

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT-PHILOSOPHIAE (PhD)
EN BIOPHYSIQUE

PAR
IDRISS BEDJA

PHOTOÉLECTROCHIMIE DES SYSTÈMES À SEMICONDUCTEURS
NANOCRISTALLINS: ÉTUDE SPECTROÉLECTROCHIMIQUE
DU STOCKAGE D'ÉLECTRONS ET DU PROCESSUS DE
PHOTOSENSIBILISATION.

Décembre 1996

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

إِنَّ فِي خَلْقِ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضِ وَاخْتِلَافِ اللَّيْلِ وَالنَّهَارِ وَالْفُلْكِ الَّتِي تَجْرِي فِي الْبَحْرِ بِمَا يَنْفَعُ النَّاسَ وَمَا أَنْزَلَ اللَّهُ مِنَ السَّمَاءِ مِنْ مَاءٍ فَأَحْيَا بِهِ الْأَرْضَ بَعْدَ مَوْتِهَا وَبَثَّ فِيهَا مِنْ كُلِّ دَابَّةٍ وَتَصْرِيفِ الرِّيْحِ وَالسَّحَابِ الْمُسَخَّرِ بَيْنَ السَّمَاءِ وَالْأَرْضِ لَآيَاتٍ لِقَوْمٍ يَعْقِلُونَ ﴿١٦٤﴾

Certes, il y a dans la création des cieux et de la terre, dans l'alternance de la nuit et du jour, dans le navire qui vogue en mer avec ce qui profite aux gens, dans ce que Dieu fit descendre du ciel comme eau avec laquelle il fit revivre la terre après sa mort pour y disséminer ensuite toutes sortes d'animaux, dans la distribution méthodique des vents et dans le nuage soumis entre ciel et terre, il y a dans tout cela des signes pour un peuple doué de raison.

Saint Coran (La vache, 164)

*Au nom d'Allah le tout puissant, le clément le miséricordieux, à qui je dois tout,
celui qui m'a inspiré la foi continue en lui, la volonté, la persévérance et le courage
qui ont été inestimables durant tout mon travail.....*

*A ma très chère femme Zoulikha qui a dû sacrifier de son énergie, sa santé
et son temps précieux pour m'offrir son soutien, son encouragement
qui m'ont été inestimables depuis ma maîtrise...*

*A mes très chers parents Mohamed et Fatma
dont leur soutien et leurs prières n'ont cessé
depuis ma maîtrise puis doctorat*

*A mes très chers bijoux Imane et Houssam-Eddine, à mes très chers
la défunte grand mère Djohra et le défunt oncle Larbi
qu'ils reposent en..*

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma très sincère gratitude à celui qui a dirigé, depuis le début, mes travaux de recherche le Professeur Surat qui par sa patience, son appui et ses suggestions, a su m'apporter le soutien le plus nécessaire pour mener bien ma recherche. Sa participation, sa constante disponibilité, ses qualités humaines et son encouragement ont été inestimables.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement le Dr Prashant V. Kamat du Radiation Laboratory de l'Université de Notre Dame, Notre Dame, Indiana, USA, de m'avoir accepté à mener toutes mes expériences dans son laboratoire sous sa supervision en m'apprenant le plein d'astuces et les outils de recherche nécessaires. Je lui suis reconnaissant pour son importante contribution tant sur le plan étude qu'expérimental.

Je tiens aussi à remercier mon directeur de thèse le Professeur Robert Carpentier pour ses conseils, ses qualités humaines et ses corrections lors de la rédaction de cette thèse et qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude et de mon amitié sincère.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur Ian Duncanson du Radiation Laboratory, Notre Dame, pour la conception des cellules de quartz spectroélectrochimiques.

Que tous mes camarades de maîtrise et de doctorat trouvent ici ma reconnaissance pour leur cordiale aide et sympathique convivialité.

Enfin, j'adresse mes remerciements à tous les membres de la communauté musulmane de Trois-Rivières, de Québec et de South-Bend, Indiana pour leur soutien et leur accueil chaleureux durant mon séjour.

Ce travail a été réalisé grâce à des subventions accordées par le CRSNG, le Fonds FCAR et le Département d'Energie des Etats Unis.

RÉSUMÉ

Ce travail présente des études effectuées sur des semiconducteurs colloïdaux en suspension ou déposés en films minces en utilisant les techniques spectroélectrochimiques et de photolyse par éclairs lasers. Ces études ont permis de déterminer les effets et les cinétiques du stockage et de transfert d'électrons dans/ou à partir des colloïdes en suspension, et les mécanismes de photosensibilisation des électrodes à base de semiconducteurs colloïdaux nanocristallins.

Le stockage d'électrons dans les colloïdes de WO_3 en suspension et déposés en films minces a provoqué un changement de coloration en bleue avec une absorption dans la région du rouge-infra-rouge. De tels processus sont potentiellement utiles dans le stockage d'énergie lumineuse sous formes d'électrons piégés pouvant être restitués dans des processus de réduction des molécules à l'obscurité (thionine, oxazine,...). Les systèmes chromiques (photo-électrodes) présentent cependant de faibles réponses photoélectrochimiques dues à leur efficacité dans le piégeage ($\Phi=0.5$).

Nous avons ensuite caractérisé et étudié les propriétés photoélectrochimiques des électrodes de SnO_2 nanocristallin nouvellement développées. Faut de présence de barrière dite de Shottcky, l'efficacité des photoélectrodes de SnO_2 nanocristallin est déterminée principalement par les cinétiques de transfert de charges à l'interface semiconducteur/électrolyte. La grande porosité de ces films (formés sur plaque de verre conductrice) permet une grande

adsorption des molécules sensibilisatrices, le $\text{Ru}(2,2'\text{-bipyridine})_2(2,2'\text{-bipyridine-4,4'\text{-acide carboxylique}})^{2+}$, ou Ru(II) , et la chlorophyll a (Chl-a). Les efficacités de génération de photocourant (IPCE) obtenues sont, respectivement, de 35% et 13%.

L'étude spectroélectrochimique reliée à la photolyse par éclairs lasers du mécanisme de photosensibilisation de l'électrode modifiée $\text{SnO}_2/\text{Ru(II)}$ nous a conduit à une évidence expérimentale. Nous avons démontré que la chute de l'efficacité de génération de photocourant n'est pas due principalement à la recombinaison de charges par voie de transfert inverse d'électrons mais plutôt à la faiblesse de l'injection d'électrons du Ru(II)^* au SnO_2 aux potentiels négatifs.

Finalement, une étude photoélectrochimique et de fluorescence sur la Chl-a adsorbée sur un film de SnO_2 nanocristallin a permis de relier, par des paramètres de photogénération et de collection de charges injectées, l'atténuation de la fluorescence de la Chl-a à la génération de photocourant.

2.2.4.1	États de surface.....	27
2.2.4.2	Piégeage des porteurs de charges.....	28
3.	MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	
3.1	Matériaux et produits.....	30
3.1.1	Produits utilisés.....	30
3.1.2	Accepteurs organiques d'électrons (colorants modèles).....	31
3.1.3	Sensibilisateurs organiques.....	32
3.2	Préparation des semiconducteurs oxydes métalliques colloïdaux.....	33
3.2.1	WO ₃ colloïdal.....	34
3.2.2	SnO ₂ colloïdal.....	36
3.2.3	SiO ₂ colloïdal.....	37
3.3	Préparation des films semiconducteurs nanocristallins.....	37
3.3.1	Procédure de préparation.....	37
3.3.2	Analyse de surface.....	39
3.3.3	Modification surfacique avec les molécules sensibilisatrices, la Chl-a et le complexe Ru(II).....	39
3.4	Mesures expérimentales.....	40
3.4.1	Études en mode stationnaire.....	40
3.4.2	Études en mode transitoire.....	46
3.5	Appareillage.....	48
3.5.1	Photolyse par éclairs lasers (ns).....	48
3.5.2	Photolyse par éclairs lasers (ps).....	50
3.5.3	Mesure de durée de vie d'émission.....	51
3.5.4	Autres appareillages.....	52

4. PHOTOÉLECTROCHIMIE DES FILMS ET COLLOÏDES WO₃ SEMI- CONDUCTEURS: EFFETS PHOTO- ET ÉLECTROCHROMIQUES ET STOCKAGE D'ÉLECTRONS	
4.1 Introduction.....	53
4.2 Photoélectrochimie des colloïdes de WO ₃	56
4.2.1 Caractéristiques d'absorption.....	56
4.2.2 Étude spectroélectrochimique	57
4.2.3 Effet photoélectrochromique par photolyse UV continu	60
4.2.4 Piégeage de charges observé par photolyse par éclairs lasers (ps).....	62
4.3 Transfert hétérogène d'électrons entre les colloïdes de WO ₃ photo-excités et les colorants modèles	64
4.3.1 Étude d'absorption transitoire.....	64
4.3.2 Cinétiques de transfert d'électrons.....	69
4.4 Stockage d'énergie dans les colloïdes de WO ₃	71
4.4.1 Calcul de l'efficacité de stockage des électrons.....	74
4.5 Comportements photoélectrochromiques et photoélectro- chimiques des films de WO ₃ nanocristallin.....	76
4.5.1 Études spectroélectrochimiques	76
4.5.2 Comportement photoélectrochimique (PEC)	80
4.6 Conclusion.....	82

5. CARACTÉRISATION PHOTOÉLECTROCHIMIQUE DES FILMS SEMICONDUCTEURS de SnO₂ NANOCRISTALLIN	
5.1 Introduction.....	84
5.2 Caractérisation des films de SnO ₂ nanocristallin.....	86
5.2.1 Caractéristiques d'absorption.....	86
5.2.2 Analyse de surface.....	87
5.3 Effet électrochromique dans les films de SnO ₂ nanocristallin.....	89
5.3.1 Étude spectroélectrochimique	89
5.3.2 Photolyse par éclairs laser (ns).....	92
5.4 Comportement photoélectrochimique des films de SnO ₂ nanocristallin	93
5.4.1 Caractéristiques i-V	93
5.4.2 Spectres d'action du photocourant	95
5.4.3 Effet de l'intensité lumineuse.....	97
5.4.4 Effet de l'épaisseur du film	100
5.4.5 Caractéristiques de puissance	102
5.5 Conclusion	103
6. PHOTSENSIBILISATION DES FILMS NANOCRISTALLINS: PHOTOÉLECTROCHIMIE ET CINÉTIQUES DE TRANSFERT D'ÉLECTRONS	
6.1 Introduction.....	104
6.2 Photosensibilisation du système OTE/SnO ₂ par le ruthénium (2,2'-bipyridine 4,4'-acide dicarboxylique) ²⁺ : Etude photoélectrochimique.....	107

6.2.1	Spectre d'absorption et spectre d'action du photocourant	107
6.3	Modulation et cinétiques du transfert d'électrons entre le Ru(II)* et le SnO ₂ par application de potentiel externe.....	113
6.3.1	Comportement photoélectrochimique du système OTE/SnO ₂ /Ru(II) avec le potentiel appliqué.....	113
6.3.2	Effet du potentiel appliqué sur l'intensité d'émission du Ru(II)*.....	116
6.3.3	Effet du potentiel appliqué sur la décroissance d'émission du Ru(II)*	119
6.3.4	Photolyse par éclairs lasers des films de SnO ₂ nano- cristallin modifiés par le Ru(II).....	122
6.3.4.1	Identification des transitoires produites après excitation au laser visible.....	123
6.3.4.2	Effet du potentiel appliqué sur les caractéristiques spectrales des transitoires.....	125
6.3.4.3	Effet du potentiel appliqué sur la constante de la vitesse de transfert de charges (k_{et})	129
6.3.4.4	Transfert inverse d'électrons.....	134
6.4	Conclusion.....	136
7.	COMPORTEMENT PHOTOÉLECTROCHIMIQUE DE LA CHLORO-PHYLLE-a ADSORBÉE SUR UN FILM DE SnO₂ NANOCRISTALLIN	
7.1	Introduction.....	138
7.2	Caractéristiques d'absorption.....	140

7.3	Caractéristiques de la fluorescence.....	141
7.4	Spectre d'action du photocourant.....	148
7.5	Corrélation entre la photogénération des charges et l'atténuation de la fluorescence.....	151
7.6	Conclusion.....	157
	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.	158
	BIBLIOGRAPHIE	162

LISTE DES FIGURES

Figures	Page
1.1 Schéma du principe d'une cellule PEC régénérative à sensibilisation organique.....	4
2.1 Diagramme énergétique des semiconducteurs (a) intrinsèque, (b) type-n et (c) type-p.....	13
2.2 Diagramme de corrélation spatiale des états électroniques pour les semiconducteurs volumiques et les colloïdes	18
2.3 Position des niveaux de bande de plusieurs semiconducteurs en contact avec un électrolyte aqueux à pH 1.....	20
2.4 Diagramme des bandes pour une plaque semiconductrice de type n, d'épaisseur 2L; (a) non chargée, (b) après transfert d'électrons à la solution avec $L \gg L_D$ et (c) même situation que (b) mais $L < L_D$	23
3.1 Structure moléculaire de la chlorophylle a.....	32
3.2 Structure moléculaire du $\text{Ru}(2,2\text{-bipyridine})_2((2,2\text{-bipyridine-4,4'-acide dicarboxylique})^{2+})$	33
3.3 Micrographie à transmission électronique des colloïdes de WO_3	35
3.4 Micrographie à transmission électronique des colloïdes de SnO_2	36
3.5 Procédure de préparation d'un film semiconducteur nanocristallin.....	38

3.6	Shéma de la cellule photoélectrochimique tricompartimentale.....	42
3.7	Montage expérimental pour les mesures PEC et spectroélectrochimiques	45
3.8	Shéma de l'installation pour la photolyse par éclairs laser (ns).....	49
4.1	Représentation schématique du piégeage d'électrons dans les colloïdes de WO ₃ par les méthodes (a) électrochimique et (b) de photolyse continue.....	54
4.2	Changements spectraux dans l'absorption des colloïdes de WO ₃ dans l'eau observés à différentes concentrations d'acide oxalique.....	57
4.3	Spectres d'absorption optique induite par l'accumulation d'électrons dans les particules colloïdales d'une suspension aqueuse dégazée de WO ₃ enregistrés à différents potentiels cathodiques appliqués.....	59
4.4	Changements spectraux observés après 6 min de photolyse continue ($\lambda > 300$ nm) d'une suspension colloïdale de WO ₃ dégazée.....	60
4.5	L'effet du pH sur le comportement photoélectrochromique des colloïdes de WO ₃	62
4.6	Photolyse par éclairs lasers (ps) d'une suspension colloïdale de WO ₃ ..	63
4.7	Piégeage des électrons dans les colloïdes WO ₃ observé par la photolyse par éclairs lasers (ns).....	66

4.8	Spectre d'absorption de la solution aqueuse de thionine	67
4.9	Réduction PEC de la thionine dans une suspension colloïdale de WO ₃	68
4.10	La dépendance de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre sur la concentration du colorant	71
4.11	Réduction à l'obscurité de la thionine par les électrons stockés dans les colloïdes de WO ₃	72
4.12	Effet des différents potentiels de charge sur le comportement électrochromique du film de WO ₃ nanocristallin.....	77
4.13	Effet du pH sur le comportement électrochromique du film de WO ₃ .79	
4.14	Réponse PEC du système OTE/WO ₃ suite à l'excitation UV	81
5.1	Spectres d'absorption (a) des colloïdes de SnO ₂ dans l'eau, et (b-e) des films de SnO ₂ colloïdal déposés sur OTE à différentes épaisseurs.....	87
5.2	(A) Photographie d'un film de SnO ₂ nanocristallin déposé sur plaque de verre conductrice OTE obtenue par microscopie à balayage d'élec- trons (MBE) et (B) spectre de diffraction par rayons-X (DRX) du film de SnO ₂ nanocristallin déposé sur une plaque de verre.....	87
5.3	Effet des potentiels de charge appliqués sur le comportement électrochromique du film de SnO ₂ nanocristallin	90

5.4	Piégeage des électrons dans les colloïdes de SnO ₂ observé par la photolyse par éclairs lasers (ns).....	93
5.5	Caractéristiques i-V de l'électrode OTE/SnO ₂	94
5.6	Spectre d'action du photocourant de l'électrode OTE/SnO ₂	96
5.7	Effet de l'intensité lumineuse sur V _{co} et I _{cc} de l'électrode OTE/SnO ₂ ...	96
5.8	Tracé log-log de I _{cc} et V _{co} vs intensité lumineuse.	98
5.9	Effet de l'épaisseur du film sur V _{co} et I _{cc} de l'électrode OTE/SnO ₂	101
6.1	Spectres d'action et d'absorption du système OTE/SnO ₂ /Ru(II).....	108
6.2	Représentation schématique du principe de photosensibilisation d'un film de SnO ₂ nanocristallin modifié par un colorant sensibilisateur (S).....	111
6.3	Réponse temporelle PEC du système OTE/SnO ₂ /Ru(II) suite à l'irradiation visible (470 nm).....	112
6.4	Diagramme énergétique illustrant les énergies de la bande de conduction (E _{BC}) et de valence (E _{BV}) du SnO ₂ et les potentiels d'oxydation (E ^o) des états fondamental et excité du Ru(II).	114
6.5	Effet du potentiel appliqué sur l'efficacité de génération de photocourant (IPCE) du système OTE/SnO ₂ /Ru(II).....	115

6.6	Changements spectraux d'émission du système OTE/SnO ₂ /- Ru(II) enregistrés à différents potentiels appliqués.....	117
6.7	Effet du potentiel appliqué sur le rendement relatif de l'émission du système OTE/SnO ₂ /Ru(II).	119
6.8	Durées de vie de l'émission du système OTE/SnO ₂ /Ru(II) enregis- trées aux potentiels appliqués, +0.2, 0 et -0.6 V.....	120
6.9	Spectres d'absorption transitoires enregistrés 250 ns après l'excitation à par un éclair laser des systèmes (a) OTE/SiO ₂ /Ru(II), (•); et OTE/- SnO ₂ /Ru(II), (°).....	124
6.10	Spectres d'absorption transitoires enregistrés aussitôt après l'excitation par un éclair laser du système OTE/SnO ₂ /Ru(II) main- tenu aux potentiels négatifs ou positifs	126
6.11	Profils de l'évolution temporelle de l'absorption transitoire à (a) 380 nm, (b) 397nm et (c) 470 nm du système OTE/SnO ₂ /Ru(II) à -0.7 V et +0.2 V.....	128
6.12	Effet du potentiel externe appliqué sur les rendements de production de Ru(II)* et de Ru(III)	130
6.13	Croissance du log(k _{et}) avec le potentiel électrochimique externe appliqué.....	132

6.14	Profils de l'évolution de l'absorbance transitoire à 397 nm.....	135
7.1	Spectres d'absorption de (a) la solution de Chl-a dans l'isooctane, et (b) Chl-a adsorbée sur une électrode de SnO ₂	141
7.2	Spectres de fluorescence de la Chl-a adsorbée sur les électrodes (a) OTE/SnO ₂ , et (b) OTE/SiO ₂	142
7.3	Diagramme énergétique du SnO ₂ et les potentiels rédox (E ⁰) des états fondamental et excité de la Chl-a.....	144
7.4	Changements spectraux de la luminescence du système OTE/SnO ₂ / Chl-a enregistrés à différents potentiels appliqués.....	146
7.5	Spectres d'action du photocourant des électrodes (a) OTE/SnO ₂ / Chl-a, et (b) OTE/SnO ₂	149
7.6	Effet du potentiel appliqué et le gap d'énergie (ΔE) sur l'efficacité de photogénération, η(e); l'intensité de fluorescence, I _{fl} ; IPCE, et l'effi- cacité de collection, η _c	153

LISTE DES TABLEAUX

	Page
3.1 Structure moléculaire des colorants modèles	31
4.1 Constantes de vitesse de transfert hétérogène d'électrons dans les colloïdes de WO_3	70
6.1 Cinétiques de décroissance de l'émission du système OTE/ SnO_2 /- Ru(II) à différents potentiels appliqués.....	121

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Récemment, l'intérêt porté à la conception des systèmes à semiconducteurs nanocristallins s'est accru de façon considérable grâce à leur application dans la conversion de l'énergie solaire en électricité et dans la dégradation photocatalytique des contaminants organiques. Le présent travail s'inscrit dans le contexte d'un vaste effort de recherches entrepris ces dernières années et visant à développer des systèmes semiconducteurs nanostructurés (structures à l'échelle du nanomètre), économiquement viables, pouvant contribuer de manière significative, dans un proche avenir, à l'approvisionnement en énergie sous ses différentes formes, et plus particulièrement dans la conversion en énergie électrique.

Dans la nature, toute l'énergie stockée sous forme de ressources en énergie fossile a été produite par la photosynthèse, processus végétal fascinant qui a été largement étudié (Clayton, 1980). Dans ce processus, une séparation de charges induite par la lumière est accomplie par un arrangement spatial judicieux des pigments et des éléments de la chaîne de transport d'électrons dans la membrane thylacoïdienne.

L'homme, aussi, a su exploiter cette énergie solaire abondante notamment pour sa conversion en énergie électrique. La première tentative remonte à 1839 lorsque Becquerel observa la production d'un photovoltage

après illumination d'une électrode de platine (Pt) ou de chlorure d'argent (AgCl) immergée dans une solution électrolytique et connectée à une contre-électrode. Ce fût la première observation de la conversion de la lumière en courant électrique. Toutefois, comme elles furent comprises postérieurement, les origines des effets observés avec les deux électrodes (Pt et AgCl) diffèrent largement. En effet, le courant produit par l'emploi du métal de Pt était imputable à la photoionisation, connue de nos jours par l'effet photoélectrique et expliquée par Einstein en 1905. Par contre, le comportement de l'électrode d'AgCl comme photoanode, appelé *effet Becquerel*, ne fut compris qu'avec les travaux de Brattain et Garrett en 1954 (Brattain & Garrett, 1954) qui lancèrent ainsi l'ère moderne de la photoélectrochimie. Il fût dès lors démontré que cet effet est attribuable à la présence d'une interface semiconducteur/électrolyte, plus particulièrement à l'établissement d'une jonction semiconducteur/électrolyte avec un champ électrique interne.

Les applications potentielles des cellules photoélectrochimiques (PEC) n'ont été révélées qu'au début des années soixante dix par les travaux de Honda et Fujishima (Honda & Fujishima, 1971). Ces derniers démontrèrent que l'utilisation d'anodes formées du semiconducteur TiO_2 permet d'accomplir adéquatement l'oxydation de l'eau jusqu'à l'oxygène et ce à des potentiels plus négatifs que le potentiel rédox standard du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$. Les premiers résultats prometteurs des cellules PEC comme convertisseurs d'énergie, de même que le déclenchement de la crise du pétrole, en 1973, ont fortement stimulé la recherche scientifique dans ce domaine.

À cet égard, les cellules étaient initialement basées sur l'utilisation des films semiconducteurs monocristallins ou polycristallins (semiconducteurs

chalcogenides: CdS, CdSe, etc.) en contact direct avec des solutions électrolytiques. Toutefois, ces cellules PEC ayant des énergies de bandes interdites convenables pour l'absorption dans le visible encourent des problèmes de photocorrosion. Un moyen pour enrayer ce problème serait d'utiliser les semiconducteurs stables à large bande interdite comme éléments de base des cellules solaires. Ceci est possible si et seulement si on peut déplacer leur spectre d'absorption dans la région du visible. Ce déplacement peut être effectué par photosensibilisation à l'aide d'un colorant (pigment organique absorbant dans le visible). Récemment, l'équipe de Grätzel, en Suisse, a préparé et conçu une cellule solaire présentant 10% d'efficacité de conversion et basée sur un film de TiO₂ nanocristallin sensibilisé par un complexe organo-métallique de ruthénium (Grätzel et al., 1991; Nazeeruddine et al., 1993).

Les premiers exemples de photosensibilisation par pigment organique furent appliqués dans le domaine de la photographie (Gilman, 1972). Les systèmes basés sur la sensibilisation par un colorant différent des systèmes à semiconducteurs conventionnels (silicium, gallium-arsenic,..) dans un sens où ils séparent la fonction d'absorption de lumière de celle du transport des porteurs de charges. Cette sensibilisation s'explique comme suit: en présence d'un semiconducteur dopé de type n, le photocourant est généré quand un photon d'énergie $h\nu$ est absorbé par une molécule sensibilisatrice (S) et un électron est alors injecté dans la bande de conduction du semiconducteur qui assure son transport vers une surface collectrice (OTE: électrode conductrice optiquement transparente) (figure 1.1). Le maintien du courant est assuré par la régénération continue de la molécule sensibilisatrice grâce à la réduction du sensibilisa-

teur oxydé (S^+) par un donneur d'électrons (D). Le photovoltage à circuit-ouvert est donc établi entre deux électrodes OTE et platine (Pt).

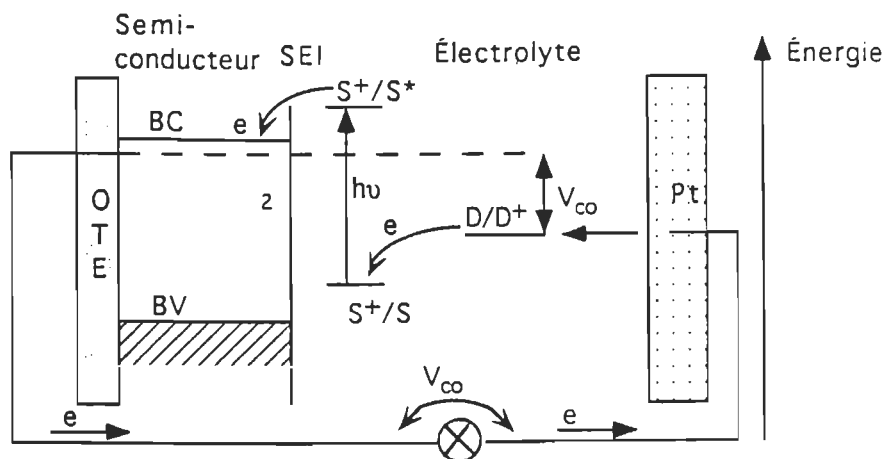


Figure 1.1 Schéma du principe d'une cellule PEC régénérative basée sur la sensibilisation organique. CB, VB, SEI, S, et D représentent, respectivement, les bandes de conduction et de valence, l'interface semiconducteur/électrolyte, le sensibilisateur et le donneur d'électrons.

Un problème apparaissant dans ces cellules opérant par le principe de photosensibilisation consiste en la faible efficacité d'absorption de lumière par le pigment organique. En effet, sur une surface plane et lisse, une monocouche de colorants, même avec un coefficient d'extinction élevé, absorbe moins de 1% de lumière monochromatique incidente. L'utilisation de multicouches de sensibilisateurs fût sans succès; les couches en excès agissent alors comme un filtre de lumière et une barrière au transport d'électrons. Un autre problème survenant dans ces cellules provient du faible rendement quantique d'injection de charges. Ainsi, les efficacités de conversion demeurent faibles et l'optimisme initialement manifesté s'est effondré au milieu des années 80.

Un regain d'intérêt se manifesta récemment par les travaux intéressants de Grätzel et ses collaborateurs (O'Regan et al., 1990; O'Regan et al., 1991; Nazeeruddin et al., 1993). Ce groupe démontra qu'une électrode constituée d'une membrane transparente préparée à partir de semiconducteurs colloïdaux de TiO_2 (diamètres allant de 10-20 nm) pouvait être sensibilisée avec une très grande efficacité. Ces films sont fortement poreux et, grâce à la taille ultra-fine des colloïdes constituants, la surface effective est accrue d'environ 300 à 1000 fois. Ainsi, par la présence même d'une seule monocouche d'un pigment adsorbé sur les particules colloïdales, l'absorption de la lumière par le pigment atteint des efficacités phénoménales allant jusqu'à 97% (Grätzel, 1991). L'efficacité obtenue en utilisant un complexe de ruthénium trimérique très stable adsorbé sur une électrode de TiO_2 , était de 12% à ciel découvert et de 8% sous une lumière solaire simulée (O'Regan et Grätzel, 1991). Par la suite, Plusieurs laboratoires ont confirmé ces performances avec ce type d'électrodes (Smestad et al., 1994; Hagfeldt et al., 1994a) utilisant des complexes organométalliques de ruthénium.

Les complexes de ruthénium bipyridine (voir chap. 3) munis de groupes fonctionnels carboxylés ont présenté une bonne adsorption à la surface du TiO_2 et des efficacités élevées ont été obtenues avec ces types de colorants. L'interaction des groupes carboxylés avec les ions de surface Ti conduit vraisemblablement à la formation des liaisons C-O-Ti. Le groupe carboxylé sert à maintenir un fort couplage entre les orbitales du ligand bipyridine et l'orbitale $\text{Ti}(3d)$ du semiconducteur. Ce couplage diminue le niveau π^* ce qui, puisque la transition électronique dans le pigment organique est du caractère MLCT (ou TCML: transfert de charge du métal au ligand), contribue à canaliser l'énergie

d'excitation vers le ligand où l'injection d'électrons dans la bande de conduction prend place.

Les grandes efficacités quantiques observées dans ces nano-cellules (cellules organiques PEC à base de semiconducteurs nanocristallins) peuvent être traduites en termes de grandes efficacités d'absorption de lumière dues à la grande surface effective de l'électrode, aux vitesses d'injection d'électrons élevées (typiquement de l'ordre de la picoseconde) et au fait que les électrons injectés sont transportés à travers les particules interconnectées sans perte significative.

Cette approche de photosensibilisation par pigment organique semble reproduire les éléments constituant la machine moléculaire de la photosynthèse dans les chloroplastes. Car s'il n'est pas question pour des systèmes artificiels d'imiter toute la complexité fragile de la photosynthèse naturelle, il n'en demeure pas moins que le principe de séparation de charges en est identique. L'élément clé pour accomplir la séparation de charges est la présence d'une membrane servant à organiser, de façon spatiale et optimale, les médiateurs de transfert d'électrons. En effet, la membrane céramique représentée par une électrode de TiO_2 colloïdal (poreuse ou à structure granulaire), dans la cellule PEC organique, se voit doter du même rôle attribué au chloroplaste qui, lui, utilise des moyens similaires pour faire s'accroître l'absorption de la lumière par empilement des membranes thylacoïdiennes contenant les chlorophylles pour former des structures granulaires.

Ces travaux relancèrent une recherche intense dans ce domaine multidisciplinaire. Ainsi, de nouvelles électrodes basées sur des semiconducteurs

colloïdaux ou nanocristallins ont été développées ailleurs et dans nos laboratoires (résultats non cités dans le présent travail) et dont les propriétés intéressantes sont variées. Celles-ci incluent l'extension de la photoréponse des matériaux semiconducteurs à large bande-interdite (Gerischer et al., 1986; Hotchandani et al., 1992; Vogel et al., 1990; Bedja et al., 1997a,b), la rectification électrochimique (Liu et al., 1993), la photocatalyse assistée électrochimiquement (Vinodgopal et al., 1993; Vinodgopal, Bedja et al., 1994; 1996) et les effets électrochromiques (O'Regan et al., 1991; Rothenberger et al., 1992). Une recherche intense s'est aussi manifestée dans le développement de nouveaux complexes organiques pour la sensibilisation des films semiconducteurs. D'autres recherches ont été effectuées dans le développement des films nanocristallins à base de semiconducteurs chalcogénures (CdS, CdSe,..) à faible bande-interdite pour sensibiliser, à leur tour, des semiconducteurs à large bande-interdite (Vogel et al., 1990; Bedja et al., 1997b). Il est à noter que les semiconducteurs métaux oxydes, à large bande-interdite, trouvent aussi leur application dans divers autres domaines. Ainsi, on rapporte une découverte qui concerne la photodestruction des cellules cancéreuses cultivées in vitro en présence de TiO_2 irradié à l'UV (Cai et al., 1992).

Due à la complexité de la photoélectrochimie comme un champ de recherche impliquant différents aspects tels que la physique du semiconducteur, l'électrochimie, la photochimie, la chimie des surfaces, etc. (aussi, à cause du grand nombre de succès pratiques obtenus), le développement des principes fondamentaux a, par conséquent, été relativement lent. La plupart des expériences dans ce champ de recherche demeurent interprétées dans le contexte du modèle des années 60 proposé par Gerischer (Gerischer, 1970). Ultérieurement,

ce modèle a été développé pour tenir compte des propriétés spécifiques de la surface (c.a.d., états de surface, etc.) du semiconducteur. Étant donné que c'est plutôt la surface du matériel qui réagit avec le milieu extérieur, les phénomènes de surface sont particulièrement importants et les récentes recherches et théories se penchent, justement, vers l'étude du rôle de ces surfaces. En particulier, des modèles des cinétiques des réactions de transfert de charges à l'interface semiconducteur/électrolyte, tenant compte des états de surface, sont présentés dans la littérature (Lewis, 1991; Wang et al., 1992).

L'idée d'utiliser des semiconducteurs colloïdaux pour l'étude et la conception des cellules solaires PEC apparaît séduisante pour deux raisons principales. Intuitivement, on peut espérer une activité PEC accrue pour des particules de faibles dimensions possédant une proportion importante d'atomes exposés en surface. En outre, comme on parvient à produire des solutions colloïdales transparentes stables et, aussi, des films minces optiquement transparents à partir de ces matériaux, l'application de toutes les techniques spectroscopiques, généralement réservées aux solutions, et en particulier celle de la photolyse par éclairs laser, peut donc être envisagée pour l'observation des étapes extrêmement rapides de transfert électronique ayant lieu dans ces systèmes. Une autre raison importante qui est à l'origine de ce nouvel axe de recherche est le fait, notons-le, que les recherches entreprises dans nos laboratoires qui étaient consacrées, pendant des années, à la conception des cellules solaires photovoltaïques à base de pigments photosynthétiques et à l'étude fondamentale des mécanismes de photogénération dans ces pigments, concluent à une très faible efficacité de conversion qui demeure loin des objectifs visés préalablement. En effet, les principales causes de cette faible efficacité

sont, entre autres, (i) la faible zone de déplétion (donc forte recombinaison,...), (ii) la faible correspondance entre spectres d'absorbance et solaire, (iii) de grandes résistances série, etc... Ainsi, les chercheurs ont tenté d'améliorer les mécanismes de transduction énergétique dans ces systèmes en mélangeant par exemple la chlorophylle (Chl) avec différents intermédiaires photosynthétiques (Lawrence et al., 1980; Diarra et al, 1986). En dépit de tout ceci, l'efficacité demeure la même que précédemment.

Le défi que nous nous sommes alors imposé dans l'objectif de réaliser la conversion artificielle de l'énergie solaire en électricité, est double. Nous nous proposons, en premier lieu, de trouver un matériau semiconducteur colloïdal stable à large bande-interdite, ayant des niveaux énergétiques qui, thermodynamiquement, permettront une injection de charge rapide et efficace à partir des molécules sensibilisatrices adsorbées. En deuxième lieu, le processus de transfert d'électrons hétérogène à partir du semiconducteur de même que le transfert inverse d'électrons seront étudiés.

Notre premier choix de matériau était le métal oxyde WO_3 , stable, ayant un niveau de bande de conduction de -0.1 V (vs SCE), largement inférieur à celui de TiO_2 (-0.5 V vs SCE) connu pour ses succès dans la photosensibilisation. Nous nous sommes aperçu, dès nos premiers essais, que ce matériau sous forme de film, nouvellement développé dans notre laboratoire, présentait des effets électrochromiques et photochromiques intéressants. Ce matériau, par contre, ne pouvait alors constituer une cellule PEC capable de produire du courant à cause, justement, de son comportement chromique. Ceci nous a amené à entreprendre aussitôt des études spectroélectrochimiques et de spectroscopie

rapide pour étudier les mécanismes de leurs effets électrochromiques et leur application éventuelle.

Parallèlement à ce projet, nous utilisons pour nos recherches un autre matériau candidat pour les cellules PEC. Nous avons ainsi réussi à développer pour la première fois de nouvelles électrodes de SnO₂ nanocristallin à partir des colloïdes de SnO₂ en suspension (disponible dans le marché). La grande partie de ce travail, utilisant essentiellement la photoélectrochimie par le principe de photosensibilisation, repose sur l'emploi de cet oxyde métallique.

Le présent travail propose donc dans un premier volet l'étude par les mesures spectroélectrochimiques et les techniques de spectroscopie rapide des mécanismes de transfert et de piégeage de charges dans les colloïdes et films de WO₃ (effets électrochromiques) et l'utilisation des électrons piégés dans la réduction d'autres substances organiques. Dans un deuxième volet de ce travail, nous nous proposons l'étude des mécanismes de photosensibilisation organique (par les complexes de Ru(II) et de Chl-a) des films de SnO₂ nanocristallin et les moyens de modulation du transfert et de la collection de charges dans ce matériau semiconducteur (SnO₂).

CHAPITRE 2

FONDEMENTS THÉORIQUES

2.1 LE SEMICONDUCTEUR (GÉNÉRALITÉS):

Les matériaux solides peuvent être divisés en deux catégories, les conducteurs (métaux) et les diélectriques (isolants et semiconducteurs). La constante diélectrique (ϵ) des solides dépend de la facilité avec laquelle les électrons se déplacent dans un matériau donné. Les conducteurs possèdent une valeur infinie pour la constante diélectrique, par contre $\epsilon = 1$ pour le vide. Dans les matériaux diélectriques, le champ électrique induit une polarisation dans le matériel donné, produisant ainsi un champ électrique à l'intérieur du diélectrique, alors que pour les conducteurs, la charge qui existe à l'intérieur du matériel est comprise dans une épaisseur infinitésimale à la surface de ce dernier. La différence entre les métaux et les isolants/semiconducteurs peut être observée à partir de l'apparition d'une bande-interdite (un domaine d'énergie sans états accessibles pour l'électron) pour les diélectriques. Les matériaux dont les énergies de la bande interdite (E_g) sont comprises entre 0 et 4 eV, c'est-à-dire entre un conducteur et un isolant, sont appelés des semiconducteurs (Kittel, 1986).

Souvent, les imperfections et les impuretés dans un cristal donnent naissance à des niveaux d'énergie localisés. De tels niveaux d'impuretés peuvent être partagés entre les donneurs et les accepteurs. Comme exemple d'un ni-

veau d'impureté donneur localisé, on peut considérer un atome de phosphore avec ses cinq électrons de valence dans un cristal de silicium pur. Le cinquième électron du phosphore n'a aucune bande de valence (car les liaisons chimiques sont des liaisons de covalence) à occuper et devrait se positionner à des niveaux plus élevés que les électrons de la bande de valence. Cet électron demeure, cependant, faiblement lié au noyau du phosphore et, par conséquent, il n'est plus considéré comme électron libre de la bande de conduction. Ainsi, il possède une orbitale localisée avec une énergie, E_D , dans la bande interdite (voir figure 2.1b). Si E_D est plus proche, en énergie, de la bande de conduction que kT , les niveaux donneurs peuvent être thermiquement excités, augmentant ainsi la conductivité du semiconducteur. Par ailleurs, si le semiconducteur est dominé par des donneurs, il est appelé semiconducteur dopé-n (ou de type-n), les électrons sont appelés porteurs majoritaires et les trous sont appelés porteurs minoritaires; si le semiconducteur est dominé par des accepteurs, il est considéré type-p, les trous étant des porteurs majoritaires.

Comme c'est le cas chez les métaux, l'occupation des niveaux d'énergie par les électrons et les trous, dans les semiconducteurs, suit la distribution de Fermi-Dirac. Le potentiel chimique des électrons dans le semiconducteur est considéré comme le niveau de Fermi, E_F , du solide. Si $E_F - E_{CB}$ (en valeur absolue) $\gg kT$, on obtient

$$E_F = \frac{E_{BC} + E_{BV}}{2} + \frac{kT}{2} + \ln\left(\frac{C_e}{C_h}\right) + \frac{3}{4}kT \ln\left(\frac{*m_h}{*m_e}\right) \quad (2.1)$$

où $*m_e$ et $*m_h$ sont les masses effectives des électrons et trous, C_e et C_h les concentrations des électrons et trous dans les bandes de conduction et de valence, respectivement (Kittel, 1986). L'équation 2.1 est, tout de même, utile

puisqu'elle relie la position du potentiel électrochimique, E_F , des électrons dans le semiconducteur à la concentration tout comme les masses effectives des électrons et trous. La position du niveau de Fermi sous différentes conditions est présenté par la figure 2.1.

Pour un semiconducteur intrinsèque, $C_e = C_h$ et E_F est localisé près du milieu de la bande interdite (figure 2.1a). L'effet du dopage n ou p, c'est-à-dire

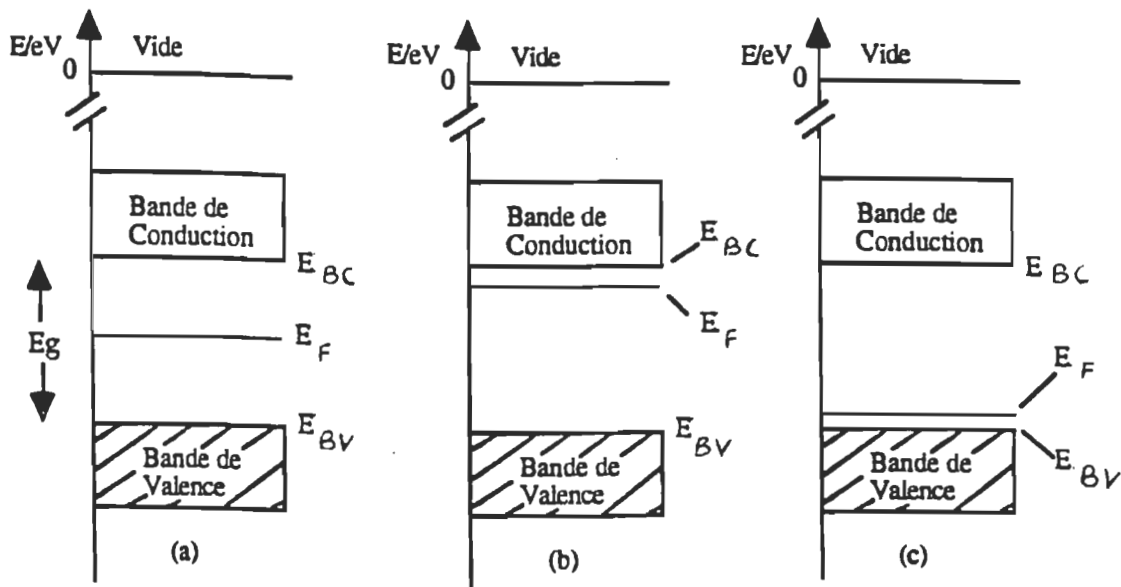


Figure 2.1 Diagramme énergétique des semiconducteurs (sous vide) (a) intrinsèque, (b) type-n et (c) type-p (tiré de Hagfeldt, 1993)

l'augmentation de C_e ou C_h , consiste à un déplacement du niveau de Fermi vers les niveaux de la bande de conduction ou la bande de valence (figure 2.1 b et c, respectivement). Par exemple, dû au manque d'oxygène, les cristaux de métaux oxydes (exemple: TiO_2) sont toujours considérés dopés de type-n.

2.2 SEMICONDUCTEURS COLLOÏDAUX (EFFETS DE LA TAILLE)

2.2.1 Aspect matériel

Les colloïdes sont communément distingués des macro-particules par leur taille. Ces dernières possèdent des rayons excédant 1000 Å et forment des solutions turbides alors que les colloïdes sont de plus petites particules et forment des solutions claires. De façon particulière, les mieux étudiés sont les oxydes et les sélénures ou sulfures, par exemple TiO_2 , ZnO , V_2O_5 , ZnS , CdS et CdSe . La préparation de ces matériaux implique toujours les méthodes chimiques. Le matériel semiconducteur est précipité à partir des solutions contenant des précurseurs convenables. Une grande attention est alors exigée pour arrêter la précipitation au moment propice avant qu'une formation d'agglomérats ait lieu.

De plus, les particules nanométriques comme celles de TiO_2 peuvent être assemblées pour former des films minces transparents dont la surface effective est grande. Les particules colloïdales formant l'assemblage sont en contact électronique, permettant ainsi le transport de la charge électrique à travers le film.

2.2.2 Propriétés optiques

2.2.2.1 Absorption optique des semiconducteurs colloïdaux:

Théorie de Mie

Les semiconducteurs absorbent la lumière dont la longueur d'onde est inférieure à λ_g , l'écart d'absorption fondamentale, et qui est relié à l'énergie de la bande interdite via:

$$\lambda_g \text{ (nm)} = 1240/E_g \text{ (eV)} \quad (2.2)$$

Au sein du semiconducteur, l'extinction de la lumière obéit à une loi exponentielle:

$$I = I_0 \exp(-\alpha l) \quad (2.3)$$

où l est la distance de pénétration de la lumière et α la longueur réciproque d'absorption. Près du seuil d'absorption, la valeur de α augmente de pair avec l'énergie du photon; le plus souvent une fonction du type,

$$\alpha h\nu = \text{const.} (h\nu - E_g)^n \quad (2.4)$$

donne une description satisfaisante du comportement de l'absorption dans ce domaine des longueurs d'onde. L'exposant n prend une valeur de 0.5 pour une transition directe et une valeur 2 pour une transition indirecte qui exige une contribution des phonons du réseau afin de compenser le changement parvenu au vecteur d'onde lors de la transition du niveau supérieur de la bande de valence au niveau inférieur de la bande de conduction du semiconducteur.

En solution, les particules semiconductrices colloïdales extraient la lumière du faisceau incident par diffusion et par absorption. En considérant une seule particule sphérique, Mie a obtenu une solution rigoureuse d'absorption et de diffusion (Grätzel, 1988). Ceci peut aussi être appliqué pour une collection de sphères si un bon nombre de conditions sont satisfaites. Parmi ces dernières, si la taille des particules est plus petite que la longueur d'onde de lumière incidente ($R \ll \lambda$), on obtient, pour la longueur réciproque d'absorption, α (unité cm^{-1}), de la lumière dans la solution contenant le colloïde:

$$\alpha = \frac{18\pi c_p V_p n_s^3 \varepsilon_2}{\lambda(\varepsilon_1 + n_s^2)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (2.5)$$

où $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ est le complexe de la constante diélectrique de la particule, c_p est la concentration, exprimée en nombre de particules par unité de volume, V_p est le volume d'une particule, n_s est l'indice de réfraction du solvant dans lequel le colloïde est dispersé.

2.2.2.2 Absorption optique des semiconducteurs ultra-petits (Particules-Q): Effets de la taille quantique

Quand le rayon de la particule devient très petit, des déviations à partir de l'équation de Mie ont lieu et ceci est dû aux effets de la quantification de la taille qui ont pour conséquence la délocalisation des charges dans un espace confiné. Brièvement, les effets de la quantification de la taille commencent à se manifester quand le diamètre du semiconducteur colloïdal devient plus petit ou égal au rayon de Bohr du premier exciton dans le semiconducteur. Le rayon de Bohr des porteurs de charge est relié à leur masse effective:

$$r_B = \frac{h^2 \varepsilon \varepsilon_0}{c^2 \pi^* m_e} \quad (2.6)$$

En négligeant les contributions venant des trous de la bande de valence, les effets de quantification de taille, par exemple pour TiO_2 , dont les études sont des plus élaborées, sont alors envisagés pour des particules de rayons < 10 Å (avec $\pi^* m_e = 9m_e$ et $\varepsilon = 170$ (Grätzel, 1988)). La limite de 10 Å est, cependant, une valeur minimale comparée à d'autres particules semiconductrices, ce qui est dû au fait que le TiO_2 est caractérisé par une masse d'électron effective élevée. Plusieurs travaux ont été rapportés pour l'étude des effets de quantifica-

tion de taille. Un travail d'un grand mérite est celui de Papavassiliou (1979) qui constata un déplacement vers la région du bleu de l'absorption fondamentale et de l'émission des petites particules CdS quand leurs rayons diminuent au-dessous de la taille où les effets de confinement des porteurs de charge deviennent détectables.

Outre l'augmentation de la bande interdite, le confinement local des porteurs de charge se traduit par une formation des états électroniques discrets dans les bandes de valence et de conduction (figure 2.2). À première approximation, l'espacement en énergie entre les niveaux quantifiés observés est inversement proportionnel à la masse effective et le carré du diamètre de la particule.

Plusieurs tentatives ont été faites pour calculer les niveaux d'énergie électronique dans de tels systèmes quantiques. Nous citons à cet égard les travaux de Brus (Brus, 1984). Selon ce dernier, l'énergie des niveaux quantifiés d'une particule semiconductrice sphérique, avec un rayon R , est donnée, à première approximation, par l'expression:

$$E_g(R) \cong E_g(R = \infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{8R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (2.7)$$

Le premier terme dans cette équation désigne la bande interdite du semiconducteur volumique, le second terme correspond à la somme des énergies de confinement pour l'électron et le trou et le dernier terme est l'énergie d'interaction coulombienne.

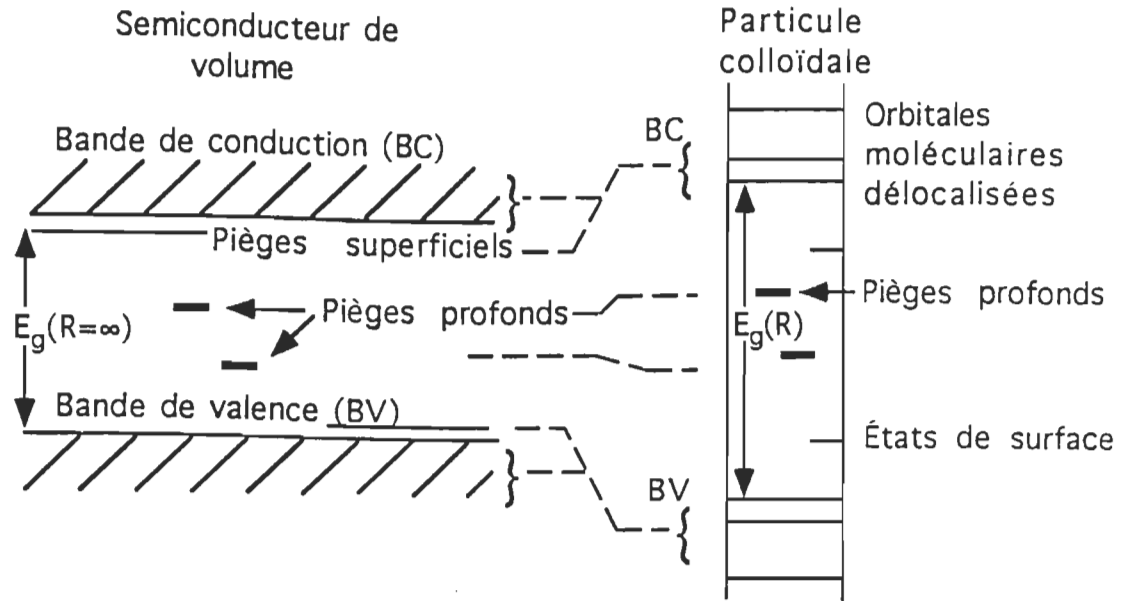


Figure 2.2 Diagramme de corrélation spatiale des états électroniques pour les semi-conducteurs volumiques et colloïdaux (tiré de Grätzel, 1988).

Le terme coulombien fait déplacer $E_g(R)$ jusqu'aux faibles énergies de façon inversement proportionnelle à R , pendant que les termes de localisation quantique déplacent $E_g(R)$ jusqu'aux énergies plus élevées de façon inversement proportionnelle à R^2 . Comme résultat, la bande interdite apparente augmentera toujours pour les rayons R suffisamment faibles, ce qui explique le déplacement vers la région du bleu typiquement observé dans les spectres d'absorption des particules Q .

Cependant, le déplacement vers le bleu du seuil d'absorption fondamentale peut aussi provenir du processus de charge (contraire de décharge), c'est-à-dire à grande concentration d'électrons dans la particule semiconductrice (Liu et al., 1989). L'origine de ce phénomène, appelée "Burstein-shift" (déplacement de Burstein), provient du fait que la probabilité d'absorption

dépend, respectivement, du nombre d'occupations dans les niveaux des bandes de valence et de conduction. Pour les systèmes sous illumination, ce nombre d'occupations dépendra du potentiel rédox dans la solution et des ions adsorbés à la surface. Par exemple, le seuil d'absorption fondamentale se déplacera vers le bleu avec l'augmentation de l'intensité lumineuse.

2.2.3 Propriétés électroniques

2.2.3.1 Position des niveaux de bande

La position des niveaux de bande et des bandes interdites d'un certain nombre de matériau ionique covalents à l'état de volume sont présentés sur la figure 2.3. Les données se réfèrent aux conditions où le semiconducteur est en contact direct avec des électrolytes rédox aqueux à $\text{pH} = 1$. La connaissance de la position des bandes ou des potentiels de bande plate est fort utile, dans la mesure qu'elle nous renseigne sur les limitations thermodynamiques liées aux photoréactions pouvant avoir lieu avec les porteurs de charges.

2.2.3.2 Région de charge d'espace et courbures de bande

La génération d'une région de charge d'espace exige le transfert des porteurs de charge mobiles entre le semiconducteur et l'électrolyte, causant par conséquent une déficience d'un type de charge par rapport à l'autre. Pour les semiconducteurs volumineux en contact avec un milieu liquide, le transfert de charges peut prendre place seulement en présence d'un accepteur ou d'un donneur d'électrons. Ainsi, une réaction rédox interfaciale est primordiale pour produire un champ électrique au sein du semiconducteur. À l'intérieur

de la région de charge d'espace, les bandes de valence et de conduction se ver-
ront courbées. On caractérise l'épaisseur de la couche superficielle où s'établit

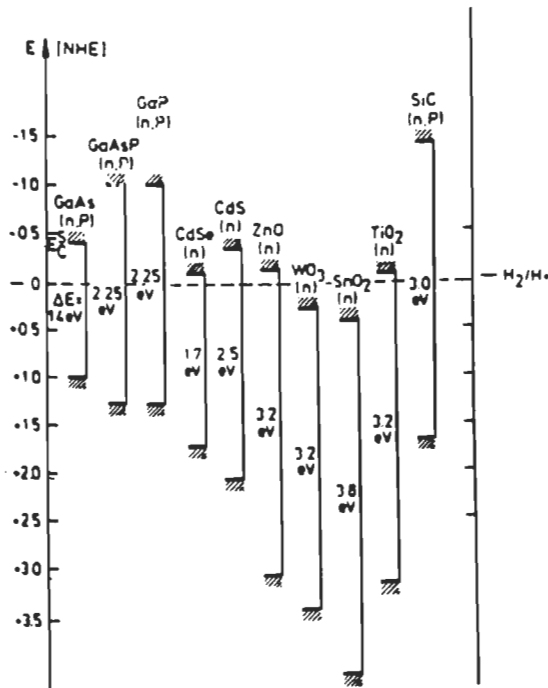


Figure 2.3 Position des niveaux de bande de plusieurs semiconducteurs en contact avec un électrolyte aqueux à pH1 (tiré de Grätzel, 1988).

une charge d'espace, et où les bandes se déforment d'une façon marquée sous l'effet du champ électrique par une grandeur désignée sous le nom de l'effet d'écran de Debye et définie par la relation:

$$L_D = \frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{2e^2 n_0} \quad (2.8)$$

où ϵ , ϵ_0 , e et n_0 représentent, respectivement, la constante diélectrique statique du matériau, la permittivité du vide, la charge élémentaire et la concentration en porteurs de charges majoritaires du semiconducteur.

Dans la pratique quatre situations peuvent se présenter:

i) En absence de charge d'espace, on a une situation dite de "bandes plates";

ii) Si l'on injecte dans un semiconducteur des charges de même signe que celui de ses porteurs majoritaires, on obtient une couche dite d'accumulation. Dans un semiconducteur de type n, les bandes s'incurvent au voisinage de l'interface vers le bas;

iii) Le transfert hors du solide de charges de même signe que celle des porteurs majoritaires aboutit à un épuisement de ces charges mobiles dans la couche superficielle; la charge d'excès y étant donnée uniquement par les états donneurs ou accepteurs ionisés immobiles. Dans ce cas, la zone est appelée couche d'épuisement; pour un semiconducteur de type n, les bandes se déforment vers le haut;

iv) Si le champ électrique extérieur appliqué est tel que la concentration des porteurs majoritaires dans la couche d'épuisement tombe au dessous de la concentration intrinsèque, la couche superficielle va s'enrichir en porteurs minoritaires. Le résultat en est la création d'une couche où le type de conduction est changé et appelée couche d'inversion.

On a vu au paragraphe 2.1 que les énergies électroniques, pour un semiconducteur, étaient caractérisées par les niveaux des bandes de conduction, E_{BC} , et de valence, E_{BV} , ainsi que par le niveau de Fermi, E_F ; ce dernier étant équivalent au potentiel électrochimique des électrons et des trous. Conformément au modèle de Gerischer (1970), on peut également introduire un niveau de Fermi, $E_{F,el}$, pour un système rédox dans l'électrolyte, qui est équivalent au potentiel rédox du couple (Moser, 1986). En établissant le contact entre le semiconduc-

teur et un électrolyte contenant un système rédox, un état d'équilibre est atteint où le niveau de Fermi est identique des deux cotés de l'interface:

$$E_F = E_{F,el} \quad (2.9)$$

L'équilibre est obtenu par transfert d'électrons entre le solide et la solution et contribue de ce fait à l'établissement de la charge d'espace à l'intérieur du semi-conducteur.

Dans la physique du solide, l'énergie de l'électron dans le vide est généralement adoptée comme référence absolue. Dans les systèmes électrochimiques, par contre, c'est l'électrode normale à hydrogène (NHE), l'électrode saturée de calomel (SCE), ou une électrode argent/argent chlorure (Ag/AgCl) qui est prise comme référence de l'échelle conventionnelle des potentiels. Le passage de l'un des systèmes de référence à l'autre est aisé dès que l'on connaît l'énergie correspondant à l'électrode de référence par rapport au niveau de l'électron dans le vide. Pour un couple rédox, de potentiel standard Φ° , on a en effet:

$$E_{\text{passage}} = E_{\text{ref.}} - e\Phi^\circ \quad (2.10)$$

Pour un semiconducteur usuel, la longueur de l'effet d'écran de Debye est de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} m. Ce qui signifie que dans des particules suffisamment petites, la largeur de la couche de charge d'espace peut approcher la taille du cristal. Le champ électrique extérieur appliqué à l'interface pouvant affecter la totalité du solide, on s'attend à un changement important du profil du potentiel à l'intérieur du semiconducteur et à une atténuation de la courbure des bandes pour une diminution progressive des dimensions de l'échantillon.

La figure 2.4 illustre l'exemple d'une plaque semiconductrice de type n d'épaisseur $2L$. En (a), le semiconducteur n'est pas chargé et une situation de

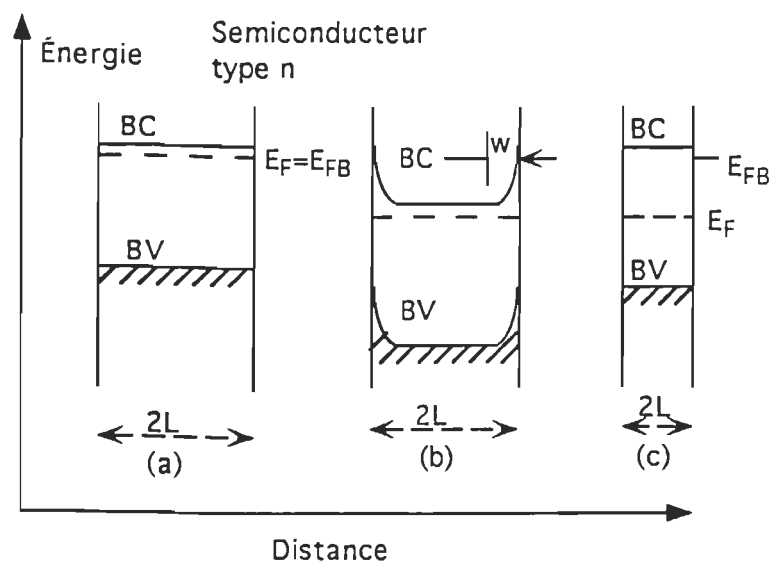


Figure 2.4 Diagramme des bandes pour une plaque semiconductrice de type n, d'épaisseur $2L$; (a) non chargée, (b) après transfert d'électrons à la solution avec $L \gg L_D$ et (c) même situation que (b) mais $L < L_D$ (tiré de Moser 1986).

bandes plates prévaut, avec $E_F = E_{FB}$ (énergie de bande plate). La partie (b) montre la même plaque après épuisement de ses porteurs majoritaires par transfert d'électrons à la solution électrolytique. Si $L \gg L_D$, la profondeur w de la couche d'épuisement est nettement inférieure à l'épaisseur de la plaque; la région intérieure du matériau est électriquement neutre et les bandes d'énergie y sont horizontales.

Enfin, les dimensions de la plaque sont diminuées en (c) de telle sorte que $L \leq L_D$. Cette fois-ci, w est comparable à l'épaisseur de l'échantillon; tout le volume peut alors être considéré comme uniformément chargé et les bandes à

nouveaux plates. Il est à noter, que la chute de potentiel possible dans la couche de Helmholtz n'étant pas affectée, l'énergie de bande plate, E_{Fb} , n'est pas modifiée. Par contre, l'épuisement total des électrons de la bande de conduction et la faible différence de potentiel possible à l'intérieur du matériau ont pour conséquence importante que le niveau de Fermi n'est plus étroitement associée à la bande de conduction, comme c'est généralement le cas pour un semiconducteur de type n, mais se situe à l'intérieur de la bande interdite en s'alignant sur le potentiel de Fermi du milieu situé au-de là de l'interface. Le même comportement est évidemment attendu de la part d'un semiconducteur de type p, finement dispersé et soumis à un cas d'épuisement de ses porteurs de charge majoritaires par injection d'électrons.

Albery et Bartlet (1984), en intégrant l'équation linéarisée de Poisson-Boltzmann,

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\phi}{dr} \right) = \frac{r^2 \phi}{L_D^2} \quad (2.11)$$

ont été à même de calculer la distribution de potentiel dans une particule d'un semiconducteur soumise à un champ électrostatique sphérique extérieur. La différence de potentiel $\Delta\Phi$ entre le centre de la particule ($r=0$) et un point situé à une distance r de celui-ci à l'intérieur du solide est donnée par la relation:

$$\Delta\Phi = \left(\frac{kT}{6e} \right) \left(\frac{r - (r_0 - W)}{L_D} \right)^2 \left(1 + \frac{2(r_0 - W)}{r} \right) \quad (2.12)$$

où r_0 représente le rayon de la particule sphérique, W la profondeur de la couche de charge d'espace et L_D la longueur de Debye, définie dans l'équation 2.8.

Dans le cas où la particule est suffisamment grande et $r_0 \gg w$, la relation se simplifie en:

$$\Delta\Phi = \frac{kT}{2e} \left(\frac{r - (r_0 - W)}{L_D} \right)^2 \quad (2.13)$$

Pour $r = r_0$, la chute maximale de potentiel dans la particule, entre son centre et la surface, est donc:

$$\Delta\Phi_0 = \frac{kT}{2e} \left(\frac{W}{L_D} \right)^2 \quad (2.14)$$

Ces deux dernières relations sont les mêmes dans le cas d'électrodes planes, ce qui indique que pour des cristaux de grandes dimensions la symétrie sphérique n'a que peu d'importance.

Finalement, pour des particules très petites, où $w = r_0$, l'équation (2.12) se réduit à l'égalité:

$$\Delta\Phi = \frac{kT}{6e} \left(\frac{r}{L_D} \right)^2 \quad (2.15)$$

Cette dernière permet d'établir le critère des dimensions des particules pour lequel la chute de potentiel maximale $\Delta\Phi$ entre la surface et le centre devient négligeable quant à son influence sur le transport des porteurs de charge et donc pour lequel le semiconducteur peut être considéré comme exempt de champ interne. La diffusion des porteurs de charges l'emporte sur la migration (Curran, 1983) pour:

$$\Delta\Phi \leq \frac{2kT}{e} \cong 50\text{mV} \quad (2.16)$$

d'où:

$$r \leq (12)^{\frac{1}{2}} L_D \quad (2.17)$$

Prenons, par exemple, le dioxyde de titane de formule effective TiO_x , où $x = 1.983-2.000$, qui est stoechiométriquement déficient en oxygène (Moser, 1986). Cette déficience, qui dépend fortement des conditions de préparation de l'oxyde, peut être attribuée aussi bien à des lacunes d'oxygène qu'à des ions Ti^{3+} interstitiels qui, se dissociant en Ti^{4+} et en électrons libres, agissent comme donneurs d'électrons. De ce fait, ce matériau se trouve être habituellement un semiconducteur de type n, pour lequel:

$$n_0 = 10^{17} \text{ cm}^{-3} \quad \text{et} \quad \epsilon = 130 \quad (\text{Moser, 1986})$$

Dans cet exemple, le critère (2.10) deviendra:

$$L_D = 3.5 \times 10^{-8} \text{ m} \quad \Rightarrow \quad r = 120 \text{ nm} \quad (2.18)$$

2.2.3.3 Séparation de charges induite par éclaircissement:

Tel qu'il a été signalé dans la section précédente, la courbure de bande dans les particules très petites est faible et la séparation de charge n'aura lieu que par diffusion. L'absorption de lumière provoque une génération de paires électrons-trous qui sont orientées de façon spatialement aléatoire le long du chemin optique. Ces porteurs de charges se recombinent ou diffusent vers la surface où ils seront soumis à des réactions chimiques avec des solutés convenables ou des catalyseurs déposés sur la surface des particules. En appliquant le modèle de la marche aléatoire (Moser, 1986), dans le but de décrire le mouvement des por-

teurs de charges, on obtiendrait pour le temps de transit moyen de l'intérieur de la particule à la surface de cette dernière, l'expression:

$$\tau_D = \frac{r_0^2}{\pi^2 D} \quad (2.19)$$

Pour les semiconducteurs colloïdaux, τ_D est, au plus, de quelques picosecondes (ps). Ainsi, pour TiO_2 colloïdal ($D_{e^-} = 2 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{s}$) dont le rayon moyen est de 6 nm, le temps moyen de transit de l'électron est de 3 ps. Du fait que dans les semiconducteurs colloïdaux la diffusion des porteurs de charges peut avoir lieu plus rapidement que leur recombinaison (~ 100 ps), il est donc envisageable d'obtenir des rendements quantiques pour les processus photo-rédox approchant l'unité. Si, éventuellement, une telle efficacité peut être obtenue, cela dépendra, certainement, de la rapidité de la suppression d'au moins un type des porteurs de charges, c'est-à-dire, soient les électrons ou les trous, une fois qu'ils atteignent l'interface. Ceci indique le rôle important joué par les cinétiques de transfert de charges interfacial.

2.2.4 Importance de la surface du semiconducteur

2.2.4.1 États de surface.

Les processus des réactions surfaciques impliquent la participation directe de la surface à travers des interactions électroniques entre le réseau de l'état solide et l'adsorbat moléculaire. Dans ce contexte, l'une des plus importantes étapes dans la séquence d'une réaction surfacique est le transfert de charges. Le problème principal serait de lier adéquatement, entre eux, la fonction d'onde électronique du potentiel périodique défini par le réseau de l'état solide (modèle de bande) avec celle du potentiel localisé du donneur/accepteur moléculaire qui

est fortement couplé au continuum de molécules adjacentes dans la phase liquide (effets du solvant). La surface devient donc un lieu d'étude aussi bien pour des physiciens que pour des chimistes

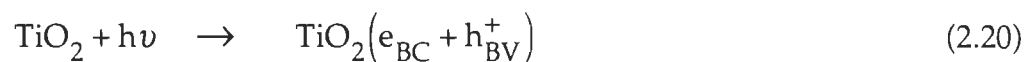
La surface, elle même, peut être considérée comme un type de défauts dans la structure volumique d'un semiconducteur, et les différentes facettes du cristal d'un matériau donné peuvent exhiber différentes activités chimiques. Par exemple, il a été observé (Norton et al., 1988) que la surface (001) de TiO_2 , en solution aqueuse, produit des photocourants élevées comparativement à la face (100) du même cristal. En photoélectrochimie, il a été montré que les états de surface peuvent être des centres de recombinaison des paires électrons-trous et que le piégeage des porteurs de charges à la surface est une étape dominante dans une corrosion électrochimique.

La surface peut aussi être modifiée par différentes substances pour un effet désiré donné. Par exemple, l'adsorption d'une molécule spécifique peut rendre les sites de surface passifs qui, autrement, seraient électrochimiquement actifs. Ceci a été expérimenté de façon intensive afin d'éviter la photocorrosion des semiconducteurs destinés pour la conversion de la lumière solaire. Un autre type de modification de surface est la sensibilisation par pigment organique dont le principe a été décrit au chapitre 1.

2.2.4.2 Piégeage des porteurs de charges

Les particules semiconductrices colloïdales contiennent une densité de sites-défauts, le plus souvent, à la surface du semiconducteur, et la nature de ces sites-défauts dépend fortement de la méthode de la synthèse chimique. Aussitôt après excitation optique, les porteurs libres sont piégés dans les sites-

défauts et ces porteurs de charges piégés subiront, par la suite, des recombinaisons radiatives et nonradiatives (2.20)-(2.22).



où e_{BC} et h_{BV} sont les porteurs de charges libres dans les bandes de conduction et de valence, e_{t} et h_{t} sont, respectivement, les électrons et les trous piégés. Une telle accumulation de charges dans une couche immédiate de la surface du semiconducteur colloïdal est importante pour l'amélioration de l'efficacité des réactions rédox interfaciales.

CHAPITRE 3

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

3.1 MATÉRIAUX ET PRODUITS

3.1.1 Produits utilisés

Les solvants utilisés comme l'éthanol (200 proof), l'iso-octane, l'acétonitrile, le cyclohexane, sont d'une haute pureté (de grade HPLC) et ne nécessitent pas de purification supplémentaire. Les autres agents chimiques tels que l'acide chlorhydrique concentré, l'hydroxyde d'ammoniaque concentré sont aussi d'une grande pureté. L'acide oxalique concentré (0.31 M) a été préparé à partir de la poudre d'acide oxalique.

Le tungstate de sodium, $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, utilisé pour la préparation des colloïdes de WO_3 , provient de la compagnie Aldrich Chemicals, Milwaukee, WI.

Les solutions stock de SnO_2 colloïdal (18%) et de SiO_2 (14.5%) ont été obtenues, respectivement, des compagnies Alfa Chemicals, Word Hill, MA, et Nalco Chemicals, ILL.

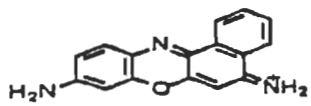
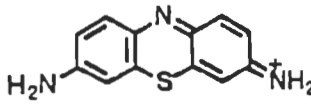
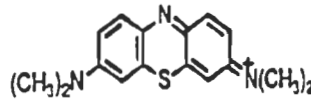
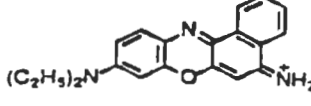
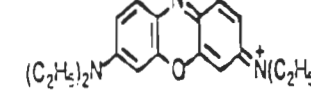
Les électrodes optiquement transparentes (OTE: optically transparent electrodes) ont été découpées à partir des plaques de verre recouvertes de films minces de dioxyde d'étain (SnO_2) dopé à l'indium (1.3 mm d'épaisseur, $20 \Omega/\text{cm}^2$). Ces plaques sont fournies par la compagnie Donneley, Corp. (Holland,

MI., USA). Il ne faut pas confondre OTE avec une électrode de SnO₂ nanocristallin préparée à partir des colloïdes de SnO₂. Les électrodes OTE sont fortement dopés de sorte que leur conductivité devient très élevée tout comme les métaux.

3.1.2 Accepteurs organiques d'électrons (colorants modèles)

Les structures moléculaires des différents colorants utilisés sont récapitulés dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 Structure moléculaire des colorants modèles

Colorant	Structure
Violet de cristal	
Thionine	
Bleu de méthylène	
Nile bleu	
Oxazine 725	

Les colorants d'oxazine sont obtenus de la compagnie Exciton. Le bleu de méthylène, le violet de cristal et la thionine ont été obtenus de la compagnie

Fluka Chemika, Ronkonkoma, NY, et purifiés au laboratoire par d'autres chercheurs en utilisant la colonne chromatographique.

3.1.3 Sensibilisateurs organiques

La Chl-a utilisée nous est fournie par la compagnie Trifolio, Allemagne. Elle est livrée sous atmosphère d'argon dans une ampoule scellée. La figure 3.1 présente la structure moléculaire de la Chl-a.

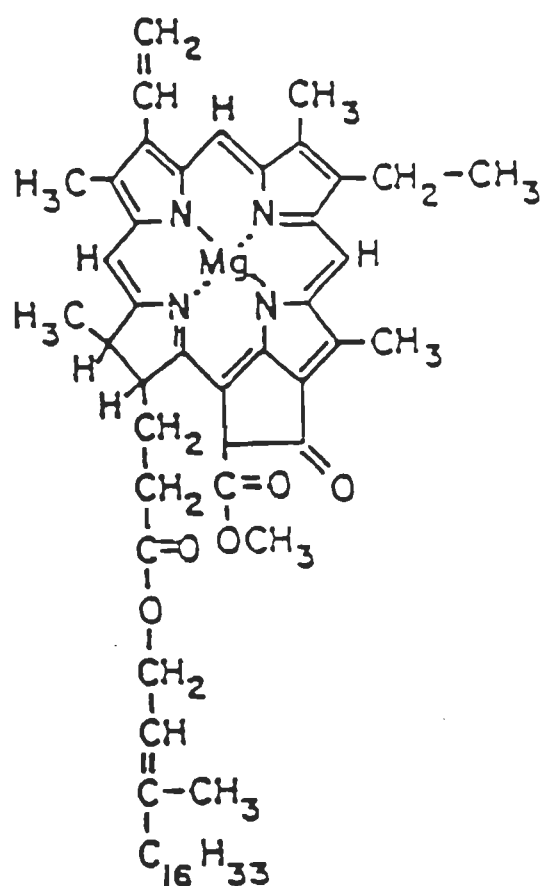


Figure 3.1 Structure moléculaire de la chlorophylle a (Tiré de Nasr, 1993)

Le complexe organométallique, Ru (2,2'-bipyridine)₂(2,2'-bipyridine-4,4'-acide carboxylique)²⁺ (référé aussi comme Ru(bpy)₂(dcbpy)²⁺ ou encore comme

Ru(II)), a été synthétisé par Xin Hua et Robin Dahlgren, à l'Université de Notre Dame, Notre Dame, IN., en utilisant la méthode de la littérature (Fuchs et al., 1987). Le contre ion de ce cation, Ru(II), est l'ion perchlorate $[(\text{ClO}_4^-)_2]$. La figure 3.2 présente la structure moléculaire du complexe de Ru(II).

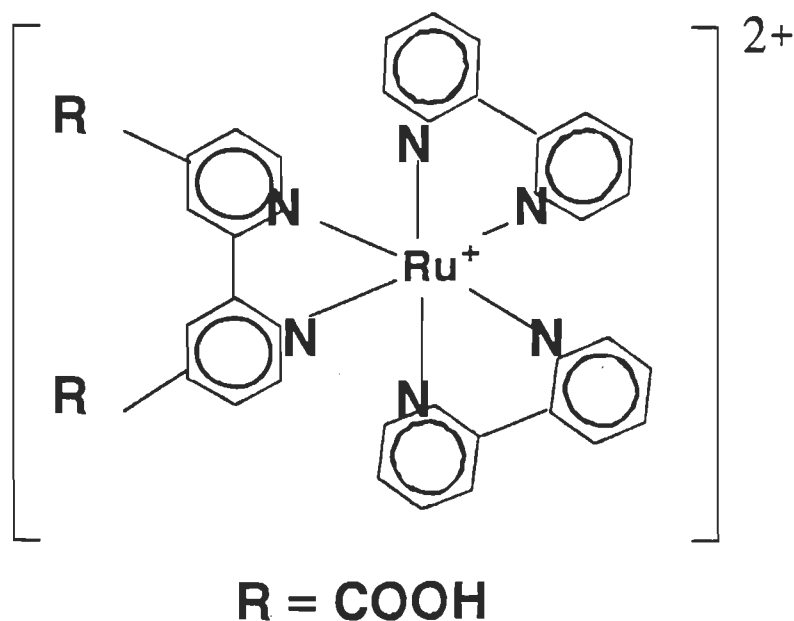


Figure 3.2 Structure moléculaire du Ru $(2,2\text{'-bipyridine})_2(2,2\text{'-bipyridine-4,4\text{'-acide carboxylique})^{2+}$

3.2 PRÉPARATION DES SEMICONDUCTEURS OXYDES MÉTALLIQUES COLLOÏDAUX

La majorité des semiconducteurs colloïdaux préparés à ce jour sont des oxydes ou des chalcogénides de différents métaux. La préparation nécessite généralement la précipitation des colloïdes à partir des solutions homogènes (contenant des précurseurs convenables) par addition contrôlée d'anions (ou cations) ou une hydrolyse forcée. Bien sur, il y a nécessairement addition de

cations (ou anions respectifs) correspondants. Une grande attention est alors exigée pour arrêter la précipitation, au moment propice, avant qu'une formation d'agglomérats ait lieu. La référence de Kamat (1993) constitue une revue récente des techniques de préparation. Dans ce qui suit, nous allons présenter la préparation des différents semiconducteurs oxydes métalliques colloïdaux utilisés dans le présent travail.

3.2.1 WO₃ colloïdal

La suspension colloïdale transparente de WO₃ préparée par la méthode de Nenadovic et al. (1984) consiste à un oxyde de tungstène dihydraté, WO₃.2H₂O. À l'origine, on prépare un précurseur (le colloïde acide tungstique) par la dissolution de 3.7 g de tungstate de sodium, Na₂WO₄.2H₂O (Aldrich), dans 100 mL d'eau distillée en ajoutant goutte-à-goutte de l'acide chlorydrique concentré sans agitation jusqu'à atteindre un pH ~ 4. Un précipité gélatineux blanc se forme et est aussitôt lavé plusieurs fois à l'eau (0-5°C) dans le cas d'une solution aqueuse. Nous avons aussi préparé la solution finale dans l'éthanol, en lavant le précipité gélatineux à l'éthanol distillé (0-5°C). Le précipité (WO₃.2H₂O) ainsi obtenu est dissout, respectivement, selon le type de l'expérience, dans l'eau distillée ou l'éthanol à température modérée (~ 50°C), et en présence de différentes concentrations d'acide oxalique. Contrairement à la méthode de Nenadovic, nous avons considéré différentes concentrations d'acide oxalique (0.16 - 0.31 M) en empêchant la dialyse de la solution qui amène à sa suppression. En effet, la présence de ce dernier s'avère importante en ce qui a trait aux effets chromiques induits dans les colloïdes de WO₃. Les colloïdes WO₃ (0.4 M) demeurent stables, spécialement aux pH acidiqes.

Notons que toutes les mesures sont faites avec des solutions fraîchement préparées.

Le diamètre des particules peut être estimé par deux approches différentes: (i) par le déplacement vers le bleu de l'absorption fondamentale des colloïdes WO_3 (voir figure 4.2 du chapitre 4); (ii) par la méthode directe en utilisant la microscopie à transmission électronique (MTE Hitachi H600), en déposant une goutte séchée sur une grille de graphite et placée sous vide à l'intérieur du microscope (voir figure 3.3; photographie prise avec une

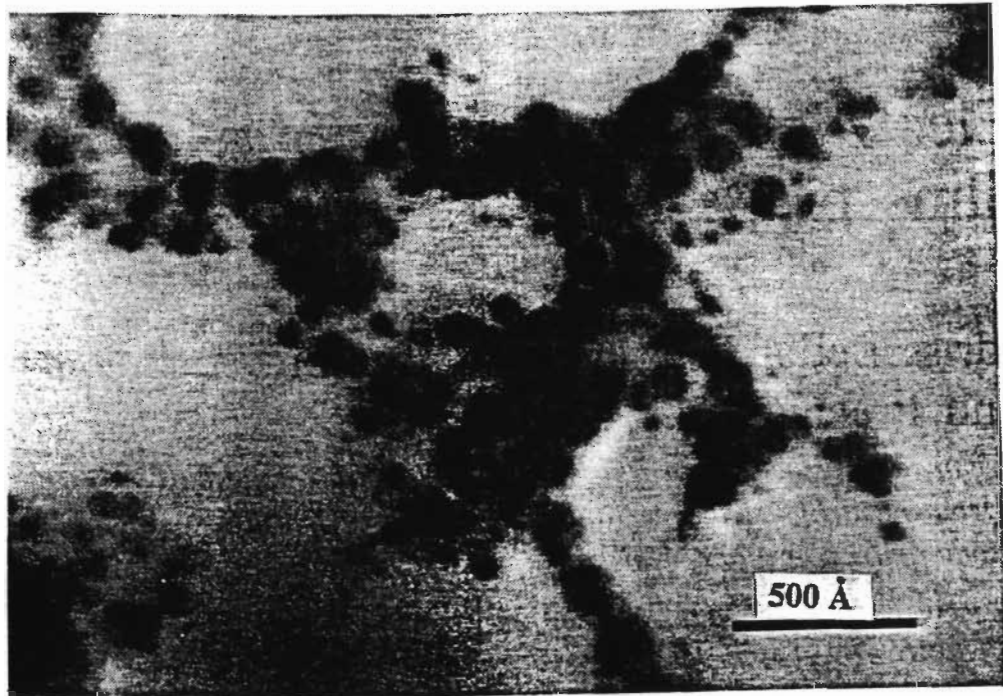


Figure 3.3 Micrographie à transmission électronique des colloïdes de WO_3 .

amplification de 200 000). Cette micrographie a été prise par Dr. P. Michael du département de Biologie de l'Université de Notre-Dame, Notre-Dame, IN.

Selon la figure 3.3, les particules de WO_3 sont presque sphériques avec des diamètres se situant entre 20 et 120 Å.

3.2.2 SnO_2 colloïdal

Le semiconducteur colloïdal est un semiconducteur de type-n du fait de sa déficience stochiométrique en oxygène. La lacune présente devient donneur d'électrons. Pour stabiliser les films formés à partir des colloïdes de SnO_2 , nous avons ajouté de l'hydroxyde d'ammoniaque concentré (NH_4OH) à la solution; pour 1 mL de la suspension de SnO_2 stock (18%), diluée dans 100 mL d'eau



Figure 3.4 Micrographie à transmission électronique des colloïdes de SnO_2 .

distillée, 3 mL de NH_4OH concentré sont ajoutés à la solution. De façon similaire aux colloïdes de WO_3 , nous avons appliqué la technique MTE aux colloïdes de SnO_2 (figure 3.4). Là encore, les colloïdes sont presque sphériques et présentent des diamètres se situant entre 30-50 Å.

3.2.3 SiO₂ colloïdal:

Comme dans le cas de SnO₂, la stabilité des films formés à partir des colloïdes de SiO₂ est rendue possible en ajoutant dans cette dernière de l'hydroxyde d'ammoniaque concentré (NH₄OH) dans les mêmes proportions que celles employées pour les films de SnO₂. Le diamètre des particules, donné par la compagnie Nalco Chemicals est de 30 à 50 Å.

3.3 PRÉPARATION DES FILMS SEMICONDUCTEURS NANOCRISTALLINS

3.3.1 Procédure de préparation

La déposition des particules colloïdales en films se fait généralement par deux méthodes: (i) les particules, préparées en solution, sont déposées directement sur des substrats de verre conducteurs (OTE); (ii) les particules sont formées directement sur les substrats par un processus de déposition électrochimique ou par électrodéposition (Hodes et al., 1992; Liu et al., 1993a). Seule la première méthode est considérée dans le présent travail. La figure 3.5 montre un exemple de préparation des films semiconducteurs de SnO₂ colloïdal. Les différents volumes des solutions colloïdales des différents semiconducteurs déposés sur OTE sont: (i) WO₃: 0.1-0.2 mL appliqué sur une surface de 0.8 x 3 cm²; (ii) SnO₂: 0.1 mL appliqué sur une surface de 0.8 x 3 cm², pour une épaisseur d'environ 0.5 µm; (iii) SiO₂: 0.1 mL appliqué sur une surface de 0.8 x 3 cm². Les volumes de ces solutions déposées correspondent aux volumes optimisés en fonction de l'efficacité de génération de photocourant. Les films sont, par la suite, séchés à l'air ambiante sur une plaque chauffante;

ils seront ensuite chauffés à une température de 400° C pendant une heure. Cette simple approche de déposition des colloïdes sur une surface donnée et l'incubation encourue produit un film mince optiquement transparent et hautement poreux et qui reste robuste avec une excellente stabilité en milieu acide ou alcalin (pH 1-13). Cette stabilité est encore observée lors de plusieurs cycles de balayage électrochimique. Laissés pendant plusieurs jours, on peut, toutefois, détecter pour certains films des diminutions de leur photoréponse.

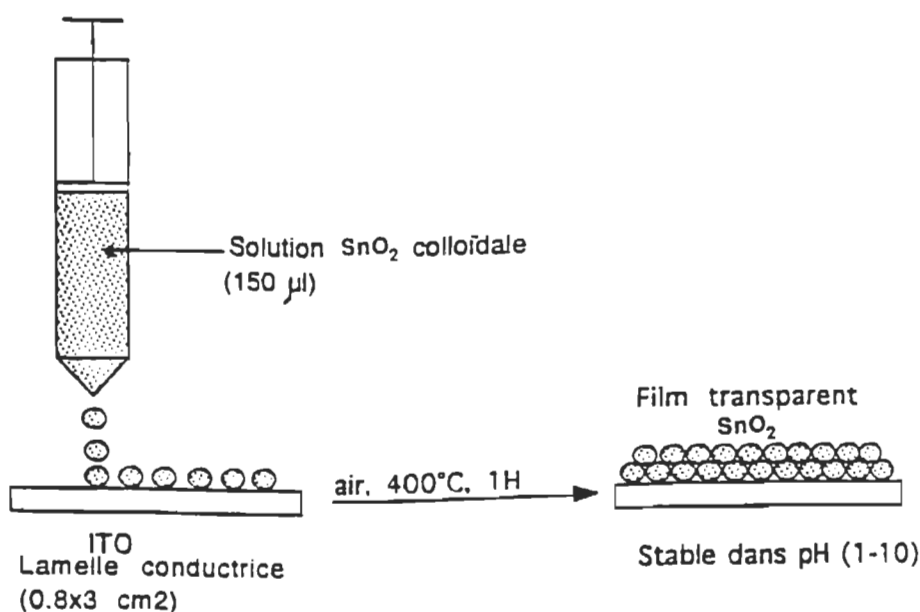


Figure 3.5 Procédure de préparation d'un film semiconducteur nanocristallin (SnO₂)

L'épaisseur (e) approximative des films de SnO₂ a été déterminée à partir de la densité du matériau (SnO₂) et certains paramètres géométriques en utilisant l'expression simple:

$$e = \frac{m}{d \cdot s} \quad (3.1)$$

où m est la masse du film déposé (mesurée en grattant le film solide de la surface), d ($=6.95$) est la densité du SnO_2 et s ($=0.8 \times 2 \text{ cm}^2$) est la surface du film déposé.

3.3.2 Analyse de surface

La morphologie de la surface du film de SnO_2 a été observée par le microscope à balayage électronique (MBE). Cette imagerie MBE a été effectuée par D. Peggy Mochel du centre de microanalyse des matériaux de l'Université de l'Illinois, Urbana-Champaign, IL., aux frais du département d'énergie des USA.

L'analyse par diffraction aux rayons-X (RDX) de la surface du film de SnO_2 nanocristallin a été effectuée par D. Gunashekharan du département de génie chimique de l'Université de Notre-Dame, Notre-Dame, IN. Les conditions expérimentales étaient les suivantes: 45 kV, 30 mA. CTHV=2450; début de balayage à 20° et fin de balayage à 100° ; vitesse de balayage = 1° (2 théta)/min.

3.3.3 Modification surfacique avec les molécules sensibilisatrices, la Chl-a et le complexe Ru(II).

Les films semiconducteurs de métaux oxydes poreux préparés à partir des suspensions colloïdales jouissent d'une grande affinité à interagir avec les colorants organiques, des couples rédox et des complexes moléculaires organométalliques. Cette technique est très simple pour la sensibilisation dans le visible des semiconducteurs à large bande-interdite avec des molécules organiques. Ainsi, la modification des électrodes à semiconducteurs nanocristallins

par le complexe de ruthénium $(bpy)_2(dcbpy)^{2+}$ [ou (Ru(II))] ou par la Chl-a se fait comme suit: l'électrode de SnO_2 , préalablement chauffée à $\sim 50-55^\circ C$, est immergée dans une solution éthanolique (Ru(II), 10^{-3} M) ou d'iso-octane (Chl-a) pendant une nuit. L'électrode modifiée est, par la suite, rincée avec le solvant correspondant pour enlever l'excès de pigment.

3.4 MESURES EXPÉRIMENTALES

On distingue dans toutes les mesures faites, ici, celles faites en mode stationnaire de celles en mode transitoire. En premier volet on discute principalement de la nature des études et mesures faites dans les deux modes (stationnaire et transitoire). Enfin, une liste des appareillages utilisés et l'énoncé des détails de certaines techniques de mesure importantes feront l'objet du deuxième volet de la présente section.

3.4.1 Études en mode stationnaire:

Les différentes mesures effectuées en mode stationnaire sur les semiconducteurs colloïdaux en suspension aussi bien sous forme de films semiconducteurs nanocristallins, sont répertoriées ci-après:

- *Étude des absorbances et de fluorescence* Celle-ci est effectuée principalement par la mesure de l'absorbance ou de la fluorescence des semiconducteurs colloïdaux en suspension (ou sous forme de films) pré-adsorbés ou non par des sensibilisateurs organiques. Le plus souvent, les effets de quantification de la taille des colloïdes sont considérés dans ces études. Ces mesures sont effectuées à l'aide des spectrophotomètres d'absorption et de fluorescence. Dans certains cas où l'on a une électrode très opaque, on

l'immerge dans une cellule contenant un solvant transparent, mais avant, l'électrode de référence est aussi immergée dans le même solvant. Les spectres de fluorescence sont dans la plupart des cas corrigés par rapport au spectre de fluorescence de l'électrode de référence. Dans toutes ces mesures, l'échantillon est porté par une cellule en quartz à simple compartiment de 0.5 à 1 cm d'épaisseur et de 1 cm de largeur.

- *Étude spectroélectrochimique:* On étudie ici les variations d'absorbance des systèmes étudiés, en fonction des potentiels appliqués. On peut ainsi observer le comportement des électrons injectés dans la bande de conduction du semiconducteur en question (voir aussi les électrons piégés). Cette approche permet de déterminer par exemple le potentiel de bande plate du semiconducteur en faisant varier le pH de la solution. Dans ces mesures, l'échantillon est porté par une cellule en quartz tricompartimentale contenant trois électrodes (de travail, de référence et contre-électrode) qui sont reliées directement au potentiostat (générateur de potentiels). Pour chaque potentiel appliqué, on laisse généralement un intervalle de temps suffisant (20-60 secondes) pour permettre d'atteindre l'équilibre des électrons accumulés. Cette étude spectroélectrochimique peut aussi consister en une mesure de fluorescence en fonction du potentiel appliqué.

Une description détaillée de la cellule tricompartimentale servant de support pour l'échantillon est présentée sur la figure 3.6. Cette cellule (2 ou 5 mm de largeur) est fabriquée au Radiation Laboratory de l'Université de Notre Dame (Notre Dame, Indiana). L'électrode de travail est une électrode de carbone (pour les expériences en solution) ou l'électrode semiconductrice elle-même. Une électrode de calomel ou de chlorure d'argent et un fil de platine

joueront, respectivement, le rôle de l'électrode de référence et de contre-électrode. Un orifice est prévu dans la cellule afin d'assurer le dégazage par N_2

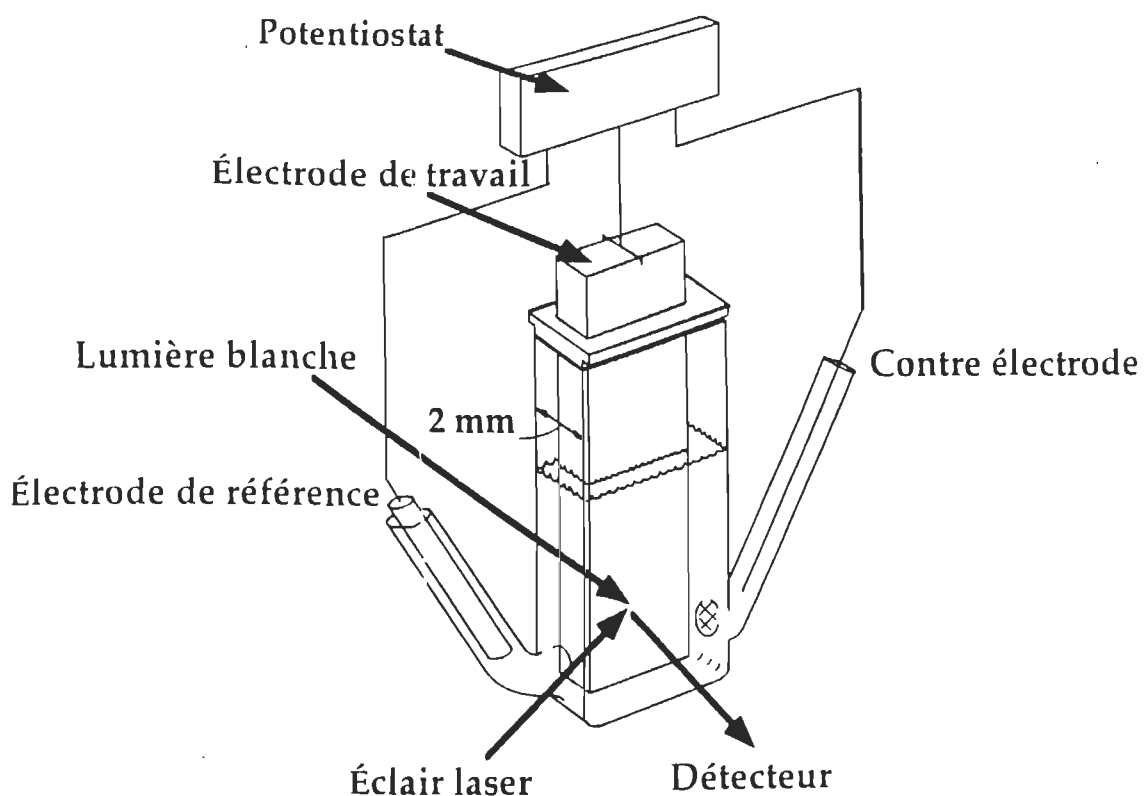


Figure 3.6 Schéma de la cellule photoélectrochimique tricompartimentale.

de la solution colloïdale ou de la solution électrolytique (dans le cas d'une électrode semiconductrice). La cellule, en soit, est adaptée aussi bien pour les mesures spectroélectrochimiques, nécessitant l'application d'un potentiel externe, que pour les mesures de l'absorption et de l'émission transitoires issues de la photolyse par éclairs laser.

Le faisceau sortant traverse un monochromateur avant d'atteindre le détecteur de photons.

- *Mesures photoélectrochimiques:* Pour les électrodes PEC, la méthode stationnaire consiste à des mesures du photocourant (à court-circuit) et du photovoltage (à circuit-ouvert) . Il est cependant difficile de déduire les constantes de vitesse pour le transfert de charges interfacial à partir de telles mesures. En effet, le photocourant est largement affecté par la recombinaison des porteurs de charges en volume et en surface. De plus, le photocourant total renferme des contributions de plusieurs processus, difficiles à discerner. Par contre, ces mesures (en mode photovoltaïque) nous permettent d'évaluer les performances des cellules PEC et d'étudier l'influence de certains paramètres expérimentaux.

Ainsi, la cellule PEC (électrode semiconductrice avec ou non un pigment adsorbé) est placée dans la cellule tricompartimentale en présence d'un électrolyte et d'une contre électrode en platine pour récupérer le courant dans le circuit extérieur. La figure 3.7 présente un schéma global du site de mesures photoélectrochimiques. Une source de lumière UV-visible, provenant d'une lampe à xénon de 250 W, est utilisée soit pour la photolyse continue (à l'état stationnaire) d'un film ou d'une solution colloïdale, ou soit pour l'excitation de la surface d'une électrode pour les mesures photoélectrochimiques. Dans ce dernier cas, un monochromateur "Bauch and Lomb" est introduit dans le parcours du faisceau d'excitation pour la sélection de la longueur d'onde d'excitation. Lors des mesures de photocourant dans le visible, on introduit sur le parcours du faisceau un filtre coupant les longueurs d'onde inférieures à 400 nm.

La mesure la plus directe consiste à calculer l'efficacité de génération de charge (appelée IPCE: Incident photon-to-current efficiency), qui est le nombre

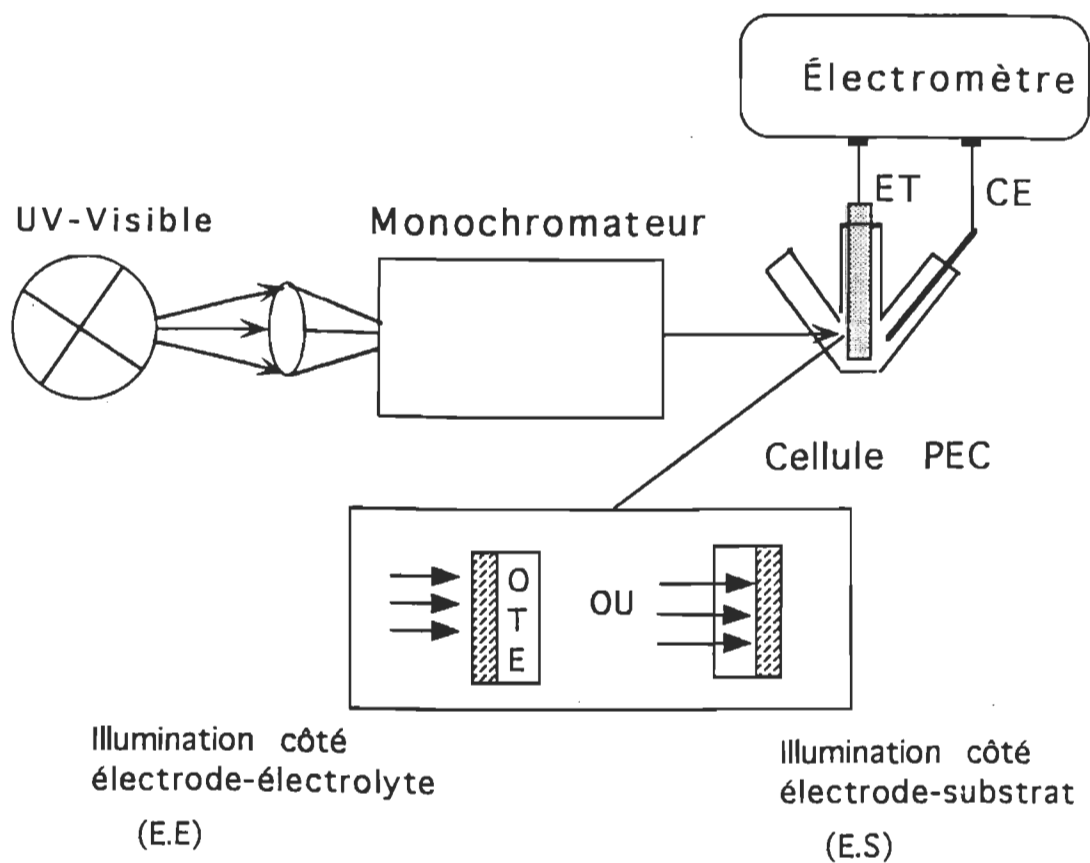


Figure 3.7 Montage expérimental pour les mesures PEC et spectroélectrochimiques; ET et CE indiquent, respectivement, l'électrode de travail et la contre électrode.

d'électrons photogénérés par le nombre de photons absorbés, à partir de l'expression suivante (Hotchandani et al., 1992a):

$$\text{IPCE (\%)} = \frac{I_{cc} (\text{A} / \text{cm}^2) \times 1240}{\lambda (\text{nm}) \times I_{inc} (\text{W} / \text{cm}^2)} \times 100 \quad (3.2)$$

où I_{cc} est le courant de court-circuit, I_{inc} est l'intensité de la lumière incidente et λ est la longueur d'onde d'excitation (les courbes tracées à partir de eq. 3.2 seront appelées spectres d'action (du photocourant)). Les paramètres expérimentaux qui pourront être modifiés sont l'épaisseur des films, la nature de l'électrolyte et, aussi, l'effet du potentiel appliqué. Dans ce dernier cas, le niveau de Fermi dans le semiconducteur peut être contrôlé par le potentiel appliqué. Les spectres d'action peuvent aussi être mesurés en fonction du potentiel appliqué.

Finalement, on peut mentionner brièvement comment la performance d'une cellule PEC peut être mesurée et analysée. L'un des principaux paramètres est le facteur de remplissage, ff . La puissance développée par la cellule PEC est le produit courant par voltage. Les caractéristiques courant-voltage, i - V , d'une cellule PEC sont d'ailleurs utilisées pour les caractériser. Sous les conditions de court-circuit, le courant est maximum (I_{cc}) mais le voltage est nul: aucune puissance n'est alors fournie au circuit. D'un autre côté (cas extrême), sous les conditions de circuit-ouvert, le voltage est à son maximum (V_{co}) mais aucun courant ne circule: la puissance fournie est nulle. Quelque part, entre ces deux extrêmes, existe une condition de puissance maximale, c.a.d., $I \times V = P_{max}$. Le rapport entre P_{max} et le produit $I_{cc} \times V_{co}$ est appelé facteur de remplissage, ff . Dans les bonnes cellules, ff est souvent supérieur à 70%. Ainsi, à partir des caractéristiques i - V , la puissance maximale peut être calculée et l'efficacité (globale) de conversion de puissance η de la cellule PEC peut être déterminée à partir de

$$\eta(\%) = \frac{I_{cc} \cdot V_{co} \cdot ff}{I_{inc}} \times 100 \quad (3.3)$$

3.4.2 Études en mode transitoire

La transparence des solutions colloïdales et des films semiconducteurs nanocristallins permet l'application de la photolyse par éclairs laser. Une solution colloïdale ou un film semiconducteur nanocristallin contenant les composés, dont les réactions photochimiques rapides (réaction de transfert de charges hétérogène ou piégeage de charges, réactions photorédox, etc..) sont à étudier, est irradié par un éclair bref et intense provenant d'un laser à impulsions. Les espèces réagissant ou se formant à la suite de l'étape primaire d'excitation sont observées par spectroscopie rapide. La mesure de la variation d'absorbance (ou d'émission), en fonction du temps et de la longueur d'onde de lumière par la solution ou le film, permet la détermination des cinétiques de réaction impliquant les espèces transitoires et, dans une certaine mesure, l'identification de ces dernières. Les différentes études et mesures effectués sont:

- *Étude des réactions photo-rédox:* Celles-ci concernent les pigments organiques adsorbés à la surface des semiconducteurs colloïdaux en suspension ou formant un film. La photolyse directe du semiconducteur par les radiations UV, (dans le cas des colloïdes en suspension) permet la réduction du pigment adsorbé, tandis que la photolyse du pigment dans le visible conduit à son oxydation. La réduction des pigments à l'obscurité est aussi possible en exploitant les électrons accumulés par piégeage dans les semiconducteurs. Ces derniers nous renseignent sur l'efficacité des semiconducteurs colloïdaux à participer activement aux réactions rédox et sur la capacité de stockage des électrons dans les semiconducteurs colloïdaux.

- *Étude spectroscopique des charges piégées:* À l'aide de la photolyse par éclairs laser (ps), on mesure l'absorbance transitoire dans le domaine du rouge-infra-rouge (rouge-IR) avec un temps de relaxation $\tau = 1/k_{ep}$; k_{ep} étant la constante de vitesse de capture ou de piégeage des électrons (τ est de l'ordre de quelques ps).
- *Spectre général de l'absorbance transitoire:* Ce spectre nous permet d'observer les tous premiers évènements ayant lieu immédiatement après la formation d'électrons-trous dans le semiconducteur, ou bien la formation de l'état excité du sensibilisateur adsorbé.
- *Étude spectroélectrochimique:* Celle-ci est effectuée de la même façon que celle faite en mode stationnaire. On mesure dans ce cas-ci les différences d'absorbance transitoire d'une électrode semiconductrice. À la place d'une lumière continue, un éclair bref d'un laser est alors ciblé sur la surface de l'électrode semiconductrice pré-adsorbée ou non par un pigment organique. Cette situation correspond au cas de la position (2) sur la figure 3.6.
- *Étude des cinétiques de transfert d'électrons:* Les constantes de vitesse de transfert d'électrons (k_{et}) peuvent être calculées au moyen de deux techniques différentes: (i) en utilisant l'absorption transitoire (ΔA) au maximum de blanchiment du pigment adsorbé responsable de l'injection de l'électron ou (ii) en utilisant l'émission transitoire par la détermination du temps de transfert d'électrons τ_s . Les détails des calculs sont explicités dans les chapitres 4, 6 et 7. La procédure utilisant la photolyse par éclairs laser est décrite ci-après.

3.5 APPAREILLAGE

Une partie non négligeable des résultats présentés dans ce travail, aussi bien pour les dispersions colloïdales transparentes que pour les électrodes à base de semiconducteurs nanocristallins, a été obtenue par l'application de la technique de photolyse par éclairs laser.

3.5.1 Photolyse par éclairs laser (ns)

Les expériences de photolyse par éclairs lasers et les durées de vie d'émission ont été réalisées au Radiation Laboratory de l'Université de Notre Dame, Notre Dame, IN., États Unis. L'installation la plus couramment utilisée, schématisée sur la figure 3.8, permet d'effectuer toutes les mesures de photolyse par éclairs laser (ns). Les impulsions lumineuses sont fournies par trois différents lasers, chacun opérant suivant le type d'expérience. Une cellule électro-optique, contrôlant le déclenchement, assure des impulsions dont la largeur à mi-hauteur ne dépasse pas 10 ns. Les différents lasers utilisés sont:

- le laser à l'azote, N_2 , (PRA-LN-1000), opérant à 337 nm et dont la largeur de l'impulsion est de 6 ns et de 1.5 mJ d'énergie,
- le laser à milieu solide de type néodym, Nd-YAG (Quanta Ray DCR-1), opérant à 532 nm, obtenu par doublement par des cristaux générateurs d'harmonique de la fréquence fondamentale du laser à néodyme. La largeur et l'énergie de l'impulsion sont, respectivement, 6ns et 10 mJ,

- le laser à excimère (Lambda Physik EMG 101 MCS), opérant à 308 nm et dont la largeur et l'énergie de l'impulsion sont, respectivement, 10 ns et 50 mJ.

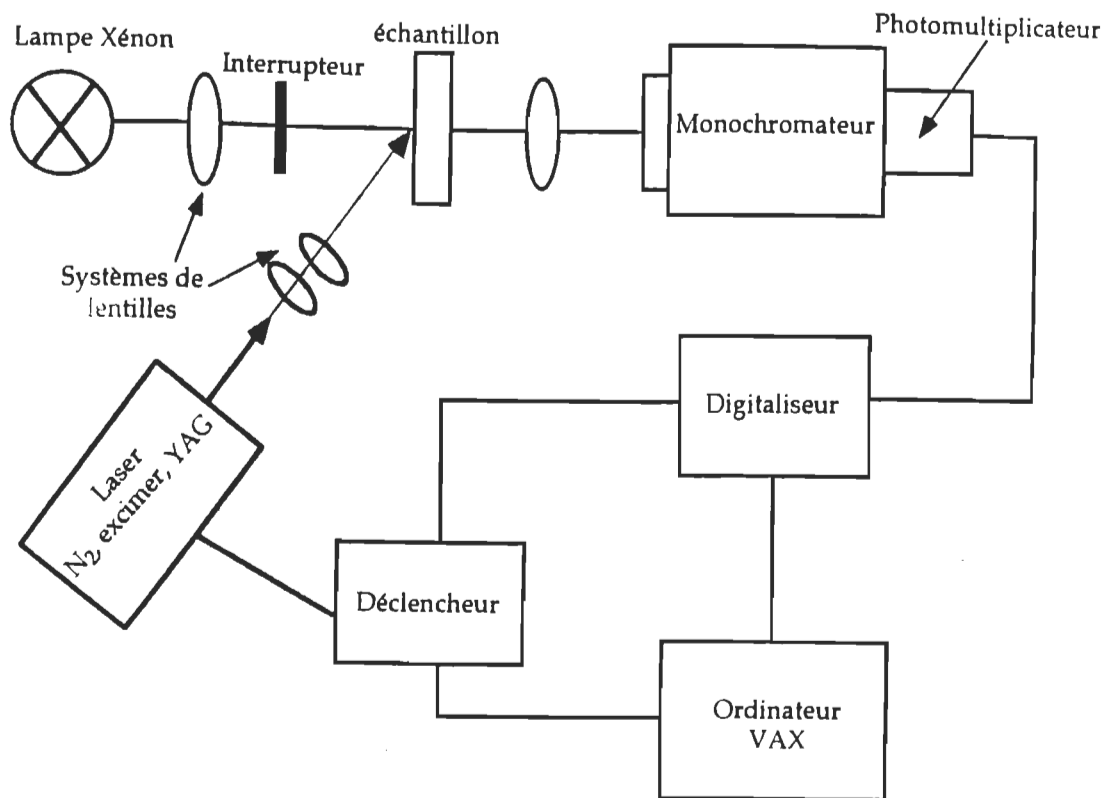


Figure 3.8 Schéma de l'installation pour la photolyse par éclairs laser (ns).

L'intensité des éclairs est contrôlée par l'ajustement de l'énergie dissipée dans les lampes à décharge assurant le pompage optique des lasers ou par interposition de filtres atténuateurs devant le faisceau: le signal laser est ainsi atté-

nué en intensité à moins de 10 mJ/impulsion et défocalisé afin de réduire le processus multiphotonique.

Le banc optique est constitué d'une lampe à arc au xénon à haute pression dont le faisceau, après avoir traversé un filtre, est focalisé dans la cellule PEC de quartz de section carrée contenant l'échantillon, pour être enfin concentré sur la fente d'entrée du monochromateur. L'intensité de la lumière d'analyse est mesurée par un tube photomultiplicateur rapide. Le signal analogique provenant du détecteur est alors amplifié et converti en données numériques par un système d'acquisition (Digitaliseur programmable Tektronix 7912 AD). Pour les expériences utilisant le laser à N₂, un préamplificateur 7A29 accompagne le digitaliseur Tektronix 7912 pour pouvoir enregistrer la réponse la plus rapide possible. La constante de temps du photomultiplicateur et le digitaliseur, ensemble, est de 1.5 ns. Une expérience typique consiste en une réplique de séries de mesures de 3-6 essais/mesure. Le signal moyen digitalisé est transféré au microprocesseur LS-11, interfacé avec l'ordinateur VAX-780 qui contrôle les expériences et fournit, en moyennant le nombre des réponses transitoires, l'absorbance. Les données sont par la suite transférées au système de stockage PDP 11/55.

3.5.2 Photolyse par éclairs laser (ps)

Les expériences de photolyse par éclairs laser exigeant des résolutions temporelles meilleures que quelques nanosecondes ont été réalisées à l'aide d'une installation de photolyse par éclairs laser (ps). Une seule expérience faisant appel à cette technique et concernant la spectroscopie des électrons piégés

dans les colloïdes de WO_3 est rapportée dans le présent travail. Par ailleurs, une brève description des opérations sera donnée dans ce qui suit:

Des trains d'une dizaine d'impulsions, de largeur à mi-hauteur de l'ordre de 18 ps, sont fournis par un laser Nd:YAG (Quantel YG-501 DP). La même source est utilisée à la fois pour produire les éclairs d'excitation et d'analyse. Pour ce faire, les harmoniques de 532 et 354 nm, générés par doublement et triplement de la fréquence fondamentale, sont séparées de cette dernière par un filtre interférentiel (dans le présent travail, seule la raie à 354 nm est utilisée). La raie infra-rouge est alors utilisée pour générer un continuum de lumière blanche par focalisation dans une solution deutérée (D_2O/H_2O). Le signal d'analyse est transféré au spectrographe (HR-320, ISDA Instruments, Inc.) par des cables de fibres optiques et est, par la suite, analysé par un détecteur à double rangée de diodes (Princeton Instruments Inc.) interfacé avec un micro-ordinateur IBM AT: pour plus de détails sur l'installation et les différentes opérations, voir la référence (Nagarjan et al., 1985).

3.5.3. Mesure de durée de vie d'émission:

Les mesures de durée de vie d'émission ont été effectuées à l'aide de la technique à comptage-photon-singulier. La source d'excitation est un laser Nd:YAG (Quantronix 416) opérant à 355 nm (5 kHz) en mode déclenché et fournissant des impulsions de 80 ps de largeur à mi-hauteur et d'une puissance intégrée de 10 mW: pour plus de détails, voir référence (Federici et al., 1985). Là encore, une seule expérience se rapportant à cette mesure est donnée par la figure 6.9 du chapitre 6.

3.5.4. Autres appareillages:

(i) Un spectrophotomètre à rangée de diodes de type Perkin Elmer 3840 sert pour pour l'enregistrement des spectres d'absorption UV-visible. Le diamètre de la fente est de 2 cm.

(ii) Un spectrophotomètre d'émission de type SLM 8000 est utilisée pour l'enregistrement des spectres de fluorescence à l'état stationnaire.

(iii) Un potentiostat de Princeton Applied Research (modèle 173) et un programmeur universel (modèle 175) sont utilisés pour les mesures spectroélectrochimiques

(iv) Un électromètre programmable de type Keithley (modèle 617) sert pour les mesures de photocourant et photovoltage.

CHAPITRE 4

PHOTOÉLECTROCHIMIE DES FILMS ET COLLOÏDES DE WO₃ SEMICON- DUCTEURS: EFFETS PHOTO- ET ÉLECTROCHROMIQUES ET STOCKAGE D'ÉLECTRONS

4.1 INTRODUCTION

Ce chapitre, ainsi qu'une partie du chapitre suivant (chapitre 5) concernent l'étude des effets photo- et électrochromiques induits chez les colloïdes et films de WO₃ (et SnO₂ dans le chapitre 5) par la méthode électrochimique ou de photolyse. Ce travail s'étend aussi à l'étude, par spectroélectrochimie et photolyse par éclairs lasers, des mécanismes et cinétiques de transfert d'électrons à l'interface WO₃ colloïde/électrolyte, ainsi que des processus rédox initiés par ces derniers.

Récemment, la conversion et le stockage PEC de l'énergie solaire employant des semiconducteurs colloïdaux a suscité un intérêt considérable dans le monde scientifique (Brus, 1986; Henglein, 1988; Grätzel et al., 1989; Kamat et al., 1990). Dans ce cadre, les propriétés photophysique et photochimique de plusieurs métaux d'oxydes et métaux chalcogénures ont été étudiés. Les résultats montrent que les films semiconducteurs préparés à partir de semiconducteurs colloïdaux en solution exhibent d'excellentes propriétés photoélectrochimiques (O'Regan et al., 1991b, Hotchandani et al., 1992a,

Hagfeldt et al., 1992). Les porteurs de charges libres des bandes de conduction et de valence sont communément reconnus pour leur participation dominante dans les réactions photocatalytiques initiées par les semiconducteurs colloïdaux (Henglein, 1988; Grätzel et al., 1989; Kamat, Bedja et al., 1994). Jusqu'ici, peu d'efforts ont été fournis pour exploiter les porteurs de charges piégés dans des processus rédox. Pour ce faire, le WO_3 s'avère un excellent candidat dans la mesure où les électrons sont piégés au moyen de méthodes électrochimiques ou de photolyse (figure 4.1).

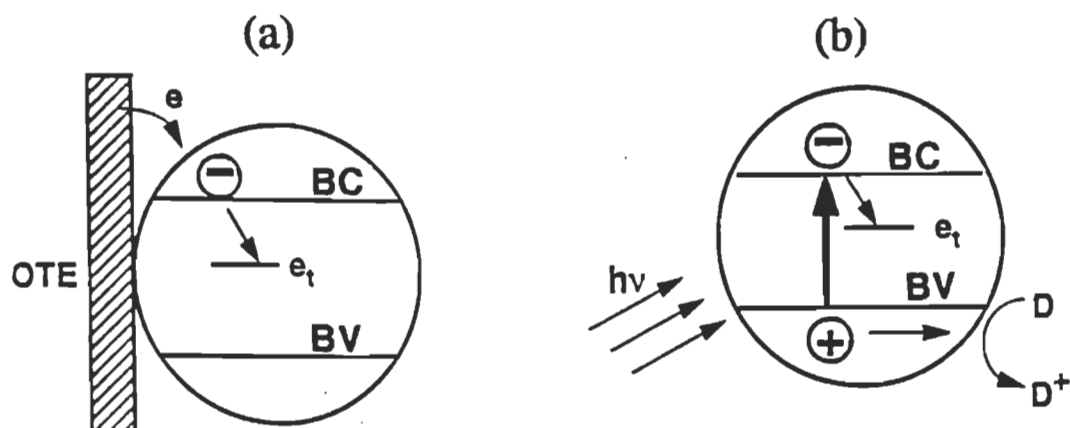


Figure 4.1 Représentation schématique du piégeage d'électrons dans les colloïdes de WO_3 par des méthode (a) électrochimique ou (b) de photolyse continue.

Déjà, des travaux ont été mis en oeuvre en vue d'assurer l'exploitation électrochimique des effets chromiques induits dans les films de WO_3 polycristallin (Lampert, 1984; Nguyen et Dâo, 1989). Dans ce cadre, plusieurs mécanismes ont été proposés afin d'expliquer les effets électrochromiques dans les films de WO_3 ou les films de métaux oxydes. Ces mécanismes comportent, entre autres, la formation d'un produit oxyde-bleu (Howe et al., 1980) ou l'injection simultanée d'électrons et de cations dans des sites interstitiels contenus

dans le réseau atomique de WO_3 (Hurditch, 1975). Rothenberger et al. (1992) ont expliqué les effets électrochromiques des films de TiO_2 colloïdal sur la base de la formation d'une couche d'accumulation à l'interface semiconducteur/électrolyte. Aussi, les résultats de la radiolyse pulsée des colloïdes de WO_3 (Nenadovic et al., 1984) ont montré que les électrons piégés dans les particules de WO_3 colloïdal sont responsables de la large absorption observée dans les grandes longueurs d'onde suite à leur capture dans des sites-défauts (ou sites pièges). Ces derniers peuvent inclure des défauts de structure et des sites d'impuretés. De plus, les particules de WO_3 colloïdal peuvent être convenablement utilisées pour réduire d'autres substrats (Nenadovic et al., 1984).

Nous nous sommes proposés d'étudier ce processus de piègeage d'électrons (ou les effets électrochromiques) par méthodes électrochimiques et de photolyse, ainsi que par spectroscopie d'absorption transitoire utilisant des colloïdes de WO_3 . La capacité des colloïdes de WO_3 à stocker les électrons photogénérés et à réduire les colorants dans l'obscurité par les expériences de photolyse par éclairs lasers a aussi fait l'objet de cette étude.

Pour compléter ce chapitre, des films semiconducteurs minces ont été développés à partir des colloïdes de WO_3 en suspension et ont fait, par la suite, l'objet d'une étude par électrochimie des effets chromiques induits dans ces derniers, et d'une étude PEC.

Parmi les films semiconducteurs, on note les films minces d'oxydes de métaux de transition (exemple: WO_3 et MoO_3) qui sont considérés, aujourd'hui, comme matériaux importants grâce à leur comportement électrochromique.

mique. Par le passé, d'énormes efforts ont été fournis pour pouvoir étudier les effets chromiques induits de façon électrochimique dans les films polycristallins de WO_3 (Lampert, 1984; Passérini et al., 1989). Différentes techniques telles que l'évaporation sous vide, l'évaporation par diffusion, anodisation, etc., ont été employées auparavant pour synthétiser les films de WO_3 (Lampert, 1984). Pour la première fois, nos recherches ont permis l'emploi des colloïdes de WO_3 pour concevoir des films minces optiquement transparents sur des plaques de verre conductrices (OTE), et d'examiner les propriétés électrochromiques et PEC. Tout comme dans les colloïdes de WO_3 en suspension, les résultats préliminaires permettent de préciser le rôle des électrons piégés dans le contrôle de ces effets.

4.2 PHOÉLECTROCHIMIE DES COLLOÏDES DE WO_3

4.2.1 Caractéristiques d'absorption

Les spectres d'absorption des colloïdes de WO_3 , préparés dans une solution aqueuse, sont montrés sur la figure 4.2. Le seuil d'absorption de ces colloïdes est tout juste inférieur à 380 nm. Tel qu'indiqué par des études précédentes (Wang et al., 1987; Steigerwald et Brus, 1990; Weller et al., 1991), le déplacement du seuil d'absorption fondamentale des colloïdes de WO_3 vers la région du bleu indique une augmentation de l'énergie de la bande interdite, conséquence des effets de la quantification de la taille des particules. Des effets optiques similaires impliquant d'autres oxydes métalliques, le TiO_2 et le ZnO , dus, eux aussi, à la quantification de la taille avaient déjà été rapportés (Kormann et al., 1988; Kamat et Patrick, 1992). En outre, nous observons que les diamètres des particules WO_3 , déterminés par la microscopie à transmis-

sion d'électrons, sont situés entre 20 et 50 Å; ces particules sont fines et sphériques et leur distribution est presque symétrique. La concentration d'acide oxalique employé

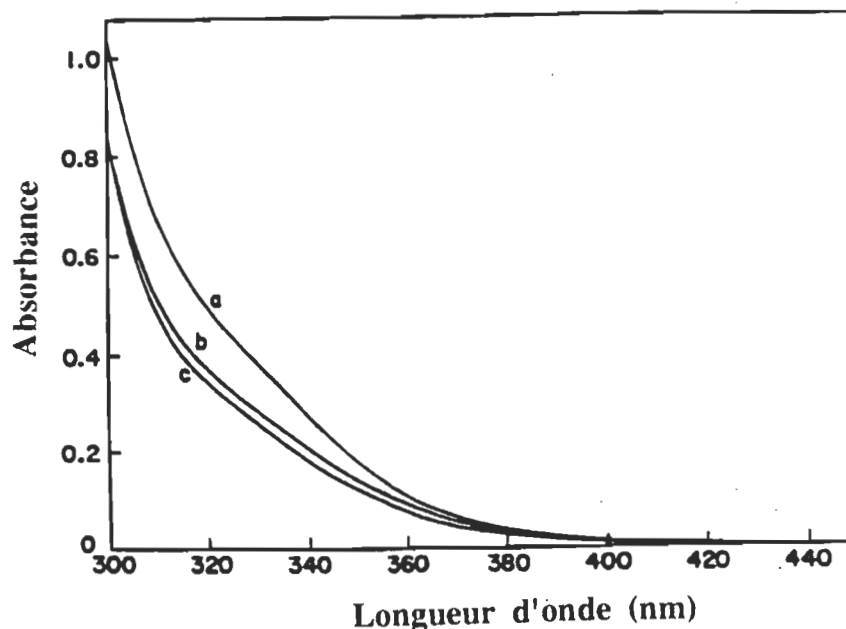


Figure 4.2: Changements spectraux dans l'absorption des colloïdes de WO_3 dans l'eau observés à différentes concentrations d'acide oxalique maintenues à (a) 0.16, (b) 0.23, et (c) 0.31 M.

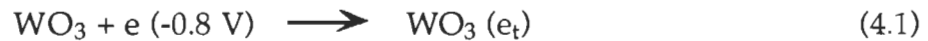
pour la dissolution du précipité d'acide tungstique agit sur le contrôle de la taille des particules; ainsi, des particules de faibles tailles (~ 20 Å) sont formées à haute concentration d'acide oxalique.

4.2.2 Étude spectroélectrochimique

Des efforts réalisés récemment dans le but d'étudier les propriétés optiques des films poreux de TiO_2 (O'Regan et al., 1990; Rothenberger et al., 1992) avec application d'un potentiel cathodique ont ouvert une nouvelle voie dans

l'étude du comportement des porteurs de charges capturés en utilisant des méthodes spectroélectrochimiques. Dans notre étude, nous avons été en mesure d'effectuer des études spectroélectrochimiques des solutions aqueuses des colloïdes de WO_3 en employant une cellule mince consistant en une électrode de travail optiquement transparent (OTE), une contre-électrode de Pt et une électrode de référence Ag/AgCl.

Nous avons constaté que lorsqu'un potentiel de -0.8 V est appliqué à l'électrode de travail (OTE), la solution colloïdale tourne au bleu. Quand OTE est portée à des potentiels plus négatifs que le potentiel de bande plate de WO_3 ($E_{fb} = -0.1 \text{ V}$ vs NHE à pH7 (Nenadovic et al., 1984)), les électrons sont injectés dans les particules (réaction 4.1).



Ces électrons injectés sont rapidement piégés (e_t) à la surface conduisant alors à une augmentation de l'absorption dans la région du rouge-IR (région normale d'absorption due aux électrons libres et piégés des semiconducteurs). La réversibilité de l'électrochromisme (incolore-bleu) observée dans les colloïdes est étudiée, par la suite, en enregistrant les spectres de différence d'absorption (ΔA) de la solution de WO_3 à des potentiels entre 0 et -0.8 V (figure 4.3). À des potentiels positifs ($>0 \text{ V}$), aucun changement d'absorbance n'a été constaté. Par contre, en augmentant les potentiels négatifs, un accroissement de la bande d'absorption rouge-IR a été observé. En atteignant le potentiel de -0.8 V , les colloïdes ont été déchargés de leurs électrons de façon continue en inversant le sens d'application des potentiels (du potentiel négatif au positif). Un accroissement de l'absorbance est observé durant le cycle de charge et une

décroissance durant le cycle de décharge (les changements dans l'absorbance à 850 nm enregistrés durant les cycles charge et décharge sont montrés en mortaise sur la figure 4.3). La dépendance de ΔA avec le potentiel appliqué met en

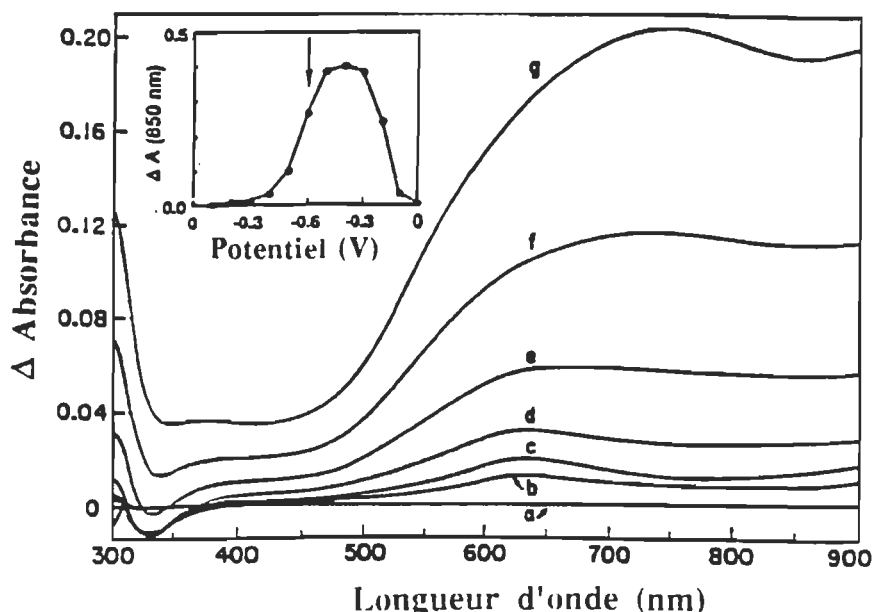


Figure 4.3 Spectres de différence d'absorption optique induite par l'accumulation des électrons dans les particules colloïdales d'une solution aqueuse dégazée de WO_3 (0.4 M) enregistrés à différents potentiels cathodiques appliqués pendant 40 s; (a) aucun potentiel appliqué, (b) -0.3, (c) -0.4, (d) -0.5, (e) 0.6, (f) -0.7, et (g) -0.8 V vs Ag/AgCl. En mortaise est montré le changement d'absorption à 850 nm durant les cycles de charge (0 à -0.8 V) et de décharge (-0.8 à 0 V). La flèche indique le début de la décharge.

évidence la réversibilité du comportement électrochromique des colloïdes de WO_3 . L'asymétrie observée avec ΔA , durant les cycles charge et décharge, disparaîtrait dans l'éventualité où des temps d'intervalles plus longs (> 2 min) auraient été alloués à l'accumulation d'électrons afin d'atteindre un équilibre à chaque potentiel appliqué.

4.2.3 Effet photoélectrochromique par photolyse continue

Quand les colloïdes de WO_3 sont excités dans leur bande interdite (c.a.d à une énergie supérieure ou égale à la largeur de leur bande interdite), une coloration bleue similaire à celle remarquée dans les essais électrochimiques a été aussi observée. Les spectres d'absorption enregistrés 6 minutes après une photolyse (illumination) continue à l'UV de trois différentes solutions colloïdales de WO_3 sont montrés sur la figure 4.4. La courbe illustrant les changements

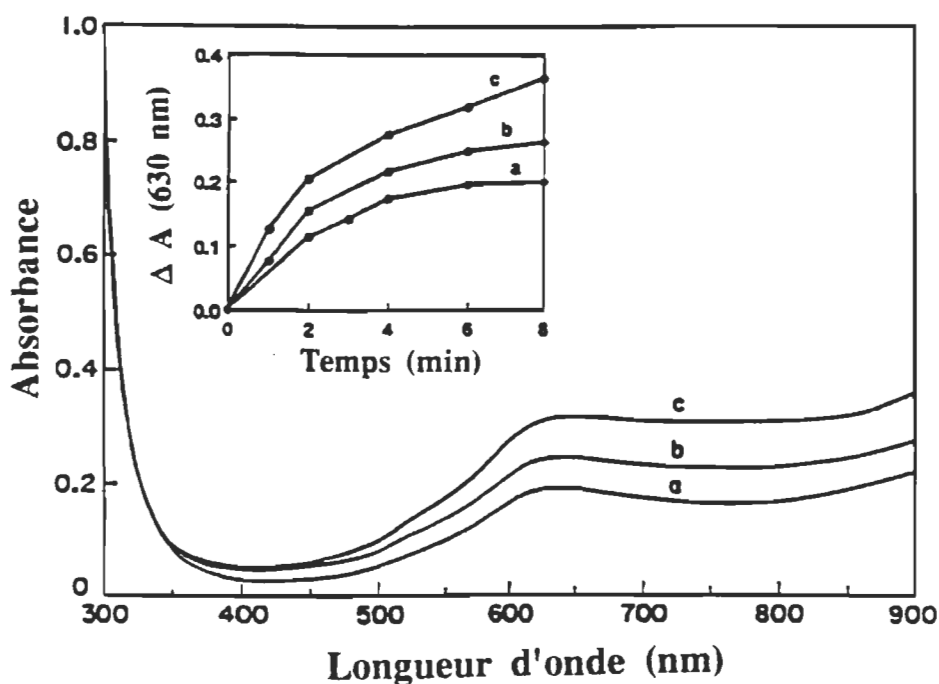
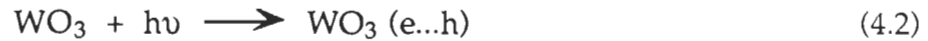


Figure 4.4 Changements spectraux observés après 6 min de photolyse continue ($\lambda > 300$ nm) d'une solution colloïdale de WO_3 dégazée (0.4 M, pH \sim 6). La concentration de l'acide oxalique dans la suspension colloïdale de WO_3 a été variée afin de contrôler la taille des particules WO_3 : (a) 0.16, (b) 0.23, et (c) 0.31 M. En mortaise est montrée l'évolution temporelle de l'absorbance à 630 nm durant une photolyse continue.

d'absorbance à 630 nm versus les durées de photolyse figurent en mortaise sur la figure 4.4. Il est clair, à partir de ces expériences, que les colloïdes plus petits

présentent des changements maximums de coloration. Le mécanisme simple de cet effet chromique s'explique comme suit: une excitation dans la bande interdite des colloïdes de WO_3 conduit à une séparation de charges suivie d'un piégeage des électrons (réactions 4.2-4.4)



où e et h se réfèrent à l'électron et au trou, respectivement. De plus, la capture efficace des trous par l'acide oxalique facilite le piégeage des électrons dans les colloïdes de WO_3 . La nature chimique exacte de l'oxydation de l'acide oxalique ($HOOC-COOH$) par les trous est difficile à déterminer. Par ailleurs, cette oxydation peut mener à la formation de H_2O et CO_2 . La grande surface effective des particules fines dans la solution facilite l'amplification de la coloration bleue (spectre c de la figure 4.4).

Le pH du milieu joue aussi un rôle important dans l'effet photoélectrochromique. L'expérience de la figure 4.5 a été répétée à différents pH. L'allure générale de la bande d'absorption demeure la même à tous les pH, mais l'intensité de la coloration bleue diminue avec le pH. Il a été démontré que dans le cas des films de TiO_2 (O'Regan et al., 1990; Rothenberger et al., 1992) et de WO_3 (Hotchandani, Bedja et al., 1994), le seuil de l'effet électrochromique dépend du potentiel de bande plate du semiconducteur. Puisque la baisse du pH entraîne un déplacement du potentiel de bande plate jusqu'aux potentiels plus positifs, les processus de piégeage des électrons ont alors lieu avec de grandes efficacités en solution acide.

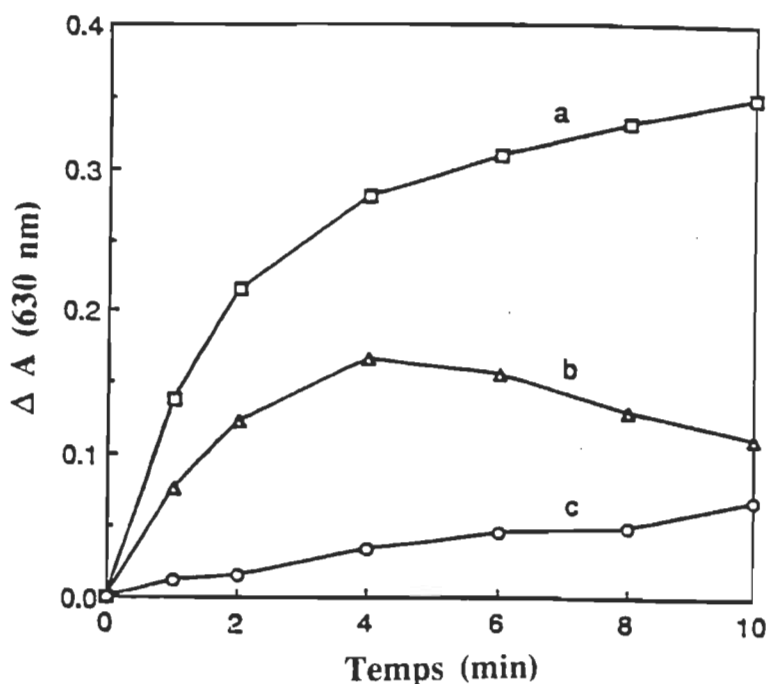


Figure 4.5 L'effet du pH sur le comportement photoélectrochromique des colloïdes WO_3 . Les changements d'absorbance (à 630 nm) à différents temps de photolyse ont été enregistrés pour 3 différentes solutions colloïdales de WO_3 , maintenues à un pH de (a) 1.5, (b) 4.0, et (c) 6.4.

4.2.4 Piégeage de charges observé par photolyse par éclairs laser ps:

Des études réalisées récemment ont démontré que la spectroscopie transitoire est une technique tout à fait convenable pour la détection des processus ultra-rapides de piégeage des porteurs de charges dans les métaux oxydes (Serpone et Grätzel et al., 1986; Bahnemann et al., 1984; Kamat et Gopidas, 1990). Serpone et Grätzel et al. (1986) ont été les premiers à démontrer l'utilité de la spectroscopie transitoire (picoseconde) pour l'étude de semiconducteurs colloïdaux. L'excitation dans la bande interdite des colloïdes de TiO_2 et de ZnO , à l'aide d'un éclair laser, résulte en l'apparition d'une absorption transitoire dans la région rouge-IR. En ce qui concerne la présente étude, une

impulsion laser (ps) à 355 nm (largeur du faisceau laser ~ 18 ps) a été pratiquée pour exciter des colloïdes de WO_3 ; les spectres transitoires enregistrés à différentes intervalles de temps sont montrés sur la figure 4.6.

De fait, la croissance temporelle de l'absorption transitoire peut être observée dans les spectres enregistrés à des intervalles de temps inférieurs à 1 ns (en mortaise sur la figure 4.6). Les spectres enregistrés à des intervalles de temps plus élevés ne montrent aucune décroissance significative, ce qui

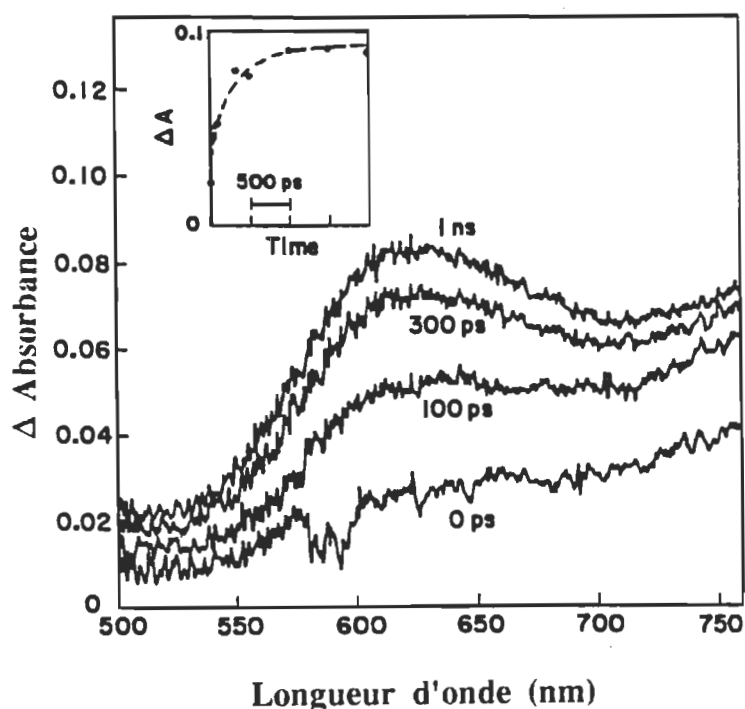


Figure 4.6 Photolyse par éclairs lasers ps à $\lambda = 355$ nm (18 ps de largeur) d'une suspension colloïdale de WO_3 . Les spectres de différence d'absorbance ont été enregistrés à des intervalles de temps (Δt) de (a) 0, (b) 100, (c) 300, et (d) 1000 ps après l'impulsion excitatrice. La solution dégazée circulait continuellement à travers la cellule durant les mesures. En mortaise est montrée l'évolution temporelle de l'absorbance

indique une stabilisation des électrons. Cette stabilité indique la grande facilité avec laquelle les trous sont capturés par l'acide oxalique. Ainsi, la

conservation de ce dernier dans la préparation des colloïdes de WO_3 apparaît bénéfique; nous n'avons donc pas besoin d'un agent réducteur (accepteur de trous) externe pour colmater les trous photogénérés. Un effet similaire de la capture des trous sur la stabilisation des électrons piégés a été observé dans le cas des colloïdes de TiO_2 (Bahnemann et al., 1984; Kamat et Gopidas, 1990). Il est à noter que les pics d'absorption dans les spectres transitoires montrés à la figure 4.6 sont identiques à ceux observés dans les expériences d'électrochimie et de photolyse continue (figures 4.3, 4.4). Ces résultats nous montrent bien que la coloration bleue des colloïdes de WO_3 observée lors des expériences électrochimiques et photoélectrochimiques a effectivement pour origine le piégeage des électrons à la surface. Les ions métaux tels que W^{6+} , présents à la surface sont plus aptes à piéger des électrons et susceptibles d'être convertis en ions W^{5+} . Les espèces ions W^{5+} réduits (Faughnan, 1975) forment une bande défaut qui serait localisée à l'intérieur de la bande interdite. Cependant, la coloration peut être expliquée par l'absorption des électrons délocalisés et le plasma des électrons libres. Dans le cas des colloïdes de TiO_2 et de ZnO , des sites d'ions métalliques similaires agissent comme capteurs d'électrons et le processus de la capture est complété dans la durée de l'éclair laser, soit de 20 ps (Bahnemann et al., 1984; Kamat et Gopidas, 1990). Cependant, dans le cas des colloïdes de WO_3 , le piégeage des électrons est un processus relativement lent (1 ns) comparativement aux cas du TiO_2 et du ZnO (utilisant probablement autres colmateurs de trous que l'acide oxalique). Ainsi, la constante de vitesse de piégeage de l'électron, $k_{ep} = 1/\tau$, au premier ordre, obtenu à partir de la croissance de l'absorption à 630 nm (en mortaise sur la figure 4.6), est $\sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$.

4.3 TRANSFERT HÉTÉROGÈNE D'ÉLECTRONS ENTRE LES COLLOÏDES DE WO₃ PHOTOÉXCITÉS ET DES COLORANTS MODÈLES

4.3.1 Étude d'absorption transitoire

Sous excitation de la bande interdite, les colloïdes semiconducteurs sont aptes à réduire des substrats dont les potentiels rédox sont plus positifs que la bande de conduction des colloïdes. Des colorants, tels que le viologène de méthyl, l'oxazine, et la thiazine sont considérés comme d'excellents composés modèles pour étudier le transfert interfacial d'électrons dans les semiconducteurs colloïdaux (Serpone et al., 1985b; Kamat, 1993). Le potentiel de bande plate des colloïdes de WO₃ ($E_{fb} = -0.1$ V vs NHE à pH7) est 0.15 V plus négatif que celui connu dans les électrodes à semiconducteurs de volume (Nanadovic et al., 1984; Leland et al., 1987). Ainsi, le transfert d'électrons des colloïdes de WO₃ aux colorants est favorisé de façon énergétique. Nous avons conséquemment employé la technique de la photolyse par éclairs lasers (nanoseconde) afin d'approfondir nos recherches sur le processus de transfert interfacial d'électrons dans les systèmes à WO₃ colloïdal. Les spectres d'absorbance transitoires des colloïdes de WO₃ enregistrés à la suite d'une excitation au laser à 337 nm en l'absence et en présence d'un accepteur d'électrons (la thionine) sont montrés sur les figures 4.7 et 4.9.

Le spectre d'absorption transitoire de WO₃ colloïdal enregistré en l'absence d'un accepteur d'électron présente une large bande d'absorption dans la région du rouge-IR. Tel qu'indiqué dans les expériences de photolyse par éclairs lasers (ps) (figure 4.6), cette particularité spectrale survient comme résultat d'un piégeage des électrons dans les colloïdes de WO₃. De plus, les profils

absorption-temps montrés en mortaise sur la figure 4.7, indiquent que les porteurs de charges piégées ont un temps de vie relativement long et ne démontrent aucune décroissance. De plus, dans ce spectre de différence d'absorption, le blanchiment observé à des longueurs d'ondes inférieures à 350 nm possède, lui aussi, un caractère distinctif. Un tel blanchiment transitoire est le résultat d'un déplacement vers la région du bleu de l'absorption fondamentale des colloïdes de WO_3 suivant l'excitation par un éclair laser. L'absorption transitoire dans la région du rouge-IR, comme dans l'UV, peut avantageusement être utilisée pour étudier les cinétiques de transfert d'électrons dans les colloïdes de WO_3 .

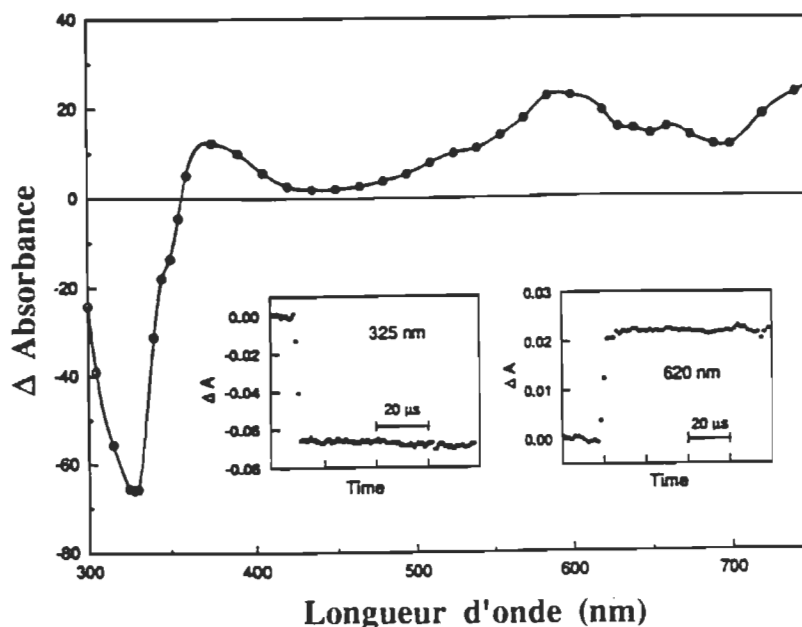


Figure 4.7 Piégeage des électrons dans les colloïdes de WO_3 observé par la photolyse par éclair laser (ns). Le spectre transitoire a été enregistré immédiatement après excitation par une impulsion laser de 337 nm (6 ns de largeur) d'une solution colloïdale dégazée de WO_3 en l'absence des capteurs d'électrons. En mortaise sont montrés les profils absorbance-temps à 325 et 620 nm.

Par ailleurs, en présence d'un accepteur d'électrons tel que la thionine (TH^+) (voir le spectre d'absorption de la molécule thionine en figure 4.8), l'ab-

sorption dans la région du rouge décroît rapidement et est suivie d'un blanchiment dans la région de 590 nm (figure 4.9). Ce blanchiment correspond à la disparition de l'état fondamental de la thionine due à sa conversion en un colorant semi-réduit, TH' (réaction 4.6). Ce colorant semiréduit absorbe dans la

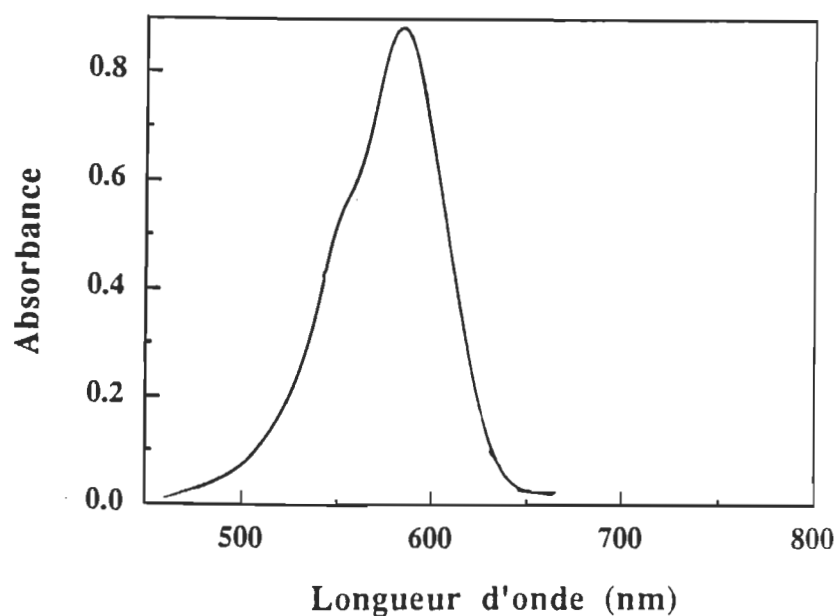


Figure 4.8 Spectre d'absorption de la solution aqueuse de thionine (12.7 μM).

région de 380 nm (Kamat, 1985). Aucune des transitions à temps de vie assez longue n'a été détectée lorsque la solution de thionine est excitée seule à 337 nm.

De plus, les spectres d'absorption transitoire, présentés sur la figure 4.9, affichent une disparition des électrons piégés et une formation simultanée du colorant semi-réduit. Par ailleurs, les décroissances temporelles de

l'absorption, présentés en mortaise sur la figure 4.9, mettent en évidence les cinétiques d'un processus de transfert interfacial de charges contrôlés par diffusion.

Un tel transfert dynamique d'électrons n'est pas aussi facilement observable dans d'autres semiconducteurs colloïdaux, dont les temps de vie des porteurs de charges sont très courts. L'adsorption du cation TH^+ sur la surface positivement chargée du WO_3 est plutôt faible, et nous n'envisageons

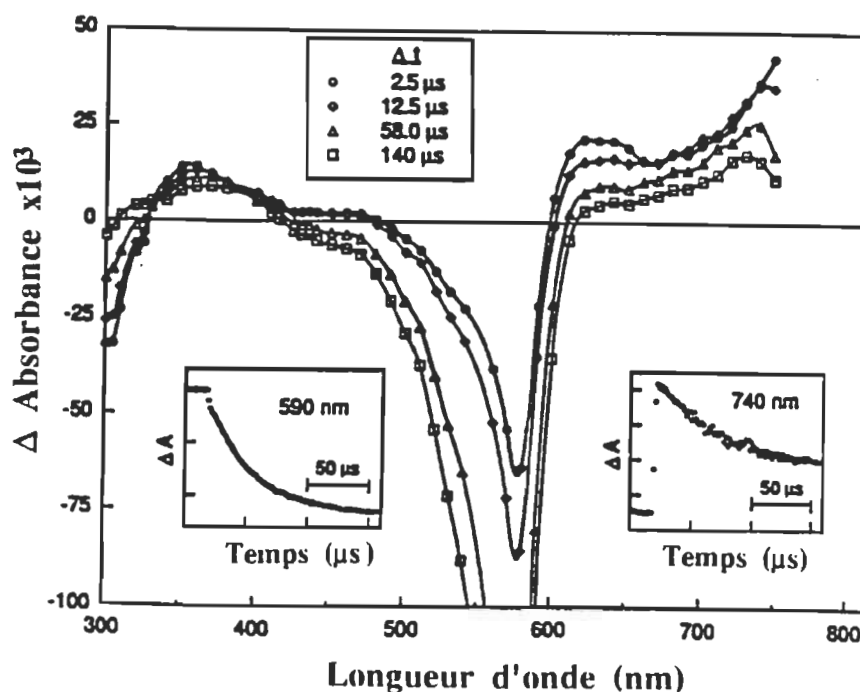


Figure 4.9 Réduction PEC de la thionine dans une suspension colloïdale de WO_3 . Les spectres transitoires ont été enregistrés immédiatement après une excitation par une impulsion laser de 337 nm (6 ns de largeur) d'une suspension colloïdale dégazée de WO_3 (0.06 M) contenant 20 μM de thionine. Les profils absorbance-temps à 590 et 740 nm (en mortaise) représentent, respectivement, l'épuisement de l'état fondamental de thionine à 590 nm suite à une formation de TH^+ , et la décroissance des porteurs de charge piégés à 740 nm.

pas qu'un transfert d'électrons rapide soit possible. Cependant, dans le cas présent (WO_3), les électrons piégés affichent une durée de vie suffisamment

longue. Ainsi, le colorant est susceptible d'interagir à partir de la phase solution avec le colloïde WO_3 par diffusion et, alors, de participer au processus de transfert de charges.

Comme les porteurs de charges photogénérés subissent des recombinaisons de charges rapides, il est nécessaire d'accumuler un des porteurs de charges (électrons ou trous) à l'intérieur de la particule semiconductrice. Dans le cas présent, l'acide oxalique présent dans la solution colloïdale de WO_3 agit comme un réducteur des trous photogénérés, permettant aux électrons de s'accumuler. Cette accumulation d'électrons permet ainsi un transfert dynamique d'électrons.

4.3.2 Cinétiques de transfert d'électrons

Bien qu'une variété d'approches a été considérée pour décrire les cinétiques de transfert hétérogène d'électrons à l'interface semiconducteur/électrolyte, il persiste, néanmoins, une controverse pour accepter un modèle cinétique général (voir pour revue Lewis, 1991). Albery et al. (1985) ont proposé un modèle général qui considère une distribution gaussienne du logarithme des constantes de vitesse. Cependant, Brown et al. (1985) et Mulvaney et al. (1988) ont montré que la distribution du potentiel autour des particules colloïdales, couplée avec la charge des espèces réductrices, pouvait affecter de façon significative la vitesse du transfert d'électrons vers et à partir du colloïde. Dans les présentes expériences, l'interaction dynamique entre le colorant et le WO_3 permet d'utiliser par simple visualisation du pseudo-premier ordre de croissance (k_d) du colorant semi-réduit à différentes concentrations du colorant, à l'aide de l'expression suivante (Kamat, 1991b):

$$k_d = k_0 + k_{et}[\text{colorant}] \quad (4.7)$$

Les constantes de vitesse de transfert hétérogène d'électrons (k_{et}), obtenus à partir de la pente de la droite k_d vs concentration du colorant, sont obtenus au tableau 4.1.

Tableau 4.1: Constantes de vitesse de transfert hétérogène d'électrons dans les colloïdes de WO_3^a

Accepteur d'électrons	$E^0_{(A/A^-)}$, ^b V vs NHE	k_{et} , $10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
Nile bleu	-0.119	0.70
Oxazine 725	-0.02	2.72
Bleu de méthylène	0.011	1.44
Violet de cristal	0.048	2.02
Thionine	0.064	1.55

^aLe potentiel de bande-plate des colloïdes de WO_3 est ~ -0.1 V vs NHE (pH 7) (Nenadovic et al., 1984). ^bVersus NHE à pH 7 (Clark, 1960).

Quelques courbes représentatives k_d vs concentrations des différents colorants sont montrées sur la figure 4.10. Les constantes de vitesse k_{et} qui varient entre 0.7×10^9 et $2.4 \times 10^9 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ sont proches de la valeur correspondante à une réaction de transfert d'électrons contrôlée par diffusion (Kamat, 1994). Pour les colorants dont les potentiels de réduction sont positifs comparativement au potentiel de bande plate de WO_3 , nous envisageons une différence d'énergie libre suffisamment négative, de sorte que le transfert d'électrons puisse avoir lieu par un processus contrôlé par diffusion. Pour le nile bleu et le

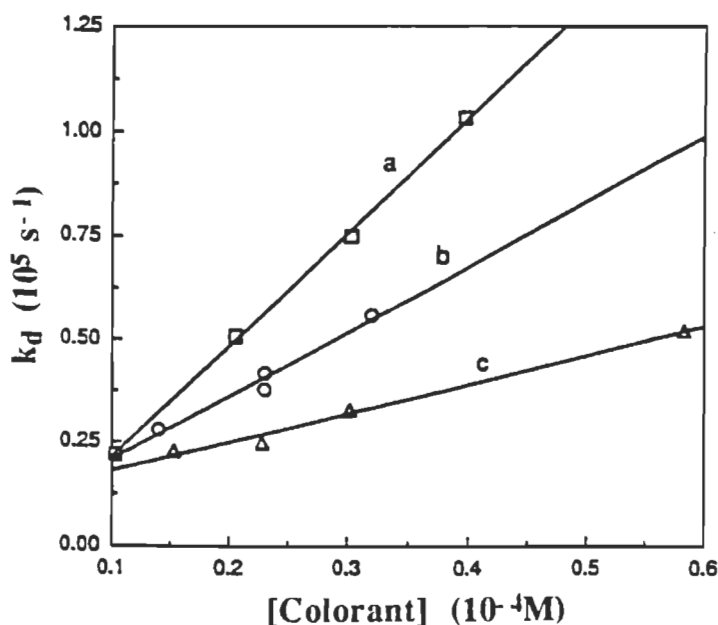


Figure 4.10 La dépendance de la constante de vitesse de pseudo-premier ordre sur la concentration du colorant. La pente de la ligne droite de la courbe (eq.4.7) donne la constante de vitesse pour le transfert hétérogène d'électrons dans le système colloïdal de WO_3 : (a) oxazine 725, (b) thionine, et (c) Nile bleu. La concentration de la solution aqueuse des colloïdes de WO_3 a été maintenue constante à 0.06 M.

phénosafranine, les constantes de vitesse observées sont plus faibles car leurs potentiels de réduction sont sensiblement plus négatifs que le potentiel de bande plate de WO_3 .

4.4 Stockage d'énergie dans les colloïdes de WO_3

Les études mettant à profit la photolyse par éclairs lasers et la radiolyse pulsée ont montré que les colloïdes d'oxydes métalliques, tels que le TiO_2 et le ZnO sont capables de piéger les électrons avec une efficacité élevée (voir les travaux de Nenadovic et al., 1984; Haase et al., 1988). Cependant, aucun effort n'a été fourni, jusqu'à maintenant, dans l'attribution de ce processus au stockage de l'énergie lumineuse sous forme d'électrons piégés.

Les expériences décrites ci-haut indiquent que les électrons photogénérés dans les colloïdes de WO_3 peuvent facilement être piégés et stockés pour une longue durée. Par exemple, une solution colloïdale de WO_3 saturée à l'azote (N_2) et illuminée continuellement à l'UV peut retenir une coloration bleue pour une durée de 2 à 3 semaines. L'utilité à employer des colloïdes pour le stockage d'énergie fût démontrée par la possibilité de réduire la thionine à l'obscurité. Ainsi, des quantités connues d'une solution dégazée de thionine ont été injectées dans la solution précédente de WO_3 pré-irradiée, et les changements d'absorption ont été enregistrés (figure 4.11). La capture d'électrons par la thionine s'est traduite par la réduction de la thionine elle même. Le colorant semi-réduit (TH^\cdot) formé dans l'étape initiale de la réduction (réaction 4.6) subit par la suite une disproportion (Kamat, 1985) pour générer la forme TH^- du colorant (réaction 4.8).



Cette forme du colorant (TH^-) est stable dans un gaz inerte. Comme la forme TH^- n'absorbe pas dans la région du visible, il est donc possible de visualiser le processus de réduction dans l'obscurité à partir de la disparition du colorant parent (TH^+).

Le spectre de la solution de WO_3 irradiée par l'UV est montré sur la figure 4.11a. Ce spectre présente une absorption dans la région du rouge-IR qui est caractéristique des électrons piégés. Dès l'addition d'une solution de thionine, cette absorption décroît et un blanchiment intense apparaît alors dans la bande d'absorption de l'état fondamental du colorant à 590 nm (notons que ces spectres d'absorption (b-f) ont été enregistrés avec une concentration corres-

pendant à la solution de thionine prise comme référence). Les spectres b-f, sur la figure 4.11, représentent des spectres de différence d'absorption. En augmen-

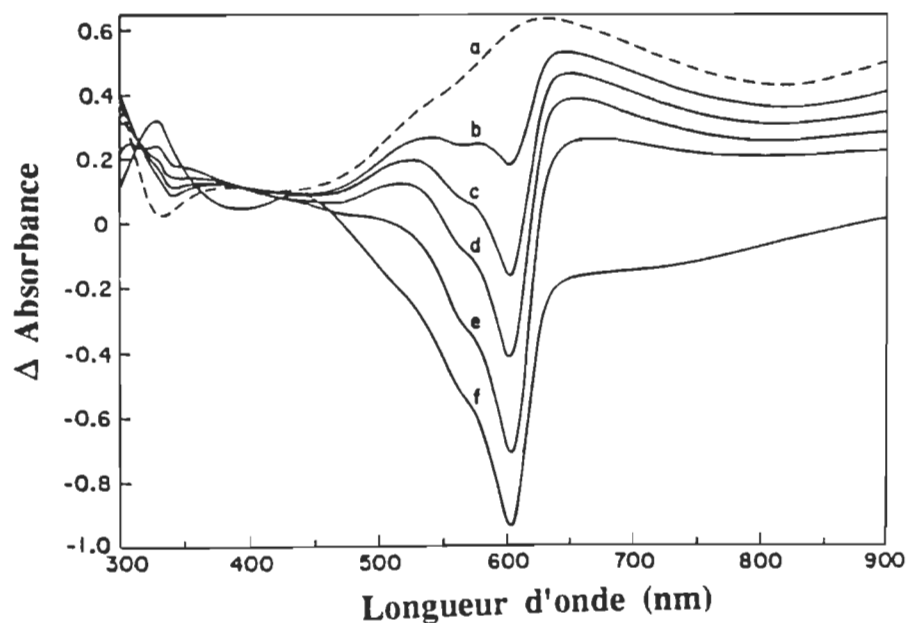


Figure 4.11 Réduction dans l'obscurité de la thionine par les électrons stockés dans les colloïdes de WO_3 . Le spectre (a) représente un spectre de différence d'absorbance d'une solution colloïdale de WO_3 (0.2 M) pré-irradiée à la lumière UV. Les spectres b-f ont été enregistrés après additions successives d'une solution concentrée de thionine à la suspension précédemment irradiée de WO_3 (spectre a). Les concentrations de thionine utilisées sont (b) 15, (c) 26, (d) 36, (e) 58, et (f) 180 μM .

tant la concentration de la thionine, le blanchiment augmente. Ce résultat démontre une habilité du colorant à pouvoir capturer, de façon quantitative, les électrons piégés dans WO_3 . Une fois que tous les électrons stockés ont été "consommés", aucune réduction supplémentaire du colorant n'est observée. Ces expériences montrent ainsi qu'il est possible de retirer tous les électrons stockés dans l'obscurité au moyen d'un accepteur d'électrons convenable. Une situation similaire a d'ailleurs été rapportée pour les électrodes de WO_3 polycristallin lors de la réduction des ions Cu^{2+} et Fe^{3+} (Nenadovic et al., 1984; Endoh et al., 1986).

4.4.1 Calcul de l'efficacité de stockage des électrons

L'efficacité de stockage des électrons ayant servi à la réduction de la thionine dans les colloïdes de WO_3 est équivalente au rendement quantique (Φ) de la génération des espèces réduites (TH^-) dans une expérience donnée. En d'autres termes, nous nous proposons de calculer le nombre de molécules de thionine réduites (TH^-) pour un nombre donné de photons utilisés pour créer les paires électrons-trous dans les colloïdes de WO_3 . Comme TH^- n'absorbe pas dans la région du visible, la détermination de la concentration de ce dernier se fait à partir de la disparition du colorant parent (TH^+) ($\epsilon_{590} = 120,000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Nous utilisons, pour ce calcul, l'excitation par un laser qui permet de fournir une intensité d'absorption élevée. Comme la détermination exacte du nombre de photons contenus dans l'éclair laser servant à exciter les colloïdes est loin d'être facile, nous utilisons une référence actinométrique, telle une solution d'anthracène, dont on connaît de façon exacte le rendement quantique ($\Phi_{3An^*} = 0.67$ (Amand et al., 1975); $\epsilon_{422} = 64\,700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Les deux solutions, le WO_3 (contenant la thionine) et l'anthracène (dans le cyclohexane), prises à la même absorbance (0.150) à la longueur d'onde d'excitation du laser, soit 337 nm, sont excitées par le même éclair laser, à la même intensité et à la même longueur d'onde. À l'origine, le rendement quantique de TH^+ (Φ_{TH^+}) est exprimé en fonction du nombre de photons absorbés:

$$\phi_{TH^-} = \frac{\text{Nombre de molécules réduites } TH^-}{\text{Nombre de photons absorbés}} \quad (4.9)$$

$$\phi_{TH^-} = \frac{[TH^-]/N_{Avog.}}{\text{Énergie du laser}/h\nu} \quad (4.10)$$

$$\phi_{\text{TH}^-} = \frac{\Delta A_{590}(\text{TH}^-) / \varepsilon_{590}(\text{TH}^-)}{\text{Énergie du laser}/h\nu} \times \left(\frac{1}{N_{\text{Avog.}}} \right) \quad (4.11)$$

où $N_{\text{Avog.}}$ représente le nombre d'Avogadro. De façon identique, le rendement quantique de An^* ($\Phi_{3\text{An}^*}$) est exprimé comme

$$\phi_{3\text{An}^*} = \frac{\Delta A_{422}(^3\text{An}^*) / \varepsilon_{422}(^3\text{An}^*)}{\text{Énergie du laser}/h\nu} \times \left(\frac{1}{N_{\text{Avog.}}} \right) \quad (4.12)$$

En faisant le rapport de l'éq. 4.12 sur l'éq. 4.11, et sachant que $\phi_{\text{TH}^-} = \phi_{\text{TH}^+}$, on obtient l'expression du rendement quantique de TH^+ dans le cas général où les solutions de départ de TH^+ et An^* sont légèrement différentes:

$$\Phi_{\text{TH}^+} = \Phi_{3\text{An}^*} \left[\frac{\Delta A_{590}(\text{TH}^+)}{\Delta A_{422}(^3\text{An}^*)} \right] \times \left[\frac{\varepsilon_{422}(^3\text{An}^*)}{\varepsilon_{590}(\text{TH}^+)} \right] \times \left[\frac{A_{337}(^3\text{An}^*)}{A_{337}(\text{WO}_3)} \right] \quad (4.13)$$

où $\Delta A_{590}(\text{TH}^+)$ et $\Delta A_{422}(^3\text{An}^*)$ sont les différences d'absorbance transitoires obtenues après photolyse par éclairs lasers des solutions respectives de WO_3 contenant TH^+ et d'anthracène, et dont les valeurs mesurées sont, respectivement, 0.210 et 0.468. Le rendement quantique ainsi calculé est de $\Phi_{\text{TH}^+} = 0.47$ (égal aussi à l'efficacité de piégeage des électrons (Φ_{ep})).

L'efficacité élevée du stockage d'électrons ($\Phi_{\text{ep}} \sim 0.50$) fait donc des colloïdes de WO_3 d'excellents candidats pour le stockage d'énergie solaire. L'énergie stockée sous forme d'électrons piégés peut être réutilisée dans le but de réduire d'autres substrats plus tard. Il est à noter que l'acide oxalique, présent dans les colloïde de WO_3 , agit comme un donneur sacrificiel par la capture des trous photogénérés. Toutefois, il serait plus utile de pouvoir

exploiter les trous photogénérés, par exemple, par l'initiation de l'oxydation d'eau pour générer de l'oxygène à la place de l'utilisation d'un donneur sacrificiel.

4.5 COMPORTEMENTS PHOTOÉLECTROCHROMIQUES ET PHOTO-ÉLECTROCHIMIQUES DES FILMS DE WO₃ NANOCRISTALLIN

4.5.1 Études spectroélectrochimiques

Afin d'évaluer le comportement électrochromique des films de WO₃ nanocristallin, des mesures d'absorption ont été effectuées durant une expérience électrochimique sur l'électrode OTE/WO₃ de façon similaire aux mesures faites avec les colloïdes de WO₃. Les spectres d'absorption enregistrés à des potentiels appliqués situés entre 0 et -0.8 V sont présentés par la figure 4.12. Les changements d'absorption observés correspondent à la coloration bleue du film. À des potentiels positifs (≥ 0), aucun changement dans l'absorbance n'a été observé; par contre, un accroissement en absorbance dans le rouge-infra-rouge a eu lieu lors de l'accroissement des potentiels négatifs. Pour observer la réversibilité de l'électrochromisme, une fois que le potentiel atteignit -0.8 V, l'électrode fût déchargée de façon continue par inversion du sens d'application du balayage électrochimique. Les spectres d'absorbance enregistrés durant le cycle de charge pouvaient facilement être reproduits durant le cycle de décharge. Les changements d'absorbance à 850 nm de l'électrode de WO₃, durant les deux cycles respectifs, sont montrés en mortaise sur la figure 4.12. Cette dépendance entre l'absorbance et le potentiel appliqué

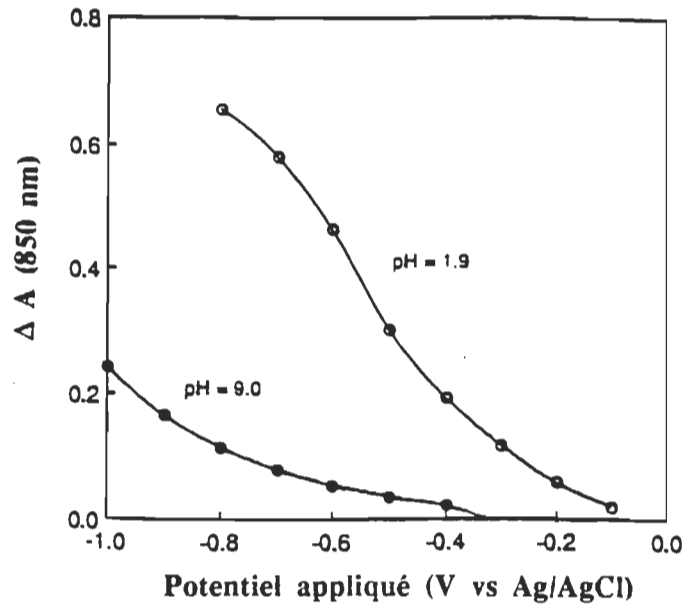


Figure 4.12 Effet des différents potentiels de charge sur le comportement électrochromique du film de WO_3 nanocristallin. Les spectres d'absorption de OTE/ WO_3 sont enregistrés à différents potentiels appliqués: ET, OTE/ WO_3 ; CE, fil de Pt; RE, Ag/-AgCl; électrolyte 0.1 M de LiClO_4 (pH 6). En mortaise est montré le changement d'absorbance à 850 nm durant les cycles charge-et-décharge de l'électrode de WO_3 .

met clairement en évidence la réversibilité du comportement électrochromique du film de WO_3 nanocristallin. Cette réversibilité électrochromique, similaire à l'observation faite avec les colloïdes de WO_3 , montre que les pièges responsables de la coloration bleue sont superficiels et que les électrons qui y sont injectés peuvent être réinjectés dans la bande de conduction.

Cependant, en appliquant des potentiels plus négatifs que -1.2 V, le film de WO_3 prend, cette fois-ci, une coloration brune. Cet effet électrochromique est rendu irréversible. La décharge de l'électrode (retour à la couleur d'origine) ne fût possible qu'après application d'un potentiel très positif (> +1 V). L'excès de charge du film de WO_3 a provoqué ce changement de coloration (bleue à brune). Sous ces conditions extrêmes de charge, nous envisageons des

changements chimiques qui sont résistants à l'inversion de la coloration de brune à incolore.

Rothenberger et al. (1992) avaient expliqué les effets électrochromiques des films de TiO_2 colloïdal sur la base de la formation d'une couche d'accumulation à l'interface semiconducteur/électrolyte. Or, cet argument demeure valable dans le cas des semiconducteurs monocristaux ou polycristallins en contact avec l'électrolyte. Dans de tels cas, la largeur de la couche d'accumulation s'étend le plus souvent au micromètre dans un semiconducteur de volume. Bien qu'une telle couche d'accumulation ne peut avoir lieu dans les particules individuelles, le gradient de potentiel total généré à travers le film nanocristallin (constitué par l'assemblage des colloïdes) peut ressembler, qualitativement, à celle d'une couche d'accumulation.

D'autre part, le pH du milieu peut, lui aussi, affecter de façon importante le seuil de l'effet électrochromique. Les expériences décrites en figure 4.12 ont été répétées à différents pH et les résultats sont présentés sur la figure 4.13. L'allure générale de l'absorbance versus le potentiel appliqué demeure la même à tous les pH, mais le seuil de la coloration bleue dépend, quant à lui, du pH de la suspension de WO_3 . La figure 4.13 montre le changement d'absorbance (850 nm) en fonction du potentiel appliqué à différents pH. Ainsi, en augmentant ce dernier, le seuil de l'effet électrochromique se déplace vers les potentiels plus négatifs. Une dépendance similaire du seuil électrochromique sur le pH a été aussi observée pour des films de TiO_2 nanocristallin (O'Regan et al., 1991a). Ces résultats (figure 4.13) confirment la conclusion qui veut que les énergies des bandes du semiconducteur WO_3 contrôlent l'effet électrochromique. Dans un semiconducteur de type n, la

bande de conduction (ou le niveau de Fermi) se déplace vers des potentiels plus négatifs à raison de 59 mV par unité de pH lorsque le pH de la solution électrolytique croît ou tend vers une solution alcaline (modèle de Nernst). De même, l'observation d'un déplacement (~ 400 mV) du potentiel du seuil électrochromique concorde avec cette hypothèse.

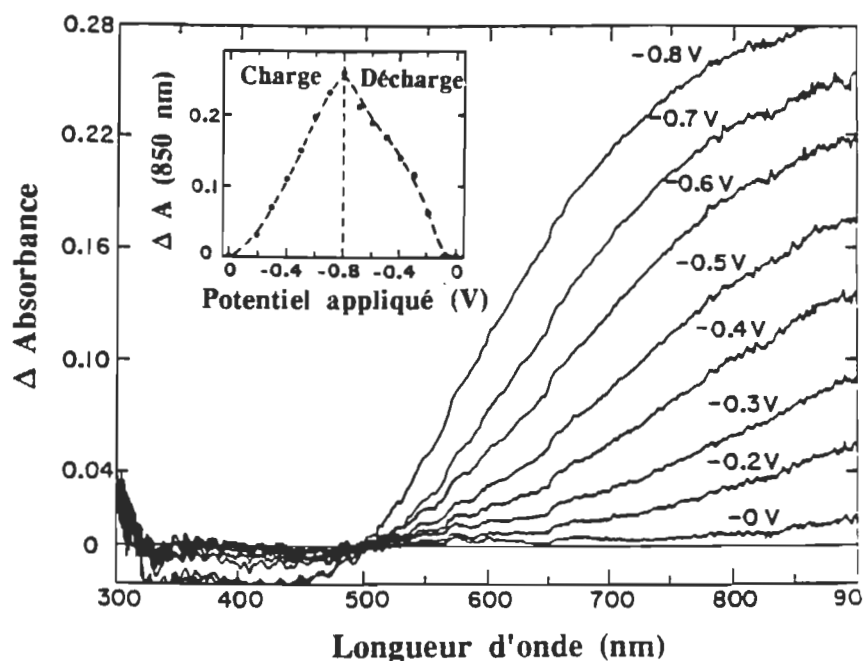


Figure 4.13 L'effet du pH (1.9 et 9.0) sur le comportement électrochromique du film de WO_3 .

De plus, irradiés avec une lumière UV, les films de WO_3 présentent, là aussi, des effets photoélectrochromiques. En l'absence de potentiel appliqué, le film de WO_3 tourne au bleu dès qu'il est irradié avec une lumière UV. Le mécanisme de cet effet photoélectrochromique est similaire à celui de l'effet électrochromique observé dans les films de WO_3 nanocristallin (revoir les processus de piégeage d'électrons sur la figure 4.1). Tout comme chez les colloïdes de WO_3 , les électrons piégés engendrent des changements chimiques rapides tant qu'ils restent piégés dans des sites de métaux ioniques (e.g., W^{6+}). En effet,

dans la section 4.2.1, la photolyse par éclairs lasers (ps) dans les colloïdes de WO_3 a indiqué que les changements dans les réactions chimiques associées au piégeage d'électrons sont complétés dans un délai de 1 ns.

Par ailleurs, les films chauffés à des températures faibles présentent des changements maximums dans la couleur. Il est donc fort probable que les sites-pièges (anions oxalates faiblement liés) responsables du piégeage des électrons soient détruits à des températures élevées, augmentant par conséquent la probabilité de recombinaison des charges.

4.5.2 Comportement photoélectrochimique (PEC) de l'électrode OTE/ WO_3

La réponse PEC des électrodes de WO_3 nanocristallin a été évaluée par la mesure, en fonction du temps, des photovoltages et photocourants sous irradiation UV. Les tracés correspondants sont montrés en figure 4.14 (a et b, respectivement). La réponse PEC rapide de l'électrode de WO_3 a été indicative du fait que les porteurs de charge photogénérés dans les particules individuelles peuvent être acheminés dans des directions opposées. Le photovoltage de cette électrode immergée dans un électrolyte demeure stationnaire sous illumination et décroît lentement après arrêt de l'illumination. Cette faible décroissance du potentiel à circuit-ouvert, après arrêt de l'illumination, indique un degré élevé de piégeage d'électrons dans les particules de WO_3 . Cependant, une chute rapide a été observée dans le photocourant. Une telle instabilité du photocourant constitue le plus grand problème rencontré chez les films semiconducteurs minces (Liu & Kamat, 1993a).

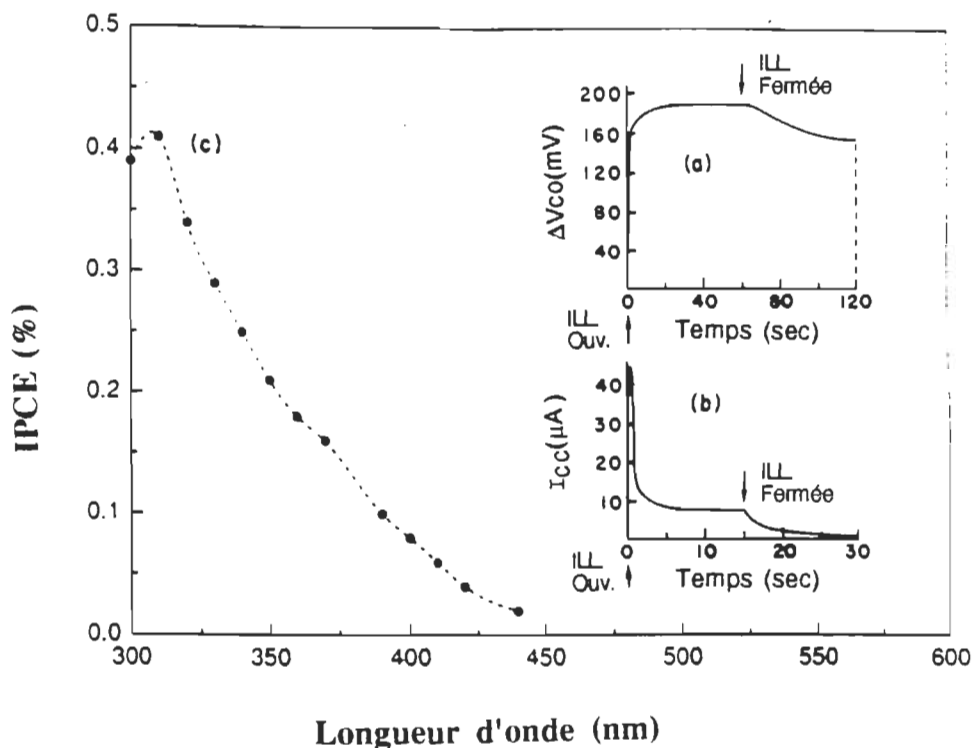


Figure 4.14 Réponse PEC de l'électrode OTE/ WO_3 suite à l'excitation UV ($\lambda > 300$ nm):
 (a) photovoltage à circuit-ouvert (V_{co}); (b) photocourant de court-circuit (I_{cc});
 (c) spectre d'action du photocourant (IPCE); (électrolyte: solution saturée à N_2 de 0.2 M
 $LiClO_4$ et 0.05 M KI).

Le spectre d'action du photocourant de l'électrode OTE/ WO_3 est montré en figure 4.14c. Ce spectre est obtenu par la mesure de l'efficacité de génération du photocourant (IPCE) à différentes longueurs d'ondes d'excitation déterminée grâce à l'équation suivante (Hotchandani et al., 1992a):

$$IPCE(\%) = \frac{I_{cc} (A / cm^2) \times 1240}{\lambda (nm) \times I_{inc} (W / cm^2)} \times 100 \quad (4.14)$$

où I_{cc} est le courant de court-circuit, I_{inc} est l'intensité de la lumière incidente et λ est la longueur d'onde d'excitation. La figure 4.14c montre que le seuil du photocourant est inférieur à 420 nm et sa croissance est rapide en partant du seuil (420 nm) vers les faibles valeurs de λ . Ceci indique, en premier lieu, que

la réponse du photocourant a été initiée par l'excitation de la bande-interdite du film de WO_3 . Un maximum IPCE de 0.42% a été obtenu à 315 nm. Cette efficacité est particulièrement faible comparativement à d'autres films semiconducteurs qui exhibent jusqu'à 100% de IPCE (Nazeeruddin et al., 1990). Cette faible réponse PEC du film de WO_3 provient vraisemblablement de l'efficacité de piégeage des électrons. Cette dernière demeure tout de même utile pour le stockage d'énergie et, à plus ou moins long terme, dans le développement des piles de type stockage.

4.6 CONCLUSION

Les colloïdes de WO_3 exhibent des effets électrochromiques et photoélectrochromiques intéressants. L'injection d'électrons dans les colloïdes de WO_3 par les méthodes électrochimiques et de photolyse (illumination) à l'UV conduit à une coloration bleue. Les porteurs de charges piégés par les sites W^{6+} dans les colloïdes de WO_3 seraient responsables de la coloration bleue. Un tel processus de piégeage d'électrons est potentiellement utile dans le stockage de l'énergie lumineuse, de sorte que les électrons piégés peuvent être utilisés pour mener à des processus de réduction à l'obscurité. Ainsi, il serait possible d'employer les colloïdes de WO_3 comme un système relais-électron dans un processus de stockage et de conversion directe de l'énergie solaire.

Retenons aussi que l'utilisation des colloïdes de WO_3 nous a permis de développer des films semiconducteurs sur des plaques de verre conductrices. Ces films à semiconducteurs nanocristallins exhibent, eux aussi, des effets électrochromiques et photoélectrochromiques avec l'application de potentiels négatifs ou par irradiation UV. Les expériences spectroélectrochimiques, quant à elles,

indiquent, une fois de plus, que les électrons piégés sont responsables de la coloration bleue du film. L'évaluation PEC de l'électrode OTE/ WO_3 indique une faible efficacité de génération de photocourant. En somme, l'efficacité de piégeage des électrons, responsable de la faible réponse PEC, serait avantageusement utilisable pour le stockage de l'énergie et, à plus ou moins à long terme, pour le développement des piles de type stockage.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet de trois publications scientifiques (Bedja et al., 1993; 1994a; Hotchandani et al, 1994).

CHAPITRE 5

CARACTÉRISATION PHOTOÉLECTROCHIMIQUE DES FILMS SEMICONDUCTEURS DE SnO₂ NANOCRISTALLIN

5.1 INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent (Chap.4), nous avons traité des mécanismes reliés aux phénomènes de piégeage des électrons induits par l'application de potentiels électrochimiques ou par photolyse à l'UV dans les colloïdes et films de WO₃, de même que des effets intéressants qu'ils induisent, à savoir l'électrochromisme. Bien que ces films de WO₃ affichent des efficacités électrochromiques et de stockage d'électrons fort intéressantes, ils ne présentent cependant pas un intérêt majeur en ce qui a trait au développement des cellules PEC. Nous procédons dans ce chapitre à la caractérisation et à l'étude PEC de films de SnO₂ nanocristallin, nouvellement développés dans notre laboratoire, et qui feront l'objet des études des mécanismes de photosensibilisation dans les chapitres suivants.

L'emploi des semiconducteurs colloïdaux dans la conception des films semiconducteurs minces et transparents constitue une approche nouvelle qui a suscité un intérêt considérable durant les dernières années. En effet, des suspensions colloïdales comme celles de ZnO (Spanhel et al., 1991; Hotchandani et al., 1992a; Sakohara et al., 1992) et de TiO₂ (Vogel et al., 1990; O'Regan & Grätzel,

1991a; Liu et al., 1993a) ont déjà été employées pour développer des films semi-conducteurs minces et photoélectrochimiquement actifs. Cependant, à notre connaissance, aucun effort n'a été fourni afin de développer des matériaux d'électrodes à base de colloïdes de SnO_2 . En effet, nous avons employé des colloïdes de SnO_2 de 30-50 Å pour préparer des films minces et transparents sur des substrats de verre conducteurs optiquement transparents (OTE). Cette technique est relativement simple et moins coûteuse comparativement à d'autres techniques telles que la déposition par faisceau moléculaire épitaxiale et la déposition par vapeur chimique (CVD). De plus, en contrôlant les conditions de préparation, il est devenu possible de contrôler les propriétés des films semi-conducteurs poreux.

Le mécanisme de séparation de charges dans ces films minces à semi-conducteurs colloïdaux est fort intéressant. O'Regan et al. (1991a) et Rothenberger et al. (1992) ont tenté de donner une explication valable au comportement photoélectrochimique (PEC) de ces films minces en se basant sur le modèle de Schottky. Or, si un tel modèle demeure parfaitement valable pour les films mono-ou-polycristallins, la formation d'une zone de charge d'espace (zone de déplétion) demeure, néanmoins, incertaine dans les particules semi-conductrices ultra-petites (<100 Å). En effet, il a été montré que la séparation de charges dans de tels films est contrôlée par les différentes vitesses de diffusion et transfert des trous et électrons à l'interface semi-conducteur-électrolyte (Hodes et al., 1992; Hoyer et al., 1993). Par exemple, si les trous photogénérés sont capturés par un donneur d'électrons tel que I^- , on observera alors une génération de photocourant anodique. Comme la zone de déplétion est absente dans les particules nanocristallines, les propriétés PEC

sont susceptibles aux espèces adsorbées en surface (Vinodgopal et al., 1993), à la recombinaison de charges dans les particules (Hagfeldt et al., 1992) et aussi à la perte des électrons dans l'électrolyte à la place de la génération de photocourant (Liu & Kamat, 1993a).

Malgré l'absence d'une barrière de Schottky idéale dans les films semi-conducteurs nanocristallins (Hodes et al., 1992; Södergren et al., 1994), un gradient de potentiel, résultant d'une variation du degré d'accumulation d'électrons dans les particules semiconductrices, agirait comme une force motrice pour le transport des électrons injectés à travers le film. Des efforts sont actuellement en cours dans plusieurs laboratoires pour explorer le mécanisme du transport de charges à l'intérieur d'un film nanocristallin.

5.2 CARACTÉRISATION DU FILM DE SnO₂ NANOCRISTALLIN

5.2.1 Caractéristiques d'absorption

Les spectres d'absorption d'une suspension colloïdale de SnO₂ dans l'eau (spectre a) et des films déposés sur OTE (spectres b-e) sont montrés dans la figure 5.1. Tout comme pour le WO₃, la suspension colloïdale de SnO₂ présente une forte absorption dans la région UV avec un seuil d'absorption fondamental situé autour de 340 nm. L'enregistrement à haute résolution induit un bruit de fond apparaissant au voisinage de 300 nm. Le seuil d'absorption correspond à la largeur de la bande-interdite du semiconducteur volumique de 3.6 eV. Il est important de noter que ces films sont optiquement transparents dans la région du visible et que les effets de diffusion de la lumière ne sont pas importantes. Par ailleurs, l'épaississement graduel du film

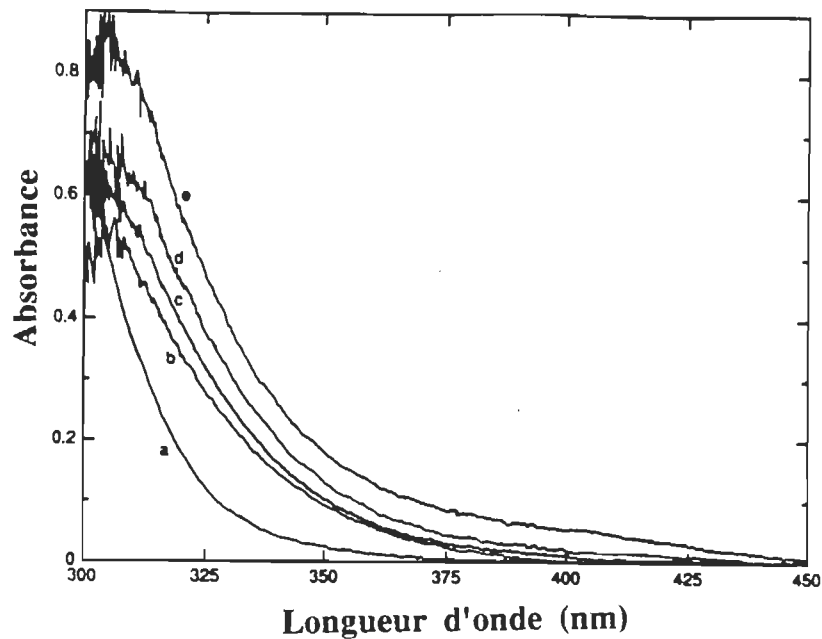


Figure 5.1 Spectres d'absorption (a) des colloïdes de SnO_2 (0.01 M) dans l'eau, et (b-e) des films de SnO_2 colloïdal déposés sur OTE à différentes épaisseurs: (b) 0.25, (b) 0.5, (c) 0.75, et (d) 1.3 μm .

laisse s'accroître l'absorption dans l'UV, puis s'ensuit d'une faible diffusion dans la région du visible du spectre.

5.2.2 Analyse de surface

La morphologie de la surface du film de SnO_2 a été observée au microscope à balayage électronique (MBE). La photographie MBE enregistrée avec un agrandissement $\times 10\,000$ est présentée sur la figure 5.2A. À partir de cette vue agrandie de la surface, le film semble manifestement composé de particules de SnO_2 ultra-fines en contact étroit les unes avec les autres. Le diamètre de ces particules de SnO_2 a été estimé inférieur ou égal à 50 Å. Ceci démontre qu'aucune aggrégation importante n'a eu lieu durant la préparation du film à partir des colloïdes de SnO_2 . Le film de SnO_2 a été analysé par la diffraction aux rayons-X (DRX) pour évaluer la cristallinité de l'échantillon. Le spectre DRX (figure 5.2B) montre des pics intenses

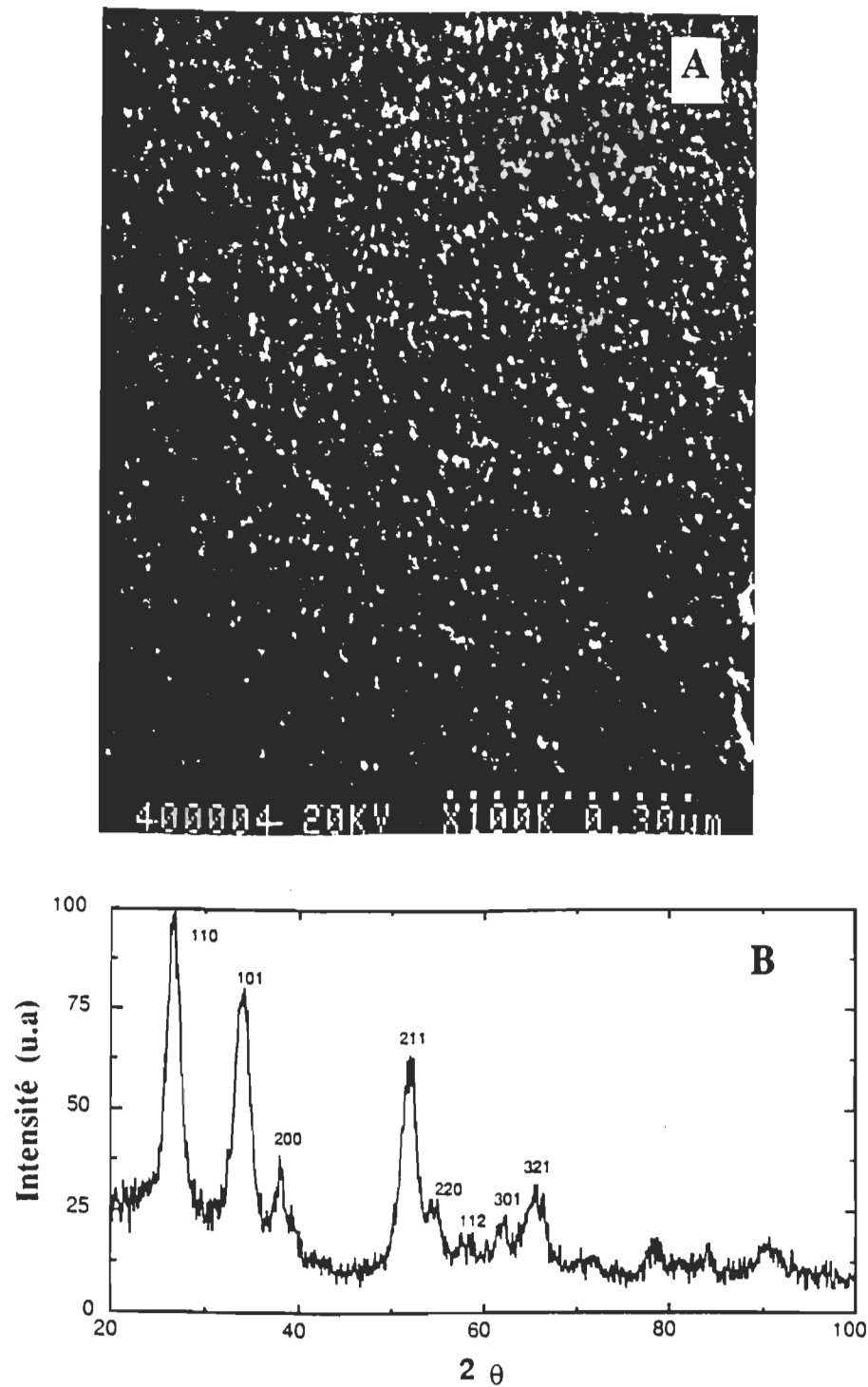


Figure 5.2 (A) Photographie d'un film de SnO₂ nanocristallin déposé sur OTE obtenue par microscopie à balayage d'électrons (MBE) et (B) spectre de diffraction par rayons-X (DRX) du film de SnO₂ nanocristallin déposé sur une plaque de verre non conductrice.

et étroits similaires à ceux rapportés pour le SnO₂ polycristallin (données tirées de ASTM). Les distances inter-plans d (Å) déterminées expérimentalement (pour les plans hkl) à partir des pics importants, 3.34 (110), 2.62 (101), 2.37 (200), 1.76 (211), 1.68 (220), 1.42 (1120), 1.41 (301) et 1.21 (321), sont en bonne concordance avec celles du SnO₂ polycristallin standard (3.35, 2.64, 2.37, 1.77, 1.68, 1.44, 1.42 et 1.22, respectivement (ASTM)). Ainsi, à partir des deux analyses MBE et DRX, il est évident que le film mince de SnO₂ préparé à partir d'une suspension colloïdale consiste en un réseau tridimensionnel constitué de nanocristaux (à différencier aux monocristaux) de SnO₂.

5.3 EFFETS ÉLECTROCHROMIQUES DANS LES FILMS DE SnO₂ NANOCRISTALLIN:

5.3.1 Étude spectroélectrochimique:

Tout comme dans le cas du WO₃, pour évaluer le comportement électrochromique du film de SnO₂ nanocristallin, des mesures d'absorption ont été faites lors de l'application d'un potentiel électrochimique sur l'électrode OTE/SnO₂. Ainsi, les spectres d'absorption enregistrés à des potentiels allant de +0.4 à -0.3 V vs Ag/AgCl sont montrés sur la figure 5.3. À des potentiels supérieurs à 0.2 V, aucun changement dans l'absorption du film n'a été observé; par contre, en augmentant les potentiels vers des valeurs négatives, une augmentation est apparue pour la bande d'absorption dans le rouge-infrarouge. Après avoir atteint un potentiel de -0.3 V, l'électrode a été déchargée de ses électrons par simple changement du sens d'application du potentiel. Les spectres d'absorption enregistrés durant le cycle de charge ont été facilement reproduits durant le cycle de décharge. De plus, les changements dans

l'absorbance aux longueurs d'onde de 390 et 750 nm enregistrés durant les cycles de charge et décharge sont montrés en mortaise dans la figure 5.3. La dépendance entre l'absorbance et le potentiel appliqué indique une réversibi-

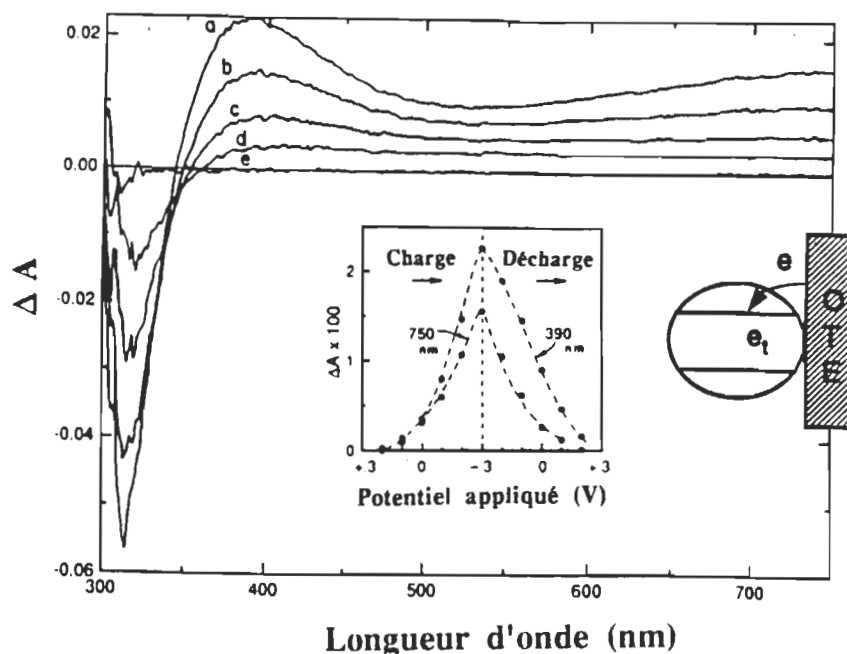


Figure 5.3 Effet des potentiels de charge appliqués sur le comportement électrochromique du film de SnO_2 . Les spectres de différence d'absorption du film de SnO_2 ont été enregistrés après avoir maintenu l'électrode OTE/ WO_3 à différents potentiels à pH 1.8: (a) -0.3; (b) -0.2; (c) -0.1; (d) 0; (e) 0.4 V vs Ag/AgCl. (électrolyte: 0.02 M HCl). En mortaise sont montrés les changements d'absorption à 390 et 750 nm durant les cycles de charge et décharge.

lité du comportement électrochromique du film de SnO_2 nanocristallin. Similairement au film de WO_3 nanocristallin, quand le potentiel négatif appliqué était augmenté à -0.5 V vs Ag/AgCl, une coloration brune se manifestait. Toutefois, ce changement de coloration résistait à l'application de potentiels inversés en polarité, et le recouvrement n'a été possible que lorsque la décharge ait été effectuée à des potentiels très positifs (>+1.0 V).

Les expériences spectroélectrochimiques décrites ci-haut mettent en évidence le comportement électrochromique réversible des films de SnO₂ préparés à partir des suspensions de SnO₂ colloïdal. Le mécanisme de ces effets électrochromiques est similaire à ceux observés dans les films de WO₃ nanocristallin. Une accumulation de charges survenue lors du piégeage d'électrons par méthode électrochimique est représentée par la réaction 5.1. En effet, en appliquant un potentiel négatif à une électrode de SnO₂ (dont le potentiel de bande plate ~ 0.25 V vs Ag/AgCl à pH=1), les électrons provenant du circuit extérieur sont injectés dans les particules de SnO₂ et sont rapidement piégés dans les sites vacants en surface:

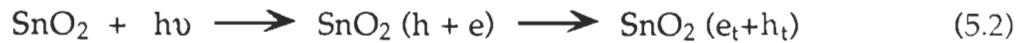


Il est à remarquer que l'importante absorption observée dans la région du rouge-infra-rouge indique une accumulation d'électrons à l'intérieur des particules et que, d'autre part, les sites d'ions métalliques tels que Sn⁴⁺ agissent, vraisemblablement, comme des sites de piégeage. La réversibilité du processus électrochromique, notons-le, montre que les sites-pièges responsables de l'absorption dans le visible et le rouge-infra-rouge sont superficiels (situés tout près du bas de la bande de conduction) et que les électrons, dans ces sites superficiels, peuvent être réinjectés dans la bande de conduction par simple inversion des potentiels appliqués.

5.3.2 Photolyse par éclairs lasers (ns)

Nous avons aussi caractérisé le processus de piégeage d'électrons dans les solutions colloïdales de SnO₂ dans les nanosecondes qui suivent la formation

des paires électron-trou. La formation est produite dans des temps encore plus faibles. Nous avons donc réalisé la photolyse des colloïdes de SnO₂ par éclairs lasers (ns). Le spectre d'absorption transitoire enregistré est montré sur la figure 5.4. Contrairement aux expériences électrochimiques, où les électrons sont approvisionnés par le circuit extérieur, les paires électron-trou sont créées, ici, à l'intérieur même de la particule suite à l'absorption de l'éclair laser:



Tout comme dans le cas de WO₃ (chap. 4), il faut souligner, une fois encore, que le blanchiment ayant lieu aux longueurs d'ondes se situant autour de 315 nm (figure 5.4) est indicateur d'un déplacement spectral vers la région du bleu de l'absorption fondamentale de SnO₂. Ce phénomène provient d'un accroissement de la bande-interdite effective suivant l'injection des électrons dans les particules semiconductrices par des méthodes photolytique ou électrochimique; phénomène appelé aussi "effet de la dynamique de Burstein-Moss" (Liu et Bard, 1989). Cet effet s'explique par le fait que l'occupation des états près du niveau inférieur de la bande de conduction résulte à un déplacement du seuil d'absorption de la bande interdite vers des énergies plus élevées. L'origine de ce déplacement est aussi attribuée à des mécanismes tels que la décroissance de la force de l'oscillateur des transitions excitoniques dus au piégeage des porteurs de charges (Hilenski, 1988). Le profil absorption-temps montré en mortaise sur la figure 5.4 indique, quant à lui, que les porteurs de charges piégés dans les colloïdes de SnO₂ ont un temps de vie relativement moins long que ceux piégés dans les colloïdes de WO₃ (voir fig. 4.7). Ceci explique le choix de SnO₂

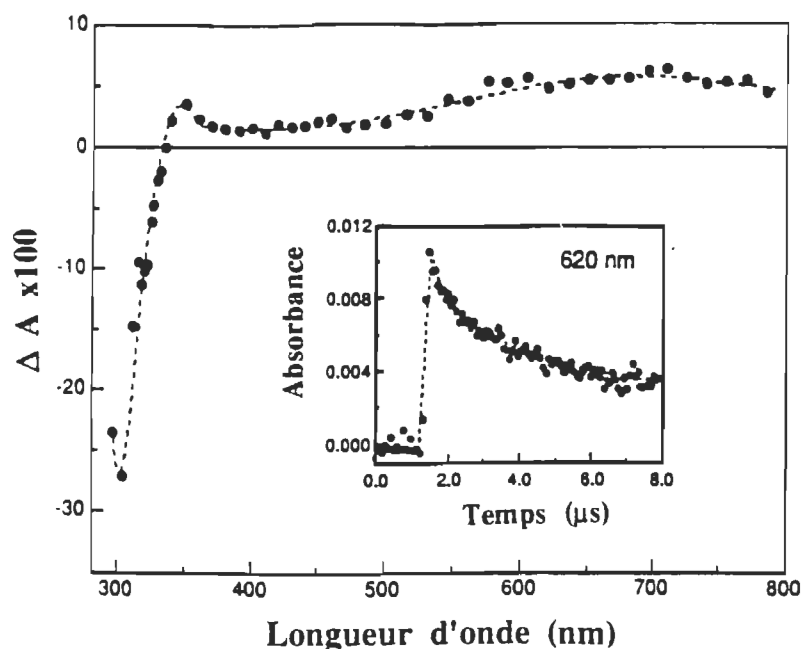


Figure 5.4 Piégeage des électrons dans les colloïdes de SnO_2 observé par la photolyse par éclairs lasers (ns). Le spectre transitoire a été enregistré immédiatement après l'excitation par une impulsion laser de 308 nm (6 ns de largeur) d'une solution colloïdale dégazée de SnO_2 en l'absence des capteurs d'électrons. En mortaise sont montrés le profil absorbance-temps à 620 nm.

pour la fabrication de nouvelles cellules solaires PEC pouvant générer des photocourants.

5.4 COMPORTEMENT PHOTOÉLECTROCHIMIQUE DES FILMS DE SnO_2 NANOCRISTALLIN

5.4.1 Caractéristiques i-V

Tel que rapporté dans des études récentes (Spanhel et al., 1991; O'Regan et al., 1991b; Hotchandani et al., 1992), les particules semiconductrices constituant le film nanocristallin sont en contact les unes avec les autres, et sont en mesure d'exhiber, de façon collective, des propriétés PEC similaires à un film

semiconducteur polycristallin volumique conventionnel. Ainsi, les caractéristiques i - V d'une électrode OTE/ SnO_2 dans l'obscurité et sous illumination sont illustrées sur la figure 5.5. À l'obscurité, seul le courant cathodique généré, suite à une accumulation d'électrons provenant du circuit externe dans les particules, est observable. Sous illumination monochromatique à 300 nm, le système OTE/ SnO_2 exhibe un accroissement de courant avec une augmentation du potentiel anodique. Cette génération de courant anodique est représentative d'un semiconducteur de type n. Par ailleurs, bien qu'une couche de charge d'espace ne peut avoir lieu dans une particule de 30 Å, il est cependant évident selon ces caractéristiques i - V que les électrons sont bien transportés vers la surface anodique OTE, tandis que les trous, de leur côté, migrent vers l'interface électrode/électrolyte. Hodes et al. (1992) avaient expli-

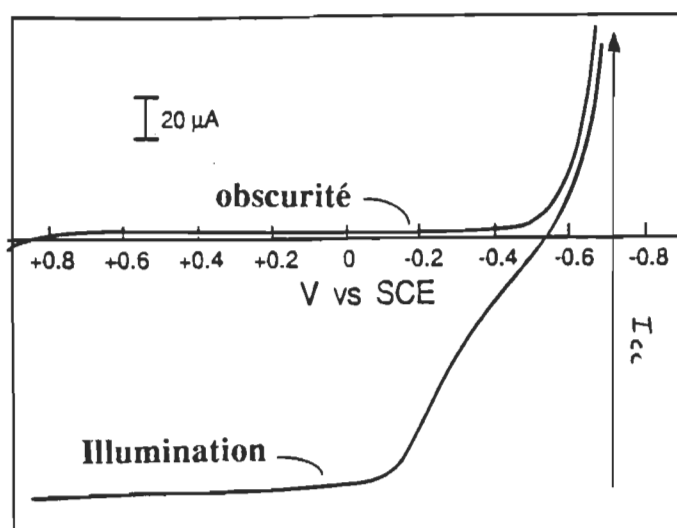


Figure 5.5 Caractéristiques i - V de l'électrode OTE/ SnO_2 (électrolyte: 0.1 M NaOH)

qué un comportement similaire de semiconduction de type-n pour des films CdSe par le processus d'injection préférentielle des trous dans l'électrolyte. Le

transport des électrons et trous en sens inverse aurait été accéléré par l'existence d'un gradient de potentiel, fourni par l'application d'un potentiel anodique à OTE/SnO₂.

De plus, l'observation du courant-zéro à un potentiel situé autour de -0.55 V vs SCE constitue une autre caractéristique importante des courbes i-V. Ce potentiel, qui correspond au potentiel de bande plate du semiconducteur SnO₂ de type-n, indique que tous les porteurs de charges photogénérés sont perdus dans des processus de recombinaison. Le potentiel correspondant au courant-zéro, précisons-le, dépend du pH du milieu. En effet, quand le pH varie de la valeur 12 à 2, le potentiel correspondant au courant-zéro est déplacé jusqu'à ~0 V. Ce déplacement coïncide de près avec le déplacement de 59 mV par unité de pH, tout comme cela avait été suggéré par la relation de dépendance entre le potentiel de bande-plate et le pH (modèle de Nernst) de type:

$$E_{BC} = E_0 - (0.059V \cdot pH) \quad (5.3)$$

où E_{BC} et E_0 représentent, respectivement, les énergies de la bande de conduction au pH donné et au pH=0.

5.4.2 Spectres d'action du photocourant

La réponse PEC du film de SnO₂ nanocristallin a été évaluée par la mesure de l'efficacité de génération du courant (IPCE) à différentes longueurs d'ondes d'excitation et déterminée à partir de l'équation 4.14 du chapitre 4. Le seuil du photocourant est inférieur à 370 nm et sa croissance est rapide allant du seuil vers les faibles valeurs de λ .

Les spectres d'action du photocourant du système OTE/SnO₂ enregistrés dans les conditions d'illumination côté électrode-support (côté-ES) et côté électrode-électrolyte (côté-EE) sont présentés sur la figure 5.6. Avec l'illumination côté-EE, la croissance du photocourant ($\lambda < 370$ nm) coïncide de près avec les caractéristiques d'absorption du film de SnO₂ (Figure 5.1). Par contre, avec l'illumination côté-ES, le courant décroît aux longueurs d'ondes inférieures à 330 nm. Il est à noter que la plaque de verre, OTE, absorbe la presque totalité de la lumière UV et, ainsi, bloque l'excitation des particules de SnO₂. Ces résultats démontrent, de plus,

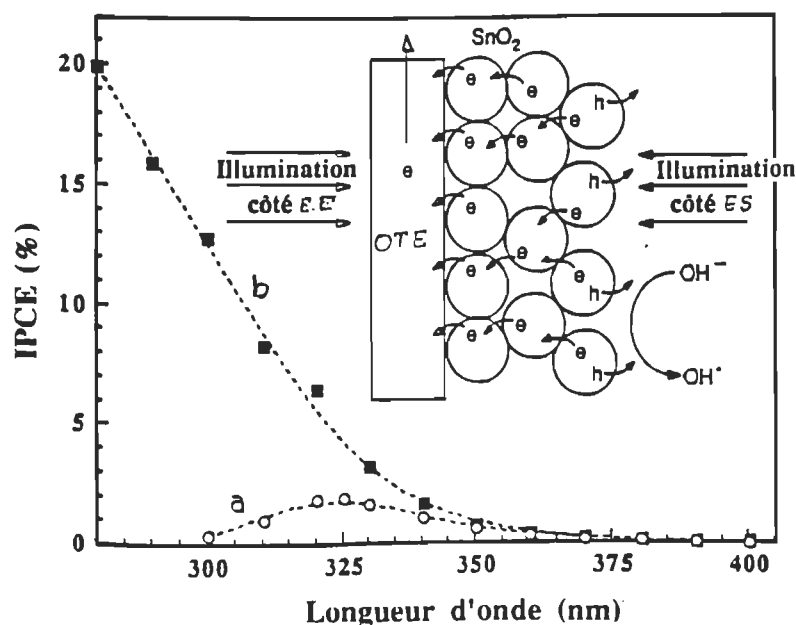


Figure 5.6 Spectre d'action du photocourant de l'électrode OTE/SnO₂ obtenu avec irradiation (a) côté E.S et (b) côté E.E (électrolyte: 0.02 M NaOH). L'efficacité de génération de photocourant (IPCE) a été déterminée à partir de l'équation (5.3).

que le photocourant observé avec OTE/SnO₂ est initié par l'excitation des particules de SnO₂ du film semiconducteur et non par la couche conductrice de SnO₂ dopé à l'indium. Ainsi, un maximum IPCE de 20% a été obtenu à 280 nm

pour la cellule SnO_2/OTE . Par ailleurs, la génération d'un courant anodique est indicative du fait que le flux d'électrons se dirige vers la surface OTE. Bien qu'aucune couche de charge d'espace n'existe dans les films à semiconducteurs colloïdaux, la capture des trous par les ions OH^- (provenant en grande partie de NaOH) engendre, malgré tout, une accumulation d'électrons qui se traduit par l'établissement d'un gradient de potentiel à travers le film. Ce gradient de potentiel sera responsable du drainage des électrons photogénérés vers la surface collectrice de OTE.

5.4.3 Effet de l'intensité lumineuse

L'effet de l'intensité lumineuse sur le photovoltage à circuit-ouvert (V_{CO}) et sur le photocourant de court-circuit (I_{CC}) est démontré sur la figure 5.7. La

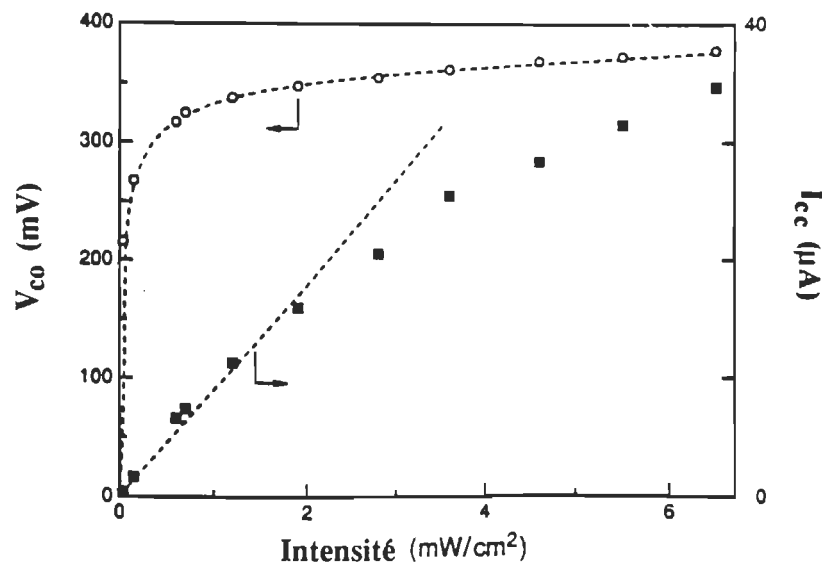


Figure 5.7 Effet de l'intensité lumineuse. La dépendance de V_{CO} et I_{CC} de l'électrode OTE/ SnO_2 sur l'intensité de lumière incidente (électrolyte: 0.02 M NaOH ; excitation à 290 nm).

saturation rapide qu'on y constate dans le photovoltage, à des intensités de lumière supérieures à 1 mW/cm^2 , est un comportement semblable à celui d'autres cellules PEC à base de semiconducteurs colloïdaux, exemple ZnO (Hotchandani & Kamat, 1992b). En effet, la différence de potentiel accomplie sous excitation de la bande interdite est déterminée par la capacité de séparation de charges à l'interface semiconducteur/électrolyte, elle même contrôlée par le couple rédox et les énergies des bandes du semiconducteur. Par ailleurs, le photocourant de court-circuit, de son côté, croît de façon linéaire aux faibles intensités d'excitation (I_{exc}), mais dévie de façon significative quand il est soumis à de hautes intensités de lumière. Cette déviation est probablement due au processus de recombinaison des charges qui semble être dominant à hautes intensités, de sorte que la capture des trous par OH^- devient un facteur limitatif. Le tracé V_{co} vs $\log(I_{\text{cc}})$ de la figure 5.8 devra nous permettre de tirer des informations sur le caractère de la photogénération des porteurs de charges.

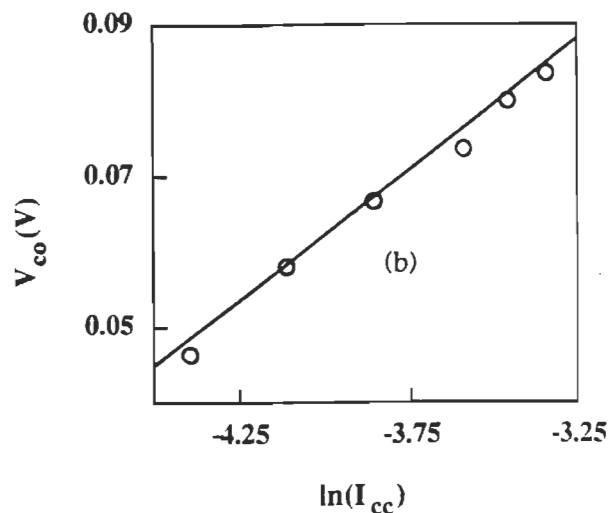


Figure 5.8 tracé semilog de I_{cc} vs V_{co} de de l'électrode OTE/ SnO_2 : 0.02 M NaOH; longueur d'excitation est de 290 nm.

Selon la figure 5.8, V_{co} varie de façon logarithmique avec I_{cc} . Ce comportement est particulier aux cellules PEC employant des électrodes monocristallines ou polycristallines opérant sur le principe de barrière de Schottky, où une zone de charge d'espace est présente à l'interface semiconducteur/électrolyte, et est responsable de la séparation de charges. Dans de telles cellules, V_{co} est relié à I_{cc} par la relation de Shottky suivante (Mathieu, 1987):

$$V_{co} = \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right) \quad (5.4)$$

où n et I_0 indiquent, respectivement, le facteur de qualité de diode (facteur d'idéalité) et le courant de saturation inverse.

Cette attribution du comportement PEC du film de SnO_2 nanocristallin au modèle de Shottky demeure un sujet de controverse. En effet, tel que mentionnée auparavant, la séparation de charges dans les films semiconducteurs nanocristallins ne dépend pas du champ électrique établi par la charge d'espace, mais ce sont, cependant, les cinétiques de transfert de charges qui contrôlent la séparation de charges photoinduites dans ces films. Ainsi, il semble bien que la capture rapide des trous par l'électrolyte $[\text{OH}^-]$ (tel que manifesté par le courant anodique dans les présentes expériences) conduit à un gradient d'accumulation des électrons à travers le film. Ceci résulte à l'établissement d'un gradient de potentiel électrochimique (ou le niveau de Fermi) des électrons (ressemblant ainsi à une barrière de Shottky) dans les films de SnO_2 nanocristallin sous illumination, ce qui fournit une énergie nécessaire pour le transport des électrons à l'électrode collectrice (OTE). Un comportement similaire a été observé par Hagfeldt et al. (1994a) dans les films de TiO_2 .

En prenant en considération le gradient de concentration des électrons créé dans un film semiconducteur nanocristallin, sous illumination, tel que indiqué ci-haut, Södergren et al., (1994) ont récemment dérivé une expression pour le photocourant vs le potentiel appliqué; expression similaire à celle d'une cellule solaire à jonction p-n opérant sur le principe de barrière de Schottky et qui est équivalente à l'expression (5.4) ci-haut, dans les conditions de circuit-ouvert.

Les valeurs de n et I_0 obtenues à partir de l'expression (5.4s) pour l'électrode de SnO₂ nanocristallin sont, respectivement, 2.74 et 2.9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Le facteur n , tel que mentionné par Södergren (1994), tient compte des différentes chutes de potentiel à l'interface semiconducteur/électrolyte et dans l'électrolyte. De plus, la valeur élevée du courant de saturation inverse indique que le transport des électrons jusqu'au contact OTE demeure faiblement efficace.

5.4.4 Effet de l'épaisseur du film

Pour optimiser l'épaisseur du film de SnO₂ nanocristallin, nous avons étudié la valeur de V_{co} , I_{cc} et le maximum de puissance développée par la cellule à différentes épaisseurs (d) du film de SnO₂ (la figure 5.9 présente ces résultats). Dans ces expériences, l'épaisseur du film a été augmenté par simple augmentation de la quantité de colloïdes déposée sur la plaque OTE. En l'absence du film de SnO₂ colloïdal, les plaques OTE ne génèrent aucun photovoltage, ni photocourant significatif. Cependant, un film assez mince ($d < 0.1 \mu\text{m}$) constitué de colloïdes de SnO₂ suffit pour permettre une génération appréciable de photovoltage se situant autour de 300 mV; ce photovoltage demeure relativement stable au delà de $d=0.25 \mu\text{m}$. Par ailleurs, diminuer la longueur

d'onde d'excitation a pour résultat une augmentation du photovoltage, sachant qu'une intensité de lumière plus importante est alors absorbée par le film. Le photocourant croît rapidement et sature à partir de $d > 0.4-0.5 \mu\text{m}$. Ainsi, le

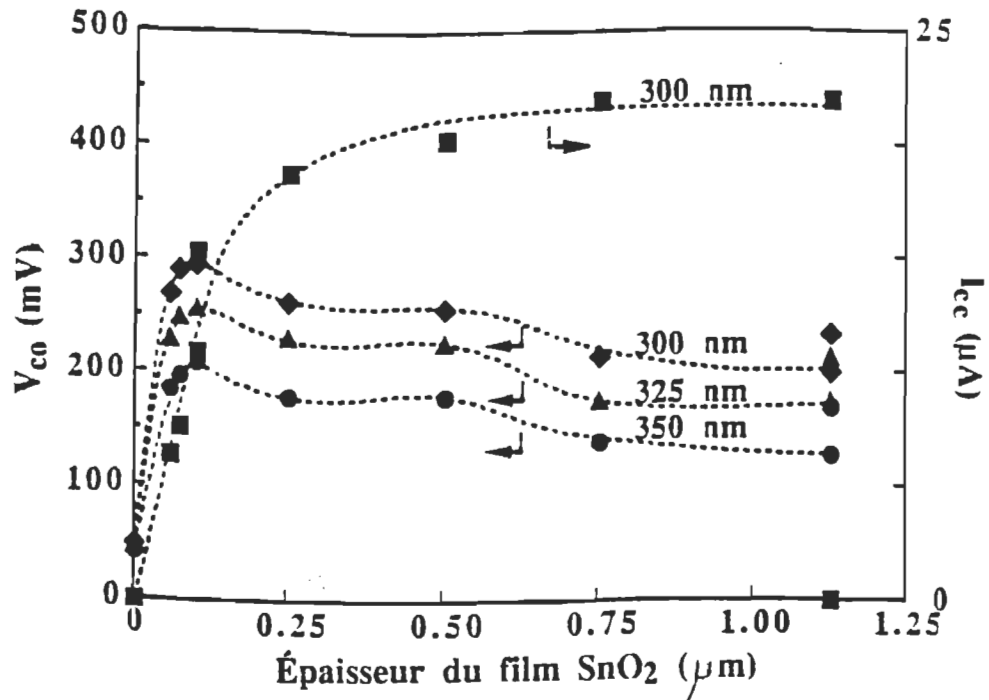


Figure 5.9 Effet de l'épaisseur du film de SnO₂ sur V_{co} et I_{cc} de l'électrode OTE/-SnO₂: électrolyte: 0.02 M NaOH; intensité de lumière ~ 4 mW/cm².

produit i-V maximal est optimal pour $d \sim 0.5 \mu\text{m}$. Cette valeur est maintenue dans la plupart des expériences du présent travail.

En conséquence, pour une meilleure puissance développée, il est important non seulement d'accomplir une meilleure séparation de charges, mais aussi de transporter les électrons photogénérés efficacement vers la surface de OTE pour la collecte des charges. En effet, la densité des porteurs de charges photogénérés augmente avec l'épaisseur du film, et leur transport à travers les particules avoisinantes devient alors une étape restreignante importante. De plus, comme les trous photogénérés sont capturés plus facilement par les

groupements OH^- présents dans l'électrolyte, le transport des électrons devient limitée. Dans les films épais, les électrons tentent de passer à travers un grand nombre de surfaces inter-particules durant leur transport. Les sites-pièges surfaciques agissent ensemble, le plus souvent, comme des sites de recombinaison des électrons avec des trous.

5.4.5 Caractéristiques de puissance

La performance de OTE/ SnO_2 dans une cellule PEC a été évaluée en mode photovoltaïque par une excitation UV ($\lambda > 300 \text{ nm}$). La capture rapide des trous par les ions OH^- (0.02 M de NaOH) présents dans l'électrolyte empêchent l'accumulation des électrons dans le film de SnO_2 , stabilisant ainsi le photocourant durant l'opération de cette cellule PEC. Le facteur de remplissage ($ff = P_{\text{max}} / (V_{\text{co}} \times i_{\text{cc}})$, où P_{max} est le maximum de puissance développée par la cellule, déterminé à partir de la courbe photocourant vs photovoltage, était de 0.35. Cette valeur, pourtant comparable à celle des autres cellules PEC à base de films semiconducteurs nanocristallins, est néanmoins plus faible que la valeur unitaire qui représente une situation idéale.

Un autre facteur de performance de la cellule est l'efficacité de conversion de puissance (η) évaluée à partir de la relation $(P_{\text{max}} / I_{\text{inc}}) \times ff$. Sachant que $P_{\text{max}} = V_{\text{co}} \times I_{\text{cc}} = 400 \text{ (mV)} \times 20 \text{ (\mu A)}$, $I_{\text{inc}} = 4 \text{ mW/cm}^2$ et $ff = 0.35$, on obtient $\eta = 0.07\%$. Cette faible valeur est probablement due aux différentes formes de processus de recombinaisons à travers le film nanocristallin citées ci-haut.

5.5 CONCLUSION

Les films minces transparents de SnO₂ nanocristallin nouvellement développés exhibent de bonnes propriétés semiconductrices. Les propriétés électrochromiques de ces films pourraient être dignes d'intérêt dans le développement des systèmes électrochromiques. Notons que contrairement aux films de WO₃ nanocristallin qui exhibent des effets électrochromiques intéressants, les films de SnO₂ nanocristallin exhibent, quant à eux, de bonnes propriétés PEC. Il faut remarquer que les deux propriétés ne vont pas en pair; si un semiconducteur induit efficacement des effets électrochromiques, sa réponse PEC est cependant faible et ce à cause de la grande densité de sites pièges pour les électrons présents générés dans ce dernier. Ainsi, les films de SnO₂ développés constitueront les films semiconducteurs supports des nouvelles cellules organiques basées sur le principe de photosensibilisation tel que discuté dans les prochains chapitres.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication scientifique (Bedja et al., 1994b).

CHAPITRE 6

PHOTOSENSIBILISATION DES FILMS NANOCRISTALLINS. PHOTOÉLECTROCHIMIE ET CINÉTIQUES DE TRANSFERT D'ÉLECTRONS

6.1 INTRODUCTION

Avec ce sixième chapitre, débute le deuxième volet des résultats du présent travail qui concerne l'étude PEC des mécanismes de la photosensibilisation des films de SnO₂ nanocristallin. Ce travail est effectué par une étude des cinétiques de transfert d'électrons en utilisant les spectroscopies rapides d'émission et d'absorbance.

Nous avons beaucoup discuté dans les chapitres précédents de l'intérêt lié à l'emploi de semiconducteurs oxydes métalliques colloïdaux dans le développement des cellules solaires PEC organiques. En effet, les films semiconducteurs préparés à partir des colloïdes en suspension possèdent une structure hautement poreuse et peuvent être facilement modifiés par des molécules sensibilisatrices, des couples rédox et des particules semiconductrices à faible bande interdite. Par exemple, les films de TiO₂ nanocristallin préparés à partir des semiconducteurs colloïdaux ont été sensibilisés par des colorants et des

semiconducteurs à faible bande-interdite (O'Regan et al., 1991; Hotchandani et al., 1992; Gerischer et al., 1986). Des efficacités de photoconversion se situant entre 10 et 12%, sous la lumière du jour, ont été ainsi obtenues pour la sensibilisation des films de TiO_2 par un complexe de ruthénium (Nazeeruddin et al., 1993).

Soulignons que l'un des principaux facteurs impliqués dans l'efficacité des cellules solaires photoélectrochimiques à base de semiconducteurs nanocristallins est le mécanisme de séparation de charges. Ce mécanisme est gouverné principalement par les cinétiques de transfert de charges interfacial. Il est, rappelons-le, comparable à celui qui existe dans la photosynthèse naturelle où un électron est rapidement transféré du centre réactionnel de la chlorophylle excitée à un accepteur d'énergie plus faible (le site piège), ce qui prévient toute recombinaison avant qu'une réduction de la chlorophylle cation par un donneur d'électrons ait lieu. Toutefois, il n'existe toujours pas une image complète des cinétiques des processus de transfert de charges pour une cellule PEC utilisant un film semiconducteur nanocristallin photosensibilisé par un pigment organique ou organo-métallique. Ceci démontre l'importance de la présente étude du mécanisme de photosensibilisation par une analyse des cinétiques de transfert de charges hétérogène interfacial.

Notons que la différence d'énergie, ΔE , entre la bande de conduction du semiconducteur et le potentiel d'oxydation du sensibilisateur excité agit comme force motrice importante pour le transfert de charges à partir de l'état excité du sensibilisateur (Gerischer & Willig, 1978). Différentes approches ont été considérées pour étudier la dépendance entre ΔE et l'efficacité de photosensibilisation. Hashimoto et al. (1988a) ont ainsi montré que la durée de vie de l'état ex-

ité du complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{2+}$ sur un semiconducteur d'oxyde métallique dépend de l'énergie de la bande de conduction du semiconducteur. Tani (1990) a aussi tenté d'établir une corrélation entre le transfert d'électrons et la différence d'énergie, ΔE , chez les halogènes argentés et les agrégats-J d'un colorant. Ryan et al. (1989a) ont fait varier le pH pour examiner le seuil de la génération du photocourant induit par des colorants sensibilisateurs adsorbés sur les électrodes de SrTiO_3 et de TiO_2 . En effet, la différence d'énergie, ΔE , dépend du pH puisque la bande de conduction du semiconducteur de l'oxyde métallique se déplace de 59 mV par unité de pH (modèle de Nernst).

Toutefois, le processus de transfert hétérogène d'électrons peut être concurrencé par les processus nonradiatifs et le transfert d'énergie à la surface ou par les impuretés de surface. Ryan et Spittler (1989a) ont par ailleurs montré que l'application d'un potentiel sur une électrode semiconductrice affecte sensiblement son efficacité de photosensibilisation par un pigment organique. Plusieurs chercheurs ont aussi observé une forte tendance d'atténuation de l'état excité du sensibilisateur adsorbé sur une électrode semiconductrice de type-n, ou alors une augmentation de production du sensibilisateur oxydé suite à l'application de potentiels positifs à l'électrode (Kay et al., 1994). En effet le potentiel externe appliqué contrôle le niveau de Fermi, E_F , du semiconducteur. Comme résultat, il modifie la différence d'énergie, ΔE , et influence, par conséquent, la vitesse de transfert d'électrons.

Nous nous proposons ainsi, en premier lieu, d'examiner le comportement PEC de l'électrode de SnO_2 nanocristallin modifiée par une molécule sensibilisatrice, le complexe organométallique $\text{Ru}(2,2'\text{-bipyridine})_2(2,2'\text{-bipyridine-4,4'}$ -acide dicarboxylique) $^{2+}$ (ou $\text{Ru}(\text{bpy})_2^{2+}$); une molécule stable à coefficient d'ex-

tion élevée dans le visible. En deuxième lieu, nous procéderons à une série de mesures spectroélectrochimiques afin d'examiner le rôle du potentiel appliqué sur la modulation du processus d'injection de charges dans les films de SnO₂ nanocristallin. Dans le passé, la décroissance de l'efficacité de génération du photocourant (IPCE) des cellules PEC observée aux potentiels négatifs a été attribuée uniquement à l'augmentation de la constante de vitesse du transfert inverse d'électrons (Ryan & Spittler, 1989b; O'Regan et al., 1990). L'originalité de cette partie du présent travail provient du fait que la présente étude constitue, à notre connaissance, la première tentative pour présenter, en utilisant la spectroscopie d'absorption transitoire, une évidence directe entre la suppression du processus d'injection de charges et le potentiel appliqué négatif. Nous vérifierons aussi que la réaction de transfert inverse d'électrons n'est pas affectée de façon importante par le potentiel appliqué négatif.

6.2 PHOTOSENSIBILISATION DU SYSTÈME OTE/SnO₂ PAR Ru (2,2'-BIPYRIDINE)₂(2,2'-BIPYRIDINE-4,4'-ACIDE DICARBOXYLIQUE)²⁺: ÉTUDE PHOTOÉLECTROCHIMIQUE

6.2.1 Spectre d'absorption et spectre d'action du photocourant

Mulvaney et al. (1990) ont démontré que les colloïdes de SnO₂ peuvent atténuer de façon efficace la fluorescence de l'état excité du Ru(bpy)₂²⁺ (on notera par Ru(II) le complexe ruthénium en question). Ils ont attribué ce processus d'atténuation à la sensibilisation du semiconducteur colloïdal. Pour démontrer la capacité des films de SnO₂ nanocristallin à générer des photocourants sensibilisés (photocourant issu d'une sensibilisation d'un semiconducteur par une molécule adsorbée), nous avons modifié les électrodes

OTE/SnO₂ par le Ru(II). Récemment, des complexes dérivés similaires, issus d'un même complexe de ruthénium, ont été employés pour sensibiliser les films TiO₂ nanocristallins (O'Regan & Grätzel, 1991). Ru(II) absorbe fortement dans le visible avec un maximum d'absorption autour de 460 nm (coefficient d'extinction: $\epsilon_{460} = 13\,000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Le film de SnO₂ nanocristallin, quant à lui, affiche une grande affinité envers l'adsorption de Ru(II). Le spectre d'absorption du Ru(II) adsorbé sur OTE/SnO₂ (cette électrode sera référée comme OTE/SnO₂/Ru(II)) de la figure 6.1 présente un large maximum d'absorption situé autour de 460 nm (spectre a) qui coïncide de près avec celui du sensibilisateur en solution. Notons que la valeur d'absorbance maximale de 0.3 indique la possibilité d'adsorption d'une concentration assez élevée du sensibilisateur (jusqu'à 0.25 M) dans un film de SnO₂ nanocristallin de 1 μm . En effet, la grande porosité du film doit fournir une grande surface d'adsorption dans ce film.

Par ailleurs, les spectres b et c, de la figure 6.1, représentent les spectres d'action du photocourant enregistrés sous illumination côté-EE ou côté-E.S. Les valeurs de l'efficacité de génération du photocourant (IPCE) sont déterminées de la même façon que dans la section 5.2.3. La quasi coïncidence entre le spectre d'action du photocourant et le spectre d'absorption (figure 6.1) montre que la réponse du photocourant est bel et bien initiée par l'excitation du sensibilisateur (Ru(II)) dans la région du visible. Ceci démontre que mécanisme de la photosensibilisation de l'électrode OTE/SnO₂/Ru(II) dans le visible est opérationnel:

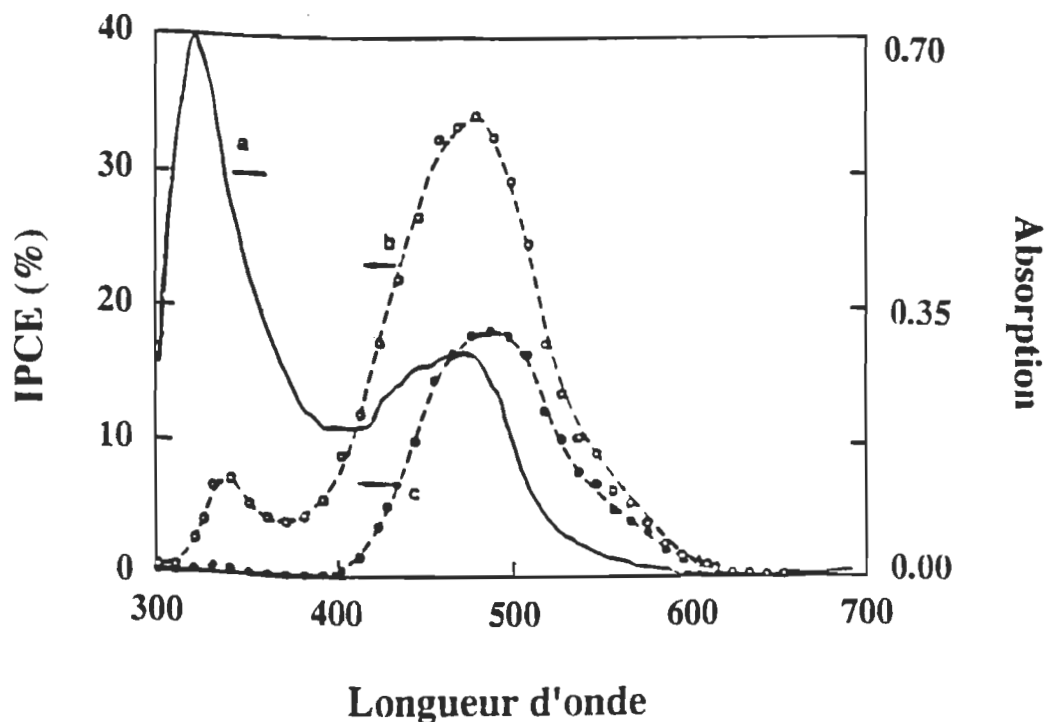
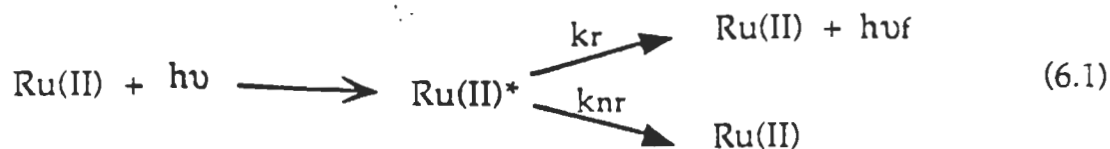


Fig. 6.1 (a) spectre d'absorption du système OTE/SnO₂/Ru(II). Le spectre a été enregistré après que Ru(bpy)₂(dcbpy)²⁺ ait été adsorbé sur l'électrode OTE/SnO₂, (b et c) spectres d'action du photocourant du système OTE/SnO₂/Ru(II) obtenus sous irradiations (b) côté E.S, et (c) côté EE (électrolyte: 0.04 M I₂ et 0.5 M de LiI dans l'acétonitrile).



Les processus de décroissance radiatif (k_r), nonradiatif (k_{nr}) et de transfert d'électrons (k_{et}) sont les plus importants parcoures pour la désactivation du Ru(II)* (réactions 6.1 et 6.2). En effet, irradiées à l'aide d'une lumière visible, les molécules Ru(II) excitées sont capables d'injecter des électrons dans les particules de SnO₂. Ces électrons sont alors recueillis à la surface OTE afin de

générer un photocourant anodique. Le sensibilisateur oxydé (Ru(III)) peut réagir avec les électrons injectés (réaction 6.3) ou encore être régénéré en Ru(II) par le couple rédox I^-/I_3^- présent dans l'électrolyte (réaction 6.4).

Un maximum IPCE de 35% a été obtenu lors de ces expériences. Si nous prenons en considération la lumière non absorbée (estimée de façon approximative à ~ 50%) par le film, la valeur IPCE corrigée serait deux fois plus importante.

Une autre observation intéressante dans le spectre d'action présenté sur la figure 6.1.c est la présence de faibles valeurs IPCE observées sous illumination côté-EE. Tel que signalé récemment pour les films minces de TiO_2 (Hagfeldt et al., 1992) et de $CdSe$ (Hodes & Howell, 1992), les porteurs de charges qui contribuent le plus au photocourant sont générés près de la surface OTE. Ainsi, avec illumination côté-ES, les électrons injectés dans les particules de SnO_2 sont recueillis avec une meilleure efficacité. Par contre, sous illumination côté-EE, une grande partie de l'injection de charges a lieu loin de la surface OTE et, par conséquent, il existe une grande probabilité d'engendrer une perte de ces électrons injectés par recombinaison avec Ru(III) avant même d'atteindre la surface collectrice de OTE. Il est donc nécessaire de réduire cette perte d'électrons survenue lors de processus de recombinaison à l'endroit des surfaces interparticules. Une régénération rapide du Ru(II) par I^- supprime sensiblement la recombinaison des charges. Autrement dit, la différence observée dans les deux modes d'illuminations indique que la perte des électrons, durant leur transport, demeure un problème à résoudre dans la sensibilisation des films de SnO_2 nanocristallin. Il serait possible de surpasser ce problème, du moins

partiellement, par l'optimisation de l'épaisseur des films et des techniques de déposition.

Comment les électrons injectés sont-ils transférés vers OTE?

Malgré l'absence d'une barrière de Schottky idéale dans les films semiconducteurs nanocristallins (Hodes et al., 1992; Södergren et al., 1994), un gradient de potentiel, résultant d'une variation du degré d'accumulation d'électrons dans les particules semiconductrices, agirait comme une force motrice pour le transport des électrons injectés à travers le film (voir figure 6.2 pour une meilleure illustration). Des efforts sont actuellement en cours dans plusieurs labo-

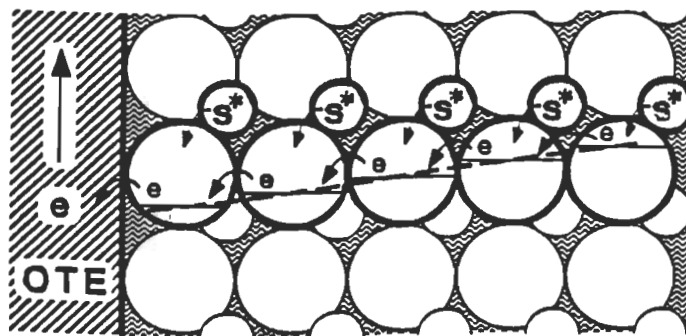


Fig. 6.2 Représentation schématique du principe de la photosensibilisation d'un film de SnO₂ nanocristallin modifié par un colorant sensibilisateur (S). En l'absence de potentiel externe appliqué, les électrons, injectés à partir du sensibilisateur excité (S*), s'accumulent dans les cristaux semiconducteurs et affectent leur niveau de Fermi, créant ainsi un gradient de potentiel à travers le film. Ce gradient de potentiel facilite le transport des électrons vers la surface collectrice de OTE.

ratoires pour explorer le mécanisme du transport de charges à l'intérieur d'un film nanocristallin et ainsi obtenir des détails cinétiques concernant le processus d'injection de charges. Nous avons démontré, dans la section 5.3 (chap. 5) que les films de SnO₂ préparés à partir des colloïdes de 30-50 Å de diamètre présentent une excellente activité PEC; comme ces films sont

optiquement transparents dans le visible, il est donc facile de leur appliquer les techniques spectroscopiques.

La figure 6.3 présente la réponse temporelle PEC de l'électrode OTE/SnO₂/Ru(II) suite à l'irradiation visible. La génération du photovoltage

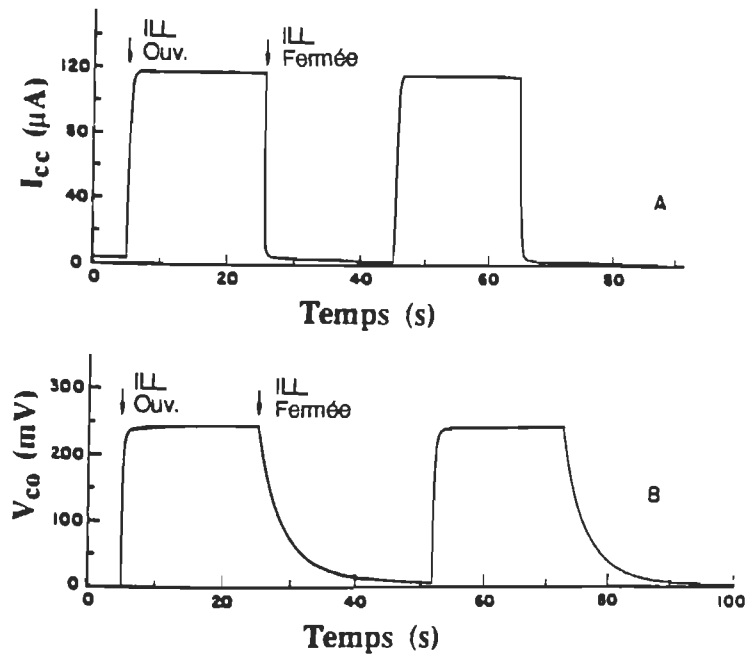


Fig. 6.3 Réponse PEC temporelle du système OTE/SnO₂/Ru(II) suite à l'irradiation visible (470 nm). (A) Photocourant de court-circuit et (B) photovoltage à circuit-ouvert mesurés durant les cycles on-off de l'irradiation (électrolyte: 0.04 M I₂ et 0.5 M de LiI dans l'acétonitrile).

(V_{co}) et du photocourant (I_{cc}) était reproductible, même après plusieurs cycles ouvert-fermé d'illumination. De même, la stabilité du photocourant était extrêmement bonne et sa décroissance durant l'opération de la cellule PEC pendant 1-2h était négligeable.

Finalement, l'efficacité de conversion de puissance (η) de l'électrode OTE/SnO₂/Ru(II) est déterminée à partir des valeurs maximales de V_{co} et I_{cc} .

obtenues sous l'illumination à 470 nm (1.4 mW/cm^2) qui sont, respectivement, de 260 mV et $175 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$. Ainsi, avec un facteur de remplissage (ff) de 0.35, nous obtenons η de $\sim 1.1 \%$. Si nous considérons qu'environ 50% (estimé de façon approximative) de la lumière incidente est absorbée par le complexe de ruthénium, η serait égale à $\sim 2,2\%$. Bien que cette efficacité est faible comparativement à celle rapportée pour le système du film de TiO_2 colloïdal modifié par le complexe de ruthénium ($\eta \sim 10\%$), elle est, néanmoins, plus élevée comparativement aux autres efficacités rapportées auparavant ($\eta \ll 0.1\%$) pour la sensibilisation du semiconducteur SnO_2 polycristallin par le Ru(II) (ou ses dérivés) (Miyasaka et al., 1978; Harisson et al., 1987).

6.3 MODULATION ET CINÉTIQUES DU TRANSFERT D'ÉLECTRONS ENTRE Ru(II)^* ET SnO_2 PAR APPLICATION DE POTENTIEL EXTERNE

6.3.1 Comportement photoélectrochimique du système OTE/SnO_2 - Ru(II) avec le potentiel appliqué

Dans la section 6.2.1, nous avons vu que les films de SnO_2 modifiés par Ru(II) affichent une photoréponse dans le visible avec un maximum d'efficacité de génération de photocourant (IPCE) de $\sim 35\%$. Avant d'examiner de près le comportement de cette dernière (IPCE) en présence d'un potentiel appliqué sur l'électrode, nous présentons en figure 6.4 un diagramme énergétique illustrant les énergies respectives des bandes de SnO_2 de même que le potentiel d'oxydation du sensibilisateur, ainsi que les différents canaux de transfert de charges. Dans cette représentation, nous avons exclu le couple rédox régénératif (I^-/I_3^-) de manière à ce que seule la réaction 6.3 (reprise ici) soit responsable de la régénération du Ru(III) .

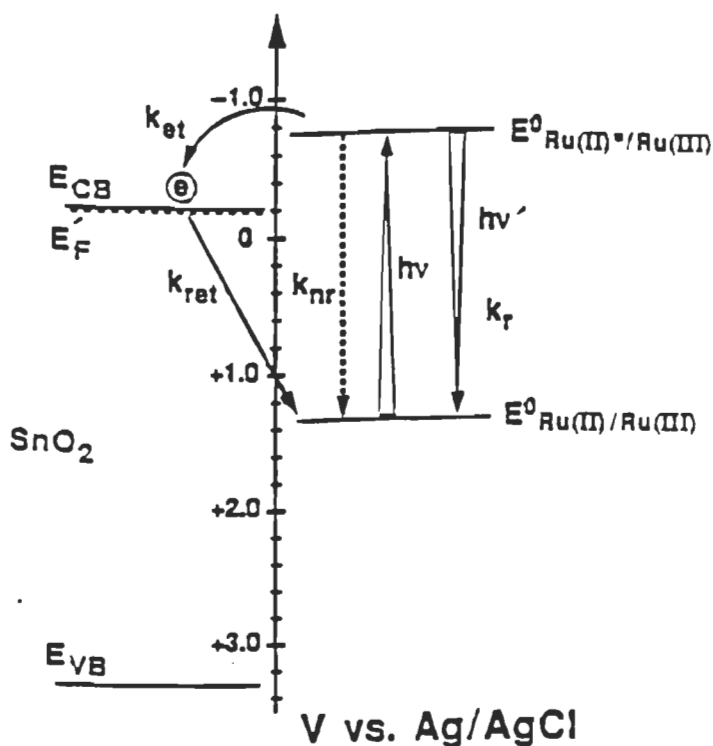
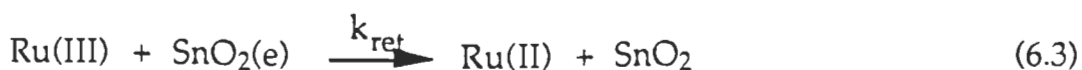


Fig. 6.4 Diagramme énergétique illustrant les énergies de la bande de conduction (E_{CB}) et de valence (E_{VB}) du SnO_2 et les potentiels d'oxydation (E^0) des états fondamental et excité du Ru(II) . k_r , k_{nr} , k_{et} et k_{ret} représentent, respectivement, les constantes de vitesse pour les processus radiatif, nonradiatif, d'injection de charges et de transfert inverse d'électrons, .



Dans les conditions sans potentiel appliqué, la différence entre le potentiel oxydé du sensibilisateur, Ru(II)^* ($E^0 = -0.72 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ou -0.52 V vs. NHE ; tiré de Launikonis et al., 1986), et la bande de conduction du SnO_2 ($E_{CB} = -0.2 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ou 0 V vs NHE) fournit déjà la force motrice nécessaire pour enclencher le processus d'injection de charges (réaction 6.2). Sans potentiel appliqué, le niveau de Fermi ou le potentiel électrochimique du film de SnO_2 nanocristallin est tout près de la bande de conduction. L'application d'un potentiel externe fait déplacer le niveau de Fermi, contrôlant ainsi les

constantes cinétiques k_{et} et k_{ret} dans le film de SnO_2 modifié par Ru(II) . De plus, il a été démontré récemment que la valeur de k_{ret} est, de plusieurs ordres de grandeurs, plus petite que k_{et} (Nazeeruddin et al., 1991).

Par ailleurs, l'effet net du changement dans l'énergie de Fermi peut être observé à partir de la dépendance de IPCE de la cellule PEC en fonction du potentiel appliqué; cette fois-ci, le couple rédox est considéré dans ce type d'expérience. Cette dépendance, dans le cas de l'électrode de $\text{SnO}_2/\text{Ru(II)}$, est présentée sur la figure 6.5. On constate alors que IPCE atteint son maximum et

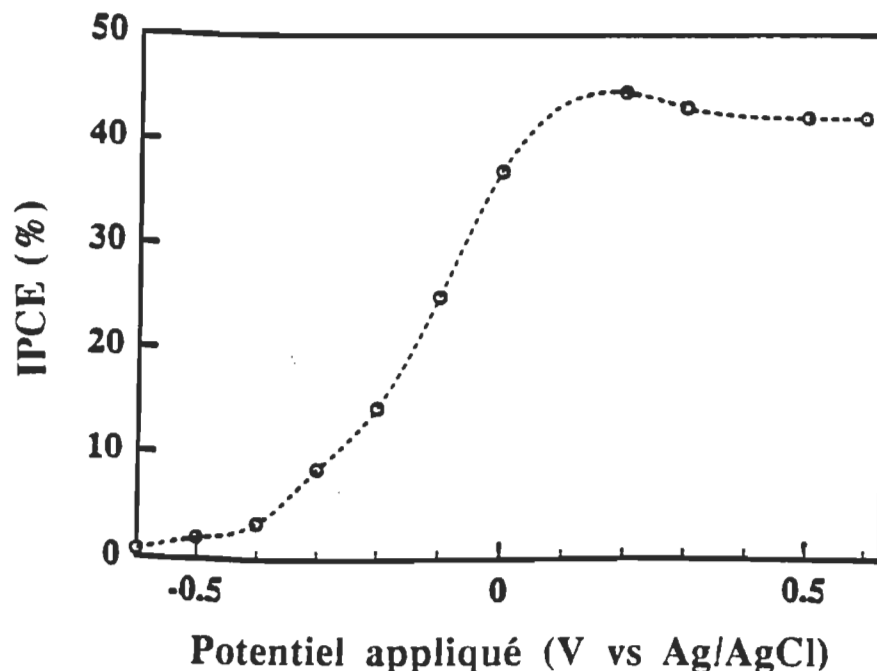


Fig. 6.5 Effet du potentiel appliqué sur l'efficacité de génération de photocourant (IPCE) du système OTE/ $\text{SnO}_2/\text{Ru(II)}$. (CE: Pt; RE: Ag/AgCl; électrolyte: 0.04 M I_2 et 0.5 M LiI dans l'acétonitrile).

demeure constante aux potentiels positifs (> 0 V). Par contre, une décroissance de IPCE est observée durant l'augmentation du potentiel négatif. En effet, au potentiel de ~ -0.6 V, IPCE est complètement nulle, indiquant un flux d'électrons net nul à travers le film semiconducteur nanocristallin. Un tel

comportement de IPCE avec le potentiel appliqué a été attribuée à celui de l'efficacité de l'injection de charges avec les potentiels appliqués (O'Regan et al., 1990).

Il y a deux raisons possibles pour que le flux du courant soit nul sous les potentiels négatifs: (i) la recombinaison des charges (réaction 6.3) concurrence l'injection de charges (réaction 6.2) et, par conséquent, il n'y a pas d'accumulation d'électrons, et (ii) l'injection de charges (réaction 6.2) devient faible, faute de force motrice entre le colorant et le semiconducteur. Des expériences spectroélectrochimiques ont été effectuées dans la présente étude pour aborder ce problème. Il est à noter qu'aucune réduction ou oxydation électrochimique directe du Ru(II) n'a lieu dans l'intervalle de potentiels de -0.7 V à +0.6 V, choisi dans cette étude (Launikonis et al., 1986).

6.3.2 Effet du potentiel appliqué sur l'intensité de l'émission

L'effet du potentiel appliqué sur l'émission du complexe Ru(II) adsorbé sur SnO₂ devra nous renseigner sur la relation existante entre l'atténuation de l'émission (fluorescence) d'une part et la génération de photocourant d'autre part. En d'autres termes, cela nous aidera à connaître la nature de la réaction de transfert d'électrons.

Notons que le complexe Ru(II) possède déjà une forte émission dans la région du rouge-infra-rouge avec un maximum situé autour de 630 nm. Pour connaître l'effet des surfaces semiconductrices sur l'atténuation de l'émission du Ru(II) adsorbé sur ces surfaces, une comparaison avec le comportement de l'émission du Ru(II) sur les surfaces non réactives (matériaux isolants) serait avantageuse. En effet, Argazzi et al. (1994) et Vinodgopal et

al. (1995) ont effectué une telle comparaison sur les surfaces SiO_2 ou Al_2O_3 et sur la surface semiconductrice de TiO_2 . À des recouvrements similaires, l'émission du Ru(II)^* est significativement plus faible sur TiO_2 que sur Al_2O_3 ; près de 95% d'atténuation a été observée sur la surface de TiO_2 comme résultat d'un processus d'injection de charges efficace. De façon similaire, les films de SnO_2 modifiés par Ru(II) présentent une faible émission avec un maximum situé autour de 630 nm. Les spectres d'émission enregistrés à différents potentiels appliqués sont présentés sur la figure 6.6. Nous n'avons enregistré aucune

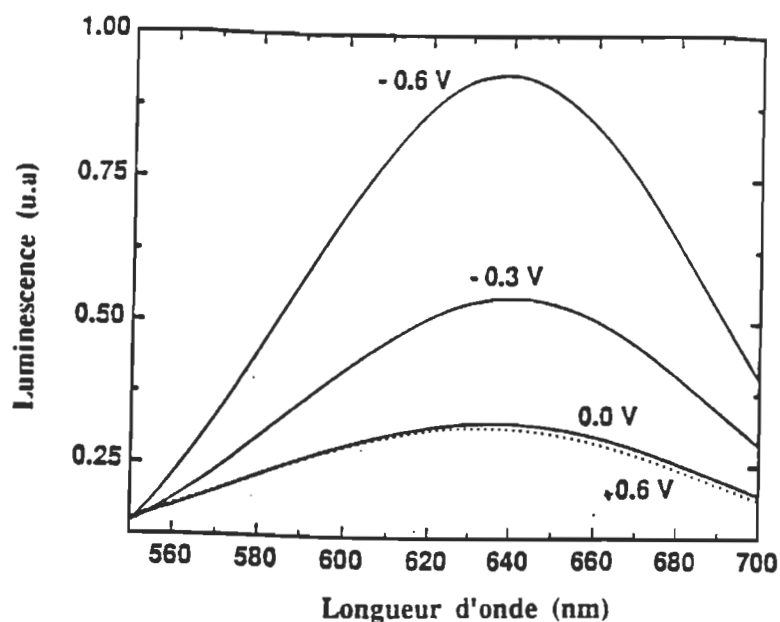


Fig. 6.6 Changements spectraux d'émission du système OTE/ SnO_2 / Ru(II) enregistrés à différents potentiels appliqués. L'excitation à 470 nm a été effectuée du côté électrode-électrolyte (EE). Les spectres ont été corrigés pour la réponse de l'instrument (CE: Pt; RE: Ag/AgCl; électrolyte: 0.04 M I_2 et 0.5 m LiI dans l'acétonitrile).

différence significative entre les spectres d'émission enregistrés à 0 et +0.2 V. Cependant, une augmentation drastique dans l'émission fût observée à la suite d'une augmentation du potentiel négatif appliqué, sans déplacement du maximum de l'émission. Par ailleurs, à des potentiels plus négatifs que -0.6 V,

la presque totalité de l'émission du Ru(II)* a pu être restituée. Le phénomène de l'atténuation de l'émission pourrait être observé encore une fois en inversant le sens d'application des potentiels vers les valeurs positives.

Sachant que Ru(II)* se désactive à travers les processus radiatifs (k_r), non-radiatifs (k_{nr}) et de transfert d'électrons (k_{et}), on peut alors exprimer les rendements quantiques pour l'émission, Φ_r , et le processus de transfert net d'électrons, Φ_{et} , par l'expression suivante (6.5).

$$\Phi_r = k_r / (k_r + k_{nr} + k_{et}) \quad \text{et} \quad \Phi_{et} = k_{et} / (k_r + k_{nr} + k_{et}) \quad (6.5)$$

Comme le processus nonradiatif a une faible chance d'être affecté par le potentiel externe, on a alors une corrélation qui s'établit comme suit,

$$\Phi_r + \Phi_{et} = \text{Constante} \quad (6.6)$$

Dans le but de vérifier la reproductibilité de la relation entre l'intensité de l'émission et le potentiel appliqué, des émissions à 640 nm ont été enregistrées de façon continue durant un cycle de balayage électrochimique. La vitesse de balayage a été maintenue à 1 mV/s, de sorte que l'accumulation des électrons dans les semiconducteurs nanocristallins ait le temps d'atteindre un équilibre à chaque potentiel appliqué. La figure 6.7 montre un tel cycle enregistré à des potentiels anodiques et cathodiques. Il est clair selon cette expérience que la désactivation de l'état excité du Ru(II) peut être contrôlée par simple application d'un potentiel externe. La croissance rapide observée dans le rendement relatif de l'émission à des potentiels négatifs indique une atténuation du transfert d'électrons. Cet effet est semblable à la décroissance de IPCE aux potentiels négatifs (figure 6.5).

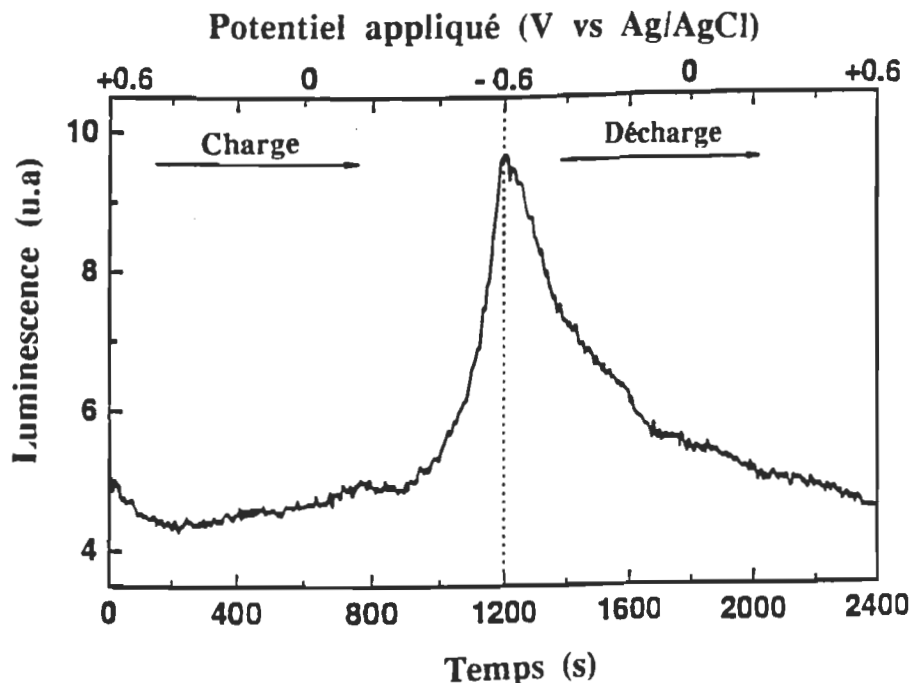


Fig. 6.7 Effet du potentiel appliqué sur le rendement relatif de l'émission du système OTE/SnO₂/Ru(II). L'émission a été observée à 640 nm durant le cycle électrochimique: vitesse de balayage 1 mV/s; CE: Pt; RE: Ag/AgCl; électrolyte: 0.1 M de perchlorate de tétrabutylammonium (TBAP) dans l'acétonitrile; excitation à 460 nm.

6.3.3 Effet du potentiel appliqué sur la décroissance de l'émission transitoire du Ru(II)*

Il a été démontré (Kamat, 1989) que les durées de vie de l'émission peuvent être utilisées pour déterminer les cinétiques de transfert hétérogène d'électrons entre un semiconducteur et un sensibilisateur (réaction 6.2). La figure 6.8 montre la décroissance de l'émission du Ru(II)* adsorbé à la surface de SnO₂ à différents potentiels appliqués. Adsorbé sur une surface neutre et isolante comme le silica, l'alumine, ou en solution aqueuse, le Ru(II)* montre une décroissance mono-exponentielle avec une durée de vie de $\sim 0.26 \mu\text{s}$. Cependant, adsorbé sur une surface de SnO₂, la décroissance du Ru(II)* dévie

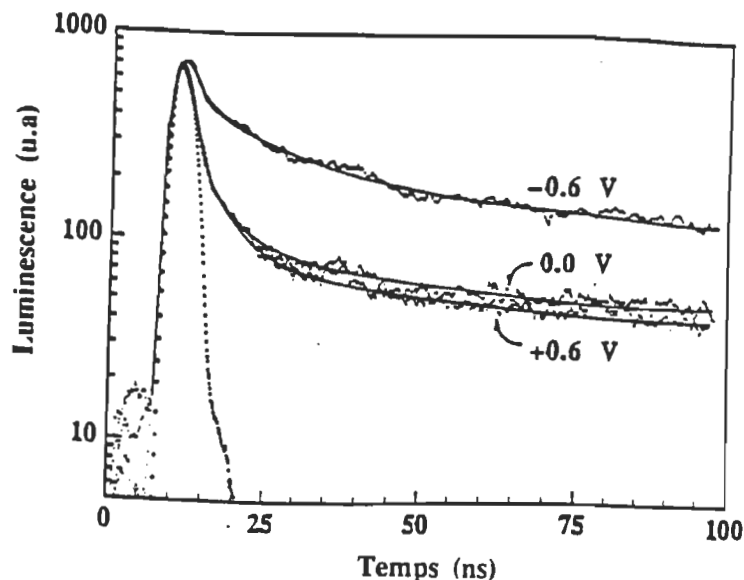


Fig. 6.8 Durées de vie de l'émission du système OTE/SnO₂/Ru(II) enregistrées aux potentiels appliqués, +0.2, 0 et -0.6 V. La ligne solide représente l'ajustement de la cinétique tel que obtenu à partir de l'expression (6.7); électrolyte: 0.1 M de (TBAP) dans l'acétonitrile.

de façon significative du comportement exponentiel. Ce comportement multi-exponentiel tire son origine de plusieurs sources. Celles-ci peuvent faire état d'une présence de différents sites d'injection (actifs et inactifs), des sites d'adsorption à la surface du SnO₂ ou d'une distribution de potentiels à travers le film poreux. La décroissance multi-exponentielle de l'émission indique par ailleurs que l'injection de charges dans le film de SnO₂ nanocristallin est contrôlée par une distribution de constantes de vitesse de transfert de charges. Pour le calcul des vitesses de transfert d'électrons (k_{et}), la décroissance de l'émission du Ru(II)*, en figure 6.8, a été ajustée aux cinétiques d'une biexponentielle. L'analyse cinétique a été effectuée en utilisant l'expression suivante:

$$\Phi(t) = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (6.7)$$

Les valeurs de a_1 , τ_1 , a_2 , τ_2 sont récapitulées dans le tableau 6.1. Les durées de vie à 0 V (2.22 et 52.5 ns) et +0.6 V (2.3 et 45.9 ns) sont pratiquement les mêmes.

Tableau 6.1: Cinétiques de décroissance de l'émission de OTE/SnO₂/-Ru(II) à différents potentiels appliqués(CE:Pt; RE: Ag/-AgCl; électrolyte: 0.1 M TBAP).

V vs Ag/AgCl	a_1	τ_1 ns	a_2	τ_2 ns
-0.6	0.011	7.18 ± 0.22	0.004	127.0 ± 4.6
0.0	0.038	2.22 ± 0.09	0.003	52.5 ± 3.5
+0.6	0.015	2.33 ± 0.02	0.006	45.9 ± 1.0

Cependant, les durées de vie à -0.6 V sont plus longues (7.2 et 217 ns). Cette nette augmentation de la durée de vie à des potentiels négatifs est en concordance avec l'augmentation en parallèle du rendement de l'émission.

Fessenden & Kamat (1996) ont évalué les constantes de vitesses pour les processus d'injection de charges à partir de la décroissance de la luminescence du sensibilisateur et la croissance dans la conductivité micro-onde de l'électrode. Pour le film de SnO₂, la composante rapide affiche une constante de vitesse de $3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ qui coïncide bien avec celle obtenue à partir du premier ordre de croissance de la conductivité micro-onde. En utilisant une analyse similaire (c.a.d en assumant que la décroissance de la durée de vie est due entièrement au processus d'injection) on peut alors faire la corrélation:

$$k_{et} = 1/\tau_s - 1/\tau_s^0 \quad (6.8)$$

où τ_s et τ_s^0 sont les durées de vie du Ru(II)* sur SnO₂ et SiO₂, respectivement. En substituant les valeurs de τ_s pour les composantes rapide et lente, on obtient les valeurs pour k_{et} , respectivement, $4.25 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ et $1.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ à +0.6 V. Les deux valeurs de k_{et} , à potentiel constant, représentent un intervalle de constantes de vitesses possibles dans lequel le transfert net d'électrons de l'état excité du Ru(II) aux particules de SnO₂ est observé expérimentalement. Cependant, k_{et} est très lent sous les conditions de potentiels externes négatifs. Il faut alors noter que cette comparaison des cinétiques montre essentiellement une tendance qualitative de l'accroissement du temps de vie du Ru(II)* sous potentiels négatifs.

6.3.4 Photolyse par éclairs lasers des films de SnO₂ nanocristallin modifiés par Ru(II)*

Les études sur l'émission présentées dans les sections précédentes indiquent clairement que la concurrence entre k_r et k_{et} peut varier par simple application d'un potentiel électrochimique au semiconducteur. En effet, si le potentiel appliqué est responsable du contrôle du processus d'injection de charges, on devrait être en mesure de visionner son influence directe sur, respectivement, la décroissance et la formation du réactif [Ru(II)*] et le produit [Ru(III)] issues du transfert hétérogène d'électrons. La photolyse par éclairs lasers permet de caractériser de façon directe la relation entre le transfert net d'électrons et le potentiel appliqué à travers la formation des états excités et des états oxydés du Ru(II). Ainsi, des expériences spectroélectrochimiques ont été effectuées sur un site de photolyse par éclairs lasers conventionnel. Ceci a été

possible après modification du support de l'échantillon pour accommoder la cellule contenant les électrodes OTE/SnO₂/Ru(II) (ET), Pt (CE) et Ag/AgCl (RE). L'excitation du film de SnO₂ modifié par Ru(II) a été effectuée du côté électrode-électrolyte (EE) de la cellule avec une impulsion laser à 532 nm. La configuration de la cellule a déjà été illustrée sur la figure 3.1 du chapitre 3. La transparence relative de l'électrode OTE/SnO₂/Ru(II) facilite le visionnement direct de l'absorbance transitoire suivant l'excitation par l'éclair laser.

6.3.4.1 Identification des spectres transitoires produits après excitation au laser visible

Avant de procéder à l'étude des effets des potentiels appliqués sur les produits des réactions de transfert d'électrons, il est important d'identifier ces produits dans les spectres transitoires. Tel que procédé ci-haut, on compare les spectres transitoires formés sur les surfaces réactives et non-réactives. La figure 6.9 montre les spectres transitoires enregistrés 250 ns après excitation à l'éclair laser des deux électrodes échantillons OTE/SiO₂/Ru(II) et OTE/SnO₂/Ru(II) sans application de potentiel. L'énergie de l'éclair laser est maintenue suffisamment faible (5 mJ/impulsion correspondant en moyen de 3000 photons par particule) afin d'éviter la saturation des électrodes en électrons. L'excitation du Ru(II) adsorbé sur la silice provoque la formation d'un spectre transitoire avec un maximum d'absorbance à 380 nm, un blanchiment correspondant au dépeuplement de l'état fondamental à 460 nm, et un point isobestique à 397 nm (point d'intersection fixe entre la bande correspondant au blanchiment à 460 nm et celle du Ru(II)* triplet à 380 nm). Ces structures spectrales concordent avec celles rapportées, tout récemment par

Vinodgopal et al. (1995) pour Ru(II)^* , et dont la composante importante a une durée de vie de $0.23 \mu\text{s}$.

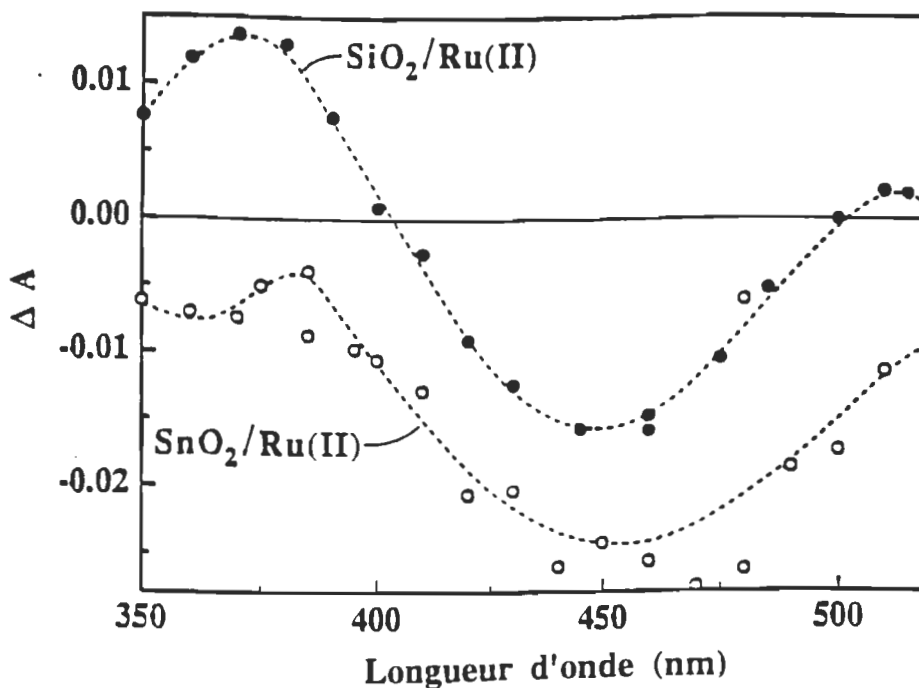


Fig. 6.9 Spectres d'absorption transitoires enregistrés 250 ns après l'excitation par un éclair laser (532 nm; 10 ns de largeur) des systèmes (a) OTE/ $\text{SiO}_2/\text{Ru(II)}$, (\bullet); et OTE/ $\text{SnO}_2/\text{Ru(II)}$, (\circ) dans l'acétonitrile contenant 0.1 M de TBAP. Aucun potentiel électrochimique n'a été appliqué durant les mesures d'absorption transitoire.

Le spectre transitoire enregistré 250 ns après l'excitation du système OTE/ $\text{SnO}_2/\text{Ru(II)}$, est considérablement différent. L'état excité (380 nm) est totalement éteint et le blanchiment à 460 nm indique la formation d'un produit d'oxydation, Ru(III) . Le blanchiment observé à 397 nm (longueur d'onde correspondant au point isobestique du Ru(II)^* et Ru(III)) confirme, quant à lui, la formation du produit du transfert d'électrons (Ru(III)). S'il n'y avait pas eu de formation du Ru(II) oxydé (Ru(III)), le point isobestique serait resté fixe. Les résultats illustrés sur la figure 6.9 montrent comment la propriété intrinsèque du support d'oxyde influence la désactivation du Ru(II)^* .

En effet, SiO_2 est un support avec une bande de conduction suffisamment négative (c.a.d. plus négative que $E^{\circ}_{\text{Ru(II}^*/\text{III})}$) (voir figure 6.4) qui par le fait même n'a aucune influence observable sur le comportement de l'état excité du sensibilisateur adsorbé. Par contre, les niveaux énergétiques favorables du semiconducteur SnO_2 permettent sa participation directe dans le processus du transfert d'électrons.

6.3.4.2 Effet du potentiel appliqué sur les caractéristiques spectrales des transitoires

Les spectres d'absorption transitoire enregistrés à +0.2 V et -0.7 V sont présentés sur la figure 6.10. Les spectres enregistrés à -0.7 V présentent des structures spectrales similaires au spectre du Ru(II)^* observé sur la surface de SiO_2 (figure 6.9). Cependant, le potentiel appliqué affecte les caractéristiques spectrales des transitoires enregistrés à des temps plus élevés. En effet, la formation du Ru(III) devient plus évidente avec le spectre enregistré à +0.2 V. Ainsi, l'absence du Ru(III) et l'apparition du Ru(II)^* (max. abs. à 380 nm), comme étant le seul transitoire observable à -0.7 V, indiquent l'échec du Ru(II)^* à participer au processus d'injection de charges.

À des potentiels plus négatifs que le potentiel de bande-plate de SnO_2 , la réaction (6.3), permettant la régénération du Ru(III) par le transfert inverse d'électrons, est supprimée. Ceci permet ainsi l'extension de la durée de vie du Ru(II)^* . D'un autre côté, l'application d'un potentiel positif facilite le transfert d'électrons du Ru(II)^* à la surface de SnO_2 (réaction 6.2). En effet, le potentiel positif appliqué déplace l'énergie de Fermi des nanocristaux de SnO_2 de sorte qu'il puisse fournir une énergie nécessaire pour un transfert hétérogène

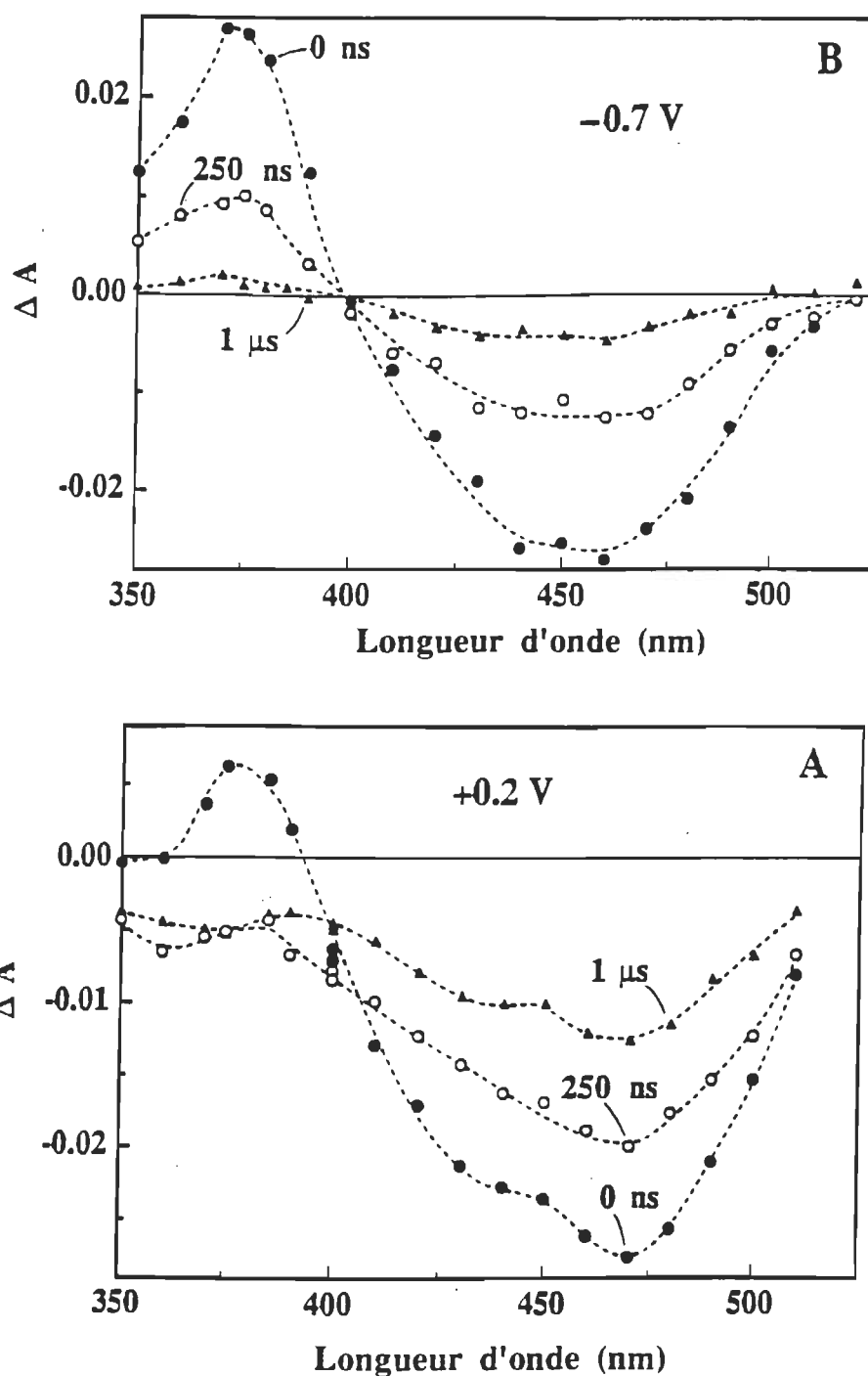


Fig. 6.10 Spectres d'absorption transitoires enregistrés aussitôt après excitation par un éclair laser (532 nm) de OTE/SnO₂/Ru(II) maintenu aux potentiels négatifs ou positifs: (A) +0.2 V et (B) -0.7 V. (CE: Pt; RE: Ag/AgCl; électrolyte: 0.1 M de TBAP dans l'acétonitrile). Les spectres sont enregistrés à des intervalles de temps (Δt), 0 ns, 250 ns, et 1 μ s après l'éclair laser.

d'électrons. Ces résultats viennent alors supporter les conclusions faites dans les sections antérieures (les mesures de photocourants et de luminescence) laissant savoir que le potentiel appliqué contrôle directement le transfert hétérogène d'électrons à l'interface semiconducteur/électrolyte.

Trois longueurs d'ondes caractéristiques, 380, 397 et 460 nm ont été alors choisies pour visualiser les changements dans l'absorbance transitoire qui ont eu lieu à différents potentiels appliqués: 380 nm correspond au Ru(II)^* , le blanchiment à 397 nm correspond à la formation du Ru(III) (la différence d'absorbance négative vient du fait que Ru(III) possède un électron de moins que Ru(II) qui fait l'objet d'échantillon de référence) et le blanchiment à 470 nm correspond au dépeuplement total de l'état fondamental du Ru(II) . Les observations suivantes ont été recueillies en tenant compte du comportement de la différence d'absorbance ΔA selon le potentiel appliqué (figure 6.11).

À +0.2 V, l'absorbance à 380 nm montre la formation du triplet suivi d'un blanchiment dû à la formation du Ru(III) .

Après un changement du potentiel appliqué à -0.7 V, seul Ru(II)^* , à grande durée de vie, demeure observable. Le blanchiment transitoire à 397 nm est observé uniquement à un potentiel positif (+0.2 V), mais il est totalement supprimé à -0.7 V. Il n'y a pas eu de différence significative et évidente à 470 nm, du moment que Ru(II)^* et Ru(III) contribuent tous deux au blanchiment transitoire. En outre, l'observation de la croissance du Ru(III) constitue un autre détail intéressant dans ces profils d'absorption temporelle. L'observation de la formation du Ru(III) , après l'excitation à l'éclair laser, est en total accord

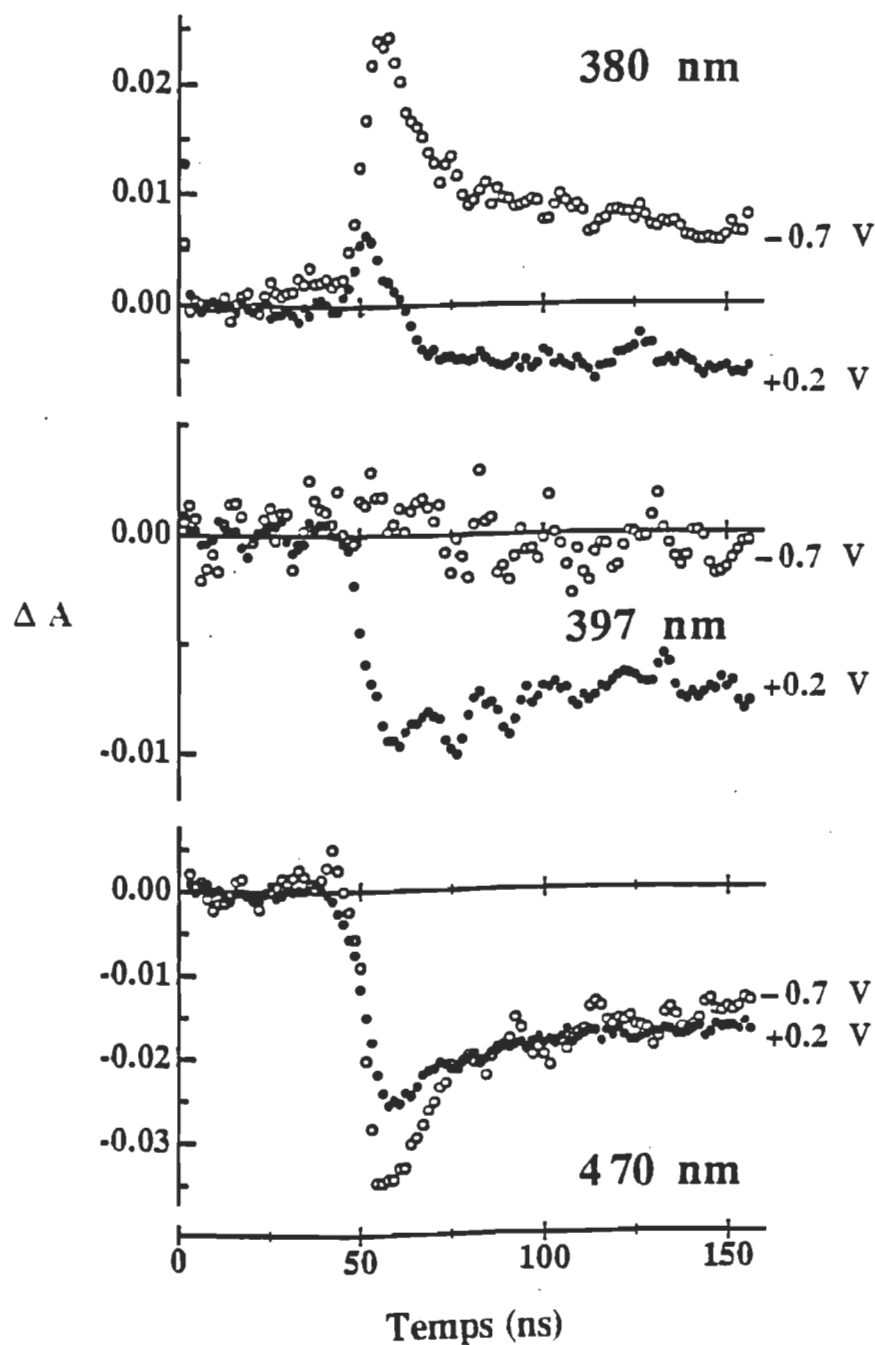


Fig. 6.11 Profils de l'évolution temporelle de l'absorption à (a) 380 nm, (b) 397 nm et (c) 470 nm. Les tracés ont été enregistrés en maintenant le système OTE/- $\text{SnO}_2/\text{Ru(II)}$ à -0.7 V (\circ) et $+0.2\text{ V}$ (\bullet); la longueur d'onde de l'excitation à l'éclair laser était de 532 nm (mêmes conditions expérimentales que dans figure 6.7).

avec une observation récente réalisée par Ford et al. (1995) à l'aide du SnO₂ colloïdal en suspension.

6.3.4.3 Effet du potentiel appliqué sur la constante de vitesse de transfert de charges, k_{et}

Les expériences décrites dans les sections précédentes ont démontré que le transfert d'électrons aux nanocristaux de SnO₂ peut être modulé par simple application d'un potentiel électrochimique externe. Comme la constante de vitesse du transfert inverse d'électrons (k_{ret}) est plus faible que celle d'injection de charges (k_{et}), on peut ainsi établir une correspondance entre le rendement de formation du Ru(III) et la fraction du Ru(II)* éteinte après un transfert d'électrons selon l'expression suivante (Ford et al., 1994):

$$[\text{Ru(III)}] = \{k_{et}/(k_r + k_{nr} + k_{et})\} \cdot [\text{Ru(II)*}] \quad (6.9)$$

où k_r et k_{nr} sont les constantes de vitesse pour les décroissances radiative et nonradiative du Ru(II)*.

Les comportements des maximums ΔA à 380 nm et à 397 nm (enregistrés immédiatement après l'excitation à l'éclair laser) selon le potentiel appliqué sont présentés sur la figure 6.12. À des potentiels positifs, le blanchiment à 397 nm est à son maximum, ce qui indique une formation du Ru(III) avec un maximum d'efficacité net de transfert d'électrons. Il a été démontré sur la figure 6.5 que les efficacités d'injection $\geq 40\%$ peuvent être obtenues à des potentiels positifs. Quand le potentiel appliqué est varié lentement vers la région négative des potentiels, la concentration du Ru(III) (ΔA à 397 nm) décroît et la concentration du Ru(II)* (ΔA à 380 nm) augmente à son tour. La

relation inverse entre Ru(III) et Ru(II)* à différents potentiels appliqués confirme l'idée, laquelle précise que la génération du Ru(II)*, à potentiel

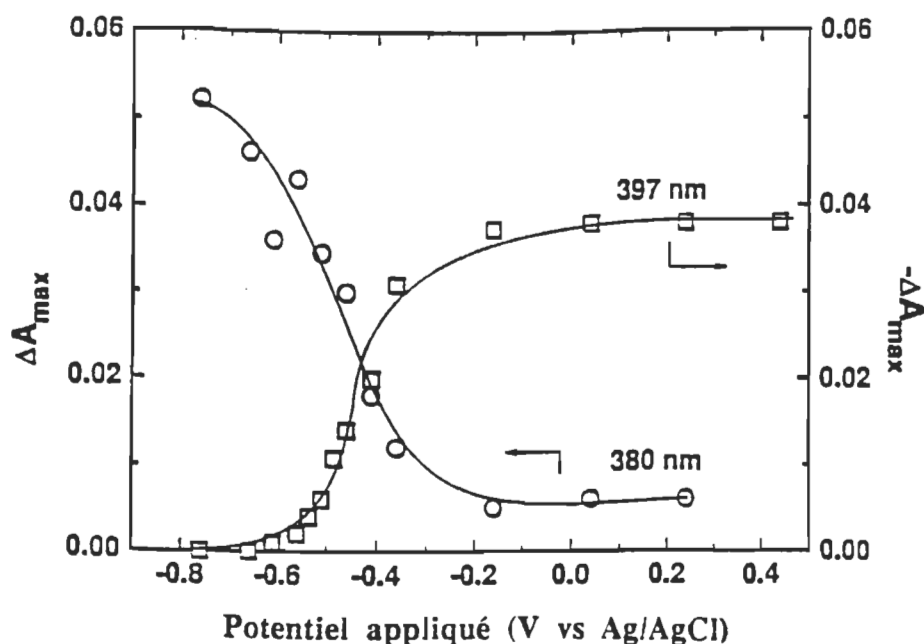


Fig. 6.12 Effet du potentiel externe appliqué sur les rendements de production de Ru(II)* et Ru(III) sur le . Le maximum de différence d'absorbance à 380 nm, enregistré aussitôt après l'éclair laser et celui à 397 nm, correspondent, respectivement, aux rendements de la formation de Ru(III) et Ru(II)* (CE: Pt; RE: Ag/AgCl; électrolyte: 0.1 M de TBAP dans l'acétonitrile).

négatif, est essentiellement due à l'épuisement du processus de transfert d'électrons pour la désactivation du Ru(II)*.

La quantité totale de Ru(II)* générée à tous les potentiels appliqués était constante puisque l'intensité de l'éclair laser d'excitation était maintenue constante. La quantité de Ru(II)* générée après excitation à l'éclair laser peut être déterminée à partir du maximum de blanchiment à 470 nm ($\Delta\epsilon = 15\,500\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) et de l'absorbance à 380 nm ($\Delta\epsilon = 12\,000\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) à -0.6V. La concentration du Ru(III) a été obtenue directement à partir du maximum de blanchiment

au point isobestique à 397 nm ($\Delta\epsilon = 8\,500\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) à différents potentiels appliqués. Ainsi, on peut utiliser les valeurs des absorbances transitoires déterminées expérimentalement pour définir l'expression (6.9).

$$(\Delta A_{397}/\Delta\epsilon_{397}) = (k_{\text{et}}/(k_r + k_{\text{nr}} + k_{\text{et}}))(\Delta A_{380}/\Delta\epsilon_{380}) \quad (6.10)$$

$$\text{ou } k_{\text{et}}/(k_r + k_{\text{nr}} + k_{\text{et}}) = (\Delta\epsilon_{380}/\Delta\epsilon_{397})(\Delta A_{380}/\Delta A_{397}) \quad (6.11)$$

L'équation (6.9) peut encore être simplifiée à

$$(k_r + k_{\text{nr}})/k_{\text{et}} = (\Delta\epsilon_{397}/\Delta\epsilon_{380})(\Delta A_{380}/\Delta A_{397}) - 1 \quad (6.12)$$

où les termes ΔA et $\Delta\epsilon$ indiquent, respectivement, le maximum de différence d'absorbance et le maximum de différence de coefficient d'extinction à la longueur d'onde correspondante.

On obtient la valeur de $(k_r + k_{\text{nr}})$ à partir de la réciproque de la durée de vie radiative ($1/\tau^0_s = 4.3 \times 10^6 \text{s}^{-1}$) du Ru(II)^* adsorbé sur la silice. Cette affirmation est véridique si l'on considère que la valeur $(k_r + k_{\text{nr}})$ du Ru(II)^* demeure inchangée autant pour SiO_2 que pour SnO_2 , et qu'elle n'est plus affectée par aucun des potentiels appliqués. En substituant les valeurs ΔA déterminées expérimentalement et $(k_r + k_{\text{nr}})$ dans l'expression (6.12), on peut ainsi déterminer k_{et} à différents potentiels appliqués (la croissance du $\log[k_{\text{et}}]$ selon le potentiel appliqué est présentée sur la figure 6.13). Il est à noter que ces valeurs apparentes de k_{et} sont déterminées à partir du rendement de transfert net d'électrons et ne pourraient être considérées dans une éventuelle recombinaison ultra-rapide pouvant avoir lieu dans la durée de l'éclair laser de 6 ns. Si une recombinaison ultra-rapide est un facteur important, ni la croissance du

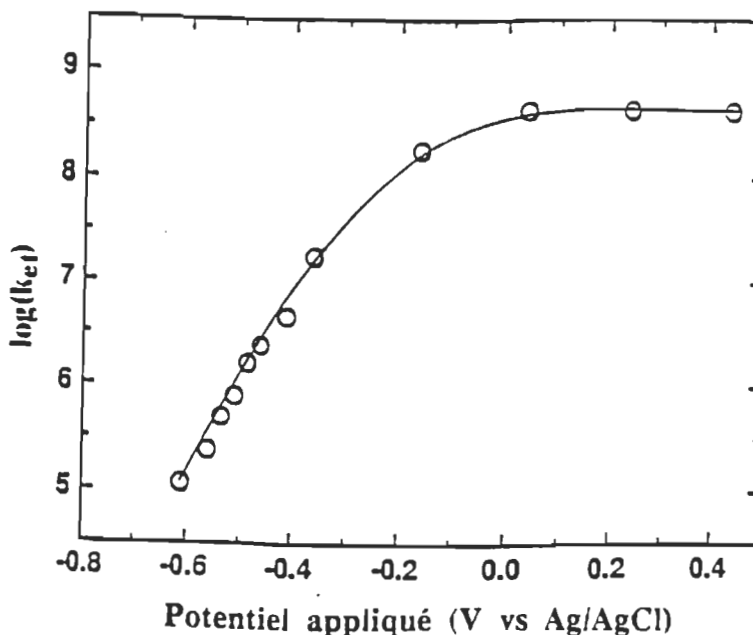


Fig. 6.13 Croissance du $\log(k_{et})$ avec le potentiel électrochimique externe appliqué. Les valeurs de k_{et} ont été déterminées à partir de l'expression (6.12) (CE: Pt; RE: Ag/AgCl; électrolyte: 0.1 M de TBAP dans l'acétonitrile).

Ru(III) à des potentiels positifs, ni celle du Ru(II)* à des potentiels négatifs n'auraient pu être observées. Du reste, la croissance continue du Ru(III), après excitation par éclairs lasers, appuie notre argument (que $k_{et} \gg k_{ret}$).

Ainsi, la constante apparente de la vitesse pour le processus d'injection de charges demeure la même aux potentiels supérieurs à -0.2 V avec un k_{et} maximum de $4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. Aux potentiels plus négatifs que -0.2 V, une décroissance rapide (plus de 3 ordres de grandeur) de k_{et} est observée. A -0.7 V, le processus d'injection de charges est presque totalement supprimé puisque la désactivation de l'état excité est dominée seulement par le processus radiatif (c.a.d. k_{et} devient plus petit que k_r). Il est à noter que le potentiel appliqué avec lequel on observe cet effet est tout près du potentiel d'oxydation du sensibilisateur excité (-0.72 V vs Ag/AgCl; tiré de Launikonis et al., 1986).

En effet, du point de vue des énergétiques, l'application d'un potentiel externe affecte le niveau de Fermi (E_F) du film de SnO_2 nanocristallin. À des potentiels négatifs, les électrons sont accumulés à l'intérieur des nanocristaux de SnO_2 , causant ainsi un déplacement du niveau de Fermi aux potentiels plus négatifs. Sous ces conditions, la différence en énergie (ΔE) entre E'_F et $E^\circ_{\text{Ru(II}^*/\text{III)}}$, qui agit comme force motrice pour le transfert hétérogène d'électrons, diminue. Tani (1990), ayant observé une dépendance similaire pour l'extinction des colorants cyanines sur des cristaux AgBr , avait employé la théorie de Marcus (1985) pour expliquer la pente initiale rapide du seuil de k_{et} (vs potentiel appliqué) dans la région de $-\Delta E$. Mais son échec dans sa tentative d'observer "la région inversée de Marcus" a été attribué à la nature semiconductrice de l'accepteur qui est composé de niveaux d'énergies électroniques distribués de façon continue. De la même façon dans la présente étude, la région inversée n'a pas pu être observée en ce qui concerne le transfert hétérogène d'électrons entre Ru(II)^* et les nanocristaux de SnO_2 . Bien que la théorie du transfert d'électrons (Marcus, 1985) prévoit que les vitesses de transfert d'électrons diminuent avec l'augmentation de l'énergie thermodynamique, ce phénomène n'a été que rarement démontré pour les processus interfaciaux et électrochimiques (Lu et al., 1993).

Par ailleurs, la constante de vitesse maximale apparente déterminée dans la présente étude pour le transfert net d'électrons entre Ru(II) et les nanocristaux de SnO_2 ($k_{\text{et}} = 4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) est conforme à la constante de vitesse ($4.25 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) déterminée à partir de la composante rapide du décroissement de l'émission selon les résultats présentés sur la figure 6.8. Cependant, la valeur de k_{et} rapportée par Willig et al. (1993) pour le complexe Ru(II) trinuécléaire adsorbé sur

les nanocristaux de TiO_2 est significativement plus élevée; la durée de vie de l'émission observée était de 171 ps (Willig et al., 1993). Notons que les expériences sur l'extinction de la luminescence ne peuvent, à elles seules, fournir une véritable estimation pour k_{et} à partir du moment où d'autres processus d'extinction promus en surface (annihilation de l'état excité, extinction par les impuretés de surface, transfert d'énergie,...) participent, éventuellement, à la désactivation du Ru(II)^* . Dans notre étude, l'efficacité nette du transfert d'électrons entre le sensibilisateur excité et les nanocristaux semiconducteurs s'est imposée à notre méthode comme une évidence, ce qui appuie, de surcroît, notre estimation cinétique. Une autre application irréfutable, aussi, fût présentée tout récemment (Kamat & Fessenden, 1996) à partir des mesures de la conductivité micro-onde attribuant une valeur similaire de k_{et} de $3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$. La valeur apparente de k_{et} estimée dans nos travaux coïncide avec les valeurs k_{et} (10^8 - 10^9 s^{-1}) pour les différents complexes Ru(II) excités adsorbés sur des semiconducteurs oxydes métalliques nanocristaux (SnO_2 , TiO_2 et ZnO) qui ont été enregistrés dans des études similaires par différents groupes de chercheurs (Hashimoto et al., 1988c; Ford et al., 1994; Vinodgopal et al., 1995).

6.3.4.4 Transfert inverse d'électrons

Le transfert inverse d'électrons entre la charge injectée et Ru(III) (réaction 6.4) peut être visualisé à partir du recouvrement du blanchiment à 397 nm (le recouvrement du blanchiment enregistré à différentes échelles de temps est illustré sur la figure 6.14). Les courbes de la figure 6.14 montrent que le transfert inverse d'électrons est un processus multiexponentiel, et donc, jouit d'une multitude de constantes de vitesse. Ce comportement cinétique est similaire à la décroissance multiexponentielle de l'émission du Ru(II)^* et

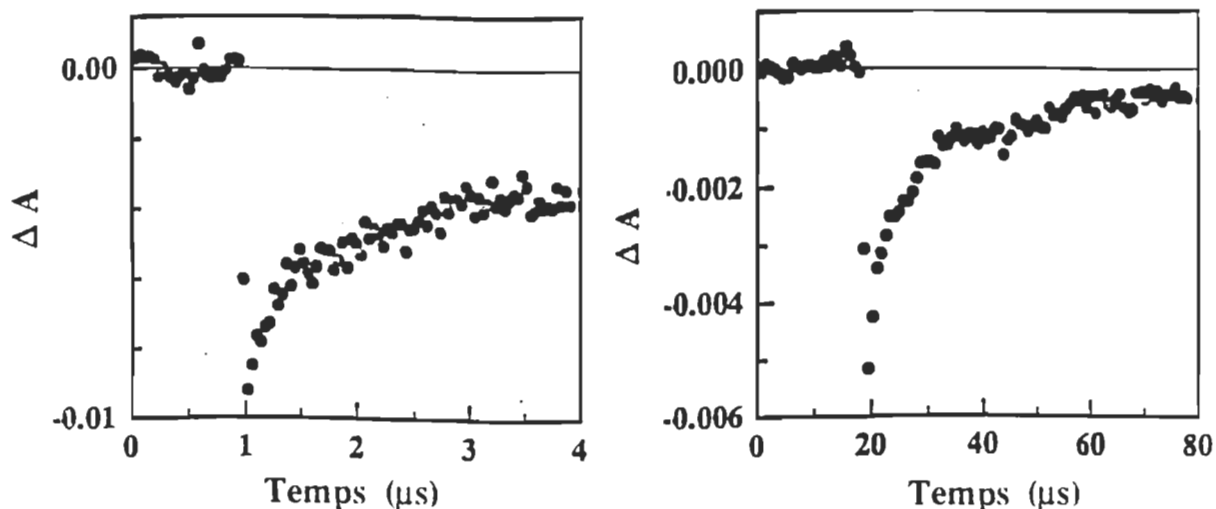


Fig. 6.14 Profils de l'évolution de l'absorbance transitoire à 397 nm enregistrés aussi tôt après l'excitation par un éclair laser de OTE/SnO₂/Ru(II) maintenue à 0.2 V (CE: Pt; RE: Ag/AgCl; Electrolyte: 0.1 M de TBAP dans l'acétonitrile).

indique donc une inhomogénéité des sites de surface et/ou de capture qui jouent un rôle dans le contrôle du transfert hétérogène d'électrons. Bien qu'il soit quelque peu difficile à analyser avec de simples cinétiques de décroissance, le transfert inverse d'électrons, manifestement, a lieu au-delà d'une période τ_{ret} de 100 μs . Le potentiel appliqué semble avoir peu d'effet sur le comportement des cinétiques du transfert inverse d'électrons ($k_{\text{ret}}=1/\tau_{\text{ret}}$) (recouvrement du Ru(II) en fonction du temps) dans l'intervalle de potentiels de +0.4 V à -0.4 V. À cause du faible rendement de formation du Ru(III) aux potentiels négatifs (<-0.4 V), nous ne pouvons effectuer une expérimentation détaillée de la relation entre k_{ret} et le potentiel appliqué.

Par le passé, la décroissance de l'efficacité de génération du photocourant (IPCE) des cellules PEC observée aux potentiels négatifs a été attribuée uniquement à l'augmentation de la vitesse de transfert inverse d'électrons, k_{ret} , (Ryan & Spittler, 1989b). Des raisonnements furent présentés, dans une étude récente,

laissant savoir que l'application d'un potentiel externe affecte la constante de vitesse du transfert inverse d'électrons (O'Regan et al., 1990). Dans cette étude, le blanchiment à 460 nm a été utilisé pour visualiser Ru(III). Il est à noter que le blanchiment à 460 nm pourrait provenir à la fois du Ru(II)* et du Ru(III) (voir par exemple les profils de décroissance sur la figure 6.11). Par conséquent, Ru(II)* de courte durée de vie peut aussi contribuer à la décroissance initiale. En effet, la composante rapide rapportée dans ces études (O'Regan et al., 1990) a une durée de vie proche de celle du Ru(II)*. Dans la présente étude, nous avons visualisé Ru(III) en enregistrant ΔA à 397 nm pour lequel la contribution du Ru(II)* est négligeable, plutôt qu'à 460 nm, longueur d'onde correspondant au dépeuplement de Ru(II).

6.4 CONCLUSION

Les films minces de SnO₂ nanocristallin, nouvellement développés, sont facilement modifiés par les molécules sensibilisatrices Ru(II). Ainsi, une efficacité nette de conversion de puissance de 1.1%, obtenue dans la présente étude, est la valeur la plus élevée rapportée jusqu'à date pour ce système utilisant une électrode de SnO₂. L'évidence expérimentale constatée dans la présente étude démontre clairement qu'il est possible de moduler le processus d'injection de charges sensibilisée à l'aide d'un potentiel appliqué. La tendance complémentaire entre la décroissance du transfert net d'électrons (k_{et}) et la croissance de l'émission du Ru(II)* à potentiel négatif viennent appuyer le raisonnement comme quoi le potentiel appliqué contrôle directement le processus d'injection de charges et par conséquent est responsable de la décroissance observée dans l'efficacité de génération de photocourant (IPCE). Si un éventuel accroissement dans le transfert inverse d'électrons (k_{ret}) était

survenu et qui serait le seul facteur affectant le transfert net d'électrons à potentiel négatif, nul n'aurait observé l'état de l'émission du Ru(II)* à ce même potentiel négatif.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet de deux publications scientifiques (Bedja et al., 1996b; Kamat et al, 1996).

CHAPITRE 7

COMPORTEMENT PHOTOÉLECTROCHIMIQUE ET DE FLUORESCENCE DE LA CHLOROPHYLLE-a ADSORBÉE SUR UN FILM DE SnO₂ NANOCRISTALLIN

7.1 INTRODUCTION

Ce chapitre est considéré, dans le contexte du deuxième volet du présent travail, comme une étude nouvelle comparativement aux travaux antérieurs effectués dans nos laboratoires, traitant des propriétés photoélectriques de la Chl-a (Ouariagli et al., 1992; Nasr et al., 1995).

Le choix de la Chl-a tire son importance de son implication dans la séparation de charges induite par la lumière visible dans la photosynthèse. À cause de cette propriété importante, la Chl-a fût exploitée lors de nombreuses études photovoltaïques et photoélectrochimiques (Lawrence et al., 1984; Segui et al. 1991; Hotchandani et al., 1992; Nasr et al., 1995). Ainsi, en mode photovoltaïque, la Chl-a est comprimée entre deux métaux de fonctions de travail différentes: par exemple Al et Ag, Cr et Hg, Cr et Au. Par ailleurs, dans les mesures PEC, la Chl-a est déposée, notamment, sur des cristaux de ZnO ou sur des électrodes de verre conductrices de SnO₂. Toutefois, l'efficacité de génération de photocourant (IPCE) dans ces cellules se situe entre 3 et 5%.

Nous avons évoqué, dans les chapitres précédents, la grande efficacité résultant de la sensibilisation des films semiconducteurs nanocristallins par des pigments organiques. Ce fait ranima l'intérêt de façon considérable pour le développement des films semiconducteurs nanocristallins comme matériaux d'électrodes photosensibles pour les cellules PEC. Dans cet ordre d'idées, nous avons poursuivi cette étude par la sensibilisation des films poreux de SnO₂ par la Chl-a. Dans un travail non rapporté dans cette thèse, nous avons scruté le comportement PEC de la Chl-b adsorbée sur une électrode de SnO₂ nanocristallin (Bedja et al., 1994a). Une efficacité (IPCE) de 10%, nettement supérieure à celle obtenue dans tout autre système d'électrode, a été alors obtenue.

Par une étude des propriétés PEC et de fluorescence de Chl-a, nous avons étudié, dans ce travail particulier, le comportement de la photogénération et du transport de charges créées par la sensibilisation d'un film de SnO₂ nanocristallin par la Chl-a. Outre les méthodes spectroélectrochimiques appliquées aux électrodes OTE/SnO₂/Ru(II) (chap. 6), nous avons appliqué cette fois-ci une méthode nouvelle (Popovic, 1982), appliquée auparavant à des cellules organiques photovoltaïques, pour scruter les mécanismes de transport de charges cités ci-haut.

Rappelons que dans plusieurs cellules PEC basées sur la sensibilisation par pigment organique, le premier état singulet excité du pigment organique est impliqué dans la génération du photocourant (Kavassalis & Spitler, 1983; Tani, 1990). Il est possible de présager que la fluorescence du pigment soit intimement liée à l'efficacité de génération de charges ou du courant. Tel qu'on l'a observé dans le chapitre précédent, ce principe a été aussi démontré auparavant

lors d'une étude sur la relation entre la fluorescence ou l'efficacité de génération de courant (IPCE) et le potentiel appliqué en présence du complexe ruthénium sur les films de TiO_2 (O'Regan et al., 1990); c'est-à-dire, rappelons-le, que quand IPCE croît avec le potentiel appliqué, la fluorescence s'atténue et vice versa. Popovic (1982) avait rapporté l'utilité de ce processus d'atténuation de la fluorescence, induite par champ électrique dans les phtalocyanines, dans le but d'obtenir de l'information sur l'efficacité de génération des photopORTEURS de charges dans ces composés.

7.2 CARACTÉRISTIQUES D'ABSORPTION

La figure 7.1 présente le spectre d'absorption de Chl-a adsorbée sur un film de SnO_2 nanocristallin, en présence de son spectre équivalent en solution dans l'iso-octane. Dans ce solvant, la Chl-a est présente de façon prédominante sous sa forme microcristalline, avec un maximum d'absorption dans la région du rouge-IR à 740-745 nm. La proportion de Chl-a monomérique absorbant à 660 nm demeure faible. Toutefois, adsorbée sur SnO_2 , c'est la forme monomérique qui adsorbe de façon préférentielle. Ce phénomène est probablement dû à la taille réduite des pores du film de SnO_2 nanocristallin qui ne peuvent s'adapter aux larges microcristaux de Chl-a. Il est à remarquer que la quantité de Chl-a monomérique adsorbée est même plus grande (absorbance = 0.5) que celle présente dans la solution de départ (absorbance = 0.25). Il est donc possible que le caractère polaire de la surface de SnO_2 ait aidé à briser les microcristaux de Chl-a en monomères durant le processus d'adsorption, ce qui a pour résultat d'augmenter la proportion de ces derniers. De plus, on note un déplacement de 10 nm vers la région du rouge dans le spectre de Chl-a adsorbée sur SnO_2 par rapport au maximum

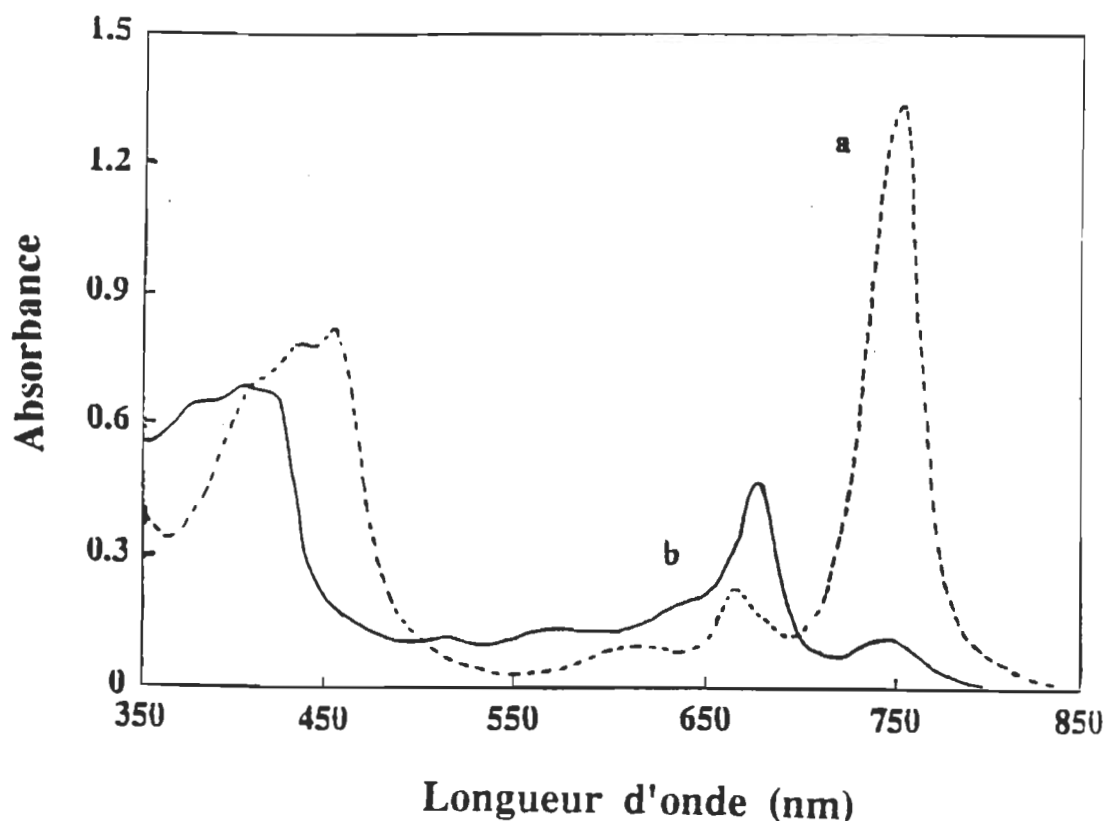


Fig. 7.1 Spectres d'absorption de (a) la solution de Chl-a dans l'iso-octane, et (b) la Chl-a adsorbée sur une électrode de SnO_2 .

d'absorption de la solution de la Chl-a monomérique à 660 nm. Ce déplacement est probablement dû à une interaction de transfert de charges entre la Chl-a et la surface polaire de SnO_2 . Nous avons rapporté, auparavant, un comportement similaire de la Chl-b adsorbée sur un film de SnO_2 (Bedja et al., 1994c).

7.3 CARACTÉRISTIQUES DE LA FLUORESCENCE

La figure 7.2 présente les spectres de fluorescence de Chl-a adsorbée sur un film semiconducteur de SnO_2 nanocristallin et sur un film isolant de SiO_2 .

Les spectres de fluorescence ont été corrigés en relation avec la différence qui existe entre les absorbances de Chl-a sur SnO_2 et sur SiO_2 . Sur les deux subs-

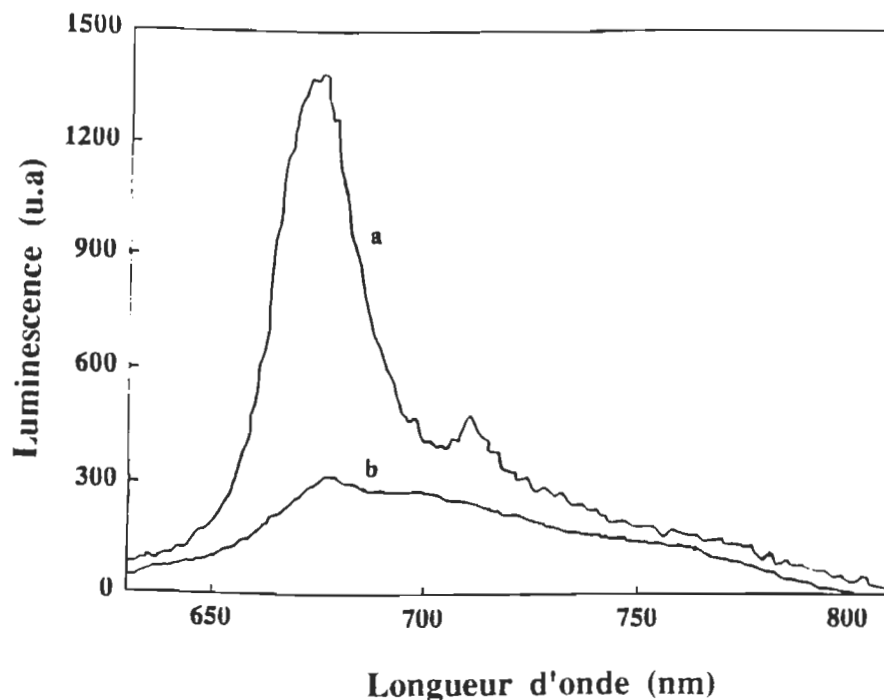


Fig. 7.2 Spectres de fluorescence de la Chl-a adsorbée sur les électrodes (a) OTE/ SnO_2 , et (b) OTE/ SiO_2 . L'excitation à 470 nm était effectuée du côté électrode-électrolyte (EE).

trats respectifs, le maximum de fluorescence est localisé à ~ 675 nm, ce qui est caractéristique de l'émission de Chl-a monomérique. Celle-ci est conforme à l'idée d'adsorption préférentielle de la forme monomérique de Chl-a sur la surface de SnO_2 nanocristallin. Cependant, l'intensité de fluorescence de la Chl-a est très faible sur le semiconducteur SnO_2 comparativement à celle observée sur SiO_2 .

Tel qu'on l'a observée dans le cas du Ru(II) (chap. 6), une telle atténuation de la fluorescence connue chez plusieurs colorants a été, aussi, rapportée dans

la littérature (Yamase et al., 1978; Eitchberger & Willig, 1990; Vinodgopal et al., 1995). Cette constatation a été interprétée en termes de transfert d'électrons entre le colorant excité et le semiconducteur. L'atténuation est ainsi considérée comme un canal additionnel qui s'ajoute à la décroissance de l'état singulet excité du colorant par le transfert d'électrons, et cela en plus des autres modes de désactivation radiative et non-radiative. Dans certains des cas, l'énergie de l'état excité du colorant se trouve être d'une valeur plus élevée que celle de la bande de conduction du semiconducteur.

Cette observation est conforme à la théorie du transfert d'électrons qui énonce que la probabilité de transfert d'électrons entre un donneur et un accepteur dépend de la différence d'énergie libre existant entre le donneur et l'accepteur (Marcus & Sutin, 1985; Closs & Miller, 1988). Dans le cas d'un colorant adsorbé sur un semiconducteur, la force motrice nécessaire au transfert d'électrons photoinduit à partir du colorant au semiconducteur est la différence d'énergie, ΔE , définie comme $\Delta E = -e(E^*_{ox} - E_{BP})$ (Sakata et al., 1990; Tani, 1990). E^*_{ox} est le potentiel d'oxydation du colorant excité, E_{BP} est le potentiel de bande plate du semiconducteur et "e" est la charge électronique. On aurait pu au lieu de E_{BP} , employer E_F dans l'équation de ΔE , si ce n'est que pour respecter la notation de l'auteur en question. Pour mieux illustrer ceci, un diagramme énergétique montrant les positions des bandes d'énergie du SnO_2 et du potentiel d'oxydation de la Chl-a est présenté sur la figure 7.3. E_{BP} du SnO_2 (dans le cas des semiconducteurs colloïdaux, E_{BP} est quasi proche de E_F ou E_{BC}) se situe à ~ -0.2 V vs Ag/AgCl, tandis que E^*_{ox} de la

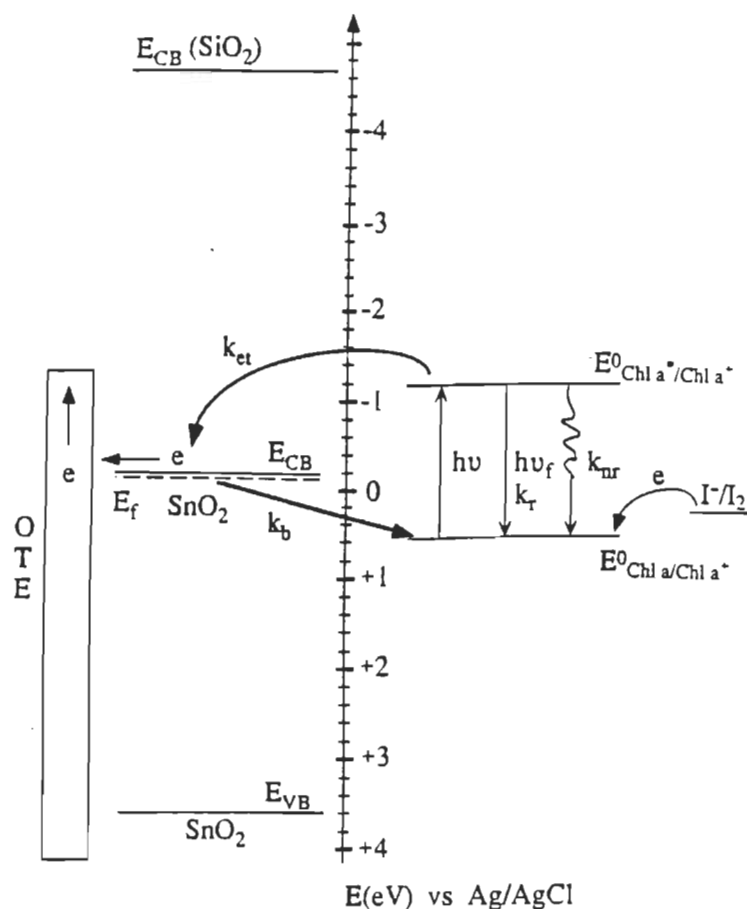


Fig. 7.3 Diagramme énergétique du SnO_2 et les potentiels rédox (E^0) des états fondamental et excité de Chl-a. k_r , k_{nr} , k_{et} et k_b représentent, respectivement, les constantes de vitesse des processus radiatif, nonradiatif, d'injection de charge et de transfert inverse d'électron. Aussi montrée est E_{BC} de SiO_2 .

Chl-a, c'est-à-dire $E^0_{\text{Chl}a^*/\text{Chl}a^+}$, est à ~ -1.2 V vs Ag/AgCl (Seely, 1978). Ainsi, la valeur particulièrement négative de E^*_{ox} comparativement à E_{BP} facilitera le transfert d'électrons de la Chl-a excitée au SnO_2 et conduira à l'atténuation de la fluorescence de la Chl-a. En ce qui a trait à la Chl-a adsorbée sur SiO_2 (bande-interdite = 6.9 eV, tiré de Hashimoto et al., 1988c), E_{BC} du SiO_2 (-4.7 eV vs Ag/AgCl) se situe à un niveau d'énergie très élevé en comparaison à E^*_{ox} de la Chl-a (figure 7.3). Par conséquent, le transfert d'électrons à partir de la Chl-a excitée est impossible et la fluorescence n'est donc pas affectée.

Ainsi, la différence d'énergie, ΔE , existant entre les niveaux d'énergie du colorant excité et celui du semiconducteur constitue un paramètre essentiel dans le contrôle de la vitesse de transfert d'électrons et donc dans l'atténuation de la fluorescence. Cette correspondance a été démontrée, rappelons-le, par Hashimoto et al. (1988a) avec le complexe ruthénium immobilisé sur une variété de semiconducteurs à différentes énergies E_{BP} . Ils notèrent que les vitesses de transfert d'électrons augmentaient quand E_{BC} du semiconducteur devenait davantage positif en énergie, c'est-à-dire plus la différence d'énergie augmentait.

Nos expériences avec le complexe de ruthénium adsorbé sur SnO_2 (chap. 6) ont montré, quant à elles, que l'inverse est aussi vrai. En d'autres mots, plus le niveau de Fermi du semiconducteur croît en énergie et approche E^*_{ox} du colorant, plus le transfert d'électrons à partir du colorant est fortement atténué et l'atténuation de la fluorescence est par conséquent réduite. Ces résultats sont aussi présentés sur la figure 7.4 où l'on représente les spectres de fluorescence de Chl-a adsorbée sur SnO_2 enregistrés à différents potentiels appliqués. Comme on peut l'apercevoir, la fluorescence est à son maximum au potentiel négatif appliqué le plus élevée, soit ~ -0.9 V, tandis qu'elle enregistre une intensité minimale à un potentiel positif de ~ 0.3 à 0.4 V. Mentionnons que les spectres enregistrés entre -0.2 et $+0.3$ V, bien que bruyants, ne présentent aucun changement significatif. Cependant, un accroissement drastique dans la fluorescence a été observé à des potentiels très négatifs. Par ailleurs, la réversibilité de l'évolution de l'intensité de fluorescence avec le potentiel appliqué, durant un balayage électrochimique est illustrée en mortaise dans la figure 7.4. La vitesse de balayage a été maintenue à sa valeur minimale de 1 mV/s de

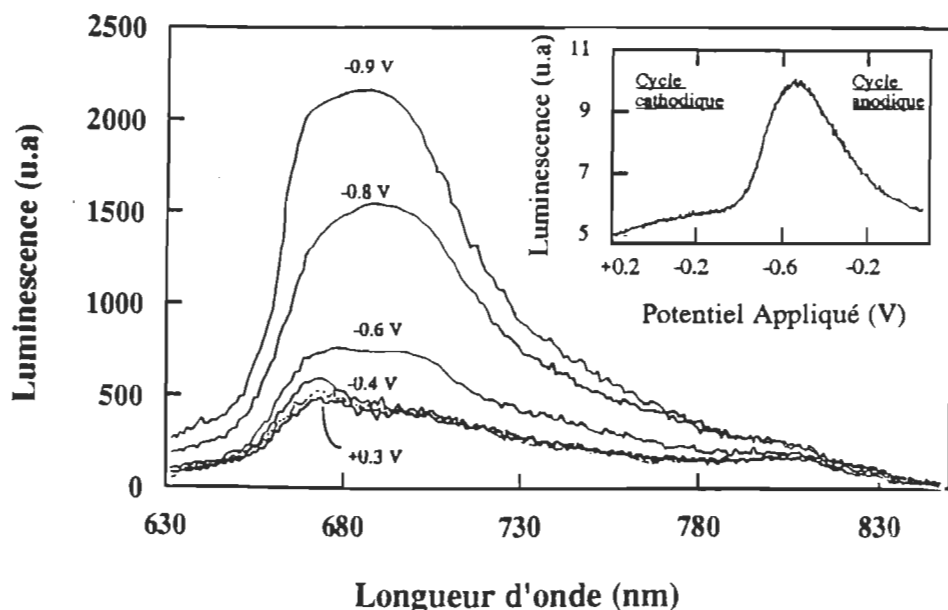


Fig. 7.4 Changements spectraux de la luminescence du système OTE/SnO₂/Chl-a enregistrés à différents potentiels appliqués; excitation à 470 nm était du côté électrode-électrolyte (EE) (CE: Pt; RE: Ag/AgCl; Electrolyte: 0.1 M de TBAP dans l'acétonitrile). En mortaise est montrée la dépendance de l'intensité de fluorescence sur le potentiel appliqué, observée durant un cycle électrochimique; vitesse de balayage = 1 mV/s, $\lambda_{\text{excitation}} = 470 \text{ nm}$.

manière à ce que les charges aient un temps suffisamment long pour atteindre un état d'équilibre à chacun des potentiels appliqués.

Rappelons que la variation de la fluorescence avec le potentiel appliqué est due au fait que ce dernier contrôle directement le niveau de Fermi du semi-conducteur. Ce comportement implique donc une modification de ΔE et, par conséquent, de la vitesse de transfert d'électrons. Dans les conditions sans potentiel appliqué, la différence entre E^*_{ox} de la Chl-a et E_{BC} (ou E_{BP}) du SnO₂ fournit déjà une force motrice considérable pour accomplir un transfert d'électrons de la Chl-a photoexcitée au SnO₂, et conduit, au même instant, à l'atténuation de la fluorescence (spectre en pointillés représenté entre les

spectres -0.4 et +0.3 V de la figure 7.4). Avec l'application d'un potentiel négatif, le niveau de Fermi du SnO₂ remonte en énergie et, une fois atteint un potentiel de ~ -0.9 V, la différence d'énergie se trouve être considérablement réduite ($\Delta E = 0.3$ eV). Dès lors, le transfert d'électrons de la Chl-a au SnO₂ devient moins efficace. Cet état de faits a pour conséquence la présence d'une forte proportion de transitions radiatives vers l'état fondamental (spectre à -0.9 V). La largeur réduite du pic du spectre d'émission à -0.9 V est due principalement à la suppression du transfert d'électrons et à la dominance de la décroissance radiative lors de la désactivation de la Chl-a excitée.

Par ailleurs, à un potentiel négatif supérieur (-1.1 V), l'intensité de fluorescence est seulement $\sim 10\%$ plus élevée que celle mesurée à -0.9 V, et est alors comparable à celle obtenue avec Ru(II) adsorbé sur SiO₂. Cependant, les potentiels supérieurs à -0.9 V (exemple -1.1 V) conduisent à une irréversibilité dans l'émission et ne seront donc pas utilisés ultérieurement. Par conséquent, aux potentiels hautement négatifs, où l'on observe un minimum de différence d'énergie, on peut assumer que le transfert d'électrons est négligeable et que la fluorescence observée est plus ou moins égale à la véritable fluorescence en l'absence d'une atténuation. Toutefois, sous un potentiel positif, le niveau de Fermi du SnO₂ est déplacé aux énergies plus positives. Ce fait augmente la différence d'énergie qui, de son côté, accroît la vitesse de transfert d'électrons et résulte en une large atténuation de la fluorescence (spectre +0.3 V).

Cette expérience démontre ainsi que la désactivation de l'état excité via un transfert d'électrons et/ou un processus radiatif, peut être contrôlée par l'application d'un potentiel externe. De plus, elle met en évidence une interconnec-

tion entre les processus de transfert d'électrons et l'atténuation de la fluorescence.

7.4 SPECTRE D'ACTION DU PHOTOCOURANT

Le transfert d'électrons prenant place entre la Chl-a excitée et le SnO₂ a lieu aussitôt que l'électrode est illuminée par une lumière visible. Pour étudier l'interconnection qui existe entre l'atténuation de la fluorescence et la photogénération de charges, une mesure de l'efficacité de génération de photocourant (IPCE) s'impose alors. La figure 7.5 présente le spectre d'action du photocourant présenté par IPCE en fonction de la longueur d'onde d'excitation. IPCE est donnée, rappelons-le, par l'équation suivante:

$$\text{IPCE}(\%) = \frac{I_{sc} (\text{A} / \text{cm}^2) \times 1240}{\lambda (\text{nm}) \times I_{inc} (\text{W} / \text{cm}^2)} \times 100 \quad (7.1)$$

où I_{cc} est le courant de court-circuit, λ est la longueur d'onde et I_{inc} est l'intensité de la lumière irradiant la Chl-a.

La similitude qualitative entre les spectres d'action et d'absorption indique que l'état singulet de la Chl-a excitée est impliqué dans la génération du photocourant dans le système OTE/SnO₂/Chl-a. Lors de l'excitation de la Chl-a avec la lumière visible, les molécules de Chl-a ($E_{ox} = -1.2 \text{ V vs Ag/AgCl}$) injectent leurs électrons dans les particules de SnO₂ ($E_{BC} = -0.2 \text{ V vs Ag/AgCl}$) (réaction 7.3). Ces électrons sont par la suite collectés à la surface conductrice OTE pour générer un photocourant anodique. Le sensibilisateur oxydé peut soit réagir avec les électrons injectés dans le SnO₂, conduisant ainsi à une perte

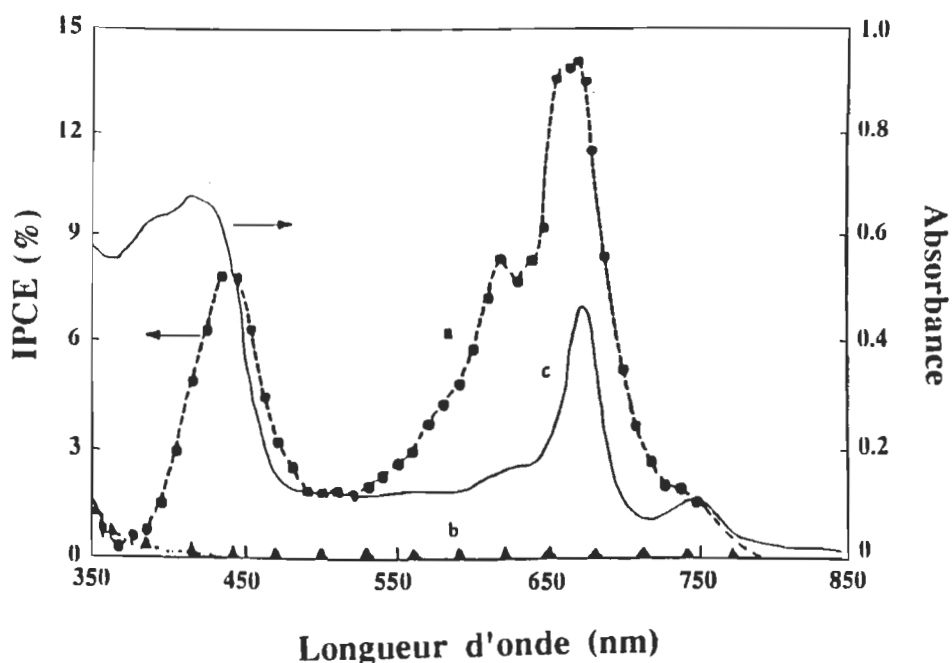
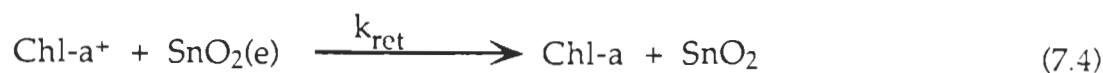
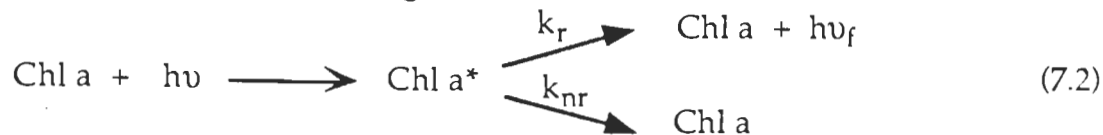


Fig. 7.5 Spectres d'action du photocourant des électrodes (a) OTE/SnO₂/Chl-a, et (b) OTE/SnO₂. L'efficacité de génération du photocourant (IPCE) a été déterminée à partir de l'équation 7.1; électrolyte: 0.05 M I₂ et 0.5 M LiI dans l'acétonitrile. Le spectre c représente le spectre d'absorption de Chl-a adsorbée sur l'électrode OTE/SnO₂.

par recombinaison de charges ou soit être régénéré par un donneur d'électrons (par exemple l'iode présent dans l'électrolyte (réaction 7.5)). La totalité de la séquence de génération du photocourant comme résultat d'un processus de transfert d'électrons de la Chl-a excitée au SnO₂ est décrite par les équations suivantes et est illustrée à la figure 7.3.





où k_r , k_{nr} , k_{et} et k_{ret} sont, respectivement, les constantes de vitesse relatives aux processus radiatif, nonradiatif, de transfert d'électrons et de transfert inverse d'électrons; $\text{SnO}_2(e)$ représente SnO_2 avec un électron injecté.

Un maximum IPCE de 13% a été obtenu à 670 nm. Bien que dépendant de la qualité de l'échantillon de Chl-a, IPCE varie entre 6-13%. Si nous tenons compte seulement de la lumière absorbée (70% déterminé dans les sections qui suivent), le maximum IPCE serait situé entre 9-19%, ce qui est assez considérable comparativement aux valeurs IPCE rapportées pour la Chl-a dans d'autres systèmes (Lawrence et al., 1984; Segui et al. 1991; Hotchandani et al., 1992; Kay et al., 1993). Le SnO_2 étant, lui même, un semiconducteur à large bande-interdite ($E_g = 3.8 \text{ eV}$), il répond uniquement et très favorablement à la lumière UV (spectre b).

La photogénération des porteurs de charges ou la génération du photocourant sensibilisé peut être considérée, alors, comme un canal additionnel s'ajoutant à celui de la décroissance de l'état excité mais via un transfert d'électrons. Par conséquent, ce dernier est, en somme, directement responsable de l'atténuation de la fluorescence. Cette dernière, quant à elle, s'avère utile pour déterminer l'efficacité de la photogénération des charges.

7.5 CORRÉLATION ENTRE LA PHOTOGÉNÉRATION DE CHARGES ET L'ATTÉNUATION DE FLUORESCENCE

Sachant que le transfert d'électrons est en compétition avec les processus radiatif et nonradiatif (figure 7.3), on peut exprimer l'efficacité de la génération des photoporteurs, η_e , connue aussi sous le nom d'efficacité d'injection de charges, comme:

$$\eta_e = \frac{k_{et}}{k_{et} + k_r + k_{nr}} \quad (7.6)$$

et la faire correspondre à l'atténuation de la fluorescence, telle que montrée ci-dessous (Popovic, 1982):

L'intensité de fluorescence, $I_{fl}(0)$, en l'absence de transfert d'électrons, peut être exprimée par,

$$I_{fl}(0) = A \cdot I_{exc} \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (7.7)$$

où A est un facteur instrumental et I_{exc} est l'intensité d'excitation. L'intensité de fluorescence, $I_{fl}(e)$, en présence du transfert d'électrons, peut être écrite de façon similaire comme,

$$I_{fl}(e) = A \cdot I_{exc} \frac{k_r}{k_r + k_{nr} + k_{et}} \quad (7.8)$$

L'arrangement des équations (7.7) et (7.8) donne η_e en termes de $I_{fl}(0)$ et $I_{fl}(e)$, comme le montre l'équation (7.9),

$$\eta_e = \frac{I_{fl}(0) - I_{fl}(e)}{I_{fl}(0)} \quad (7.9)$$

En effet, les mesures de fluorescence, en présence et en absence de transfert d'électrons, peuvent permettre de déterminer de façon directe l'efficacité de production des porteurs de charges.

Cependant, une difficulté apparaît dans la détermination de $I_{fl}(0)$ puisque, dès l'adsorption du pigment sur la surface du semiconducteur, les positions favorables des niveaux d'énergie relatifs au pigment et au semiconducteur permettent déjà le transfert d'électrons qui, à son tour, conduit à une atténuation de la fluorescence, masquant ainsi la véritable valeur de $I_{fl}(0)$. Pour résoudre ce problème, $I_{fl}(0)$ a été obtenue à partir du spectre de fluorescence de Chl-a adsorbée sur une surface isolante de SiO_2 . Ceci est possible puisque le transfert d'électrons de Chl-a* au SiO_2 n'a aucune chance de se produire car les bandes de conduction correspondantes sont situées à de hauts niveaux d'énergie. Par ailleurs, concernant les valeurs de $I_{fl}(e)$, celles-ci correspondent aux intensités de fluorescence obtenues lors de l'application de potentiels externes. Cette considération est basée sur le fait que si le potentiel appliqué contrôle la différence d'énergie, il contrôle aussi le processus de transfert d'électrons et donc l'intensité de fluorescence.

Ainsi, à partir des valeurs de $I_{fl}(0)$ et $I_{fl}(e)$, nous avons évalué l'efficacité de génération des porteurs de charges, η_e , à différents potentiels appliqués (les résultats sont présentés sur la figure 7.6).

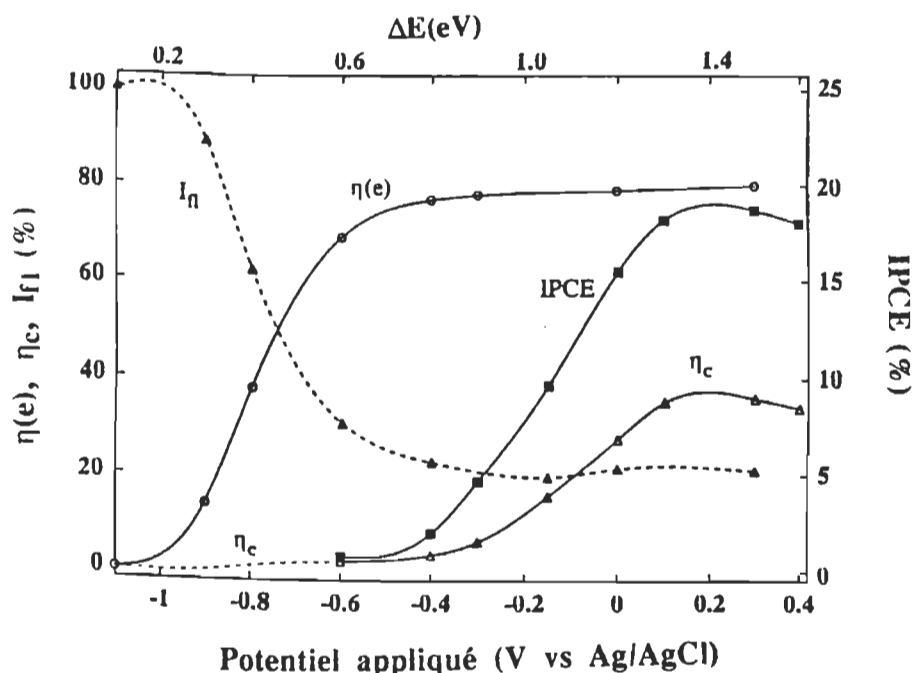


Fig. 7.6 Effets du potentiel appliqué et la différence d'énergie (ΔE) sur l'efficacité de photogénération, $\eta(e)$; l'intensité de fluorescence, I_{fl} ; IPCE, et l'efficacité de collection, η_c . Pour une évaluation de $\eta(e)$ à partir de l'équation (7.9), $I_{fl}(0)$ correspond à la fluorescence de Chl-a adsorbée sur SiO_2 .

Pour comparaison, l'intensité de fluorescence est aussi présentée sur la même figure. On peut clairement constater que lorsque η_e croît avec le potentiel appliqué, l'intensité de fluorescence, I_{fl} , décroît. Cette constatation provient du fait que le même état excité de la Chl-a est impliqué dans les deux processus de transfert d'électrons et de fluorescence; l'augmentation de l'un entraîne la décroissance de l'autre. Ainsi, un maximum η_e de 78% a été obtenu à un potentiel anodique de 0.3 V. En outre, on peut noter une saturation de η_e pour des valeurs de ΔE élevées. Puisque η_e est directement proportionnel à la vitesse de transfert d'électron, k_{et} , la figure 7.6 laisse indiquer que k_{et} croît et se sature avec l'accroissement de ΔE . Ce comportement signale probablement une absence de "région inverse de Marcus", où k_{et} est supposé décroître aux

grandes valeurs de ΔE (Marcus & Sutin, 1985). L'absence de la "région inverse" de pair avec l'accroissement de ΔE a été aussi rapportée pour un grand nombre de pigments adsorbés sur des semiconducteurs, et a été attribuée à la présence d'un continuum ou d'une distribution des états d'énergie dans la bande de conduction acceptant les électrons du pigment excité (Hashimoto et al., 1988b; Sakata et al., 1990; Tani, 1990).

Par ailleurs, le comportement de η_e avec le potentiel appliqué est consistant et est conjoint à la dépendance de IPCE sur le potentiel appliqué (figure 7.6). Comme IPCE est relié à η_e (equ. 7.10), il est prévisible que l'effet du potentiel appliqué sur IPCE soit similaire à l'effet de potentiel sur η_e , comme en témoigne la figure 7.6, où la tendance est la même. Cependant, pendant que IPCE poursuit sa croissance dans une intervalle de potentiels de - 0.4 à + 0.2 V, η_e a déjà atteint sa saturation à - 0.3 V. De plus, le maximum de η_e (78%) correspond à un maximum IPCE de 19% seulement à un potentiel supérieur à + 0.3 V. Cette différence en efficacité est due au fait qu'IPCE dépend non seulement de η_e , mais aussi de l'efficacité d'absorption de lumière (LHE) par pigment et de l'efficacité de collection de charges, η_c , du système. Dans ces propres termes, IPCE est exprimée par l'équation 7.10 (Nazeeruddin et al., 1993):

$$\text{IPCE (\%)} = \text{LHE} \times \eta_e \times \eta_c \quad (7.10)$$

- *Calcul de l'efficacité d'absorption de lumière, LHE:*

L'efficacité d'absorption de lumière (LHE) est fonction de la longueur d'onde et est égale au facteur d'absorption α [= (Puissance radiative absorbée, P_{abs})/(Puissance radiative incidente, P_0)] (Sheppard et al., 1985):

$$\alpha = P_{\text{abs}}/P_0 \quad (7.11)$$

Dans la littérature photoélectrochimique, le coefficient d'absorption représente l'efficacité d'absorption de lumière (LHE) tel que;

$$\text{LHE}(\lambda) = \alpha(\lambda) \quad (7.12)$$

$$\text{avec } \alpha(\lambda) = 1 - T = 1 - 10^{-A(\lambda)} \quad (7.13)$$

où T et A sont, respectivement, la transmittance et l'absorbance du pigment adsorbé. Ainsi, LHE, au maximum d'absorption à 670 nm, est relié directement à l'absorbance ($A_{670} \sim 0.5$; voir figure 7.1) par l'équation 7.14:

$$\text{LHE} = 1 - 10^{-A} = 1 - 10^{-0.5} \sim 0.68 \quad (7.14)$$

La Chl-a adsorbée sur SnO_2 possède donc un LHE $\sim 70\%$. En utilisant l'équation 7.10 et en supposant LHE constant, η_c a été évaluée pour les différents potentiels appliqués et reproduite à la figure 7.6. Un maximum η_c de 35% a été alors obtenu. Ainsi, 35% seulement des charges injectées sont recueillies à la surface collectrice de OTE pour générer du photocourant pendant que le reste est perdu dans des processus de recombinaison variés.

De plus, la comparaison entre les dépendances sur le potentiel de η_e ou η_c montre que l'on peut distinguer deux régions de potentiels avec des caractéristiques différentes; le potentiel de démarcation étant tout près du potentiel de bande plate, E_{BP} , de SnO_2 à ~ -0.2 V. La première région s'étale sur un intervalle de potentiels plus négatifs que E_{BP} , c.a.d., entre -0.4 et -0.9 V, tandis que la seconde région couvre les potentiels entre -0.4 à +0.3 V, donc plus positifs que E_{BP} . Dans un premier cas, η_e est largement affectée par le potentiel externe,

tandis que η_c demeure invariable à sa valeur minimale. Cependant, dans un second cas, c'est η_c qui est affectée de façon prédominante alors que η_e demeure, par contre, constante à sa valeur maximale. Ainsi, la faible valeur de IPCE dans la première région est due à la très faible efficacité de collection de charges. En somme, presque toutes les charges injectées à partir de la Chl-a dans la bande de conduction du SnO_2 sont perdues.

Toutefois, dans la seconde région, η_e est à son maximum, et l'accroissement de IPCE semble être dû exclusivement à celui de η_c au potentiel positif (le maximum de η_c n'est que de 35%). Cette faible efficacité de collection est due, en grande partie, aux pertes subies dans des processus de recombinaison variés, comme par exemple le transfert inverse d'électrons à partir du SnO_2 vers Chl-a^+ (éq. 7.4), à la recombinaison de charges avec l'électrolyte, à la recombinaison aux surfaces de contacts intergranulaires, etc.. Cependant, dans le cas du complexe organo-métallique, Ru(II), adsorbé sur un film de SnO_2 (étudié en chap. 6), le transfert inverse d'électrons est très lent conduisant ainsi à une forte efficacité de collection de charges, η_c (voir aussi le travail de Nazeeruddin et al., 1993). Cette dernière explique probablement la grande efficacité de génération de photocourant (IPCE ~35%) obtenue avec le système Ru(II)/ SnO_2 comparativement à celle de Chl-a/ SnO_2 (IPCE ~13%) dans le présent travail. En effet, dans le cas des systèmes basés sur des colorants organiques, le transfert inverse d'électrons est un facteur restrictif important pour accomplir des valeurs élevées de IPCE (Nazeeruddin et al., 1993).

7.6 CONCLUSION

La présente étude démontre qu'une génération efficace de photocourant sensibilisé peut être accomplie avec la Chl-a adsorbée sur un film de SnO₂ nanocristallin poreux. Une valeur de IPCE de 13% (cellule sans potentiel externe), bien que plus faible que celle rapportée dans les cellules à base de complexe de ruthénium, est comparativement plus élevée que celles rapportées pour la Chl-a dans les autres systèmes étudiés précédemment. Les courbes de dépendances liant la fluorescence d'une part et IPCE d'autre part au potentiel appliqué montrent que la fluorescence et IPCE sont interdépendants. Aussi, l'atténuation de la fluorescence et la génération de photoporteurs de charges sont considérées comme deux aspects différents issus d'un même processus, nommément, le transfert interfacial hétérogène d'électrons à partir de l'état excité de la Chl-a dans la bande de conduction du SnO₂. À partir des données sur l'atténuation de la fluorescence, l'efficacité de photogénération des charges dans la Chl-a a été évaluée à ~ 75%. En tenant compte d'un LHE de 70%, la valeur de IPCE de 13% équivaut à une efficacité de collection d'environ 23%, ce qui indique que plus de 70% des charges injectées sont perdues durant leur chemin vers la surface collectrice OTE. L'optimisation des paramètres expérimentaux, tels que le choix de l'électrolyte, l'épaisseur du film de SnO₂ et la température d'incubation du film de SnO₂, devient nécessaire afin de réduire les pertes par recombinaison et d'améliorer l'efficacité des cellules photoélectrochimiques à base de SnO₂/Chl-a.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication scientifique (Bedja et al., 1996a).

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Le phénomène des réactions d'oxydo-réduction induites par la lumière à l'interface semiconducteur/électrolyte n'est pas considéré comme une science nouvelle. Pourtant, en quittant ses aspects fondamentaux, pour son application à la conversion énergétique sous toutes ses formes, en particulier la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique ou sous forme d'électrons stockés, elle a bénéficié récemment d'un regain d'intérêt considérable.

Par ailleurs, plusieurs chercheurs se sont rendus compte que les systèmes homogènes, pour être utilisables dans la réalisation de processus de transferts de charges hétérogènes rapides, souffraient de graves désavantages. Pour tenter d'imiter dans une certaine mesure les processus naturels de stockage d'énergie lumineuse et de sa conversion artificielle en électricité, les systèmes nanostructurés (structures à l'échelle du nanomètre) basés sur les semiconducteurs colloïdaux se sont dès lors rapidement imposés. La cellule dite "cellule de Grätzel", basée sur une électrode de TiO_2 nanocristallin photosensibilisée par une molécule organométallique, Ru(II), à grande efficacité de conversion (10-12%), demeure la source d'inspiration du présent projet avec ses différents volets.

La préparation de dispersions colloïdales transparentes de particules semiconductrices a rendu possible l'application de spectroscopies rapides. En particulier, la photolyse par éclairs lasers, associée aux techniques de spectroscopie rapide s'est révélée un outil pratiquement universel. En effet, elle permet la mesure des dynamiques de réaction de transfert de charges à l'interface semi-

conducteur/électrolyte, l'identification d'intermédiaires transitoires et l'établissement de façon grossière de certains mécanismes de réactions de transfert ou de piégeage d'électrons dans les semiconducteurs nanocristallins. De plus, la grande surface effective que constitue les films nanocristallins a multiplié par un facteur important l'efficacité d'absorption de la lumière et, ainsi, les réactions de transfert de charges à l'interface semiconducteur/électrolyte. Ces électrodes à grande surface effective, dont les caractéristiques optiques varient selon leur préparation, trouveront sans doute plus d'applications et d'utilité dans la recherche fondamentale.

Dans un premier volet du présent travail, nous étions en mesure, à travers une légère modification dans la préparation originale des colloïdes de WO_3 , de développer des films de WO_3 nanocristallin manifestant des effets chromiques importants induits par application de potentiel externe ou par photolyse continue. La transparence des colloïdes de WO_3 nous a permis de déterminer, de façon grossière, les mécanismes des processus de piégeage d'électrons, responsables des effets chromiques, et ce en étudiant le comportement de l'absorption optique propre aux électrons de la bande de conduction et ceux piégés dans des sites-pièges profonds ou superficiels. De tels processus sont potentiellement utiles dans le stockage d'énergie lumineuse sous formes d'électrons piégés pouvant être restitués dans des processus de réduction des molécules à l'obscurité. Ces systèmes chromiques présentent cependant de faibles réponses photoélectrochimiques dues à leur efficacité dans le piégeage ($\Phi=0.5$) des électrons dans des sites identifiés comme W^{6+} .

Enfin, dans un deuxième volet, nous avons développé, pour la première fois, des films minces transparents formés de nanocristaux de SnO_2 exhibant

d'excellentes propriétés, à la fois semiconductrices et photoélectrochimiques (PEC). Ces films de SnO₂ ont servi d'électrodes de base pour l'étude des mécanismes de photosensibilisation par les molécules (sensibilisatrices), le complexe Ru(II) et la chlorophylle-a. L'absence de jonction de type "Shottcky" dans ces électrodes formées de particules ultra-petites est compensée par la diffusion aléatoire des charges, confinées dans un espace réduit à la surface de la particule colloïdale. La rapidité à laquelle les trous photogénérés sont capturés par les espèces rédox présents dans l'électrolyte contrôle en partie l'efficacité de génération de photocourant. Ainsi, des efficacités de génération de photocourant (IPCE) élevées ont été mesurées pour les électrodes de SnO₂ modifiées par le Ru(II) (IPCE ~ 35%) et la Chl-a (IPCE ~ 13%).

Une évidence expérimentale constatée, en utilisant le système d'électrode OTE/SnO₂/Ru(II), a démontré clairement qu'il est possible, à l'aide d'un potentiel électrique appliqué, de moduler le processus d'injection de charges sensibilisée, lequel on démontre qu'il est responsable de la décroissance observée dans l'efficacité de génération de photocourant (IPCE) au potentiel négatif. Aussi, nous avons complété cette partie du présent travail par l'étude du comportement PEC et de fluorescence de la Chl-a adsorbée sur un film de SnO₂ nanocristallin. En effet, les courbes de dépendances liant la fluorescence d'une part et IPCE d'autre part au potentiel appliqué montrent que la fluorescence et IPCE sont interdépendants.

L'optimisation des paramètres expérimentaux, tels que le choix de l'électrolyte, l'épaisseur du film de SnO₂ et la température d'incubation du film de SnO₂, devient nécessaire afin de réduire les pertes par recombinaison et d'améliorer l'efficacité des cellules photoélectrochimiques organiques à base de SnO₂.

Au niveau de la photosensibilisation, cette étude pourrait servir de plateforme pour des études futures sur le comportement des cinétiques de transfert inverse d'électrons en fonction du potentiel appliqué, du choix du couple rédox présent en solution. De plus, les énergétiques et la nature chimique des niveaux d'énergie dans la région de la bande-interdite, états de pièges mériteraient une étude approfondie. Finalement, la substitution des électrolytes par des matériaux solides tels que des polymères conducteurs ou par une évaporation contrôlée et judicieuse de métaux à faible fonction de travail comme Ag, Au, devrait être un des axes de recherche des plus prioritaires.

BIBIOGRAPHIE

- Albery, W. J. et Bartlet, P. N., The electrochemistry of colloidal semiconductor particles, J. Electrochem. Soc., 1984, 131, 315.
- Albery, W. J., Bartlet, P. N., Wilde, C. P. et Darwent, J. R., A general model for dispersed kinetics in heterogeneous systems, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 1854.
- Amand, B. et Bensasson, R., Determination of triplet quantum yields by laser flash absorption spectroscopy, Chem., Phys. Lett., 1975, 34, 44.
- Argazzi R., Bignozzi A., Heimer, T., Castellano F. N. et Meyer G.J., Enhanced spectral sensitivity from Ru(II) polypyridyl based photovoltaic devices, Inorg. Chem., 1994, 33, 5741.
- ASTM Data File, No. 21-1250 (SnO₂).
- Bahnemann, D., Henglein, A., Lillie, J. et Spanhel, L., Flash photolysis observation of the absorption spectra of trapped positive holes and electrons in colloidal TiO₂, J. Phys. Chem. 1984, 88, 709.
- Bedja, I., Hotchandani, S. et Kamat, P. V., Photoelectrochemistry Of Quantized WO₃ Colloids. Electron Storage, Electrochromic and Photoelectrochromic effects, J. Phys. Chem. , 1993, 97, 11064.

- Bedja, I., Hotchandani, S., Carpentier, R., Vinodgopal, K. et Kamat, P. V., Electrochromic and Photoelectrochemical Behavior of Thin WO_3 Films Prepared from Quantized Colloidal Particles, Thin Solid Films, 1994a, 247, 195.
- Bedja, I., Hotchandani, S. et Kamat, P. V., Preparation and Photoelectrochemical Characterization of Transparent SnO_2 Semiconductor Colloid Films and their Sensitization with $\text{Ru}(2,2'\text{-bipyridine-4,4'\text{-dicarboxylic acid}})^{2+}$, J. Phys. Chem., 1994b, 98, 4133.
- Bedja, I., Hotchandani, S., Carpentier, R., Vinodgopal, K., Fessenden, R. W. et Kamat, P. V., Chlorophyll-b-Modified Nanocrystalline SnO_2 Semiconductor Thin Films for Developing Photosensitive Electrode Materials, J. Appl. Phys., 1994c, 75, 5444.
- Bedja, I, Kamat, P. V. et Hotchandani, S., Fluorescence and Photoelectrochemical Behavior of Chlorophyll-a Adsorbed on Nanocrystalline SnO_2 Film, à apparaitre dans J. Appl. Phys., 15 Oct. 1996(a), 80.
- Bedja, I., Hotchandani, S. et Kamat, P. V., Transient absorption spectroscopy of Nanostructured Semiconductor Films at Controlled Potentials. An *in situ* Spectroelectrochemical Investigation of Photosensitization Process, J. Electroanal. Chem., 1996b, 401, 237.
- Bedja, I, Kamat, P. V., Fessenden, R. W. et Hotchandani, S., Photosensitization of Nanocrystalline ZnO Films by $\text{Ru}(2,2'\text{-bipyridine-4,4'\text{-dicarboxylic acid}})^{2+}$: Photoelectrochemical and Mechanistic Studies, à être soumis prochainement, 1997a.

- Bedja, I, Kamat, P. V. et Hotchandani, S., Dye and Semiconductor Sensitization of Metal Oxides Nanocrystalline Films: Efficient Modulation of Sensitized Photocurrent Generation by Using Coupled Semiconductor Systems, à être soumis prochainement dans *J. Phys. Chem.*, 1997b.
- Brattain, W. H. et Garrett, C. G. R., *Bell. Syst. Tech. J.*, 1955, 34, 129.
- Brown, G. T., Darwent, J. R. et Fletcher, P. D., Interfacial electron transfer in TiO₂ colloids, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 6446.
- Brus, L. E., Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, *J. Chem. Phys.*, 1984, 80, 4403.
- Brus, L. E., Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 2555.
- Cai, R., Kubota, Y., Shuin, T., Sakai, H., Hashimoto, K. et Fujishima, A., Induction of cytotoxicity by photoexcited TiO₂ particles, *Cancer. Res.*, 1992, 52, 2346.
- Clark, W. M., Oxidation and Reduction Potentials of Organic Systems, The Williams and the Wilkins Co.: Baltimore, 1960.
- Clayton, R. K., *Photosynthesis: Physical mechanisms and chemical patterns*, les presses de Cambridge University, 1980, 1-78.
- Closs, G. L. et Miller, J. R., Intermolecular long-distance electron transfer in organic molecules, *Science*, 1988, 240, 440.

- Curran, J. S. et Lamouche, D., Transport and kinetics in photoelectrolysis by semiconductor particles in suspension, J. Phys. Chem., 1983, 87, 5405.
- Diarra, A., Hotchandani, S., Max J.-J. et Leblanc, R. M. K, Photovoltaic properties of mixed monolayers of chlorophyll a and carotenoid canthaxanthin, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1986, 82, 2217.
- Eichberger, R. et Willig, F., Ultrafast electron injection from excited dye molecules into semiconductor electrodes, Chem. Phys. Lett. 1990, 141, 159.
- Endoh, E., Leland, J. K. et Bard, A. J., Heterogeneous photoreduction of nitrogen to ammonia on tungsten oxide, J. Phys. Chem., 1986, 90, 6223.
- Faughnan, R., Crandall, R. S. et Heyman, P. M., RCA Rev., 1975, 36, 177.
- Federici, J., Helman, W. P., Hug, G. L., Kane, C. et Patterson, L. K., A workstation for laboratory data acquisition: Fluorescence lifetime apparatus, Comput. Chem., 1985, 9, 171.
- Fessenden, R. W. et Kamat, P. V., Rate constants for charge injection from excited sensitizer into SnO₂, ZnO and TiO₂ semiconductor nanocrystallites, J. Phys. Chem., 1996, soumis.
- Ford W. E. et Rodgers M. A., Photosensitization of colloidal SnO₂ by ruthenium polypyridine dissolved in a supported surfactant bilayer, J. Phys. Chem., 1994, 98, 7415.

- Ford, W. E., Rodgers, M. A., Photosensitization of colloidal SnO₂ in an asymmetric supported bilayer composed of two types of surfactants, J. Phys. Chem., 1995, 99, 5139.
- Fuchs, Y., Lofters, S., Dietter, T., Shi, W., Morgan, R., Streckas, T. C., Gafney, H. D. et Baker, A., D., Spectroscopic and electrochemical properties of dimeric ruthenium (II) diimine complexes and determination of their excited state redox properties, J. Am. Chem. Soc., 1987, 109, 2691-2697.
- Fujishima, A. et Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, Nature, 1972, 238, 37.
- Gerischer H. et Lubke, M., A particle size effect in the sensitization of TiO₂ electrodes by a CdS deposit, J. Electroanal Chem., 1986, 204, 225.
- Gerischer, H. et Willig, F., Reaction of excited dye molecules at electrodes, Top. Curr. Chem., 1976, 61, 31.
- Gerischer, H., Physical Chemistry: An Advanced Treatise, Eyring, H., Edition, Academic Press: New York, 1970, Vol. 9A (Electrochemistry), p 463.
- Gilman, P. B., A review of the spectral sensitization of silver halides , past and present, Photochem. Photobio. 1972, 16, 211.
- Gopidas K. R. et Kamat P. V., Photochemistry on surfaces. 4. Influence of support material on the photochemistry of an adsorbed dye, J. Phys. Chem., 1989, 93, 6428.
- Gopidas, K. R., Bohorquez, M. et Kamat, P. V., Photoelectrochemistry in semiconductor particulate systems. 16. Photophysical and photochemical as-

- pects of coupled semiconductor. Charge transfer processes in colloidal CdS-TiO₂ and CdS-AgI systems, J. Phys. Chem., 1990, 94, 6435.
- Grätzel, M. et Frank, A. J., Interfacial electron transfer reactions in colloidal semiconductor dispersion. Kinetic analysis, J. Phys. Chem., 1983, 87, 4919.
- Grätzel, M., Heterogeneous photochemical electron transfer, 1988, les Presses CRC, Inc., Boca Raton, Floride.
- Grätzel, M., The artificial leaf, molecular photovoltaics achieve efficient generation of electricity from sunlight, Science Publishers S. A, 1991, Gordon and Breach, vol. 12, pp. 93-111.
- Haase, M., Weller, H. et Henglein, A., Photochemistry and radiation chemistry of colloidal semiconductors, J. Phys. Chem., 1988, 92, 482.
- Hagfeldt, A., Björkstén U. et Lindquist S. E., Photoelectrochemical studies of colloidal TiO₂ films: The charge separation process studied by means of action spectra in the UV region, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 1992, 27, 293.
- Hagfeldt H., Didriksson B., Palmqvist T., Lindström H., Södergren S., Rensmo, H. et Lindquist, S. E., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 1994a, 31, 481.
- Hagfeldt, A., Vlachopoulos, N. et Grätzel, M., Fast electrochromic switching with nanocrystalline oxide semiconductor films, J. Electrochem. Soc., 1994b, 141, L82.

- Hashimoto, K., Hiramoto, M., Lever, A. B. P. et Sakata, T., Luminescence decay of ruthenium(II) complexes adsorbed on metal oxide powders in vacuo: Energy gap dependence of the electron-transfer rate, J. Phys. Chem., 1988a, 92, 1016
- Hashimoto, K., Hiramoto, M., Kajiwara, T. et Sakata, T., Luminescence decays and spectra of Ru(bpy)₃²⁺ adsorbed on TiO₂ in vacuo and in the presence of water vapor, J. Phys. Chem., 1988c, 92, 4636.
- Henglein, A., Mechanism of reactions on colloidal microelectrodes and size quantization effects, Top. Curr. Chem., 1988, 143, 113.
- Hilenski, E. S., Lucas, P. A. et Wang, X., J. Chem. Phys., 1988, 89, 3435.
- Hodes, G., Howell I. D. et Peter, L. M., Nanocrystalline photoelectrochemical cells. A new concept in photovoltaic cells, J. Electrochem. Soc., 1992, 139, 3136.
- Hotchandani, S. et Kamat, P.V., Modification of electrode surface with semiconductor colloids and its sensitization with chlorophyll a, Chem. Phys. Lett., 1992a, 191, 320.
- Hotchandani, S. et Kamat, P. V., Charge-transfer processes in coupled semiconductor systems. Photochemistry and photoelectrochemistry of the colloidal CdS-ZnO system, J. Phys. Chem., 1992b, 96, 6834.
- Hotchandani S., Bedja I. et Kamat P. V., Electrochromic and photoelectrochromic behavior of thin WO₃ films prepared from quantum size colloidal particles, Langmuir, 1994, 10, 17.

- Howe, R. F. et Grätzel, M., EPR observation of trapped electrons in colloidal TiO₂, J. Phys. Chem., 1985, 89, 3906.
- Howe, A., Sheffield, S., Childs, P., Shilton, M., Fabrication of films of hydrogen uranyl phosphate tetrahydrate and their use as solid electrolytes in electrochromic displays, Thin Solid Films, 1980, 67, 365.
- Hoyer, P., Eichberger, R. et Weller, H., Spectroelectrochemical investigations of nanocrystalline ZnO films, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1993, 97, 630.
- Hurditch, R., Electrochromism in hydrated tungsten-oxide films, Electron. Lett., 1975, 11, 142.
- Kamat, P. V., Photoelectrochemistry in colloidal systems. Part 2. A photogalvanic cell based on TiO₂ semiconductor colloid, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1985, 81, 509.
- Kamat, P. V., Chauvet, J.-P. et Fessenden, R. W., Photoelectrochemistry in particulate systems. 4. Photosensitization of a TiO₂ semiconductor with a chlorophyll analogue, J. Phys. Chem., 1986, 90, 1389.
- Kamat, P. V., Dimitrijevic, N. M. et Nozik, A. J., Dynamic Burstein-Moss shift in semiconductor colloids, J. Phys. Chem. 1989, 93, 2873.
- Kamat, P. V. et Dimitrijevic, N., Colloidal semiconductors as photocatalysts for solar energy conversion, Solar Energy, 1990a, 44, 83.
- Kamat, P. V. et Gopidas, K. R., Picosecond and Femtosecond Spectroscopy from Laboratory to Real World, Proceedings of the SPIE's Technical Symposium on Laser Spectroscopy, 1990b, 115.

- Kamat, P. V., Bedja, I. et Hotchandani, S., Photoinduced Charge Transfer Between Carbon and Semiconductor Clusters. One Electron Reduction of C₆₀ in Colloidal TiO₂ suspensions, *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 9137.
- Kamat, P. V., Photoelectrochemistry in semiconductor particulate systems. 14. Picosecond charge-transfer events in the photosensitization of colloidal TiO₂, *Langmuir*, 1990c, 6, 512.
- Kamat, P. V. et Chauvet, J.-P., Photoelectrochemical sensitization and spectroscopic properties of reduced and oxidized forms of a chlorophyll analogue, *Radiat. Phys. Chem.*, 1991a, 37, 705.
- Kamat, P. V., Photophysics, photochemistry and photocatalytic aspects of semiconductor clusters and colloids., dans *Kinetics and catalysis in microheterogeneous systems*, édité par Grätzel, M. et Lalyanasundaram, Marcel Decker Inc., New York, 1991b, p375.
- Kamat, P. V. et Patrick, B., Photophysics and photochemistry of quantized ZnO colloids *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 6829.
- Kamat, P. V., Photochemistry on nonreactive and reactive semiconductor surfaces, *Chem. Rev.*, 1993, 93, 267.
- Kamat, P. V., Interfacial charge transfer processes in colloidal semiconductor systems, *Progr. React. Kinetics*, 1994, 19, 277.
- Kamat, P. V., Bedja, I., Hotchandani, S. et Patterson, L. K., Photosensitization of Nanocrystalline Semiconductor Films. Modulation of Electron Transfer

- between Excited Ruthenium Complex and SnO₂ Nanocrystallites with an externally Applied Bias, J. Phys. Chem., 1996b, 100, 4900.
- Kavassalis, C. et Spitler, M. T., Photooxidation of thiocyanine dyes at ZnO single-crystal electrodes, J. Phys. Chem. 1983, 87, 3166.
- Kay, A. et Grätzel M., Artificial photosynthesis 1. Photosensitization of TiO₂ solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins, J. Phys. Chem., 1993, 97, 6272.
- Kay, A., Humphry-Baker, R. et Grätzel, M., Artificial Photosynthesis 2. Investigations on the mechanism of Photosensitization of Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells by Chlorophyll Derivatives J. Phys. Chem. 1994, 98, 952.
- Kittel, C., Introduction to solid state physics, 6ème édition, John Wiley et Sons, New York, 1981.
- Kohtani, S., Kudo, A. et Sakata, T., Spectral sensitization of a TiO₂ semiconductor electrode by CdS microcrystals and its photoelectrochemical properties, Chem. Phys. Lett., 1993, 206, 166.
- Kormann, C., Bahnemann, D. W. et Hoffmann, M. R., Preparation and characterisation of quantum-size titanium dioxide colloids, J. Phys. Chem., 1988, 92, 5196.
- Lampert, C. M., Electrochromic materials and devices for energy efficient windows, Solar Energy Mater., 1984, 11, 1-27.
- Launikonis, A., Lay, P. A., Mau, A. W.-H, Sargeson, A. M. et Sasse, W. H., Aust. J. Chem., 1986, 39, 1053.

- Lawrence, M. F., Dodelet, J.-P., Dao, L. H., Improvement of Al/Al₂O₃/multilayer of Chl-a/Ag photovoltaic cell characteristics by treatment of the aluminium electrode, J. Phys. Chem. 1984, 88, 950.
- Leland, J. K. et Bard, A. J., Electrochemical investigation of the electrochemical kinetics and energetics of illuminated tungsten oxide colloids, J. Phys. Chem., 1987, 91, 5083.
- Lewis, N. S., An analysis of charge transfer rate constants for demiconductor/-liquid interfaces, Annu. Rev. Phys. Chem., 1991, 42, 543.
- Liu, C. et Bard, A. J., Effect of excess charge on band energetics (optical absorption edge and carrier redox potentials) in small semiconductor particles, J. Phys. Chem., 1989, 93, 3232.
- Liu, D. et Kamat, P.V., Electrochemical rectification in CdSe + TiO₂ coupled semiconductor films, J. Electroanal Chem., 1993a, 347, 451.
- Liu, D. et Kamat, P. V., Photoelectrochemical behavior of thin CdSe and coupled TiO₂/CdSe semiconductor films, J. Phys. Chem., 1993b, 97, 10769.
- Lu, H., Prieskon, J. N. et Hupp, J. T., Fast interfacial electron transfer: Evidence for inverted region kinetics behavior, J. Am. Chem. Soc., 1993, 115, 4927.
- Marcus, R. A. et Sutin, N., Electron transfer in chemistry and biology, Biochim. Biophys. Acta., 1985, 811, 265.
- Mathieu, H., Physique des semiconducteurs et des composants électroniques' Edition Masson, 1987.

- Moser, J., Grätzel, M., Sharma, D. K. et Serpone, N., Picosecond Time Resolved Studies of Photosensitized Injection in Colloidal Semiconductors, *Helvetica Chimica Acta*, 1985, 68, 1686.
- Moser, J., Dynamique des réactions de transfert d'électrons induites par la lumière à la surface de semiconducteurs colloïdaux, Thèse de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 1986.
- Mulvaney, P., Swayambunathan, V., Grieser, F. et Meisel, D., Dynamics of charge transfer in iron (III) oxide colloids, *J. Phys. Chem.*, 1988, 92, 6732.
- Nagarajan, V. et Fessenden, R. W., Flash photolysis of transients radicals. 1. X_2^- with $X = Cl^-, Br, I,$ and SCN^- . *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 2330.
- Nasr, C., Hotchandani, S., Nseingyoumva, S. et Roger, R. M., Solar Energy Materials and Solar Cells, 1995, 36, 261.
- Nasr, C., Étude de la capacité des cellules photovoltaïques à base de la chlorophylle a microcristalline par la méthode oscillographique à basses fréquences, Mémoire de Maitrise de Physique, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, 1993.
- Nazeeruddin, M. K., Kay, K., Rodicio, I., Humphry, B. R., Mueller, E., Vlachopolous, N. et Grätzel, M., Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge transfer sensitizers ($X = Cl-Br-, I-, CN-,$ and SCN^-) on nanocrystalline TiO_2 electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 6382.

- Nazeeruddin, M. K., Liska, P., Moser, J., Vlachopolous, N. et Grätzel, M., Conversion of light into electricity with trinuclear ruthenium complexes adsorbed on textured TiO₂ films, Helvetica Chimica Acta, 1990, 73, 1788.
- Nenadovic, M. T., Rajh, T., Micic, O. I. et Nozik, A. J., Electron transfer reactions and flat-band potentials of WO₃ colloids, J. Phys. Chem., 1984, 88, 5827.
- Nguyen, M. T. et Dao, L. H., Poly(N-benzylaniline)/(Poly(AMPS)/WO₃ solid state electrochromic cell, J. Electrochem. Soc., 1989, 136, 2131.
- Norton, A. P., Bernasek, S. N. et Bocarsly, A. B., Mechanistic aspects of the photo-oxidation of water at the n-TiO₂/aqueous interface, J. Phys. Chem., 1988, 92, 6009.
- Nozik, A. J., Photochemical diodes, Appl. Phys. Lett., 1977, 30, 567.
- O'Regan, B., Grätzel, M. et Fitzmaurice, D., Optical Electrochemistry I: Steady-state spectroscopy of conduction band electrons in a metal oxide semiconductor electrode, Chem Phys. Lett., 1991a, 183, 89.
- O'Regan, B., Moser, J., Anderson, M. et Grätzel, M., Vectoriel electron injection into transparent semiconductor membrane and dielectric field effects on the dynamics of light-induced charge separation, J. Phys. Chem., 1990, 94, 8720.

- O'Regan, B., Grätzel, M. et Fitzmaurice, D., Optical Electrochemistry I: Steady-state spectroscopy of conduction band electrons in a metal oxide semiconductor electrode, Chem Phys. Lett., 1991a, 183, 89.
- O'Regan, B. et Grätzel, M., A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, Nature, 1991b, 353, 737.
- Ouariagli, A., Kassi, H., Hotchandani, S. et Leblanc, R. M., Analysis of dark current-voltage characteristics of Al/chlorophyll a/Ag sandwich cells, J. Appl. Phys., 1992, 71, 5523.
- Papavassiliou, G. C., Prog. Solid State Chem., 1979, 12, 185.
- Passerini, S., Scrosati, B. et Gorenstein, A., J. Electrochem. Soc., 1989, 136, 3394.
- Patrick, B. et Kamat, P. V., Photoelectrochemistry in semiconductor particulate systems. Part 17. Photosensitization of large-bandgap semiconductors. Charge injection from triplet excited thionine into ZnO, J. Phys. Chem. 1992, 96, 1423.
- Popovic, Z. D., Electric field induced fluorescence quenching and photocarrier generation in x-metal-free phthalocyanine, J. Chem. Phys., 1982, 76, 2714.
- Rothenberger G., Fitzmaurice D. et Grätzel M., Spectroscopy of conduction band electrons in transparent metal oxide semiconductor films: Optical determination of the flat-band potential of colloidal titanium dioxide, J. Phys. Chem., 1992, 96, 5983.

- Rothenberger, G., Moser, J., Grätzel, M., Serpone, N., et Sharma, D. K., Charge carrier trapping and recombination dynamics on small semiconductor particles, J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 8054.
- Ryan, M. A. et Spitler, M. T., Photoelectrochemistry and photochemistry of dyes adsorbed at semiconductor surfaces, J. Imaging Sci., 1989a, 33, 46.
- Ryan, M. A., Fitzgerald, E. C. et Spitler, M. T., Internal reflection flash photolysis study of the photochemistry of eosin at TiO₂ semiconductor electrodes, J. Phys. Chem. 1989b, 93, 6150.
- Sakata, T., Hashimoto, K. et Hiramoto, M., New aspects of electron transfer on semiconductor surface: Dye-sensitization system, J. Phys. Chem. 1990, 94, 3040.
- Sakohara, S., Tickanen, L. D. et Etersson, M. A., Luminescence properties of thin ZnO membranes prepared by the sol-gel technique: Change in visible luminescence during firing, J. Phys. Chem. 1992, 96, 11086.
- Seely, G. R., The energetics of electron transfer reactions of chlorophyll and other compounds, Photochem. Photobiol., 1978, 27, 639.
- Ségui, J., Hotchandani, S. et Leblanc, R. M., Photoelectric properties of ITO/CdS/chlorophyll a/Ag heterojunction solar cells, J. Phys. Chem., 1991, 95, 8807.
- Serpone, N., Pelizzetti, E. et Gratzel, M., Photosensitization of semiconductors with transition metal complexes: A route to the photoassisted cleavage of water, Coord. Chem. Rev., 1985, 64, 225.

- Serpone, N., Sharma, D. K., Jamieson, M. A., Gratzel, M. et Ramsden, J. J., Photophysical and photochemical primary events in semiconductor particulate systems. Colloidal CdS with methyl viologen, Chem. Phys. Lett., 1985, 115, 473.
- Sheppard, N., Willis, H. A. et Rigg., J. C., Names, symbols, definitions and units of quantities in optical spectroscopy, Pure and Appl. Chem., 1985, 57, 105.
- Shwarzburg, K. et Willig, F., Influence of trap fillings on photocurrent transients in polycrystalline TiO₂, Chem. Appl. Phys. Lett., 1991, 58, 2520.
- Smestad, G., Testing of dye sensitized TiO₂ solar cells I: Theoretical voltage output and photoluminescence efficiencies, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 1994, 32, 273.
- Södergren, S., Hagfeldt, A., Olsson, J. et Lindquist, S-E., Theoretical models for the action spectrum and the current-voltage characteristics of microporous semiconductor films in photoelectrochemical cells, J. Phys. Chem., 1994, 98, 5552.
- Spanhel, L., Weller, H. et Henglein, A., Photochemistry of semiconductor colloids. 22. Electron injection from illuminated CdS into attached TiO₂ and ZnO particles, J. Am. Chem. Soc., 1987a, 109, 6632.
- Spanhel, L., Henglein, A. et Weller, H., Photochemistry of semiconductor colloids. 24. Interparticle electron transfer in Cd₃P₂-TiO₂ and Cd₃P₂-ZnO sandwich structures, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1987b, 91, 1359.

- Spanhel, L. et Anderson, M. A., Semiconductor clusters with sol-gel process: Quantized aggregation, gelation, and cristal growth in concentrated ZnO colloids, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 2826.
- Steigerwald, M. L. et Brus, L. E., Acc. Chem., 1991, 95, 525.
- Tani, T., New aspects of the electron transfer mechanism for spectral sensitization and supersensitization, J. Imaging. Sci., 1990, 34, 143.
- Tributsh, H., ibid., 1972, 16, 261.
- Vinodgopal, K., Hotchandani, S. et Kamat, P. V., Electrochemically assisted photocatalysis. TiO₂ particulate film electrodes for photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, J. Phys. Chem., 1993, 97, 9040.
- Vinodgopal, K., Bedja, I. et Kamat, P. V., Electrochemically Assisted Photocatalysis Using Nanostructured Semiconductor Films. Photoelectrochemical Behavior of SnO₂/TiO₂ Coupled Systems and its Role in Photocatalytic Degradation of a Textile Azo Dye, J. Electrochem. Soc., 1996, en impression.
- Vinodgopal, K., Bedja, I., Hotchandani, S. et Kamat, P. V., A Photocatalytic Approach for the Reductive Decolorization of textiles Azo Dyes in Colloidal Semiconductor Suspensions, Langmuir, 1994, 17, 10.
- Vinodgopal, K., Hua, X., Dahlgreen, R. L., Lapin, A. G., Patterson, L. K. et Kamat, P. V., Photochemistry of Ru(bpy)₂(dcbpy)₂⁺ on Al₂O₃ and TiO₂ surfaces. An insight into the mechanism of photosensitization., J. Phys. Chem. 1995, 99, 10883

- Vogel, R., Pohl, K. et Weller, H., Sensitization of highly porous, polycrystalline TiO₂ electrodes by quantum sized CdS, Chem. Phys. Lett. 1990, 174, 241.
- Wang, C. M., Heller, A. et Gerischer, H., Palladium catalysis of O₂ reduction by electrons accumulated on TiO₂ particles during photoassisted oxidation of organic compounds, J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 5230.
- Wang, Y. et Herron, N., Photoluminescence and relaxation dynamics of CdS superclusters in zeolites, J. Phys. Chem., 1988, 92, 4988.
- Weller, H., Koch, U., Gutierrez, M. et Henglein, A., Photochemistry of colloidal metal sulfides. 7. Absorption and fluorescence of extremely small ZnS particles (The world of the neglected dimensions), Ber Bunsenges, Phys. Chem., 1984, 88, 649.
- Willig, F., Keitzmann, R. et Schwarzburg, K., Photochemical and Photoelectrochemical Conversion and Storage of Solar Energy, Tian, Z. W. et Cao, Y. Ed., International Academic Publishers: Beijing, China, 1993, p 129.
- Yamase, T., Gerisher H., Lübke, M. et Pettinger, B., Involvement of surface states in the spectral sensitization of zinc oxide electrodes, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1978, 82, 1041.