

Modélisation des Transferts de Charges sous Illumination à une Interface n-MoSe₂/(I₃⁻, I)

Boubié Guel*, Jean B. Legma et Harouna Traoré

*Laboratoire de Chimie-Physique et d'Electrochimie, UFR/SEA, Université de Ouagadougou 03
BP 7021 Ouagadougou 03, Burkina Faso. E-mail : boubie.guel@univ-ouaga.bf*

(Reçu le 15/05/2007 – Accepté après corrections le 13/03/2008)

Sammury

The aim of this work is the modelling of charges transfer at an interface n-MoSe₂/(I₃⁻+I) under illumination, MoSe₂ being a niobium-doped semiconductor single crystal. Electrochemical kinetic laws are combined with physical laws that describe the behaviour of photo-excited electrodes in an electrochemical cell. The analysis enables expectation of the influence of iodide concentration on the photocurrent gain. It is also showed how the factor $S_{el}/(S_{el} + S_{rec})$ is voltage-dependent. The parameters S_{el} and S_{rec} are respectively the rate of charges transfer across the interface and the rate of holes surface recombination.

Keywords: Modelling, Nb-doped MoSe₂, charges transfer, holes recombination, surface states.

Résumé

L'objectif de cette étude est la modélisation des transferts de charges sous illumination à une interface n-MoSe₂/(I₃⁻+I), où le monocristal MoSe₂ est dopé au niobium. Les lois de cinétique électrochimique sont combinées aux lois physiques décrivant la jonction sous illumination. Cette analyse permet de prévoir l'influence de la concentration des ions iodures sur le gain en photocourant. Elle permet aussi de montrer l'influence du potentiel appliqué sur le facteur $S_{el}/(S_{el} + S_{rec})$, S_{el} et S_{rec} désignant la vitesse du transfert de charges à l'électrode et celle de la recombinaison des trous avec les états de surface respectivement.

Mots-clés : Modélisation, MoSe₂ dopé au niobium, transfert de charges, recombinaison des trous, états de surface.

1. Introduction

MoSe₂ a fait l'objet de nombreux travaux depuis la mise en évidence de l'aptitude de ce matériau à la photo-conversion de l'énergie solaire en électricité par Tributsch et Gerischer [1-10]. La largeur de la bande interdite du matériau étant comprise entre 1 et 2 eV [11], une grande part de l'énergie solaire peut être utilisée pour les transitions optiques du type d-d.

Des travaux antérieurs réalisés dans notre laboratoire [12] ont porté sur l'amélioration de la photo-conductivité des matériaux MeSe₂ de type n (Me = Mo, W). Des monocristaux dopés au niobium et au

rhénium ont été obtenus par transport chimique en phase vapeur à partir de solutions solides poly cristallines dopées au niobium et au rhénium. Toutefois, aucune étude théorique détaillée n'a été menée pour comprendre l'influence de la morphologie de la surface du monocristal Mo_{1-x}Nb_xSe₂ sur le rendement de la jonction n-Mo_{1-x}Nb_xSe₂/(I₃⁻,I), ce rendement étant lié à la cinétique des transferts de charge à l'interface. Les faibles rendements obtenus sont généralement dus à la réduction du photocourant lorsque la jonction est irradiée.

Le phénomène de la réduction du photocourant, suite aux pertes dues aux recombinaisons des charges photogénérées avec les défauts de surface, est un problème majeur à toutes les électrodes semi-conductrices (dans les cellules électrochimiques) et représente l'obstacle majeur de leur utilisation dans les cellules galvaniques à finalité appliquée [13]. Ces défauts de surface qui sont en fait des défauts structuraux sont liés à l'inhomogénéité de la surface du monocristal. Pour les monocristaux MeSe_2 , les défauts structuraux les plus courants sont les suivants [14] : marches avec ou sans craquelures, dislocations, agglomération de petites et fines cristallites à la surface, très petites terrasses associées à des spirales de croissance, cavités en surface. Ces défauts structuraux constituent des états en surface intrinsèques à la surface du monocristal et sont de nature purement électronique. Le contact du monocristal avec la solution électrolytique entraîne une perturbation de ces états en surface intrinsèques en termes de niveaux électroniques localisés dans la bande interdite du semi-conducteur et susceptibles d'agir comme centres de recombinaison. La littérature fait état de travaux portant sur la caractérisation in-situ, par microscope à balayage, de l'interface $\text{n-MoSe}_2/(\text{I}_3^-, \text{I}^-)$ [15]. Ces travaux ont montré l'influence de la topographie du semi-conducteur sur le gain en photocourant c'est-à-dire que la réponse en photocourant diminue considérablement dans les régions comportant des défauts structuraux [15].

L'objectif poursuivi ici est l'étude approfondie des mécanismes de transfert de charges à l'interface $\text{n-Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2/(\text{I}_3^-, \text{I}^-)$. Cette étude est envisagée sous deux volets : l'étude expérimentale qui fournit les densités de courant en fonction du potentiel appliqué à la jonction et la modélisation du transfert de charges à l'interface. La modélisation est généralement présentée sous deux aspects qui sont par la suite reliés pour la

description du processus global se déroulant à l'interface. Il s'agit de la réaction d'électrode proprement dite qui implique le transfert de charges, la diffusion ainsi que l'adsorption des espèces de l'électrolyte support à l'interface. De tels phénomènes relèvent de la cinétique électrochimique et sont traités comme tels. Puis, nous avons les phénomènes se déroulant au sein du semi-conducteur, c'est-à-dire les mécanismes par lesquels l'énergie du photon est transformée en un trou capable de réaliser une réaction utile à la surface du semi-conducteur. Ces mécanismes sont décrits par des paramètres phénoménologiques tels que le coefficient d'absorption, la longueur de diffusion des trous et le niveau de dopage du semi-conducteur, tous ces paramètres étant déterminés par des mesures indépendantes.

Les mécanismes de cinétique électrochimique sont affinés et combinés aux modèles physiques de la jonction sous illumination. Il s'agira par la suite d'établir dans quelles conditions les résultats fournis par ces modèles s'ajustent aux valeurs expérimentales obtenues, et de déterminer ainsi le comportement de la jonction sous illumination.

2. Théorie

2.1. Structure de bandes d'énergie et origine de l'équilibre des charges dans MoSe_2 .

De façon simplifiée, les structures de bandes des dichalcogénures MeSe_2 ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) peuvent se scinder en trois domaines distincts. Un premier domaine, formé des niveaux sp anioniques, se situe à basse énergie. Un deuxième domaine, constitué des niveaux sp cationiques, est très fortement déstabilisé en énergie et n'est jamais occupé. Entre ces deux blocs, se positionnent les niveaux d du cation [16]. Sous l'effet du champ cristallin, les niveaux d du métal de transition éclatent en

blocs a'_1 , e' et e'' pour un environnement prismatique trigonal.

Les métaux Mo et W possèdent des niveaux d suffisamment haut en énergie pour qu'ils ne recouvrent pas la bande sp anionique. En conséquence, le métal transfère ses électrons d vers les niveaux anti-liants en haut de la bande sp du chalcogène jusqu'à un remplissage total de celle-ci. Il en résulte des distances $Se^{2-} - Se^{2-}$ importantes et les feuilletts $[MeSe_2]$ sont alors séparés par une lacune de Van der Waals. La structure lamellaire ainsi formée contient un métal dans un état oxydé +4. L'équilibre des charges s'écrit donc $Me^{4+}(Se^{2-})_2$ [16].

Les orbitales moléculaires liantes σ_{OM} (σ_{xz} , σ_{yz} , σ_s , σ_x , σ_y , σ_z) résultent des interactions métal-chalcogène et recouvrent la bande de valence. Il reste trois orbitales dx^2-y^2 (niveau e'), dx_y (niveau e'') et dz^2 (niveau a'_1) non liantes pour accueillir les électrons d disponibles sur le métal. L'orbitale z^2 interfère fortement avec les orbitales du chalcogène tout autour de la zone de Brillouin, ce qui lui confère une position basse par rapport aux autres orbitales non liantes (dx^2-y^2 , dx_y). Les cations du groupe VI (Mo^{4+} , W^{4+}) sont dans la configuration d^2 , les électrons d remplissant totalement le niveau a'_1 , de telle sorte que ces matériaux s'avèrent semi-conducteurs, l'écart entre les niveaux a'_1 et e' étant situé entre 1 et 2 eV. Cet écart entraînera la possibilité de transitions optiques entre ces niveaux (transitions « $d \rightarrow d$ ») très intéressantes d'un point de vue énergétique, car situées dans le domaine 1200-600 nm : l'utilisation de ces composés pour la photo conversion de l'énergie solaire est ainsi possible [17].

La bande de conduction de $MoSe_2$, large de 3 eV, est constituée des orbitales 4d (xy , x^2-y^2) de Mo et des orbitales moléculaires anti-liantes σ_{OM}^* [18]. Une bande interdite d'hybridation large de 1,4 eV sépare l'orbitale non liante z^2 saturée à deux

électrons de la bande de conduction (Figure 1). Cette orbitale moléculaire non liante s'étendrait sous forme d'une bande d'énergie large de 1 eV. En dessous de cette bande z^2 et légèrement décalée de 0,1 eV se trouve la bande de valence constituée des orbitales moléculaires liantes σ_{OM} .

2.2. Modélisation du photo-courant à l'interface semi-conducteur/électrolyte

Le modèle de Gärtner [19] est le premier modèle qui a été initialement utilisé pour décrire les jonctions de Schottky solides (métal/semi-conducteur) sous éclairage monochromatique. Ce modèle a été ensuite appliqué aux jonctions semi-conducteur/électrolyte.

Le photo-courant, qui traverse l'interface semi-conducteur/électrolyte en situation d'appauvrissement sous illumination monochromatique est dû aux deux contributions suivantes :

- aux porteurs générés dans la couche de charge d'espace (épaisseur L_{sc}) qui sont drainés en surface du sein du matériau par le champ électrique intense : i_{ce} ;
- aux porteurs générés au sein du matériau qui diffusent jusqu'à la couche de charge d'espace où ils sont collectés par le champ électrique : i_d ; cette contribution intervient sur une distance égale à la longueur de diffusion L_p des porteurs minoritaires c'est-à-dire les trous pour le semi-conducteur de type n.

Le modèle de Gärtner repose sur un certain nombre d'hypothèses [19] qui, lorsqu'elles sont vérifiées, permettent d'exprimer les courants i_{ce} et i_d :

$$i_{ce} = eJ_0[1 - \exp(-\alpha L_{sc})] \quad (1)$$

$$i_d = eJ_0 \frac{\alpha L_p}{1 + \alpha L_p} \exp(-\alpha L_{sc}) \quad (2),$$

α est le coefficient d'absorption du matériau et J_0 le nombre de photons incidents.

En combinant les relations (1) et (2), on obtient, pour la valeur absolue du photocourant, l'expression suivante :

$$I_{ph} = i_{ce} + i_d = eJ_o \left[1 - \frac{\exp(-\alpha L_{sc})}{1 + \alpha L_p} \right] \quad (3)$$

Le potentiel E appliqué au semi-conducteur apparaît dans la relation (3) par l'intermédiaire de L_{sc} qui a pour expression :

$$L_{sc} = \left[\frac{2\epsilon_0\epsilon_r}{eN_D} \right]^{1/2} (|\Delta V_{CE}| - \frac{kT}{e})^{1/2} \quad (4),$$

avec : $\Delta V_{CE} = E - E_{fb}$ (E_{fb} est le potentiel de bandes plates), k est la constante de Boltzmann, N_D est le nombre de porteurs majoritaires (les électrons), ϵ_0 est la permittivité du vide, ϵ_r est la permittivité relative (ou constante diélectrique) du matériau, e est la charge élémentaire.

On définit le rendement quantique $\eta_{Gärtner}$ par le rapport du nombre d'électrons traversant l'interface (I_{ph}/e) au nombre de photons incidents (J_o) :

$$\eta_{Gärtner} = 1 - \frac{\exp(-\alpha L_{sc})}{1 + \alpha L_p} \quad (5)$$

Le photo-courant est donc entièrement défini par le jeu des trois paramètres suivants : la profondeur de pénétration de la lumière $1/\alpha$, l'épaisseur de la couche de charge d'espace L_{sc} et la longueur de diffusion L_p des porteurs minoritaires.

Les courbes $I_{ph}(E)$ obtenues expérimentalement à une électrode semi-conductrice sont en général différentes au voisinage du potentiel de bandes plates, de celles prédites par le modèle de Gärtner.

Il est possible d'expliquer ce comportement en tenant compte des recombinaisons des porteurs minoritaires dans la couche de charge d'espace, à la surface du semi-conducteur et en fonction du flux lumineux.

Le premier modèle qui tient compte des effets de la recombinaison de surface a été développé par Wilson [20]. La méthode de calcul du photo-courant est analogue à celle développée par Gärtner. Toutefois, au

lieu d'utiliser la condition $p(L_{sc}) = 0$, on utilise une condition aux limites plus générale de la forme :

$$D_p \cdot \frac{dp}{dx} \Big|_{x=L_{sc}} = S \cdot p(L_{sc}) \quad (6),$$

S étant un paramètre lié au courant dû aux trous à la surface $x = 0$. Lorsque $S \rightarrow \infty$, on retrouve la condition aux limites du modèle de Gärtner, c'est-à-dire $p = 0$ pour $x = L_{sc}$.

Le courant résulte de deux processus simultanés : la réaction d'électrode avec une vitesse S_{el} et la recombinaison des trous à travers les états de surface avec une vitesse S_{rec} ; S_{el} et S_{rec} sont des constantes phénoménologiques dépendant des caractéristiques microscopiques des processus de surface. Seule la réaction à l'électrode contribue au courant externe. Dans ces conditions, le photo-courant utile, ou encore le courant à travers la cellule, est obtenu en multipliant le flux total de trous atteignant la surface (F_p) par la fraction effective de trous causant le transfert de charges à travers l'interface électrode/solution. On obtient donc :

$$I_{ph} = \frac{F_t}{F_r + F_t} e F_p \quad (7a),$$

avec $F_p = J_o [1 - \exp(-\alpha L_{sc})] +$

$$J_o \exp(-\alpha L_{sc}) \frac{L_p}{L_p + D_p/S} \frac{\alpha L_p}{\alpha L_p + 1},$$

soit donc un rendement de collecte :

$$\eta_{Wilson} = \frac{I_{ph}}{e J_o} = \frac{S_{el}}{S_{rec} + S_{el}} \{ [1 - \exp(-\alpha L_{sc})] + \exp(-\alpha L_{sc}) \frac{L_p}{L_p + D_p/S} \frac{\alpha L_p}{\alpha L_p + 1} \}, \quad (7b)$$

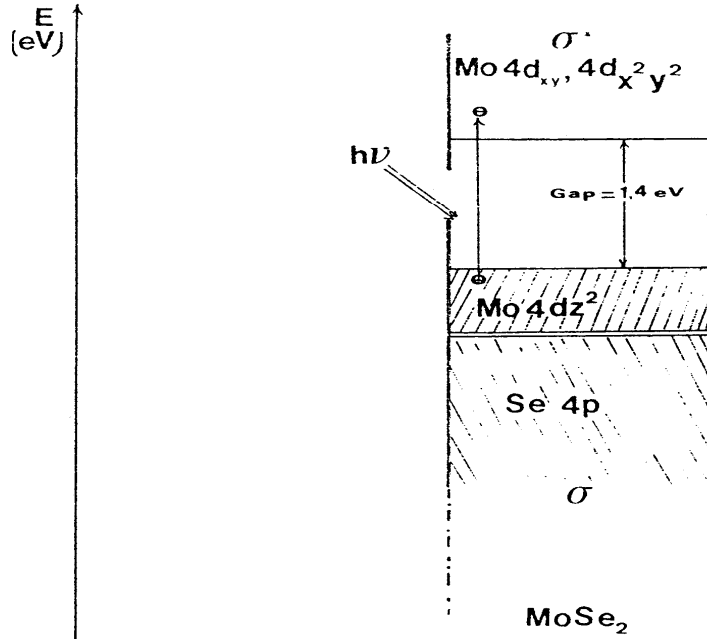


Figure 1 : Schéma simplifié de bandes d'énergie de MoSe₂ [18].

Dans cette relation, $F_t = S_{el}P_s$ et $F_r = S_{rec}P_s$ désignent les flux de trous dus au transfert de charges à l'électrode et à la recombinaison de surface respectivement. F_p se calcule par une procédure analogue à celle de Gärtner en posant que F_p est égal à la somme des flux des trous générés dans la zone de charge d'espace et au sein du matériau. Dans le cas général, on obtient une expression complexe pour la constante S :

$$S = (S_{el} + S_{rec}) \left(e^{\frac{|\phi_{sc}|}{kT}} \right) - \frac{1 - \exp(-\alpha L_{sc})}{\exp(-\alpha L_{sc}) [\alpha L_p / (\alpha L_p + 1)]} \frac{D_p}{L_p} \times (1 + \frac{1 - \exp(-\alpha L_{sc})}{\exp(-\alpha L_{sc}) [\alpha L_p / (\alpha L_p + 1)]})^{-1} \quad (8)$$

Dans le cas où $S \gg D_p/L_p$ (la valeur de D_p/L_p caractérisant la vitesse d'arrivée des trous photo-générés dans la couche de charge d'espace à partir de la zone quasi-neutre du sein du semi-conducteur), l'expression générale du photo-courant, en

valeur absolue, serait donnée par la relation suivante :

$$I_{ph} = eJ_0 \frac{S_{el}}{S_{el} + S_{rec}} \left[1 - \frac{\exp(-\alpha L_{sc})}{1 + \alpha L_p} - \frac{D_p \alpha}{(1 + \alpha L_p) S} \exp(-\alpha L_{sc}) \right] \quad (9),$$

avec $S = (S_{el} + S_{rec}) \exp(e |\phi_{sc}| / kT)$, $|\phi_{sc}| = E - E_{fb}$

Le dernier terme entre crochets est un terme de correction dû au fait que les vitesses S_{el} et S_{rec} , décrivant les processus de surface, ont des valeurs finies. Ce terme s'annule pour S tendant vers l'infini. La prise en compte de ce terme entraîne une diminution du photo-courant. Le facteur devant le crochet, à savoir $S_{el}/(S_{el} + S_{rec})$, prend en compte le fait que la seule contribution au photo-courant vienne des trous qui sont impliqués dans la réaction d'électrode. Lorsque $S_{el} \gg S_{rec}$ et $S_{el} \gg D_p/L_p$, on retrouve l'équation (3) précédente du modèle de Gärtner.

3. Méthodes expérimentales

3.1. Synthèse des monocristaux de diséléniures de molybdène dopés au niobium

La synthèse des monocristaux intervient en deux étapes : synthèse préalable des poudres poly cristallines et croissance cristalline des monocristaux à partir des poudres poly cristallines correspondantes.

La synthèse des poudres poly cristallines de composition $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$ a déjà été décrite par ailleurs ^[21]. Ces solutions solides correspondent à différentes dilutions en niobium, c'est-à-dire à des valeurs de x comprises entre 10^{-5} et 10^{-3} . La structure des poudres poly cristallines $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$ obtenues par synthèse est contrôlée par diffraction de rayons X réalisée sur un diffractomètre XRD à compteur D 5000 Siemens de la société Brüker, utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre.

Une fois que les produits poly cristallins sont prêts, ils sont utilisés pour la croissance cristalline des monocristaux par transport chimique en phase vapeur (T.P.V), l'agent de transport utilisé étant soit un halogène (Br_2 , I_2), soit le tétrachlorure de sélénium SeCl_4 . On obtient dans tous les cas des monocristaux de type n. L'observation au microscope électronique à balayage des faces interne et externe des monocristaux montre bien la forme hexagonale des plaquettes bien développées (Figure 2a). Généralement, les surfaces externes des monocristaux présentent de nombreux défauts structuraux qui ne permettent pas l'utilisation directe de ces surfaces pour la réalisation d'une jonction MoSe_2 /électrolyte. Il faut alors cliver ces surfaces, ce qui conduit à l'obtention d'une surface presque lisse (Figure 2b).

3.2. Obtention des courbes expérimentales intensité-potentiel

La photo-conversion a été réalisée grâce à un montage potentiométrique faisant appel à trois électrodes : l'électrode de

travail est constituée par le monocristal de diséléniure $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2$, l'électrode de référence au calomel saturé (E.C.S) est placée dans un tube de Luggin qui est disposé très près de la surface de l'échantillon, la contre-électrode est une électrode inattaquable en fil de platine. Le potentiostat de marque Solartron 1280B assure une régulation automatique de la différence de potentiel E imposée entre les électrodes de référence et de travail.

Un dispositif optique utilise pour source une lampe quartz – iode à filament de tungstène, de puissance 100 W. Le montage sur banc optique, avec focalisation du faisceau lumineux, permet l'excitation de l'électrode en garantissant des intensités lumineuses de 9 kW.m^{-2} environ et une distribution spectrale identique en tous points de la cellule de mesure. L'étude en lumière monochromatique est réalisée à l'aide de filtres interférentiels Balzers.

En termes de densité de courant, le gain en photo-courant I_{ph} est donné par la relation suivante :

$$I_{ph} = \frac{I_{écl} - I_{obs}}{A} \quad (10)$$

$I_{écl}$ et I_{obs} sont les intensités du courant à l'obscurité et sous illumination respectivement. A est la surface de l'électrode, ce qui permet d'avoir I_{ph} en A.m^{-2} ou en mA.cm^{-2} .

4. Résultats expérimentaux

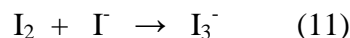
4.1. Influence de la concentration en ions iodures sur le gain en photo-courant

Dans l'étude des jonctions MoSe_2 /électrolyte sous illumination, l'électrolyte joue un rôle important puisqu'il intervient de par la nature même de ses constituants. Le choix du couple redox I_2/I^- se justifie du fait de la

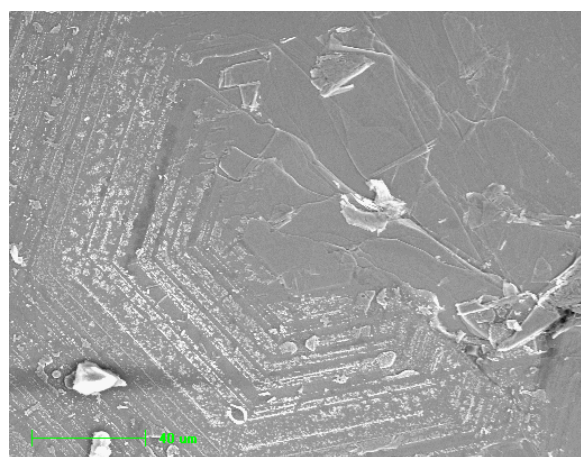
remarquable stabilité du photo-courant dans ce milieu ^[3-5,12]. L'utilisation de ce couple évite par ailleurs la décomposition du matériau sous illumination et provoque un accroissement du rendement en conversion.

Le couple I_2/I^- possède un potentiel de 0,62 V/ESH (électrode standard à hydrogène) situé donc plus bas que celui de l'eau qui est de 1,23 V/ESH, et par conséquent les ions I^- seront oxydés par l'électrode bien avant l'attaque anodique de la photo-réaction avec les molécules d'eau. En fait le couple I_2/I^- est équivalent au couple I_3^-/I^- , l'iode étant peu soluble dans l'eau.

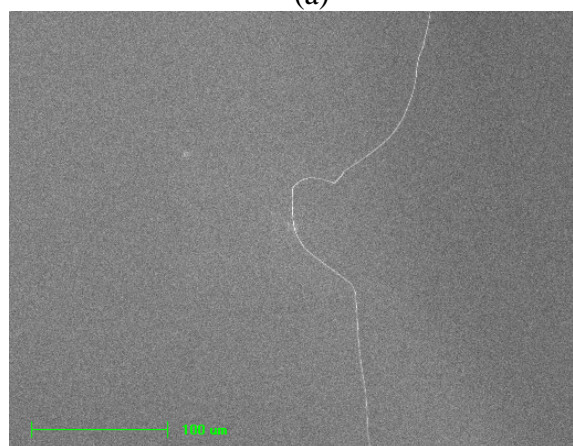
La solubilité de l'iode est accrue fortement dans une solution d'iodure de potassium de plus en plus concentrée, l'iode étant fixé par l'iodure suivant la réaction :



Les travaux effectués dans notre laboratoire ont permis de trouver les concentrations appropriées d'une part en iodure, qui améliore sensiblement le photo-courant sans engendrer un fort courant à l'obscurité, et d'autre part en tri-iodure, qui ne provoque pas une forte absorption du rayonnement incident. Ainsi, les concentrations suivantes se sont avérées les meilleures pour l'étude des jonctions $MoSe_2$ /électrolyte sous illumination : 10^{-2} mol L^{-1} en ions I_3^- et 1 mol L^{-1} en ions I^- . La figure 3 montre les courbes obtenues avec un monocristal de $MoSe_2$ en milieu $I_3^- + I^-$, à diverses concentrations en ions iodures, la concentration de I_3^- étant fixe. Cette courbe montre bien l'influence de la concentration en ions iodures sur le gain en photo-courant.



(a)



(b)

Figure 2 : Images au microscope électronique à balayage d'un monocristal de $MoSe_2$

(a). Face interne mettant en évidence la superposition des plaquettes hexagonales et les défauts structuraux : craquelures, agglomération de cristallites en surface et cavités (15 mm = 40 μm).

(b). Face externe clivée (18 mm = 100 μm).

4.2. Amélioration du photo-courant avec le dopage de $MoSe_2$

Le photo-courant est généralement accru lorsque le semi-conducteur est dopé avec un métal approprié. Par rapport au matériau pur correspondant à $x = 0$, le dopage au niobium des matériaux $MoSe_2$ entraîne un accroissement de la photo-conductivité de ces matériaux en renforçant le caractère n par création de niveaux donneurs profonds dans la bande interdite.

Tous les systèmes $Mo_{1-x}Nb'_xSe_2$ étudiés (Figure 4) sont caractérisés par un palier de saturation correspondant à un courant constant indépendant du potentiel appliqué. Le maximum de gain en photo-courant est obtenu pour $x = 10^{-4}$.

L'influence de la longueur d'onde sur le photo-courant a fait l'objet d'une étude particulière (Figure 5) pour le système

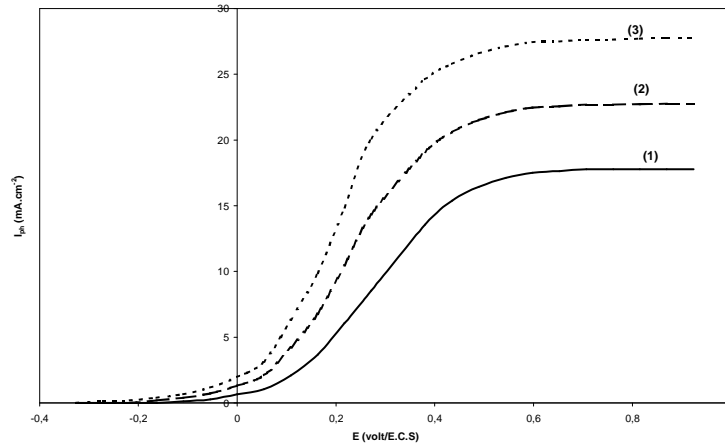


Figure 3 : Influence de la concentration en ions iodures I^- sur le gain en photo-courant pour un monocristal obtenu par T.P.V avec Br_2 comme agent de transport chimique.
 (1). $[I_3^-] = 10^{-2}$ M et $[I^-] = 10^{-1}$ M; (2). $[I_3^-] = 10^{-2}$ M et $[I^-] = 0,5$ M; (3). $[I_3^-] = 10^{-2}$ M et $[I^-] = 1$ M.

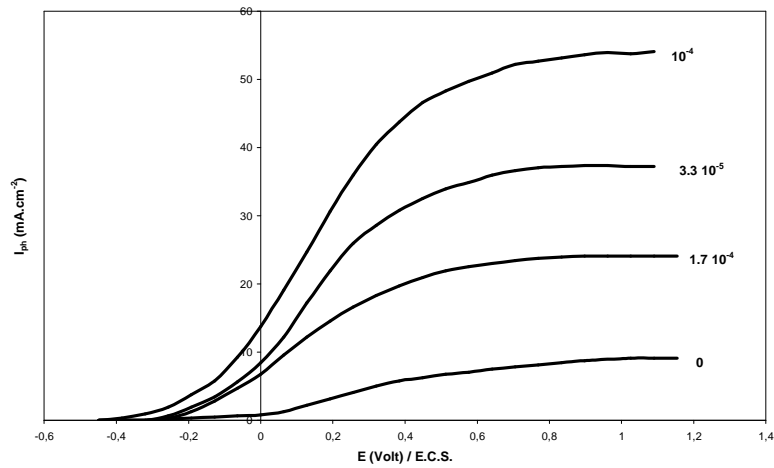


Figure 4 : Etude du gain en photo-courant pour différents systèmes $Mo_{1-x}Nb_xSe_2/I_3^- (10^{-2} M) + I^- (1 M)$. Les différentes valeurs de x sont indiquées sur les courbes correspondantes : $x = 0 ; 3,3 \cdot 10^{-5} ; 10^{-4} ; 1,7 \cdot 10^{-4}$. Les monocristaux ont été obtenus par T.P.V avec $SeCl_4$ comme agent de transport chimique

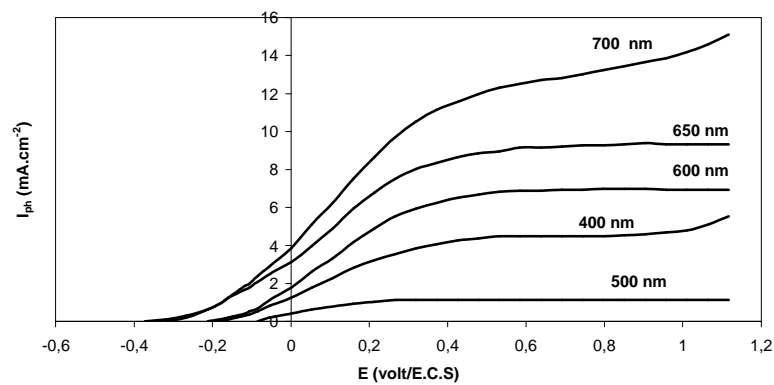


Figure 5 : Etude du photo-courant à différentes longueurs d'onde pour le système $Mo_{1-x}Nb_xSe_2/I_3^- (10^{-2} M) + I^- (1 M)$, $x = 10^{-4}$.

$\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2/\text{I}_3^-$ (10^{-2} mol.L⁻¹) + I^- (1 mol.L⁻¹), avec $x = 10^{-4}$. Une comparaison des photo-courants à saturation aux différentes longueurs d'onde avec celui obtenu en lumière poly chromatique pour le même système montre que le photo-courant à saturation est bien plus élevé dans ce dernier cas. On conçoit donc qu'une part importante du rayonnement solaire (constitué pour 3 % d'ultraviolet, pour moitié de lumière blanche et pour moitié d'infrarouge) soit interceptée par le matériau et sert à produire les transitions électroniques de la bande a_1' vers la bande de conduction.

5. Discussion des résultats expérimentaux

5.1. Adsorption des ions tri-iodures en surface

Les premières investigations menées sur le système $\text{MoSe}_2/\text{I}_3^- + \text{I}^-$ ont montré que le photo-courant était remarquablement stable du fait de l'interaction chimique des ions tri-iodures à la surface du matériau MoSe_2 [3-5].

L'étude des isothermes d'adsorption de I_3^- sur MoSe_2 [22] montre qu'il existe un excès de surface Γ (en Coulomb par m² de surface) des ions tri-iodures à la surface du matériau. L'excès de surface croît lentement avec la concentration des ions tri-iodures, le maximum d'adsorption étant atteint pour une concentration de I_3^- égale à 10^{-2} mol. L⁻¹. Aux concentrations élevées, Γ décroît. La portion croissante de l'isotherme d'adsorption est indicative des interactions entre les adsorbats et la surface de Van der Waals du matériau, L'interaction avec la surface étant assez forte pour permettre un degré de couverture maximum pour une concentration de 10^{-2} mol L⁻¹ en ions tri-iodures. La forme de l'isotherme s'apparente à une isotherme de Langmuir pour laquelle on a un recouvrement maximum par une seule couche de l'espèce adsorbée.

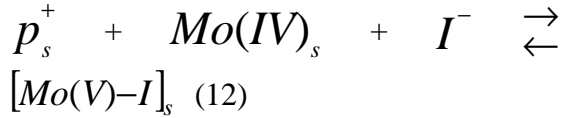
La structure de la couche adsorbée proposée par J.A. Turner et B.A. Parkinson [22] place les ions tri-iodures directement au-dessus des orbitales dz^2 sur les atomes de molybdène qui se situent juste en dessous des plans de sélénium. Les interactions entre les ions I_3^- , qui agissent comme accepteur, et les orbitales dz^2 pleines donnent lieu à un type d'interaction non usuel donneur-accepteur. Ce type d'interaction est probablement dû à la très forte polarisabilité de la molécule de tri-iodure. En traitant la charge adsorbée comme un état de surface, les calculs du déplacement du potentiel de bandes plates prédisent effectivement un déplacement de ce potentiel. Les conséquences d'une telle adsorption sont favorables pour les cellules photo-électrochimiques utilisant le couple I_3^-/I_2 comme électrolyte et les matériaux lamellaires MSe_2 comme photo-anodes. En effet, le potentiel de bandes plates est déplacé dans une direction telle qu'il en résulte un photo-potential élevé. Rappelons en effet qu'un photo-potential élevé traduit un potentiel d'apparition du photo-courant proche du potentiel de bandes plates c'est-à-dire une courbure de bandes moindre pour l'observation d'un photo-courant non négligeable.

5.2. Modélisation du transfert de charges à l'interface n- $\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Se}_2/\text{I}_3^- + \text{I}^-$

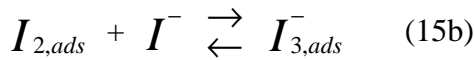
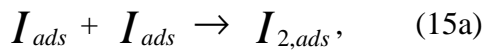
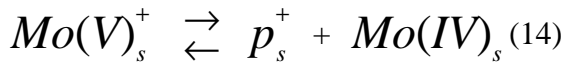
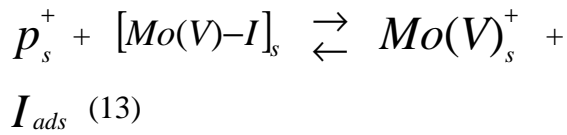
5.2.1. Réactions électrochimiques entre les espèces dans l'électrolyte et les trous à la surface du semi-conducteur

Le cation Mo^{4+} est dans la configuration d^2 dans MoSe_2 . Contrairement aux trous dans les bandes de valence constituées d'orbitales p (par exemple dans les composés CdS, GaAs et ZnO), qui représentent des ruptures de liaison, les trous dans les orbitales dz^2 des du composé MoSe_2 traduisent en fait un accroissement de l'état d'oxydation du molybdène. Lorsqu'un trou est formé suite à une transition $d \rightarrow d$ n'impliquant pas les orbitales de liaison, ce trou est en mesure

de réagir avec un atome de molybdène à l'état de valence IV dans le réseau MoSe₂ et un ion iodure I⁻ pour former un complexe Mo(V)-I dans lequel l'atome Mo est à l'état de valence V [23]. Le mécanisme mis en jeu est le suivant (s est mis pour surface):



Le complexe formé est ensuite oxydé par un trou conduisant ainsi à la formation d'iode susceptible de réagir chimiquement. Les séquences de réactions mises en jeu sont les suivantes (ads est mis pour adsorption) :



La relation (12) traduit le transport de l'ion iodure du sein de la solution à travers la double couche électrochimique, montrant ainsi que la diffusion des ions iodures peut constituer un facteur limitant dans le processus de transfert de charges à l'interface. Le niveau d'énergie du complexe formé est probablement situé au-dessus du bord supérieur de la bande de valence, ce qui permet à un trou provenant de l'orbitale dz² d'oxyder ce complexe selon (13). La figure 6 montre comment s'effectue le transfert de trous de l'orbitale dz² au complexe. Le mécanisme (14) est également un mécanisme de transfert de trous qui restitue l'atome dans son état initial de valence 4, c'est-à-dire Mo(IV). Le transfert de trous a lieu dans la couche de charge d'espace du semi-conducteur. La

série de réactions ci-dessus montre que sous illumination, de l'iode se trouve intercalé dans la couche de Van der Waals, et réagit avec les trous photo-générés selon (13) et (14).

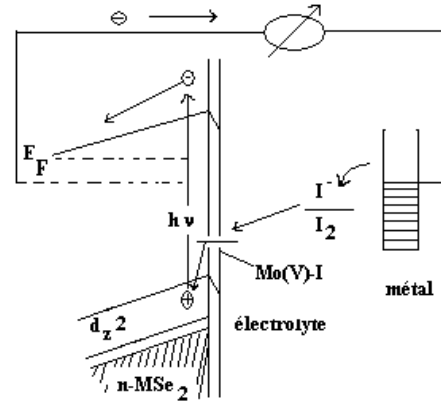
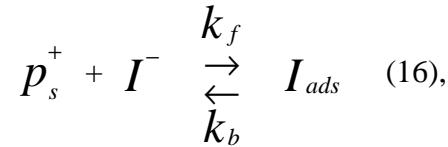
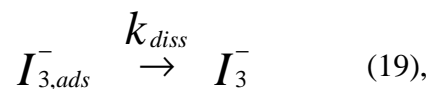
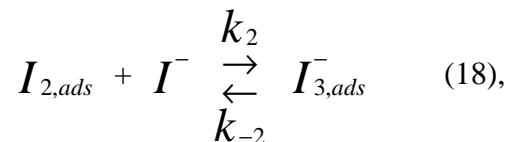
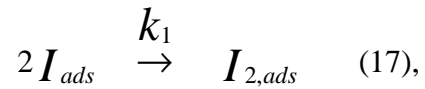


Figure 6 : Mécanisme de transfert de charges à l'interface n-MoSe₂/électrolyte redox.

La combinaison de (12), (13) et (14) donne une étape électrochimique globale :



avec k_f et k_b qui désignent les constantes de vitesse aller et retour respectivement. A ces étapes électrochimiques s'ajoutent donc les trois étapes chimiques suivantes :



les constantes de vitesse sont k_1 pour l'étape chimique (17) et k_2/k_{-2} pour l'étape chimique (18); (19) représente la dissolution du tri-iodure adsorbé en surface. Il est donc clair que nous avons affaire à une réaction à étapes multiples impliquant un régime de transfert (ou d'activation) pur, c'est-à-dire (16), et trois régimes chimiques (17), (18) et (19). Chacune de ces étapes, possédant ses propres constantes de vitesse, intervient pour limiter le processus global. Lorsqu'une seule de ces étapes possède une constante de vitesse finie, les autres étapes ayant des constantes de vitesse infiniment grandes, c'est elle qui fixe la vitesse du processus global. Nous allons supposer que c'est l'étape électrochimique qui impose sa vitesse à la réaction globale.

Dans le processus d'adsorption ci-dessus, le tri-iodure est la forme la plus probable de l'iode qui sera adsorbée. Toutefois, des formes oligomères élevées sont également possibles comme I_5^- , I_7^- etc [22]. La formation de couches plus épaisses d'iode a déjà été observée sur $MoSe_2$ lorsque l'iode est oxydé à une vitesse excédant largement la vitesse de dissolution du tri-iodure selon (19) [22]. Cela signifie qu'avant d'observer le recouvrement par une seule couche de tri-iodure, d'autres molécules viennent se superposer à la première. Cela conduit à une accumulation qui perturbe le déroulement de l'adsorption à proprement parler. Pour rester dans les conditions de l'adsorption du tri-iodure, il faudrait donc une illumination appropriée dont l'intensité n'entraîne pas un excès de trous à la surface. Nous supposons que cette condition est vérifiée par la suite.

Avec ces deux hypothèses, à savoir étape électrochimique lente et isotherme de Langmuir, nous pouvons écrire la densité de courant à l'électrode sous illumination de la manière suivante :

$$i_{el} = 2F[k_f p_s (1 - \theta) C_{red,s} - k_b \theta] \quad (20),$$

F désigne la constante de Faraday, θ est la fraction de surface occupée par l'adsorbé et $C_{red,s}$ est la concentration en surface du réducteur Γ . i_{el} est dû uniquement au transfert des trous selon (16). On peut donc exprimer cette grandeur en fonction de la vitesse à l'électrode S_{el} :

$$i_{el} = e S_{el} p_s \quad (21)$$

D'autre part, on a les expressions suivantes pour p_s , k_f et k_b :

$$p_s = p_o \exp(e | \phi_{sc} | / kT) = p_o \exp(F | \phi_{sc} | / RT) \quad (22)$$

$$k_f = k_f^o \exp(\alpha FE / RT), \quad k_b = k_b^o \exp(-[1-\alpha] FE / RT) \quad (23)$$

Dans la relation (20), deux grandeurs doivent être explicitées : $C_{red,s}$ et θ . Les ions iodures sont transportés par diffusion du sein de la solution vers l'électrode. Par ailleurs, l'électrolyte étant agité, on peut bien supposer qu'il s'établit un régime stationnaire caractérisé par un profil de concentration indépendant du temps et une couche de diffusion ou couche limite de Nernst δ_{red} bien définie. Il n'y a pas d'appauvrissement en ions iodures au sein de la solution puisque Γ est régénéré à la contre-électrode. En désignant par $i_{l,a}$ le courant limite pour l'oxydation de Γ à l'électrode, $C_{red,s}$ s'exprime par :

$$C_{red,s} = C_{red,b} (1 - \frac{i_{el}}{i_{l,a}}) \quad (24),$$

avec $i_{l,a} = F D_{red} \frac{C_{red,b}}{\delta_{red}}$ et $C_{red,b}$

désignant la concentration en ions iodures au sein de la solution. La variation de θ avec le temps est traduite par :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_f (1-\theta) C_{red,s} p_s - k_b \theta \quad (25)$$

La relation (25) est une équation différentielle linéaire du premier ordre à coefficient constant en θ . La résolution donne comme solution :

$$\theta(t) = \frac{a}{b} - \left(\frac{a}{b} - \theta_0\right) \exp(-bt) \quad (26),$$

avec $b = k_f p_s C_{red,s} + k_b$ et $a = k_f p_s C_{red,s}$. θ_0 est le taux de couverture à l'instant initial $t = 0$. Des relations (19) et (20), on tire l'expression générale pour S_{el} :

$$S_{el} = 2 \frac{F}{e} k_f (1-\theta) C_{red,s} - 2 \frac{F}{e} \frac{k_b}{p_s} \theta \quad (27)$$

5.2.2. Modélisation du photo-courant en tenant compte de la cinétique électrochimique

Du point de vue de la physique des semi-conducteurs, le paramètre S_{el} peut être décrit en termes : de la densité superficielle en centres de réaction $N_t(E)$, de la section efficace σ_t d'interaction d'un centre avec un trou à la surface et de la vitesse thermique des trous V :

$$S_{el} = \int_{E_v}^{E_c} v \sigma_t N_t(E) dE \quad (28)$$

Du point de vue de la cinétique électrochimique, $N_t(E)$ est un état intermédiaire dont la valeur est fonction de sa vitesse de formation à partir de l'électrolyte. Les mécanismes ci-dessus, à savoir (16) à (19), montrent qu'il s'agit de l'adsorption de l'iode à la surface. Il a été observé, sur une plage de potentiels correspondant à des courants pas très élevés, que le photo-courant varie proportionnellement à l'intensité de la

lumière ^[24], ce qui indique que la production des trous est le processus limitant. Dans ce cas, S_{el} peut être considéré comme étant indépendant du photo-courant. Cependant aux valeurs élevées du photo-courant, lorsque la vitesse du transfert des trous du sein du semi-conducteur jusqu'à sa surface devient comparable à la vitesse d'échange entre les états intermédiaires et l'électrolyte, c'est-à-dire le processus électrochimique proprement dit, S_{el} ne peut plus être considéré comme étant indépendant du photo-courant. La substitution de la relation (27) dans la relation (9) décrite au paragraphe 2.2 pour la condition $S \gg D_p/L_p$ conduit à une expression complexe pour le photo-courant :

$$i_{ph} = e J_o A_1 [1 - A_2] \quad (29),$$

$$A_1 = \frac{2 \frac{F}{e} k_f (1-\theta) C_{red,s} - 2 \frac{F}{e} k_b \theta / p_s}{[2 \frac{F}{e} k_f (1-\theta) C_{red,s} - 2 \frac{F}{e} k_b \theta / p_s] + S_{rec}}$$

$$A_2 = \frac{\exp(-\alpha L_{sc})}{1 + \alpha L_p} - \frac{D_p \alpha}{(1 + \alpha L_p) S} \exp(-\alpha L_{sc})$$

Il est à remarquer que le terme A_1 , contrairement au terme A_2 , n'est pas lié à la condition $S \gg D_p/L_p$, de sorte qu'il s'agit d'un terme que l'on doit retrouver dans une expression générale du photo-courant modélisé en tenant compte de la cinétique de transfert électrochimique. Une diminution de la concentration $C_{red,s}$ entraîne inévitablement une diminution de A_1 , tous les autres paramètres de A_1 étant constants. Et par suite la valeur du photo-courant se trouve également diminuée. Expérimentalement, c'est ce que l'on observe avec les courbes de la figure 3. L'analyse menée permet donc de prévoir l'influence de la concentration en ions

iodures sur la valeur du photo-courant. Toutefois une étude complète devrait être menée pour situer la limite de concentration à ne pas dépasser pour les ions iodures. Une telle limite devrait être, en toute vraisemblance, fortement liée au processus d'adsorption de l'iode à la surface du matériau.

5.2.3. Calculs théoriques du flux à la surface du semi-conducteur

Pour illustrer l'effet des différents paramètres, le flux de trous à la surface, dont l'expression est donnée par la relation (7a), sera calculé en utilisant les valeurs appropriées pour n-MoSe₂ (Tableau 1). Les calculs sont effectués pour n-Mo_{1-x}Nb_xSe₂ (x = 10⁻⁴) dont le dopage est N_D = 1,9.10¹⁷/cm³ et le potentiel de bandes plates E_{fb} en milieu I₃⁻/I⁻ est égal à -0,750 V/E.C.S [24].

Tableau 1 : Données numériques utilisées pour le calcul du flux des trous à la surface.

Constante diélectrique relative ϵ du cristal MoSe ₂	6,8	D'après la référence [25]
Permittivité du vide ϵ_0	8,83.10 ⁻¹² Fm ⁻¹	D'après la référence [25]
Coefficient d'absorption α dans le cristal MoSe ₂	0,498.10 ⁵ /cm	D'après la référence [26]
Coefficient de diffusion des trous dans MoSe ₂ (calculé à partir de la mesure de la mobilité perpendiculaire à l'axe c, mobilité égale à 76 cm ² /V.sec)	1,95 cm ² /sec	D'après la référence [27]

La figure 7 illustre la variation du flux normalisé à la surface pour diverses valeurs de la somme S_{el} + S_{rec}, en supposant que celle-ci demeure constante. Comme on peut le voir sur la figure, avec

les paramètres utilisés, toutes les courbes convergent vers une limite de 0,974. Toutefois, la limite est atteinte plus rapidement pour les valeurs élevées de (S_{rec} + S_{el}). Cela signifie qu'il faut une courbure de bandes moindre pour avoir un flux conséquent en surface. Cela n'est pas le cas pour les valeurs faibles de (S_{rec} + S_{el}). Par exemple, pour (S_{rec} + S_{el}) = 10⁻⁶ cm/sec la courbure de bandes doit être égale à 0,75 V lorsque nous sommes à la limite F_p/J_o. Pour ces faibles valeurs, la recombinaison doit certainement l'emporter sur la réaction à l'électrode si l'on considère qu'une diminution de S_{el} n'est compatible qu'avec une augmentation de S_{rec}.

L'influence de la variation de la longueur de diffusion des trous L_p sur le flux normalisé en surface est illustrée par la figure 8. D'après cette figure, le début d'apparition du flux est déplacé d'un facteur L_p/(L_p + D_p/S). En outre, le niveau du flux aux potentiels élevés varie d'un facteur $\alpha L_p / (\alpha L_p + 1)$.

5.2.4. Comparaison avec les résultats expérimentaux

La courbe (1) de la figure 9 représente la variation du rendement de collecte expérimental en fonction de la chute de potentiel au sein du semi-conducteur. Nous comparons cette courbe au rendement de collecte théorique prévu par la méthode de Gärtner (courbe (2)). La courbe théorique est représentée ici pour une valeur de L_p égale à 2,83.10⁻⁶ cm. Cette valeur a été obtenue à partir de la courbe (1) de la figure 10 qui montre la variation du rendement en fonction $|\phi_{sc}|^{1/2}$. En effet, on montre que dans un domaine où $\alpha L_{sc} \ll 1$, le rendement de collecte peut s'écrire :

$$\eta = p|\phi_{sc}|^{1/2} + m \quad (30)$$

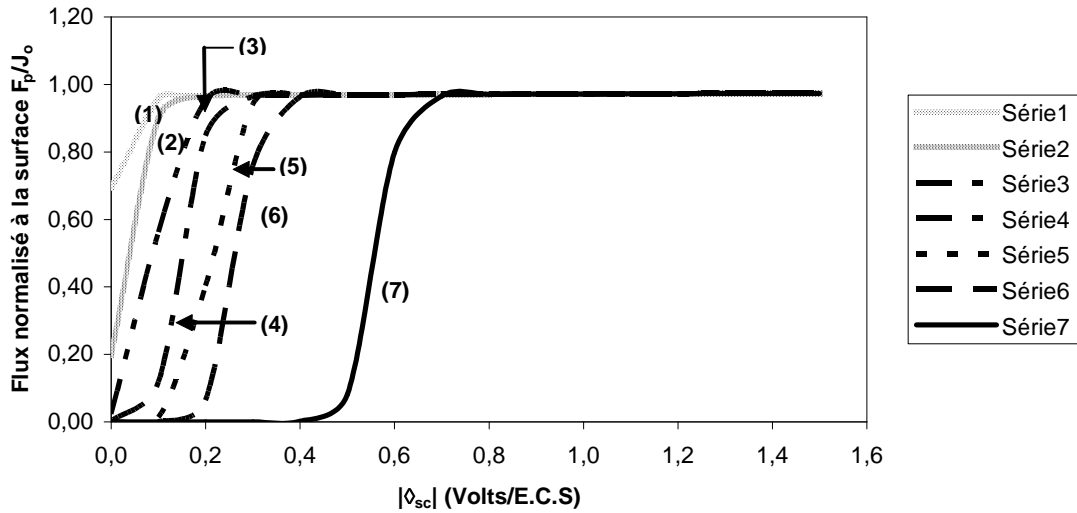


Figure 7 : Influence du facteur ($S_{rec} + S_{el}/cm.sec^{-1}$) sur le flux normalisé F_p/J_0 à la surface : $S_{rec} + S_{el} = 10^4$ (série 1), 10^3 (série 2), 10^2 (série 3), 10 (série 4), 1,0 (série 5), 0,1 (série 6), 10^{-6} (série 7). Paramètres utilisés : $L_p = 5.10^{-4}$ cm ; $\alpha = 0,498.10^5$ cm $^{-1}$; $N_D = 1,9.10^{17}$ cm $^{-3}$; cristal n-Mo $_{1-x}$ Nb $_x$ Se $_2$ ($x = 10^{-4}$).

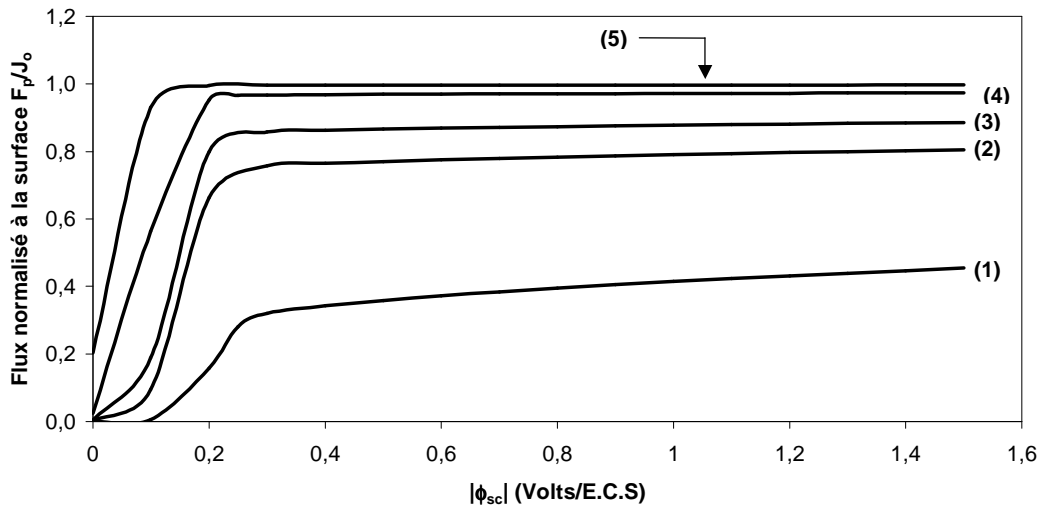


Figure 8 : Influence de la longueur de diffusion des trous L_p (en cm) sur le flux normalisé à la surface (F_p/J_0) : $L_p = 5.10^{-6}$ (1), 5.10^{-5} (2), 1.10^{-4} (3), 5.10^{-4} (4), 5.10^{-3} (5). Paramètres utilisés : $\alpha = 0,498.10^5$ cm $^{-1}$; $N_D = 1,9.10^{17}$ cm $^{-3}$; cristal n-Mo $_{1-x}$ Nb $_x$ Se $_2$ ($x = 10^{-4}$) ; ($S_{rec} + S_{el}$) = 100 cm/sec.

$$\text{avec } p = \frac{S_{el}}{S_{el} + S_{rec}} \frac{\alpha \gamma}{\alpha L_p + 1}, \quad \gamma = \left(\frac{2 \epsilon \epsilon_0}{e N_D} \right)^{1/2}, \quad m = \frac{S_{el}}{S_{el} + S_{rec}} \frac{\alpha L_p}{\alpha L_p + 1}$$

Le calcul du rapport $p/m = \gamma/L_p$ permet la détermination de L_p , γ étant en effet connu.

[15] qui ont montré, à partir d'une caractérisation in-situ d'une interface n-MoSe $_2/(I_3^- + \Gamma)$ par un microscope à balayage, l'influence de la topographie du semi-conducteur sur le gain en photocourant : la réponse en photo-courant diminue considérablement dans les régions comportant des défauts structuraux qui sont à l'origine des recombinaisons de surface.

L'écart observé ne diminue pas, mais augmente au contraire, lorsque l'on fait varier la longueur de diffusion des trous de 10^{-6} à 5.10^{-4} cm, ces valeurs étant celles que l'on trouve dans la littérature pour MoSe₂ [26]. L'allure de la courbe (1) est à rapprocher de celles obtenues par le modèle de WILSON [20] pour les faibles valeurs de L_p (Figure 8).

La démarche mathématique à suivre consisterait à simuler sur ordinateur le modèle mathématique développé par WILSON, puis à prendre L_p , S_{el} et S_{rec} comme paramètres à ajuster pour la courbe théorique. La valeur de L_p pourrait être ajustée dans le domaine des potentiels élevés où le photo-courant tend vers la saturation. Les paramètres S_{el} et S_{rec} pourraient être utilisées pour ajuster la forme de la courbe théorique à celle de la courbe expérimentale. Une telle démarche permettrait donc l'obtention des paramètres de surface S_{el} et S_{rec} , et d'évaluer ainsi le niveau des recombinaisons en surface. Compte tenu de l'expression du rendement de collecte, relation (7b), il s'agit d'un problème d'ajustement non linéaire.

Toutefois, le problème ici est rendu complexe du fait des paramètres S_{el} et S_{rec} qui ne sont pas constants dans tout le domaine de potentiel. Pour une donnée expérimentale, c'est-à-dire courant et tension, S_{el} et S_{rec} ont chacun une valeur constante qui est différente de la valeur que l'on aurait pour une autre donnée expérimentale. En réécrivant le rendement de collecte théorique donné par le modèle de Wilson sous la forme $\eta_{Wilson} = (S_{el}/S_{el}+S_{rec})\eta_{Gärtner}$, il est alors facile de déduire, à partir des courbes de la figure 9, la variation du rapport $S_{el}/(S_{el}+S_{rec})$ en fonction de la chute de potentiel au sein du semi-conducteur (Figure 11). C'est uniquement aux valeurs élevées du potentiel appliqué que le paramètre S_{el} est très grand devant S_{rec} , et dans ces conditions on obtient : $\eta_{Wilson} \approx \eta_{Gärtner}$.

Pour le paramètre S_{el} , l'analyse ci-dessus a permis de montrer à travers les relations (23) et (27) la dépendance de S_{el} avec le potentiel. Quant au paramètre S_{rec} , WILSON [20] a montré qu'il décroît exponentiellement à partir du bas de la bande de conduction suivant un modèle du type :

$$S_{rec} = \int_0^{E_g} \frac{k_1 \exp(-k_2 \xi) d\xi}{1 + \exp(eV - \xi)/kT} \quad (5.35),$$

avec $V = |\phi_{sc}| = E - E_{fb}$ et ξ désignant un niveau d'énergie électronique en dessous de la bande de conduction et E_g la largeur de la bande interdite. La simulation d'un tel système électrochimique est complexe, car elle doit prendre en compte plusieurs objets interagissant entre eux. L'élaboration de ce programme informatique est en cours au sein de notre laboratoire. Des mesures complémentaires s'avèrent nécessaires pour son affinement.

6. Conclusion

La discussion quantitative de la jonction n-MoSe₂/électrolyte a porté sur l'étude des mécanismes de transfert de charges sous illumination. La connaissance de ces mécanismes s'avère indispensable, surtout lorsque l'on envisage de mettre à profit les propriétés de la jonction semi-conducteur/électrolyte en vue d'utilisations ultérieures à finalité appliquée telles que : conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique, conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique, dégradation photo-catalytique de micro-polluants dans des matrices environnementales, etc.

L'utilisation de la jonction semi-conducteur/électrolyte pour la conversion de l'énergie lumineuse en électricité constitue sans nul doute l'une des applications la plus importante de ce type de jonction solide/électrolyte. Toutefois, les performances de telles cellules sont fortement inhibées par les recombinaisons au sein du matériau.

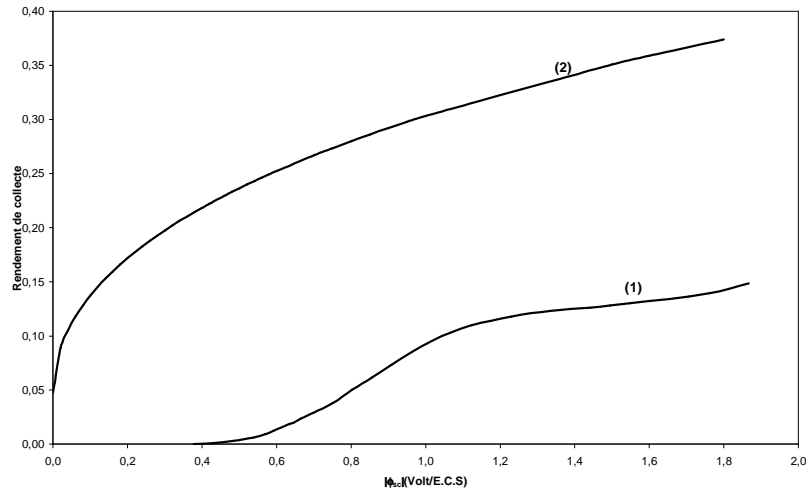


Figure 9 : Variation du rendement de collecte en fonction de la chute de potentiel au sein du semi-conducteur. Courbe (1) : courbe expérimentale ; Courbe (2) : courbe théorique d'après le modèle de Gärtner. Les paramètres utilisés pour la courbe théorique sont : $L_p = 2,83 \cdot 10^{-6}$ cm ; $\alpha = 0,498 \cdot 10^5$ cm⁻¹ ; matériau $Mo_{1-x}Nb_xSe_2$ avec $x = 10^{-4}$ et un taux de dopage $N_D = 1,9 \cdot 10^{17}$ cm⁻³ ; $\lambda = 700$ nm.

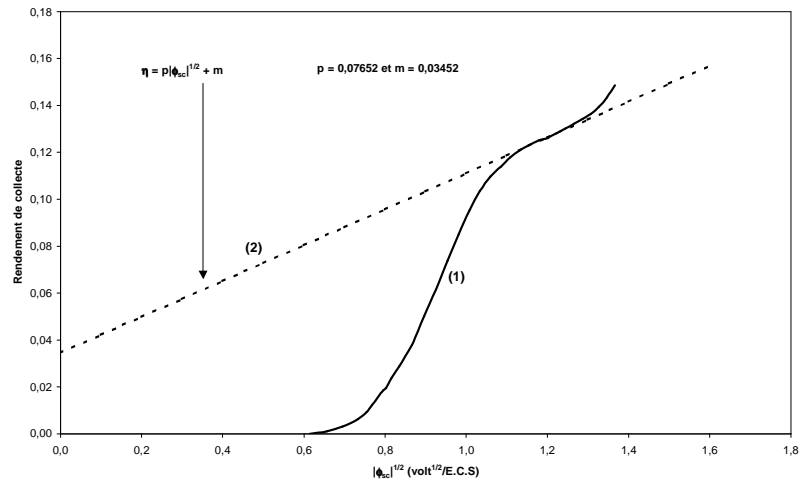


Figure 10 : Détermination de la longueur de diffusion des trous (L_p) dans le matériau $Mo_{1-x}Nb_xSe_2$ ($x = 10^{-4}$).

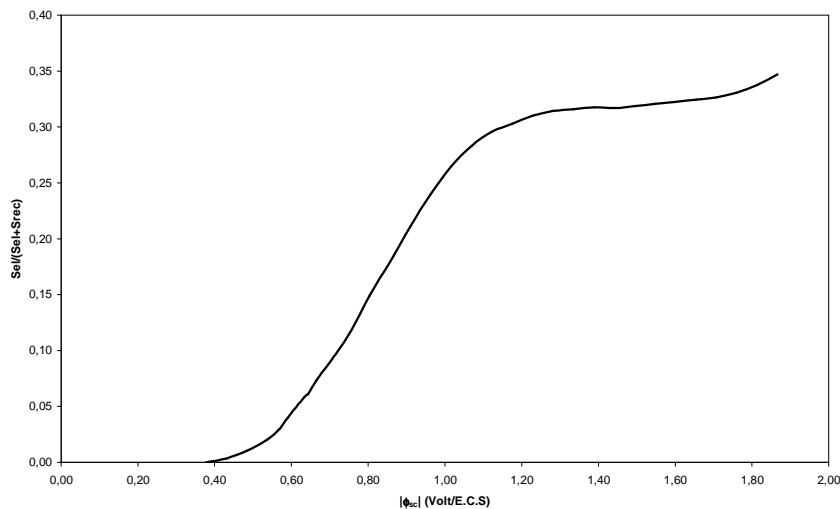


Figure 11 : Variation du facteur $S_{el}/(S_{el} + S_{rec})$ avec $|\phi_{sc}|$

Cela montre que des efforts restent encore à faire, non seulement pour comprendre la nature exacte de ces recombinaisons qui sont liées aux défauts de surface, mais à mettre en œuvre des moyens chimiques de traitement de surface pour les réduire considérablement. Dans cette optique, des modèles de plus en plus élaborés, tenant compte de ces phénomènes de recombinaison et de la cinétique de la réaction de transfert de charges, sont développés. Le présent travail constitue une approche dans ce sens.

Bibliographie

- [1] - Th. Böker, R. Severin, A. Müller and R. Manzke, arXiv: cond-mat/0107541 (2001) 1, 1-12.
- [2] - D. Vollath and D.V. Szabo, *Acta mater.* (2000) 48, 953-967.
- [3] - H. Tributsch, *Z.Naturforsch* (1977) 32a, 972-985.
- [4] - H. Tributsch and J.C. Bennet, *J.Electroanal.Chem.Interface Electrochem.*(1977) 81, 97-111.
- [5] - H.Tributsch, H. Gerischer, C. Clement and E. Buche, *Ber.Bunsenges, Physik.Chem.* (1979) 83, 655.
- [6] - W. Kautek and F. Willig, *Electrochimica Acta* (1981) 26(12), 1709-1713.
- [7] - S. Aravamuthan, C. Levy Clément, S. Madhavan and K.S.V. Santhanam, *Journal of power Sources* (1990) 32, 1-7.
- [8] - H. Gerischer and M. Lübke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* (1983) 87, 123-128.
- [9] - H.S. White, H.D. Abruna and A.J. Bard, *J. Electrochem. Soc.* (1982) 129(2), 265-271.
- [10] - R. Srivastava, V.M. Pathak, V.V. Rao, *Trans. SAEST* (1989) 24(4), 215-218.
- [11] - J.B. Legma, G. Vacquier, H. Traoré et A. Casalot, *J.Chim.Phys* (1990) 87, 1785 - 1801.
- [12] - J.B. Legma, G. Vacquier, H. Traoré et A. Casalot, *Mat.Science and Engineering* (1991) B8, 167-174.
- [13] - S. Chandra, *Photoelectrochemical solar cells*, Goarden and Breach, New York, 1984.
- [14] - H.J. Lewerenz, A. Heller, F.J. Disalvo, *Journal of the American Chemical Society* (1980) 102(6), 1877-1880.
- [15] - A.M. Chaparo, P. Salvador, A. Mir, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1997) 424, 153-157.
- [16] - Céline Sortais-Soulard, Thèse de Doctorat (Sciences des Matériaux), Ecole Doctorale STIM, Université de Nantes, septembre 2004.
- [17] - G. Vacquier, Thèse de Doctorat d'état ès-Sciences Physiques, Université de Provence (Aix-Marseille I), septembre 1987.
- [18] - H. Tributsch, *J.Electrochem.Soc.* (1978) 125, 1086-1093.
- [19] - D.GUYOMAR, *Journal de Chimie Physique* (1986) 6, 355-391.
- [20] - R.H. WILSON, *J. Appl. Phys.*(1977) 48, 4292-4297.
- [21] - Boubié Guel, Thèse de Doctorat d'Etat ès-Sciences Physiques, Université de Ouagadougou, 16 mars 2007.
- [22] - J.A. Turner, B.A. Parkinson, *J.Electroanal. Chem.* (1983) 150, 611-617.
- [23] - H. Tributsch, *Solar Energy Materials* (1979) 1, 257-269.
- [24] - J.B. Legma, G. Allais, G. Vacquier, H. Traoré, A. Casalot, *Phys.Stat.Sol.*(1992) 132, 433-443.
- [25] - Fu-Ren F. Fan, A.J. Bard, *J.Electrochem.Soc.* (1981)128(5), 945-952.
- [26] - V.M. Pathak, K.D. Patel, R.J. Pathak, R. Srivastava, *Solar Energy Materails & Solar Cells* (2002) 73, 117-123.
- [27] - J.B. Legma, Thèse présentée à l'Université de Provence(aix-Marseille I), juillet 1989.