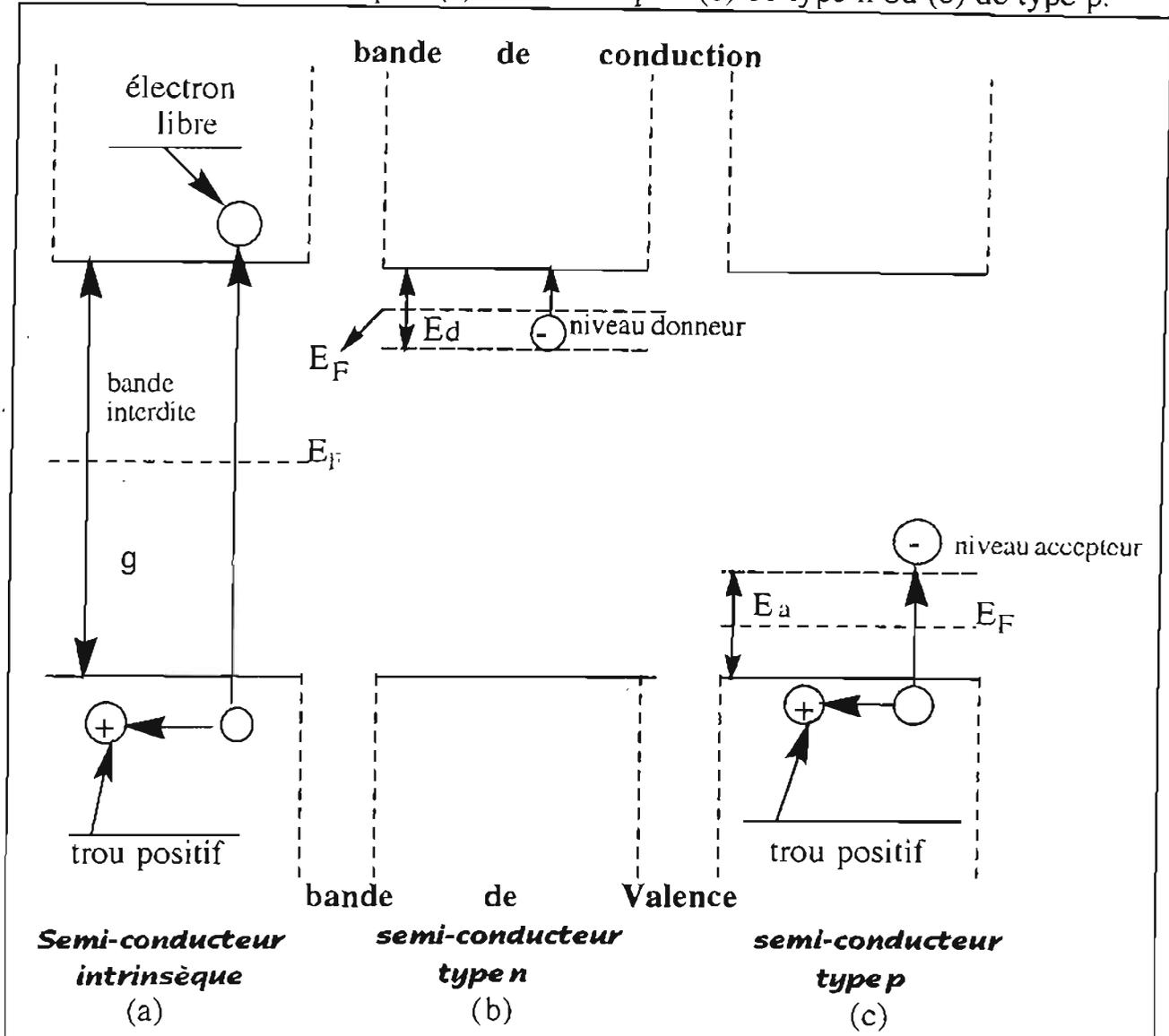


Figure I.2: Mécanisme de la conductivité dans les semi-conducteurs: intrinsèque (a); de type n (b); de type p (c) [11].

1.4. Niveau de Fermi dans les matériaux semi-conducteurs

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. La distribution des électrons et des trous dans les deux bandes obéit à la statistique de Fermi-Dirac ; la probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E est donnée par

1.5. Structure des matériaux semi-conducteurs étudiés : les dichalcogénures lamellaires des métaux de transition MX_2 ou MX_3 ($\text{M} = \text{W}; \text{Mo}; \text{Nb} \dots$ et $\text{X} = \text{S}; \text{Se}; \text{Te} \dots$)

La connaissance de la structure du dichalcogénure s'avère nécessaire pour la détermination d'un grand nombre de ses propriétés physicochimiques (stoechiométrie, magnétisme, dureté, propriétés électriques etc.).

Les dichalcogénures des métaux de transition forment un important ensemble de matériaux semi-conducteurs de formule MX_2 ou MX_3 où M est un métal de transition (Mo, W, Ru, Nb ...) et X un élément du groupe VI/A (S, Se, Te...) [12 - 17]. Les dichalcogénures des métaux de transition présentent une structure lamellaire [11,15 -17] et montrent une grande anisotropie dans leurs propriétés physiques qui provient d'une superposition comprenant une couche de cations prise en sandwich entre deux couches d'anions (figure I-4). Cette structure lamellaire, pour la plupart des dichalcogénures dérive de la structure hexagonale CdI_2 ou de la structure cubique CdCl_2 . Dans ces deux structures, le réseau anionique est un réseau compact qui ne diffère que par l'allongement relatif des deux couches d'anions à l'intérieur d'un sandwich. Le métal se trouve en coordination octaédrique dans un cas (structure ZrS_2 , ZrSe_2), de type prismatique trigonale pour l'autre (figure I.5 (a) et (b)) (exemple: MoSe_2 , WSe_2 , etc.)

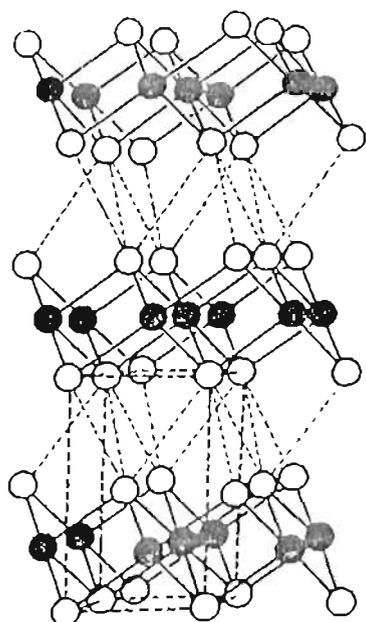


Figure I.4 : Structure lamellaire CdI_2 des composés MX_2

- Liaisons de Van Der Waals
- — — Liaisons iono-covalentes

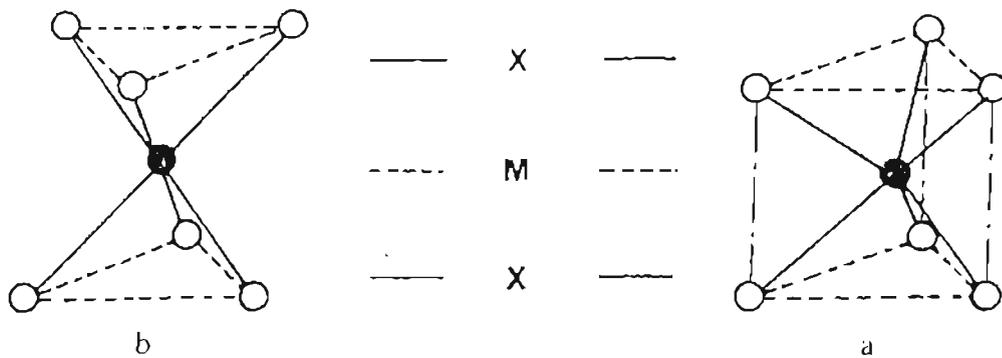


Figure I-5 : (a) coordinnence trigonale prismatique; (b) coordinnence octaédrique

II - INTERFACE SEMI-CONDUCTEUR / SOLUTION ELECTROLYTIQUE

Pour bien situer les principales caractéristiques de l'interface semi-conducteur / électrolyte, il est commode de les comparer au cas du métal.

Dans ce dernier cas en effet, en raison du nombre et de la mobilité des porteurs dans le métal, l'électrode est équipotentielle jusqu'à l'interface. Dans le cas d'une électrode semi-conductrice au contraire, la concentration en porteurs est beaucoup plus faible que dans le cas du métal. L'apparition d'une région de charge d'espace près de la surface de l'électrode, entraîne une courbure des bandes de conduction et de valence qui participe à la différence de potentielle globale.

La seconde différence repose sur les mécanismes de transfert électronique. Les électrons mis en jeu dans une réaction électrochimique à une électrode métallique ne peuvent venir que de la bande de conduction du métal. Dans le cas d'une électrode semi-conductrice les deux bandes de conduction et de valence peuvent être utilisées.

Les deux types de porteurs, minoritaires et majoritaires sont donc susceptibles de participer à la réaction électrochimique, et ceci entraîne en particulier une influence de la lumière sur les phénomènes électrochimiques: électrolyse par les porteurs minoritaires produits par la lumière, effets photogalvaniques.

Nous étudierons ici cette interface en lui appliquant par analogie et extension les modèles utilisés par Gérisher pour les interfaces mettant en jeu des semi-conducteurs : jonction p-n, métal-semiconducteur, semiconducteur-électrolyte etc.

2.1. Distribution de charge à l'interface semi conducteur/ solution électrolytique

L'étude de la jonction semi-conducteur/solution électrolytique a été l'objet de nombreux travaux depuis Helmholtz [18 - 22].

Cependant, pour bien comprendre les principales caractéristiques de la distribution des charges à l'interface semi-conducteur / électrolyte, les deux régions de l'interface (côté solution électrolytique et côté semi-conducteur) doivent être considérées séparément.

2.1.1. Solution électrolytique

L'électrolyte est caractérisé par deux couches se comportant comme des condensateurs plans : la couche de Helmholtz et la couche de Gouy - Chapman [23]. La couche de Helmholtz (figure I-6(a)) est elle même constituée par deux plans chargés ; l'un situé sur la surface du solide (plan interne de Helmholtz P.I.H) correspondant aux ions ou molécules non solvatés en contact avec le cristal, l'autre dans la solution (plan externe de Helmholtz P.E.H) qui se définit comme la distance de moindre approche des ions solvatés par rapport à ceux de la surface du semiconducteur. La capacité de la couche de Helmholtz est notée C_H ; La figure I-6 (b) montre la variation du potentiel en fonction de la distance x à la surface de l'électrode.

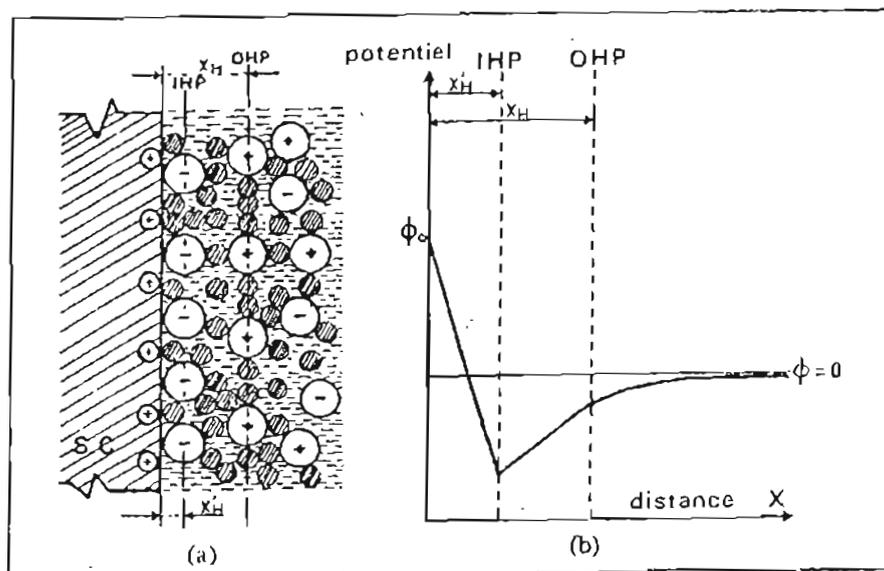


Figure I-6 : Modèle de la couche de Helmholtz à l'interface semi-conducteur / électrolyte χ_H : épaisseur de la couche de Helmholtz [23]

La couche de Gouy-Chapman, 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. La figure I-7 montre la variation du potentiel en fonction de la distance x à la surface de l'électrode.

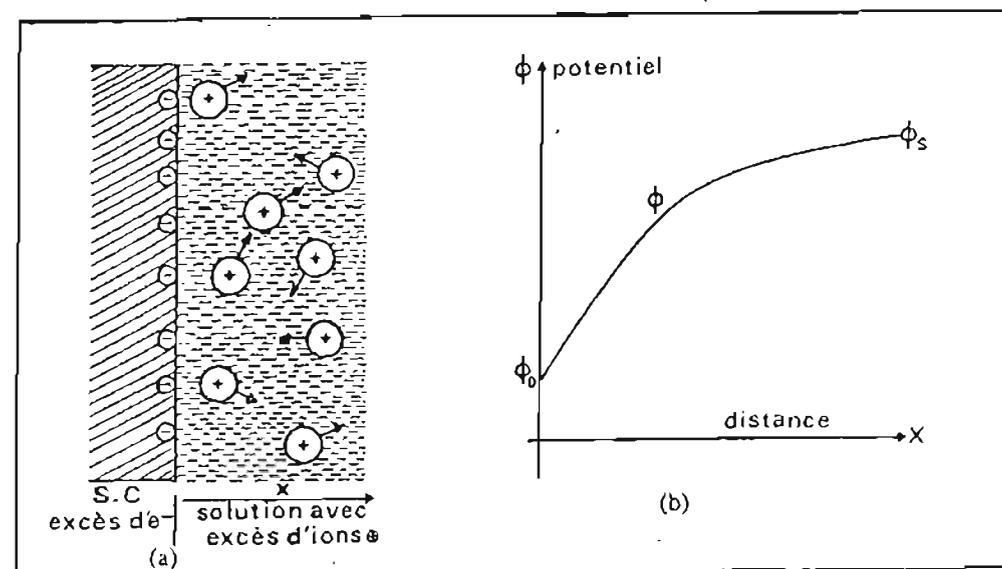


Figure I-7: Modèle de la couche de Gouy-Chapman

La double couche du côté de l'électrolyte est la juxtaposition de ces deux couches dont le rôle commun est d'entraîner une chute globale de potentiel à l'interface. En général, on travaille dans des solutions dont la teneur en sel indifférent est tel que $C_H \ll C_G$ [22, 23] ; l'essentiel de la chute de potentiel provient alors de la couche de Helmholtz. Les contributions de la couche de Gouy-Chapman pouvant être considérées comme négligeables.

2.1.2 Semi-conducteur : région de charge d'espace

Lors du contact entre le semi-conducteur et l'électrolyte, le niveau de Fermi des deux phases s'égalisent. Cette égalisation des niveaux de Fermi est assurée par un transfert des porteurs majoritaires du solide vers le liquide. A l'équilibre, la surface du semi-conducteur est donc appauvrie en porteurs majoritaires. Cette couche d'appauvrissement est appelée couche de charge d'espace. Un excès de charges se trouve distribué dans cette région de charge d'espace (responsable d'un champ électrique) entraînant une courbure de bande d'énergie établissant une différence de potentiel entre la surface du semi-conducteur et son volume. Il y a

alors transfert de charges à l'interface semi-conducteur/solution électrolytique [23-27]. 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. En l'absence de la polarisation, la charge d'espace se présente sous 3 régimes de charges classiques : *accumulation*, *désertion*, *inversion* (figureI-8).

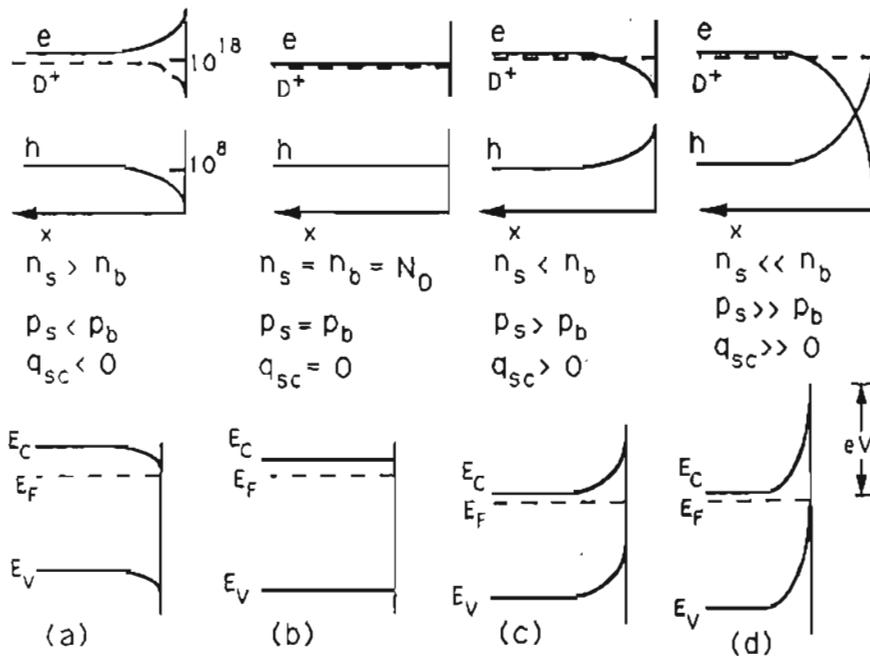


Figure I-8 : Apparition de 3 régimes de charges à la surface du semi-conducteur [26] :

- (a) régime d'accumulation
- (b) condition de bande-plate
- (c) régime de désertion
- (d) régime d'inversion

* Pour les matériaux tels que MoSe_2 , WSe_2 dont l'énergie de bande interdite est de l'ordre de 1 à 2eV , la génération des paires électron-trous est lente et n'assure pas l'équilibre thermodynamique des porteurs et empêche la formation de la couche d'inversion [25] .

* Lorsque le transfert de charge s'opère à la suite d'un déplacement des porteurs majoritaires de la surface du semi-conducteur vers l'intérieur du matériau, il y a formation d'une région d'appauvrissement (c).

2.1.3 Charge d'espace en régime d'appauvrissement

Dans le cas d'un semi-conducteur en régime d'appauvrissement, l'équation de Poisson [24-26] 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 ΔV_{CE} entre le sein du semi-conducteur et sa surface.

$$C_{CE} = \frac{d\phi_{CE}}{d|V_{CE}|} = \left[\sqrt{\frac{q_0 N_D \epsilon_0 \epsilon}{2}} \right] \left[|\Delta V_{CE}| - \frac{kT}{q_0} \right]$$

C_{CE} Capacité différentielle de la couche de charge d'espace

q_0 Charge élémentaire

ϵ Constante diélectrique du milieu

ϵ_0 Permittivité du vide

L'ensemble de l'interface d'une jonction semi-conducteur/solution électrolytique (cellule électrochimique) peut être représenté comme l'association en série de deux condensateurs de capacité respective C_H et C_{CE} avec $C_H \gg C_{CE}$ et donc $V_{CE} \gg V_H$, V_H étant la différence de potentiel dans la couche de Helmholtz et V_{CE} celle de la charge d'espace .

Dans l'hypothèse où les bords des bandes en surface conservent le même niveau (approximation de l'encrage des bords des 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 des charges piégées à l'équilibre, la neutralité de l'interface s'écrit $\Phi_{CE} = \Phi_H$ où Φ_H est l'ensemble des charges dans la couche de Helmholtz. En réalité, l'absence des 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 et influe donc sur les processus électrochimiques de surface.

2.1.4. Les états de surface

De nombreux travaux sur les états de surface [24 - 30] et les conséquences qui en résultent sur les caractéristiques potentiostatiques des matériaux semi-conducteurs (présentant de forte densité d'états de surface) et sur les performances des cellules solaires photoélectrochimiques ont été effectués. Dans le cas d'une jonction semi-conducteur/solution électrolytique, les états de surface sont d'origines diverses :

- Les états de surface dus à l'apparition des niveaux superficiels dans la bande interdite suite à une discontinuité de potentiel entre la surface et le sein du cristal. Ce sont les états de surface intrinsèques.

- Les états de surface dû aux phénomènes d'adsorption spécifiques qui sont le fait de l'interaction entre les liaisons pendantes des atomes de surface et des espèces dans la solution.

- Les états de surface dus à la présence d'un film solide à la surface du matériaux ou à l'adsorption d'espèces chimiques à la surface ou à la présence des marches en surface et à des phénomènes de glissement des bords de bande en surface.

2.2. Comportement électrochimique d'une interface semi-conducteur/solution électrolytique

Le semi-conducteur a déjà été décrit en terme de niveaux d'énergies électroniques : bande de conduction, bande de valence et niveau de fermi (E_F). L'électrolyte redox est décrit de façon analogue au semi-conducteur [Gerisher et al.] ; c'est-à-dire qu'à un système redox donné correspond un certain nombre d'états répartis suivant une distribution représentée à la figure 1-9 ci-dessous [23, 24]. Pour une réaction d'oxydo-réduction de type :

$A^{(z+1)+} + e^- \rightarrow A^{z+}$, les ions $A^{(z+1)+}$ représentent les niveaux électroniques non occupés et sont décrits par une fonction de distribution de densité d'états D_{ox} ; les ions A^{z+} 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 pour des valeurs notées E_{ox}° et E_{red}° , respectivement. Ces maxima E_{red}° et E_{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 $E_{F,\text{redox}} = -eE_{\text{redox}}$.

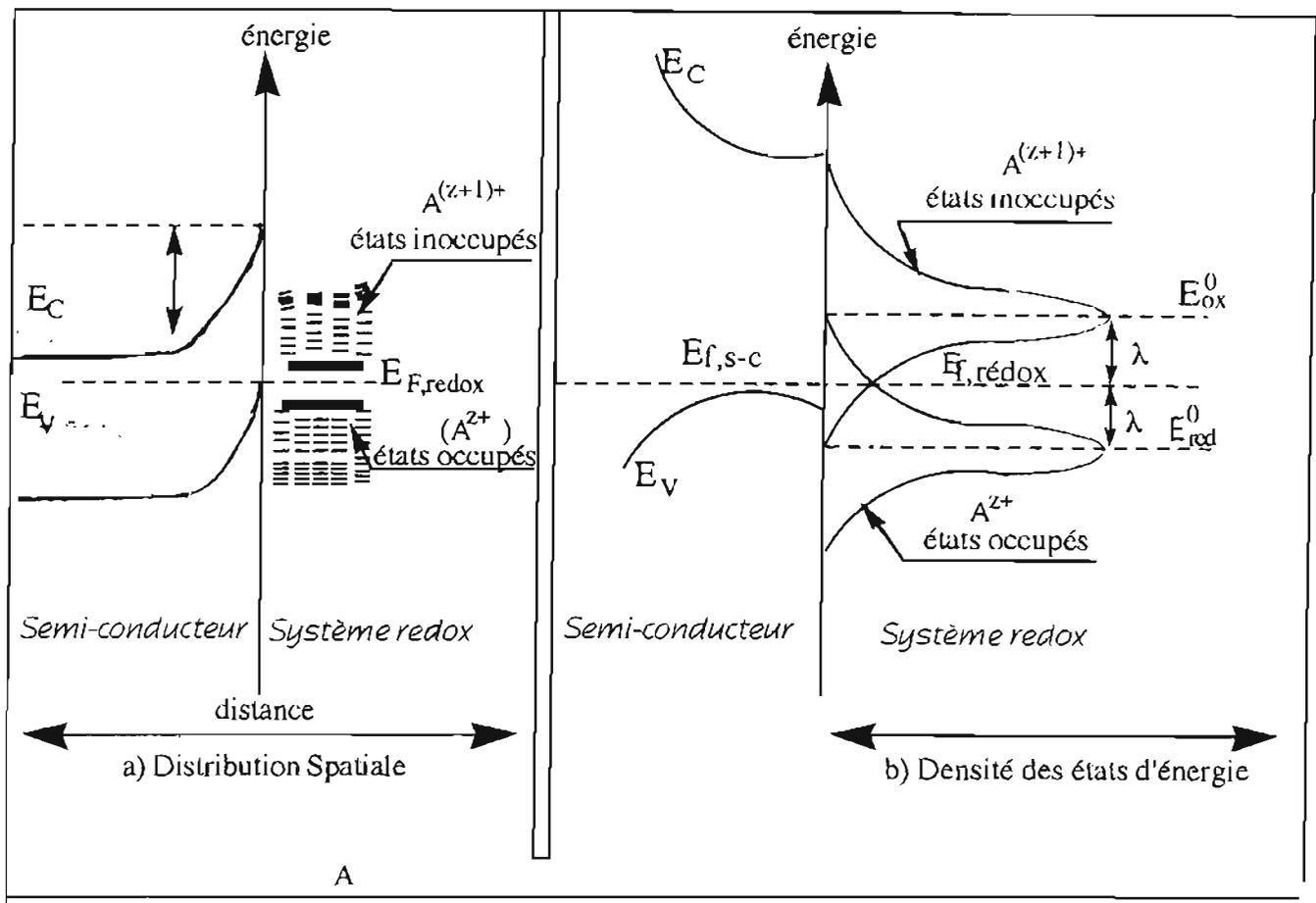


Figure I-9: Densité et distribution spatiale des états d'énergie à une interface semi-conducteur / électrolyte

Le transfert de charge à l'interface de part et d'autre a pour conséquence, la formation des couches électriquement chargées et l'apparition de champ électrique localisé au voisinage de l'interface modifiant ainsi la position relative des niveaux de Fermi [30-32].

2.2.1. Comportement cinétique de l'interface: relation de Tafel

Une description exacte de la cinétique d'un processus dynamique doit conduire à une équation identique à celle de NERNST qui relie le potentiel de

l'électrode aux concentrations en solution des espèces électroactives [4,33,34]. Dans le cas de l'équilibre suivant :



$$E = E^\circ + \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}} \text{ et toute théorie de cinétique électrochimique}$$

doit aboutir à la même expression si les conditions sont analogues.

Dans le cas d'une jonction semi-conducteur/solution électrolytique, les conditions sont différentes. La première loi expérimentale rendant compte de la variation du courant en fonction du potentiel d'électrode que l'on observe, a été établie par Tafel en 1905. Elle est de la forme:

$\eta = A + B \log i$ ou η est la surtension appliquée ; A et B des constantes expérimentales

Cette loi empirique n'est en fait qu'un cas particulier de la loi générale de BUTTLER-VOLMER établie pour une jonction métal/solution électrolytique. Lorsqu'une électrode est le siège d'une réaction électrochimique de type $\text{Red} \rightleftharpoons \text{ox} + n\text{e}^-$, la relation simplifiée de BUTTLER-VOLMER [33; 34] s'écrit moyennant certaines hypothèses:

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta\right) \right] \text{ avec } i = i_a - i_c$$

i_0 : est le courant d'échange ;

F : le Faraday ;

T : la température absolue ;

η : est la surtension ;

R : la constante des gaz parfaits ;

α : le coefficient de transfert ;

i_a et i_c : sont les courants anodique et cathodique.

La valeur de la surtension η permet de distinguer deux cas:

1er cas : la surtension η est très positive $\eta \gg 0$, soit donc $i_a \gg i_c$, ce qui signifie $i \approx i_a$

$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\eta\right)$ relation équivalente à:

$$\eta = \frac{-2,303RT}{\alpha nF} \log i_0 + \frac{2,303RT}{\alpha nF} \log i_a$$

2ème cas : La surtension η est très négative $\eta \ll 0$, soit $i_c \gg i_a$ ce qui signifie $i \approx -i_c$.

$i_l = i_{cl} = i_{0l} \exp(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta)$, relation équivalente à:

$$\eta = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)nF} \log|i_{0l}| - \frac{2,303RT}{(1-\alpha)nF} \log|i_c|$$

Dans les deux cas, on obtient une relation semi-logarithmique $\eta = f(\log i) = A + B \log i$ qui n'est autre que l'expression proposée par Tafel dans son modèle. Cette relation ($\eta = A + B \log i$) permet de déduire deux grandeurs.

1°) Le courant d'échange i_0 du système électrode/solution électrolytique.

2°) Le coefficient α de la réaction de transfert de charges à l'interface à partir de la pente de Tafel B.

La figure I-10 ci-dessous montre comment il est possible de déduire les caractéristiques cinétiques électrochimiques à partir d'une représentation semi-logarithmique de i .

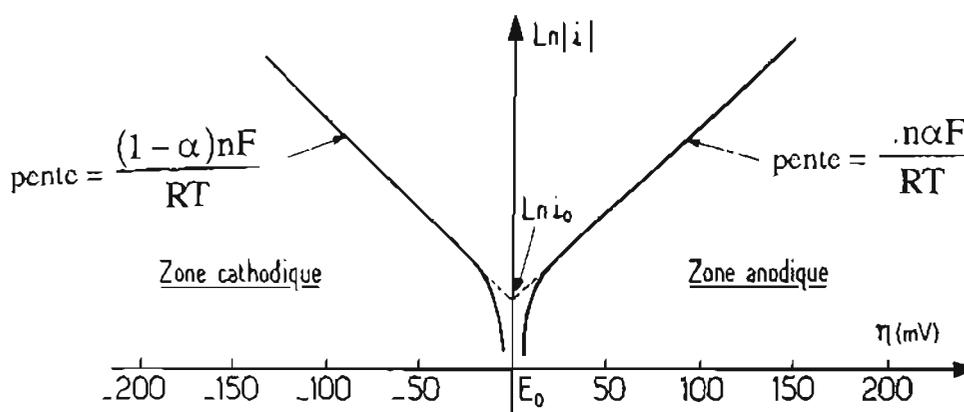


Figure I.10: Détermination expérimentale des paramètres cinétiques de l'équation de Butler-Volmer [34].

2.2.2. Transfert de charges à l'interface semi-conducteur solution électrolytique.

Les mécanismes détaillés du transfert de charges à travers l'interface font encore l'objet d'étude [25, 26]. En fonction de la concentration en porteurs, de la disposition des bandes de valence et des bandes de conduction dans le semi-conducteur ainsi que celle des états d'énergies du couple redox dans la solution électrolytique, il est possible de préciser le type de mécanisme de transfert de charges à l'interface semi-conducteur / solution électrolytique (modèle de Gërisher) [35].

Pour un semi-conducteur de type n, la participation de la bande de valence ou de conduction doit dépendre du recouvrement des états d'énergie du couple rédox avec les sommets respectifs des bandes.

Des considérations analogues sont valables pour le mécanisme de transfert de charges entre la solution électrolytique et le matériau semi-conducteur de type p. Dans la plupart des cas, la vitesse de transfert des charges est considérable. Les différents types de réactions se déroulant à la surface de l'électrode semi-conductrice, participent souvent à la décomposition du matériau.

2.3. Photoeffet à l'interface semi-conducteur / électrolyte.

Il est intéressant de rappeler que la photoélectrochimie des semi-conducteurs est un sujet toujours d'actualité, depuis les premiers travaux publiés par FUJISHIMA et HONDA [22] en 1969 sur la transformation de l'énergie lumineuse en énergie électrochimique par le dioxyde de Titane.

Considérons la formation d'une interface semi-conducteur/solution électrolytique dans une cellule photoélectrochimique. Lorsque le semi-conducteur et la solution sont en contact, la différence entre le niveau de Fermi E_F du semi-conducteur et $E_{F,redox}$ de la solution, fait que des transferts de charges ont lieu entre les deux phases jusqu'à ce que les deux niveaux de Fermi s'égalisent. Il en résulte un équilibre entre les niveaux de Fermi (E_F et $E_{F,redox}$) et une différence de potentiel s'établit à l'interface.

Lorsque l'interface semi-conducteur/solution électrolytique est irradiée par une lumière d'énergie $h\nu$ supérieure à E_g (bande interdite), les photons sont absorbés, ce qui entraîne la création des paires électrons-trous (e^-p^+). Sous l'influence du champ électrique, les paires se séparent, les porteurs majoritaires

sont drainés vers l'intérieur du semi-conducteur et les porteurs minoritaires vers la surface.

Pour un semi-conducteur de type n, les porteurs minoritaires sont les trous qui apparaissent en surface. Ils ont un fort pouvoir oxydant et sont capables d'oxyder des espèces en solution (figure I.11 a).

Pour un semi-conducteur de type p, ce sont les électrons, les porteurs minoritaires qui apparaissent en surface ; ils sont très réducteurs et vont jouer ce rôle vis à vis des espèces oxydantes en solution figure I.11b. A l'équilibre, sous illumination, le niveau de Fermi du semi-conducteur est naturellement aligné avec le niveau de Fermi de la solution.

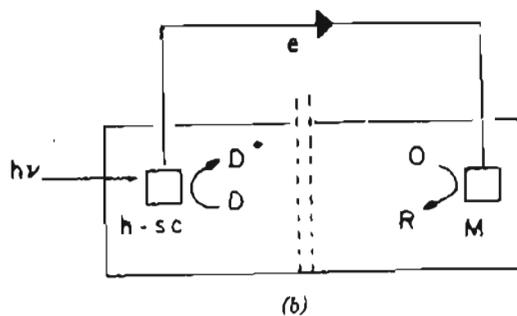
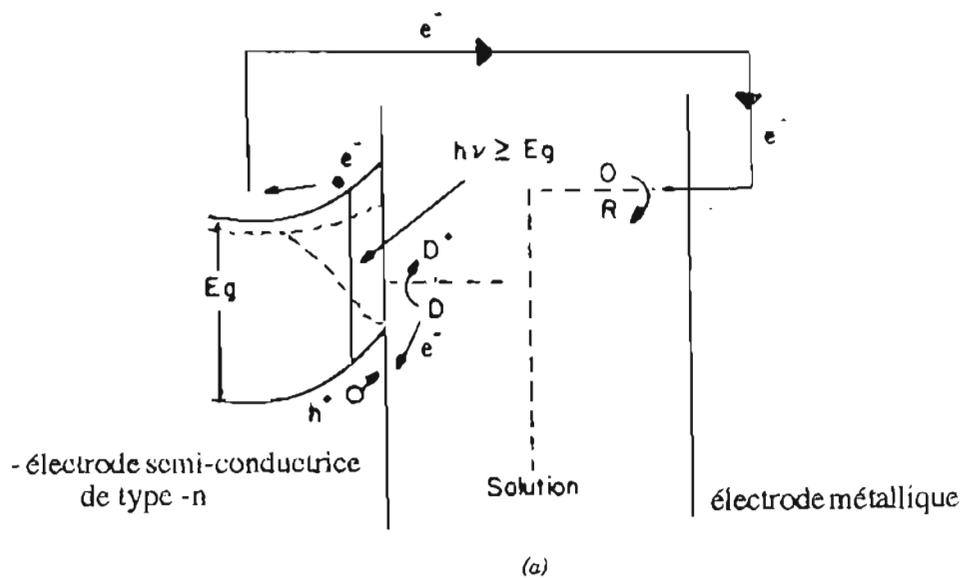


Figure I.11 : Cellule Photoélectrochimique à base d'un semi-conducteur de type-n sous illumination.

Sous illumination, les trous dans un semi-conducteur type n, apparaissent et sont thermodynamiquement capables d'oxyder les couples dont le niveau $E_{f,redox}$ est situé au dessous du niveau de Fermi du semi-conducteur.

2.3. Mécanisme de décomposition du semi-conducteur par oxydation ou réduction électrochimique.

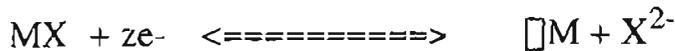
Tous les semi-conducteurs, en contact d'une solution électrolytique, peuvent se décomposer par oxydation ou par réduction dans des conditions thermodynamiques convenables.

La décomposition d'un certain nombre d'électrodes semi-conductrices (GaAs, InP, MX_2 ($M = Mo, Ru, Nb...$ et $X = S, Te$)) a été étudiée [28, 29, 36, 37].

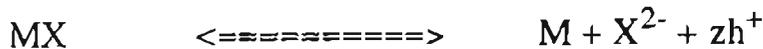
Dans un modèle simplifié, les électrons dans la BC et les trous dans la BV sont considérés comme des défauts qui affaiblissent les liaisons covalentes entre les différents atomes du matériau semi-conducteur. La décomposition du matériau peut se faire par les électrons, les trous ou par réactions chimiques avec les espèces ioniques en solution [36]. Les réactions de décomposition qui utilisent les électrons et les trous sont respectivement connues sous le nom de "décomposition cathodique" et de "décomposition anodique".

Pour un matériau MX (M^{2+}, X^{2-}), les deux types de décomposition peuvent être traduites par les équations suivantes:

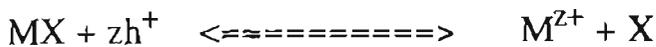
- pour la décomposition cathodique



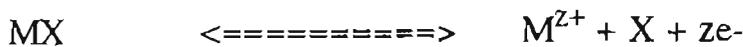
ou



- pour la décomposition anodique.



ou



Les énergies de ces réactions sont respectivement notées $E_{D,n}$ pour la réaction cathodique et $E_{D,p}$ pour la réaction anodique.

L'importance des réactions de décomposition dépend des positions relatives de E_{Dn} et E_{Dp} par rapport à E_{BC} et E_{BV} [37, 41 - 44]

Pour une électrode en contact avec une solution électrolytique, en plus de la courbure des bandes à l'interface, la stabilité dépend de la position de $E_{f,redox}$.

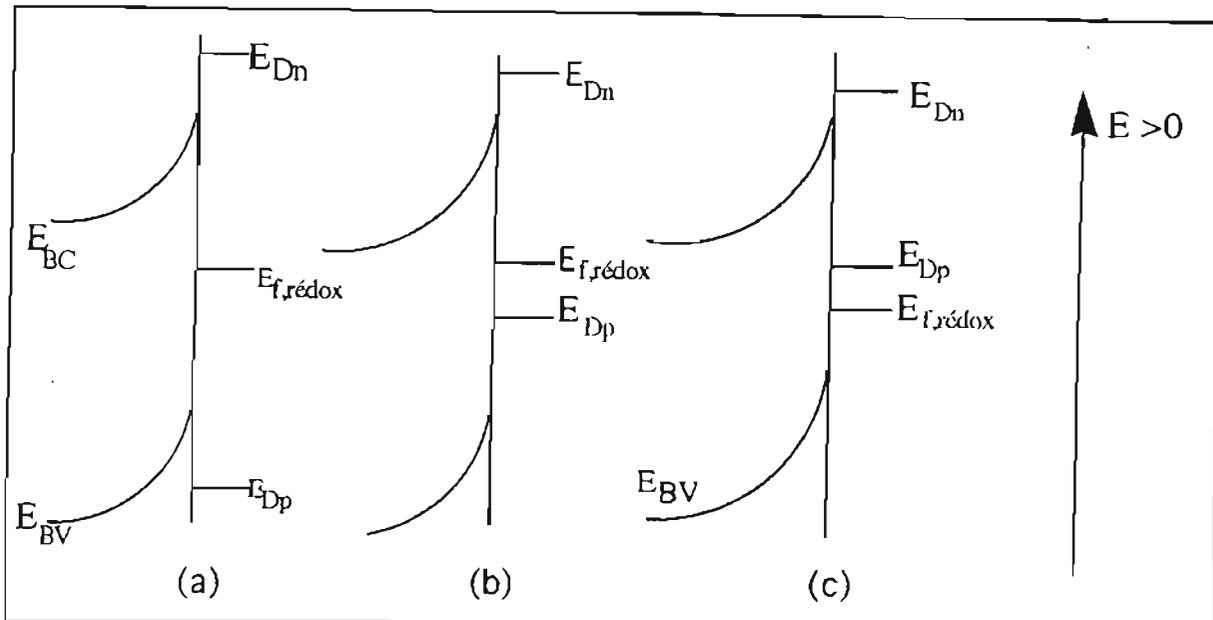


Figure I.12: Positions relatives des niveaux d'énergie et du potentiel oxydo-réducteur à l'interface semi-conducteur(n) / solution électrolytique.

C'est la disposition des niveaux d'énergies selon le schéma (c) qui est la plus favorable thermodynamiquement pour l'oxydation. Dans ce cas E_{Dp} et $E_{f,redox}$ sont à des valeurs plus positives que E_{BV} ; les réactions de transfert de charges par les trous sont possibles ; par conséquent, une réaction d'oxydation de la forme réduite du couple rédox sera d'autant plus efficace que sa concentration à l'interface est plus importante.

La vitesse des processus dans lesquels les électrons ou les trous prennent part est proportionnelle à leur concentration.

Un courant limite apparaît au cours de la dissolution anodique des matériaux de type n. Ce courant apparaît aussi au cours d'un processus cathodique pour les matériaux de type p.

En résumé, dans le cas de la photogénération des trous dans le volume du semi-conducteur, l'évolution de la surface du semi-conducteur est intéressante à analyser : 3 cas sont à distinguer.

- i) Electrons et trous se recombinaient à la surface par corrosion.
- ii) Les trous se trouvent thermodynamiquement et cinétiquement très favorables pour réagir avec le couple redox en solution ou de réagir avec le semi-conducteur lui-même.

- iii) Les constituants du solide au fort degrés de valence, sont oxydés par les trous; donc l'électrode se dissout et une nouvelle phase apparaît à la surface du matériau (couche d'oxyde par exemple).

Dans le cas des dichalogénures lamellaires, des métaux de transition, les dislocations et les lignes de dislocations dans le plan sont importantes dans le processus de corrosion et le meilleur composant électroactif de ces matériaux est oxydé en élément ou à un état d'oxydation soluble.

2.4. Prévion des produits de corrosion des matériaux

La corrosion du semiconducteur constitue aujourd'hui une des difficultés majeures pour le développement de la photoélectrochimie solaire. La corrosion photoélectrochimique des dichalcogénures lamellaires des métaux de transition MX_2 type-n (ou p) entraîne un mouvement de trous photogénérés à la surface lequel résulte d'un affaiblissement qui entraîne une rupture de liaison [36, 37].

Le diagramme d'équilibres électrochimiques (diagramme tension-pH) de Pourbaix [42,] entre les espèces solides et dissoutes d'un élément considéré dans l'eau permet de prévoir les circonstances théoriques de corrosion, d'immunité et de passivation à 25°C.

La figure I.13 et I.14 ci-dessous montre les circonstances d'immunité de passivation et de corrosion du tungstène W et du molybdène dans l'eau.

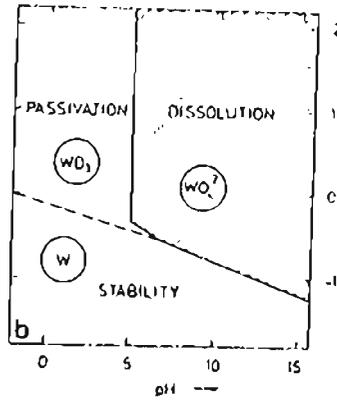


Figure I-13 : diagramme tension - pH du système tungstène - eau [42].

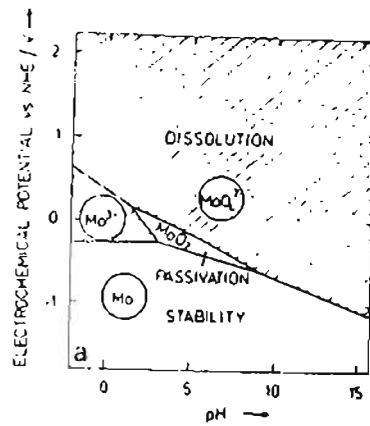


Figure I-14 : diagramme tension - pH du système molybdène - eau [42].

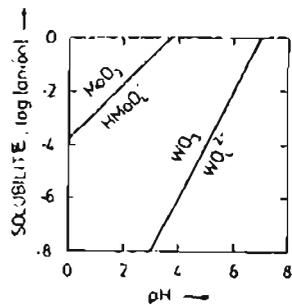


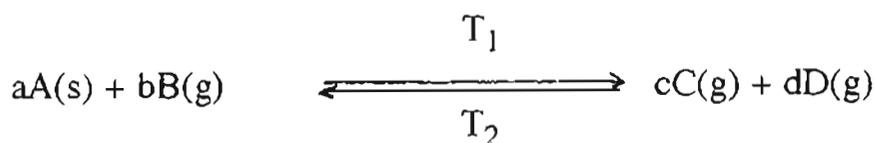
Figure I-15 Influence du pH sur la solubilité de MoO_3 et WO_3 dans l'eau.

CHAPITRE II :
DESCRIPTION DES MÉTHODES EXPÉRIMENTALES UTILISEES

L'interprétation des phénomènes qui se produisent à l'interface semi-conducteur/solution électrolytique est rendue possible par les principales méthodes de caractérisation de l'interface que nous nous proposons de décrire. Les matériaux WSe_2 et $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$ nous ont semblé les cas les plus intéressants à traiter, parce que très peu étudiés dans la littérature, qu'il s'agisse de l'établissement d'un bilan de la réaction d'électrode ou de l'étude du comportement électrochimique dans un électrolyte donné. Ces matériaux sont étudiés par des méthodes potentiostatiques et par des méthodes ampérométriques (Polarographiques, Potentiométriques, Conductimétriques). Nous nous proposons de décrire la technique d'obtention des monocristaux de WSe_2 et $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$ par le transport en phase vapeur (T.P.V.).

I - TECHNIQUE DE TRANSPORT DE EN PHASE VAPEUR

Les cristaux utilisés pour la préparation d'électrodes ont été obtenus par cristallogénèse et Transport en Phase Vapeur (T.P.V.) par J.B. LEGMA [45]. Les caractères généraux du Transport en Phase Vapeur ont été décrits dans de nombreux travaux [24, 45,46]. Les réactions de transport en phase vapeur ont été conduites en ampoule scellée. Pour que le transfert 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 (appelé agent de transport) quelconque B, les produits de la réaction étant exclusivement gazeux. La réaction réversible peut s'écrire.



Cette réaction intervient dans un gradient de température convenablement choisi. Elle s'effectue dans le sens 1 à la température T_1 : il y a alors une pseudosublimation 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.

Ce transport s'effectue dans un four de croissance cristalline comportant trois zones de chauffe et deux unités de transport mis au point par VACQUIER [46] et représenté par la figure II-1.

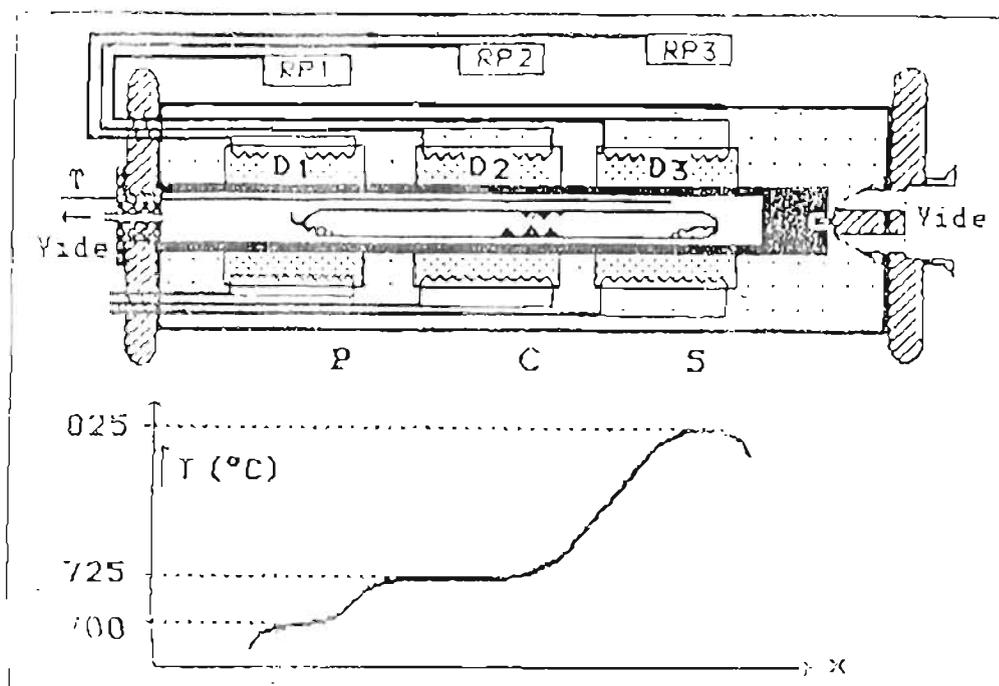


Figure II-1: schéma du four multizone

II - METHODES POTENTIOSTATIQUES

Cette méthode est principalement utilisée pour la détermination des caractéristiques d'électrodes $E = f(\log i)$ en polarisation anodique ou cathodique avec ou sans couple redox à l'obscurité ou sous illumination.

II.1. Principe et montage potentiostatique

Le tracé des courbes $E = f(\log i)$ en polarisation anodique ou cathodique est réalisé avec un montage potentiostatique 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 au calomel saturé de KCl 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.

Un tel montage à 3 électrodes 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. Le tracé des caractéristiques $E = f(\log i)$

est fait en utilisant une cellule à fenêtre en quartz réalisée par H. TRAORE [23]. Cette cellule est dérivée de la cellule de corrosion C- 102-506 Tacussel voir figure II.2 :

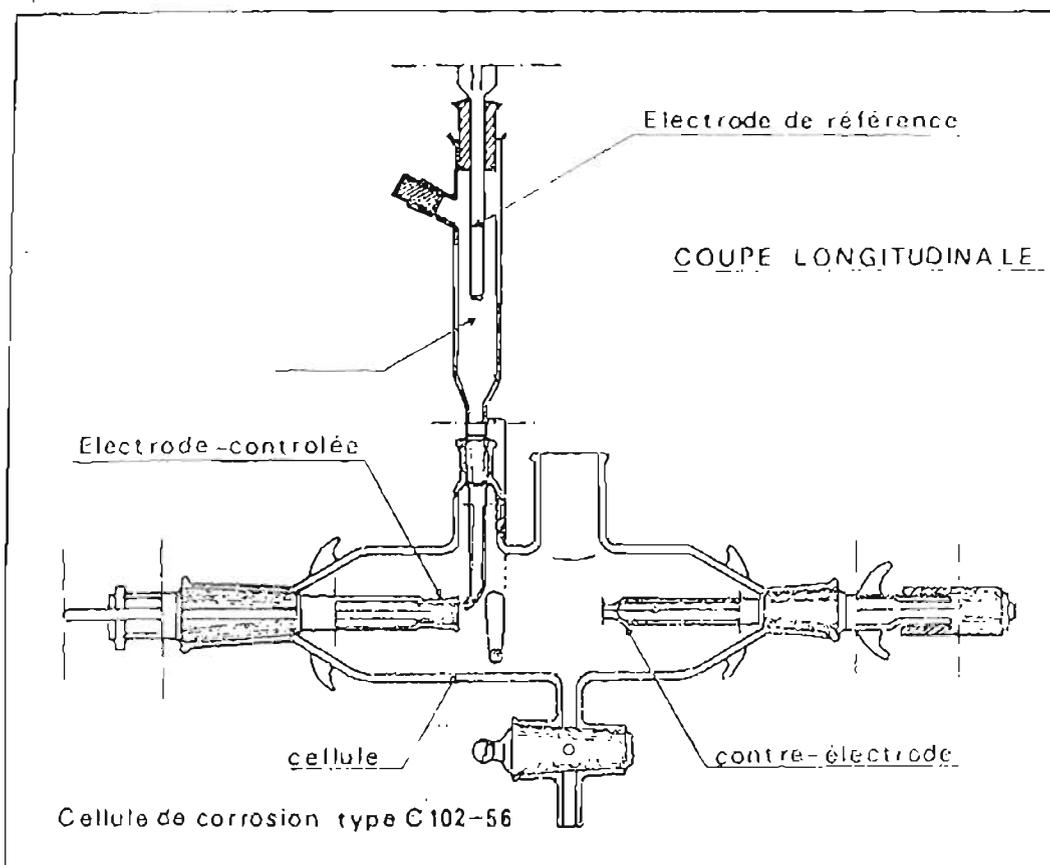


Figure II.2 : Cellule de corrosion type C 102-56 [23].

Cette cellule a les caractéristiques suivantes :

- un double corps en verre permettant une circulation d'eau qui joue le rôle de thermostat.

- 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. Cette fenêtre en quartz permet d'amener aussi près que possible le faisceau lumineux de la surface de l'échantillon à étudier.

Le dispositif optique est constitué d'une source de lumière froide KL 1500/KL A 500-T possédant une lampe à halogène (puissance 150W).

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

Le potentiostat est associé à un enregistreur potentiométrique Tacussel type Tilog 101. Pour imposer de façon continue des surtensions de plus en plus importantes au système on utilise un enregistreur de signaux type G.S.T.P3 ou un pilote incorporé (type TP.PRT Tacussel).

L'obtention des deux types de courbes $E = f(\log i)$ anodique et cathodique est due à la possibilité d'appliquer des tensions supérieures ou inférieures au potentiel de dissolution du matériau. Dans notre travail nous avons distingué ces deux types de polarisation. Par ailleurs, deux types de représentation de courbes de polarisation anodique ou cathodique sont possibles.

a) La représentation linéaire $\eta = f(I)$

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

η : surtension imposée à l'électrode

I : Intensité du courant d'électrode qui en résulte.

La figure II.3 montre le schéma électrique de l'installation.

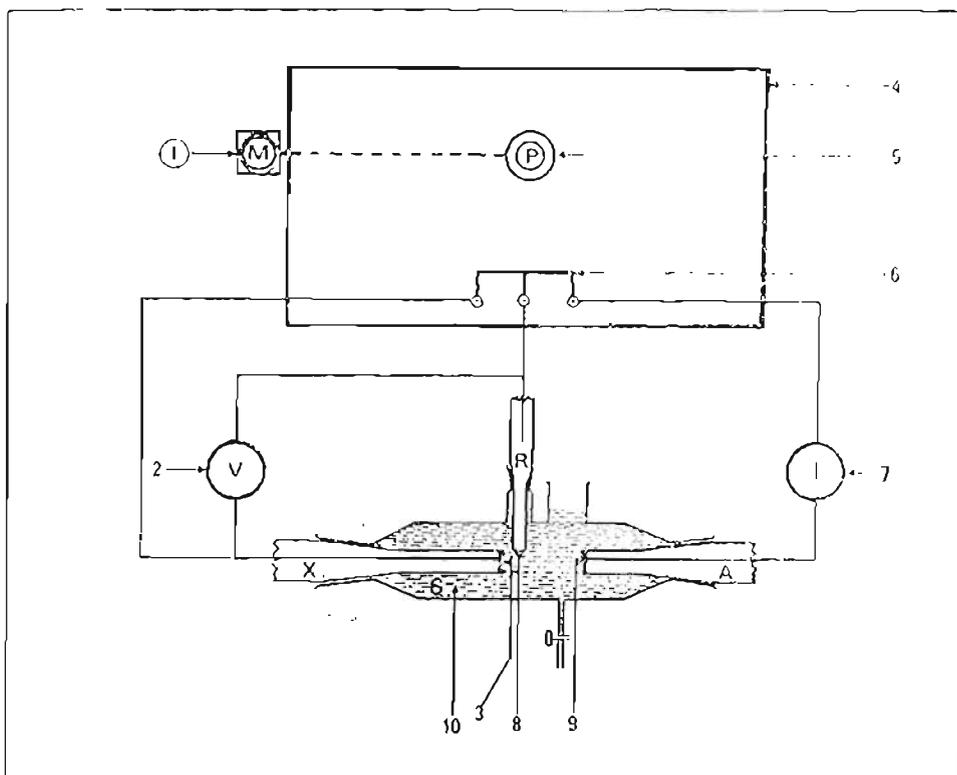


Figure II.3: Schéma électrique de l'installation

- 1 - Moteur d'entraînement M du potentiomètre pilote P
- 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 - Borne 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 S.

La représentation $\eta = f(\log(I))$ permet d'accéder à deux grandeurs.

- L'intensité du courant de corrosion i_0 du système électrode/solution électrolytique.

- La pente (B) de la droite de Tafel qui permet d'obtenir le coefficient (α) de la réaction de transfert de charge à l'interface.

En effet, la loi de Tafel relie la surtension et la densité du courant i à travers la cellule par la relation $\eta = A + B \log i$; la pente de cette droite affine est donnée par $B = \frac{2,303RT}{\alpha nF} = \frac{0,06}{\alpha n}$; soit dans le cas d'un transfert simple, de 60mV/logi pour $n\alpha = 1$.

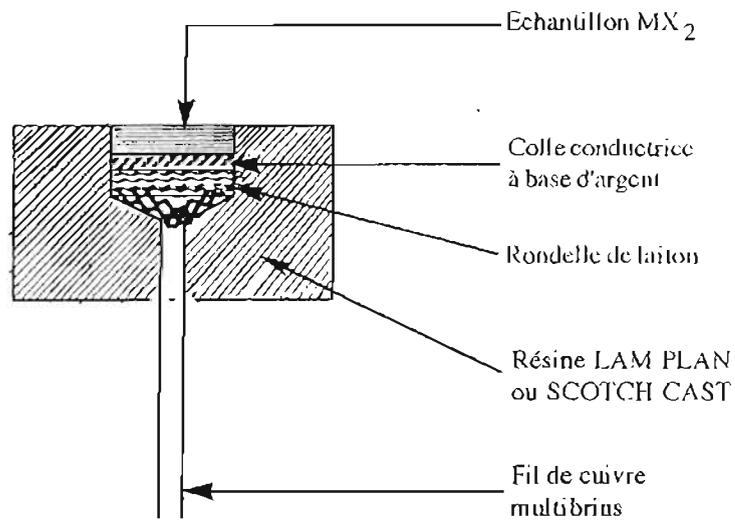
C'est cette dernière représentation que nous allons utiliser pour notre travail.

II.2. Réalisation de l'électrode travail

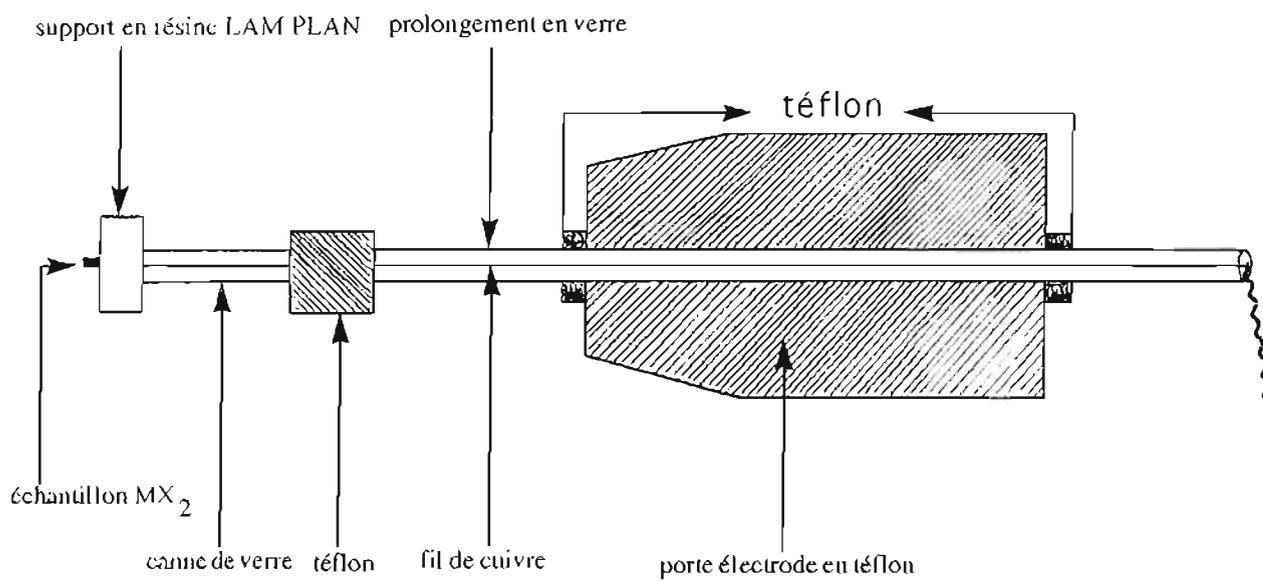
Dans ce type de montage, le monocristal de MX_2 (WSe_2 , $MoSe_2$ ou $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$) obtenu par T.P.V décrit par ailleurs, est choisi en fonction de l'état de sa surface.

Il est collé à l'aide d'une laque d'argent sur une rondelle de cuivre ; un fil multibrins est préalablement soudé au milieu d'une des faces de la rondelle. Le séchage de la laque en dessous du monocristal dure une journée entière. La rondelle est enfin enrobée par une résine Lam-Plan, à prise ultra rapide et de grande dureté. L'enrobage est fait avec beaucoup de prudence pour éviter l'écoulement de la résine sur le monocristal (figure II.3a).

Le tube en verre transportant le fil multibrins est raccordé à un support en téflon qui s'insère dans la cellule de mesure. L'ensemble est recouvert d'adhésif noir, puis d'un ruban en téflon pour assurer l'étanchéité et éviter l'écoulement de la solution électrolytique. L'électrode de travail ainsi montée (figure II.3b) peut être installée dans la cellule de corrosion.



(a)



(b)

Figure II.4: (a) schéma de l'électrode de travail
(b) échantillon MX_2 + porte électrode

II.3. Conditions expérimentales

II.3.a Préparation de la surface de l'électrode

Elle consiste en un décapage chimique dans un mélange $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ dans les proportions en volume 1, 1, 3 à la température du mélange des réactifs pendant 10 à 15 s.

II.3.b Solutions électrolytiques

Elles sont d'abord désoxygénées par barbotage avec de l'azote pure pendant 10 minutes. Ces électrolytes sont obtenus par dissolution de sels d'acides et de bases de qualité analytique R.P. et les pH des solutions acides ou basiques sont mesurés au moyen d'une électrode de verre combinée à l'aide d'un pH-mètre modèle Tacussel.

III - METHODES POLAROGRAPHIQUES

III.1 Polarographie classique

La polarographie [5,47,48] est basée sur le tracé et l'interprétation des courbes $i = f(E)$ à une électrode indicatrice à gouttes de mercure. Ces courbes $i = f(E)$ sont appelées polarogrammes et permettent de caractériser la réaction électrochimique étudiée à l'électrode indicatrice à gouttes de mercure (Hg).

En polarographie classique, l'électrode indicatrice est une électrode à gouttes de mercure tombantes. Dans le cas d'un processus contrôlé par la diffusion, les polarogrammes obtenus se présentent sous forme de vagues dont la hauteur ou courant limite de diffusion noté i_D est proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive étudiée (aspect quantitatif). Le potentiel correspondant au milieu de la vague et pour lequel le courant observé est égal à la moitié du courant limite de diffusion ($\frac{i_D}{2}$) est appelé potentiel de demi-vague (que l'on note $E_{1/2}$) et caractérise l'espèce étudiée au sein du milieu (aspect qualitatif).

La figure II.5 ci-dessous montre le polarogramme d'une solution étalon de Tl^+ $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ dans $\text{KOH } 1 \text{ mol.l}^{-1}$

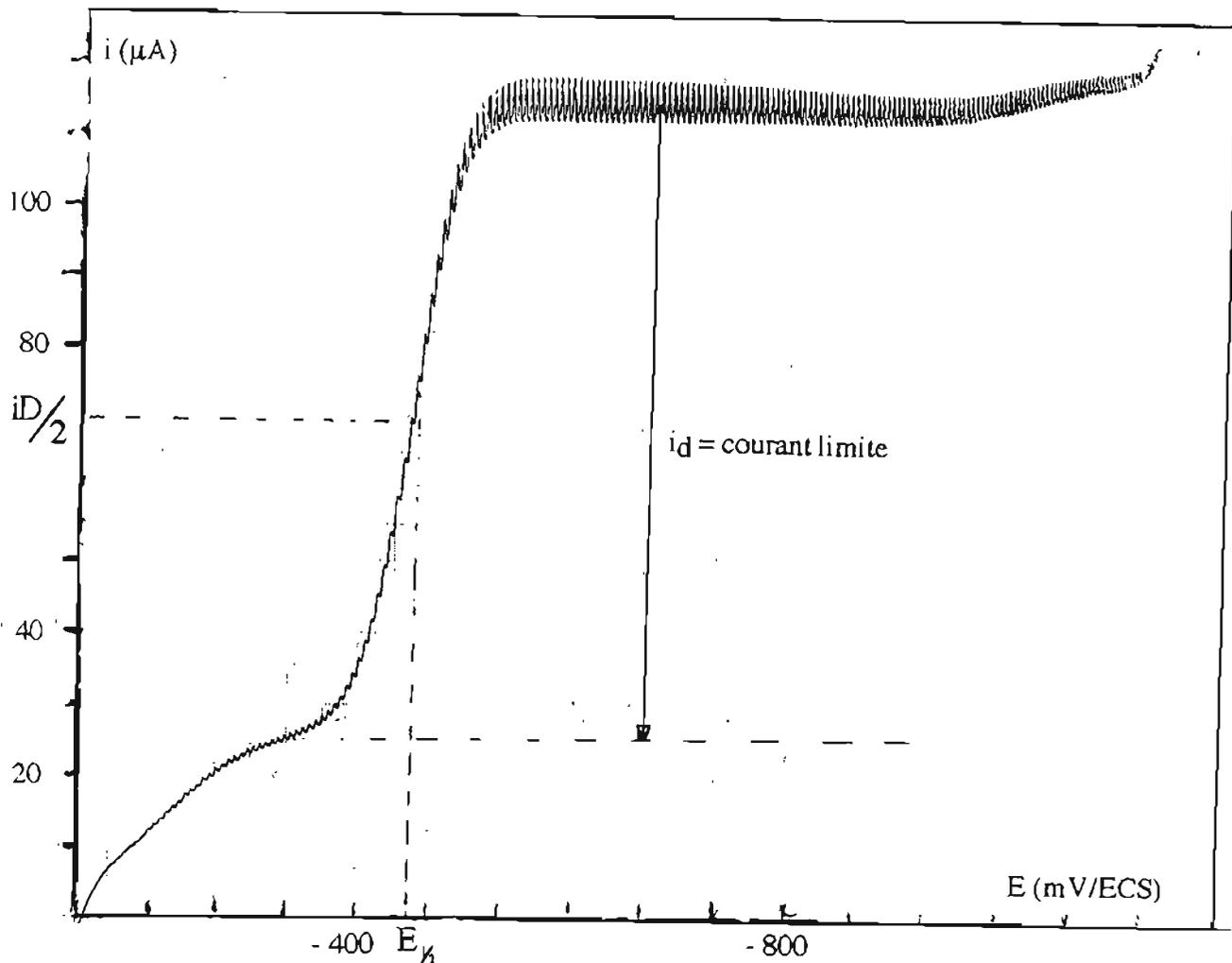


Figure II.5: Polarogramme d'une solution étalon de $\text{Tl}^+ 2 \cdot 10^{-3} \text{M}$ dans $\text{KOH } 1 \text{M}$

Pour un processus réversible, l'équation générale de la courbe polarographique est la suivante :

$$E = E_{1/2} + \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{i_D - i}{i}$$
, avec $E_{1/2} = E_0 + \frac{2,303RT}{nF} \log \frac{k_{\text{red}}}{k_{\text{ox}}}$, il est indépendant de la concentration: k_{red} et k_{ox} sont les coefficients de diffusion des espèces red et ox.

Dans l'hypothèse où le renouvellement de la substance électrolysée est gouvernée par la diffusion, le courant de diffusion est relié à la concentration de l'espèce électroactive au sein de la solution et au voisinage de l'électrode par la relation suivante.

$$i = k_D [C_{\text{sol}} - C_{\text{el}}]$$

C_{sol} = concentration au sein de la solution

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

k_D = constante de diffusion de l'espèce électroactive

Partant de la loi de Fick [45] relative à la diffusion plane, et de la variation des caractéristiques de la goutte en fonction du temps, ILKOVIC [47, 48] a donné l'expression mathématique du courant moyen de diffusion.

$$i_{\text{moy}} = 607 n \sqrt{D} m^{2/3} t^{1/6} \cdot C_0$$

n = nombre d'électrons ;

D = diamètre de la goutte ;

m = masse de la goutte ;

t = temps de chute de la goutte ;

C_0 = concentration de l'espèce dans la solution.

Les avantages de cette méthode sont d'une part la reproductibilité des résultats obtenus avec l'électrode à goutte de mercure et d'autre part:

* Le renouvellement de la goutte de mercure qui élimine les phénomènes tels que la modification des états de surface ainsi que l'accumulation des produits de décomposition.

** L'inertie chimique remarquable de la goutte tombante et la forte sursaturation du dégagement de l'hydrogène sur le mercure qui a pour effet d'élargir le domaine de potentiel accessible en réduction.

Cependant cette méthode présente des inconvénients car elle est peu sensible; la limite de détection est 10^{-5} M avec une précision de 5%. Elle est peu sélective puisqu'elle ne permet de séparer que deux espèces dont les $E_{1/2}$ sont distants d'au moins 250 mV.

III.2 Polarographie Impulsionnelle

III.2.a Polarographie à impulsions d'amplitude constante

Elle consiste à surimposer à la tension continue de balayage appliquée à l'électrode indicatrice, des impulsions de courtes durées et d'amplitudes constantes. Le grand intérêt de la méthode impulsionnelle est de pouvoir mesurer le courant à un moment où le courant capacitif est presque nul.

L'impulsion est appliquée juste avant la chute de la goutte, et ainsi au courant continu d'électrode dû à la réaction électrochimique s'ajoutent deux composantes impulsionnelles [49].

Pour un processus réversible $OX + ne^- \rightleftharpoons Red$ l'équation de BARKER [48,49] donnant le courant faradique s'écrit :

$$I_f = \frac{n^2 F^2}{RT} \cdot \Delta E \cdot S \cdot \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \cdot \frac{p}{(1+p)^2} \cdot C_{ox}$$

ΔE = amplitude de l'impulsion

C_{ox} = concentration de OX

D_A = coefficient de diffusion

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

$$E = E_{1/2} \pm \frac{\Delta E}{2}$$

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

S = surface de l'électrode

III.2.b. Polarographie impulsionnelle utilisant la technique de redissolution anodique sur électrode à goutte pendante de mercure type ESK4.

L'analyse par redissolution anodique est une technique de microdosage appliquée à la détermination quantitative des traces des métaux susceptibles de former un amalgame à une électrode de mercure [50-52] (électrode à gouttes pendantes de mercure ou à film mince de mercure).

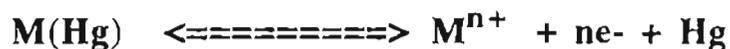
On effectue pendant un temps bien déterminé, et sous agitation, une préélectrolyse à un potentiel constant et correspondant au palier de diffusion pour qu'il y ait réduction du cation étudié.



La concentration du cation dans l'amalgame dépend du temps d'électrolyse. Ce temps dépend de la concentration du cation au sein de la solution ; il doit être assez court pour éviter la diffusion du métal au sein de la goutte.

Une fois la préélectrolyse terminée, on laisse reposer la solution 20 à 30 secondes; on déconnecte alors les électrodes, on arrête l'agitation et on ramène le potentiel à une valeur moins réductrice : il y a homogénéisation de la concentration du métal dans l'amalgame.

Enfin le métal déposé dans l'amalgame est redissous par oxydation anodique en faisant un balayage linéaire du potentiel. On a la réaction d'électrode suivante :



on enregistre alors la courbe intensité-potentiel caractéristique des phénomènes de redissolution anodique. Elle se présente sous forme de pic (figure II-7) et permet à la fois une analyse quantitative (hauteur du pic proportionnelle à la concentration de cation dans la solution) et une analyse qualitative (potentiel du sommet du pic qui est caractéristique de l'ion à doser). Un schéma du principe de la méthode est représenté à la figure II-6 ci-dessous :

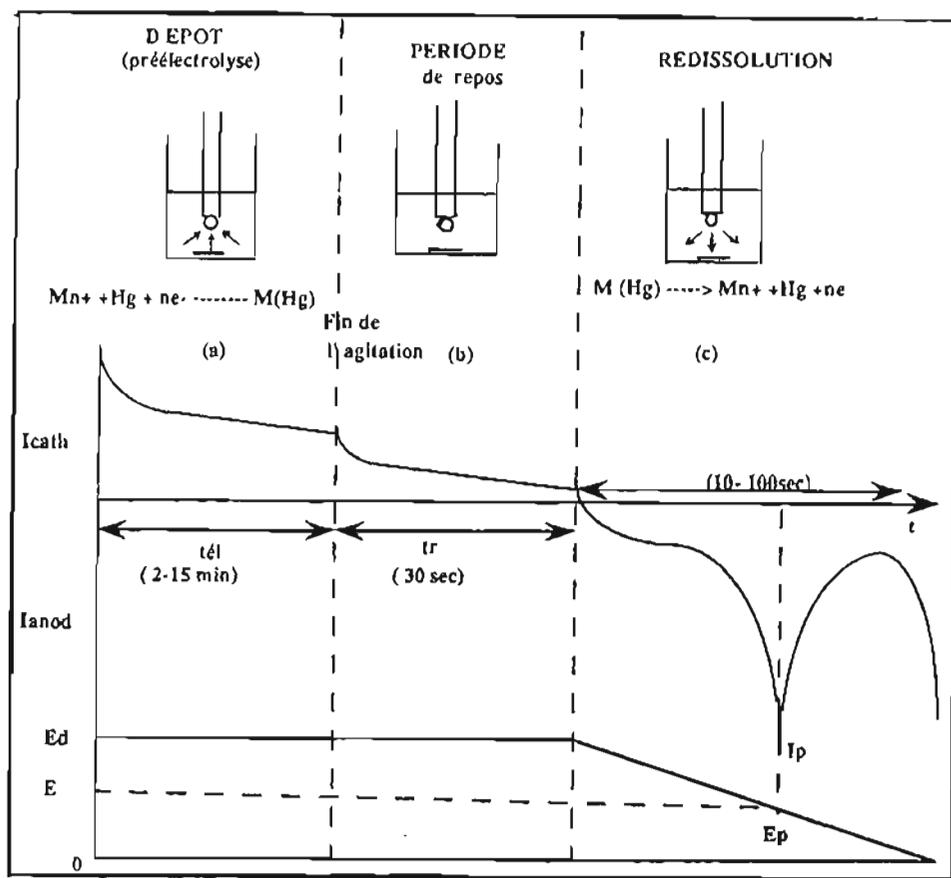


Figure II.6: principe d'une analyse par redissolution anodique
 (a): préélectrolyse au potentiel E_d , solution agitée.
 (b): période de repos, sans agitation
 (c): balayage anodique [50].

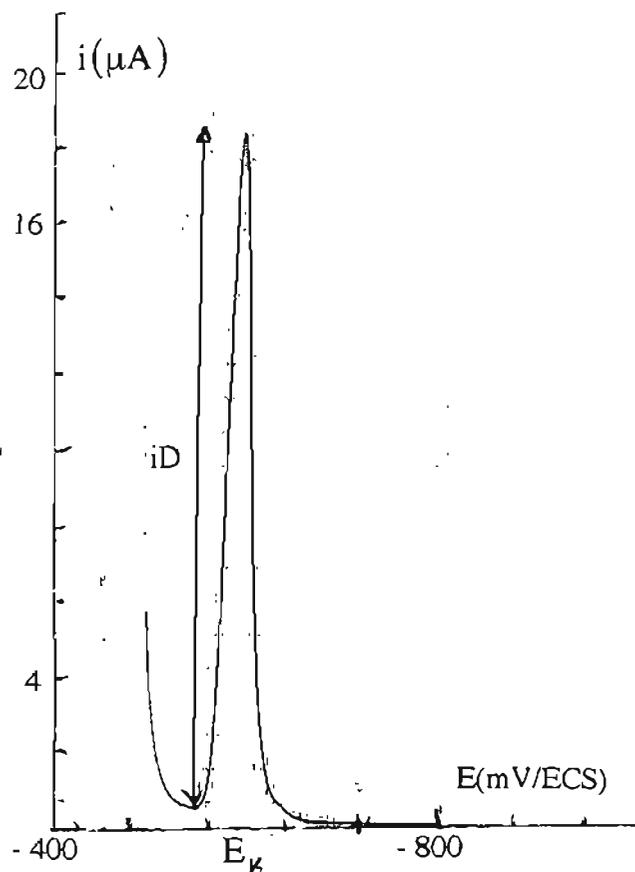


Figure II.7: Polarogramme d'une solution étalon de $\text{Cd}^{2+} 10^{-6}\text{M}$ dans $\text{KOH } 1\text{M}$

C'est une méthode très sensible, puisqu'elle permet de détecter des espèces à des concentrations de l'ordre de 10^{-12} mole/l à 5% près et très sélective puisqu'elle permet de distinguer deux cations dont le potentiel de demi-vague sont séparés d'à peu près 40 à 50 mV seulement.

Pour l'application pratique des méthodes polarographiques à l'analyse des solutions de dissolution anodique des matériaux semi-conducteurs étudiés nous avons couplé la technique de polarographie impulsionnelle à celle des ajouts dosés.

Cette dernière consiste à ajouter à l'espèce à analyser, une petite quantité d'une solution de concentration connue en ion étudié, ce qui entraîne une variation ΔC de la concentration de l'ion et par conséquent celle de la hauteur du pic. La concentration de l'espèce à analyser est donnée par la relation:

$$i_1 = k_D C \quad ; \quad i_2 = k_D(C + \Delta C) \quad \text{d'ou} \quad C = \frac{i_1}{i_2 - i_1} \cdot \Delta C$$

III.3. Appareillage

Le dispositif expérimental permettant le tracé des courbes $i = f(E)$ en polarographie est représentée à la figure II-8; il se compose comme suit:

* Un potentiostat PRG5 Taccussel dont le rôle est d'imposer un potentiel fixe ou variable entre l'électrode indicatrice et l'électrode de référence.

* Un enregistreur EPL2B équipé d'un tiroir TV11GD de mesure de tension pour l'enregistrement des courbes $i = f(E)$

* Un stand de mesure comprenant :

- Une cellule de mesure type EPR3B Taccussel dans laquelle sont placées :

a) une électrode de travail (électrode à goutte de mercure)

b) une électrode de référence au calomel saturé de KCl munie d'un tube de Luggin

c) une électrode auxiliaire en fil de platine (ou contre électrode)

d) une arrivée d'azote pour désoxygéner la solution

Le montage à trois électrodes permet de minimiser la chute ohmique dans la cellule et d'éviter la polarisation de l'électrode de référence.

- Une cage de faraday entoure l'ensemble et permet d'éliminer les signaux électriques parasites.

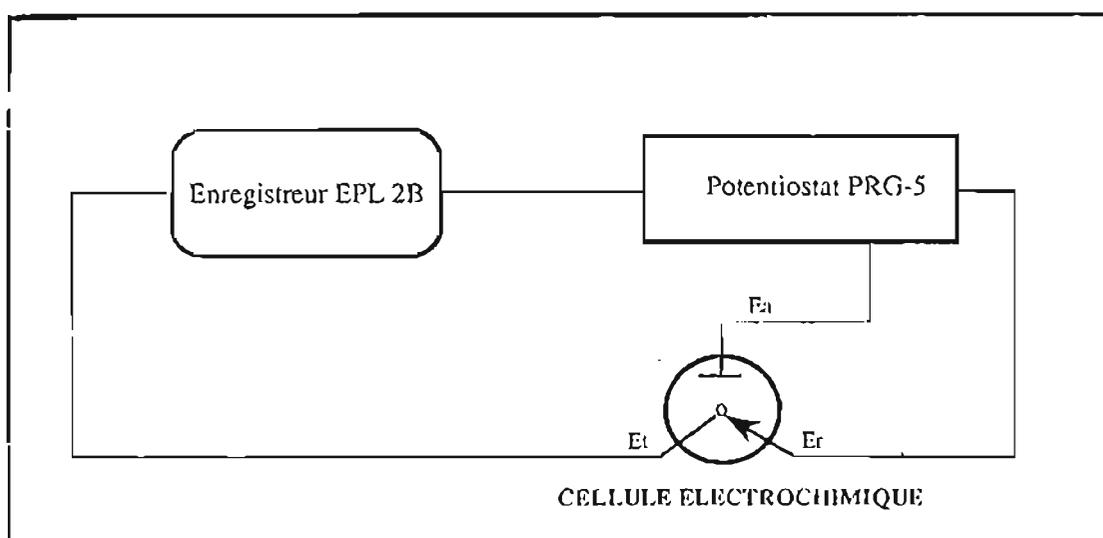


Figure II-8: dispositif expérimental simplifié permettant le tracé des courbes $I = f(E)$ [52].

IV- Potentiométrie et titrages potentiométriques

La potentiométrie est utilisée pour suivre et déterminer la fin d'une réaction de titrage; d'où ses applications analytiques et les titrages qui en découlent [53,54]. Un dosage potentiométrique comprend donc:

a) une réaction de dosage :

on réalise par addition de quantités connues d'un réactif, soit qu'on l'introduise en solution titrée (volumétrie) soit qu'on le prépare in situ par électrolyse (coulométrie). Dans les deux cas, il se produit une réaction chimique entre le corps à doser et le réactif. On peut encore réduire ou oxyder directement le corps à doser par électrolyse.

b) une ou plusieurs réactions indicatrices :

ce sont des réactions électrochimiques qui se produisent aux électrodes indicatrices. Si les réactions indicatrices font intervenir le corps à doser, ou le réactif, ou les produits de la réaction, le potentiel mesuré varie au cours du titrage et le point équivalent est indiqué par un point singulier de la courbe $E = f(\text{quantité de réactif ajouté})$:

On distingue : la potentiométrie à intensité nulle $i = 0$ (que nous allons utiliser) et la potentiométrie à intensité constante $i = \epsilon$, non nulle.

Potentiometrie sur électrode à membrane sensible aux ions ou électrodes spécifiques

Certaines membranes sont perméables à certains ions. Dans ce cas, si une telle membrane sépare deux solutions contenant l'ion A aux concentrations C_1 et C_2 , il s'établit entre les deux faces de la membrane une différence de potentiel

$$E = \frac{RT}{nF} \log_{10} \frac{C_1}{C_2}$$
 ; où n représente la charge de l'ion ; si l'on connaît C_1 ; on en déduit C_2 . Si C_2 varie au cours d'une réaction chimique, on peut suivre cette variation.

Les électrodes à membrane sensible sont destinées à mesurer l'activité des ions libres en solution. Le choix de l'électrode de référence extérieure est essentiel pour l'exécution de mesures ionométriques de qualité.

Appareillage

Le dispositif expérimental (fig. II-9) permettant le tracé des courbes de titrages potentiométriques se compose comme suit:

- L'ensemble titrimax taccussel qui comprend:

* Une unité centrale de titrage TT100 permettant la mesure directe ou dérivée du potentiel d'électrode, le tracé des courbes de titrages, soit directe $X = f(\text{volume})$, soit dérivé $\frac{dx}{dt} = f(\text{volume})$.

* Un amplificateur d'entrée type TT200 tacussel qui permet la détection du point équivalent (P.E) que ce soit :

- a) par potentiométrie à intensité nulle ou imposée
- b) par ampérométrie à une ou deux électrodes indicatrice ou par pH-métrie.

* Une unité TT300 qui permet l'obtention des courbes $(\frac{\Delta X}{\Delta V})$ et $(\frac{\Delta^2 X}{\Delta V^2})$, X étant la grandeur à mesurer et V le volume de réactif.

- Un enregistreur EPL2B équipé d'un tiroir TV11GD pour la mesure des tensions.

- Une burette électronique type électroburex EBX2, permettant l'addition continue et précise du réactif titrant dans la solution à doser.

- Une cellule de mesure comportant une électrode indicatrice (électrode spécifique aux ions Pb^{2+} type PPB tacussel), une électrode de référence type S8 tacussel.

- Un agitateur magnétique et un barreau aimanté.

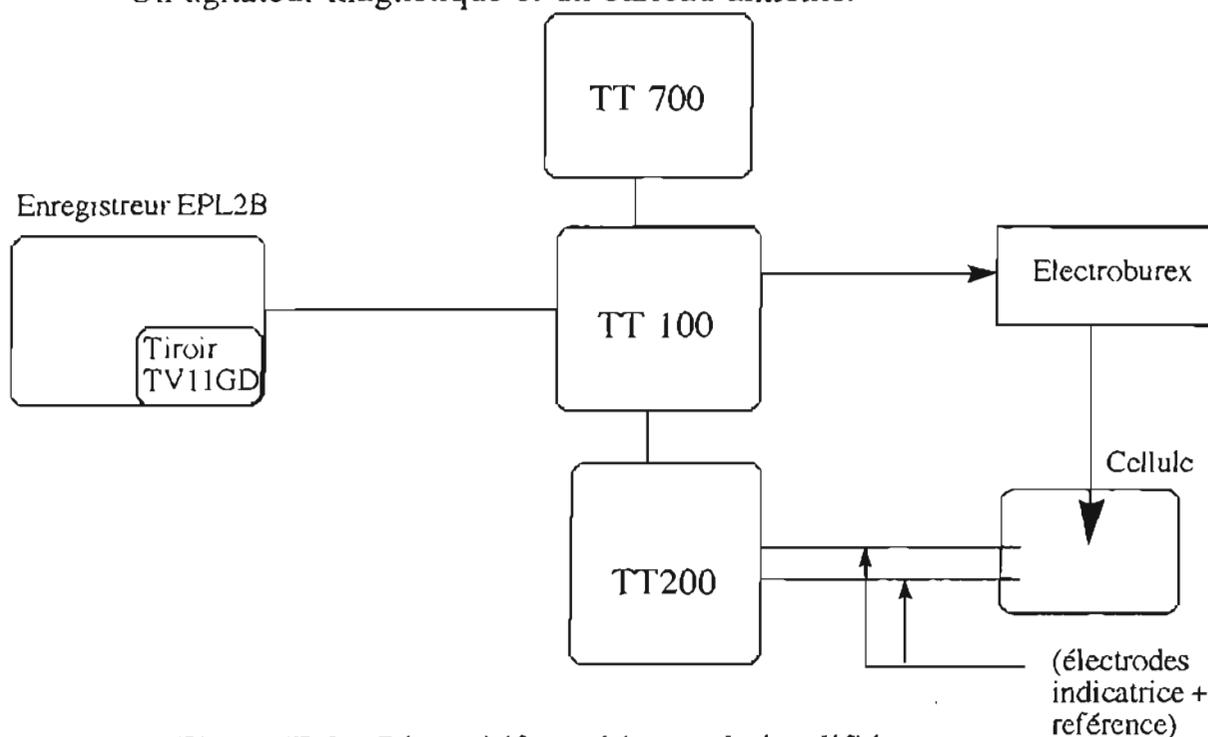


Figure II-9: Dispositif expérimental simplifié permettant le tracé des courbes de titrage potentiométrique

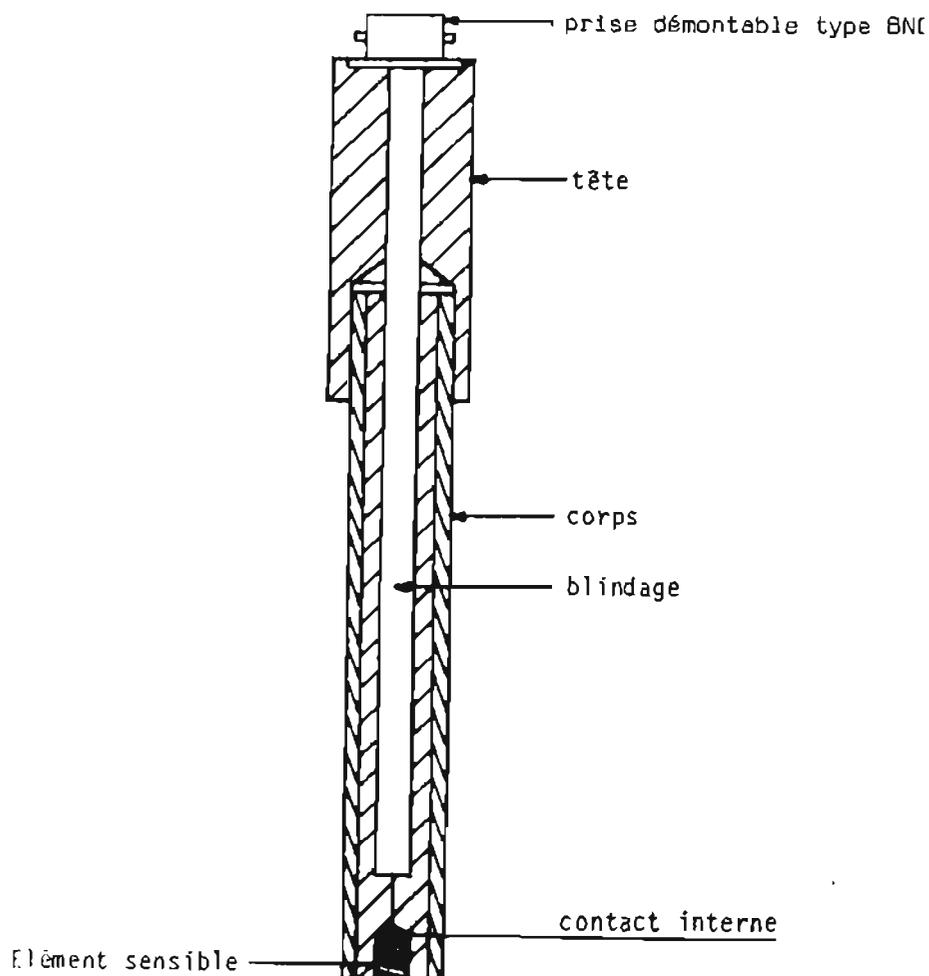


Figure II-10: schéma de l'électrode spécifique à membrane sensible

V- Titrages conductimétriques:

Le passage du courant à travers un électrolyte est dû au déplacement des ions qu'il contient, anions et cations se déplaçant en sens inverse.

Pour un conducteur électrolytique de section s et de longueur l , la résistance R de l'électrolyte est donnée par la formule:

$$R = \rho \frac{l}{s} = \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{l}{s}$$

la conductivité γ est l'inverse de la résistivité. Dans le Système International(S.I.) , γ s'exprime en Siemens par mètre (S/m), mais on a l'habitude d'utiliser pour unité Siemens par centimètre(S/cm).

La conductivité γ dépend de la nature de l'électrolyte , de sa molarité et de sa température. Les mesures de conductivité sont réalisées à l'aide d'un conductimètre modèle Tacussel.

CHAPITRE III : RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION

A- MISE AU POINT DES METHODES ELECTROCHIMIQUES DE DOSAGE DU TUNGSTÈNE ET DU MOLYBDÈNE:

Les matériaux lamellaires MX_2 (WSe_2 , $MoSe_2$ et $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$) se dissolvent aux polarisations élevées; dans le cas de WSe_2 , $MoSe_2$ la littérature [42,55] souligne qu'en milieu basique ou neutre, le tungstène et le molybdène se dissolvent sous forme de $W(VI)$ et $Mo(VI)$ et qu'en milieu acide, ils tendent à donner des oxydes intermédiaires.

Il était donc intéressant pour nous, pour compléter notre étude du comportement anodique des matériaux $n-WSe_2$ et $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$ dans divers électrolytes de doser le tungstène (W) et le molybdène (Mo) dans les solutions d'attaque anodique. La présence de $W(VI)$ et $Mo(VI)$ dans les solutions d'attaque anodique de WSe_2 et $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$ permettra d'établir le bilan de la réaction de transfert de charge à l'interface électrode / solution.

En effet pour caractériser ces matériaux semi-conducteurs, la **conductimétrie**, la **potentiométrie** et la **polarographie impulsionnelle** seront aussi utilisées pour préciser le bilan de la réaction de transfert de charges à l'interface semi-conducteur/électrolyte. Ces méthodes sont bien adaptées à la détermination qualitative et quantitative des traces.

La partie dosage du tungstène et du molybdène par l'étude de quelques solutions étalons, constituera donc le premier volet de la caractérisation de WSe_2 et $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$; nous appliquerons par la suite ces méthodes au dosage des solutions de dissolution anodique de ces matériaux.

I- Dosage des tungstates:

I-1: Titrage conductimétrique des tungstates WO_4^{2-}

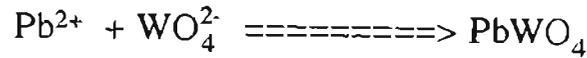
La solution mère de WO_4^{2-} (concentration 0,1M) est préparée par dissolution de la quantité correspondante du tungstate de sodium $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (R.P. Normapur). Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de la solution mère.

D'une façon générale, l'eau utilisée doit être très pure, d'autre part, la conductivité augmentant avec la température en moyenne 2% par °C, pour nos mesures nous avons utilisé un bain thermostaté maintenant la température constante à 0,1°C près.

On prépare une solution de nitrate de plomb 0,02M en faisant dissoudre la quantité correspondante de $Pb(NO_3)_2$ dans un litre d'eau pure, et une solution

0,02M de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par dissolution de la quantité correspondante du sel dans un litre d'eau pure.

Dans la burette on introduit une solution étalon d'ion Pb^{2+} 0,02M et on procède au dosage de WO_4^{2-} par Pb^{2+} selon la réaction chimique suivante :



Pour chaque ml de Pb^{2+} ajouté, on relève la valeur de γ correspondante. Le point équivalent est déterminé graphiquement en traçant la courbe $\gamma = f(\text{volume})$ figure III-1; on obtient deux droites sécantes; leur point d'intersection donne le volume et la conductivité au point équivalent.

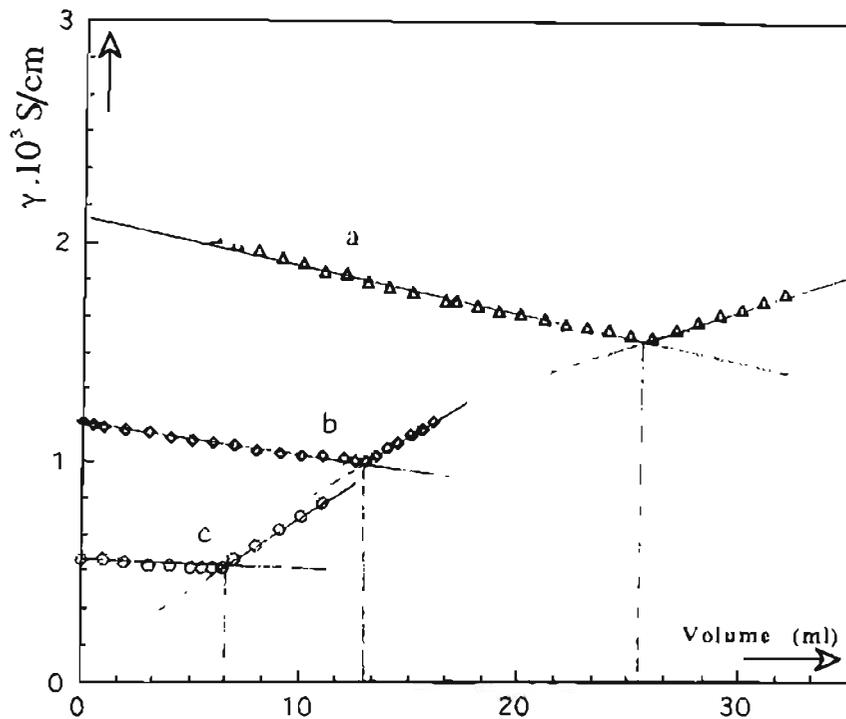


Figure III-1: courbes de dosages des solutions étalons de WO_4^{2-} par Pb^{2+}

a: WO_4^{2-} 0,01M ; b: WO_4^{2-} 0,005M ; c: WO_4^{2-} 0,0025M

Pour une meilleure application à l'étude des solutions de redissolution anodique, nous avons repris les dosages ci-dessus en présence de l'électrolyte support LiClO_4 0,05M ayant servi à préparer les solutions d'attaque anodique. La figure III-2 ci-dessous montre les différentes courbes obtenues.

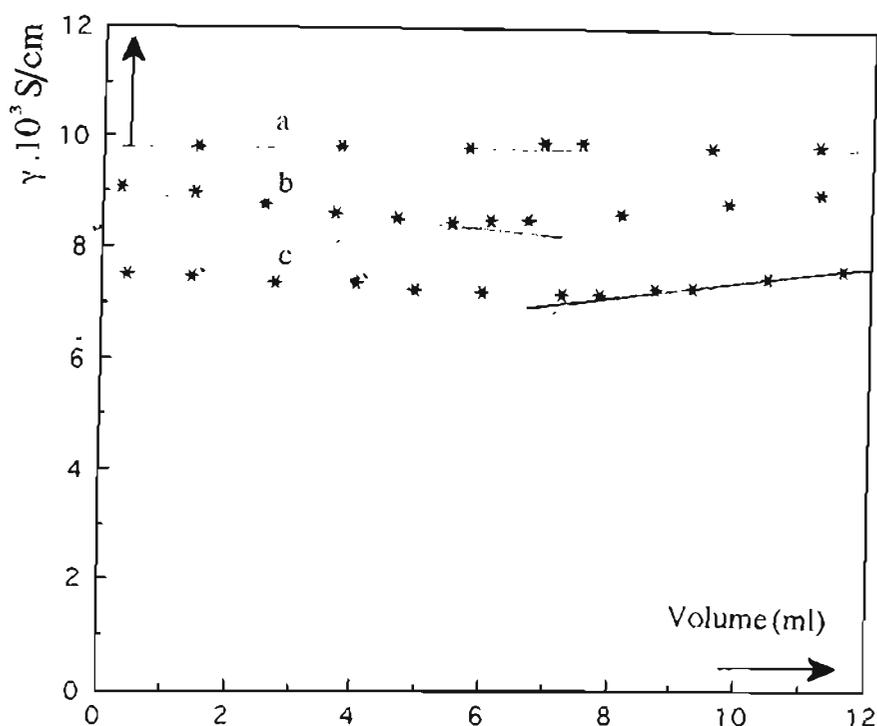


Figure III-2: courbes de dosages des solutions de WO_4^{2-} par Pb^{2+} en présence de l'électrolyte support LiClO_4 0,05M.

a: LiClO_4 0,05M ; b: LiClO_4 0,05M + WO_4^{2-} 0,025M ; c: LiClO_4 0,05M + WO_4^{2-} 0,05M

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III-1 ci-dessous.

Tableau III-1: résultat du dosage conductimétrique des solutions étalons.

Solution étalon de WO_4^{2-}	Volume de Solution de Pb^{2+} 0,02M	Concentration retrouvée
LiClO_4 0,05M	-	-
LiClO_4 0,05M+ WO_4^{2-} 0,0101M	10,30 ml	0,0103 M
LiClO_4 0,05M+ WO_4^{2-} 0,0050M	5,20 ml	0,0052 M

I-2 : Titrage potentiométrique sur électrode à membrane sensible : ionométrie

C'est une méthode très rapide de détermination des tungstates. Elle consiste à ajouter des ions Pb^{2+} dans une solution de WO_4^{2-} de titre inconnu. Les ions Pb^{2+} peuvent être générés électrochimiquement ou préparés à partir d'un sel de plomb.

Ils réagissent avec les ions WO_4^{2-} pour former le précipité PbWO_4 . Le point équivalent est détecté par potentiométrie à intensité nulle en traçant la courbe $E(\text{mV}) = f(\text{volume})$.

Les solutions de WO_4^{2-} de concentrations diverses ont été préparées comme précédemment. Le titrage est effectué par une solution étalon de Pb^{2+} de titre connu. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III-2 ci-dessous.

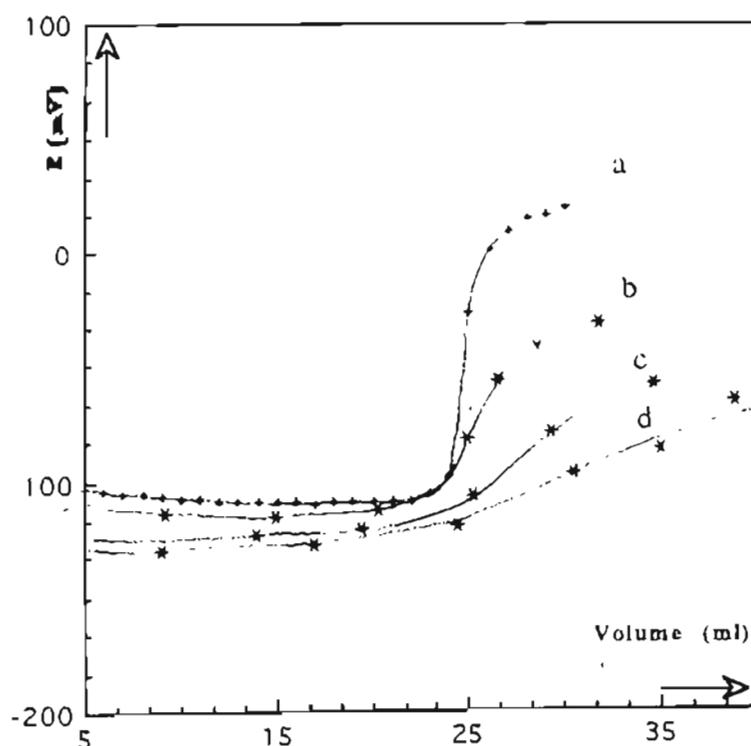


Figure III-3 : courbe du dosage potentiométrique d'une solution étalon de

- a - WO_4^{2-} 0,01 M par Pb^{2+} 0,02M
- b - WO_4^{2-} 0,001 M par Pb^{2+} 0,002M
- c - WO_4^{2-} 0,0001M par Pb^{2+} 0,0002M
- d - WO_4^{2-} 0,00001M par Pb^{2+} 0,00002M

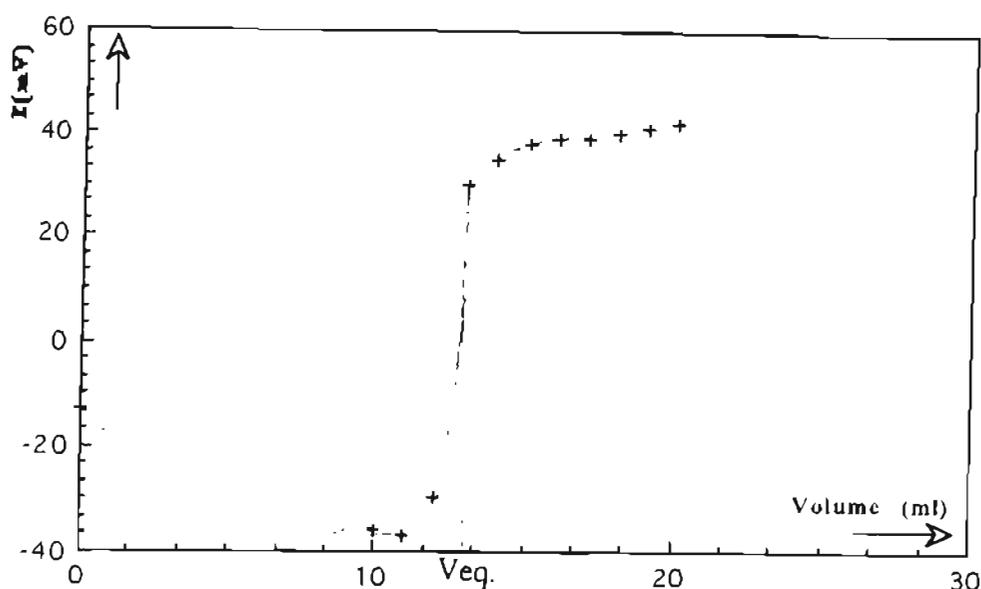


Figure III-4 : Courbe de dosage potentiométrique d'une solution étalon de WO_4^{2-} 0,05 M par Pb^{2+} 0,02M

Tableau III-2: résultat du dosage potentiométrique des solutions étalons.

Solution étalon de WO_4^{2-}	Volume de Solution de Pb^{2+} 0,02M	Concentration retrouvée
LiClO_4 0,05M	-	-
LiClO_4 0,05M+ WO_4^{2-} 0,0101M	10,40 ml	0,0104 M
LiClO_4 0,05M+ WO_4^{2-} 0,0050M	5,20 ml	0,0052 M

La conductimétrie comme l'ionométrie (potentiométrie sur électrode à membrane sensible) sont des méthodes très rapides de détermination des tungstates. Cependant, elles sont très peu sensibles pour des concentrations de l'ordre de 10^{-6} M environ, donc ne conviennent pas pour la détermination de traces.

II : Dosage polarographique de WO_4^{2-} et MoO_4^{2-} :

L'électrolyte support est une solution de LiClO_4 0,05M.(R.P. Normapur). La solution mère de WO_4^{2-} concentration 0,1M est préparée par dissolution de la quantité correspondante de tungstate de sodium $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (R. P. Normapur) dans l'électrolyte support. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de la solution mère.

II-1 Etude qualitative des solutions étalons des ions tungstates et molybdates :

Le dosage de MoO_4^{2-} par redissolution anodique a déjà été l'objet d'étude par G. Boubié et al. [55] dans KCl (R. P. Normapur) en présence d'un tampon AcOH / AcONa 0,02M (R. P. Normapur).

Comme l'électrolyte support change, les paramètres tels que le potentiel de demi-vague et le potentiel de préélectrolyse changent également . Il est alors indispensable pour nous de déterminer ces aspects qualitatifs pour MoO_4^{2-} mais aussi pour WO_4^{2-} qui n'a pas fait l'objet d'une telle étude. L'étude qualitative a consisté à la détermination du potentiel de demi-vague ($E_{1/2}$) dans le milieu LiClO_4 0,05M. par polarographie classique d'une part et par polarographie impulsionnelle d'autre part.

Les polarogrammes des figures III- 5 et III-6 montrent le potentiel de demi-vague des ions tungstates et molybdates dans l'électrolyte LiClO_4 0,05M.

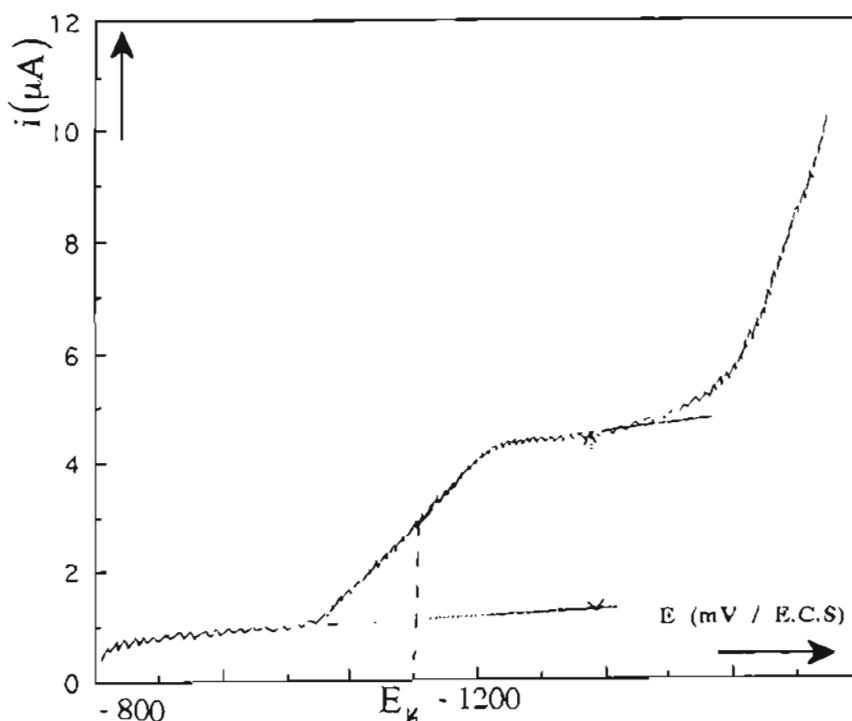


Figure III-5 : Polarogramme d'une solution de WO_4^{2-} $2 \cdot 10^{-3}$ M dans LiClO_4 0,05M.

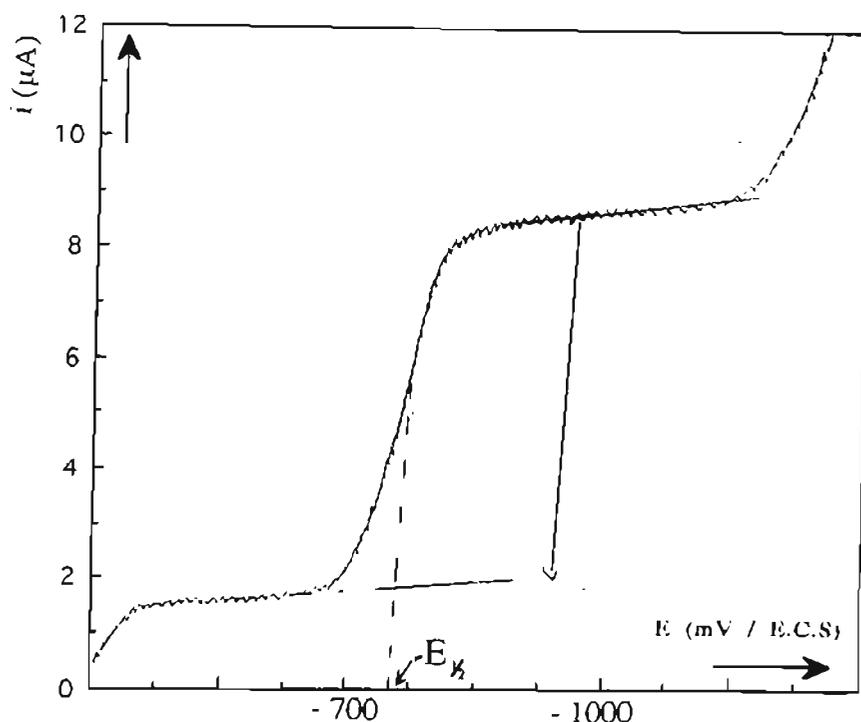


Figure III-6 : Polarogramme d'une solution MoO_4^{2-} $2 \cdot 10^{-3}\text{M}$ dans LiClO_4

Il ressort de ces deux polarogrammes, que le potentiel de demi-vague de WO_4^{2-} se situe à $-1,2\text{V/E.C.S.}$ (fig.III-5) et $-0,7\text{V/E.C.S.}$ pour MoO_4^{2-} (fig.III-6) dans LiClO_4 $0,05\text{M}$. et sont en accord avec ceux donnés par la littérature [56]. L'étude simultanée de Mo(VI) et W(VI) est donc possible en polarographie impulsionnelle.

II-2 Etude quantitative de WO_4^{2-} et MoO_4^{2-} par polarographie impulsionnelle utilisant la technique de redissolution anodique sur électrode à goutte pendante de mercure type ESK4.

*Etude quantitative de MoO_4^{2-} dans : LiClO_4 $0,05\text{M}$.

On introduit dans la cellule polarographique, 50 ml d'une solution étalon de MoO_4^{2-} $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ dans l'électrolyte support.

On désoxygène la solution par barbotage d'azote pendant 10 minutes; on effectue la préélectrolyse à -1600mV pendant environ 5 minutes et on enregistre le polarogramme entre -1000mV/E.C.S et $+200\text{mV/E.C.S}$.

Afin de déterminer l'influence de l'électrolyte support, nous avons enregistré le polarogramme de l'électrolyte support dans le même domaine de

potentiel. Ce polarogramme de l'électrolyte support montre un pic applati entre -500mV et -300mV dû à la redissolution des impuretés de quelques métaux lourds dont le plomb; Ce pic s'atténue après plusieurs préélectrolyses.

En présence de MoO_4^{2-} 2.10^{-4}M on observe le polarogramme ci dessous :

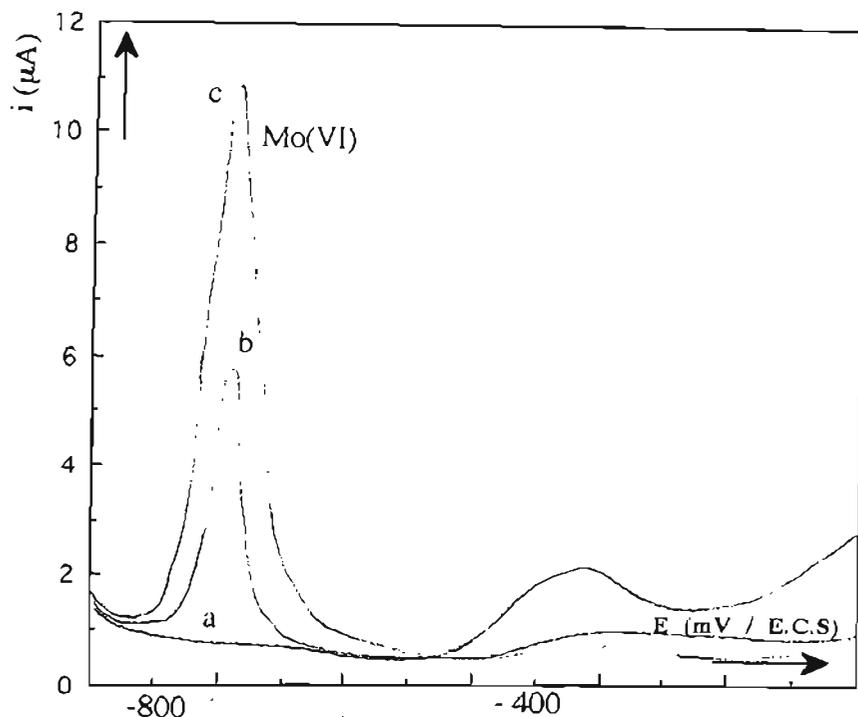


Figure III-7: Polarogramme d'une solution MoO_4^{2-} 2.10^{-3}M dans LiClO_4 $0,05\text{M}$:

(a) électrolyte seul; (b) solution étalon; (c) ajout de $50\mu\text{l}$ $0,1\text{M}$ de MoO_4^{2-}

***Etude quantitative de WO_4^{2-} dans LiClO_4 $0,05\text{M}$:**

Le tungstène ne forme pas d'amalgame avec le mercure [26, 56] ; donc l'analyse quantitative du tungstène par la technique de redissolution anodique sur électrode à goutte pendante de mercure est impossible.

Cependant, en présence des métaux tels que l'étain (Sn), le molybdène (Mo), le cadmium(Cd), on observe sur le polarogramme un pic secondaire vers les potentiels positifs. Les figures III-8, III-9 et III-10, montrent les polarogrammes de WO_4^{2-} en présence de MoO_4^{2-} , de Cd^{2+} et Sn^{2+} .

Ce pic au voisinage de $0\text{V}/\text{E.C.S}$, peut être attribué à la redissolution d'un composé intermétallique(W-Sn ; W-Mo ; W-Cd) qui se forme dans la goutte lors de la préélectrolyse comme nous l'avons observé dans le cas de Cu-Cd ; Zn-Cu ; Zn-Cd ; Tl-Pb etc. La disparition de ce pic pour des concentrations inférieures à 10^{-4}M de tungstate, limite cette méthode dans l'analyse qualitative et ou quantitative des solutions de redissolution anodique.

cathodique de la courbe $E = f(\log i)$ sous l'influence d'un couple rédox par rapport à la courbe en absence du couple.

En présence de couple rédox $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, S^{2-}/S^0 , ou I_3^-/I^- , la pente de Tafel est supérieure ou égale à 60 mV/logi; ce qui suppose une cinétique plus lente. On constate également que les courbes en présence de S^{2-}/S_n et en présence de I_3^-/I^- , sont plus déplacées vers les potentiels cathodiques que la courbe en présence du couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$. Ce comportement peut s'expliquer par la position du potentiel d'oxydation de S^{2-} par rapport à celui de $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ sur l'électrode n-WSe₂ à l'obscurité dans les conditions de bandes plates; ce qui peut s'expliquer aussi par l'adsorption des ions S^{2-} en surface.

Analyse du régime de saturation.

Après le régime de Tafel, on observe une légère diminution du courant qui atteint alors une valeur limite indépendante de la polarisation imposée. Dans le cas de n-WSe₂, ce courant limite est peut marqué en milieu basique, mais croît très légèrement avec la polarisation. Ceci s'explique par le fait qu'en milieu basique il n'y a pas formation de couche barrière à la surface de l'électrode par les produits de corrosion du matériau. En effet, ses produits sont soit poreux ou solubles partiellement et l'attaque du matériau se poursuit.

A l'obscurité, ce courant est influencé par la concentration en ion OH^- ainsi que par celle du couple rédox; sous illumination en milieu basique la concentration en ion OH^- influence peu le courant de saturation.

En milieu acide, le courant de saturation est mieux défini. On peut dire qu'en milieu acide les produits de corrosion de n-WSe₂ ne sont pas solubles et formeraient une couche barrière plus ou moins efficace.

Le courant de saturation correspond à une cinétique d'électrode complexe prenant en compte d'une part le courant limite de diffusion et d'autre part le courant limite dû à la présence d'une couche barrière formée à partir des produits de corrosion.

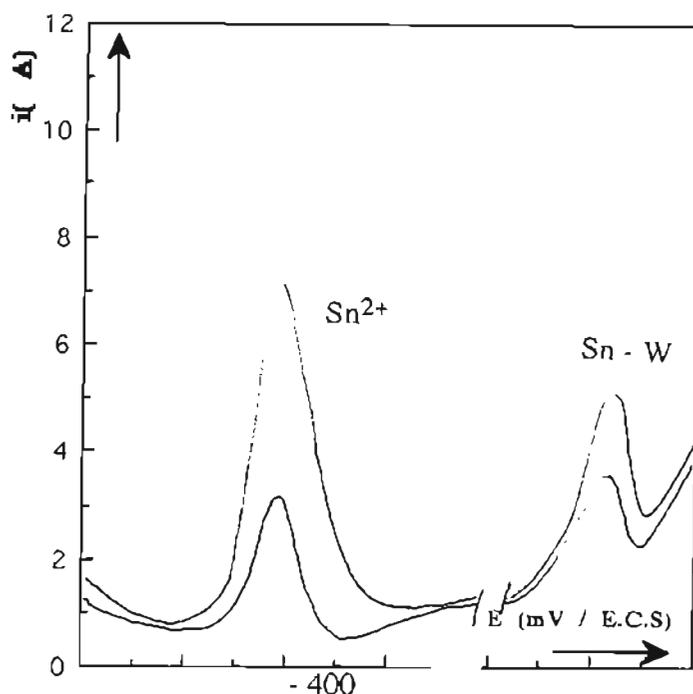


Figure III-10: polarogramme d'une solution étalon de WO_4^{2-} $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ en présence de Sn^{2+} $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III-3 ci-dessous :

Tableau III-3: résultat du dosage polarographique des solutions étalons.

Solution étalon de WO_4^{2-}	Concentration initiale en WO_4^{2-}	Ajout ΔC	Concentration retrouvée en WO_4^{2-}
MoO_4^{2-} seul	$2 \cdot 10^{-4} \text{M}$	$2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$	$2,55 \cdot 10^{-4} \text{M}$
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{WO}_4^{2-}$	$2 \cdot 10^{-4} \text{M}$	$2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$	$1,10 \cdot 10^{-4} \text{M}$
$\text{Sn}^{2+} + \text{WO}_4^{2-}$	$2 \cdot 10^{-4} \text{M}$	$2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$	$3,80 \cdot 10^{-4} \text{M}$
$\text{Cd}^{2+} + \text{WO}_4^{2-}$	$2 \cdot 10^{-4} \text{M}$	$2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}$	$4,18 \cdot 10^{-4} \text{M}$

L'analyse de ce tableau, permet de conclure que l'étude quantitative du tungstène en présence des espèces interférentes (Sn^{2+} , Cd^{2+} , MoO_4^{2-}) par polarographie impulsionnelle utilisant la technique de redissolution anodique n'est pas précise. Les concentrations retrouvées sont dans la plupart des cas deux fois supérieures à la concentration en WO_4^{2-} initiale. La technique de redissolution anodique ne peut donc être utilisée pour l'analyse des solutions de dissolution anodique.

En effet, pour la caractérisation des matériaux semi-conducteurs ($n\text{-WSe}_2$ et $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$) par l'analyse des solutions de dissolution anodique, nous allons utiliser la conductimétrie et la potentiométrie sur électrode à membrane sensible pour l'étude qualitative, et la polarographie impulsionnelle sur électrode à goutte de mercure pour l'étude quantitative : c'est une méthode très sensible et très sélective parce qu'elle permet de détecter des concentrations de l'ordre de 10^{-8}M à 5% près.

B - ETUDE POTENTIOSTATIQUE DE n-WSe₂ ET DE Mo_{0,5}W_{0,5}Se₂

Le phénomène de dissolution des matériaux au cours d'une électrolyse est un problème majeur à toutes les électrodes semi-conductrices et représente l'un des principaux obstacles à leur utilisation dans les cellules photogalvaniques à finalité appliquée.

Les mesures de photocourant faites par différents auteurs [57,58,59] ont montré que les lamellaires présentent des rendements en courant très élevés de l'ordre de 20% ce qui rend ces matériaux particulièrement intéressants en photoconversion. Aussi nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'étude des caractéristiques de n-WSe₂ et n-Mo_{0,5}W_{0,5}Se₂. Ils ont été obtenus par Transport en Phase Vapeur (agent de transport SeCl₄). Les cristaux ont déjà fait l'objet de mesures de photocourant et de capacité à l'interface semi-conducteur / solution électrolytique [60]. Le bilan de la réaction de transfert de charges à l'interface semi-conducteur/solution électrolytique ainsi que les caractéristiques potentiostatiques ayant été établis pour les matériaux MoSe₂ dans les travaux antérieurs de notre laboratoire [55], il nous a semblé intéressant d'étendre cette étude aux monocristaux de n-WSe₂ puis aux monocristaux mixtes de Mo_{0,5}W_{0,5}Se₂ type n. L'influence des différents facteurs sur le comportement anodique du matériau est envisagée.

- influence de la nature et de la concentration de l'électrolyte,
- influence du couple rédox (Fe^{II}/Fe^{III} ; I₃⁻ / I⁻ ; S²⁻ / S⁰)
- influence de l'illumination , intensité lumineuse et longueur de l'onde,
- influence de la vitesse de rotation de l'électrode

I - Etude du comportement anodique de WSe₂ type n

Le tracé des courbes de polarisation anodique est réalisé avec le montage classique à 3 électrodes dans la cellule d'électrolyse décrite précédemment (cf.Chap II paragr.2.1.)

L'électrode semi-conductrice de travail est montée soit sous forme d'électrode statique (figure II-4) soit sous forme d'électrode tournante [type EDI Taccussel munie d'une unité d'asservissement de vitesse type controvit]. Toutes les solutions d'électrolytes sont préparées avec des produits de qualités analytiques R.P. Normapur.

I.1 Allure des courbes $E = f(\log i)$

Le comportement anodique de matériaux n-WSe₂ dans divers électrolytes (KOH, K₂SO₄ et H₂SO₄) a été étudié. Les caractéristiques $E = f(\log i)$ (figure III-11) obtenues mettent en évidence 2 régimes:

- Un régime (1) où la densité de courant varie linéairement avec la tension appliquée. Ce régime de Tafel n'est plus suivi à partir d'un certain potentiel car le courant évolue vers un palier de saturation que l'on notera I_s et que l'on désignera par courant de saturation ou régime (2) dans la suite de cette étude.

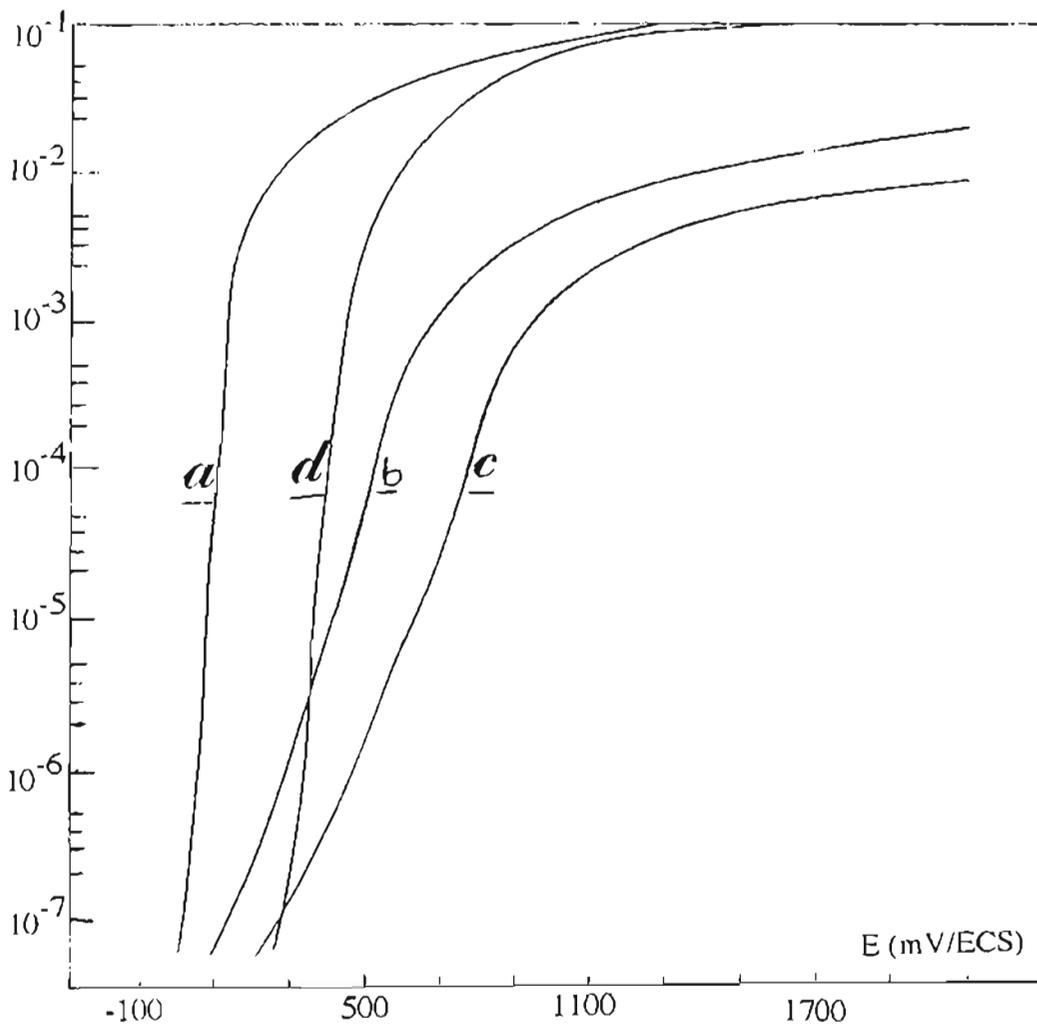


Figure III.11: Allure de la caractéristique $E = f(\log i)$ de n-WSe₂
a - milieu basique KOH **b** - milieu neutre KCl **d** - milieu acide H₂SO₄
c - milieu neutre K₂SO₄

1.2. Influence de la concentration en ions OH^- à l'obscurité

Pour tous les électrolytes basiques (LiOH , NaOH et KOH) utilisés, une augmentation de la concentration en ions OH^- entraîne :

- Une augmentation du courant du palier de saturation
- Un gain en courant dans le domaine de potentiel exploré
- Une diminution du potentiel de début d'attaque anodique.

La figure III.12 indique pour KOH par exemple, l'influence de $[\text{OH}^-]$ sur le comportement anodique du matériau n-WSe_2 .

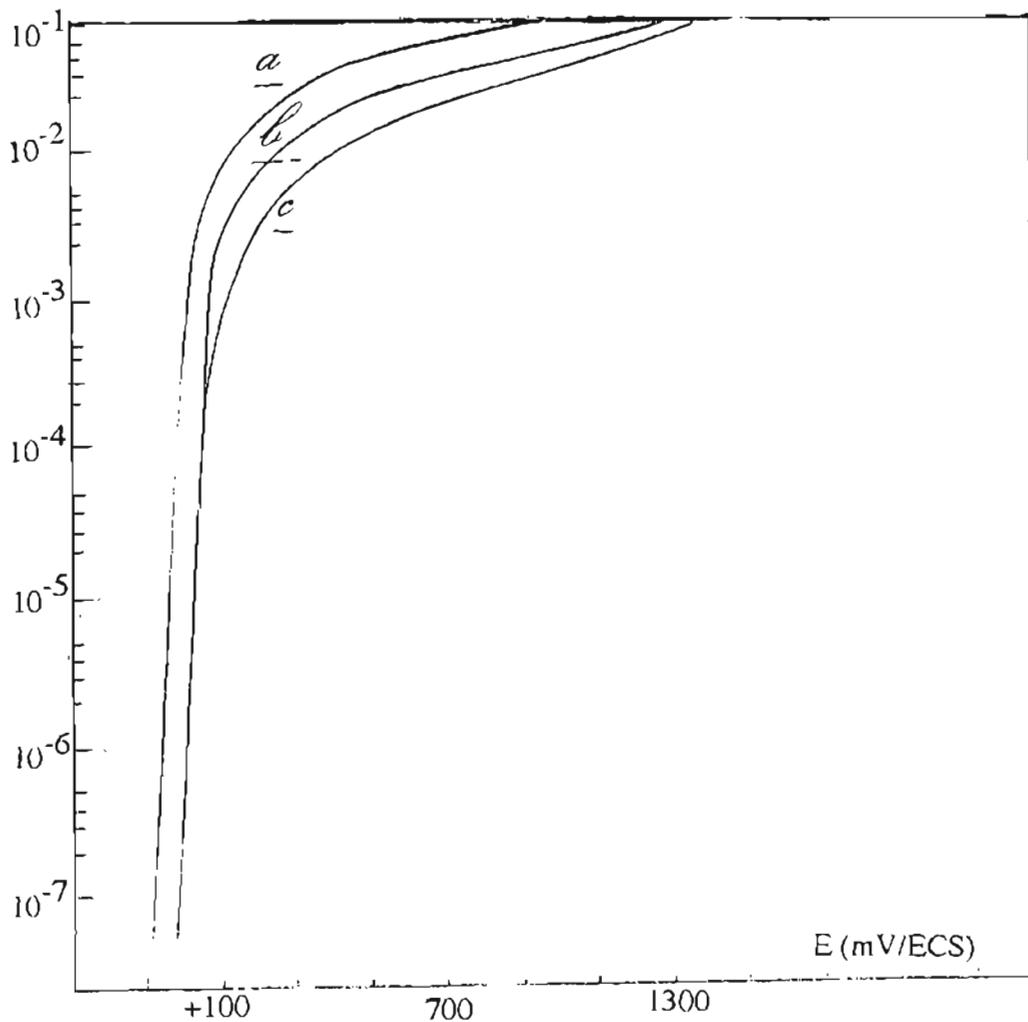


Figure III.12 : Influence de la concentration en $[\text{OH}^-]$ à l'obscurité sur la caractéristique $E = f(\log i)$ de n-WSe_2 .

a = KOH 0,05M ; b = KOH 0,025M ; c = KOH 0,01M

Le tableau III-4 résume les valeurs expérimentales obtenues à l'obscurité à cet effet pour un certain nombre de paramètres cinétiques : pente de Tafel, courant de saturations I_s à 1,5V / E.C.S. et coefficient de transfert de charges α et la figure III-13 montre la variation du courant de saturation I_s avec la concentration en ions OH^- .

Tableau III-4 :Influence de la concentration en ions OH^- sur les paramètres cinétiques de matériaux à l'obscurité dans KOH.

Concentration en ions OH^-	Coefficient de transfert α	Courant de saturation à 1500 mV	pente à Tafel.
KOH 0,1 M	0,25	$4 \cdot 10^{-2}$ A	40mV/décade
KOH 0,05 M	0,25	$2 \cdot 10^{-2}$ A	40mV/décade
KOH 0,025 M	0,25	$1 \cdot 10^{-2}$ A	40mV/décade
KOH 0,0125 M	0,25	$7 \cdot 10^{-3}$ A	40mV/décade
KOH 0,01 M	0,25	$5 \cdot 10^{-3}$ A	40mV/décade

On peut remarquer que, la pente de Tafel et le coefficient de transfert sont indépendants de la concentration en ions OH^- ; cependant, le courant de saturation en dépend.

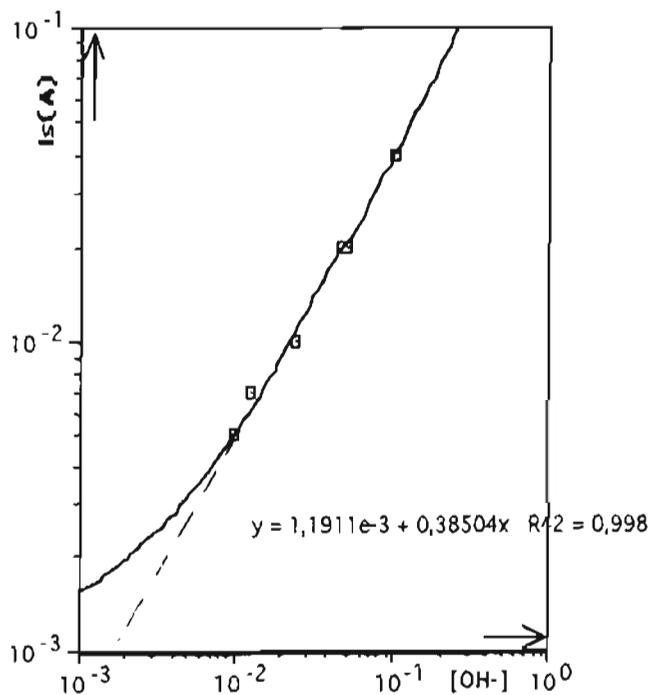


Figure: variation de I_s en fonction de $[\text{OH}^-]$ à $E = 1500\text{mV}$

Figure III-13: variation du courant de saturation I_s en fonction de $[\text{OH}^-]$ à $E = 1500\text{mV}$.

On observe une translation des courbes $\log i = f(E)$ vers les potentiels plus faibles. La pente des droites de Tafel est constante. La figure III-13 ci-dessus montre qu'à un potentiel donné $E = 1500\text{mV}$ par exemple le courant i_s est lié à la concentration en ion OH^- par la relation $i = k.[\text{OH}^-]^v$. Si on porte les valeurs du courant de saturation i_s obtenus en fonctions de la concentration en ions (OH^-) en coordonnées logarithmiques on obtient une droite de pente $v = 0,4$ ce qui indique une cinétique de dissolution anodique du semi-conducteur assez complexe en milieu basique.

I.3. Influence de l'illumination en milieu basique.

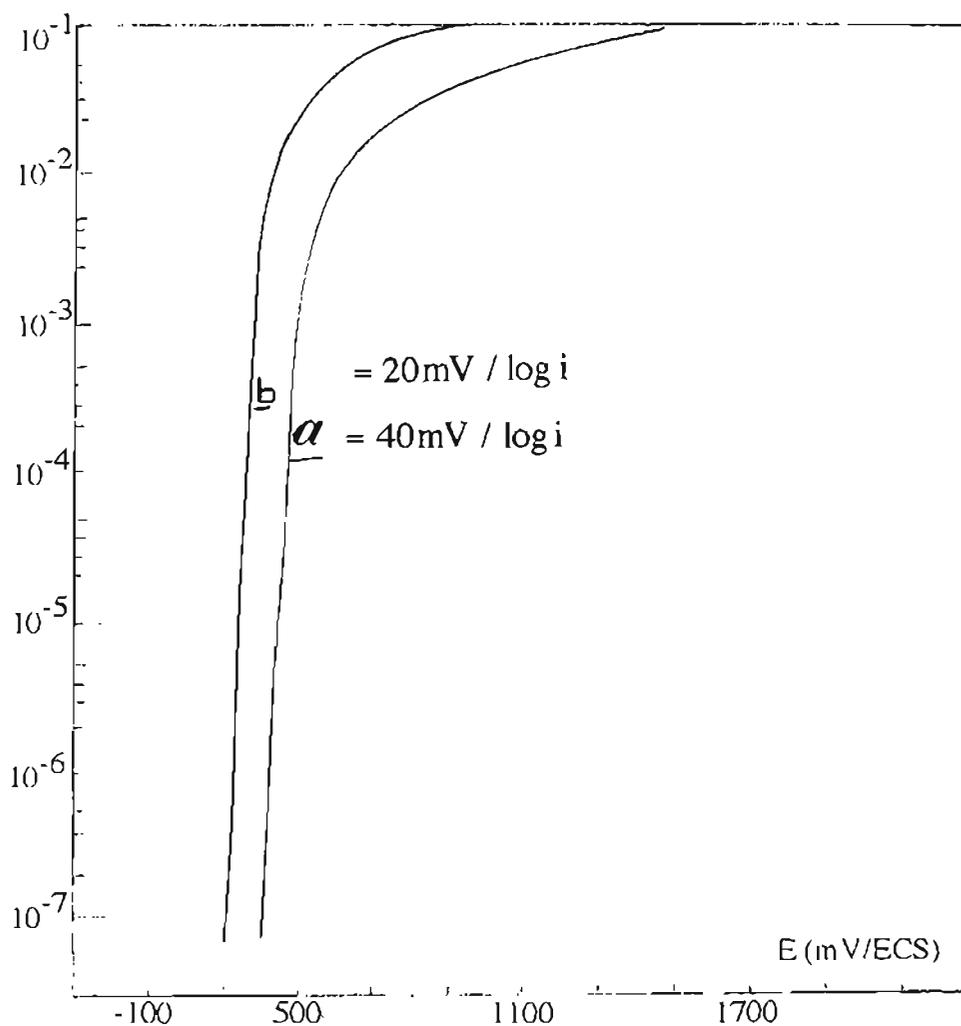


Figure III.14 : influence de l'illumination dans $\text{KOH } 0,025\text{M}$ sur la caractéristique $E = f(\log i)$ de $n\text{-WSe}_2$

- a = Obscurité ;
- b = illumination

On observe également sous illumination, un déplacement de la courbe $E = f(\log i)$ vers les potentiels plus faibles (figure III.14), une chute de la pente de Tafel à 20 mV/décade et une augmentation du courant sur toute l'étendue du domaine d'attaque du matériau par rapport à l'obscurité. On a donc une réaction de dissolution anodique photoassistée.

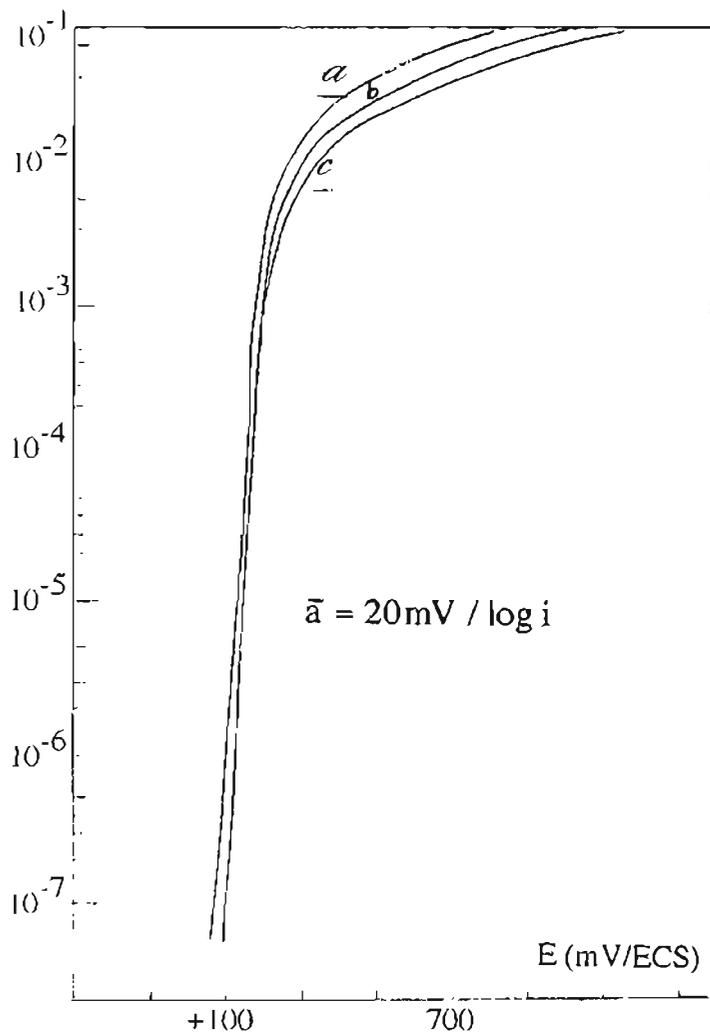


Figure III.15 : influence sous illumination de la concentration en $[\text{OH}^-]$ sur la caractéristique $E = f(\log i)$ de n-WSe₂.

- a = KOH 0,05M ;
- b = KOH 0,025M ;
- c = KOH 0,001M

Cette figure III-15 montre que sous illumination, la concentration de OH^- n'a pas d'influence notable sur la caractéristique $E = f(\log i)$ donc sur la dissolution anodique. Cependant le coefficient de transfert α prend une valeur

plus faible(0,125) par rapport à l'obscurité, signe d'une cinétique plus rapide. Les courbes obtenues sont presque confondues dans tout le domaine de potentiel appliqué.

I.4. Influence des cations Li^+ , Na^+ et K^+ .

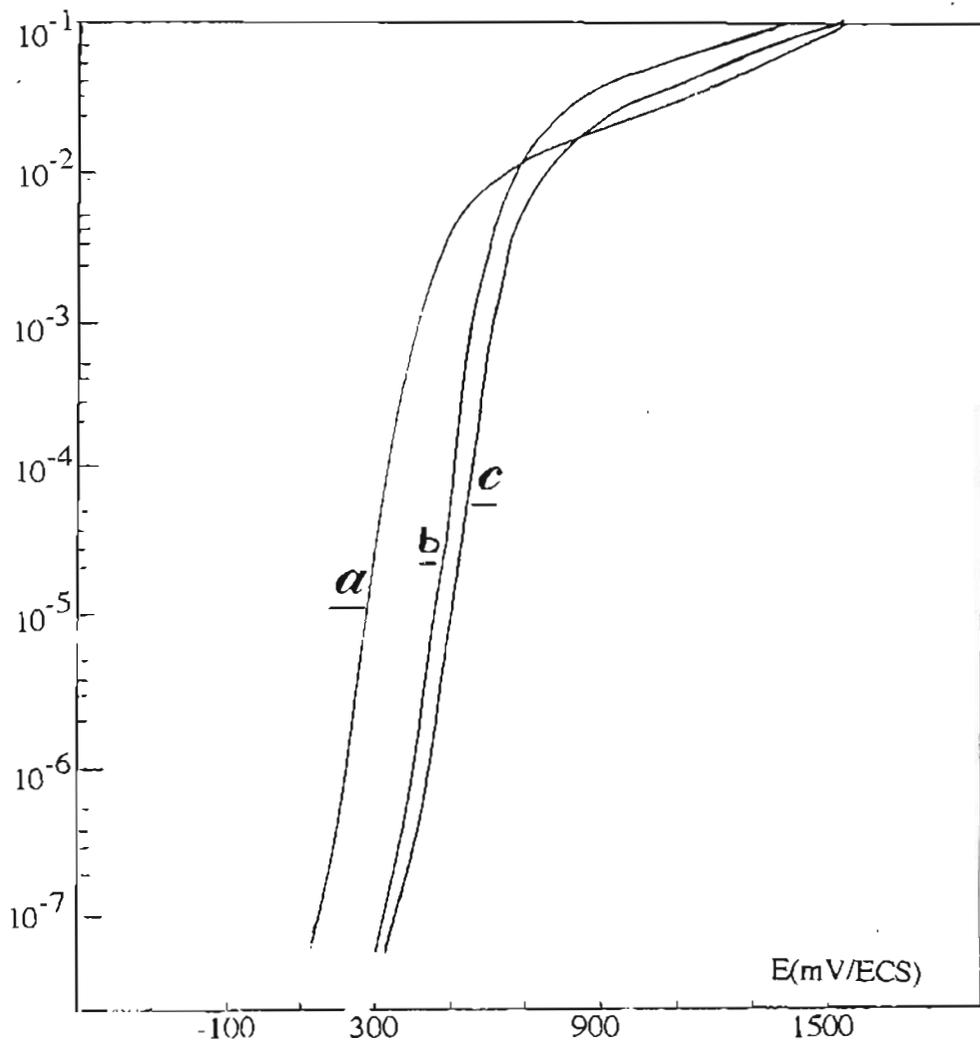


Figure III-16 : influence de la nature des cations Li^+ , Na^+ et K^+ sur le comportement anodique de n-WSe₂ à l'obscurité
 a= Li^+ ; b = Na^+ ; c = K^+

En milieu basique MOH (M = Li^+ , Na^+ et K^+) la figure III.16 montre que le courant à l'obscurité est d'autant plus élevé que le cation est petit . Le courant

de diffusion des ions OH^- et la vitesse de consommation des trous en surface seraient liés à la mobilité du cation M^+ .

Le tableau III-5 résume l'influence du cation M^+ sur la courbe $E = f(\log i)$ et la figure III-17 montre la variation du courant de saturation (I_s) avec la mobilité des cations Li^+ , Na^+ et K^+

Tableau III-5: Influence du cation M^+ sur les paramètres cinétiques de l'interface WSe_2 type n /électrolyte basique

Cations M^+	Mobilité $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1} \text{V}^{-1}$	pente de Tafel	I_s à 1000mV
Li^+	$4,01 \cdot 10^{-4}$	40mV/décade	$7,0 \cdot 10^{-2}$ A
Na^+	$5,19 \cdot 10^{-4}$	40mV/décade	$6,5 \cdot 10^{-2}$ A
K^+	$7,62 \cdot 10^{-4}$	40mV/décade	$6,0 \cdot 10^{-2}$ A

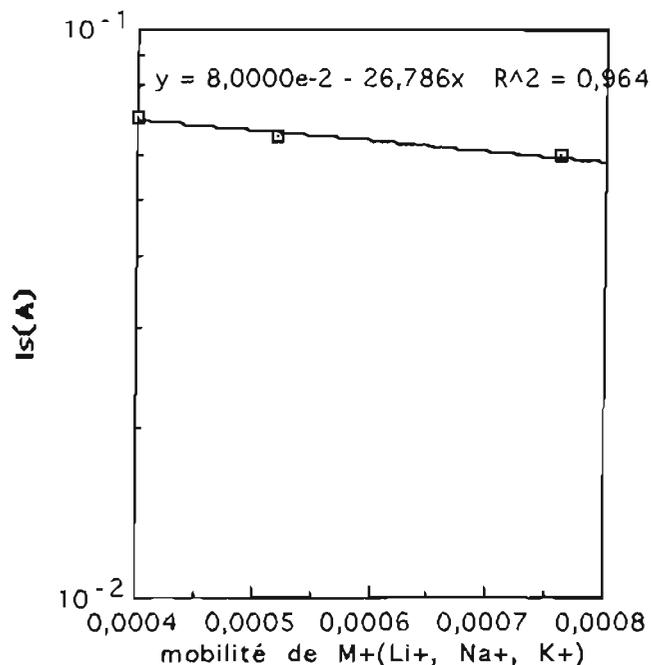


Figure III-17 : variation de I_s avec la mobilité des cations M^+

La figure III-17 ci-dessus montre que le courant de saturation diminue légèrement quand la mobilité du cation augmente. En effet plus le cation M^+ est petit plus il est solvaté et plus sa mobilité est faible, plus OH^- est libre pour réagir; la variation de la pente de Tafel et celle du courant de saturation en fonction de la mobilité ont été relevées dans le tableau III-5.

1.5 : influence des anions X⁻ (X = F⁻ ; Cl⁻ ; Br⁻ ; I⁻ ; SO₄²⁻)

En milieu neutre KX (X⁻ = F⁻ ; Cl⁻ ; Br⁻ ; I⁻ et SO₄²⁻) la figure III.18 montre l'allure de la caractéristique E = f(logi) en fonction de l'anion X⁻. on ne note pas de modification de la pente de Tafel et du palier de saturation.

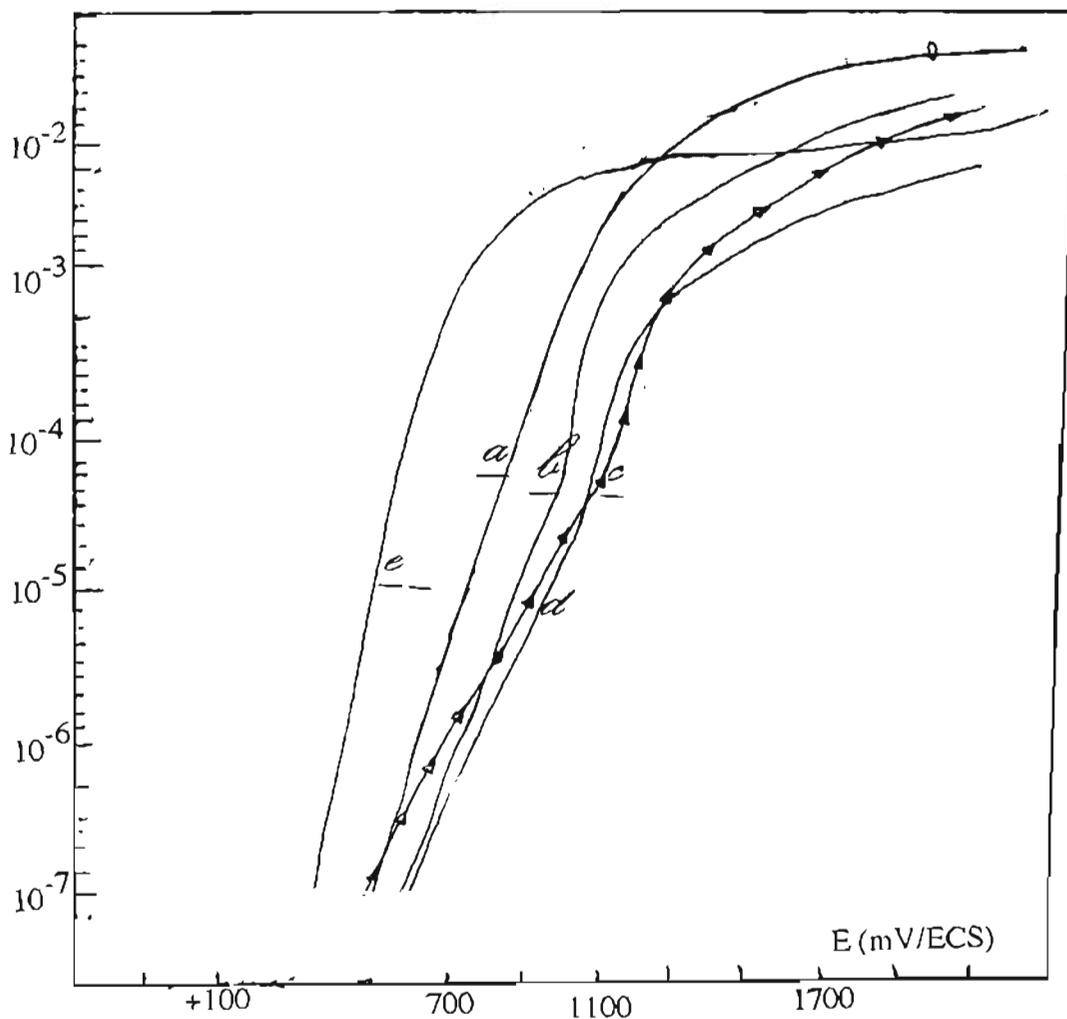


Figure III-18 : influence de la nature de l'anion X⁻ (X⁻ = F⁻ ; Cl⁻ ; Br⁻ ; I⁻ et SO₄²⁻) sur le comportement anodique de n-WSe₂ à l'obscurité
 a = F⁻ ; b = Cl⁻ ; c = Br⁻ ; d = I⁻ et e = SO₄²⁻

I.6- Influence d'un couple redox: exemple des couples $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ et S^{2-}/S à l'obscurité

L'introduction du couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ ($E^\circ = -0,36\text{V}$) ou S^{2-}/S ($E^\circ = +0,48\text{V}$) dans KOH a pour effet une modification de la pente de Tafel et une diminution du courant de saturation et un déplacement des courbes vers les potentiels plus faibles à l'obscurité. La figure III -20 ci-dessous montre une modification des propriétés de la caractéristiques $E = f(\log i)$ lorsqu'on passe du couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ au couple S^{2-}/S ; en présence du couple S^{2-}/S , on observe une pente plus faible mais une densité de courant plus élevée. Le tableau III-6 résume la variation des paramètres cinétiques.

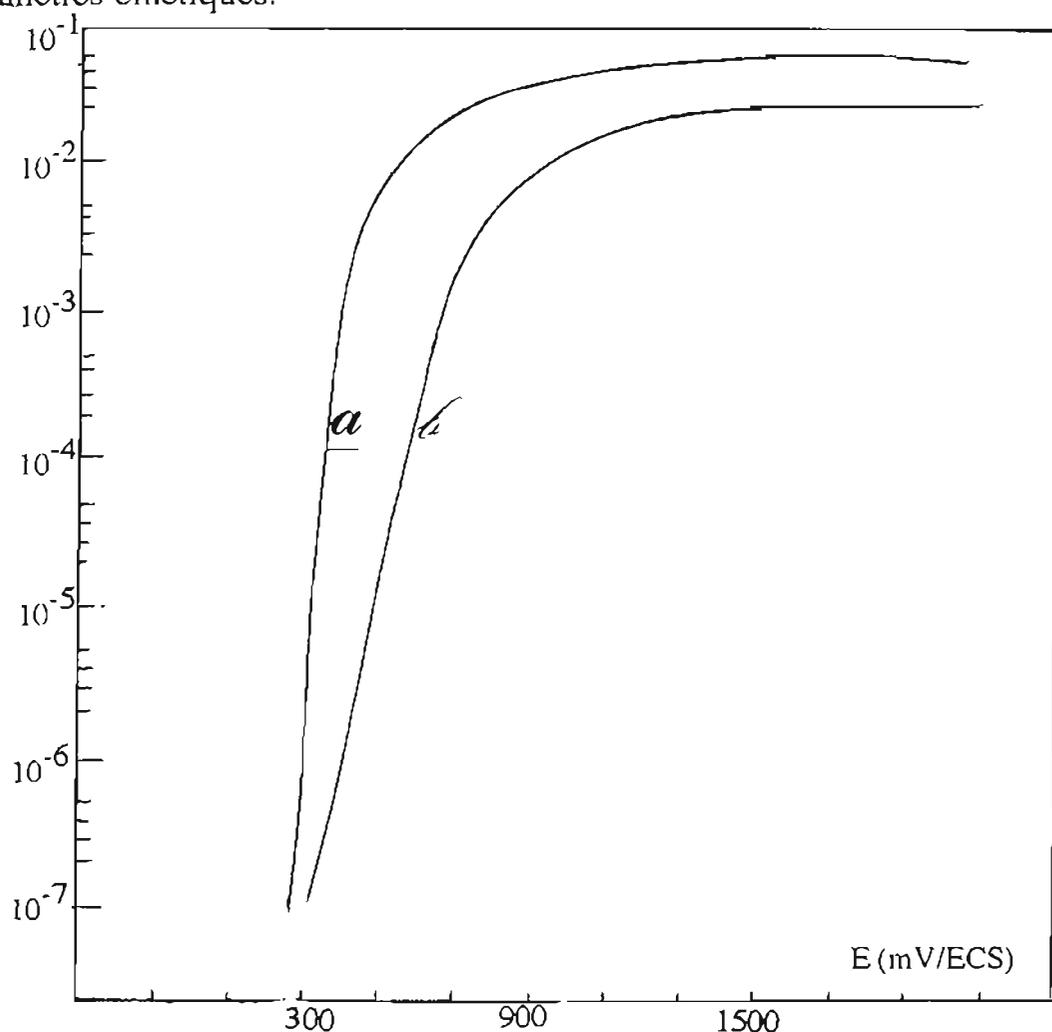


Figure III-19: influence à l'obscurité des couples $\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$ sur le comportement anodique de n-WSe₂ en milieu basique
 a - KOH 0,05M seul
 b - KOH + $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ 0,05M

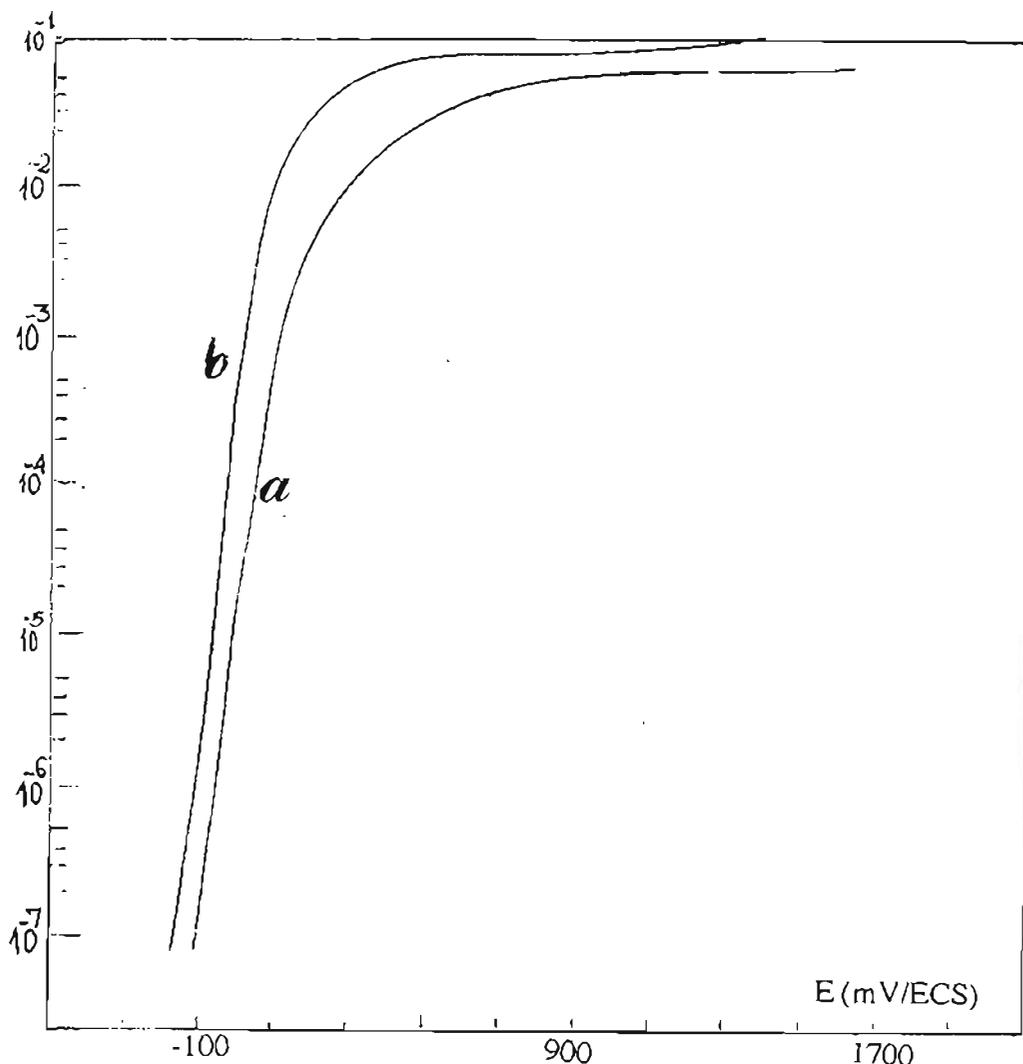


Figure III-20: influence à l'obscurité de la nature du couple sur le comportement anodique de n-WSe₂ en milieu basique

a - KOH + Fe^{II}/Fe^{III} 0,05M

b - KOH + S²⁻/S 0,05M

Tableau III-6 : influence des couple Fe^{II} / Fe^{III} et S²⁻ / S sur les paramètres cinétiques

	pente de Tafel	Is à 1200 mV	α
KOH 0,05 M	50mV/décade	$8,0 \cdot 10^{-2}$ A	0,25
KOH + Fe ^{II} /Fe ^{III} 0,05M	100mV/décade	$2,5 \cdot 10^{-2}$ A	0,1
KOH+S ²⁻ /S 0,05M	60mV/décade	$9,0 \cdot 10^{-2}$ A	0,16

Pour $n=6$, la valeur du coefficient de transfert α passe de 0,25 dans KOH seul à 0,2 dans KOH + S^{2-}/S 0,05M puis à 0,1 dans KOH + Fe^{II}/Fe^{III} 0,05M. Ces différentes valeurs de α traduisent une modification de la cinétique d'électrode due à la présence du couple rédox.

I.7- Influence de l'illumination sur la caractéristique $E = f(\log i)$ dans KOH + Fe^{II}/Fe^{III} 0,025 M

La figure III-21 montre l'influence de l'illumination sur la caractéristique $E = f(\log i)$ dans KOH(0,05 M) + Fe^{II}/Fe^{III} (0,025 M).

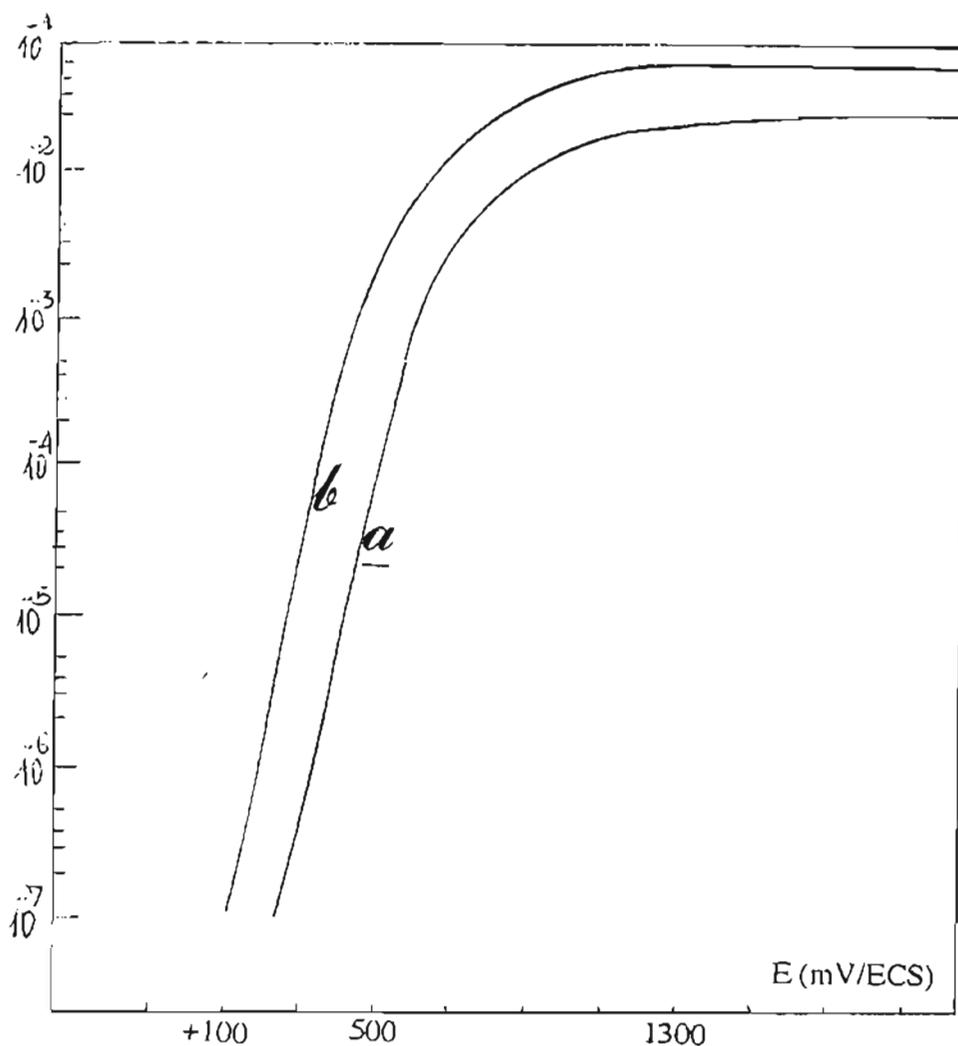


Figure III-21: influence de l'illumination sur la caractéristique $E = f(\log i)$ dans KOH(0,05M) + Fe^{II}/Fe^{III} (0,025M)

- a - obscurité ;
- b - illumination

I.8. influence de la longueur d'onde (λ) sur le courant de saturation dans KOH(0,05 M)

La figure III-22 montre les caractéristiques $E = f(\log i)$ lorsque l'échantillon est éclairé avec de la lumière à différentes longueurs d'onde. On observe une augmentation de i_s dans tout le domaine de potentiel entre 400nm et 600nm ; Par contre il n'y a pas de variation de la pente de Tafel ou du coefficient de transfert α .

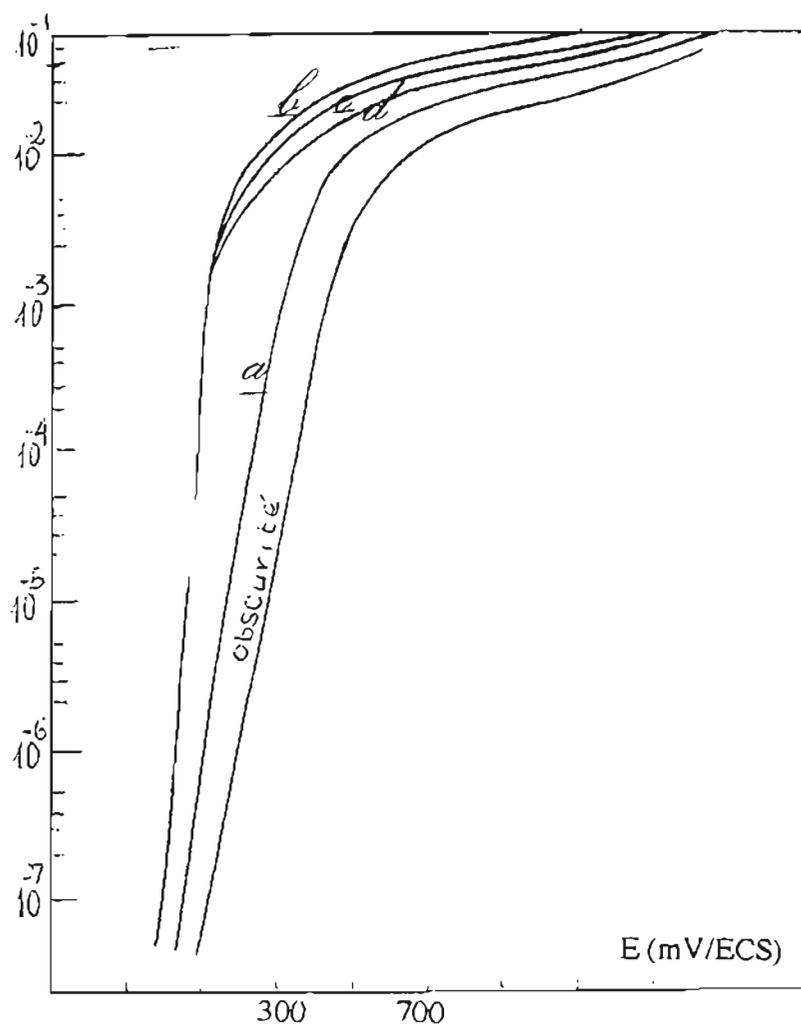


Figure III-22: influence de la longueur d'onde(λ) sur la caractéristique $E = f(\log i)$ dans KOH(0,05M):

a : $\lambda = 400\text{nm}$; **b**: $\lambda = - 500\text{nm}$; **c** : $\lambda = - 600\text{nm}$; **d** : $\lambda = - 700\text{nm}$

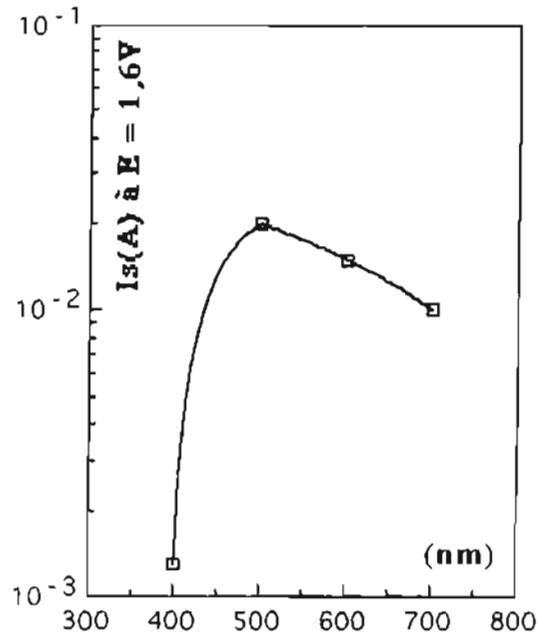


Figure III- 23: influence de la longueur d'onde sur le courant de saturation.

La longueur d'onde λ de la lumière incidente influe sur le courant de saturation qui passe par un maximum pour $\lambda = 500$ nm ce qui correspond à une énergie maximum d'absorption égale à 2,49 eV.

I.9. influence de l'intensité lumineuse sur le courant de saturation dans KOH(0,05 M)

Les mesures faites sous illumination constante à des concentrations de KOH variables ont montré que le courant sous illumination varie légèrement avec la concentration en ion OH-(cf. figure III-15) tout comme à l'obscurité.

Par contre les mesures menées à une concentration et température d'électrolyte (KOH) données mais avec une lumière incidente d'intensité variable ont montré que le courant de saturation ainsi que la pente de Tafel varient avec l'intensité lumineuse (figure III-24). La courbe $I_s = f(\% \text{ intensité lumineuse})$ est une droite. Ce résultat montre qu'il y a la proportionnalité entre l'intensité lumineuse absorbée par le matériau et le courant de saturation.

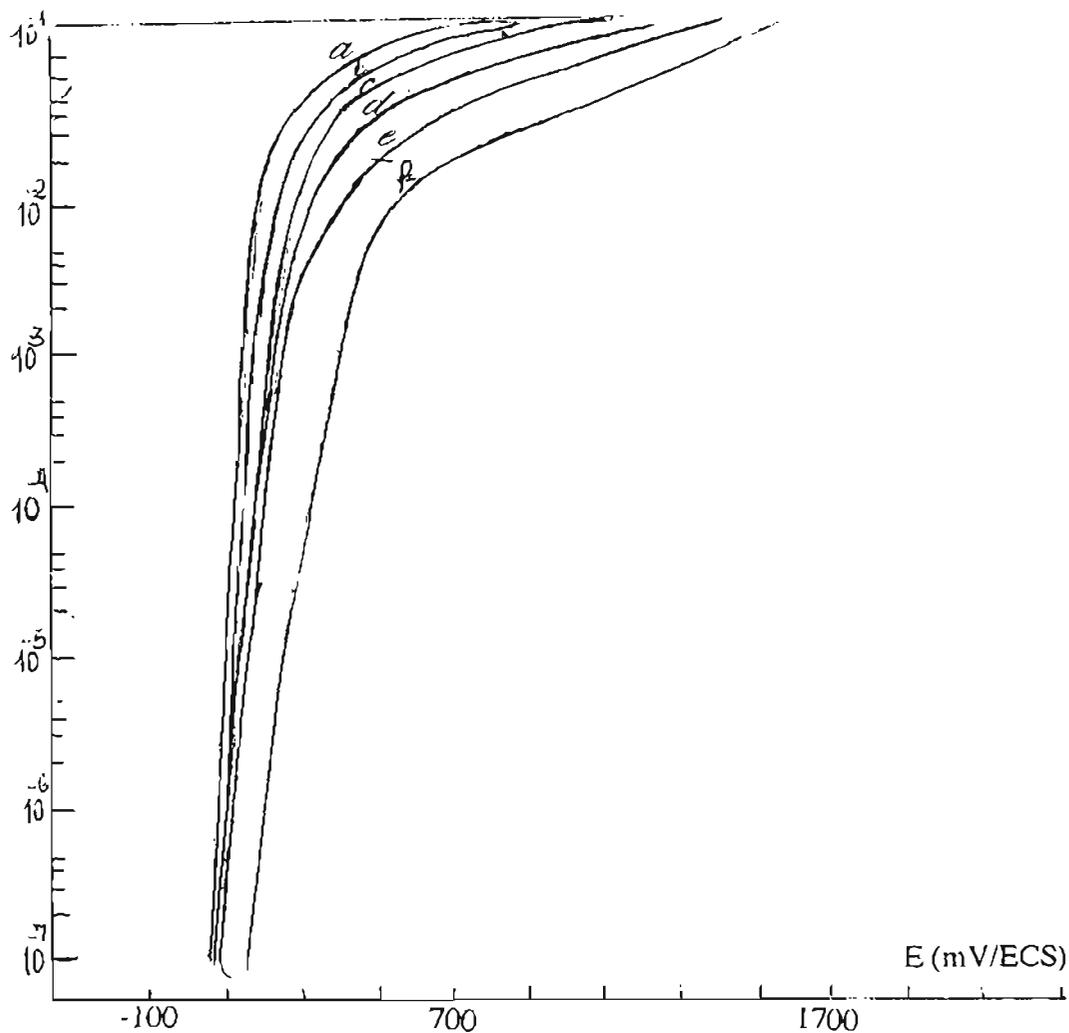


Figure III-24: influence de l'intensité lumineuse sur le comportement anodique de n-WSe₂ en milieu basique KOH 0,05M

a-78,0% ; b- 49,4% ; c- 24,2% ; d - 16,2% ; e - 4,8% ; f - 1,0%

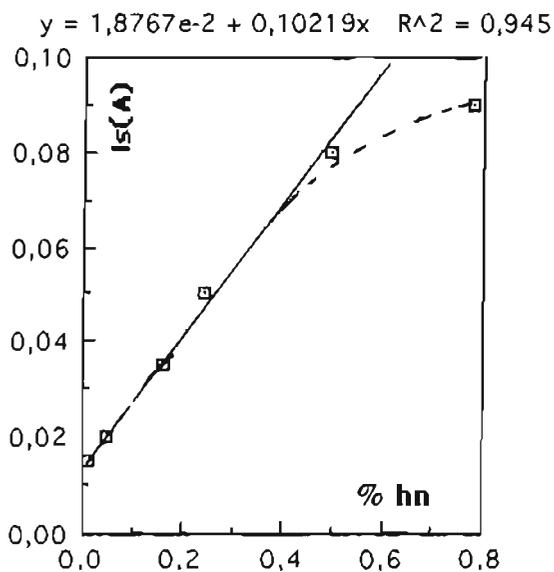


Figure III-25 : variation du courant avec l'intensité lumineuse à E = 1200mV.

1.10. Influence de la concentration en H_3O^+ sur la caractéristique $E = f(\log i)$ à l'obscurité et sous illumination

Le comportement du matériau WSe_2 type n à différentes concentrations de H_2SO_4 a été étudié ainsi que dans divers autres électrolytes acides ($HClO_4$, HNO_3 et HCl). La caractéristique $E = f(\log i)$ obtenue en milieu acide pour une vitesse de balayage de 10 mV/s et à la température de la salle à l'obscurité comme sous illumination est analogue à celle obtenue en milieu basique. Elle présente les mêmes régimes :

a) un régime qui suit une loi linéaire dit régime de Tafel (portion 1 de la courbe $E = f(\log i)$).

b) Un régime de saturation (portion 2 de la courbe $E = f(\log i)$ au cours duquel le courant I atteint une valeur limite $I_s = \text{constante}$ (fonction du pH).

La vitesse de dissolution anodique de n- WSe_2 est liée au pH de la solution ; pour tous les électrolytes acides utilisés, une variation du pH (figure III-26 figure III-27) entraîne :

- Une augmentation sensible du courant de saturation
- Une translation de la courbe vers des potentiels plus négatifs dû à une attaque plus rapide lorsque le milieu est plus acide.
- La pente de Tafel est la même à l'obscurité et à l'éclairement.

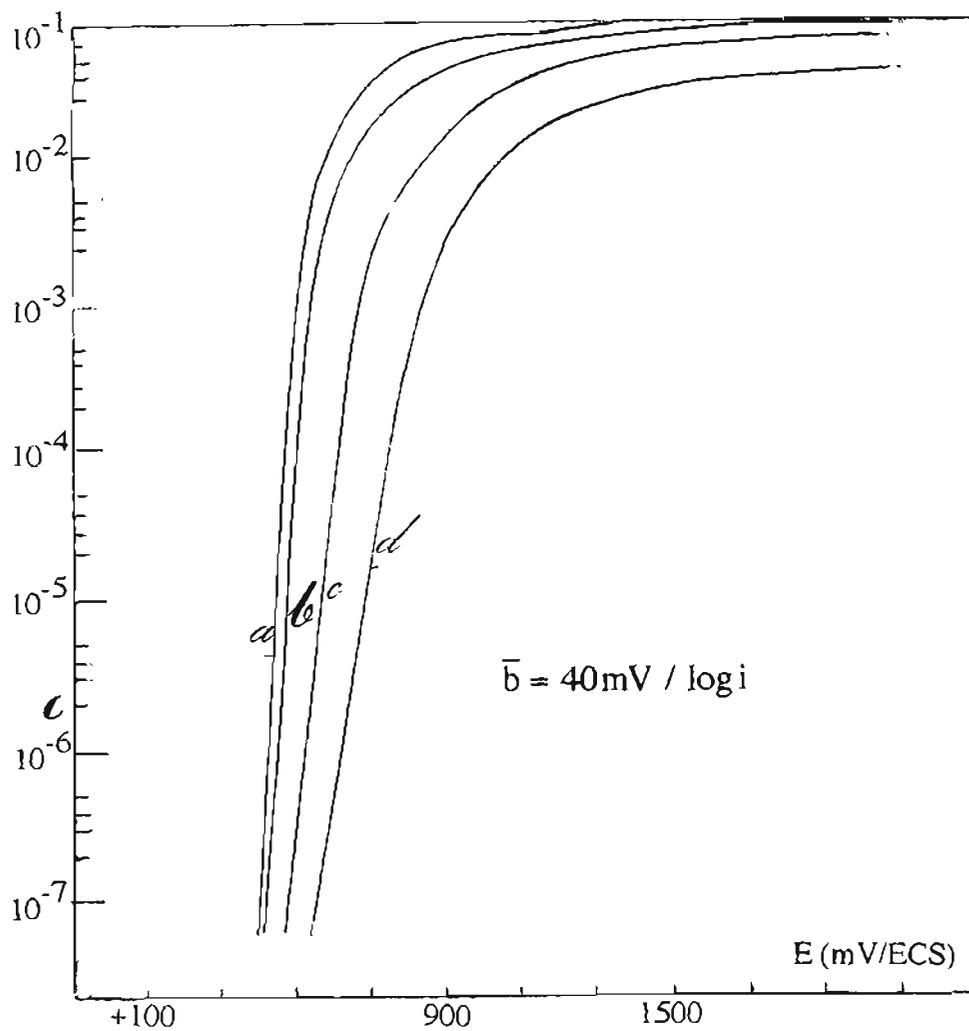


Figure III-26: Influence de la concentration de H_2SO_4 sur le comportement anodique de n-WSe₂ à l'obscurité.

- a - H_2SO_4 0,1M ;
- b - H_2SO_4 0,05M ;
- c - H_2SO_4 0,025M ;
- d - H_2SO_4 0,0125M

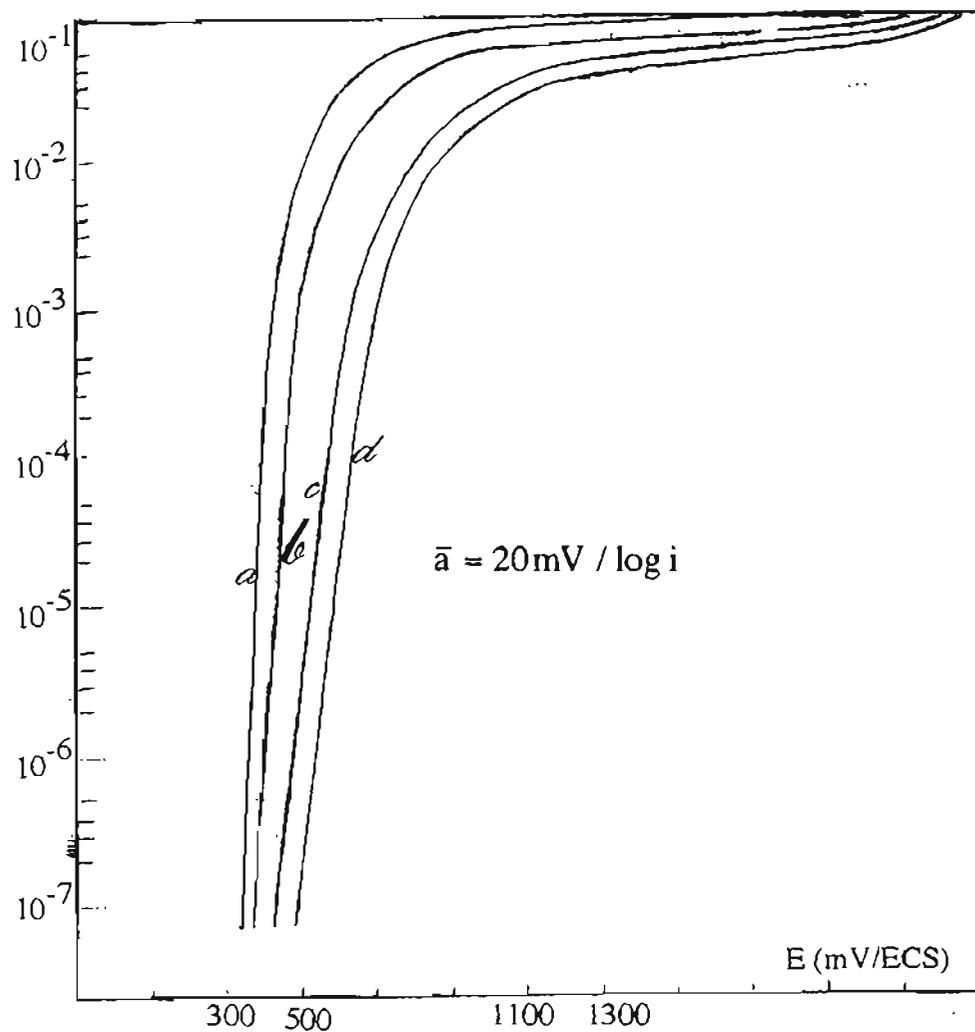


Figure III-27: Influence de la concentration de H_2SO_4 sur le comportement anodique de n-WSe₂ sous illumination.

- a - H_2SO_4 0,1M;
- b - H_2SO_4 0,05M;
- c - H_2SO_4 0,025M;
- d - H_2SO_4 0,0125M

Tableau III-7: donne l'influence du pH sur les paramètres cinétiques pente de Tafel, courant de saturation et coefficient de transfert α

$[H_2SO_4]$	I_s obscurité à $E=1,20V$	pente de Tafel mV/logi à l'obscurité	α à l'obscurité	$I_s(h\nu)$ à $E=1 V$	pente de Tafel mV/logi à l'éclairement	α sous illumination
0,1M	$8,0 \cdot 10^{-2} A$	40mV/logi	0,25	$9 \cdot 10^{-2} A$	40mV/logi	0,25
0,05M	$6,0 \cdot 10^{-2} A$	38mV/logi	0,26	$8 \cdot 10^{-2} A$	40mV/logi	0,25
0,02M	$3,5 \cdot 10^{-2} A$	40mV/logi	0,25	$6 \cdot 10^{-2} A$	60mV/logi	0,17
0,0125	$1,8 \cdot 10^{-2} A$	48mV/logi	0,21	$3 \cdot 10^{-2} A$	60mV/logi	0,17

En milieu acide, la concentration n'influence pas la valeur de α à l'obscurité. Cependant sous illumination on note une variation sensible de α . A l'obscurité, la valeur moyenne de α est de 0,24 alors que sous illumination elle est de 0,21 pour le même domaine de concentration. Ces variations de α traduisent une modification de la cinétique d'électrode. En effet une valeur élevée de α indique une cinétique d'électrode lente.

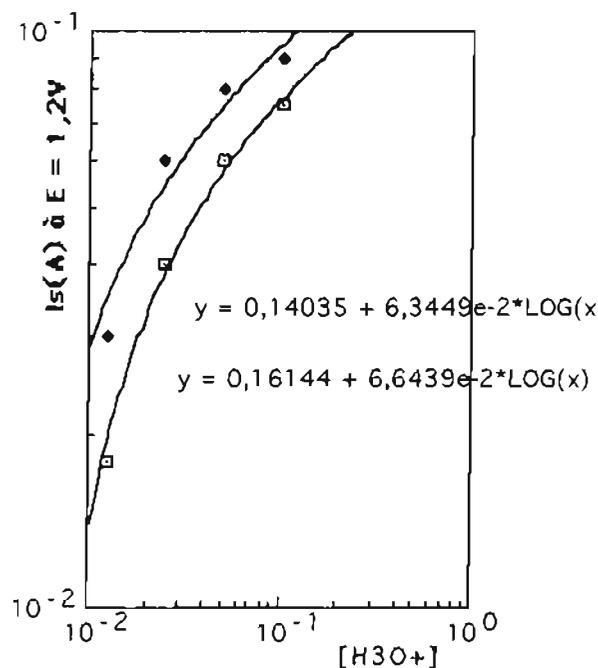


Figure III-28: influence des ions H_3O^+ sur le courant de saturation I_s

I.11. Influence de l'illumination sur le comportement anodique de WSe_2 type-n en milieu acide

On observe un résultat analogue à celui du milieu basique en ce qui concerne l'influence de l'illumination : il confirme comme attendu le caractère n du matériau

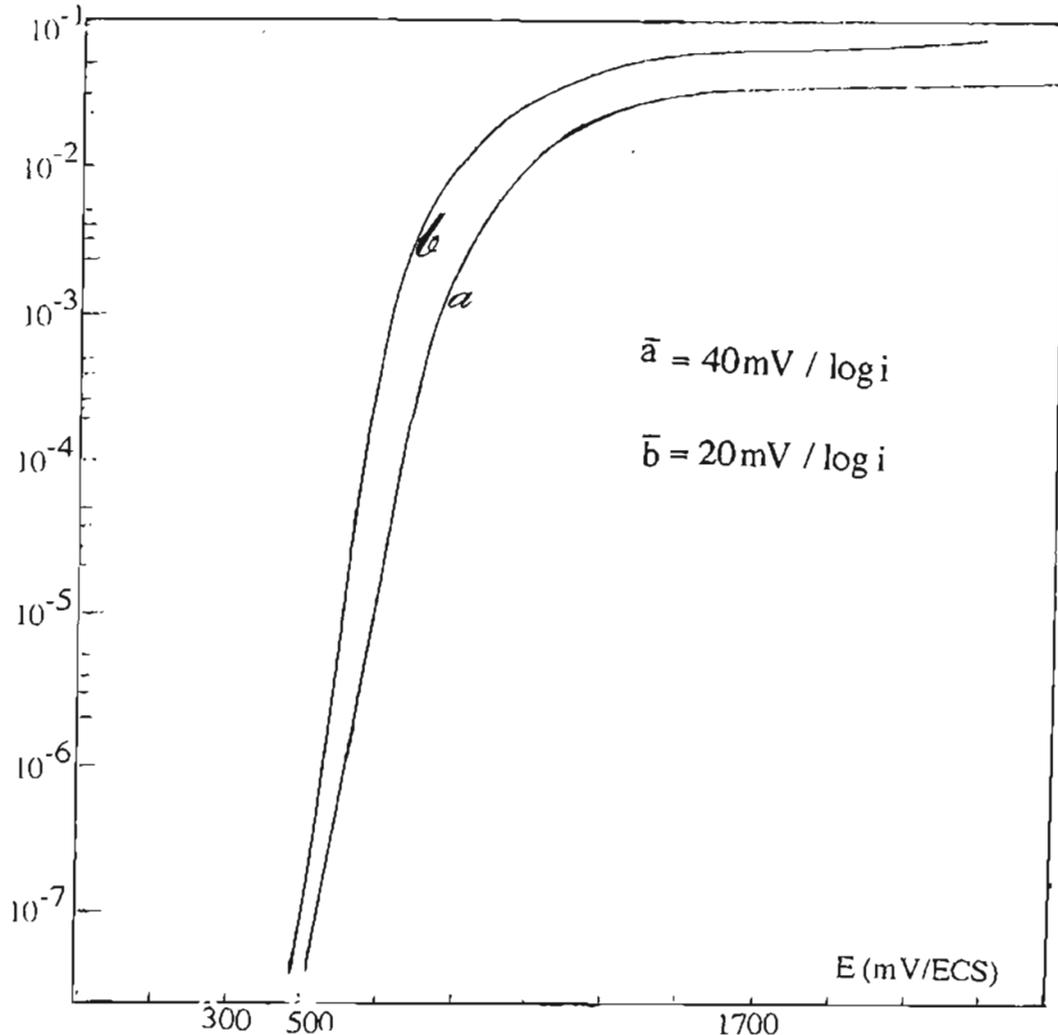


Figure III-29: influence de l'illumination sur le comportement anodique de $n\text{-WSe}_2$ dans H_2SO_4 0,025M:

a- Obscurité; b- illumination.

I.12. Influence de l'intensité lumineuse sur la caractéristique $E = f(\log i)$ de WSe_2 type n en milieu acide

Les mesures faites sous illumination constante mais à des concentrations d'électrolyte acide H_2SO_4 variables (figure III-25) font apparaître que $I_s(h\nu)$ dépend de la concentration des ions H_3O^+ au delà de 1Volt (E.C.S.) De même les expériences menées à une concentration de H_2SO_4 constante mais avec une lumière incidente d'intensité variable montrent que $I_s(h\nu)$ est fonction de cette dernière (cf. fig. III-30).

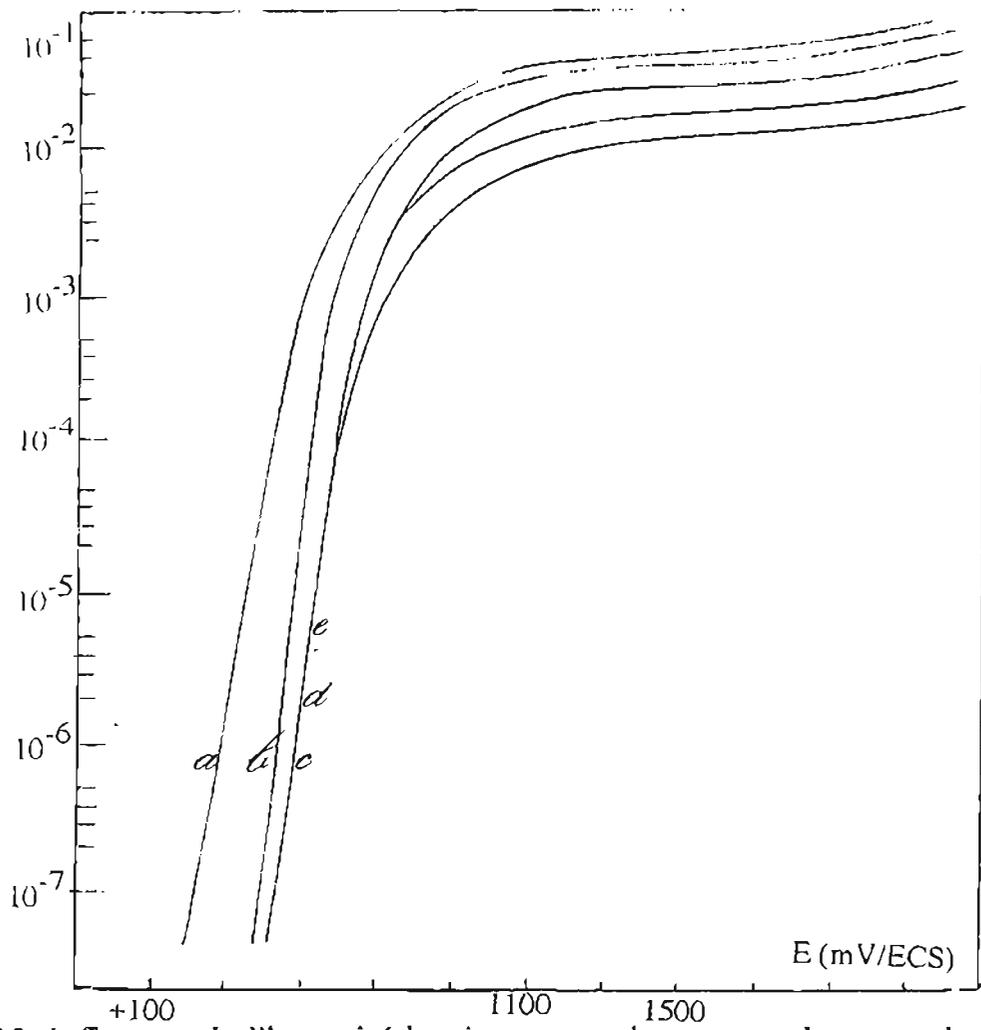


Figure III-30: influence de l'intensité lumineuse sur le courant de saturation en milieu acide H_2SO_4 0,025M.
 a - 78,0%; b - 48,4%; c - 24,2%; d - 16,2%; e - 4,8%

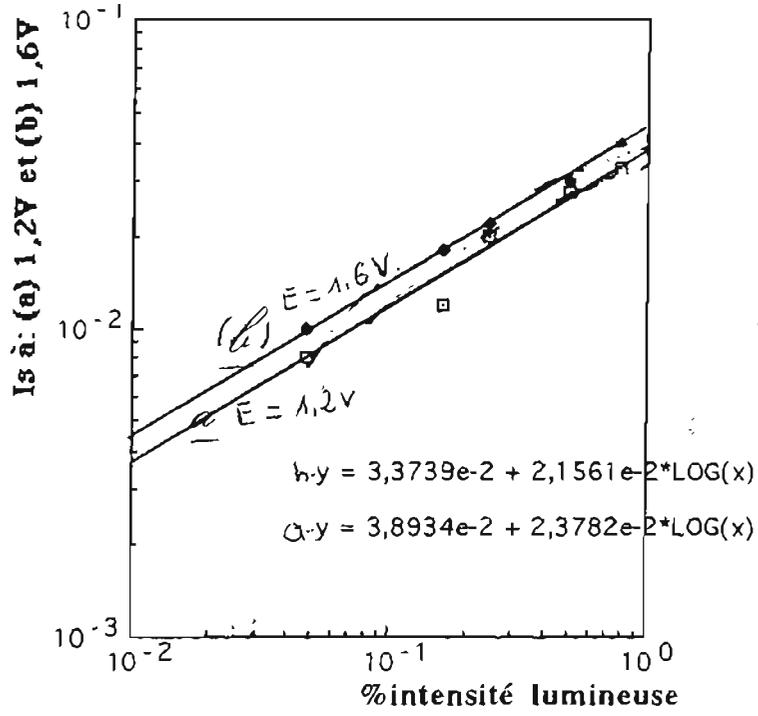


Figure III-31: influence de l'intensité lumineuse sur le courant de saturation (I_s).
 (a) I_s à $E = 1,2 V$; (b) - I_s à $E = 1,6V$

La pente de cette droite ainsi obtenue est égale à 0,1 et indique que la variation du courant de saturation I_s en fonction de l'intensité lumineuse serait liée à une cinétique d'électrode complexe.

Tableau III-8 : valeur de I_s en fonction du % de l'intensité lumineuse à 1200mV et 1600mV

Intensité hv lumineuse	I_s à 1200mV	I_s à 1600 mV
78,0 %	$3,3 \cdot 10^{-2}$ A	$4,0 \cdot 10^{-2}$ A
49,4 %	$2,8 \cdot 10^{-2}$ A	$3,0 \cdot 10^{-2}$ A
24,2 %	$2,0 \cdot 10^{-2}$ A	$2,2 \cdot 10^{-2}$ A
16,2 %	$1,2 \cdot 10^{-2}$ A	$1,8 \cdot 10^{-2}$ A
4,8 %	$8,0 \cdot 10^{-3}$ A	$1,0 \cdot 10^{-2}$ A

I.13: Influence de la longueur d'onde sur le comportement anodique de n-WSe₂ en milieu acide (H₂SO₄ 0,025M)

La figure III-32 montre les caractéristiques $E = f(\log i)$ de n-WSe₂ lorsqu'il est éclairé avec de la lumière de différentes longueurs d'onde. La courbe $I_s = f(\lambda)$ passe par un maximum pour $\lambda = 500$ nm. L'énergie correspondant au maximum d'adsorption est alors de 2,49 eV. Cette valeur est voisine de celle de HWANG [61] qui apparait dans l'interprétation théorique de GAERTNER et citée par de nombreux auteurs tels que I. Ambridge, Elliot et Faktor [62]. Le tableau III-9 ci-dessous résume l'essentiel des résultats .

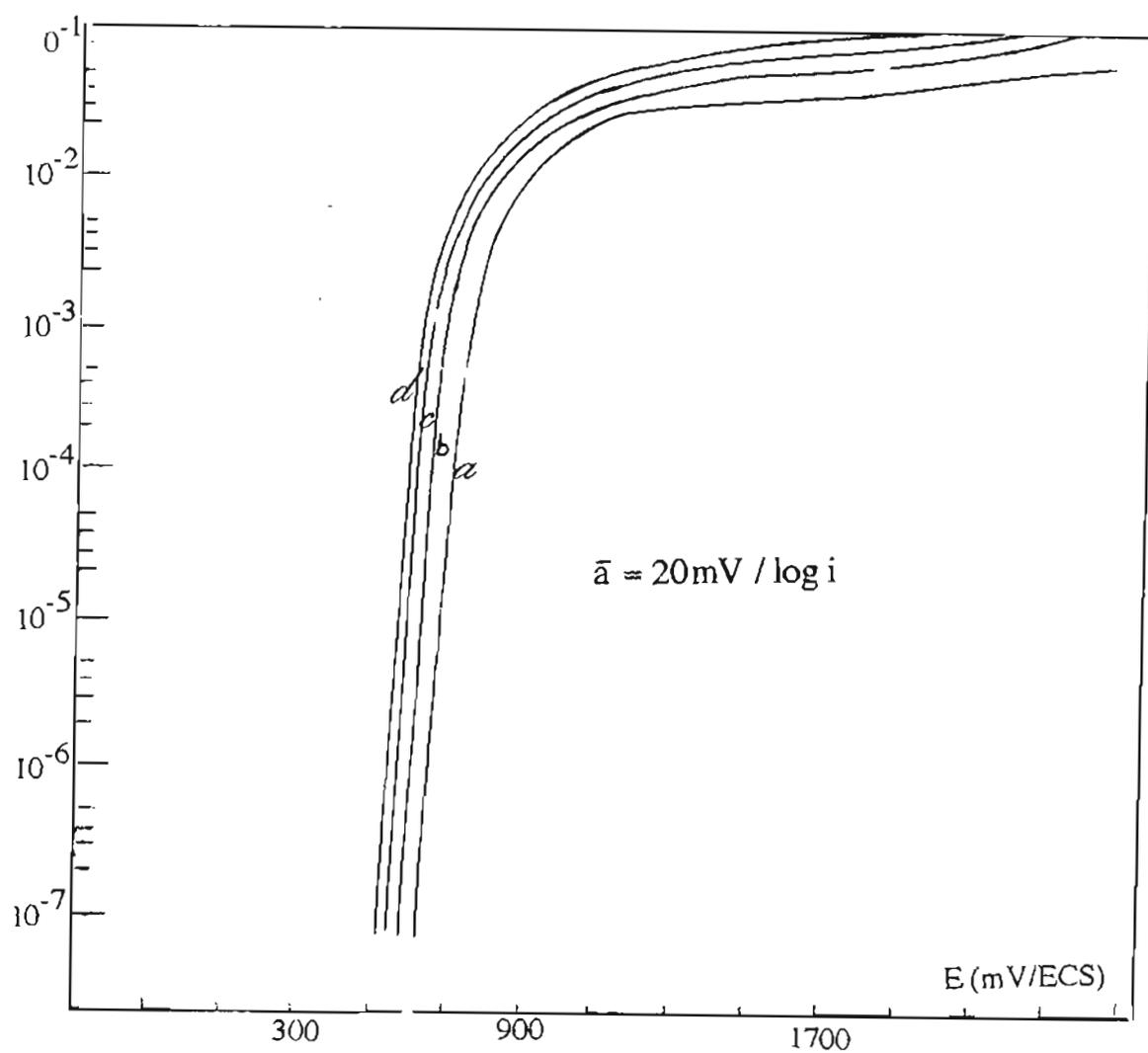


Figure III-32: influence de la longueur d'onde sur le courant de saturation dans H_2SO_4 0,025M

a- 400nm ; **b** - 500nm ; **c** - 600nm ; **d** - 700nm

Tableau III-9 : valeur de I_s en fonction de λ à 1200 mV et 1600 mV

Longueur d'onde	I_s à 1200 mV	I_s à 1600 mV
400 nm	$3 \cdot 10^{-2}$ A	$3 \cdot 10^{-2}$ A
500 nm	$5 \cdot 10^{-2}$ A	$7 \cdot 10^{-2}$ A
600 nm	$7 \cdot 10^{-2}$ A	$9 \cdot 10^{-2}$ A
700 nm	$4 \cdot 10^{-2}$ A	$5 \cdot 10^{-2}$ A

L'analyse de ce tableau montre que le courant de saturation augmente entre 400nm et 600nm. Pour toutes les électrodes, la valeur maximale de I_s est obtenue pour $\lambda = 550$ nm comme le montre la figure ci-dessous.

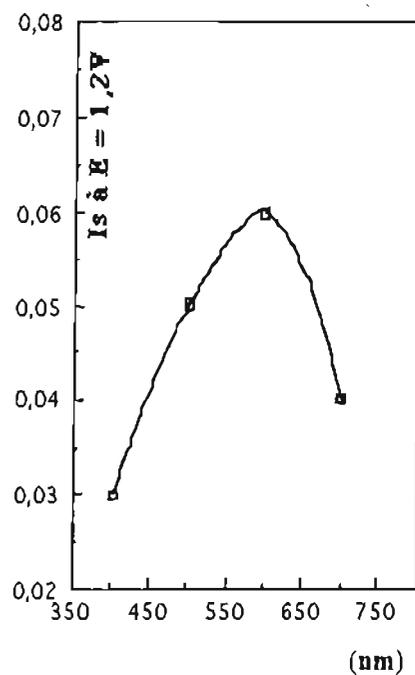


Figure III-33: influence de la longueur d'onde sur le courant de saturation

I.14 : Influence du couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ sur les caractéristiques $E = f(\log i)$ en milieu acide H_2SO_4

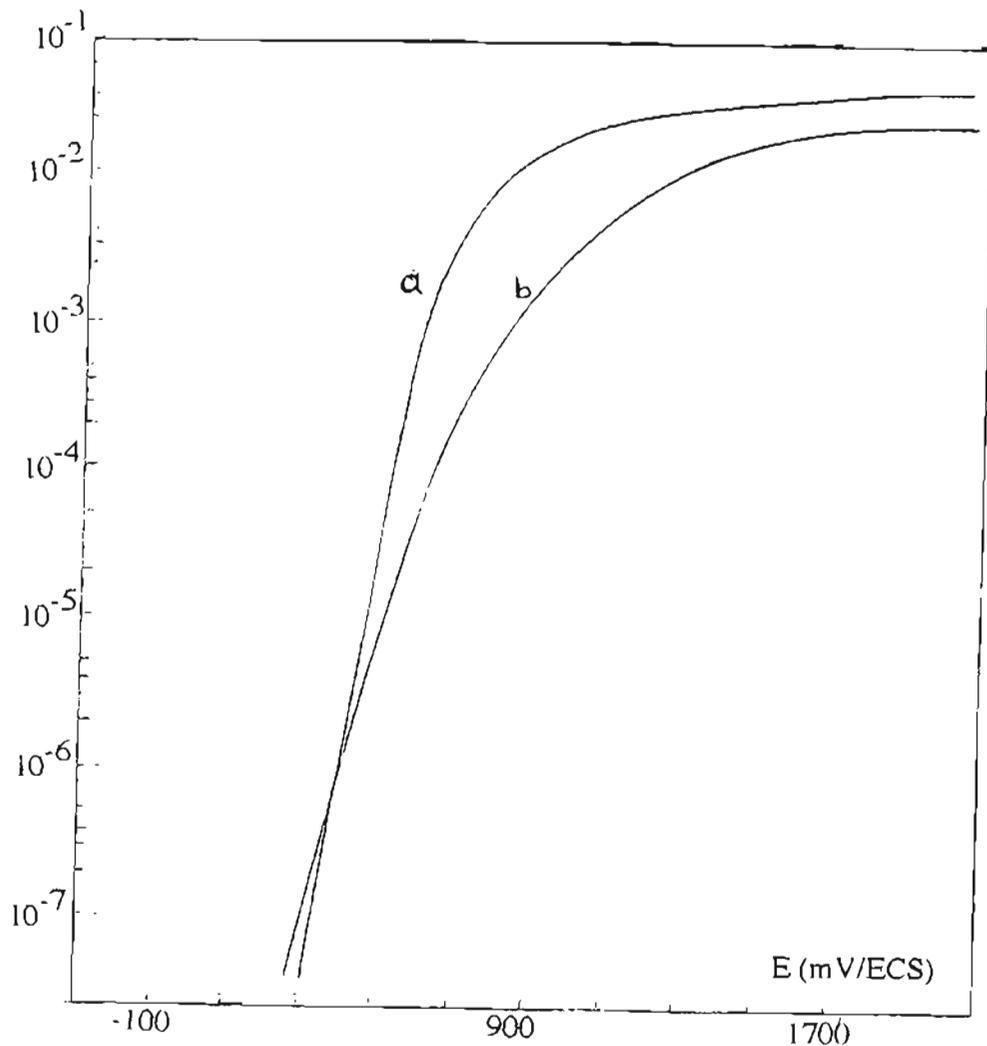


Figure III-34: influence du couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ dans H_2SO_4 0,025M à l'obscurité:

- a - H_2SO_4 0,025M ;
- b - $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ 0,025M.

**I.15 : Influence du couple I_3^- / I^- sur les caractéristiques
 $E = f(\log i)$ en milieu acide H_2SO_4**

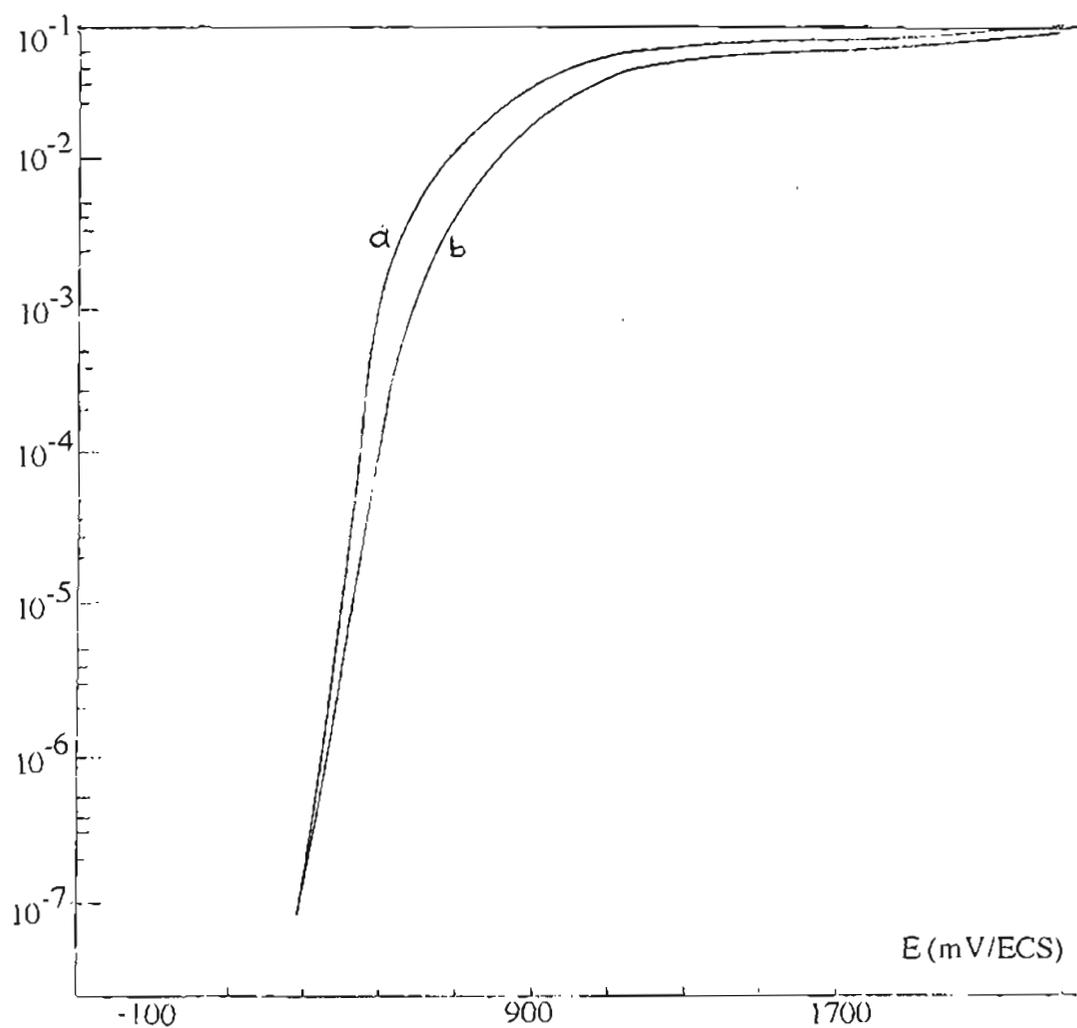


Figure III-35. influence du couple I_3^- / I^- dans H_2SO_4 sous illumination

a - H_2SO_4 0,025M ;

b - H_2SO_4 0,025M + I_3^- / I^-

I.16. Influence de l'illumination sur $E = f(\log i)$ en milieu $H_2SO_4 + Fe^{II}/Fe^{III} 0,025M$.

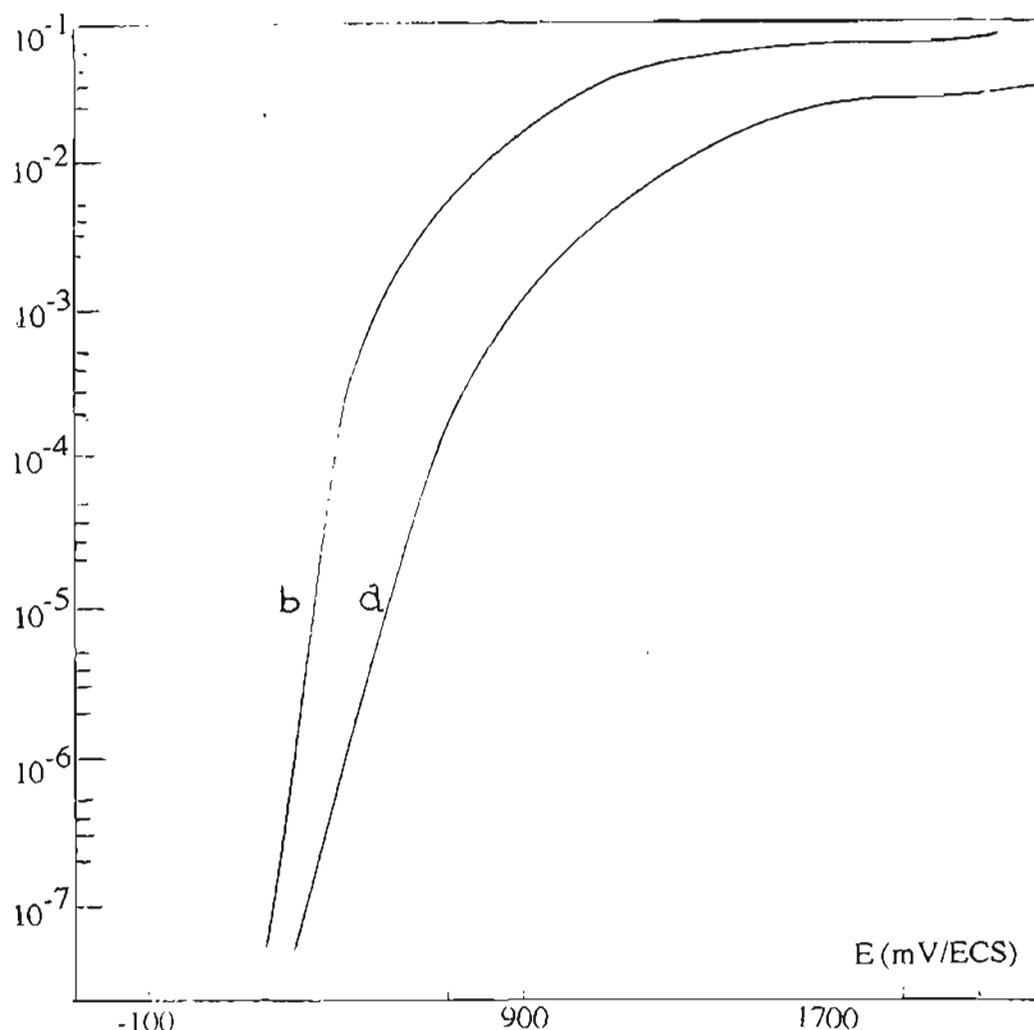


Figure III-36. influence de l'illumination sur $E = f(\log i)$ dans $H_2SO_4 + Fe^{II}/Fe^{III}$.
 a - à l'obscurité ;
 b - sous illumination

II - Etude qualitative et quantitative des solutions de dissolutions anodique de n-WSe₂.

Différentes solutions de dissolution anodique de WSe₂ type n ont été obtenues à l'obscurité et sous illumination par attaque anodique pendant une durée de 2 heures et sous une tension de + 600mV/E.C.S. La présence de W(VI) dans ces solutions d'attaque de WSe₂ type n sera confirmée par l'application des

méthodes électrochimiques de dosage mises au point ci-dessus : la potentiométrie sur électrode à membrane sensible, la conductimétrie et la polarographie impulsionnelle sur électrode à gouttes de mercure.

Il faut noter que la polarographie impulsionnelle est parmi toutes ces méthodes, la mieux adaptée pour l'analyse qualitative et quantitative des traces car elle permet d'atteindre des concentrations de l'ordre de $10^{-8}M$ avec une précision de l'ordre de 5%. La conductimétrie et la potentiométrie sont peu sensibles et leur limite de détection ne dépasse guère $10^{-6}M$.

II-1 : Dosage potentiométrique:

Les dosages des tungstates par potentiométrie se font habituellement par Pb^{2+} , mais du fait de la précipitation de $Pb(OH)_2$, $PbSO_4$, $PbCl_2$ respectivement dans $LiOH$, H_2SO_4 , HCl , nous utiliserons comme électrolyte support $LiClO_4$. Les figures III-37 et III-38 montrent l'allure de la courbe de dosage de $LiClO_4$ seul (a) et la courbe de dosage d'une solution de dissolution anodique de $n-WSe_2$ dans $LiClO_4$ pendant 2 heures(b) respectivement à l'obscurité et sous illumination.

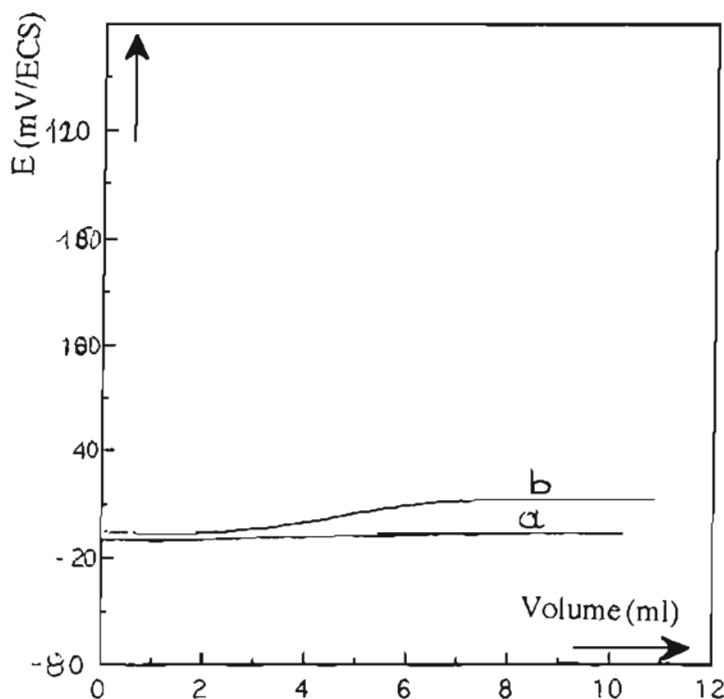


Figure III-37 : dosage potentiométrique d'une solution de dissolution .
a- $LiClO_4$ seul ; b - solution de dissolution à l'obscurité

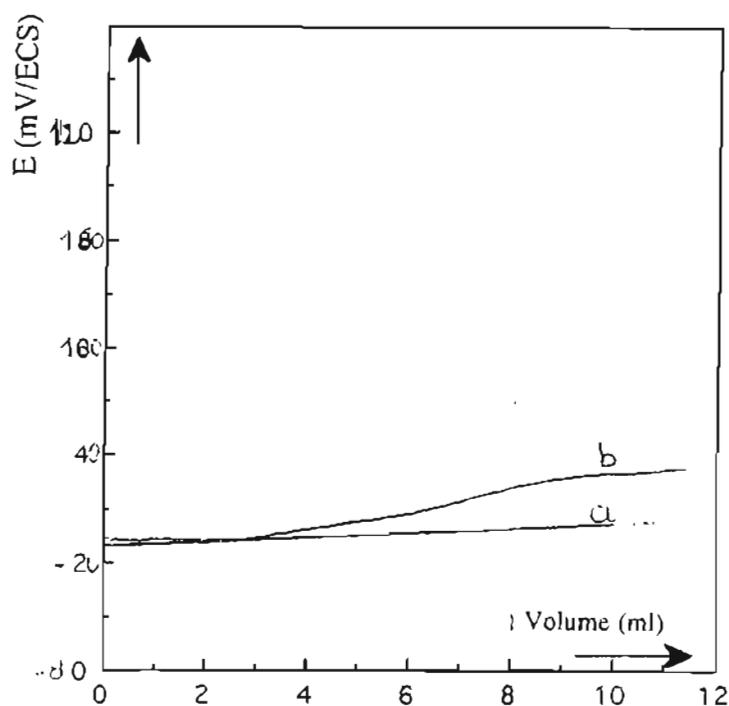


Figure III-38 : dosage potentiométrique des solutions de dissolution anodique .
 a - LiClO_4 seul ; b - solution de dissolution sous illumination

II- 2 : Dosage conductimétrique:

Comme précédemment, l'étude portera essentiellement sur les solutions de redissolution anodique dans LiClO_4 du fait de la précipitation des ions Pb^{2+} dans les électrolytes support LiOH , H_2SO_4 , Na_2SO_4 . Les figures III-39 et III-40 montrent les courbes obtenues par dosage des solutions de dissolution anodique de n- WSe_2 à l'obscurité et sous illumination.

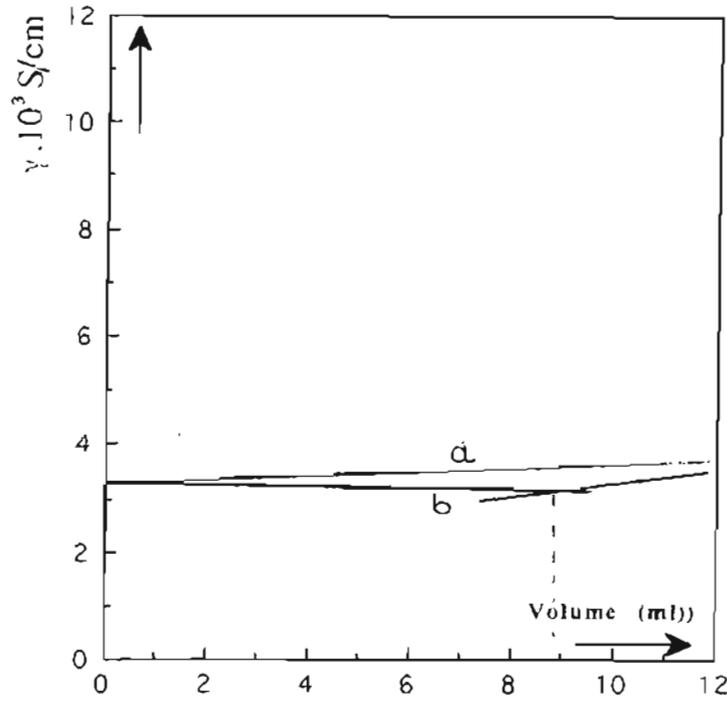


Figure III-39 : dosage conductimétrique des solutions de dissolution anodique .
a - LiClO_4 seul ; **b** - solution de dissolution à l'obscurité

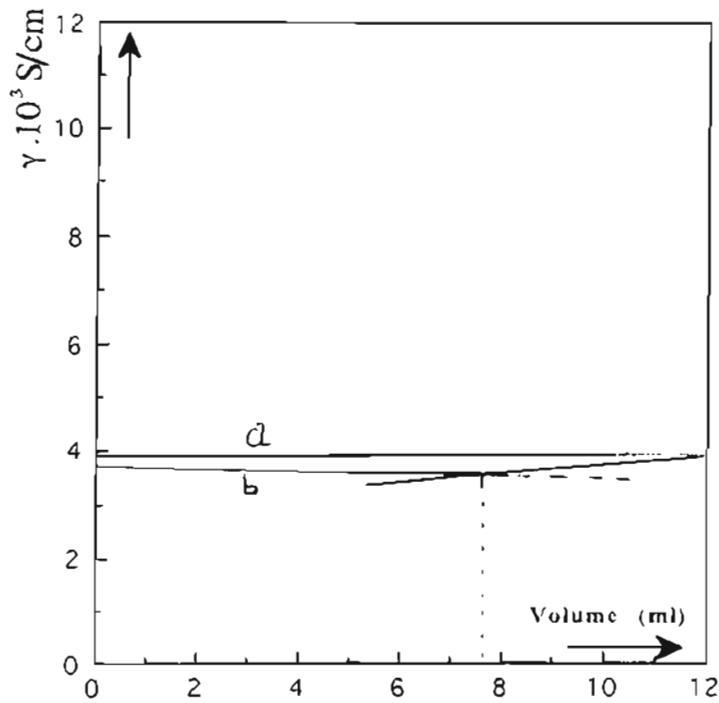


Figure III-40 : dosage conductimétrique des solutions de dissolution anodique .
a - LiClO_4 seul ; **b** - solution de dissolution sous illumination

II-3 : Dosage polarographique sur électrode à gouttes de mercure.

Pour l'analyse quantitative des solutions de dissolution anodique, nous avons utilisé la polarographie impulsionnelle sur électrode à gouttes de mercure, associée à la méthode des ajouts dosés. Les polarogrammes obtenus sont représentés par les figures III-41 à figure III - 45 . Dans ces figures, le polarogramme (1) désigne la solution de dissolution anodique obtenue après 2 heures d'attaque du matériau ; le polarogramme (2) est celui de la solution après ajout de 50 ml 10^{-1} mol.l⁻¹ . Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux III-10. Les concentrations trouvées ont été calculées à partir de la relation donnée au chap. II paragraphe III-2-b.

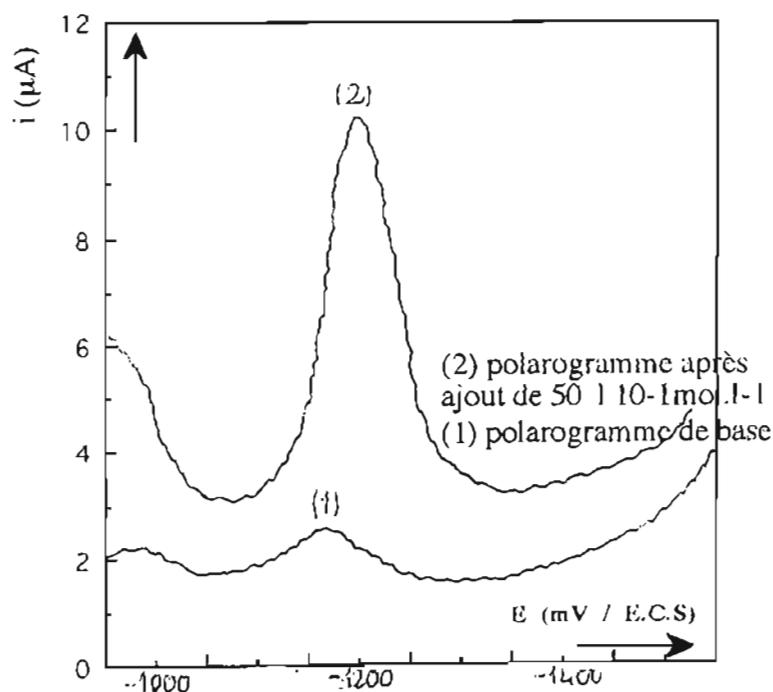


Figure III-41 : courbes de dosage polarographique des solutions de dissolution anodique de n-WSe₂ à l'obscurité dans LiOH 0,05M .

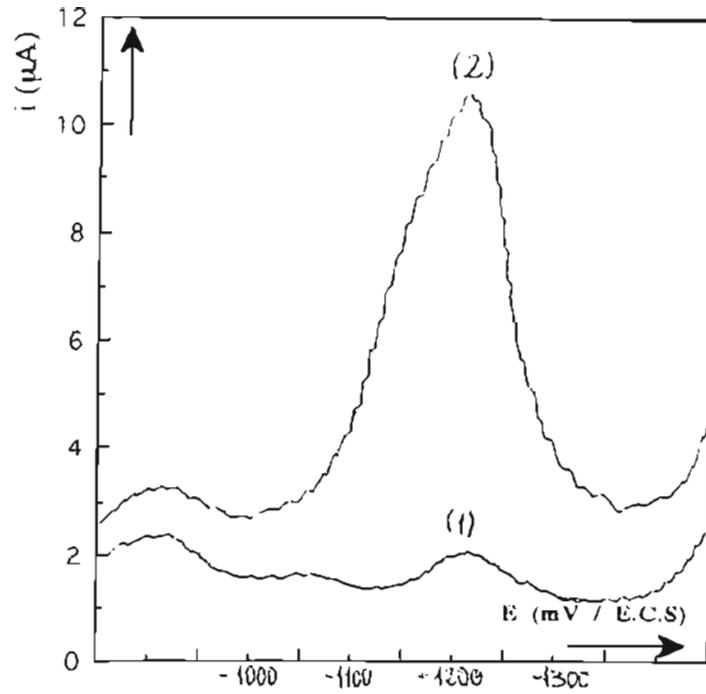


Figure III-42 : courbes de dosage polarographique des solutions de dissolution anodique de n-WSe₂ à l'obscurité dans LiClO₄ 0,05M .

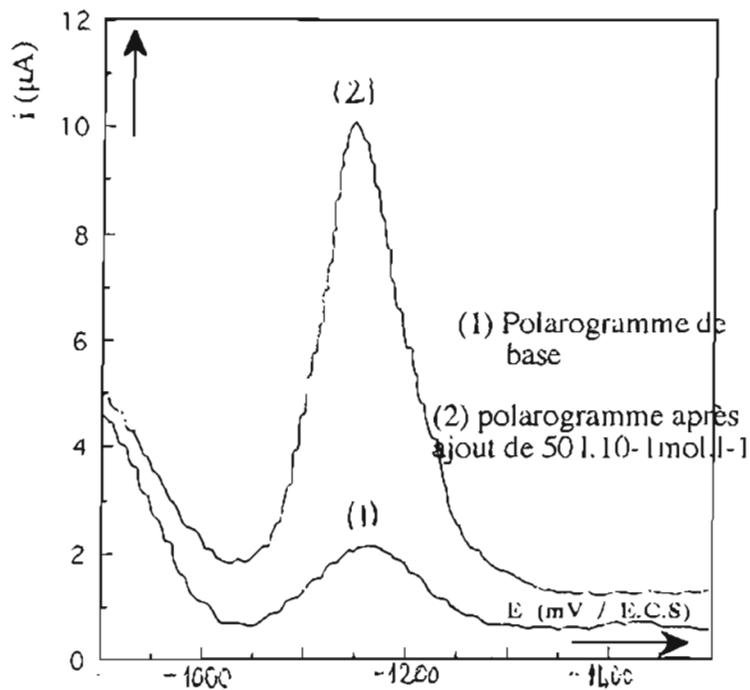


Figure III-43 : courbes de dosage polarographique des solutions de dissolution anodique de n-WSe₂ sous illumination dans LiOH 0,05M .

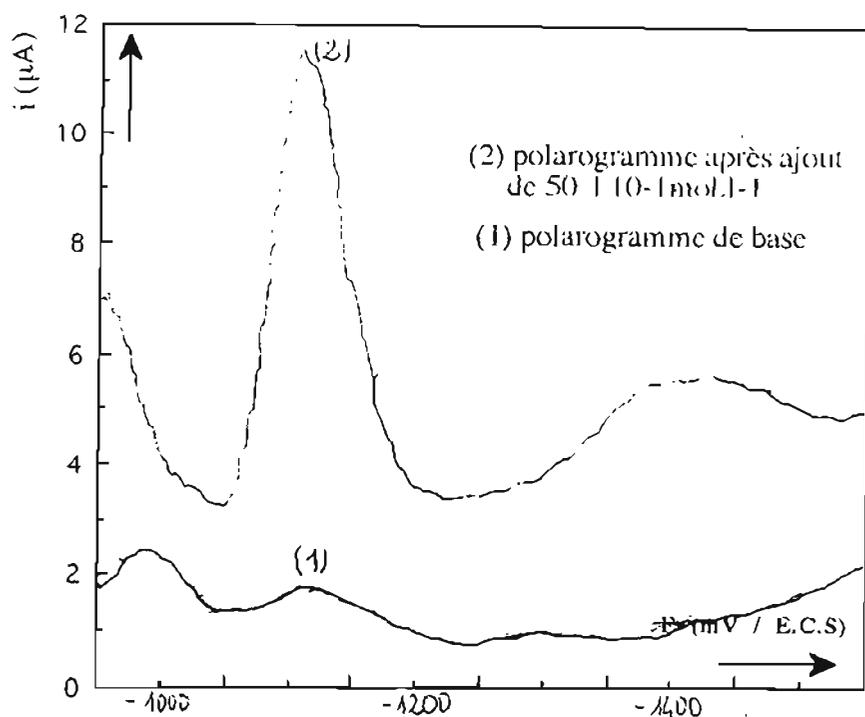


Figure III-44 : courbes de dosage polarographique des solutions de dissolution anodique de n-WSe₂ sous illumination dans LiClO₄ 0,05M .

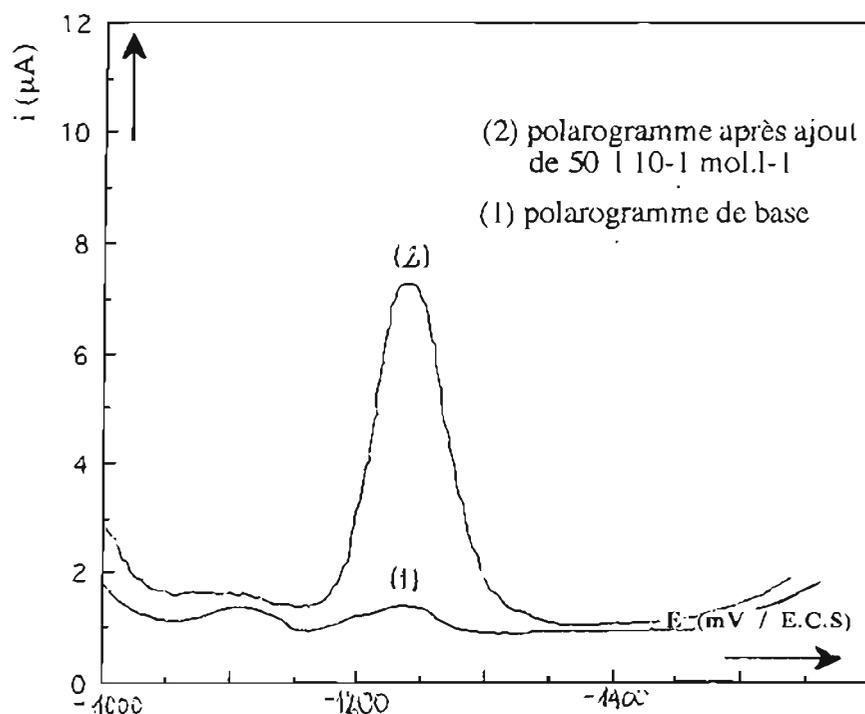


Figure III-45 : courbes de dosage polarographique des solutions de dissolution anodique sous illumination dans H₂SO₄ à pH = 2 de n-WSe₂.

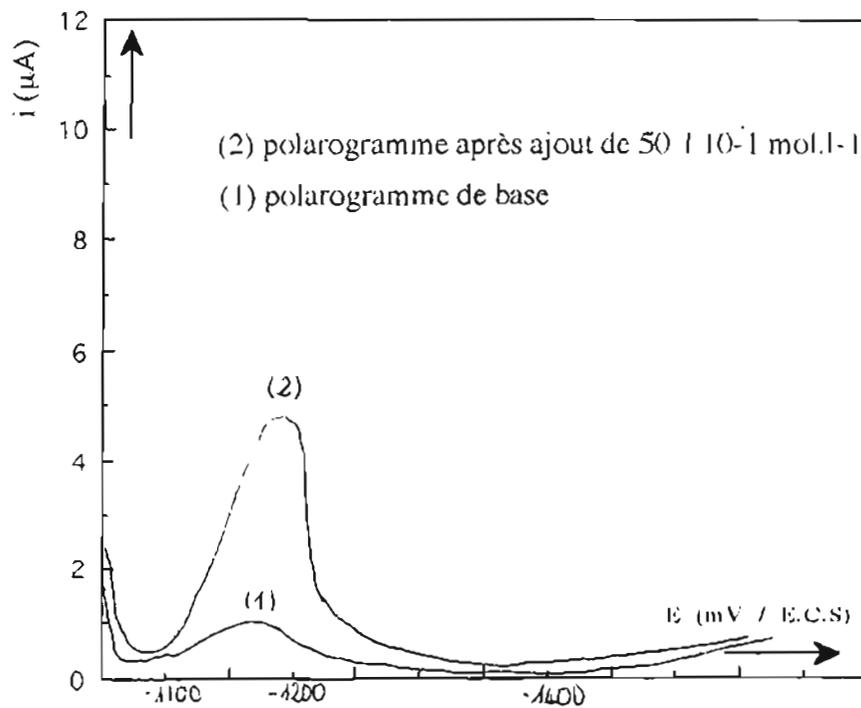
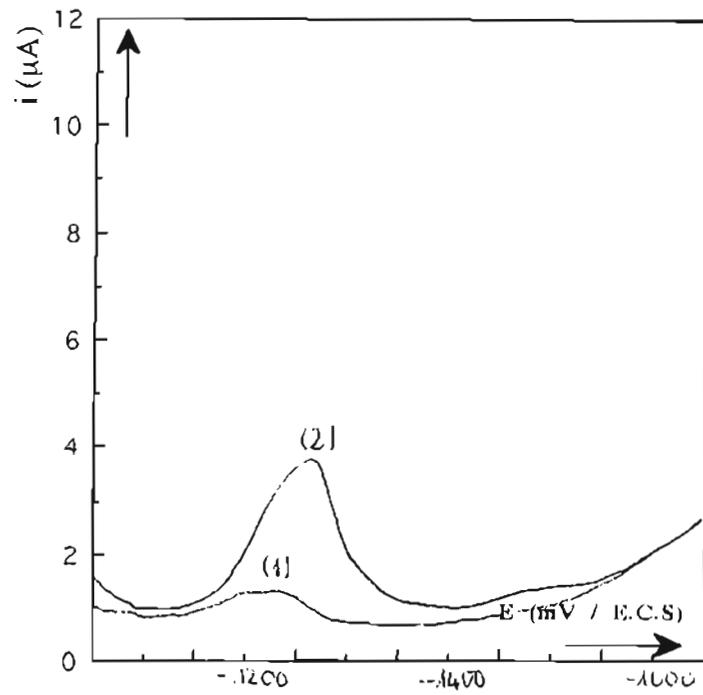


Figure III-47 : courbes de dosage polarographique des solutions de dissolution anodique sous illumination dans Dans $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}} 0,05\text{M}$

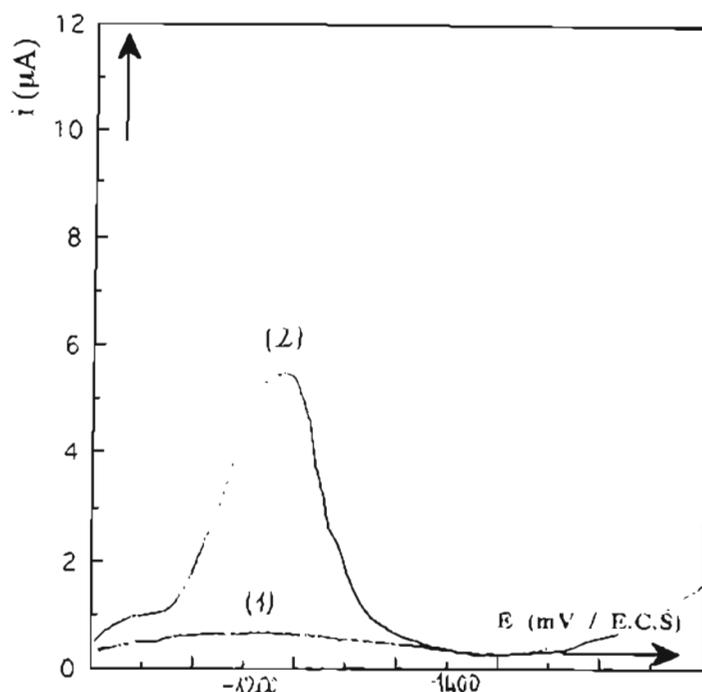


Figure III-48 : courbes de dosage polarographique des solutions de dissolution anodique sous illumination dans $H_2SO_4 + I_3^- / I^-$

II- 4 : résultats du dosages des solutions de dissolution anodique de $n-WSe_2$.

Tableaux III-10: résultats du dosage des solutions de dissolution anodique de WSe_2

électrolytes	durée	concentration trouvée
LiOH 0,05M obscurité	2 heures	$8,002 \cdot 10^{-7} M$
LiOH 0,05M illumination	2 heures	$2,311 \cdot 10^{-6} M$
LiOH 0,05M Fe^{II}/Fe^{III} obscurité	2 heures	$4,011 \cdot 10^{-7} M$
LiOH 0,05M Fe^{II}/Fe^{II} illumination	2 heures	$6,010 \cdot 10^{-7} M$
LiClO ₄ 0,05M obscurité		$1,45 \cdot 10^{-7} M$
LiClO ₄ 0,05M illumination	2 heures	$4,58 \cdot 10^{-8} M$
H ₂ SO ₄ 0,05M obscurité	2 heures	$1,71 \cdot 10^{-8} M$
H ₂ SO ₄ illumination	2 heures	$8,79 \cdot 10^{-8} M$
H ₂ SO ₄ Fe^{II}/Fe^{III} 0,05M obscurité	2 heures	$1,29 \cdot 10^{-8} M$
H ₂ SO ₄ Fe^{II}/Fe^{III} 0,05M illumination	2 heures	$1,65 \cdot 10^{-8} M$
H ₂ SO ₄ I_3^- / I^- 0,05M	2 heures	$1,45 \cdot 10^{-8} M$
H ₂ SO ₄ I_3^- / I^- 0,05M	2 heures	$1,34 \cdot 10^{-8} M$

Ce tableau montre, qu'en milieu acide et neutre, les concentrations trouvées sont très faibles par rapport à celles trouvées en milieu basique. Ce résultat confirme la faible solubilité des produits de corrosion de n-WSe₂ en milieu acide et neutre par rapport au milieu basique. Dans les solutions contenant un couple rédox, les concentrations trouvées sont également faibles. Ce qui traduirait une protection partielle du matériau par le couple. Le courant anodique observé, serait alors un courant d'oxydation du couple.

II-6: CONCLUSION

Pour un potentiel anodique imposé dans le domaine du régime de Tafel, il y a dissolution anodique de l'électrode. Le dosage par ionométrie et par

durée d'attaque	électrolyte	obscurité/illumination	concentration trouvée	nombre de coulombs Q correspondant	nombre de coulombs Q' calculés	nombre d'électrons $n = \frac{Q'}{Q}$
2 heures	LiOH	obscurité	$8,00 \cdot 10^{-7} \text{ M}$	$2,476 \cdot 10^{-3} \text{ C}$	$14,86 \cdot 10^{-3} \text{ C}$	6,0032
2 heures	LiOH	illumination	$2,30 \cdot 10^{-6} \text{ M}$	$8,03 \cdot 10^{-3} \text{ C}$	$48,26 \cdot 10^{-3} \text{ C}$	6,010
2 heures	LiClO ₄	obscurité	$1,45 \cdot 10^{-8} \text{ M}$	$4,48 \cdot 10^{-3} \text{ C}$	$26,38 \cdot 10^{-3} \text{ C}$	5,889
2 heures	LiClO ₄	illumination	$4,58 \cdot 10^{-8} \text{ M}$	$1,414 \cdot 10^{-3} \text{ C}$	$7,96 \cdot 10^{-3} \text{ C}$	5,628
2 heures	H ₂ SO ₄	obscurité	$1,71 \cdot 10^{-8} \text{ M}$	$5,28 \cdot 10^{-4} \text{ C}$	$26,85 \cdot 10^{-3} \text{ C}$	5,086

polarographie impulsionnelle sur électrode à gouttes de mercure des solutions de redissolution anodique a permis de déterminer la concentration en WO₄²⁻ en solution et d'en déduire le nombre de coulombs correspondant à partir de la loi

$$\text{de Faraday: } Q = It = \frac{96500 \times m \times n}{M}$$

M = masse atomique de W;

n = valence de W dans WSe₂;

Q = It = le nombre de coulombs.

Le tableau ci-dessous donne les concentrations trouvées en WO₄²⁻, le nombre de coulombs correspondant (Q), le nombre de coulombs théoriques (Q') calculés par intégration de I = f(t) et le nombre d'électrons mis en jeu $n = \frac{Q'}{Q}$

On peut conclure que la dissolution anodique de $n\text{-WSe}_2$ consomme quantitativement 6 charges élémentaires avec libération de W(VI) et probablement d'autres oxydes de tungstène surtout en milieu acide et neutre; ce qui explique la valeur inférieures à trouvée dans la plupart des solutions d'attaque en milieu acide.

Cette étude nous a permis de mettre au point les méthodes et les conditions de dosage des tungstates et des molybdates par étude de quelques solutions étalons; il s'agit en effet des méthodes conductimétriques, potentiométriques, et polarographiques.

Dans les électrolytes tels HClO_4 , LiClO_4 où on n'observe pas de réactions concurrentes à la réaction de dosage, les courbes de titrage conductimétrique et potentiométrique des solutions de redissolution anodique montrent qualitativement la présence des ions tungstates. Les courbes dans HClO_4 (à l'obscurité comme sous illumination) ne sont pratiquement pas différentes de la courbe dans HClO_4 seul. En effet, en milieu acide les produits de corrosion sont peu solubles et forment une couche passivante à la surface du matériau.

La méthode la mieux adaptée à l'analyse des solutions de redissolution anodique, est la polarographie impulsionnelle sur électrode à gouttes de mercure.

Les résultats obtenus par polarographie impulsionnelle montrent bien qu'en milieu basique et neutre, le $n\text{-WSe}_2$ se dissout avec passage en solution de W(VI) . Le pic aux alentours de $-0,5\text{V}$ couramment observé sur tous les polarogrammes des solutions de redissolution peut être attribué à la vague de réduction du composé de sélénium (entre autre SeO_3^{2-}). Un étalonnage serait nécessaire pour confirmer cette hypothèse.

D'une façon générale, le diagramme de Pourbaix, confirme: que WO_3 forme une couche passivante en milieu acide ; en milieu basique, WO_3 forme une couche poreuse ($\text{WO}_3, \text{H}_2\text{O}$) plus ou moins soluble. Le sélénium est oxydé électrolytiquement jusqu'au degré IV . Ce qui vient d'être dit est confirmé par l'étude ci-dessus.

III : Caractéristiques communes des courbes $E = f(\log i)$ en milieu acide et basique.

L'allure générale de la caractéristique $E = f(\log i)$ de $n\text{-WSe}_2$ en milieu basique, neutre et acide, à l'obscurité comme sous illumination et en présence d'un couple rédox permet de distinguer deux régimes :

- un régime de Tafel caractéristique d'une cinétique d'électrode lente
- un régime de saturation marqué par un courant limite I_s . Ce courant limite est mieux défini en milieu acide qu'en milieu basique.

Analyse du régime de Tafel

Au cours de ce régime, la densité de courant croit très rapidement et la pente de la courbe en milieu basique est de : 40mV/logi à l'obscurité et 20mV/logi sous illumination respectivement ; en milieu acide la valeur moyenne de cette pente de Tafel est de 60mV/logi à l'obscurité et de 40 mV/logi sous illumination. En comparant à la pente théorique (60mV/logi) pour laquelle le produit $n\alpha = 1$, on constate que ce produit $n\alpha$ est égal à 1,5 à l'obscurité en milieu basique ; 1,2 en milieu acide et neutre; sous illumination, les valeurs sont les mêmes que précédemment. Il ressort que, si la valeur de n (nombre d'électrons mis en jeu) est constante, la valeur du coefficient de transfert α sera plus faible en milieu acide qu'en milieu basique à l'obscurité ; par conséquent nous pouvons dire que la cinétique d'attaque du matériau est beaucoup plus rapide en milieu acide qu'en milieu basique. il en est de même sous illumination.

La concentration en ions OH^- et H_3O^+ n'influe pas sur la valeur de la pente de Tafel à l'obscurité tout comme à l'illumination si la surface de l'échantillon est constamment renouvelée lorsqu'on passe d'une concentration à une autre. Dans le cas contraire, on observe une translation anodique de la courbe qui serait le fait de l'état de surface dû à la présence des produits de corrosion.

Lorsque l'électrolyte utilisé est sans couple redox, la valeur du potentiel d'oxydation du matériau est liée à la position du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ par rapport au potentiel de bande plate du matériau. Les trous qui sont accumulés en surface viendront oxyder le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$.

Lorsqu'on ajoute un couple rédox en solution, la réaction correspondante au couple ox/red intervient lorsque la concentration en porteurs minoritaires en surface est suffisamment élevée et ce pour une faible courbure de bande en polarisation cathodique. Une telle interprétation explique très bien le déplacement cathodique de la courbe $E = f(\log i)$ sous l'influence d'un couple rédox par rapport à la courbe en absence de couple.

En présence de couple rédox $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$, S^{2-}/S^0 , ou I_3^-/I^- , la pente de Tafel est supérieure ou égale à 60 mV/logi; ce qui suppose une cinétique plus lente. On constate également que les courbes en présence de S^{2-}/S^0 et en présence de I_3^-/I^- , sont déplacées plus vers les potentiels cathodiques que la courbe en présence du couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$. Ce comportement peut s'expliquer par la position du potentiel d'oxydation de S^{2-} par rapport à celui de $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ sur l'électrode n-WSe₂ à

l'obscurité dans les conditions de bandes plates; ceci peut s'expliquer aussi par l'adsorption des ions S^{2-} et I_3^- en surface.

Analyse du régime de saturation.

Après le régime de Tafel, on observe une légère diminution du courant qui atteint alors une valeur limite indépendante de la polarisation imposée. Dans le cas de n-WSe₂, ce courant limite est peu marqué en milieu basique, mais croît très légèrement avec la polarisation. Ceci s'explique par le fait qu'en milieu basique il n'y a pas formation de couche barrière à la surface de l'électrode par les produits de corrosion du matériau. En effet, ses produits sont soit poreux ou solubles partiellement et l'attaque du matériau se poursuit.

A l'obscurité, ce courant est influencé par la concentration en ion OH⁻ ainsi que par celle du couple rédox; sous illumination en milieu basique la concentration en ion OH⁻ influence peu le courant de saturation.

En milieu acide, le courant de saturation est mieux défini. On peut dire qu'en milieu acide les produits de corrosion de n-WSe₂ ne sont pas solubles et formeraient une couche barrière plus ou moins efficace.

Ce courant de saturation correspond à une cinétique d'électrode complexe prenant en compte d'une part le courant limite de diffusion et d'autre part le courant limite dû à la présence d'une couche barrière formée à partir des produits de corrosion.

C- ETUDE POTENTIOSTATIQUE DU TERNAIRE $n\text{-Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$

I - Etude du comportement anodique de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$:

Le tracé des courbes de polarisation anodique est réalisé avec le même appareillage que précédemment. Tous les produits utilisés sont de qualité analytique R.P Normapur.

Le Comportement du matériau $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ type (n) dans divers électrolytes (LiOH , Na_2SO_4 , et H_2SO_4) a été étudié : Les caractéristiques $E = f(\log i)$ obtenues mettent en évidence 3 régimes en milieu basique et 2 régimes en milieu neutre et acide (figure III-49) :

- Un régime (1) où la densité de courant varie selon une cinétique de Tafel.
- Un régime (3) marqué par un courant légèrement ascendant tendant à atteindre une limite I_s aux potentiels élevés.
- Ces deux régimes sont précédés en milieu basique d'un régime (2) transitoire sur un domaine restreint de potentiel et variable avec l'électrolyte basique : Il est marqué par la présence d'un pic intermédiaire ou pic de "redissolution" qui peut être dû au dépôt d'oxydes peu adhérents ; ceci explique probablement l'obtention du régime (3).

Ces différentes caractéristiques de $E = f(\log i)$, varie avec la nature et la concentration de l'électrolyte, le nombre de polarisation effectuée, du couple rédox en présence, de l'illumination, de l'intensité lumineuse, de la longueur d'onde etc.

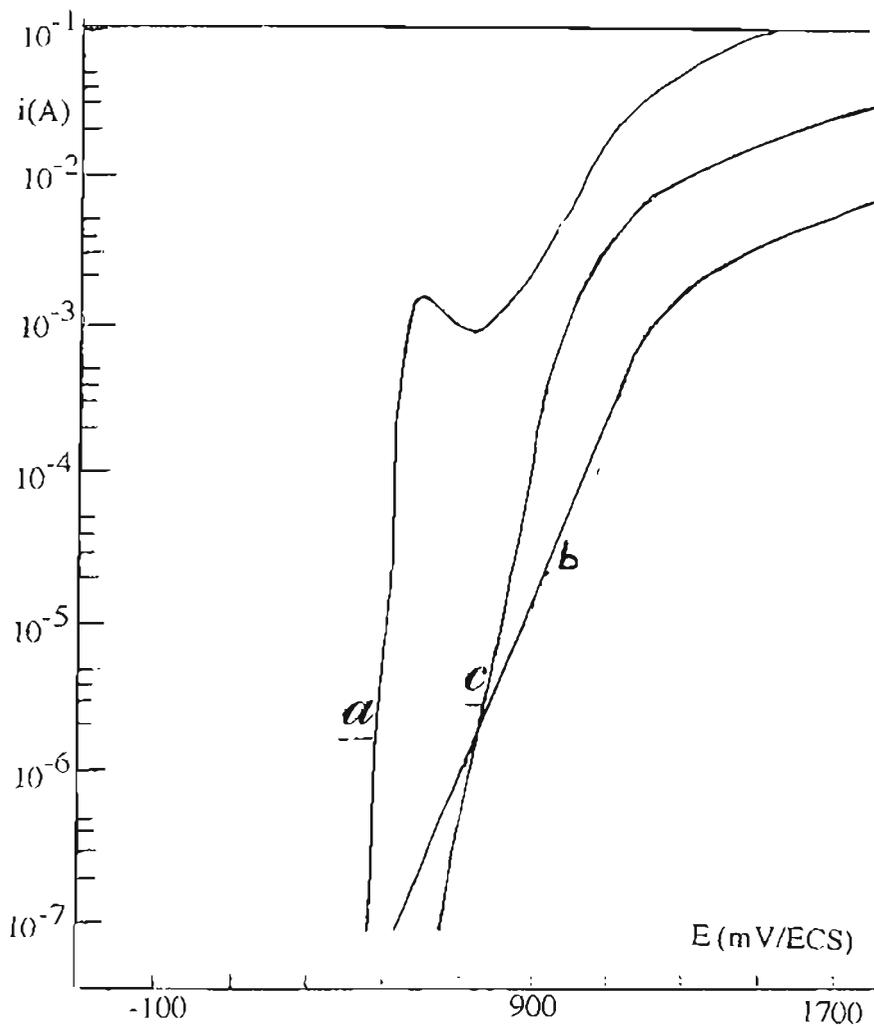


Figure III-49: Allure de la caractéristique $E = f(\log i)$ à l'obscurité de $n\text{-Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$
 a- LiOH 0,05M b- Na_2SO_4 0,05M c- H_2SO_4 0,05M

I.1. Influence de la concentration en ions OH^-

Tout comme pour $n\text{-WSe}_2$, la vitesse de dissolution anodique de $n\text{-Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ en milieu basique est liée à la concentration en ion OH^- dans la solution. Ainsi, pour tous les électrolytes basiques utilisés (LiOH, NaOH et KOH)

on note qu'une augmentation de la concentration en ions OH^- entraîne une augmentation du courant de saturation et du courant de pic de transpassivation.

La figure III-50 indique pour LiOH par exemple, l'influence de $[\text{OH}^-]$ sur le comportement anodique du matériau $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$. Le tableau III-11 montre l'influence de $[\text{OH}^-]$ sur les paramètres cinétiques.

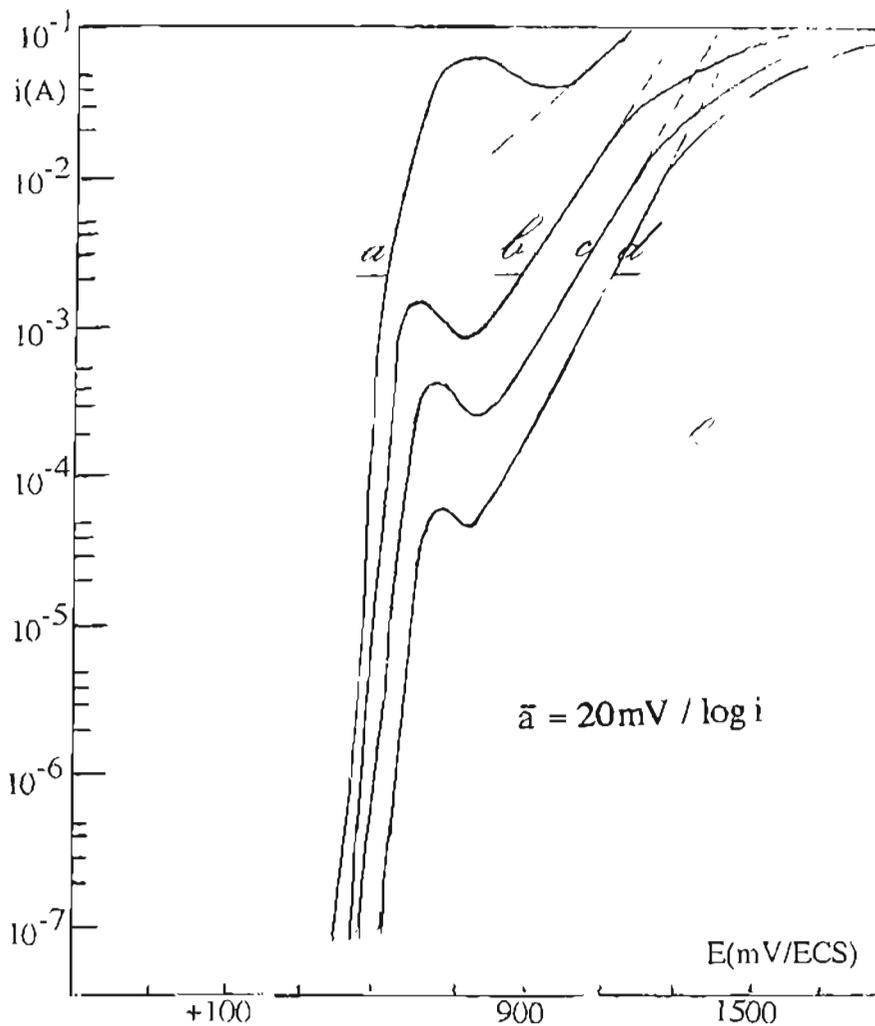


Figure III-50: influence de la concentration en ions OH^- sur le comportement anodique de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ à l'obscurité.

a - 0,1M ; b - 0,05M ; c - 0,025M ; d - 0,01M

Tableau III-11 : Influence de $[\text{OH}^-]$ sur les paramètres cinétiques de la caractéristique $E = f(\log i)$ à l'obscurité

$[\text{OH}^-]$	pente de Tafel	α pour $n = 6$	Courant de pic	pente après le pic
0,1 M	20 mV/logi	0,5	$1,0 \cdot 10^{-1}$ A	220 mV/logi
0,05 M	20 mV/logi	0,5	$6,0 \cdot 10^{-2}$ A	220 mV/logi
0,025 M	20 mV/logi	0,5	$1,5 \cdot 10^{-3}$ A	220 mV/logi
0,01 M	20 mV/logi	0,5	$6,0 \cdot 10^{-5}$ A	220 mV/logi

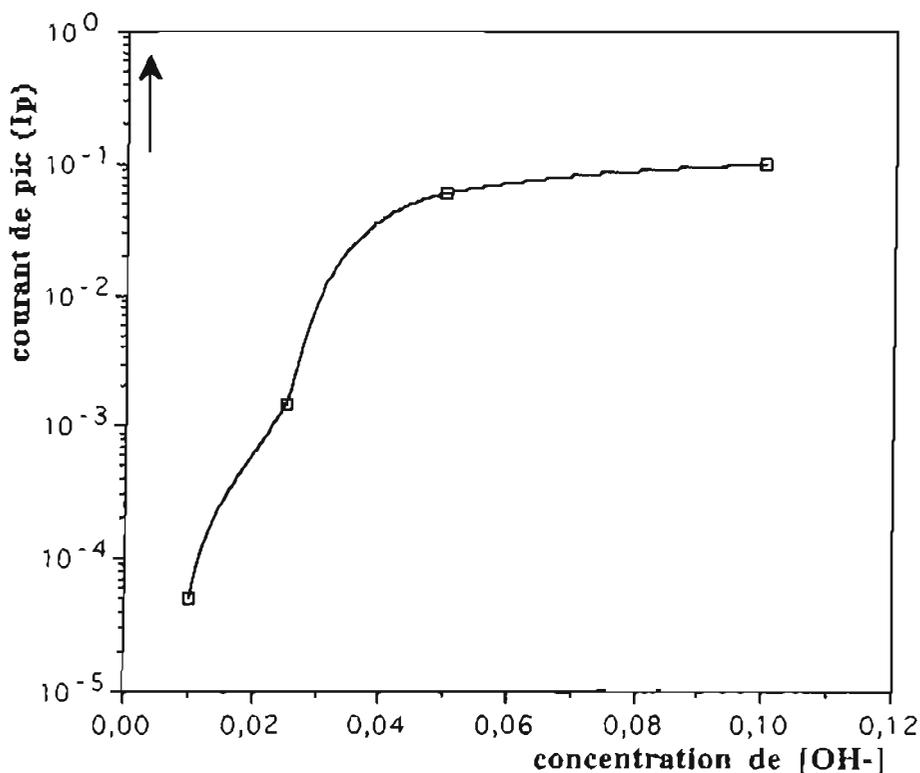


Figure III-51: variation du courant de pic avec la concentration en ions OH^- .

Cette courbe montre que le courant au sommet du pic augmente avec la concentration et tend vers une limite; ce résultat montre l'importance des produits de corrosion pendant la dissolution anodique du semi-conducteur. En effet, ces produits forment une couche barrière à la surface du matériau.

I.2 : Influence de l'illumination en milieu basique sur la caractéristique $E = f(\log i)$ de $n\text{-W}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$

Comme avec $n\text{-WSe}_2$, on observe sous illumination une translation de la courbe vers les potentiels plus faibles ; l'influence de la concentration n'est pas notable ; tous les régimes sont confondus et la variation du courant est négligeable. Mais le phénomène le plus important est la disparition du régime transitoire figure III-52. La disparition du régime (3) transitoire sous illumination peut être attribué au fait que dans ces conditions, le film d'oxyde n'a pas le temps de se former en surface.

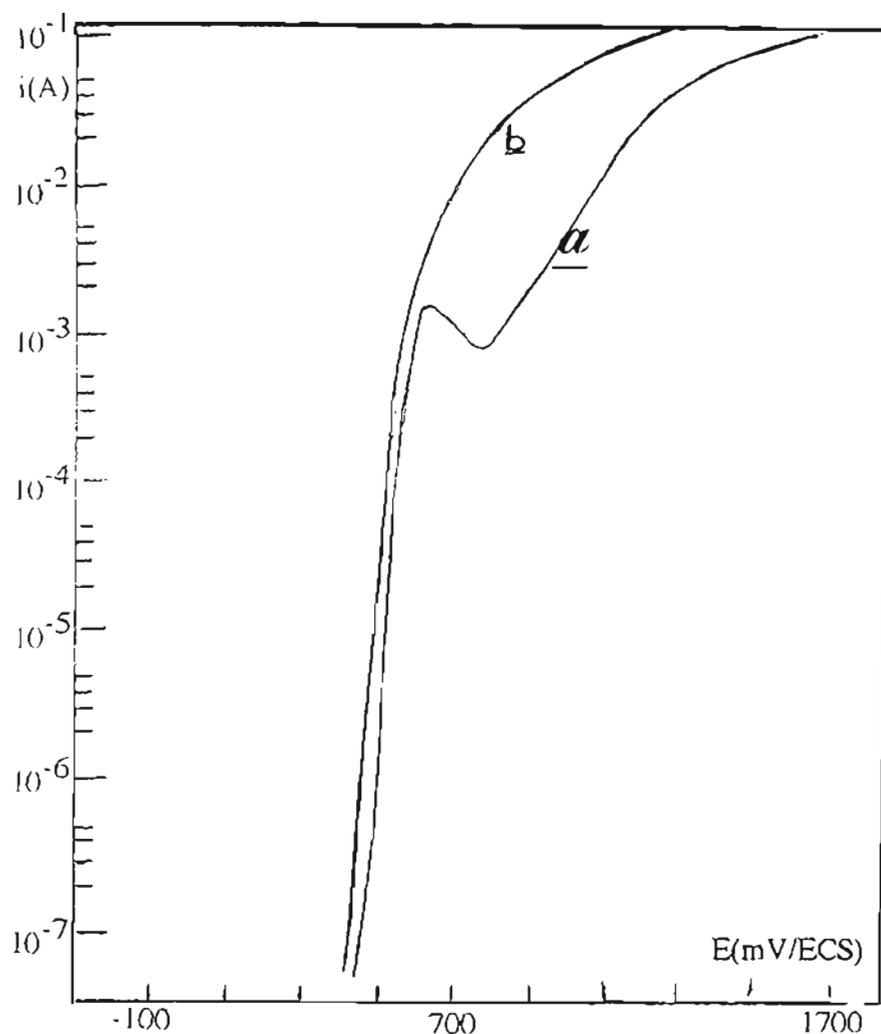


Figure III-52 : influence de l'illumination sur le comportement anodique de $n\text{-Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$

- a - obscurité
- b - illumination

1.3. Influence de l'intensité lumineuse en milieu basique sur la caractéristique $E = f(\log i)$ de $n\text{-Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$

Comme pour les matériaux $n\text{-WSe}_2$ l'influence de la concentration en ion OH^- sous illumination n'est pas significative. Mais pour une concentration donnée de OH^- , l'intensité lumineuse influence le courant de manière significative (figure III-53) ; la figure III - 54 montre en coordonnées logarithmiques, la courbe $I_{\text{hv}} = f(\log \% \text{hv})$.

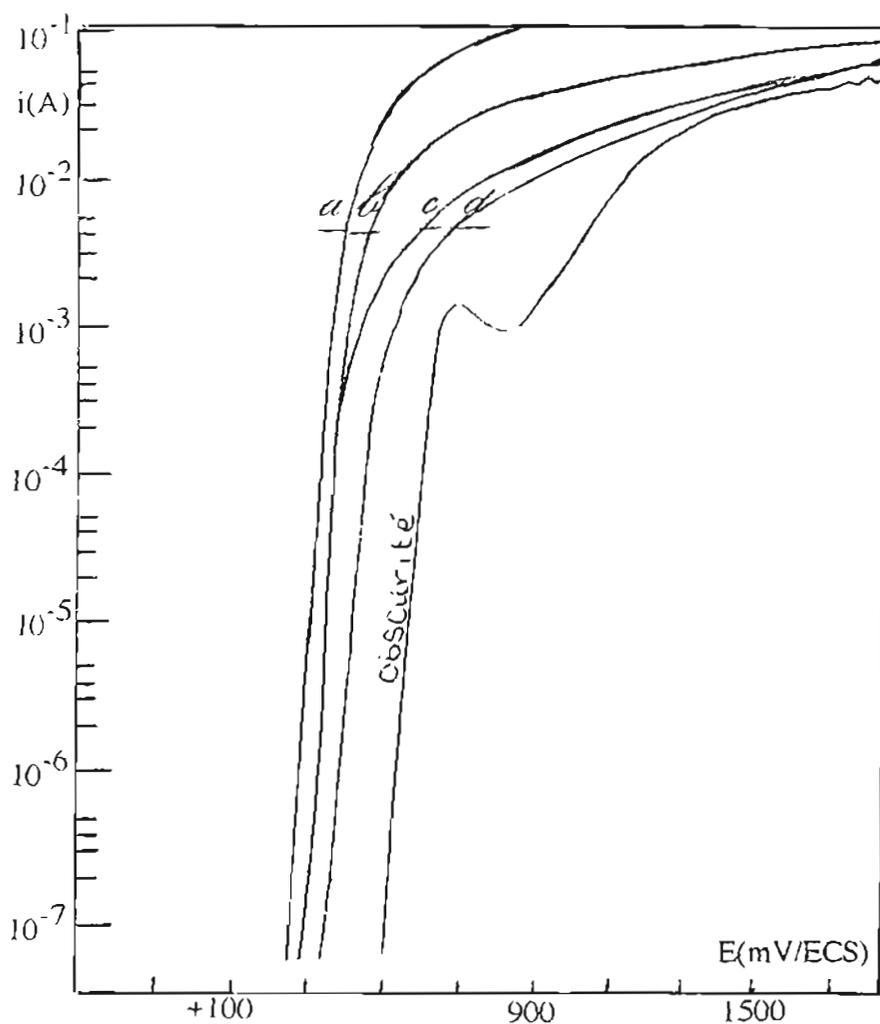


Figure III-53: influence de l'intensité lumineuse sur le courant de saturation en milieu basique

a - 78% ; b - 49,4% ; c - 24,2% ; d - 16,2% ; e - 4,8%

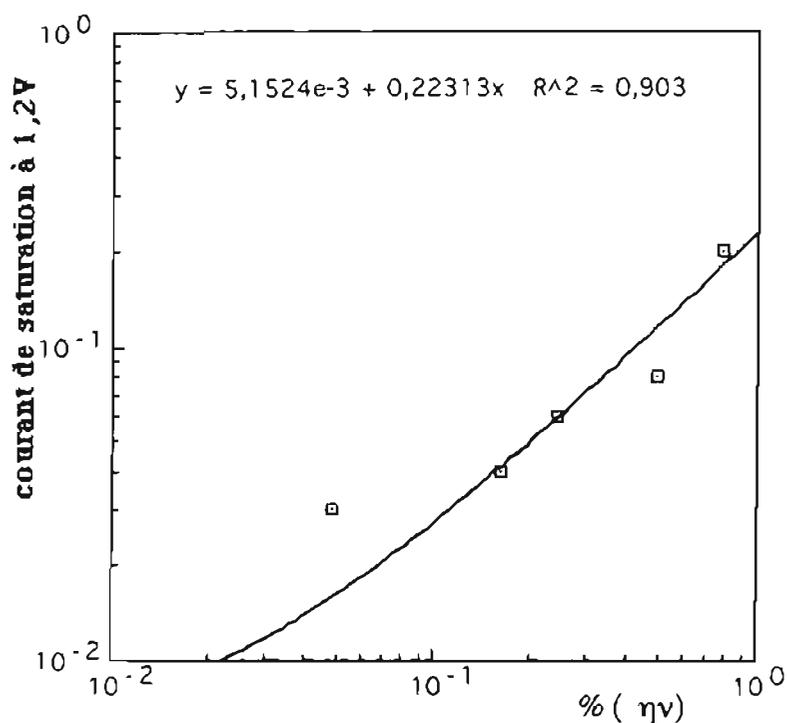


Figure III-54 : variation du courant de saturation en fonction de l'intensité lumineuse en milieu basique

Cette courbe montre que $I_s = f(\log \%hv)$ ne suit pas une loi de variation bien définie comme dans le cas de WSe_2 .

1.4. Influence de la longueur d'onde sur la caractéristique $E = f(\log i)$ de $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$ (n)

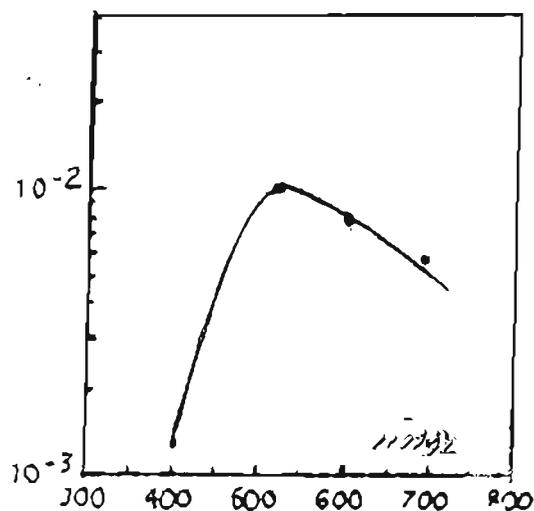


Figure III-55 : influence de la longueur d'onde sur le courant de saturation en milieu basique

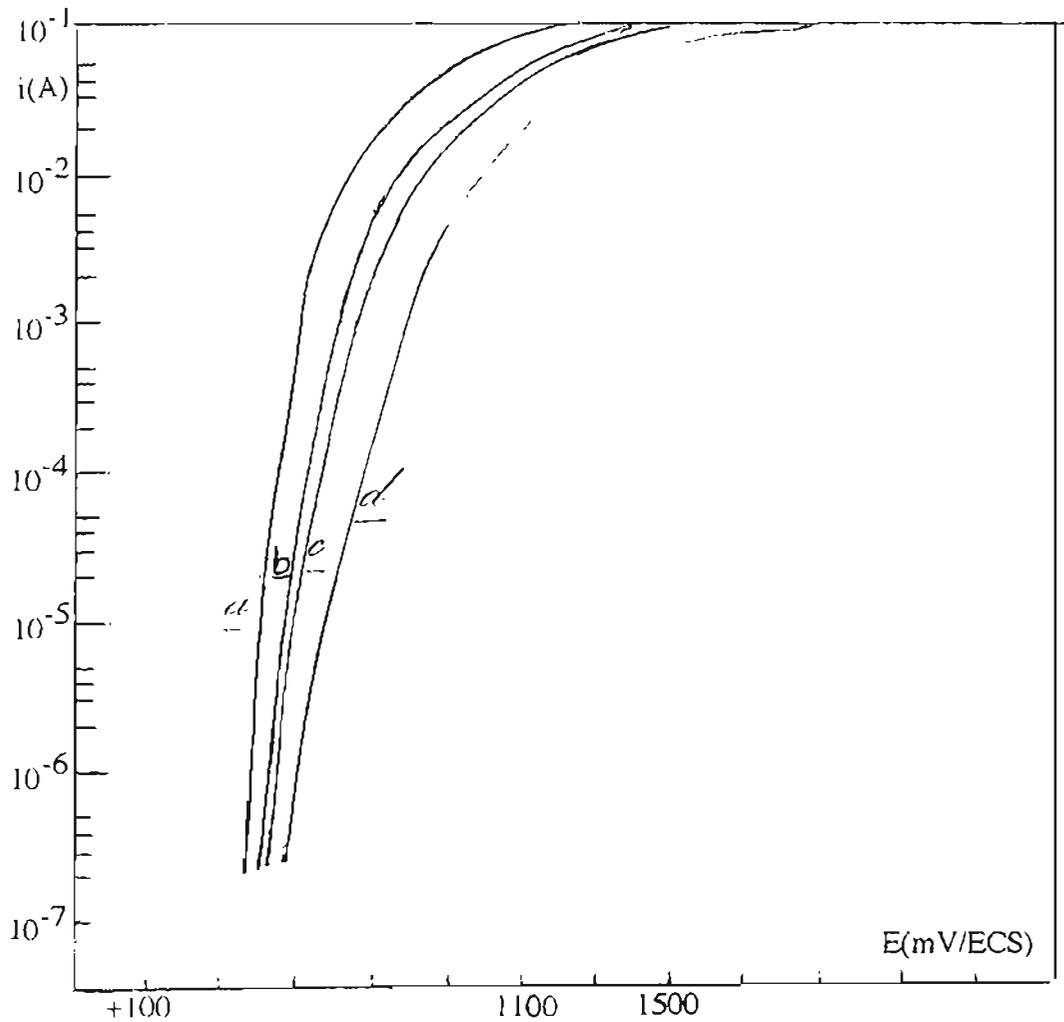


Figure III-56 : variation du courant en fonction de la longueur d'onde λ (nm)

1.5. Influence du couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ en milieu basique

L'introduction du couple $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ dans KOH entraîne une translation de la caractéristique $E = f(\log i)$ vers les potentiels plus faibles. L'influence du couple rédox est semblable à celle de l'illumination sur la courbe $E = f(\log i)$. Cela suppose que le couple injecte des trous donc s'oxyde plus vite que le matériau. Le

courant de saturation est la somme du courant d'oxydation du matériau et celui du couple. On observe encore ici la disparition du pic de transpassivation lorsqu'on est en présence du couple rédox (cf. figure III-57).

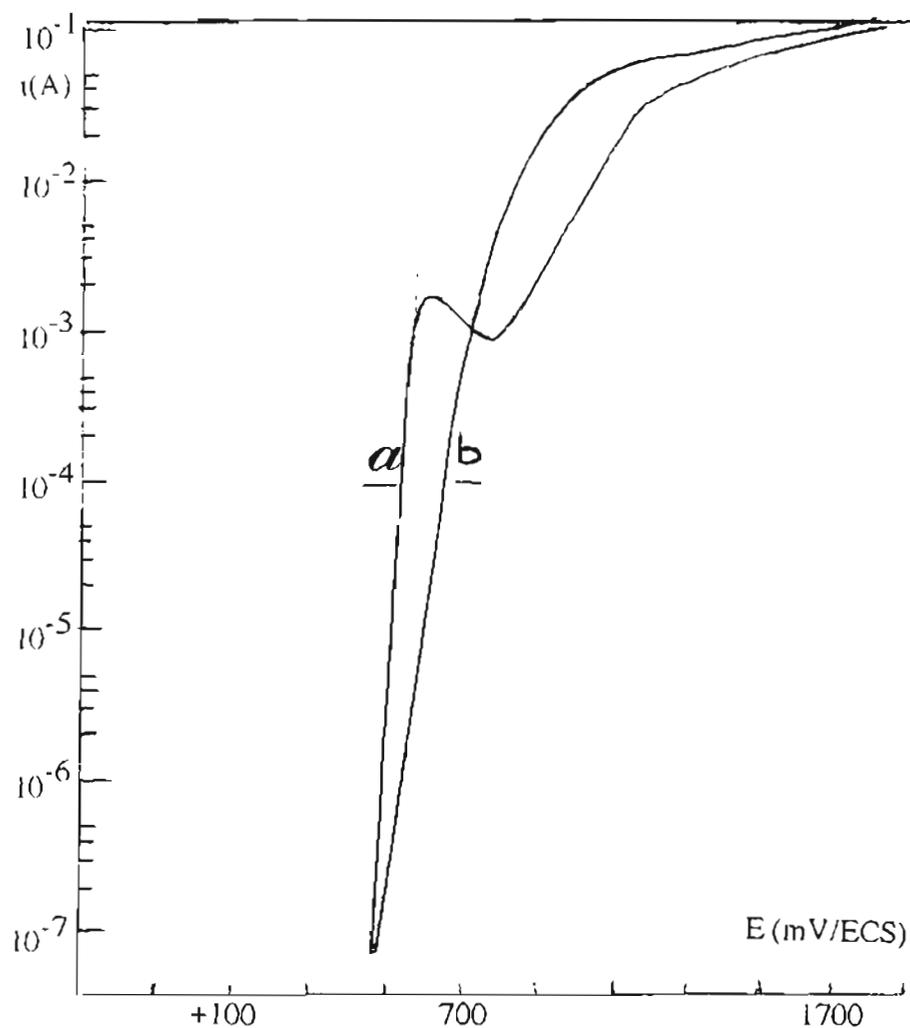


Figure III-57: influence du couple $\text{Fe}^{\text{II}} / \text{Fe}^{\text{III}}$ sur le comportement anodique de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ en milieu basique

- a - KOH 0,05M seul;
- b - KOH + $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ 0,05M

1.6. Influence du cation Li^+ , Na^+ , K^+ sur le comportement anodique de $n\text{-Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$.

En milieu basique MOH ($\text{M}^+ = \text{Li}^+$, Na^+ et K^+) on vérifie aisément que le courant de saturation (à l'obscurité et sous illumination) des matériaux $n\text{-Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ est d'autant plus élevé que le cation est petit (ou a un faible rayon ionique) figure III.58.

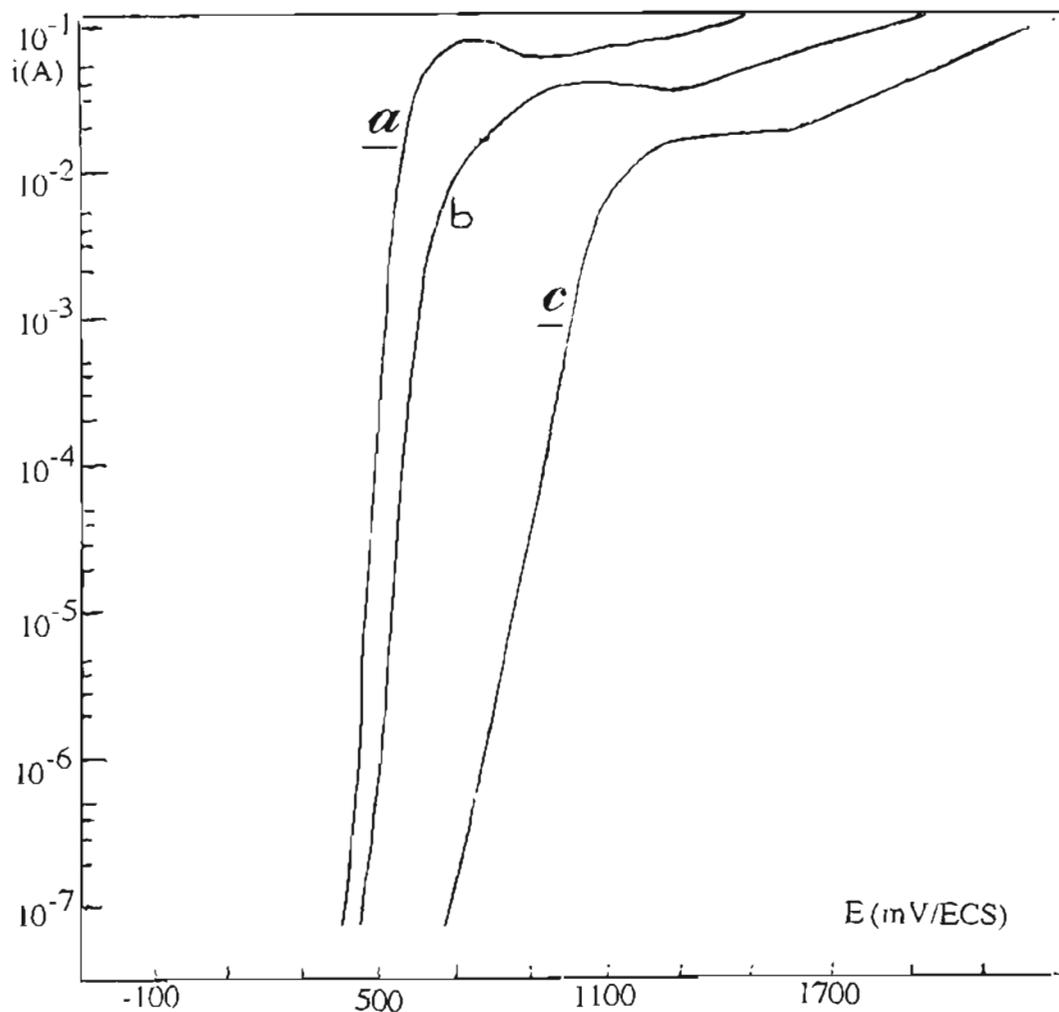


Figure III-58 : influence du cation M^+ sur le comportement anodique de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ à l'obscurité
a : Li^+ ; b : Na^+ ; c : K^+

1.7. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode en milieu basique sur la caractéristique $E = f(\log i)$

Les caractéristiques $E = f(\log i)$ représentées sur les figures III-59 et III -60 montrent clairement l'influence de la vitesse de rotation sur la valeur du courant limite (pour une concentration constante en ions OH^-) et l'influence de la concentration en ion OH^- sur la valeur du courant limite (à vitesse constante).

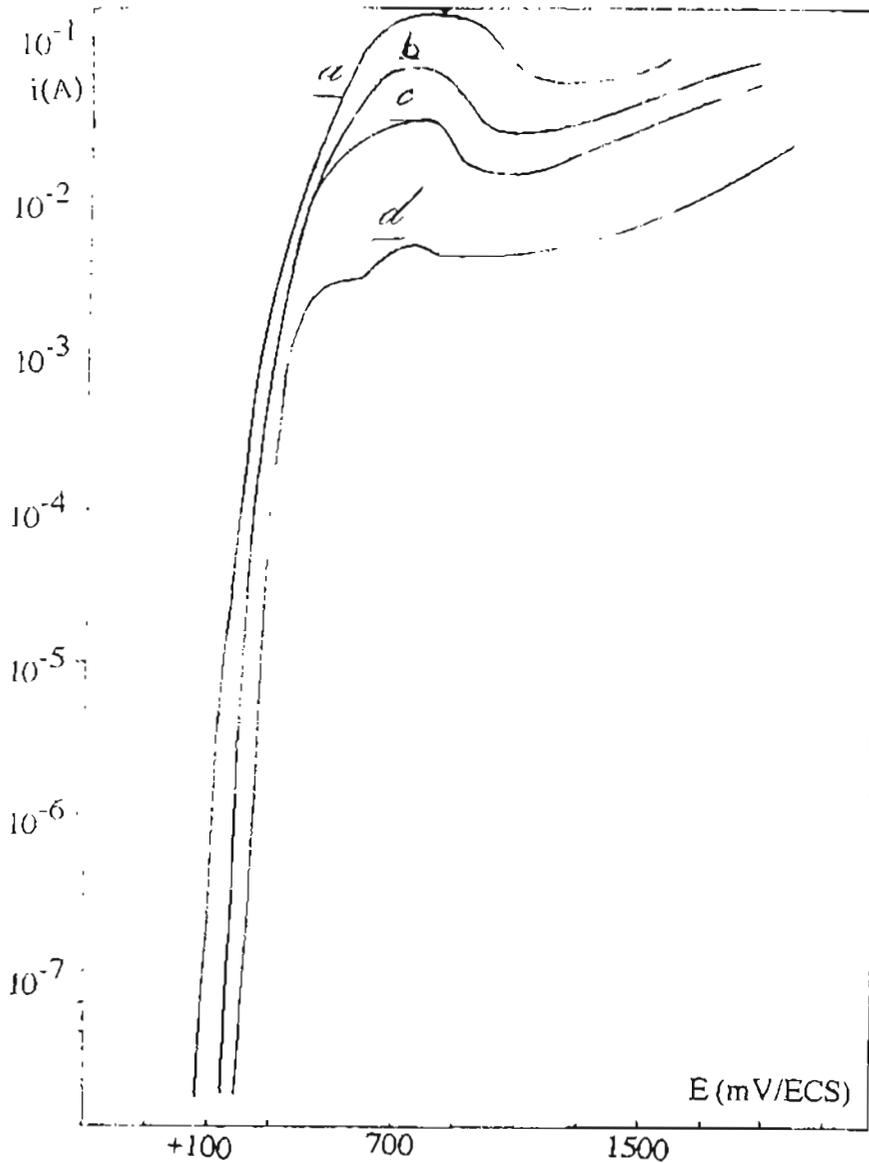


Figure III-59 : influence de la vitesse de rotation sur la valeur du courant limite (a) dans KOH $0,05\text{M}$ (b) dans LiOH $0,05\text{M}$.
a. 500trs/mn ; b. 1000trs/mn ; c. 1500trs/mn ; d. 2000trs/mn

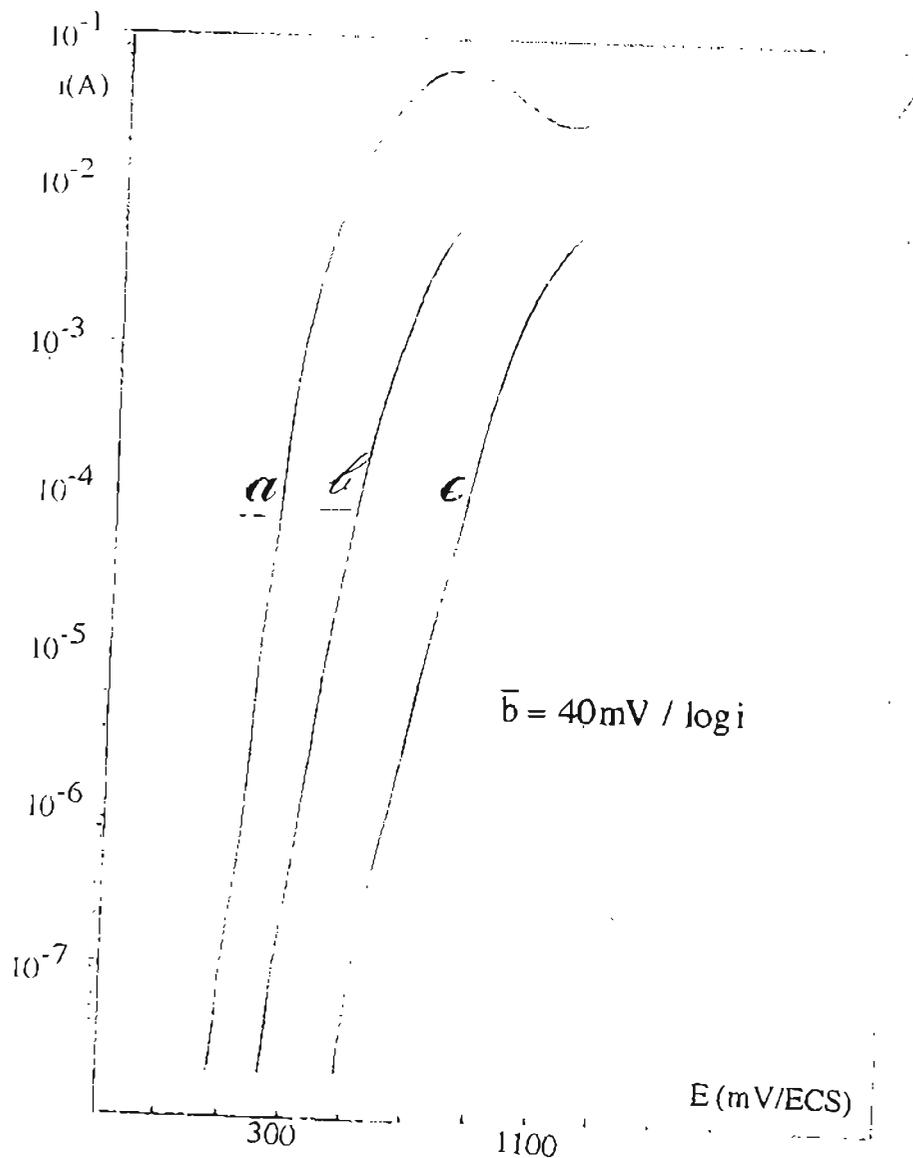


Figure III-60 : influence de la concentration de KOH sur la valeur du courant limite à vitesse constante (1500trs/mn)
a - KOH 0,1M ; **b** - 0,05M ; **c** - 0,025M.

1.8. Influence du pH

Le comportement du matériau dans divers électrolytes acides (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , $HClO_4$) a été étudié : les caractéristiques $E = f(\log i)$ obtenues en milieu acide mettent en évidence deux régimes :

- un régime pendant lequel la loi de Tafel est suivie (1) ;

- un régime de saturation (2) (cf. figure III-61).

Par contre le régime transitoire qui est caractérisé par un pic intermédiaire n'existe plus.

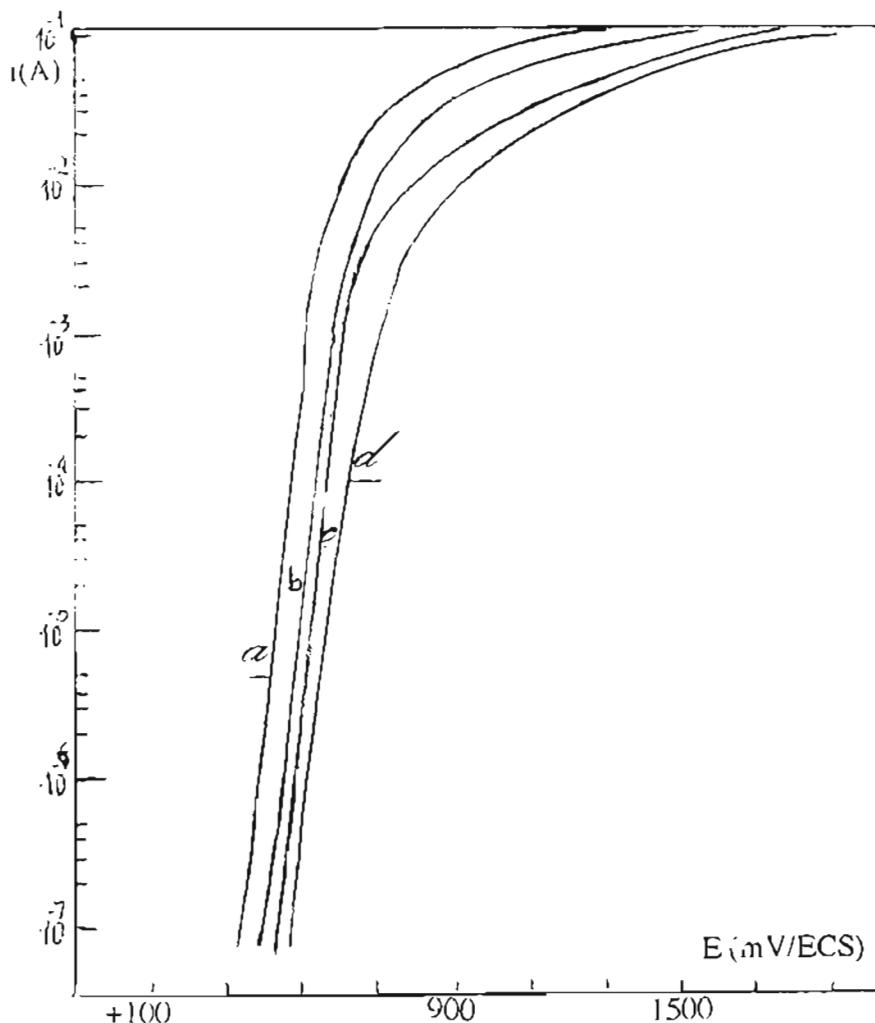


Figure III-61: influence de la concentration en ions H_3O^+ sur le comportement anodique $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$ à l'obscurité.

a - H_2SO_4 0,1M ; b - H_2SO_4 0,050M ; c - H_2SO_4 0,025M ; d - H_2SO_4 0,0125M

Pour tous les électrolytes acides utilisés, une diminution de pH a entraîné :

- une augmentation du courant limite
- une diminution de la pente de Tafel
- Une translation de la caractéristique $E = (\log i)$ vers les potentiels plus faibles.

En somme en milieu acide on obtient les mêmes phénomènes que ceux obtenus en milieu basique, exception faite du régime transitoire qui

n'apparaît plus. Le Tableau III-13 donne les valeurs du courant de saturation, de la pente de Tafel en fonction de la concentration en ion H_3O^+ à l'obscurité.

Tableau III-13 : valeurs de quelques paramètres cinétiques en fonction du pH à l'obscurité.

Concentration en ions H_3O^+	Pente de Tafel(mV/logi)	I_s à 1200mV/E.C.S
0,0100M	36 mV/logi	$5,0 \cdot 10^{-3}M$
0,0125M	28mV/logi	$1,0 \cdot 10^{-2}M$
0,0250M	28mV/logi	$3,0 \cdot 10^{-2}M$
0,0500M	28mV/logi	$4,0 \cdot 10^{-2}M$

1.9. Influence de l'illumination sur la caractéristique $E = f(\log i)$ en milieu acide.

Le comportement du matériau est analogue à celui de n-WSe₂ en milieu acide : il confirme le caractère n du matériau.

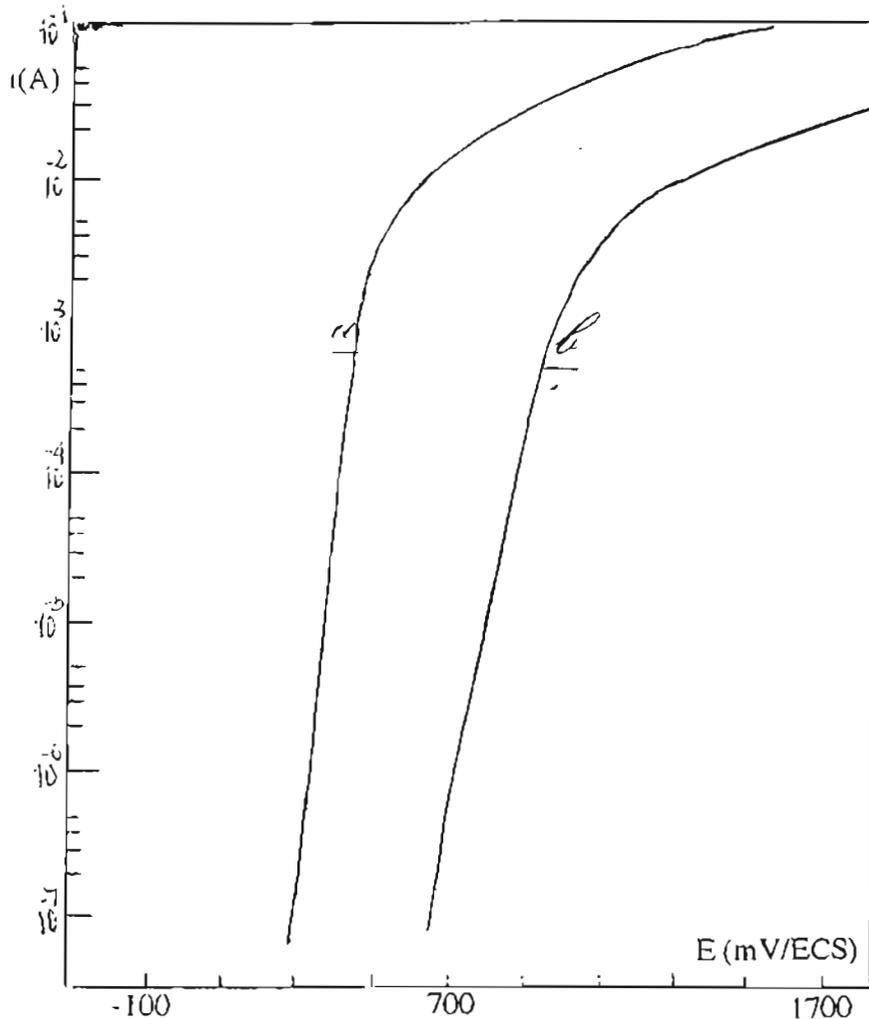


Figure III-62 : influence de l'illumination sur $E = f(\log i)$ en milieu acide :
a - obscurité ; **b** - illumination

1.10. Influence de l'intensité lumineuse sur $E = f(\log i)$

Pour une concentration donnée de l'électrolyte acide H_2SO_4 , on constate figure III-63 que l'intensité lumineuse ne modifie pas beaucoup le courant de saturation. Ce dernier est du même ordre de grandeur à l'obscurité qu'en pleine intensité lumineuse.

En effet si l'on porte I_s en fonction de l'intensité lumineuse (mesurée en % de l'intensité lumineuse incidente grâce à des filtres absorbants) on obtient en coordonnées logarithmiques une droite (figure III-64).

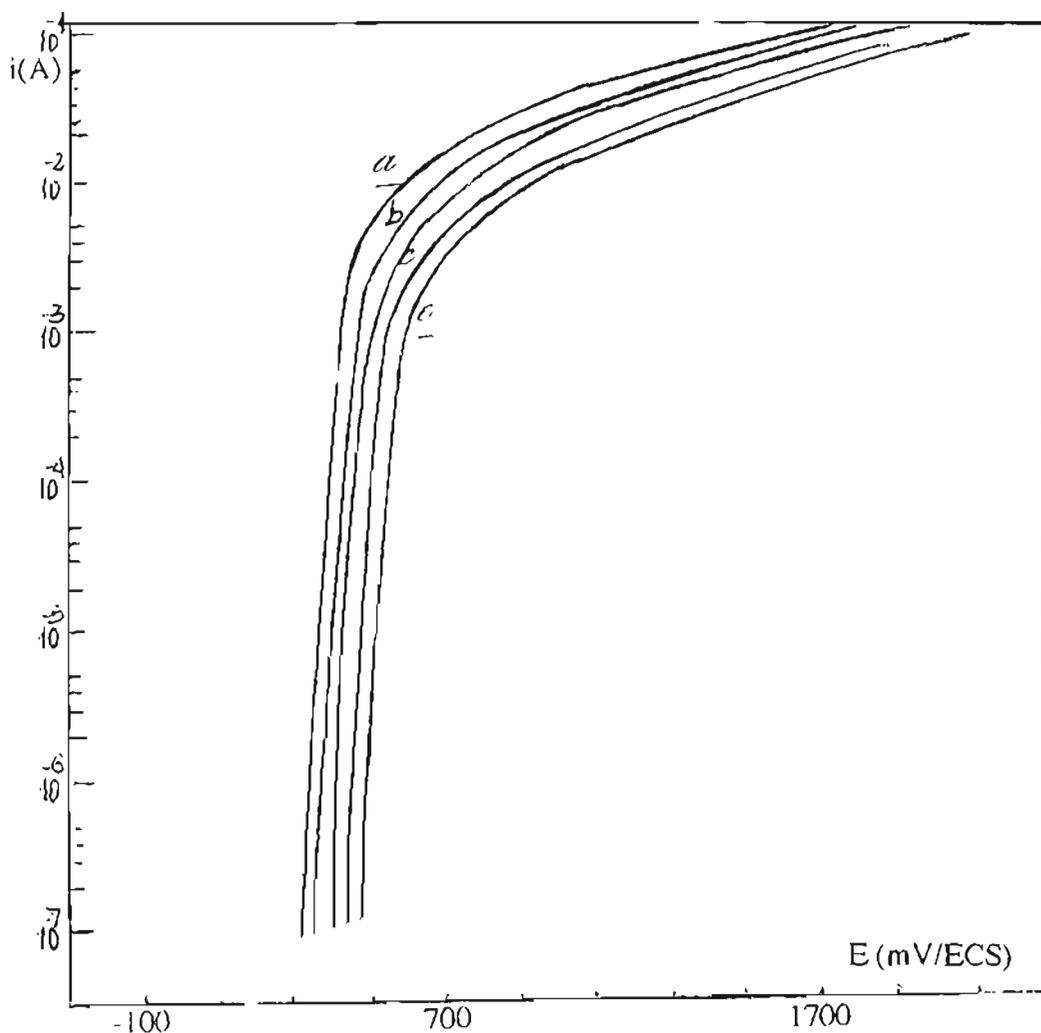


Figure III-63: influence de l'intensité lumineuse sur le courant de saturation:

a - 78% ; **b** - 49,4% ; **c** - 24,2% ; **d** - 16,2% ; **e** - 4,8%

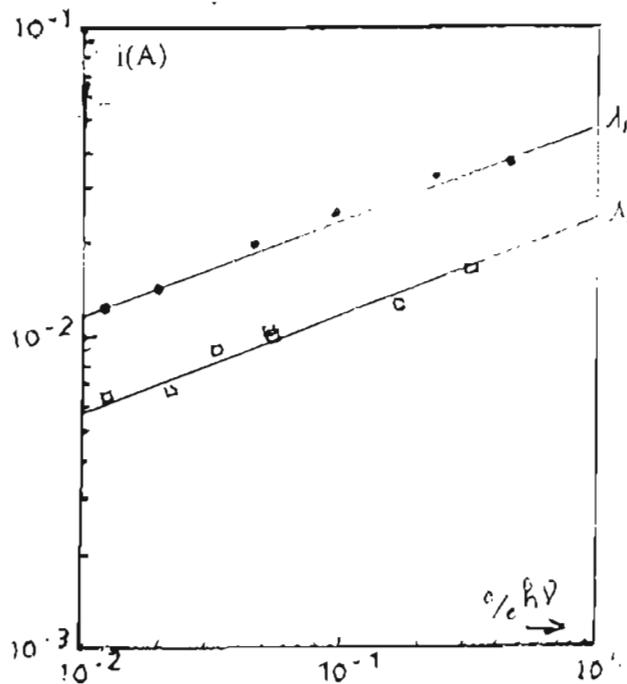


Figure III-64 : variation du courant de saturation avec l'intensité lumineuse
Loi de variation de $I_s = f(\% I_{hv})$

1.11. Influence de la longueur d'onde (λ) sur $E = f(\log i)$

Des mesures faites sous illumination montrent qu'à des concentrations variables d'acide, I_s ne dépend pas du pH. Par contre, des expériences menées à une concentration constante mais avec une lumière de longueur d'onde variable, montre que I_s est fonction de cette dernière. Le maximum d'absorption se situe à $\lambda = 500\text{nm}$ comme le montre la figure III-65.

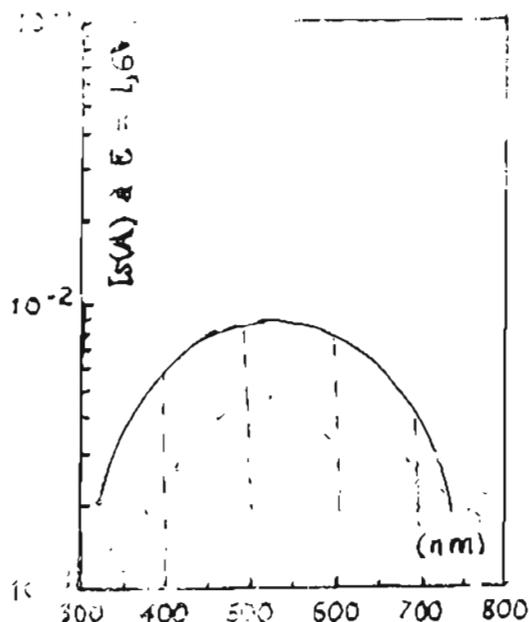


Figure III-65 : variation du courant de saturation avec la longueur d'onde :

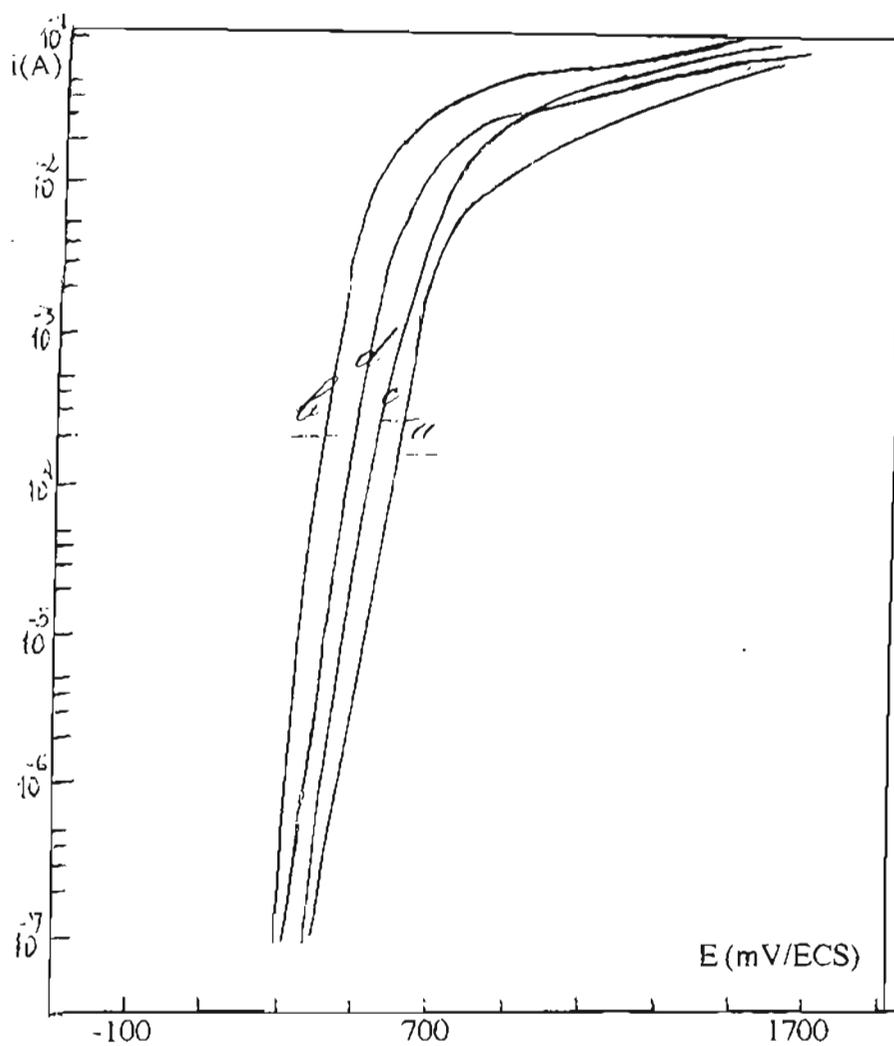


Figure III-66: influence de la longueur d'onde sur le courant de saturation:

- a- $\lambda = 400$ nm ;
- b - $\lambda = 500$ nm;
- c - $\lambda = 600$ nm ;
- d - $\lambda = 700$ nm

1.12. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode

La vitesse de rotation de l'électrode pour une concentration donnée en ions H_3O^+ n'influence pas de manière significative les caractéristiques $E = f(\log i)$ (figure III-67). Il en est de même de l'influence de la concentration pour une vitesse de rotation fixe.

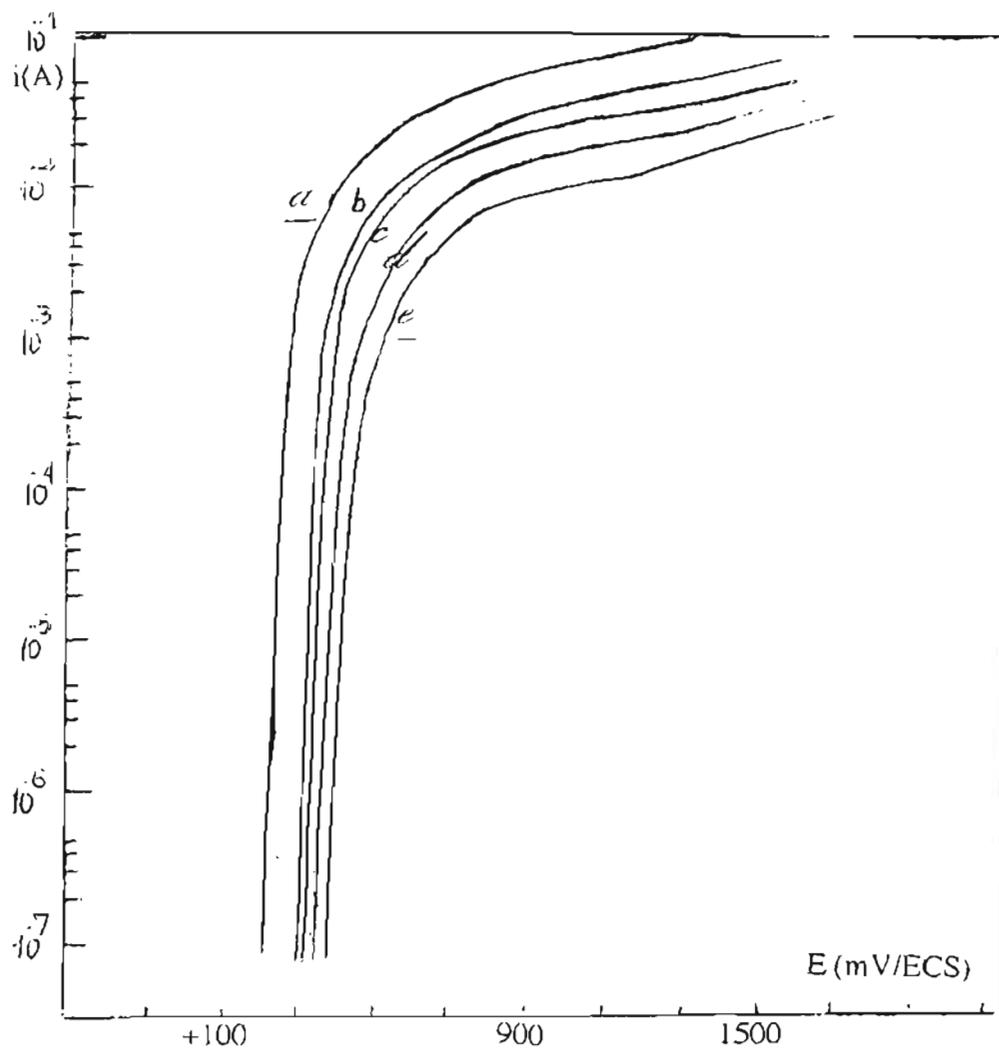


Figure III-67: influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur courant de saturation

- a - 500trs/mn ;
- b - 1000trs/mn ;
- c - 1500trs/mn ;
- d - 2000trs/mn ;
- e - 3000trs/mn

1.13 : Comportement anodique de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ dans HClO_4

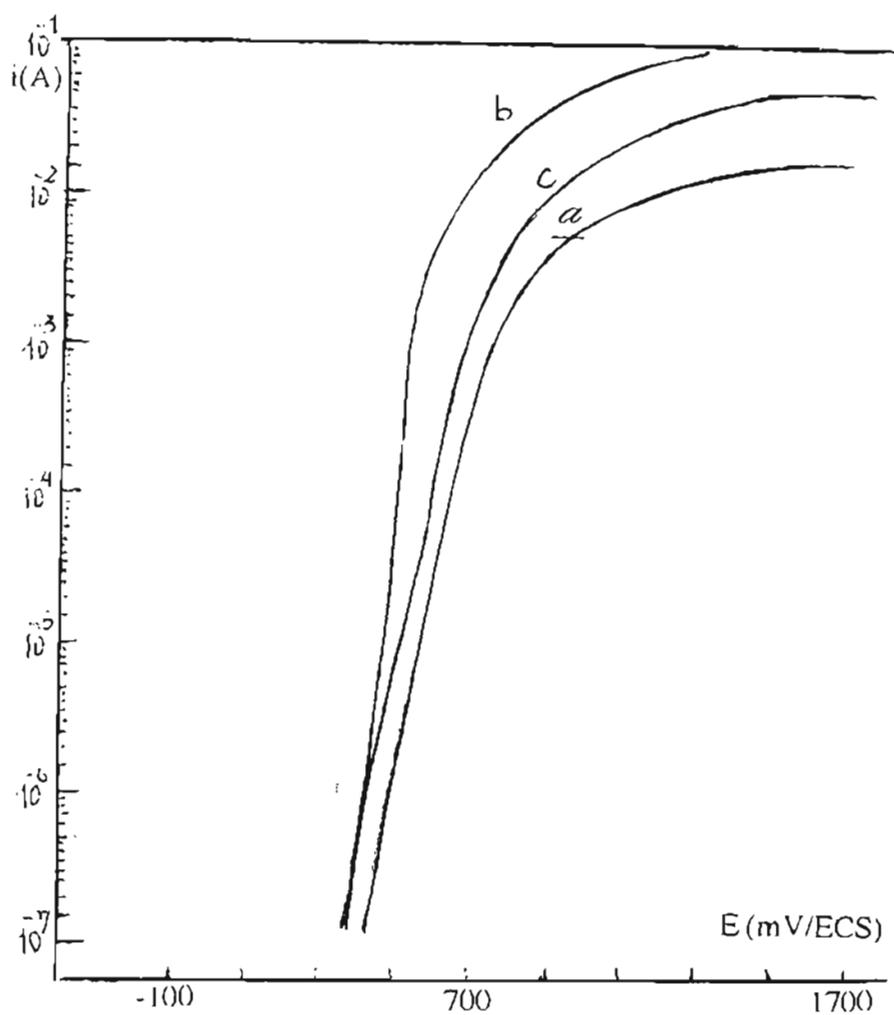


Figure III-68 : allure de la caractéristique $E = f(\log i)$ dans HClO_4 0,05M

a - Obscurité HClO_4 0,05M seul ;

b - illumination HClO_4 0,05M ;

c - Obscurité $\text{HClO}_4 + \text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ 0,05M.

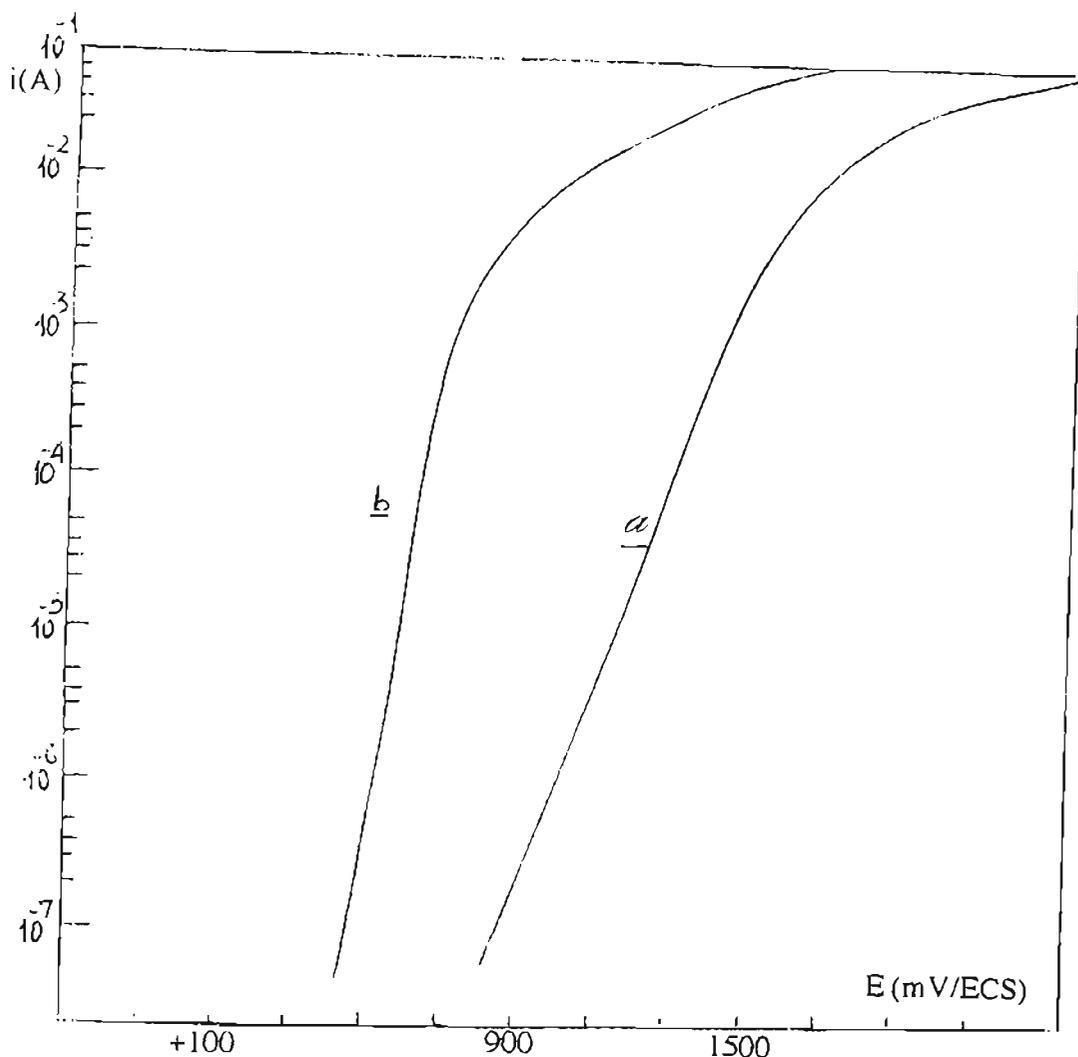


Figure III-69 : allure de la caractéristique $E = f(\log i)$ dans H_2SO_4 0,05M à l'obscurité:
a - H_2SO_4 0,05M seul ;
b - $H_2SO_4 + Fe^{II}/Fe^{III}$ 0,05M

On note une variation de la pente de Tafel en présence du couple rédox qui traduit une augmentation de la vitesse de transfert. De même le courant de saturation I_s est plus élevé ; ce qui dénote une attaque plus prononcée (cf.fig.III-70, 71 ci-dessous).

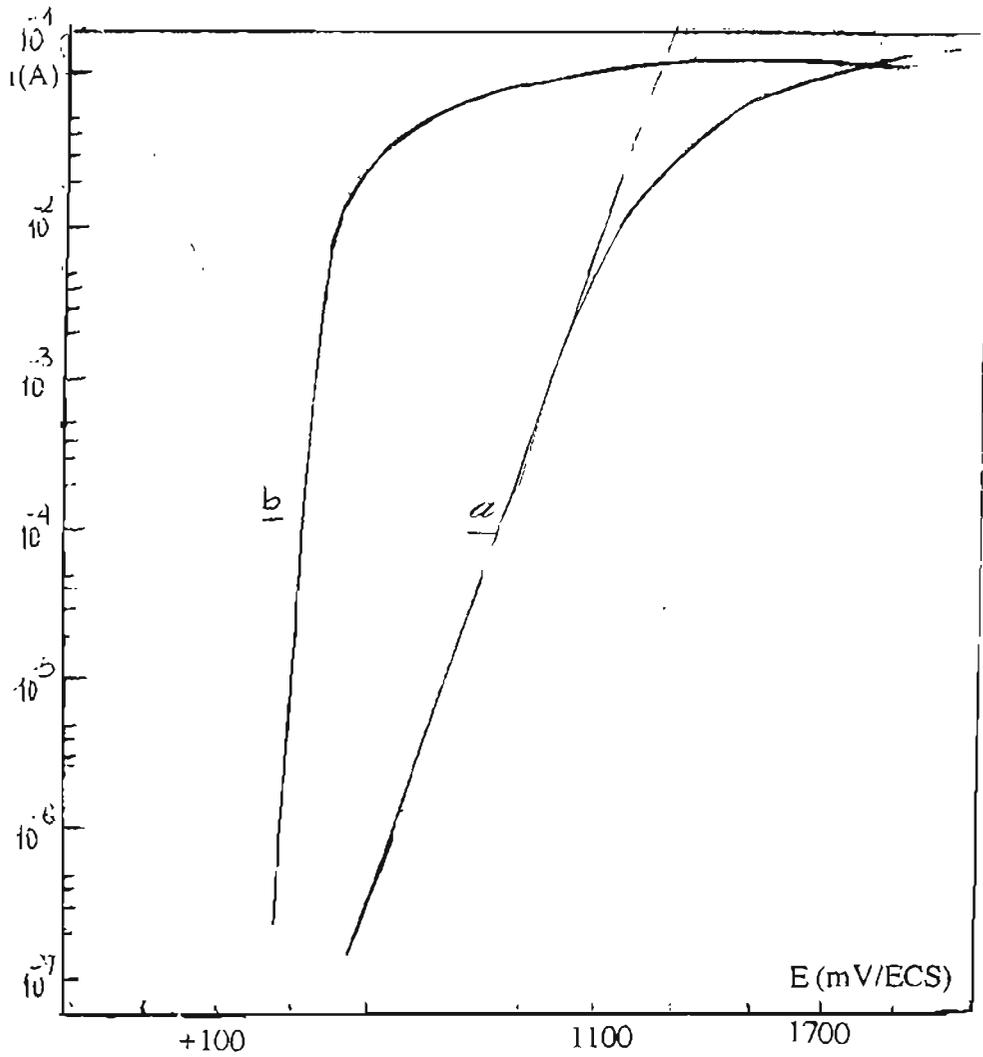


Figure III-70 : allure de la caractéristique $E = f(\log i)$ dans H_2SO_4 0,05M à l'obscurité :

- a- H_2SO_4 0,05M seul ;
- b- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 0,05M

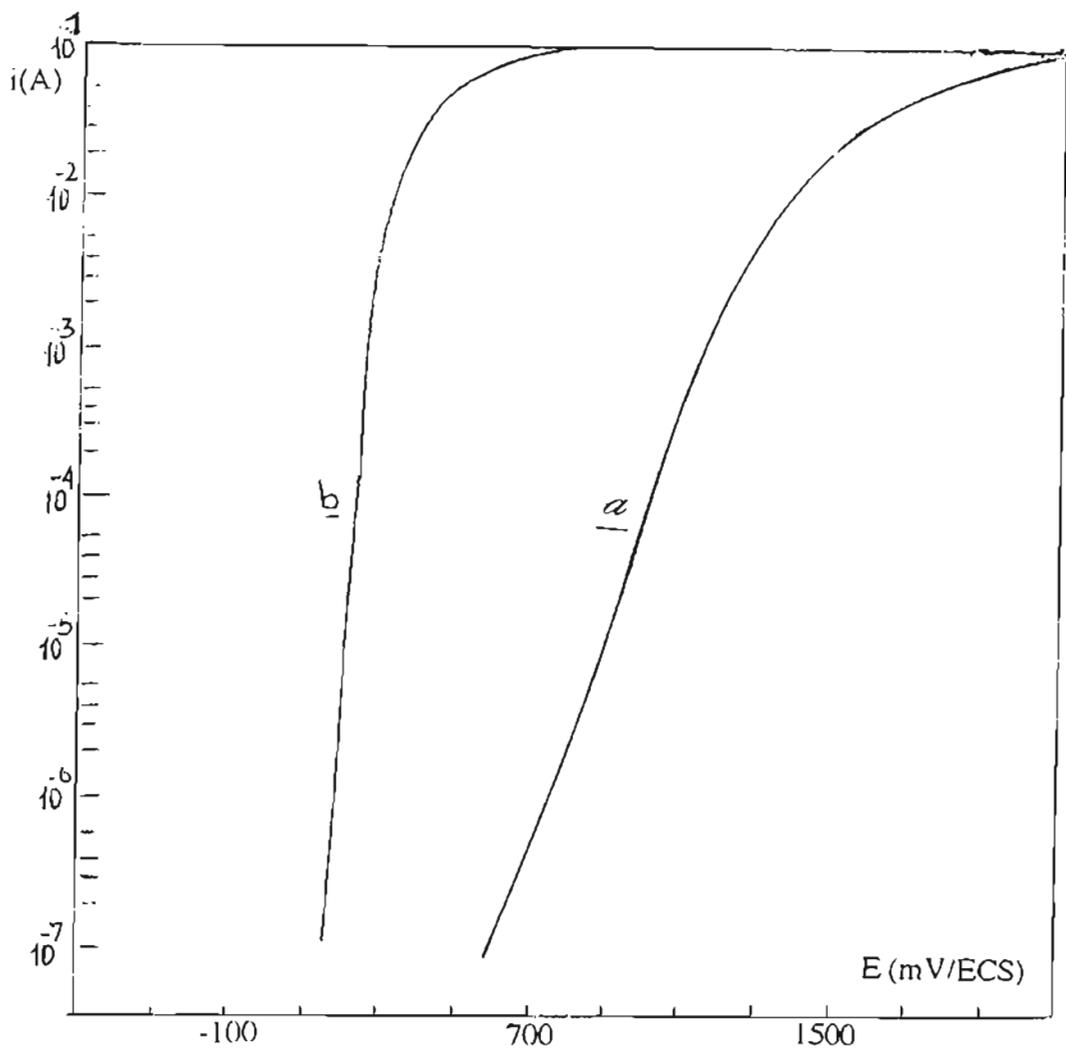


Figure III-71 : allure de la caractéristique $E = f(\log i)$ dans H_2SO_4 0,05M à l'obscurité :

- a - H_2SO_4 0,05M seul ;
- b - $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{I}_3^- / \text{I}^-$ 0,05M

1.14 : Comportement anodique de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ dans
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à $\text{pH} = 2$

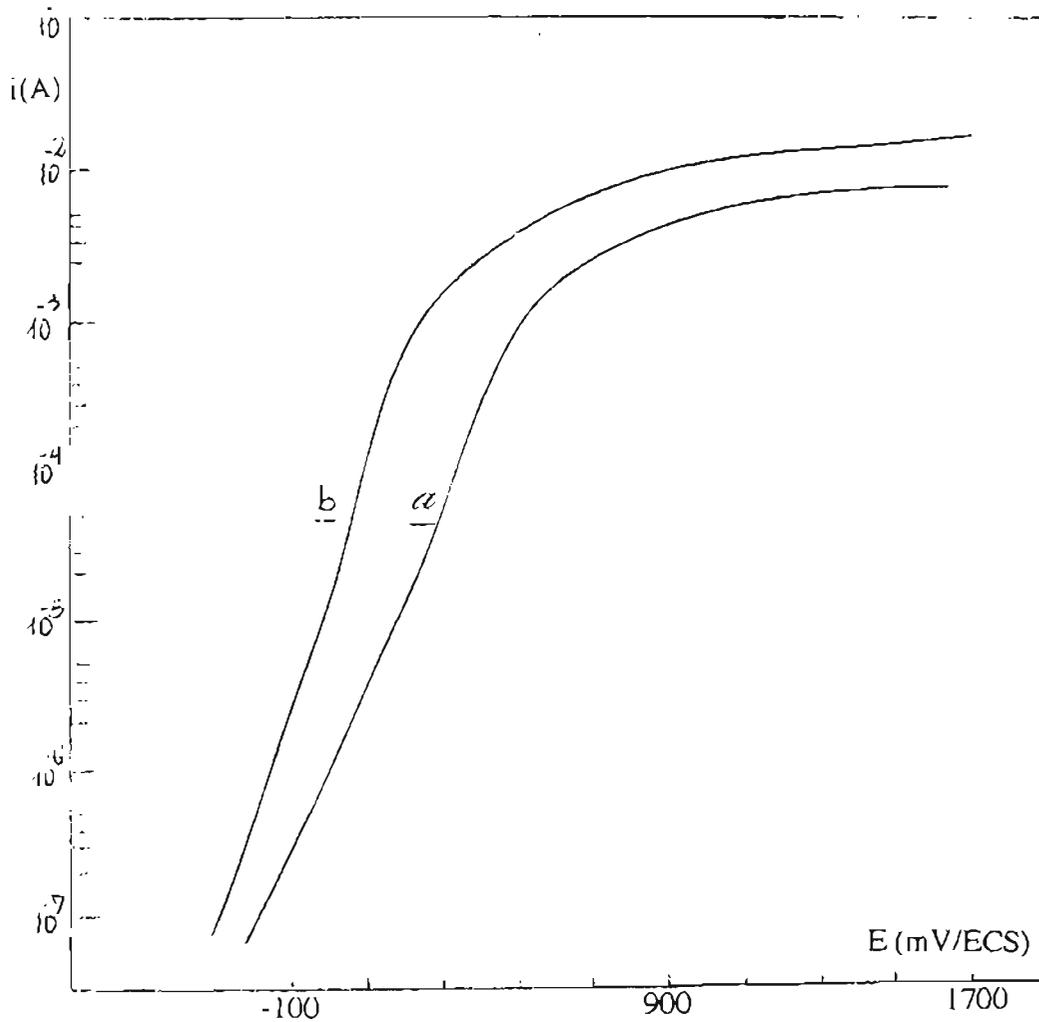


Figure III-72 : allure de la caractéristique $E = f(\log i)$ dans
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (0,001M) + $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ à $\text{pH} = 2$

- a - obscurité ;
- b - illumination

II : analyse des solutions de dissolution anodique de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$.

Les différentes solutions d'analyse ont été préparées comme précédemment. La présence de MoO_4^{2-} et WO_4^{2-} est confirmée par polarographie impulsionnelle sur électrode à gouttes de mercure et par redissolution anodique.

Les figures III-74 à III-78 montrent les courbes de dosage polarographique des solutions d'attaque anodique de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ obtenues après 2 heures de dissolution. Le polarogramme (1) de base est celui de la solution de dissolution anodique et le polarogramme (2) celui de la solution après ajout de $50\mu\text{l } 10^{-1}$ mole/l de MoO_4^{2-} et WO_4^{2-} . Le tableau III-13 donne les concentrations trouvées de W(VI) et Mo(VI) par dosage polarographique associé à la technique de l'étalon interne (cf. chap.II).

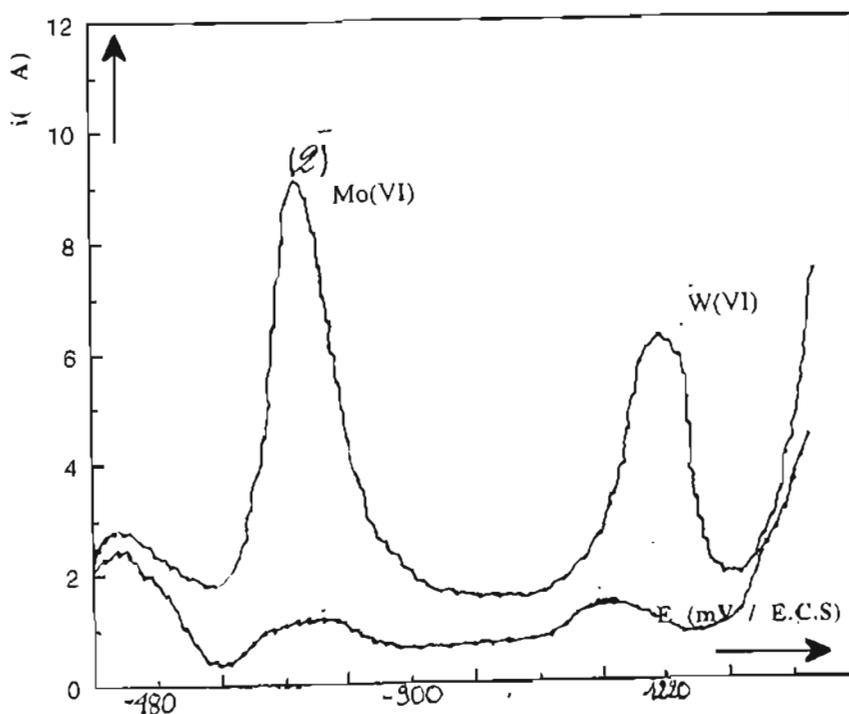


Figure III-73 : courbes de dosage polarographique des solutions de dissolution anodique à l'obscurité dans $\text{LiOH } 0,05\text{M}$ de $n\text{-Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$.

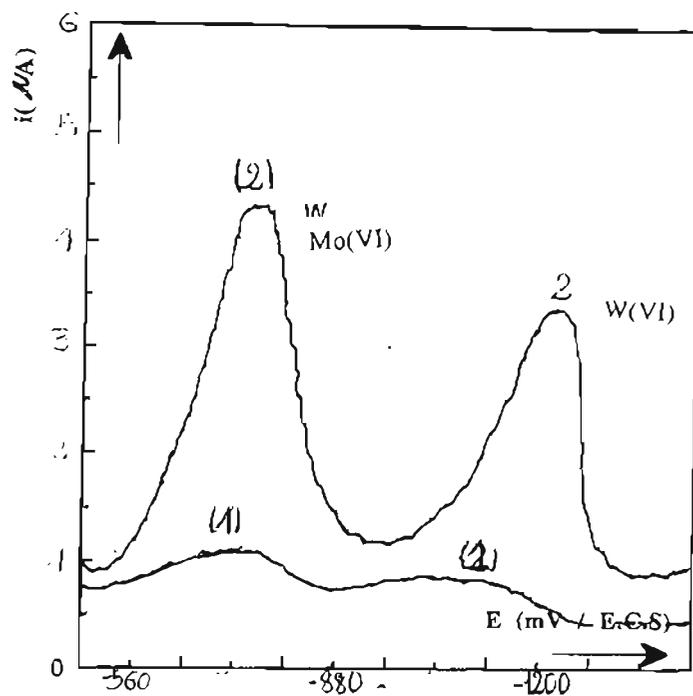


Figure III-74: courbes de dosage polarographique des solutions de dissolution anodique sous illumination dans LiOH 0,05M de $n\text{-Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$.

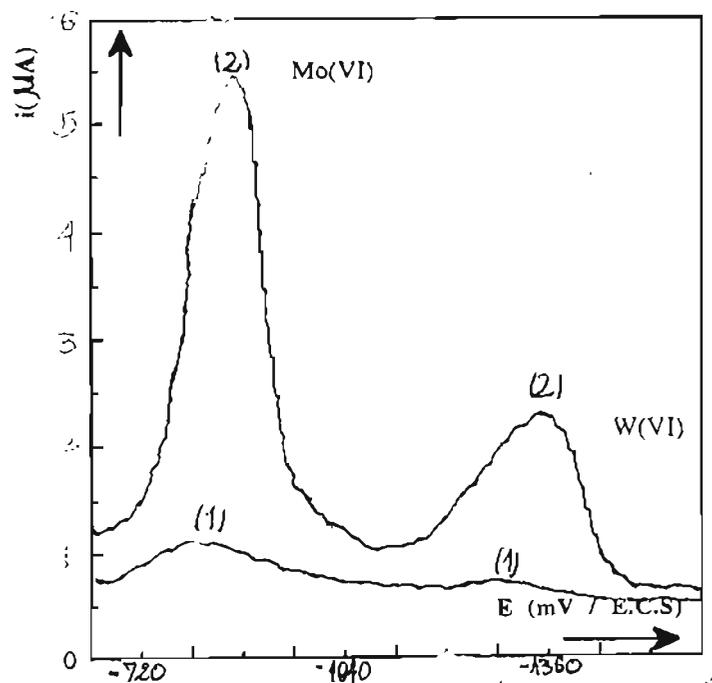


Figure III- 75 : courbes de dosage polarographique des solutions de dissolution anodique à l'obscurité dans H_2SO_4 0,05M de $n\text{-Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$.

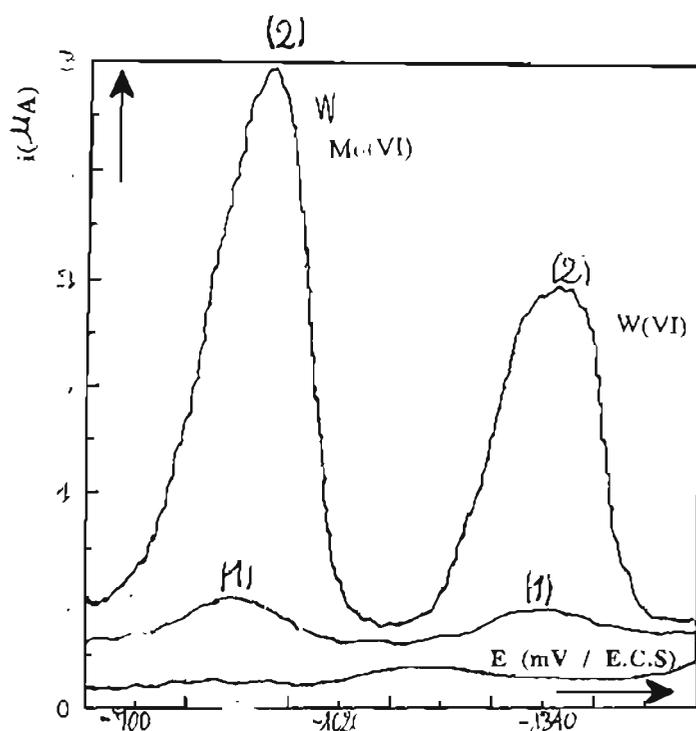


Figure III- 76 : courbes de dosage polarographique des solutions de dissolution anodique sous illumination dans H_2SO_4 0,05M de $n\text{-Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$.

En utilisant la technique de redissolution anodique, on observe sur le polarogramme figure III-78 ci-dessous, un seul pic comme sur les solutions obtenues après 3 heures de dissolution. Ce pic, de par son potentiel de demi-vague et des résultats antérieurs (cf. étude des solutions étalons par polarographie), pourrait être attribué à la redissolution du molybdène. La formation du composé intermétallique étant limitée par la concentration de l'un des éléments interférents.

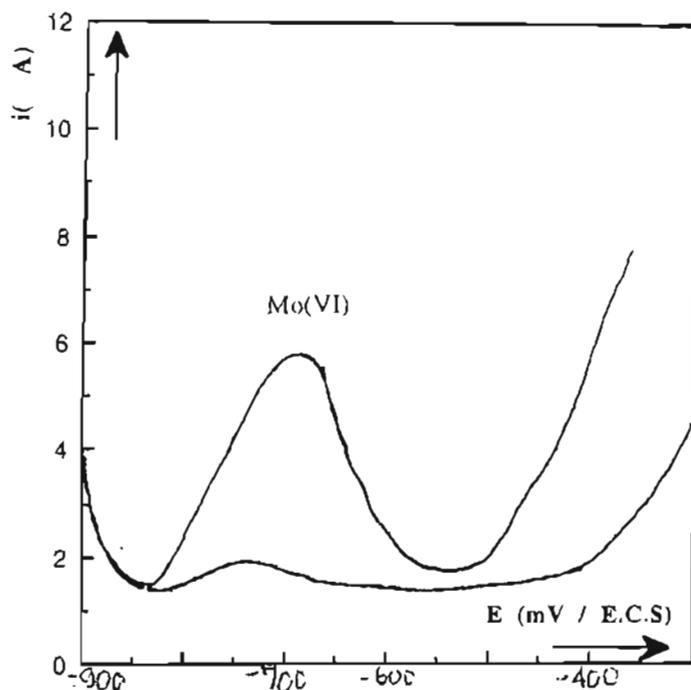


Figure III- 77 : courbes de dosage polarographique des solutions de dissolution anodique par redissolution anodique sous illumination dans H_2SO_4 0,05M de $n-Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$.

Tableaux III-13: résultats du dosage des solutions de dissolution anodique de $n-Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$

a) Dans LiOH 0,05M

durée 2heures		i_1	i_2	ΔC	concentration trouvée
obscurité	MoO_4^{2-}	0,038	5	$2 \cdot 10^{-4} M$	$1,55 \cdot 10^{-6} M$
	WO_4^{2-}	0,015	3,4	$2 \cdot 10^{-4} M$	$8,86 \cdot 10^{-7} M$
illumination	MoO_4^{2-}	0,06	5,35	$2 \cdot 10^{-4} M$	$2,27 \cdot 10^{-6} M$
	WO_4^{2-}	0,04	3,6	$2 \cdot 10^{-6} M$	$2,25 \cdot 10^{-6} M$

b) Dans H_2SO_4 0,05M

durée 2heures		i_1	i_2	ΔC	concentration trouvée
obscurité	MoO_4^{2-}	0,027	7,17	$2 \cdot 10^{-4} \text{M}$	$7,82 \cdot 10^{-7} \text{M}$
	WO_4^{2-}	-	2,2	$2 \cdot 10^{-5} \text{M}$	-
illumination	MoO_4^{2-}	0,057	7,17	$2 \cdot 10^{-4} \text{M}$	$1,72 \cdot 10^{-6} \text{M}$
	WO_4^{2-}	0,02	2,2	$2 \cdot 10^{-4} \text{M}$	$2,00 \cdot 10^{-7} \text{M}$

Les dosages dans les solutions d'attaque anodique dans LiOH et H_2SO_4 en présence des couples rédox n'ont pas donné des résultats appréciables ; ceci peut s'expliquer par la faible concentration en MoO_4^{2-} et WO_4^{2-} du fait de la compétition entre l'oxydation du couple et celle du matériau. L'étude potentiostatique confirme ce résultat par la translation de la courbe $E = f(\log i)$ en présence du couple par rapport à la courbe en absence du couple.

D - Discussions générales

La plupart des résultats observés au cours de l'étude qui précède peuvent être expliqués par le modèle simple semi-conducteur / électrolyte proposé par Gerischer et al [62]; cependant il est nécessaire de tenir compte de l'aspect cinétique (transfert de charges entre le semi-conducteur et l'électrolyte).

I. Allure des courbes $E = f(\log i)$

La caractéristique $E = f(\log i)$ obtenue en milieu acide, neutre et basique présente un régime de Tafel (portion 1 de la courbe) et un régime de saturation (portions (2) de la courbe). Cependant, dans le cas de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$, on observe en milieu basique un troisième régime (3) appelé régime transitoire.

Régime (1) de Tafel

Ce régime, caractéristique d'une cinétique d'électrode lente, s'observe sur un domaine de potentiel variable avec l'électrolyte et l'illumination. Il implique une réaction d'électrode mettant en jeu les porteurs minoritaires. La valeur du coefficient de transfert de charge α traduit l'importance des réactions de corrosion à l'interface électrode/solution électrolytique. En effet à l'obscurité, la valeur moyenne de la pente de Tafel est de 40mV/ $\log i$ en milieu basique et 60mV/ $\log i$ en milieu acide dans le cas de n-WSe₂ comme dans le cas de $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$. Sous illumination elle est de 20 mV/ $\log i$ quelque soit le milieu. Les valeurs plus faibles de α traduisent une cinétique rapide à l'électrode. Ce résultat explique bien la forte densité de courant observé sous illumination par rapport à l'obscurité dans le cas de n-WSe₂ et n- $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$.

En présence d'un couple redox, on a une valeur de α plus élevée quelque soit sa nature : α de l'ordre 60 à 100 mV/ $\log i$. Cette valeur α traduit le fait qu'on a une cinétique d'électrode plus lente.

Régime (2) de saturation :

Les réactions d'électrode, dans le régime (1) seraient dans la plupart des cas des réactions de corrosion entre le matériau et l'électrolyte ; par conséquent les produits de corrosion qui en résultent influence avec la polarisation, la vitesse

de la réaction interfaciale (ou de corrosion) du matériau avec l'électrolyte. Cet état de fait entraîne un changement de régime à partir d'un certain domaine de potentiel. Dans certaines conditions, les produits de corrosion obtenus au cours du régime (1) forment des films superficiels peu compacts ou poreux. Ces films protègent les matériaux d'une attaque ultérieure ; ce qui conduit à un ralentissement de la réaction de corrosion ; les films compacts notamment les oxydes forment une barrière efficace entre le matériau et l'électrolyte [63].

Dans le cas de $n\text{-WSe}_2$, et $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$, en milieu acide les produits de corrosion qui résultent de la polarisation anodique sont peu solubles et forment une couche d'oxyde (film) plus ou moins compact, qui formerait une barrière entre le matériau $n\text{-WSe}_2$, ou $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$ et l'électrolyte acide : le matériau se passive et on atteint un palier de saturation bien défini appelé courant limite de saturation (régime 2) et noté I_s .

En milieu basique, ce régime (2) n'est pas très bien défini dans le cas de $n\text{-WSe}_2$. Dans ce cas, la couche d'oxyde (film) qui se forme à la surface serait peu compact ou plus ou moins adhérente ou poreuse et après un certain temps l'attaque continue. Le courant dans le régime (2) croit alors sans atteindre une limite bien définie. Avec $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$, en milieu basique, le régime (2) est précédé d'un régime transitoire nettement marqué par l'apparition d'un pic de transpassivation. Ce pic serait dû aux modifications de la surface du matériau, liées à la formation de la couche d'hydroxyde ou de sels solubles, puisqu'elle se redissoudrait en solution entraînant une chute spontanée de courant et l'attaque continue avec une cinétique plus lente (220 mV/logi).

Ce régime transitoire disparaît en milieu basique sous illumination, et en présence d'un couple redox stabilisateur : en effet sous illumination, on a une cinétique d'électrode plus rapide qu'à l'obscurité ; ce résultat confirme le caractère n du matériau $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2$.

Dans ce domaine de potentiel, on parle de comportement transpassif du matériau. Il résulte d'une oxydation du film protecteur ou d'interaction spécifique avec certains anions entraînant une dissolution de celui-ci avec dégagement d'oxygène.

En présence du couple redox à l'obscurité, il y a disparition du régime transitoire. La cinétique d'électrode mettrait alors en jeu l'oxydation du couple et celle du matériau. La contribution de cette dernière serait négligeable et les produits de corrosion en surface seraient inexistantes. L'importance des phénomènes de transpassivation est alors dissipée par l'oxydation du couple redox en présence et entraînerait la disparition du régime (3) sur la caractéristique

$E = f(\log i)$. Les résultats du dosage des solutions de dissolution anodique confirment cette conclusion (cf. fig. III-74 à III-78).

II) Les produits de corrosion

Des travaux antérieurs au laboratoire [55] ont montré que les produits de corrosion, qui se forment lors de la polarisation anodique des matériaux MX_2 ($M = Mo, W$ et $X = S, Se$) sont solubles dans le cas de $MoSe_2$. Dans le cas de WSe_2 , il se forme un film compact de sélénium et de tungstène. Le système W-O contient en effet des phases distinctes, appelées phases de Magnéli dont la composition varie entre WO_2 et WO_3 [39]. Le diagramme de Pourbaix tension-pH du système W/ H_2O confirme en effet le fait que WO_3 forme une couche passivante en milieu acide et neutre ($pH < 5$) et que sa solubilité est inférieure à celle de MoO_3 . Au potentiel de transpassivation, les films WO_3 et MoO_3 s'oxydent davantage en produits plus solubles. Cette dissolution est plus facile avec MoO_3 que WO_3 .

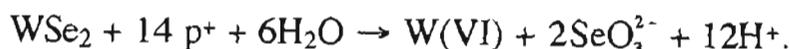
Quand au sélénium dans MX_2 , il est transformé en degré IV à $pH = 2$ où il est en équilibre avec l'acide sélénique (H_2SeO_3).

Avec WSe_2 comme avec $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$, ces produits de corrosion seraient responsables des perturbations (anomalies) qui apparaissent sur la courbe $E = f(\log i)$ après plusieurs polarisations et du brúnissement de la surface de l'échantillon. Cette couche brune est facilement détachable en milieu basique ce qui confirme son caractère poreux ou peu compact dans le cas de WSe_2 ; l'observation de la surface de l'électrode n- WSe_2 à l'oeil nu montre parfois des grains de couleur bleue caractéristique de l'oxyde W_2O_5 .

En effet, le passage de WSe_2 à $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$ conduirait à des produits de corrosion plus soluble en milieu basique, étant donné que les produits de corrosion de $MoSe_2$ sont assez solubles et que WO_3 , H_2O ou WO_4^{-2} forme une couche poreuse. En milieu acide, du fait de l'élément tungstène, les produits de corrosion seraient insolubles ; cette insolubilité des produits de corrosion en milieu acide explique l'absence du "pic de redissolution" ou de transpassivation dans la zone transitoire et aussi l'apparition d'un courant de saturation bien défini au cours de la polarisation anodique pour $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$ et WSe_2 .

L'analyse par polarographie impulsionnelle des solutions de dissolution anodique de WSe_2 et $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$ a montré la présence de W(VI) et Mo(VI) en concentration de l'ordre de 10^{-6} M en milieu basique et de l'ordre de 10^{-8} M en

milieu acide et neutre et en présence d'un couple redox. Ces valeurs trouvées, confirment bien l'insolubilité des produits de corrosion en milieu acide par rapport au milieu basique, et la protection partielle du matériau en présence d'un couple redox. Elles confirment également qu' en polarisation anodique il y a passage en solution de W(VI) et Mo(VI). La réaction de dissolution de WSe₂ théoriquement admise est :



III- Etude approfondie du régime (2) de saturation

En fait les courants anodiques obtenus dans la zone (2) (régime de saturation), correspondent à une cinétique d'électrode complexe prenant en compte plusieurs facteurs [24] :

- Le courant limite dû à la couche barrière formée à partir des produits de corrosion.

- Le courant limite de diffusion ($I_{s\infty}$) ou courant dû au transfert de masse par diffusion $I_{s\infty}$ varie avec la concentration de l'espèce électroactive (A) intervenant dans la réaction d'électrode :

$$I_{s\infty} = kC_A$$

k = constante de diffusion de A ;

C_A = concentration de A

- Le courant d'activation pure dû à l'influence de la réaction de transfert de charge à l'interface semi-conducteur/solution électrolytique). Ce courant est noté I_{s^*} . $I_{s\infty}$ et I_{s^*} sont reliés par la relation suivante :

$$\frac{1}{I_s} = \frac{1}{I_{s^*}} + \frac{1}{I_{s\infty}}$$

L'existence d'un régime de diffusion est expérimentalement mis en évidence par l'augmentation du courant de saturation avec la concentration en ions OH⁻ ; l'influence de la mobilité du cation M⁺ sur le courant de saturation et la vitesse de rotation de l'électrode.

On montre que $I_{s\infty} = B\omega^{1/2}$ avec :

$$B = 0,62nF S_T D_A^{2/3} \nu^{-1/6} C_A ;$$

ω = vitesse de rotation de l'électrode ;

D_A représente le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive A (cm^2s^{-1}) ;

ν = viscosité de l'électrolyte ;

S_T = surface active de l'électrode de travail en cm^2 ;

F = le Faraday = 96500 coulombs.

On obtient donc:

$$\frac{1}{I_S} = \frac{1}{I_{S^*}} + B'\omega^{-1/2} = f(\omega^{-1/2}) \quad \text{ou} \quad B' = \frac{1,61D_A^{-2/3}\nu^{-1/6}}{nFS_T C_A}$$

La variation de $\frac{1}{I_S} = f(\omega^{-1/2})$ est linéaire :

$\frac{1}{I_{S^*}}$ = ordonnée à l'origine et B' = pente.

A un potentiel donné, on peut séparer I_{S^*} et $I_{S\infty}$; Ces courbes $\frac{1}{I_S} = f(\omega^{-1/2})$ sont en théorie des droites parallèles pour différents potentiels du régime de saturation ; la pente B' étant constante et ne dépendant aucunément de la vitesse de rotation w et du potentiel d'électrode.

Nous avons représenté, pour une interface $\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Se}_2 / \text{KOH } 0,1\text{M}$, les différentes courbes $\frac{1}{I_S} = f(\omega^{-1/2})$

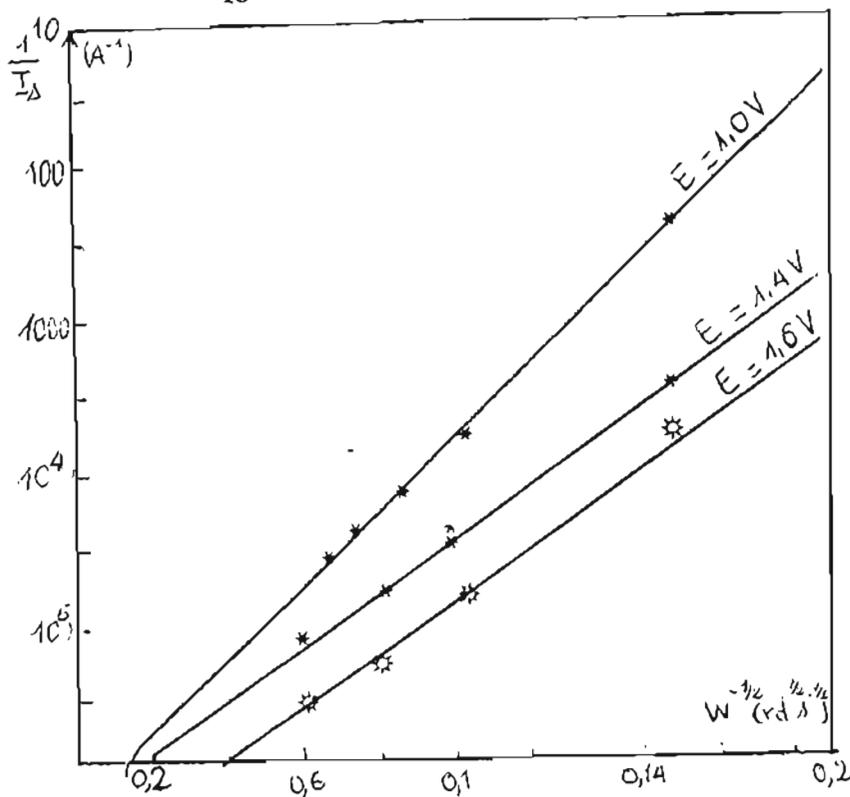


Figure III-78 : variation de $\frac{1}{I_S}$ en fonction de $w^{-1/2}$ de l'électrode.

A un potentiel donné, on a des relations linéaires dont les droites ne passent pas par l'origine. Le critère de Levitch [25] n'est donc pas vérifié à ces potentiels ; la cinétique d'électrode est à la fois gouvernée par les régimes d'activation et de diffusion. En outre les différentes droites obtenues ne sont pas parallèles, la pente B' augmentant avec la vitesse de rotation ω . Or une augmentation de la pente B' est nécessairement liée à une diminution de la surface active S_p , seul terme susceptible d'être modifié selon l'importance des produits de corrosion formés au cours de la polarisation anodique. En effet, un accroissement de la cinétique d'attaque anodique du matériau du fait de l'élévation régulière de ω , a pour conséquence la formation d'une couche de produits de corrosion d'épaisseur notable. Vraisemblablement, la redissolution de cette couche dans la zone transitoire n'est pas totale. Il en résulte que la surface active réellement disponible pour le processus de diffusion est alors plus faible, d'où une augmentation de la pente B' et l'obtention des droites non parallèles.

Le courant d'activation I_s^* (obtenu à partir de l'ordonnée à l'origine) est d'autant plus élevé que le potentiel croît : aux potentiels élevés, la diffusion constituerait l'étape lente et l'emporterait donc sur la cinétique d'activation pure.

CONCLUSION GENERALE.

Au cours de ce travail, le comportement anodique de WSe_2 type n et de $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$ type n a été étudié sous diverses influences :

L'influence de la nature et de la concentration de l'électrolyte se traduit par un déplacement cathodique de la caractéristique $E = f(\log i)$, une variation de la pente de Tafel et une variation du courant de saturation à l'obscurité.

Le comportement sous illumination se traduit par une augmentation de la densité du courant par rapport à l'obscurité et une translation cathodique de la courbe sous illumination signe d'une réaction photoassistée; l'influence de l'illumination confirme également le caractère n des matériaux.

La présence des couples rédox influence considérablement le comportement anodique de ces matériaux ; leur présence n'empêche pas l'oxydation de l'électrode car il y a compétition entre l'oxydation du couple et celle du matériau.

L'influence de la vitesse de rotation de l'électrode sur le comportement anodique de ces matériaux s'explique par la variation de courant avec celle-ci.

Le courant anodique observé, est un courant d'oxydation du matériau (en absence de couple rédox stabilisateur; en présence du couple rédox, le courant anodique est lié à l'oxydation de celui-ci) qui dépend des caractéristiques de la solution.

Expérimentalement nous avons constaté la dissolution de l'électrode par l'établissement du bilan de la réaction d'électrode à partir du dosage de W(VI). Par ailleurs, on constate que la surface de l'électrode perd son éclat brillant au profit d'un dépôt noir-grisâtre à la surface de l'électrode. En milieu acide, on observe des grains de couleur bleu-verdâtre caractéristique de certains oxydes de tungstène. Dans tous les cas, après deux ou trois polarisations, la caractéristique $E = f(\log i)$, présente des anomalies liées à la formation de ces produits de corrosion ou à la dissolution du matériau de l'électrode de travail.

D'une façon générale, la dissolution des matériaux semi-conducteurs passe par un processus d'injection ou de consommation de trous.

PERSPECTIVES

Pour l'interprétation correcte du comportement électrochimique des semi-conducteurs WSe_2 type n et de $Mo_{0,5}W_{0,5}Se_2$, il est nécessaire de connaître d'une part la structure électronique de l'interface, c'est-à-dire la position de la bande interdite par rapport aux états oxydés et réduits présents dans l'électrolyte et d'autre part le diagramme des bandes d'énergie du semi-conducteur; ce diagramme peut être obtenu par détermination du potentiel de bande plate à partir des mesures de capacités d'interface, dans tout le domaine de pH.

Dans un électrolyte et à un pH quelconques, les limites des bandes d'énergie se fixent à un potentiel redox donné ; les niveaux des bandes en surface (B.C. et B.V.) sont déterminés par la nature du semiconducteur et de la solution ; la

courbure de bande d'énergie (*déterminant la hauteur de la barrière du potentiel que doivent franchir les porteurs de charges*) est fixée par la différence de potentiel à travers la couche de charge d'espace. En effet, la connaissance de la position des niveaux d'énergie des états réduits et oxydés dans l'électrolyte par rapport au diagramme d'énergie des bandes du semi-conducteur permet de donner une interprétation des réactions d'oxydo-réductions à l'interface.

Pour la suite de ce travail, nous envisageons :

* d'établir le diagramme d'énergie des bandes du semi-conducteur par détermination du potentiel des bandes plates à un pH et dans un électrolyte donné;

** de déterminer les potentiels d'oxydation de divers couples rédox afin de donner une interprétation électrochimique des réactions d'oxydo-réductions de ces couples rédox à l'interface WSe_2 / électrolyte .

Pour se faire, nous appliquerons par analogie et extension le modèle proposé par GERISHER [61 - 63] et développé par Meming dans le cas de GaAs , GaP, CdS, SnO_2

BIBLIOGRAPHIE

- (1) **H. GERISCHER,**
Adv. Electrochem, electrochem. engr. (vol. 1) (1961) 139.
- (2) **R. MEMMING,**
Electro anal. (Vol. 1), (1979), 11.
- (3) **MOUNIG,**
Semi-conducteur, 1^{re} partie édition foucher (1972).
- (4) **A. CASALOT, A. DURUPHTY,**
Chimie inorganique ; Edition Hachette, 1992 pp 463-468.
- (5) **A. J. BARD,**
Electrochimie : Principes, Méthodes et Application, édition Masson (1963) pp.
- (6) **D. MADELUNG,**
Physical - chemistry : an advice treatise volume X, Ed. Academic press.,
New York 1976 chap. 6.
- (7) **A. K. JONSCHER,**
Principes of semi-conducteur device operations, éd. Académie press. (1980).
- (8) **H. TRIBUTSCH : J.**
Electrochem., sec., (vol. 1) (1978), 1086.
- (9) **A. J. NOZIK-J. CRYST. GROWTH,**
(39) (1977) 200-209.
- (10) **H. TRIBTSCH, J.C. BENNET-J.,**
Electroanal. chem. Interface. Electrochem. 81 (1977) 169-174.
- (11) **N. D'OLIVEIRA,**
Thèse Doct. université de provence Marseille 1982.
- (12) **H. TRIBUSCH -**
Bev. Bunsenger. Phys. chem. 81 (1977) 361-369.
Ed. 82 (1978) 162-174.
- (13) **R. GOMER, G. TRYSON-J,**
Chem. Phys. 06 (1977) 4413.
- (14) **P. CLECHET, C. MARTELET, T. R. MARTIN et R. OLIER,**
Actualité chimique (1978) 17-26.
- (15) **J.B. LEGMA,**
Thèse Doct. d'Etat, université de Provence Marseille (1989).
- (16) **R. W. G. WYCHOFF-**
Crystal Structure (Vol. 1), Interface science Publ. (New York).
- (17) **R.SPAH, U. ELROD, M. LUX-STERNER, and E. BUCHER, S. WAGNER,**
Appl. Phys. Lett. July (1), (1983), 43.
- (18) **H. GERISCHER-Z,**
Phys. chem., (27), (1961), 48.

- (19) **P. DELAHAY-J,**
Electrochem, Soc., (113), (1966) 967.
- (20) **H. GERISCHER,**
Phys. Chemistry, An advanced treatise CH. Eyring, Ed. Vol. IX g, Academic,
New York (1967).
- (21) **P. V.A. MYAN LIN, Y. PLESKOV,**
Electro Chemistry of semi-conduct, Plenum Press, New-York (1967).
- (22) **A. FUJISHIMA, K. ONDA,**
Nature (London), (7), (1972), 238.
- (23) **H. TRAORE,**
Thèse Doct. Es-Sciences Physique Univ. CAEN (1977).
- (24) **B. GUEL,**
Thèse Doct. Univ. Ouagadougou (1994).
- (25) **O. SAWADOGO,**
Thèse Doct. Univ. CAEN (1983).
- (26) **A. J. BARD,**
Integrated Chemical System : A Willey - Interscience Publication
(1994) 231-284.
- (27) **H. GERISCHER - J,**
Electroanal. Chem. Interface Electrochem (58) (1975). 263-274.
- (28) **K. UOSAKI, S. KANEKO, H. KITA and A. CHEVY,**
Bull., Chem., Soc., Jpn., (59) (1986) 599-605.
- (29) **N. LENAGARD, A. PERRIN, M. SERENT et C. LEVY-CLEMENT,**
Mat., Res., Bull., (20) (1985) 833-843.
- (30) **F. LOHMANN-Z,**
Nature fersch. 22a (1967) 183.
- (31) **H. GERISCHER, F. WILLING,**
in Topics inorganic chemistry (vol. 61). (1976) Ed. A. DAVISON Spinger
(New-York) p. 31.
- (32) **H. GERISCHER - J,**
In : Special Topics in Electrochemistry (1977), Ed. p. A. ROCK, Elsevier.
Amsterdam, pp 35-61.
- (33) **J. BESSON et J. GERITTON,**
Introduction à la théorie et à la pratique de la cinétique électrochimique
Masson et Cie éd. (1972).
- (34) **F. COEURET, A. STORCK,**
Éléments de Génie électrochimique seconde édition 1973 p. 30-40.
- (35) **H. GERISCHER and I. MATTES-Z,**
Phys. 4, Chem., Vol. 49, (1966) p. 112.

- (36) **HENRY S. WHITE, FU - REN, F. FAN and A. J. BARD,**
Semi-conducteur électrodes. Photoélectrochimie de n-type WSe₂, in acetonitrile.
J. Electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technology (5), (1981) 1045-1053.
- (37) **H. GERISCHER and W. WINDT,**
Electrochimica Acta. Vol. 13 (1968) 1329-1341.
- (38) **H. GERISCHER,**
Photovoltaic Phenomenon in electrochemical Cell. Special Topics in Electrochemistry (1977).
- (39) **W. KAUTECK and H. GERISCHER,**
Surface Science Vol. 119, (1982), 46-60.
- (40) **H. TRIBUSTCH, and J. C. BENNET, J.,**
Electroanal. Chem., 81, 1977, 97.
- (41) **V. DOUAY and O. GOROCHOV,**
Photoelectrochemical properties of p and n-type tungsten sulfide :
Journal de Chimie-Physique, 83, 4 (1983) 247-254.
- (42) **M. POURBAIX,**
ATLAS d'Equilibre Electrochimique à 25 °C, G. GAUTHIER VILLARD
et Cie éditeurs, Paris 1966.
- (43) **H. TRIBUTCH,**
The MoSe₂ electrochemical Cell. anodic. Coupling of electron. transfer :
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82 (1978), 169-174.
- (44) **FU-REN, F. FAN and A. J. BARD, J.,**
Electrochemical Science and Technology, 128, (1981), 945-952.
- (45) **J. B. LEGMA, G. VACQUER et A. CASALOT, J. CRISTAL,**
Growth. 130, (1993) 253-258.
- (46) **G. VACQUIER,**
Thèse de Doct. ès Sciences physiques Univ. de Provence, Marseille 1987.
- (47) **D. R. CROW et J. V. WESTWOOD,**
Polarographie, Collection interscience Adyvard Colin, PARIS (1971) 13-19.
- (48) **R. POINTEAU et J. BONASTE,**
Elément de Polarographie, Masson et Cie, éditeur, 1970.
- (49) **J. TACCUSSEL, J. C. BOULAND et J. J. FOMBON,**
Polarographie moderne, Principes et applications analytiques :
Note de Laboratoire référence n° 744.
- (50) **E. BARARDRECHT,**
Electroanalytical chemistry II,2, (1967) 53,
éd - by A.J. Bard et L. R. Faulkner.
- (51) **R. ROSSET,**
Introduction aux méthodes électrochimiques,
Masson et Cie, éditeurs, (1967) 294.
- (52) **SOLEA**
Taccussel, électronique, Notice U-PRG5-N° 1
Juillet 1973.

- (53) **G. CHARLOT**,
Méthodes électrochimique et Absorptrométrie ;
Chromatographie Tome II, Masson et Cie éditeurs p. 109.
- (54) **W. J. MOORE**,
Chimie-Physique traduit par H. ABERDAM
Seconde édition Dunad Paris (1966) 386-388.
- (55) **G. BOUBIE ; O. ZAKI ; H. TRAORE et J. B. LEGMA** *Journal de la SOACHIM.* 2 (1996), 49-61.
- (56) **J. B. LEGMA ; G. VACQUIER ; H. TRAORE et A. CASALOT**
Photocourant dans les monocristaux de dichalcogénures lamellaires MSe_2 ($M = Mo, W$)
J. Chim. Phys. 87(1990) 1785-1801.
- (57) **G. VACQUIER ; A. CASALOT ; A. ROLLAND**-*Mater. Sci. Eng.* 85(1987) 9- 12.
- (58) **M. CHAOUCH** ; Thèse de doctorat d'état ès-Sciences - Physiques: Université SIDI MOHAMED BEN ABDALLAH FES (1992).
- (59) **J. B. LEGMA ; G. ALLAIS ; G. VACQUIER ; H. TRAORE et A. CASALOT**
Détermination du potentiel de bande plate et du nombre de porteurs dans les diséliniures de $MoSe_2$ et WSe_2 .*Phys. stat. sol. (a)* 132, 433(1992) 433-444.
- (60) **C. J. HWANG** - *J. of Applied Phys.*, vol. 40 n°9, (1969) 3731.
- (61) **T. AMBRIDGE, C. R. ELLIOT and M. M. FAKTOR**-*J. of Applied Phys.*, vol.3 (1973) 1-15.
- (62) **H. GERISCHER** . *Physical Chemistry : An advanced treatise* (H. EYRING, ED.) IX.9 Academic, NEW-YORK (1970).
- (63) **DIDIER LANDOLT** : *Traité des matériaux 12 : Corrosion et chimie de surfaces de matériaux*