

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF 1

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse

Présentée par :

Brahim KHANICHE

En vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Chimie Appliquée

THEME :

*Préparation et caractérisation d'un matériau d'électrode à base
d'un semiconducteur modifié par un film de polymère
fonctionnalisé et contenant des particules métalliques*

Soutenue le 14 / 01 / 2015

Devant le jury composé de :

Président : L. KABOUB Professeur, Université de SETIF 1

Rapporteur : A. ZOUAOUI Professeur, Université de SETIF 1

Examineurs : N. CHELLALI Professeur, Université de BORDJ BOU-ARRERIDJ

A. ZAMOUCHE Maître de Conférences (A), Université de BEJAIA

C. MOKRANI Maître de Conférences (A), Université de M'SILA

TABLE DES MATIERES

| | |
|------------------------------------|---|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
|------------------------------------|---|

CHAPITRE I

GENERALITES ET DEFINITIONS

| | |
|--|----|
| I- PRINCIPES DE L'ELECTROCHIMIE DES SEMI- CONDUCTEURS | 3 |
| I-1- Notion de métal, isolant et semiconducteur..... | 3 |
| a) Les métaux..... | 3 |
| b) Les semiconducteurs | 3 |
| c) Les isolants | 3 |
| I-2- Description énergétique du semiconducteur..... | 3 |
| I-3- Interface entre semiconducteur et électrolyte | 4 |
| I-3-1- Double couche | 5 |
| II- LE SILICIUM | 5 |
| II-1- Introduction | 5 |
| II-2- Méthode de production du silicium..... | 6 |
| II-2-1- Réduction de la silice | 6 |
| II-2-2- Purification du silicium | 6 |
| II-2-3- Principale méthode d'élaboration du silicium..... | 7 |
| II-3- Structure cristalline..... | 7 |
| II-4- Structure de bande | 9 |
| II-5- Les propriétés électriques | 9 |
| II-5-2- La résistivité..... | 9 |
| II-7- Propriétés optiques | 10 |
| II-7-1- Coefficient d'absorption du silicium cristallin..... | 10 |
| II-8- Propriétés thermodynamiques | 11 |
| II-8-1- La densité | 11 |
| II-8-2- Chaleur spécifique..... | 11 |
| II-8-3- Conductivité thermique..... | 12 |
| II-8-4- Température de fusion..... | 12 |

| | |
|--|-----------|
| II-9- Propriétés mécaniques | 12 |
| II-10- Le dopage du silicium | 12 |
| III- GENERALITE SUR LES POLYMERES CONDUCTEURS | 13 |
| III-1- Introduction | 13 |
| III-2- Principaux polymères organiques conducteurs | 14 |
| III-2-1- Mécanisme d'électropolymérisation | 15 |
| III-2-2- Conductivité électrique des polymères organiques conducteurs | 17 |
| III-2-3- Théorie de la conduction dans les polymères organiques conducteurs | 18 |
| III-2-4- Polypyrrole..... | 19 |
| III-2-5- Méthodes de synthèse | 19 |
| III-2-5-a- Synthèse par voie chimique | 19 |
| III-2-5-b- Synthèse par voie électrochimique | 20 |
| III-2-6- Solubilité des polypyrroles | 20 |
| III-2-7- Principales applications du polypyrrole..... | 20 |
| IV- PRINCIPE DE L'ECTRODEPOSITION DES METAUX | 21 |
| IV-1- Etapes d'une réaction électrochimique | 21 |
| IV-1-a- Le transfert de masse | 21 |
| IV-1-b- Les réactions chimiques..... | 22 |
| IV-1-c- Les réactions de surface | 22 |
| IV-1-d- Le transfert de charges..... | 22 |
| V- MATERIAUX COMPOSITES (POLYMERE-PARTICULES METALLIQUES) | 22 |
| V-1- Introduction | 22 |
| V-2- Preparation d'électrodes modifiées par des films de polymère et des microparticules..... | 23 |
| V-2-1- Cas de poly (pyrrole-alkylammonium)-oxyde de ruthénium..... | 23 |
| V-2-1-a- Caractérisation des nanocomposites par TEM..... | 25 |
| V-2-2- Cas de poly (pyrrole-alkylammonium)-Ni..... | 26 |
| V-2-2-a- Caractérisation des microcomposites par MEB..... | 26 |
| VI- APPLICATIONS DES MATERIAUX COMPOSITES | 27 |
| VI-1- La diode électroluminescente organique (OLED) | 28 |
| VI-2- Cellule photovoltaïques organiques | 29 |
| VI-2-1- Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique | 29 |
| VI-2-2- Structures des cellules photovoltaïques organiques | 29 |

| | |
|---|----|
| VI-2-2-a- Structure monocouche | 30 |
| VI-2-2-b- Structure bicouche..... | 31 |
| VI-2-2-c- Structure à réseau interpénétré | 31 |
| VI-2-2-d- Structure hybride | 32 |
| REFERENCES | 34 |

CHAPITRE II

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

| | |
|---|----|
| I- PRODUITS CHIMIQUES | 39 |
| I-1- Solvants et électrolyte support..... | 39 |
| I-2- Réactifs | 39 |
| I-3- Cellule et électrodes utilisées..... | 39 |
| II-TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES | 41 |
| II-1- Voltampérométrie cyclique | 41 |
| II-1-1- Principe de la méthode | 41 |
| II-1-2- Epaisseur d'une couche de polymère déposée sur électrode..... | 42 |
| II-1-3- Expression mathématique du courant et du potentiel de pic..... | 44 |
| II-1-4- Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques..... | 45 |
| II-1-5- Avantages de la méthode | 46 |
| II-2- Coulometrie | 46 |
| II-2-1- Principe de la méthode | 47 |
| II-3- Spectroscopie d'impedance electrochimique | 47 |
| II-3-1- Principe | 48 |
| II-3-2- Circuit de Randles | 48 |
| II-3-3- Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique | 49 |
| II-3-4- Application aux systèmes réels | 50 |
| II-3-5- Avantages de la méthode | 51 |
| II-4- Microscope electronique a balayage (MEB) | 51 |
| II-5- Analyse chimique par EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)..... | 51 |
| II-6- Analyse par rayons X et identification des phases | 52 |
| REFERENCES | 53 |

CHAPITRE III

ELABORATION ET CARACTERISATION DE n-Si/PPy-Cu

| | |
|--|----|
| I- ELECTROPOLYMERISATION DU PYRROLE SUR ELECTRODE DE CARBONE VITREUX | 54 |
| I-1- Electropolymérisation du pyrrole sur carbone vitreux | 54 |
| I-2- Effet de la quantité d'électricité consommée sur l'épaisseur des films du polypyrrole..... | 57 |
| II- PREPARATION ET CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DE n-Si/PPy-Cu | 58 |
| II-1- Protocole du traitement chimique de surface de Si (cas général)..... | 59 |
| II-2- Comportement électrochimique du substrat de n-Si | 59 |
| II-3- Electropolymérisation de pyrrole sur n-Si par voltammétrie cyclique..... | 60 |
| II-3-1- Influence de la vitesse de balayage | 62 |
| II-4- Electropolymérisation du pyrrole par coulométrie galvanostatique..... | 64 |
| II-4-1- Influence du courant imposé | 66 |
| II-5- Electrodeposition du polypyrrole à potentiel imposé..... | 68 |
| III-TECHNIQUE DE PREPARATION D'UNE ELECTRODE MODIFIEE PAR UN FILM DEPOLYMERE CONTENANT DES PARTICULES METALLIQUES DE CUIVRE | 71 |
| III-1- Etude électrochimique du cuivre sur une électrode de carbone vitreux..... | 72 |
| III-2- Etude électrochimique du cuivre sur n-Si | 74 |
| III-3- Incorporation du Cuivre dans le film de polymère | 75 |
| IV- CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE DU SILICIUM TRAITÉ ET DU MATERIAU COMPOSITE | 76 |
| IV-4-1- Spectroscopie d'impédance du silicium | 76 |
| IV-4-2- Spectroscopie d'impédance du polypyrrole déposé sur silicium..... | 77 |
| IV-4-3- Spectroscopie d'impédance du polypyrrole déposé sur silicium et contenant des particules de cuivre..... | 79 |
| V- CARACTERISATION PHYSIQUE | 81 |
| V-1- Analyse structurale de n-Si/PPy et n-Si/PPy-Cu par DRX | 81 |
| V-2- Analyse de surface de n-Si/PPy et n-Si/PPy-Cu par MEB..... | 82 |

| | |
|--|-----------|
| V-2-1- Caractérisation des films de polypyrrole sur silicium..... | 83 |
| V-2-2- Caractérisation du matériau composite silicium/polypyrrole-cuivre | 83 |
| VI- MATERIAU COMPOSITE COMME DIODE..... | 86 |
| VI-1- Définition d'une diode | 86 |
| VI-2- Caractérisation courant tension (I-V) du matériau composite..... | 87 |
| REFERENCES..... | 91 |
| CONCLUSION GENERALE..... | 93 |

INTRODUCTION
GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les recherches menées actuellement sur la modification des électrodes par immobilisation à leur surface des microstructures chimiques ont un intérêt particulier sur le contrôle de la réaction qui se déroule à l'interface électrode – électrolyte. L'amélioration de la réactivité et de la sélectivité d'une réaction électrochimique est assurée par le contrôle des propriétés physiques et chimiques de cette interface.

Les premiers travaux concernant la modification de la surface d'une électrode remontent au début des années 1970. Il a été montré l'influence de la modification de la surface d'une électrode de platine par adsorption de dérivés éthyléniques sur la cinétique de réactions électrochimiques.

Les recherches se sont rapidement orientées vers la préparation d'électrodes modifiées par des espèces déposées sous forme de multicouches, ce qui est facilement réalisé par le dépôt de films de polymères.

La modification de cette surface par des architectures moléculaires possédant des propriétés électroniques catalytiques et analytiques, connaît un intérêt grandissant pour l'électronique moléculaire, les systèmes d'analyse et la catalyse. Plus généralement, le rôle électronique croissant des micros et nano-technologies passe en particulier par la mise au point de nouvelles méthodes de fonctionnalisation de surfaces par des couches minces de matériaux nano structurés à propriétés spécifiques.

Les matériaux composites à base de particules métalliques et des films de polymères conducteurs organiques présentent un intérêt important dans divers domaines tels que l'électrocatalyse, l'électroanalyse, le stockage de l'énergie, l'électronique et les cellules photovoltaïques.

Notre projet de recherche proposé concerne les études fondamentales dans le domaine de l'élaboration et la caractérisation de matériaux composites, à base d'un film de polypyrrole contenant une dispersion de particules métalliques de cuivre. Les applications seront développées dans le domaine de photovoltaïque et d'électronique. Il consiste en une mise au point de nouveaux matériaux d'électrodes, obtenus en particulier par précipitation de particules métalliques de cuivre (électroréduction de cations métalliques) dans des films de polymères à base du polypyrrole déposés à la

INTRODUCTION GENERALE

surfaces d'une électrode de silicium par oxydation électrochimique du monomère pyrrole.

Dans le premier chapitre sont données des généralités sur les semiconducteurs, les polymères organiques conducteurs et en particulier le polypyrrole, le silicium et les matériaux composites.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation des différentes méthodes et techniques expérimentales (méthodes électrochimiques, spectroscopiques et analyses de surfaces), y sont décrit les produits chimiques, les électrodes, la cellule électrochimique et les techniques utilisées dans ce travail.

Enfin, dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats expérimentaux concernant la synthèse électrochimique du polypyrrole sur l'électrode de silicium, l'incorporation des particules de cuivre dans le film de polymère suivi de la caractérisation du matériau composite silicium / polypyrrole-cuivre élaboré. Ce chapitre sera achevé par un test d'application du matériau dans le domaine de l'électronique comme diode.

CHAPITRE I
GENERALITES ET DEFINITIONS

Dans ce chapitre, nous présentons des notions générales sur les semi-conducteurs comme le silicium et les polymères organiques conducteurs suivis de leurs applications. Une description des techniques d'élaboration des électrodes modifiées sera présentée à la fin du chapitre.

I- PRINCIPES DE L'ELECTROCHIMIE DES SEMI- CONDUCTEURS

I-1- Notion de métal, isolant et semiconducteur

Il existe différentes classes d'éléments purs. Une distinction particulièrement intéressante se fait à partir des propriétés électriques, plus précisément la conduction de ces matériaux. On distingue trois types de matériaux :

a) Les métaux

Ils sont caractérisés par des électrons de valence complètement délocalisés et une très bonne conductivité électrique. On peut citer l'or, l'argent et le cuivre par exemple.

b) Les semiconducteurs

Les semiconducteurs sont caractérisés par une bande interdite entre la bande de conduction et la bande de valence et une conductivité moyenne. Ils ont des propriétés intermédiaires entre conducteur et isolants. Leur résistivité électrique est comprise entre 10^{-4} et $10^6 \Omega.m$. Notons que la résistivité des conducteurs avoisine $10^{-8} \Omega.m$ et celle des isolants est de l'ordre de $10^{22} \Omega.m$.

c) Les isolants

Ils sont caractérisés par une plus grande bande interdite que celle des semi-conducteurs et non conducteurs.

I-2-Description énergétique du semiconducteur

Les propriétés électroniques des solides sont habituellement décrites en termes de modèles des bandes, qui traitent du comportement d'un électron évoluant dans le champ créé par le noyau atomique et tous les autres électrons [1, 2].

Ainsi, la figure (1) indique qu'un isolant électrique comporte une bande de conduction dont le niveau d'énergie est beaucoup plus élevé que celui de la bande de valence. Peu d'électrons acquièrent suffisamment d'énergie pour franchir la largeur de la bande interdite (E_g), située entre ces deux bandes. Cependant, pour une situation dans laquelle la largeur de la bande interdite est faible à franchir, le matériau peut conduire plus au moins l'électricité. Cette situation correspond à la bande d'énergie d'un semiconducteur [3].

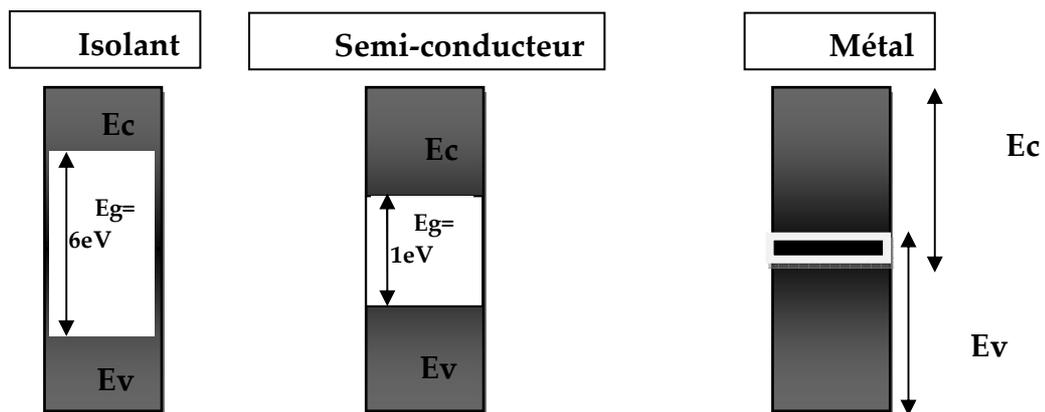


Figure 1: Modèle de bandes d'un isolant, semi –conducteurs et d'un métal.

I-3-Interface entre semiconducteur et électrolyte

La mise au contact d'une électrode semi conductrice (ESC) avec une solution contenant un couple rédox (dont les constituants sont supposés non réactifs vis-à-vis du matériau de l'électrode) tend à produire comme avec une électrode métallique, un état d'équilibre caractéristique du couple rédox au sein de la solution. Compte tenu du développement de l'énergie de Fermi (E_F) en deux termes, dont l'un est lié au potentiel électrique local noté ϕ , cette égalisation des niveaux de Fermi à l'équilibre se traduit par l'établissement entre les deux phases (ESC et solution) d'une différence de potentiel électrique (interne) $\Delta\phi_{eq}$ (ddp de Galvani), dont la valeur est déterminée par les caractéristiques thermodynamiques des constituants de l'équilibre électrochimique mis en jeu.

Cette ddp électrique s'établit dans une zone de très faible épaisseur de part et d'autre de l'interface, dans laquelle existe par conséquent un champ électrique. Ce champ est responsable de l'accumulation de charges opposées de part et d'autre de l'interface (de la même manière que se charge un condensateur).

La charge totale est liée à la ddp globale $\Delta\varphi = \varphi^{\text{ECS}} - \varphi^{\text{sol}}$ et à la capacité C de l'interface, soit [4]:

$$q_{\text{ECS}} = q_{\text{sol}} = C \Delta\varphi \quad (1)$$

(q et C sont considérées par unité d'aire de l'interface).

Habituellement la densité de charge libre qui existe dans le semi-conducteur est extrêmement faible comparée avec la densité de charge libre qui existe dans la solution électrolytique. Cela résulte en une distribution de la charge étendue à travers une plus grande région dans le semi-conducteur que dans l'électrolyte, la charge électrique est constituée par un excédent d'anions sur les cations (charge < 0) ou inversement (charge > 0) selon le signe de $\Delta\varphi$.

I-3-1 -Double couche

L'étude des interfaces métal/solution a montré la présence d'une couche dite couche diffuse (couche de Gouy Chapman), où les ions (solvates) de signes contraires ont leurs concentrations qui s'égalisent progressivement en s'éloignant de l'électrode, cette couche diffuse étant séparée de la surface de l'électrode par la couche dite de Helmholtz (couche compacte, sans charge électrique dans l'idéal) ; d'où la dénomination de double couche électrique donnée à l'ensemble.

L'épaisseur de la couche de Helmholtz est de l'ordre de 3 à 4 Å, tandis que la couche diffuse peut s'étendre sur plusieurs dizaines d'Ångströms, selon la concentration de l'électrolyte, l'épaisseur variant en sens inverse de cette dernière.

II- LE SILICIUM

II-1- Introduction

Le silicium a été et restera très probablement le matériau dominant dans la technologie des semiconducteurs [5]. L'abondance riche en silicium dans la nature et sa propriété de toxicité minimale est un avantage commercial le distincte des autres matériaux synthétiques [6]. Notre étude est basée sur le silicium qui est, après l'oxygène, l'élément chimique le plus abondant dans la croûte terrestre puisqu'il représente 25,7 % de sa masse. Dans la nature, il n'existe pas à l'état pur, mais sous

formes composées : soit sous forme de silice, (SiO_2) ou silicates (dérivés de la silice). Il est de couleur marron foncé sous sa forme amorphe et gris-noir sous sa forme cristallisée. Le silicium est quasi insoluble dans l'eau.

Son utilisation la plus ancienne est sous sa forme d'oxyde de silicium amorphe pour la fabrication du verre. Il a été, et est, en tant que corps simple, principalement utilisé comme élément d'alliage avec l'aluminium. Près de 55% de la consommation mondiale de silicium est dans l'utilisation industrielle des alliages silicium-aluminium. C'est avec l'arrivée de l'électronique qu'on lui a trouvé de nouveaux usages comme semiconducteur.

II-2- Méthode de production du silicium

Le silicium existe essentiellement sous forme oxydée (silice, sable) et nécessite d'une part d'être réduit et d'autre part, d'être purifié afin d'obtenir un matériau de qualité électronique [7, 8].

II-2-1 Réduction de la silice

Après électrolyse dans un four à arc (température assez élevée pour faire fondre la silice), la silice est ensuite mélangé à du carbone pour former le silicium (réaction 2) de pureté 98 %. Sa purification conduit à un matériau de qualité électronique .



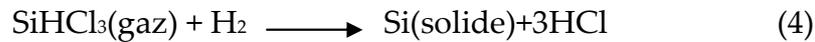
II-2-2 Purification du silicium

Une des méthodes est la purification chimique, elle consiste à une attaque du silicium par l'acide chlorhydrique (réaction 3) pour former le trichlorosilane (SiHCl_3) suivi d'une distillation à température ambiante du brut réactionnel. Le rendement de la réaction est égal à 90%.



Ce trichlorosilane purifié est ensuite réduit par l'hydrogène pour redonner du silicium pur (réaction 4). Le silicium obtenu est intrinsèque de qualité électronique. Le dopage par des métaux conduit au silicium extrinsèque de type P ou N comportant une

proportion d'une impureté connue et d'une structure monocristalline convenablement orienté [7, 8].



II-2-3 Principale méthode d'élaboration du silicium

Parmi les méthodes d'élaboration du silicium on peut citer la méthode de la zone fondue, elle permet de fabriquer des monocristaux de très haute pureté utilisé dans le domaine des semiconducteurs (Si, Ge, ...). Elle consiste à fondre localement un lingot polycristallin en le faisant passer au travers une bobine (l'inducteur) verticalement de haut en bas à une vitesse très lente. L'inducteur fait partie d'un circuit électrique oscillant, alimenté par un générateur haute fréquence (HF).

La recristallisation en un lingot monocristallin de même diamètre a lieu sous la zone de fusion. Le lingot effectue un mouvement de rotation afin que la matière fondue ne converge pas au milieu mais qu'elle se répartisse uniformément vers l'extérieur. Lors de la fusion, les matières étrangères diffusent vers le haut, ce qui donne sa grande pureté au monocristal. La vitesse de déplacement du lingot cristallin est de l'ordre du millimètre par minute, la fabrication du lingot monocristallin dure plusieurs heures.

II-3- Structure cristalline

La matière condensée peut prendre deux états solides différents, suivant les conditions dans lesquelles elle s'est formée : un état dit amorphe, dans lequel la disposition des atomes est aléatoire, ou un état cristalin (qui nous intéresse plus particulièrement dans notre travail) caractérisé par un arrangement périodique des atomes. Les solides amorphes sont généralement appelés des verres et considérés comme des liquides de haute viscosité.

Les solides cristallisés peuvent former des monocristaux, si la périodicité est interrompue dans tout le volume, ou des polycristaux, s'il existe une périodicité locale et que le solide est composé d'un ensemble de grains cristallins de taille à peu près uniforme. Dans la microphotographie de la figure (2), prise par Microscope à Effet Tunnel (MET), une vue de coupe du réseau cristallin du silicium permet d'observer sa périodicité.

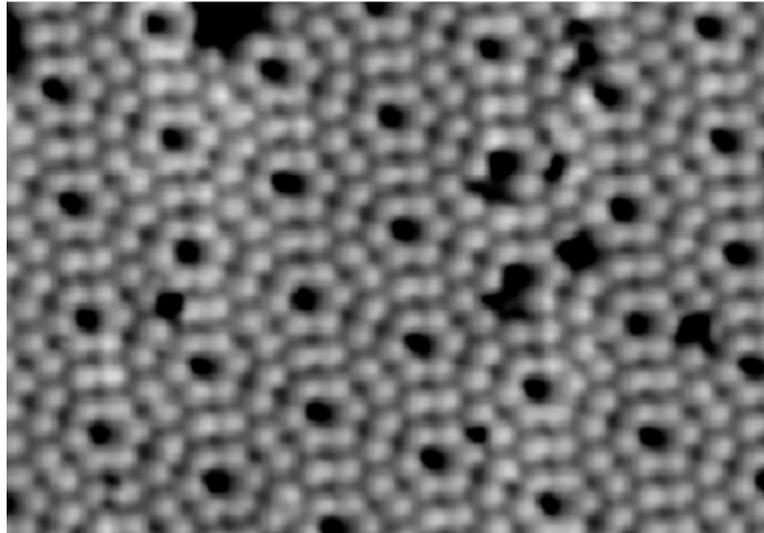


Figure 2: Microphotographie du réseau cristallin du Si (111) prise par M.E.T [8].

Le silicium cristallise dans une structure dérivée de la structure cubique faces centrées qui est la structure diamant, comme le montre la figure (3) [9-12].

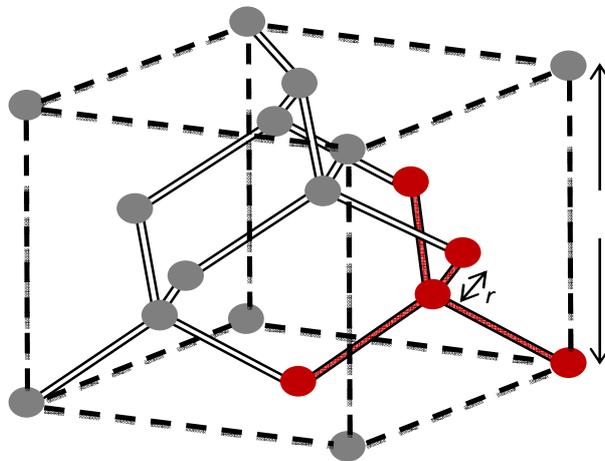


Figure 3: Structure du silicium cristallin (structure type diamant).

Dans ce type de structure, chaque atome a quatre plus proches voisins disposés au sommet d'un tétraèdre. Elle peut être décrite comme étant formée de deux structures cubique à face centré (C.F.C.) déplacées l'une par rapport à l'autre le long de la diagonale principale. On remarque sur la figure (3) le mode de liaison tétraédrique

(représenté en rouge) de valeurs caractéristiques : $a = 5,43 \text{ \AA}$ et $r = 2,35 \text{ \AA}$ [10], où a est le paramètre cristallin de la maille et r la distance la plus courte entre deux voisins.

II-4- Structure de bande

La figure (4) est une représentation de la structure de bande du silicium monocristallin localisée autour de la bande interdite [11, 13]. La zone orangée représente la bande interdite, les bandes immédiatement au-dessus et en dessous sont respectivement les bandes de conduction et de valence. Elle montre que le silicium a un gap indirect. L'énergie de gap, E_g , décroît avec la température (réaction 5) [10].

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(\beta + T)} \quad (5)$$

où

$E_g(0) = 1,169 \text{ eV}$, $\alpha = 4,9 \times 10^{-4} \text{ eV/K}$, $\beta = 655 \text{ K}$, T : La température en K.

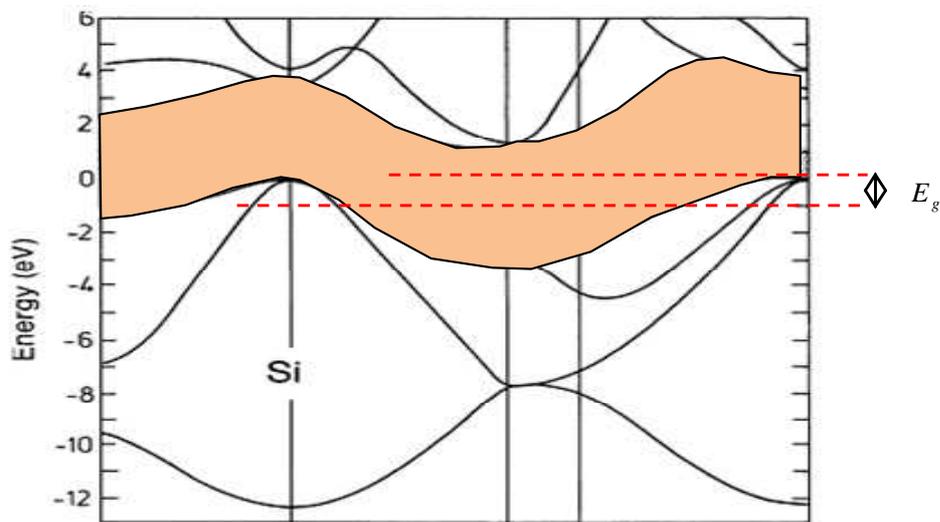


Figure 4 : Structure de bande du silicium monocristallin.

II-5- Les propriétés électriques

II-5-2- La résistivité

La figure (5) montre la résistivité du silicium mesurée à 300 K en fonction de la concentration des impuretés (phosphore pour le type-N et le bore pour le type-P). La relation entre la résistivité et la concentration est non linéaire. Car, la mobilité n'est pas

une constante, elle diminue habituellement avec l'augmentation de la concentration des impuretés [10].

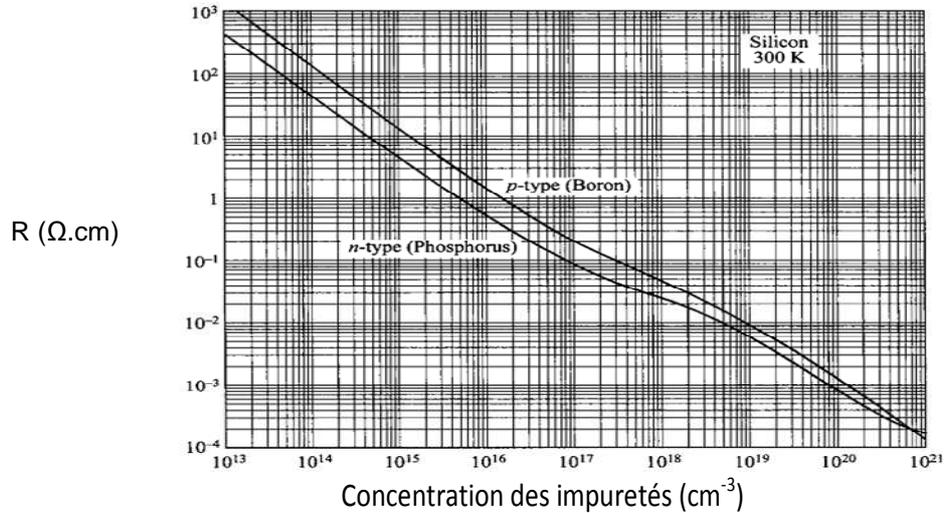


Figure 5 : Résistivité du Si en fonction de la concentration des impuretés à 300 K.

II-7- Propriétés optiques

II-7-1- Coefficient d'absorption du silicium cristallin

Le coefficient d'absorption du silicium cristallin à température ambiante est illustré dans la figure (6). L'absorption augmente rapidement juste au-dessus de 3 eV et passe par un maximum près de 3.5 eV avec un pic relativement pointu près de 4.3 eV [14].

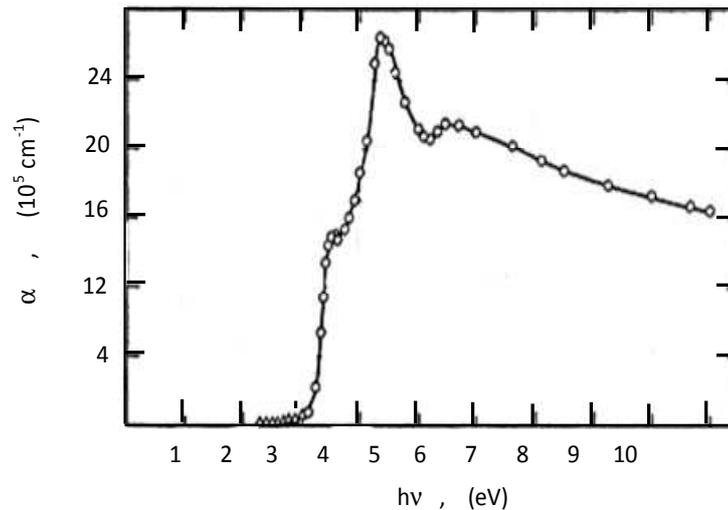


Figure 6 : Coefficient d'absorption du silicium cristallin en fonction de l'énergie des photons [14].

Le silicium a un gap indirect. Son coefficient d'absorption pour une transition avec absorption d'un phonon est donné par la relation (13) [15].

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{kT}\right) - 1} \quad (13)$$

Le coefficient d'absorption du silicium pour une transition avec émission d'un phonon est donné par la relation (14) [15]:

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{kT}\right)} \quad (14)$$

où A est une constante indépendante de l'énergie de phonon. E_p est l'énergie de phonon. Puisque l'émission et l'absorption d'un phonon ne sont possibles qu'à la condition

$h\nu > E_g + E_p$, alors, on aura un coefficient d'absorption additif comme suit :

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e$$

II-8- Propriétés thermodynamiques

II-8-1- La densité

La densité du silicium cristallin est en général constante. Cependant, lors du passage de la phase cristalline vers liquide, elle subit brusquement une augmentation d'environ 10% . En effet, elle passe de 2.329 g.cm^{-3} à 2.52 g.cm^{-3} [16].

II-8-2- Chaleur spécifique

Dans un solide, la chaleur spécifique (C_s) du matériau, encore appelée capacité calorifique, est une grandeur thermodynamique qui rend compte de la quantité de chaleur dQ absorbée par ce dernier. Les conditions de pression ou de volume n'ont pas besoin d'être prises en compte car la dilatation thermique du silicium est extrêmement faible. La chaleur spécifique d'un solide dépend de sa structure cristalline, mais aussi de la température, c'est ainsi, que pour le silicium cristallin, elle est résolue en température par les expressions suivantes [17].

$$C_s = 0.184 \exp(4.500 \times 10^{-3} T) \quad \text{pour } T < 300K \quad (15)$$

$$C_s = 0.694 \exp(2.375 \times 10^{-4} T) \quad \text{pour } T \geq 300K \quad (16)$$

où C_s est exprimé en $J.g^{-1}.K^{-1}$ et où T en Kelvin.

II-8-3- Conductivité thermique

La variation de la conductivité thermique du silicium cristallin avec la température est donnée par les relations (17) et (18) [17- 18] :

$$\kappa = 1521 \times T^{-1.226} \quad \text{pour } T \leq 300K \quad (17)$$

$$\kappa = 8.99 \times T^{-0.502} \quad \text{pour } 1200K < T \leq T_{fc} \quad (18)$$

avec κ exprimé en $W.cm^{-1}.K^{-1}$ et T en Kelvin.

II-8-4- Température de fusion

La température de fusion du silicium cristallin T_f est $1410^\circ C$ [17] :

II-9- Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques du silicium cristallin dépendent de l'orientation cristallographique. Par exemple, le module de Young est d'environ 150 à 170 GPa dans le silicium polycristallin et 190 GPa dans le silicium monocristallin [19].

Dans les cristaux cubiques, trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} sont suffisantes pour déterminer toutes les composantes de contrainte. A une température et pression ambiantes, ces constantes sont données par Hall [20] :

$$C_{11} = 1.6564 \times 10^{11} Pa$$

$$C_{12} = 0.6394 \times 10^{11} Pa$$

$$C_{44} = 0.7951 \times 10^{11} Pa$$

II-10- Le dopage du silicium

Le dopage des semiconducteurs est un élément clef pour la fabrication des composants électroniques. En effet, un semiconducteur pur (intrinsèque) est quasiment un isolant à la température ambiante, avec une bande de valence presque entièrement

pleine, et une bande de conduction presque entièrement vide [21]. Compte tenu des propriétés électroniques intéressantes des semiconducteurs, ils ne sont pas utilisables en cet état. C'est pourquoi on a recours à une étape technologique indispensable à la conception des composants électroniques qui est le dopage du semiconducteur.

Le procédé de dopage consiste en l'introduction contrôlée au mieux, d'impuretés (les éléments dopants) dans le silicium (ou dans tout autre semiconducteur en général). Les dopants sont de deux natures :

Donneurs : ils sont alors responsables de l'apparition de charges négatives.

Accepteurs : ils sont alors responsables de l'apparition de charges positives.

Dans le cas du silicium qui est situé dans la colonne IV de la classification périodique des éléments. Les éléments dopants les plus utilisés sont donnés dans le Tableau 1.

Tableau1: Les éléments dopants du silicium.

| Type | Accepteurs | Donneurs |
|---------|------------|---------------------|
| Colonne | III | V |
| | Bore | Phosphore & Arsenic |

III- GENERALITE SUR LES POLYMERES CONDUCTEURS

III-1- Introduction

Les polymères organiques conducteurs sont connus depuis des décennies, mais ce n'est qu'en 1977, que Alan Heeger, Alan Mac Diarmid, et Hideki Shirakawa ont obtenus le premier polymère conducteur ; le polyacétylène dopé à l'iode [22, 23]. Ces travaux ont été récompensés par l'attribution du prix Nobel de chimie, en l'an 2000. En effet, il apparaît que les polymères conjugués peuvent, de manière similaire aux semi-conducteurs, augmenter de façon exponentielle leur conductivité lorsqu'ils sont dopés (oxydés ou réduits).

Depuis, la famille des polymères conducteurs se sont considérablement agrandie et les domaines d'applications envisagés sont devenus innombrables. Si, après la découverte du polyacétylène, les propriétés de conduction ont été les plus étudiées sur le plan fondamental, de nombreuses autres caractéristiques des polymères

conducteurs sont intéressantes et largement explorées aujourd'hui, en particulier leurs propriétés électriques optiques [24, 25].

Les polymères conducteurs sont étudiés et développés pour de multiples applications touchant divers domaines technologiques. Leurs propriétés sont sensibles à différents paramètres (espèce chimique, fonction chimique...) et ils peuvent ainsi être intégrés dans des capteurs. A l'heure actuelle, le développement de biocapteurs [26] est très en vogue, les débouchés potentiels étant énormes. Grace à leurs propriétés électrochimiques, ils ont été utilisés pour réaliser des revêtements antistatiques [27], des blindages électromagnétiques [28] et des absorbants pour les ondes radars [29] et comme matériaux conducteurs organiques sur divers substrats dont l'utilisation de métaux était irréalisable ou trop coûteuse [30]. Ils ont également fait l'objet d'études dans le secteur de la microélectronique. Ils peuvent se substituer aux métaux dans les problèmes de lithographie [31] et peuvent aussi remplacer les semi-conducteurs classiques dans l'élaboration de transistors [32] ou de diodes [33]. Comme matériaux électrochimiques, ils permettent de réaliser des revêtements anticorrosion [34] et étudiés pour leurs qualités de matériaux d'insertion pour des applications dans les batteries [35, 36] ou les supercapacités [37]. Plus récemment, utilisant ces propriétés électrochimiques et mécaniques, ils ont fait l'objet d'études comme matériaux actifs de MEMS (MicroElectro Mechanical Systems) [38, 39]. Les polymères conducteurs peuvent également trouver des applications sous forme de membranes « dynamiques », c'est à dire pouvoir moduler les propriétés de séparation en modifiant le taux de dopage du polymère conducteur chimiquement ou électrochimiquement [40]. En revanche l'application des polymères conducteurs la plus prometteuse semble être comme matériau électroluminescent dans les diodes organiques électroluminescentes souples [41, 42] et dans les cellules photovoltaïques [43]. Notons aussi leurs applications dans le domaine de la catalyse [44- 46].

III-2-Principaux polymères organiques conducteurs

La découverte du polyacétylène oxydé avec une conductivité presque équivalente à celle des métaux a suscité un fort intérêt et a entraîné un nombre important d'études dans le domaine des systèmes π conjugués. Le polyacétylène (PA) étant relativement peu stable, la recherche s'est plutôt orientée vers les polycycles

aromatiques tels que le polyparaphénylène (PPP), la polyaniline (PAn), le polypyrrole (PPy) et le polythiophène (PTh) (figure (7)).

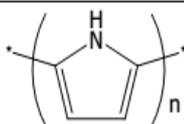
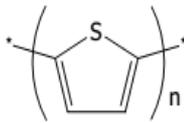
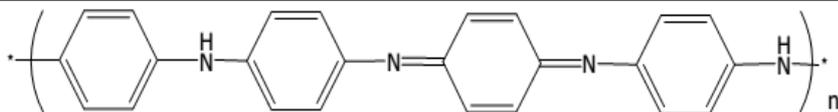
| Polymères | Formules |
|---------------|--|
| Polyacétylène |  |
| Polypyrrole |  |
| Polythiophène |  |
| Polyaniline |  |

Figure 7: Représentation des principaux polymères organiques conducteurs conjugués.

III-2-1-Mécanisme d'électropolymérisation

Le dépôt d'un film de polymère à la surface d'une électrode par électropolymérisation d'un monomère est actuellement l'une des méthodes les plus utilisées pour élaborer des électrodes modifiées. Elle consiste à polymériser un monomère par oxydation ou réduction électrochimique, le polymère insoluble ainsi formé précipitant et d'adsorbant irréversiblement à la surface de l'électrode sous forme d'un film multicouche.

Cette méthode est utilisée pour le dépôt de nombreux films de polymères par oxydation ou réduction de monomères contenant des fonctions polymérisables, comme le groupement vinylique, des hétérocycles (pyrrole et thiophène en particulier), l'aniline, ou le phénol [47, 48].

Parmi les différentes fonctions chimiques électropolymérisables, le pyrrole est particulièrement bien adapté pour permettre l'accumulation de films de polymères comportant des centres rédox ou catalytiques à la surface d'une électrode. Les films de polypyrrole sont aisément obtenus par électropolymérisation anodique en milieu organique ou aqueux du pyrrole et de ses dérivés au potentiel de 1 à 1,2 V/ECS. Il a été montré que cette polymérisation se fait selon le mécanisme décrit dans la figure(8) [49].

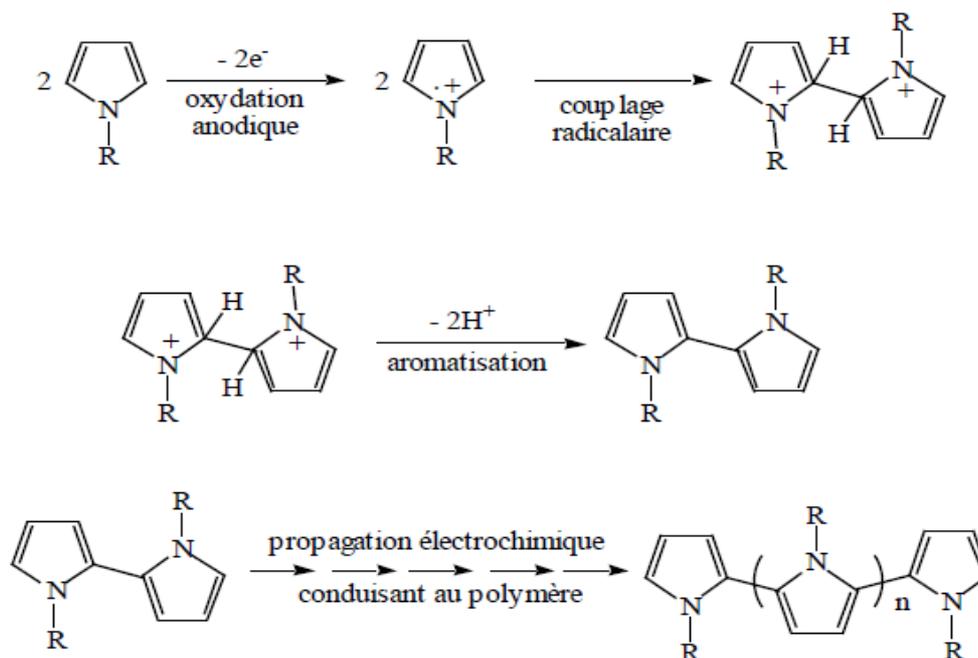


Figure 8 : mécanisme d'électropolymérisation de pyrrole N-substitués.

L'oxydation du pyrrole est suivie de la dimérisation du radical cation, puis d'une aromatisation par perte de deux protons qui conduit au dimère. Ce dernier s'oxyde à son tour et la réaction électrochimique se poursuit jusqu'à la formation d'un polymère. Cette réaction de polycondensation permet de déposer des films de polymères uniformes, stables, d'épaisseur variable et contrôlable par la maîtrise de la charge passée pour l'électropolymérisation [49].

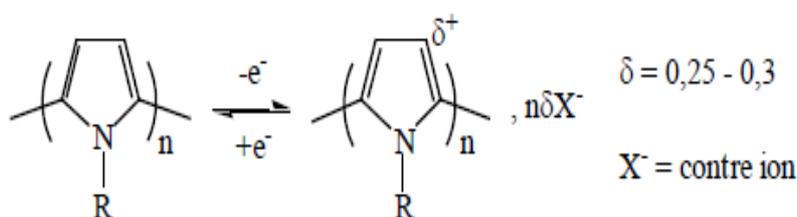


Figure 9 : Mécanisme rédox du polypyrrole

Le squelette polypyrrolique obtenu possède de plus sa propre électroactivité et s'oxyde réversiblement à un potentiel (0,3 - 0,4 V dans l'acétonitrile) inférieur à celui du monomère pyrrolique de départ (figure (9)) [49]. Il est conducteur sous sa forme oxydée et isolant sous sa forme réduite.

L'oxydation du pyrrole est suivie de la dimérisation du radical cation, puis d'une aromatisation par perte de deux protons qui conduit au dimère. Ce dernier s'oxyde à son tour et la réaction électrochimique se poursuit jusqu'à la formation d'un polymère. Cette réaction de polycondensation permet de déposer des films de polymères uniformes, stables, d'épaisseur variable et contrôlable par la maîtrise de la charge passée pour l'électropolymérisation [49].

III-2-2-Conductivité électrique des polymères organiques conducteurs

Les polymères conjugués non dopés sont des semi-conducteurs ou des isolants possédant des conductivités électriques très faibles (10^{-8} S/cm ou inférieures) à température ambiante. Les polymères conjugués dopés possèdent une conductivité électrique plus élevée, elle est de l'ordre de 1 à 10^4 S/cm, la valeur la plus élevée reportée jusqu'à maintenant a été obtenue avec le polyacétylène dopé par l'ion d'iodure, sa conductivité atteint 10^5 S/cm.

Dans la figure (12) est représenté la conductivité électronique des polymères organique conducteurs les plus connus comparé à celle des matériaux inorganiques (semi-conducteurs) ou à des métaux connus.

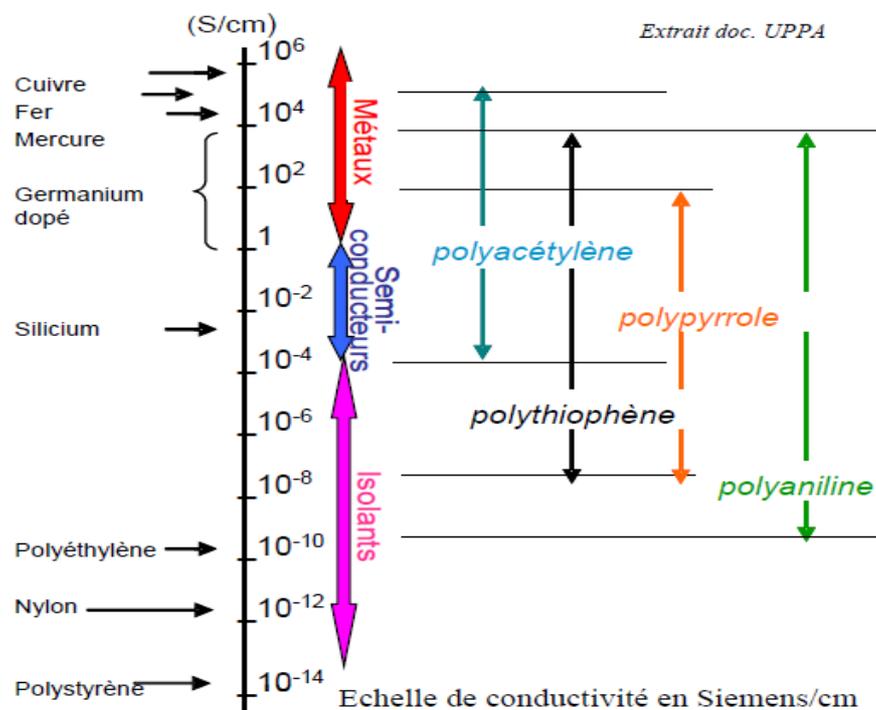


Figure 10 : Conductivité électrique de quelques matériaux inorganiques et de polymères conjugués [50].

III-2-3-Théorie de la conduction dans les polymères organiques conducteurs

Les polymères organiques conducteurs se caractérisent par une alternance de liaisons saturées et insaturées le long de leur chaîne. Les atomes de carbone qui les composent sont donc hybridés en sp^2 , ce qui confère aux chaînes une structure plane [51]. Cette planéité permet le recouvrement des orbitales Pz le long de la chaîne. Selon le principe d'exclusion de Pauli et de distorsion de Peierls, les états énergétiques des différentes orbitales Pz se regroupent pour former des bandes (figure (11)). La bande de valence qui regroupe les niveaux énergétique occupés, et la bande de conduction qui regroupe les niveaux énergétique inoccupés. Entre les deux bandes, il y a un gap de niveaux d'énergie interdits [52]. Ce schéma de bandes correspond à celui de matériaux isolants ou semi-conducteurs présenté dans la figure (12). A titre d'exemple, le gap des polythiophènes est compris entre 1,7 et 2,3 eV. En revanche celui du matériau isolant est supérieur à 5 eV.

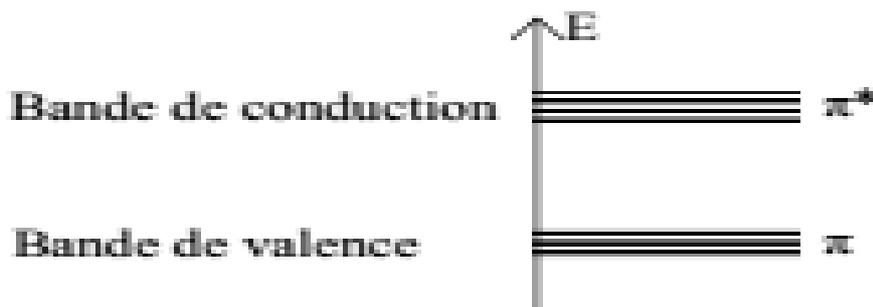


Figure 11: Niveaux d'énergie des orbitales π dans un polymère organique conducteur.

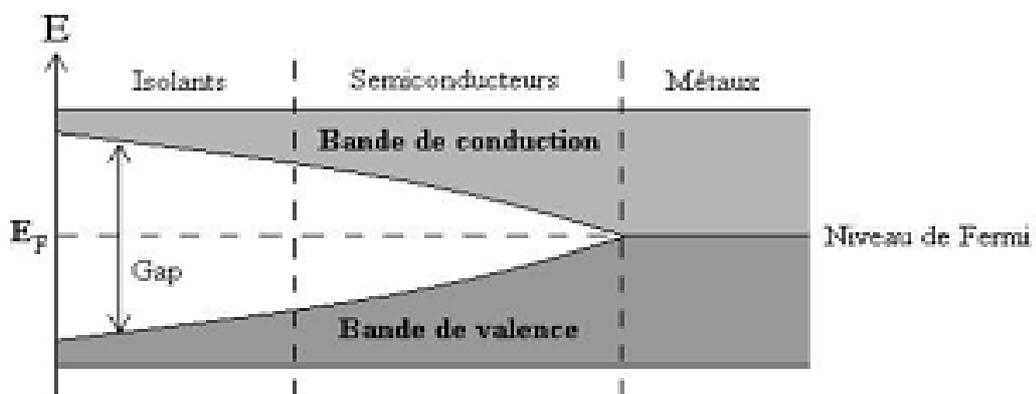


Figure 12: Schéma de bande des matériaux isolants, semi conducteur et conducteur.

III-2-4- Polypyrrole

Bien que la synthèse du polypyrrole (PPy) par oxydation chimique du pyrrole remonte à 1916, il a fallu attendre 1968, pour que Dall'Olio et al. [53] réalisent la première polymérisation du pyrrole par voie électrochimique en milieu sulfurique. Un dépôt noir insoluble et poudreux a été obtenu sur une électrode de platine, de conductivité électrique 8 S/cm.

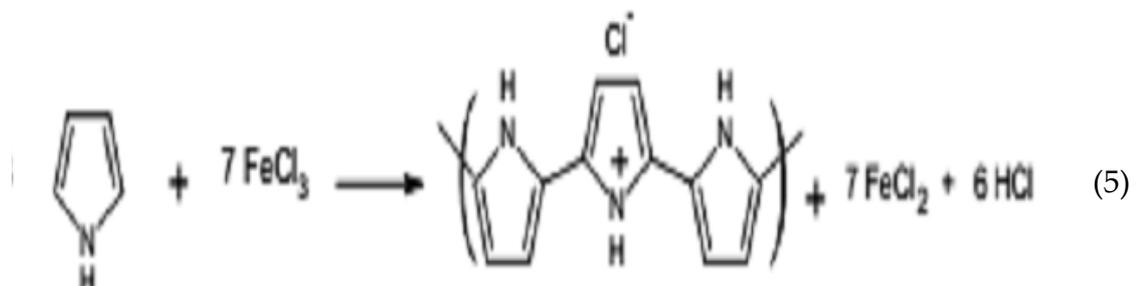
Dès 1979, les propriétés électriques de ces polymères suscitent de nombreuses recherches. Diaz et al. [54], avaient préparé les premiers films auto-supportés, facilement détachables de l'électrode, stables à l'air et ayant une conductivité atteignant 100 S/cm.

III-2-5- Méthodes de synthèse

III-2-5-a- Synthèse par voie chimique

Les synthèses chimiques les plus souvent utilisées conduisent à l'obtention d'une poudre noire, peu conducteur et peu soluble [54]. Ces synthèses consistent à polymériser le pyrrole en solution (différents solvants sont possibles comme l'eau, le benzène, et l'éthanol [55,56] ou l'acide sulfonique [57] tout en ajoutant un agent oxydant (FeCl_3 , persulfate d'ammonium, Cu^{2+} , AlCl_3 , Ag^+).

En milieu suffisamment oxydant [58, 59], le pyrrole se polymérise en se liant par la position α en perdant les protons se trouvant initialement à cette position. Le polymère obtenu est chargé positivement, l'électroneutralité étant assurée par la présence d'un anion, le polymère obtenu est directement sous forme dopée. Les mécanismes de polymérisation du pyrrole sont complexes [60]. Neanmoins, la réaction (5) correspondant à la polymérisation du pyrrole en présence de FeCl_3 [61].



III-2-5-b- Synthèse par voie électrochimique

Parmi les méthodes de synthèse des polypyrroles, la procédure d'oxydation électrochimique est la plus utilisée pour former un film mince, uniforme, stable et adhérent à la surface d'une électrode [62].

La solution d'électrolyte contient le monomère et un sel ou un acide servant d'électrolyte support. L'épaisseur du film déposé à la surface de l'électrode croît avec la durée d'électrolyse.

Des épaisseurs importantes, peuvent être obtenues par des techniques d'électrodéposition galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique. L'électropolymérisation anodique offre plusieurs avantages :

- l'absence de catalyseur (méthode propre),
- le greffage direct du polypyrrole sur un substrat,
- le contrôle de l'épaisseur par le contrôle de la quantité d'électricité utilisée pour la synthèse.

III-2-6- Solubilité du polypyrrole

Quelque soit la méthode de synthèse chimique ou électrochimique [63, 64], la solubilité de polypyrrole est limitée en raison de sa structure rigide. Le polypyrrole est insoluble dans la plupart des solvants organiques ou aqueux usuel [65]. Toutefois, des travaux effectués ont montré que le polymère se solubilise faiblement dans la pyridine, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, pour donner des solutions fortement colorées en noir [66].

III-2-7-Principales applications du polypyrrole

Les domaines d'applications des polymères conducteurs et en particulier le polypyrrole sont extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que nous pouvons obtenir avec ces systèmes.

Parmi ces domaines on peut citer le textiles conducteurs, les haut-parleurs transparents, la microlithographie, les accumulateurs électrochimiques, les détecteur d'ions, les capteurs bioélectrochimiques et aussi dans le domaine de la protection contre la corrosion (inhibiteurs ou revêtements)[67].

IV-PRINCIPE D'ECTRODEPOSITION DES METAUX

L'électrodéposition d'un métal ou d'un film de polymère à la surface d'une électrode permet de modifier les propriétés physicochimies (électrochimiques, optiques) de l'électrode et conférer à cette électrode modifiée les propriétés désirées telles que esthétique, magnétique et/ou électrique. Le principe de l'électrodéposition est très simple, il est basé sur les réactions redox qui sont déclenchées par une source de courant. A titre d'exemple, on peut citer l'électrodéposition du cuivre. L'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



Le dépôt des métaux peut être déposé soit a potentiel imposé correspondant au pic de reduction de l'ion, soit par balayage successif ou à courant imposé. Le dépôt dépend essentiellement du materieu d'électrode, de l'électrolyte et du milieu reactionnel (solvant, pH, concentration). Dans notre travail nous nous interessons au dépôt du cuivre .

IV-1- Etapes d'une réaction électrochimique

D'une manière générale on peut décomposer une réaction électrochimique en plusieurs étapes.

IV-1-a - Le transfert de masse

C'est le transfert de matière du cœur de la solution à la surface de l'électrode. Ce mode de transport peut être classé en trois processus différents :

- Le transport par migration, il concerne le déplacement des ions sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique c'est-à-dire sous l'effet d'un champs électrique.
- Le transport par diffusion qui concerne le déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique, c'est-à-dire des régions les plus concentrées vers les régions les moins concentrées.
- Le transport par convection qui consiste à un déplacement de la matière sous l'effet d'un gradient de température ou de pression ou d'agitation mécanique.

IV-1-b - Les réactions chimiques

Il peut s'agir de réaction acido- basiques, de complexation, de déshydratation, ces réactions se déroulent avant ou après les réactions d'électrode décrites ci-dessous.

IV-1-c - Les réactions de surface

Il s'agit des phénomènes d'adsorption, de désorption ou de croissance des germes cristallins.

IV-1-d -Le transfert de charges

C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode et plus précisément dans la double couche. La vitesse d'une réaction électrochimique dépend donc de la vitesse des étapes réactionnelles. L'étape qui limite le courant par sa lenteur, et crée une polarisation de l'électrode est appelée «étape cinétiquement limitante » ; c'est elle qui impose la vitesse globale de la réaction.

V-MATERIAUX COMPOSITES (POLYMERE-PARTICULES METALLIQUES)**V-1-Introduction**

L'apparition de matériaux composites a révolutionné le monde d'une manière comparable à celle introduite au siècle dernier par le développement de la métallurgie. Ainsi, de nouveaux mots sont apparus : matériaux nanocomposites, matériaux microcomposites et matériaux hybrides. Un matériau composite est constitué de plusieurs composants ayant des caractéristiques différentes d'un seul élément.

L'incorporation de nanoparticules et de microparticules au sein d'un film de polymère, élaborés par des méthodes électrochimiques, permet de modifier, d'une manière radicale, leurs propriétés telles que les propriétés optiques, et électriques, et par conséquent leur champ d'application.

Les propriétés électroniques de ces matériaux peuvent être modulées aisément, notamment en terme de matériaux et de la taille des particules, ainsi que la nature chimique des molécules organiques (organo- ou polymères). On peut alors s'attendre à un grand nombre de combinaisons possédant des propriétés intéressantes. Parmi ces matériaux composites, nous nous sommes intéressés à la synthèse des

nanocomposites à matrice -polymère conducteur (PPy) et des particules métalliques de cuivre (chapitre III).

V-2-Preparation d'électrodes modifiées par des films de polymères et des microparticules

V-2-1-Cas de poly (pyrrole-alkylammonium)-oxyde de ruthénium

La synthèse et la caractérisation des films nanocomposites à base d'oxyde de ruthénium et du poly[pyrrole-alkylammonium] est schématisées dans la figure (18).

Les films de polymère (notés polyPN⁺) ont été déposés sur différentes électrodes par oxydation électrochimique à potentiel contrôlé ($E_{app} = 0,85 \text{ V vs Ag|Ag}^+$) du monomère pyrrole-alkylammonium $4 \times 10^{-3} \text{ M}$ dans une solution CH₃CN contenant du TPAP 0,1 M comme électrolyte support.

La quantité d'unités pyrrole dans les films exprimée en concentration surfacique apparente en unités ammonium $\Gamma \text{N}^+ (\text{mol cm}^{-2})$ a été déterminée après le transfert des électrodes modifiées dans un électrolyte ne contenant pas de monomère, à partir de la charge mesurée sous la vague d'oxydation du polypyrrole enregistrée à faible vitesse de balayage (10 mV s^{-1}), en tenant compte du fait que ce polymère conducteur s'oxyde à raison d'un électron pour trois unités de pyrrole .

Dans cet exemple (figure (13)), les films de polymère ont été déposés sur des électrodes de carbone vitreux par passage d'une charge allant de 0,5 à 2 mC. puis sur oxydé par des balayages répétitifs entre -0,2 et 1,6 V dans un électrolyte ne contenant pas de monomère pour éliminer son activité électrochimique. Les électrodes modifiées C|polyPN⁺ ainsi obtenues ont ensuite été immergées dans une solution aqueuse de K₂RuO₄.H₂O 10 mM pendant 60 min pour échanger les contre ions perchlorates présents dans le film de polymère par le complexe anionique (RuO₄)²⁻, rincées et transférées dans une solution aqueuse 0,1 M en LiClO₄, puis réduites à +0,2 V pour précipiter l'oxyde de ruthénium dans la matrice polymérique.

La quantité d'oxyde métallique dispersée dans le film de polymère est déterminée à partir de la charge cathodique utilisée dans ce processus de réduction.

Le processus peut être répété plusieurs fois pour augmenter la quantité d'oxyde incorporée.

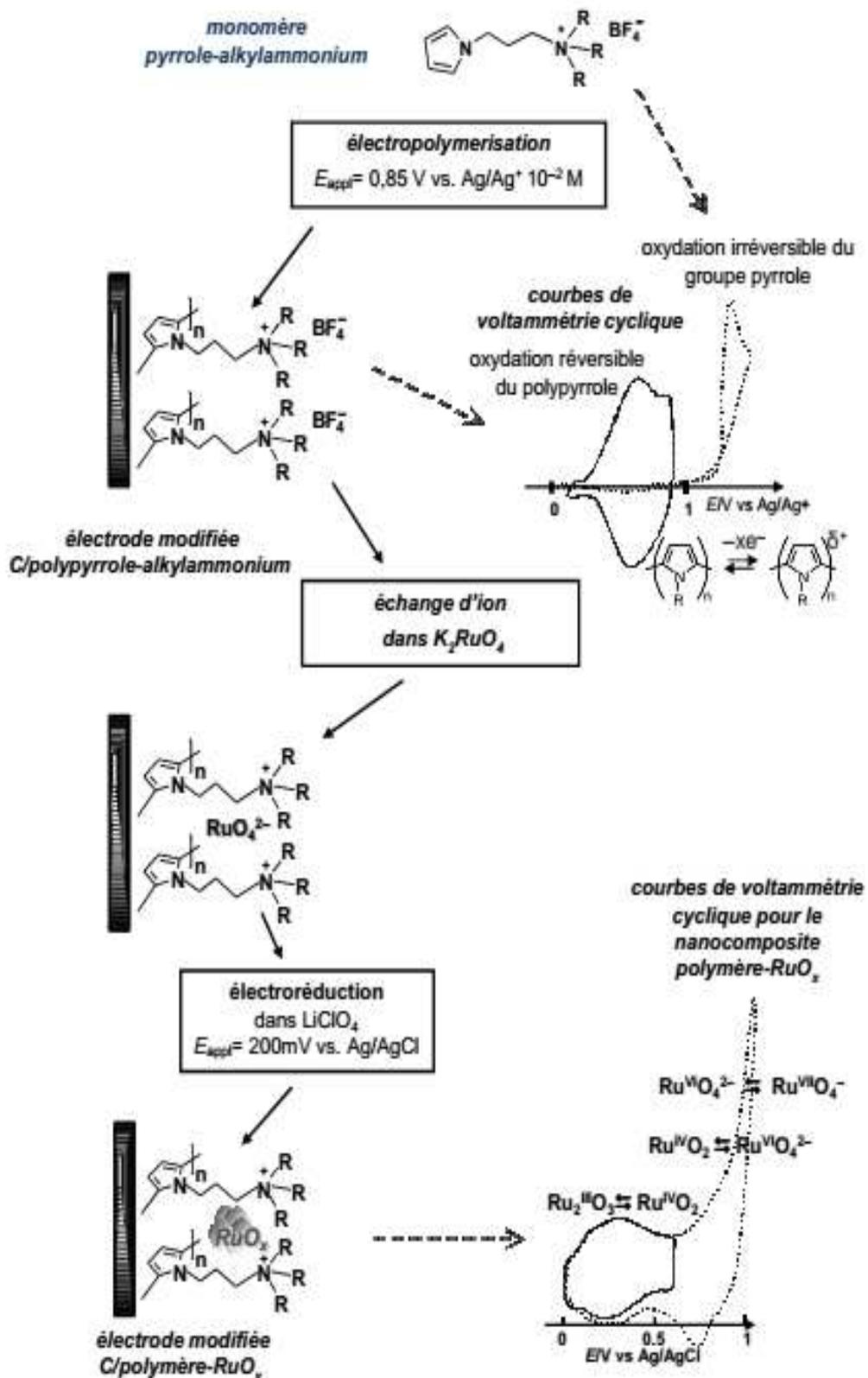


Figure 13 : Représentation schématique de la synthèse et de l'activité rédox des EM par des films de PPy-oxyde de ruthénium [68].

V-2-1-a-Caractérisation des nanocomposites par TEM

Pour obtenir des informations sur la taille et la distribution des particules d'oxyde de ruthénium dans la matrice polymérique, les films de nanocomposites polyPN⁺-oxyde préparé sur des électrodes d'ITO selon la technique précédente ont été décollés de leur support d'ITO par trempage dans l'azote liquide de l'électrode modifiée, puis inclus dans une résine. Les coupes, réalisées par microtomie et d'une épaisseur de 70 nm, ont été observées par TEM (figure (14)).

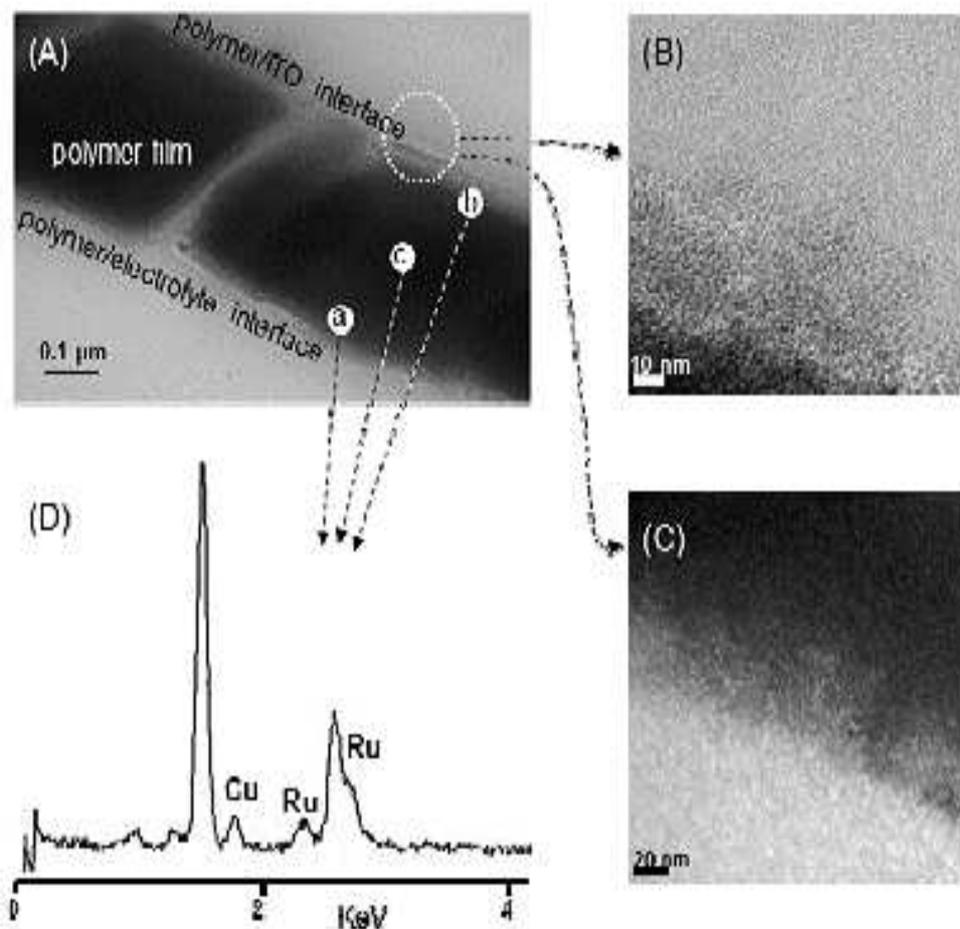


Figure 14 : (A) Image TEM d'une vue d'une coupe transversale d'un film de polyPN⁺-oxyde de ruthénium ; (B) agrandissement observé en champ sombre (C) en champ clair ; (D) analyse par spectrométrie X de différentes zones du film composite (les signaux du cuivre et de l'aluminium sont dû à la grille supportant l'échantillon) [68].

La figure (14) montre une image TEM (vue en coupe transversale) d'un film de polyPN⁺-oxyde de ruthénium, elle révèle que l'épaisseur du film de polymère est d'environ 0,5 µm. La taille des particules est comprise entre 2 et 4 nm et la distribution des particules d'oxyde de ruthénium dans le film de polymère est uniforme (figure 14B et C)

L'analyse par EDX réalisée à l'interface substrat/polymère (figure 14D) confirme la présence d'oxyde de ruthénium.

Ces observations confirment que cette simple procédure électrochimique conduit à la formation de matériaux nanocomposites homogènes de polymère - oxyde de ruthénium.

V-2-2- Cas de poly (pyrrole-alkylammonium)-Nickel

Contrairement au matériaux composite polymere-oxyde de ruthenium dont la taille des particules et nanométriques, l'incorporation du nickel dans le film de poly(pyrrole- alkylammonium) conduit à des microparticules de nickel métalliques. Cette incorporation est obtenue par trempage de l'électrode modifiée dans une solution de 1 mM NiSO₄ + 0.1 M H₃BO₃ en presence de 5 mM Na₂C₂O₄ pendant 60 minutes, puis rinçage à l'eau pour éliminer l'excès des cations Ni²⁺ non associés au polymère et réduite à -1,4 V pour précipiter les cations Ni²⁺ en Ni⁰ dans le film de polymere. Le dépôt a été effectué dans une solution de 0,1M Na₂SO₄ + 0.1M H₃BO₃ (pH = 5,5) [69].

V-2-2-a-Caractérisation des microcomposites par MEB

La micrographie d'une électrode modifiée après l'incorporation de particules de nickel dans un film de poly (pyrrole-alkylammonium) est représentée dans la figure (15).

Cette micrographie montre la présence de points blancs répartis d'une façon uniforme dans le film de polymère. Ces points blancs correspondent à des particules de nickel de taille de 0,4 µm.

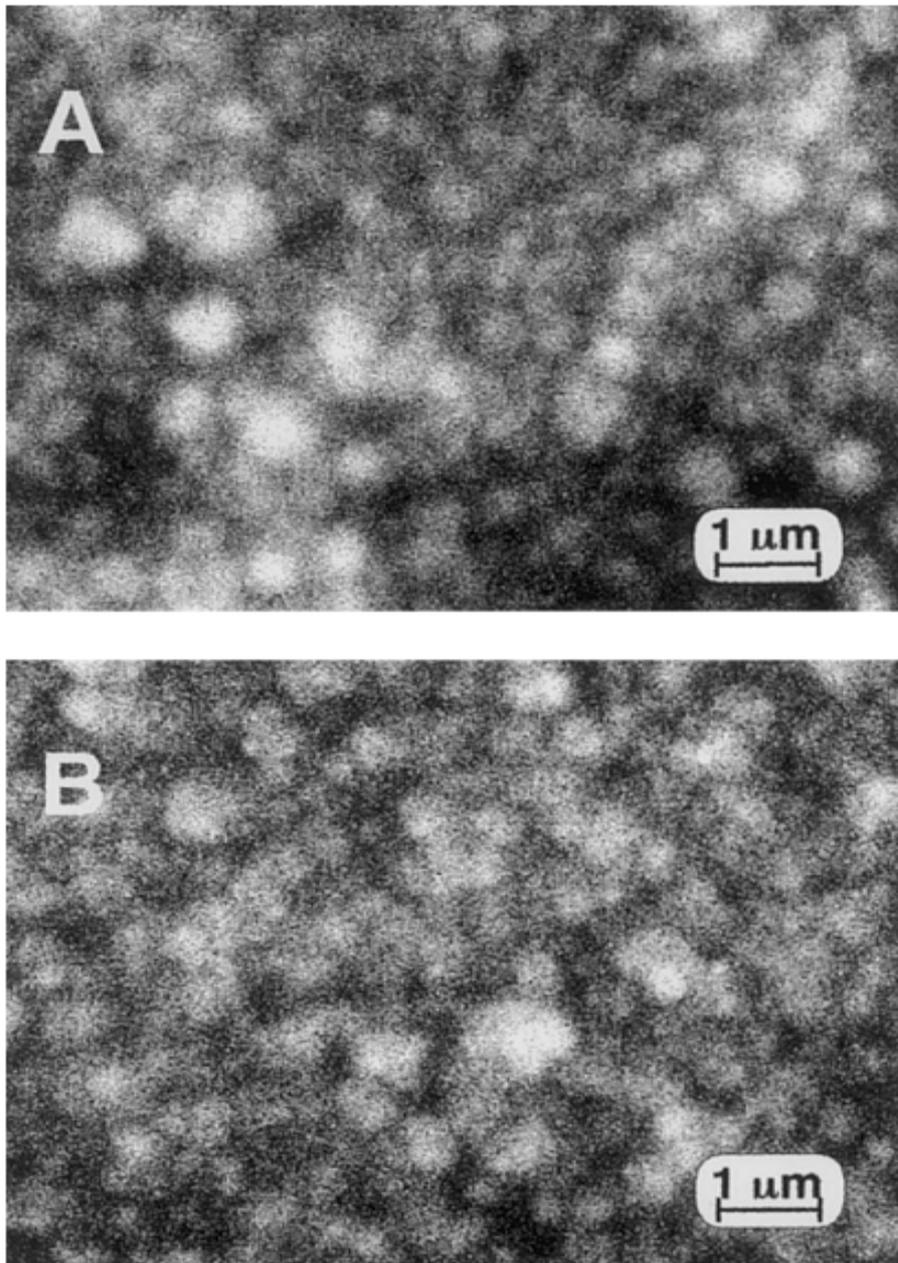


Figure 15: Micrographie des microparticules de nickel déposé dans un film de polyPN⁺ par électroréduction dans une solution de nickel +oxalate à différentes charges cathodiques : (A) 1mC .cm⁻² ; (B) 2mC.cm⁻² [69].

VI-APPLICATIONS DES MATERIAUX COMPOSITES

Aujourd'hui les groupes de recherche s'intéressent aux matériaux composites (polymère-métal) pour des applications nouvelles comme les cellules photovoltaïques organiques et les diodes électroluminescentes organiques (OLED).

VI-1-La diode électroluminescente organique (OLED)

La diode électroluminescente organique est à l'heure actuelle le dispositif organique qui suscite un intérêt important. Découverte en 1907, l'électroluminescence (EL) est une émission non thermique de lumière par un matériau traversé par un courant électrique. Une diode électroluminescente organique se comporte comme une diode classique et elle obéit à la loi de Shockley [70].

$$I = I_0 \left[\exp \left(\frac{eV}{nK_B T} \right) - 1 \right] \quad (21)$$

I_0 est le courant de saturation, K_B est la constante de Boltzmann, T est la température et n est le facteur d'idéalité ($n=2$ pour une diode en silicium). Le terme exponentiel fait apparaître une augmentation brusque du courant lorsque la tension V est atteinte, appelée tension de seuil, figure (16).

La valeur de V dépend essentiellement de l'énergie de la bande interdite du semiconducteur formant la diode. Dans le fonctionnement normal d'une diode ou la polarisation est directe, le courant circule de l'anode vers la cathode.

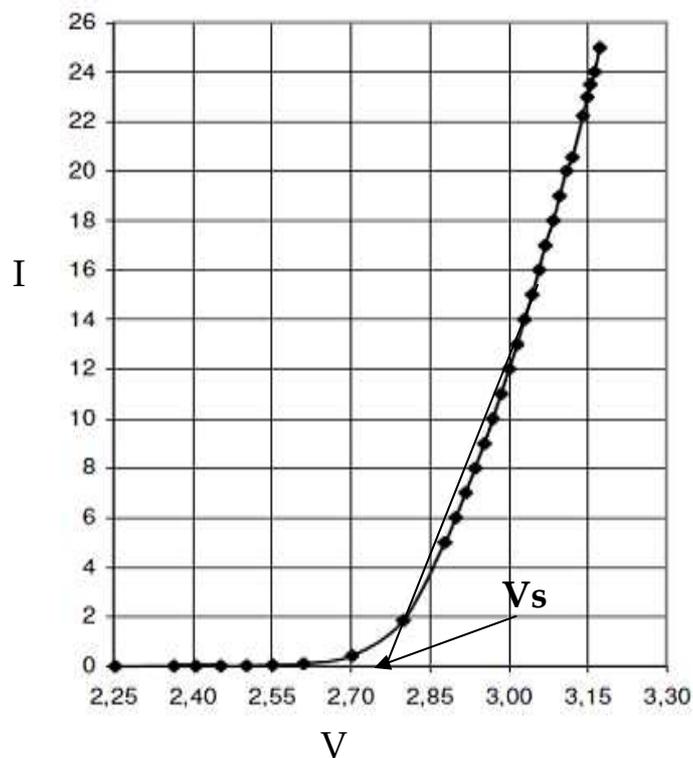


Figure 16 : Caractéristique courant tension d'une diode.

VI-2-Cellule photovoltaïques organiques

Une cellule photovoltaïque organique est un dispositif comprenant une couche active organique (à base de polymères ou de petites molécules) d'une épaisseur de l'ordre de la centaine de nm, insérée entre deux électrodes, l'une d'entre elle étant semi-transparente afin de permettre la pénétration de la lumière dans la couche active.

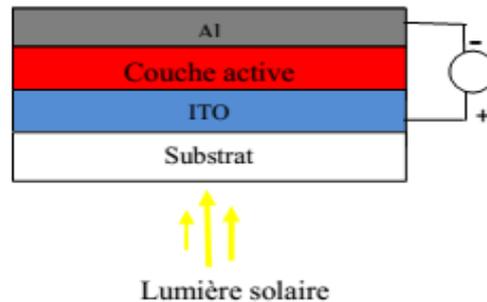


Figure 17 : Schéma général d'une cellule photovoltaïque organique.

Une électrode transparente, généralement d'ITO est déposée sur un substrat transparent comme du verre ou du plastique. Pour la cathode, l'aluminium est déposé par évaporation sur la couche active composée de deux matériaux, l'un transporteur de trous et l'autre transporteur d'électrons.

VI-2-1-Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique dans les cellules photovoltaïques est basée sur l'effet photovoltaïque. En résumé, il consiste en l'apparition d'une tension aux bornes d'un dispositif due à la génération de charges électriques suite à une excitation de ce matériau, engendrée par l'absorption de photons. Les charges photo-générées diffusent ensuite du matériau vers un circuit électrique extérieur via des électrodes. Ces processus de génération et de transport impliquent l'utilisation de matériaux de type semiconducteur comme élément de base des cellules photovoltaïques.

VI-2-2-Structures des cellules photovoltaïques organiques

Afin d'améliorer la conversion photons-charges, différentes structures ont été développées dans le passé. En effet, la génération des porteurs de charge ne dépend

pas uniquement de l'absorption mais aussi des mécanismes responsables de la dissociation d'excitons.

Deux types de cellules photovoltaïques organiques moléculaires ont été étudiés: celles qui utilisent le contact (métal /matière organique/métal) appelées monocouche et celles construites avec empilement de couches organiques ou hybridées dont :

- La structure bicouche (empilement de deux couches organiques).
- La structure à réseau interpénétré ou hétérojonction en volume (deux couches organiques).
- La structure hybride (mélange entre métal et matière organique).

VI-2-2-a-Structure monocouche

Appelée généralement structure Schottky [71], elle consiste en un film organique déposé entre deux électrodes métalliques (figure (18)).

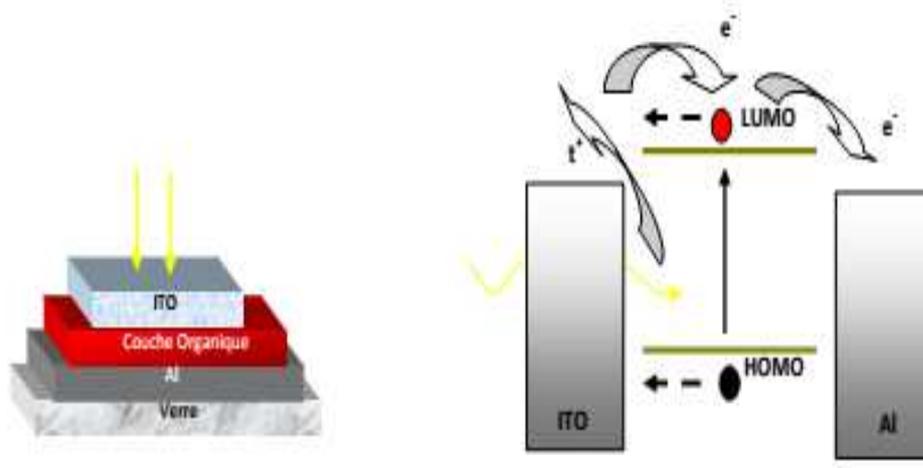


Figure18 :Structure d'une cellule de type Schottky (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/organique/Al (à droite) [71].

L'oxyde d'indium dopé étain (note ITO pour Indium Tin Oxyde) est souvent utilisé pour l'anode et un métal avec un travail de sortie plus faible que l'ITO tel que Al, Ca ou Mg pour la cathode. Le choix des métaux est déterminant pour réaliser un contact ohmique d'un côté du matériau organique et rectifiant (redresseur) de l'autre côté. En effet, le champ électrique généré à l'interface bloquante (une barrière de potentiel). Cette barrière est responsable de la dissociation des excitons. Si l'exciton est créé près de l'interface ohmique, il doit traverser toute l'épaisseur du matériau pour atteindre

le site de dissociation. Or, la longueur de diffusion excitonique est faible, de l'ordre de 5 à 30 nm, le rendement de ce type de cellules est faible.

VI-2-2-b-Structure bicouche

Appelée aussi structure hétérojonction PN [71], elle est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électrons) mit en contact entre deux électrodes. Les interfaces donneur/anode (ITO) et accepteur/cathode (Al) sont ohmiques. Dans ce cas, la zone active pour la conversion photovoltaïque se trouve à l'interface entre le donneur et l'accepteur. Le champ électrique créé à cette interface est dû à la différence entre le potentiel d'ionisation du donneur et l'affinité électronique de l'accepteur. Il permet la dissociation des excitons qui atteignent ce site. Ainsi, les charges libres vont migrer séparément vers leurs électrodes respectives : les électrons par l'accepteur vers la cathode et les trous par le donneur vers l'anode (figure (19)).

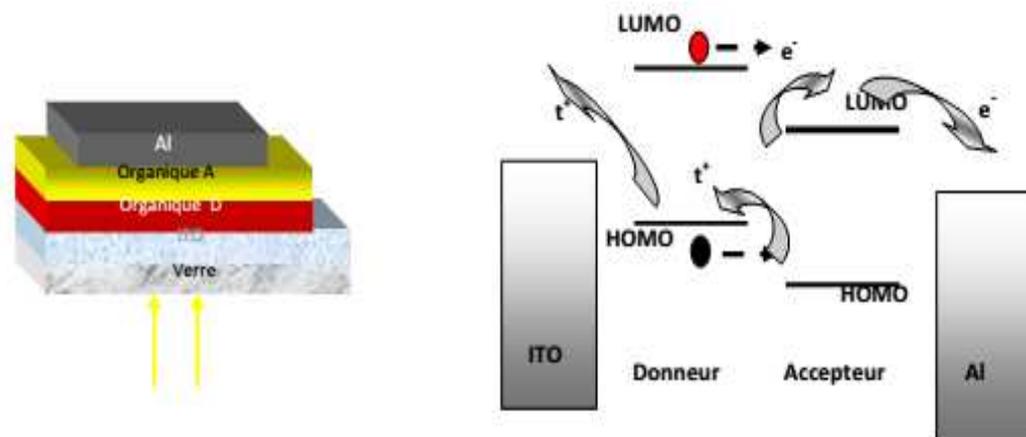


Figure 19 :Structure d'une cellule hétérojonction PN (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/ Accepteur/Al (à droite).[71].

VI-2-2-c-Structure à réseau interpénétré

Appelée aussi structure hétérojonction en volume, elle consiste en une couche composite de donneur(D) et d'accepteur (A)déposées entre deux électrodes (figure(20)). Le principal avantage de cette structure est que le mélange des deux matériaux (D et A) permet de multiplier les zones inter-faciale entre eux et de réduire ainsi les problèmes de pertes par recombinaison des excitons photo-générés loin de l'interface (recombinaison bi-moléculaire).

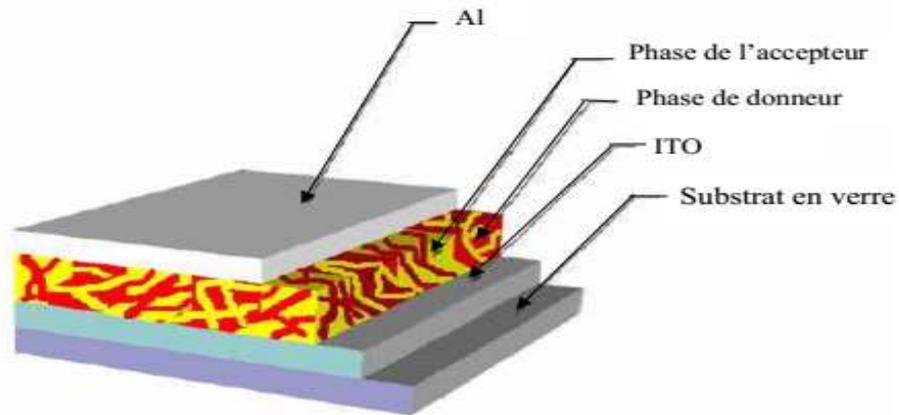


Figure 20 :Structure d'une cellule à hétérojonction en volume.

VI-2-2-d-Structure hybride

Les hybrides organiques/inorganiques à base de polymères ou d'oligomères conjugués et de nanocristaux colloïdaux de semiconducteurs sont des matériaux prometteurs pour la couche active des cellules photovoltaïques de nouvelle génération. Chaque constituant absorbe la lumière créant des paires électrons-trous. Ces paires se dissocient aux interfaces, le trou dans la phase organique (donneur) et l'électron dans la phase inorganique (accepteur). Les charges diffusent séparément jusqu'aux électrodes et génèrent un courant électrique.

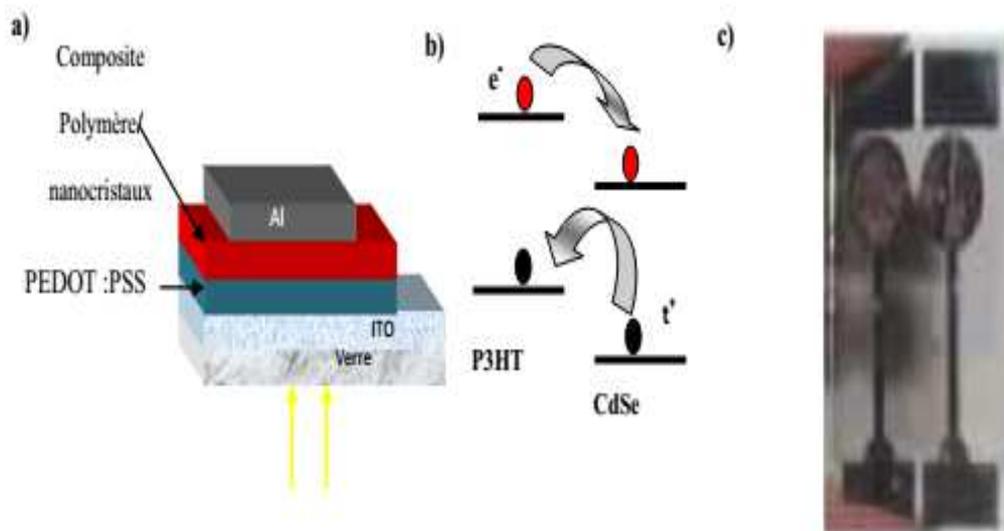


Figure 21 :a) Schéma d'une cellule photovoltaïque constituée d'une couche active à réseaux interpénétrés de nano cristaux et d'un polymère conjugué. b) diagramme énergétique simplifié associé. c) photo d'une cellule test.

Nous reportons sur la figure (22), l'évolution du rendement de photo-conversion certifié pour des cellules photovoltaïques.

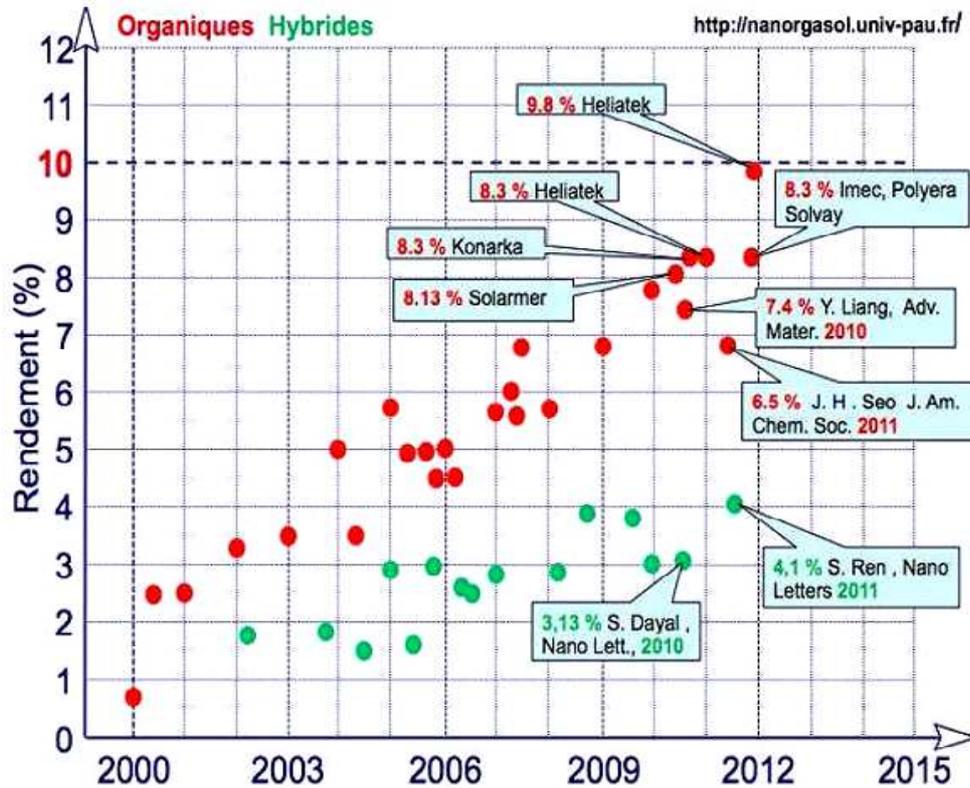


Figure 22: Evolution du rendement de photo-conversion certifié pour des cellules photovoltaïques de D. Aurélie [72].

REFERENCES

- [1] V. A. Myamlin, Yu. V. Pleskov, "Electrochemistry of Semiconductors", Plenum Press, New York (1967).
- [2] G. Ertl, H. Gerischer, *ibid.*, Chap. 7.
- [3] J. W. Hill, R. H. Petrucci, M. Diom, M. Lamoureux ; Chimie Generale, edition de renouveau pedagogique Inc, Paris.(2002).
- [4] A.J.Bard et L.R.Faulkaner; " Electrochimie:Principes , Methodes et Applications " ,edition .Masson,Paris.(1983).
- [5] V. Lehmann, Electrochemistry of Silicon: Instrumentation, Science, Materials and Applications, Wiley, (2002).
- [6] S. Basu, Crystalline Silicon Properties and Uses, Rijeka(Croatia),In Tech, (2011).
- [7] B. B. Nadia, Propriétés physiques des semiconducteurs (Si monocristallin et Ge) et Simulation des cellules solaires à base de Si et SiGe, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, (2006).
- [8] A. Benmeddour, Etude et Simulations Numériques des Contraintes thermomécaniques dans le silicium photovoltaïque, Mémoire de Magister, Université de Constantine, (2010).
- [9] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 5 éd., Paris, Dunod, (2001).
- [10] S. M. Sze and K. K. Ng, Physics of semiconductor devices, 3 éd., New Jersey, Wiley, (2007).
- [11] H. Luth , H. Ibach, Solid-State Physics, 4 éd., Springer, (2009).
- [12] H. Fanet and H. Mathieu, Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques, 6 éd., Paris, Dunod, (2009).
- [13] http://iramis.cea.fr/spcsi/cbarreau/physique_du_solide, [Online] [Cited: août 14, 2011].
- [14] H.R. Taft , E.A. Philipp, Phys. Rev. 20 (1960) 37.
- [15] J.I. Pankov, Optical processes in semiconductors, New York, Dover, (1971).

- [16] M. Toulemonde, R. Heddache, S. De Unamuno, Un modèle thermodynamique pour le recuit par laser pulsé, Strasbourg (France), (1983). Vol. CRN/CPR 83-18.
- [17] S. De Unamuno, E. Fogarassy, Appl. Surf. Sci. 36 (1989) 1.
- [18] V.T. Nguyen, and A.G. Cullis, Energy beam solid interactions and transient thermal processing, Strasbourg (France), E-MRS Symposia Proceedings, Les Editions de Physique, 4 (1985).
- [19] T.I. Kamins, Polycrystalline silicon for integrated circuits and displays, 2 éd., Kluwer Academic Publishers, (1998).
- [20] J.J. Hall, Phys. Rev. 161 (1967) 756.
- [21] D. Mathiot, Dopage et diffusion dans le silicium, Institut d'Électronique du Solide et des Systèmes, [COURS DEA], France.
- [22] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. Gau, A. G. M. Diarmid, Phys. Rev. Lett., 39 (1977) 1089.
- [23] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 16 (1977) 578.
- [24] O. A. Semenikhin, C. Stromberg, M. R. Ehrenburg, U. Konig, J. W. Schultze, Electrochimica Acta, 47 (2001) 171.
- [25] M. Jadamiec, M. Lapkowski, M. Matlengiewicz, A. Brembilla, B. Henry, L. Rodehüser, Electrochimica Acta, 52 (2007) 6146.
- [26] W. Lu, D. Zhou, G.G. Wallace, Analytical Communications, 35 (1998) 245.
- [27] F. Jonas, W. Kraft, B. Muys, Macromol. Symp., 100 (1995) 169.
- [28] E. Ruckenstein, J.S. Park, Polymer Composites, 12 (1991) 289.
- [29] L. Olmédo, P. Hourquebie, F. Jousse, "Microwave Properties of Conductive Polymers." in Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 3, Conductive Polymers: Spectroscopy and Physical Properties., p. 367, H.S. Nalwa (Ed.); John Wiley and Sons, (1997).
- [30] C. Iwakura, Y. Kajiyama and H. Yoneyama, J. Chem. Soc. Chem. Commun., (1988) 1019.
- [31] M. Abdou, Z. Xie, Synth. Met., 52 (1992) 159.

- [32] D. Fichou, G. Horowitz, F. Garnier, Springer Series in Solid-State Science, 107 (1991) 452.
- [33] J. C. W. Chien, Polyacetylene : Chemistry, Physics and Material Science, p. 597, (Ed.); Academic Press, New York (1984).
- [34] A. F. Diaz, J. F. Rubinson, H. B. Mark, Advances in Polymer Science, p. 113, (Ed.); Springer-Verlag, Berlin (1988).
- [35] L. W. Shacklette, M. Maxfield, S. Gould, J. F. Wolf, J. R. Jow, R.H. Baughman, Synth. Met., 18 (1987) 611.
- [36] T. Kabata, O. Kimura, S. Yoneyama, T. Ohsawa, Progress in Batteries and Solar Cells, 8 (1989) 191.
- [37] J.C. Carlberg, O. Inganäs, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 61.
- [38] T. F. Otero, "Artificial Muscles, Electrodeposition and Redox Processes in Conducting Polymers.", in Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol. 4, p. 517, H.S. Nalwa (Ed.); John Wiley & Sons, (1997).
- [39] E. Smela, J. Micromech. Microeng., 9 (1999) 1.
- [40] W. E. Price, A. Mirmohseni, C. O. Too, G. G. Wallace, H. Zhao, "Intelligent Membranes", in Encyclopedia of Polymeric Materials, p. 3274, B. Raton (Ed.); CRC Press, (1996).
- [41] J. Burroughes, D. Bradley, Nature, 347 (1991) 539.
- [42] Y. Kaminorz, E. Smela, T. Johansson, L. Brehmer, M. R. Andersson, O. Inganäs, Synth. Met., 113 (2000) 103.
- [43] N. Ch. Das, P. E. Sokol, Renewable Energy, 35 (2010) 2683.
- [44] C. Lamy C et J.-M. Léger J-M, dans, Editeurs A. Wieckowski, E. R. Savinova et C. G. Vayenas, Marcel Dekker, New York (2003).
- [45] R. Shenar, T. B. Norsten, M. V. Rotello, Adv. Mater. 17 (2005) 657.
- [46] B. C. Sih, M. O. Wolf, Chem. Commun. (2005) 3375.
- [47] M. Kaneko et D. Wörhle, dans Electrochemistry IV, Advances in Polymer Sciences, Springer, Berlin 84 (1988) 141.
- [48] H. D. Abruna, Coord. Chem. Rev. 86 (1988) 135.

- [49] J. Heinze, dans *Topics in Current Chemistry*, Editeur E. Steckhan, Springer Verlag, Berlin 152 (1990) 1.
- [50] M. S. Freund, *Self-doped conducting polymers*, Ed. John Wiley and Sons Ltd. (2007).
- [51] W. R. Salaneck, R. Lazzaroni, N. Sato, M.P. Keane, N. Correia, S. Lunell, *Conjugated polymeric materials: opportunities in electronics, optoelectronics and molecular electronics*, édité par J. L. Brédas, R. R. Chance, Nato Series, 182 (1990) 101.
- [52] P. G. Pickup, *Modern Aspects of Electrochemistry*, édité par R. E. White, J. O. M. Bockris, B. E. Conway, Kluwer Academic, Plenum Publishers, 33 (1999) 549.
- [53] A. D. Dall'Olio, G. Dascola, V. Varacca, V. Bocchi, *Comptes. Rendus de l'Academie des sciences série*, 267(1968) 433.
- [54] A. Angel, L. Alessandri, *Gazzetta*, 3 (1916) 283.
- [55] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979) 635.
- [56] G. B. Street, T. C. Clarke, R. H. Geiss, V.Y. Lee, A. Nazzal, P. Pfluger, J. C. Scott, *Journal de physique, Colloque C3, supplément au n 06, Tome 44, juin 1983*
- [57] J. A. Walker, L. F. Warren, E. F. Witucki, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, 26 (1988) 1285
- [58] T. Kazuyoshi, S. Tokushige, T. Michio, *Syntetic Metals*, 30 (1989) 271.
- [59] J. Lei, Z. Cai, C. R. Martin, *Syntetic Metals*, 46(1992) 53.
- [60] Y. Shen, M. Wan, *Syntetic Metals*, 96 (1998) 127.
- [61] N. Toshima, O. Ihata, *Syntetic Metals*, 79 (1996) 165.
- [62] B. François, *Les polymères conducteurs: synthèse et dopage par voie chimique GFP 9* (1993) 87.
- [63] C. Y. Kim, J. Y. Lee, D. Y. Kim, *Patent 5* (1998) 795
- [64] I. W. Kim, J. Y. Lee, H. Lee, *Synthetic Metals*, 78(1996) 117.
- [65] G. J. Lee, S. H. Lee, *J. Appl. Poly. Sci.*, 84(2002) 2583.

- [66] E. J. Oh, K. S. Jang, *Syntetic Metals*, 119 (2001)109.
- [67] E. Fayad , Thèse de doctorat «Caractérisations optiques, morphologiques et électriques d'oligoanilines : Application pour les capteurs» Université de Nantes; (2002).
- [68] Juan Francisco Rivera Zambrano ,Thèse de doctorat ,Université Joseph Fourier-grenoble (2006) .
- [69] A. Zouaoui, O. Stephan, A. Ourari, J-C. Moutet, *Electrochimica Acta*, 46 (2000) 49.
- [70] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley (1981) 51.
- [71] S.Alem-Boudjemline,thèse de doctorat « Réalisation et caractérisation des cellules photovoltaïques plastiques » Université d'angers (2004) .
- [72] D. Aurélie, thèse de doctorat« Caracterisation, optimisation et comportement photochimique de couches actives de cellules photovoltaïques organiques a base de poly(3-hexylthiophene) »Universite de Blaise Pascal (2012) .

CHAPITRE II
METHODES ET TECHNIQUES
EXPRIMENTALES

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première est consacrée à la présentation de la nature des produits chimiques, les électrodes et la cellule utilisés au cours de ce travail, dans la deuxième partie nous présentons les méthodes et les techniques électrochimiques telles que la voltampérométrie cyclique (VC), la coulométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) suivi des techniques d'analyses comme la microscopie électronique à balayage (MEB-EDX) et la diffraction des rayons X (DRX).

I- PRODUITS CHIMIQUES

I-1- Solvants et électrolyte support

Le solvant utilisé en milieu organique est l'acétonitrile (CH_3CN) en milieu aqueux l'eau distillé. L'électrolyte support est le perchlorate de lithium (LiClO_4) en milieu organique et le sulfate de sodium en milieu aqueux. Ces solvants et électrolytes sont des produits (Aldrich) purs pour analyse.

I-2-Réactifs

Le monomère utilisés est le pyrrole ($\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$), produits Aldrich de structure moléculaire présentée dans la figure (1). Le sulfate de cuivre est un produit Prolabo.

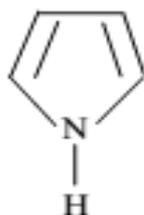


Figure1 : Structure moléculaire de Pyrrole

I-3-Cellule et électrodes utilisées

Toutes les études électrochimiques ont été effectuées dans une cellule Metrohm en verre de 5 ml ou 25 ml

-L'électrode de travail est une plaque de silicium de type n de faible résistivité à une surface de 0.5 cm^2 .

-L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé en KCl (ECS).

-L'électrode auxiliaire (contre électrode) est une plaque de platine.

La cellule électrochimique est connecté à un potentiostat/galvanostat Voltalab de type PGZ 301 (Radiomètre Analytique) assisté par ordinateur. Le choix de la méthode, le traitement des données et les courbes sont effectuées à l'aide d'un logiciel le voltmaster 4. Le montage électrochimique est représenté dans la figure (2).

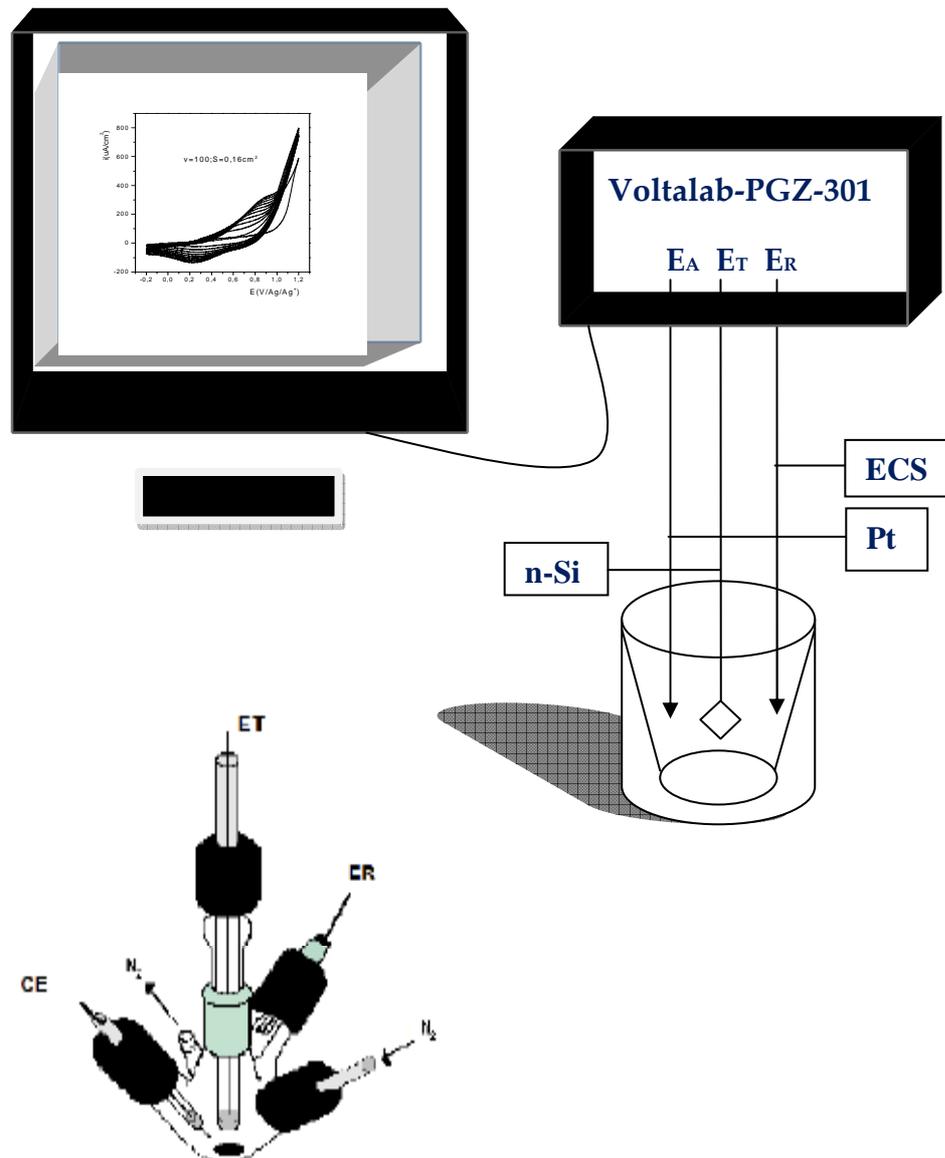


Figure 2 : Montage expérimental utilisé en électrochimie.

II-TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES**II-1- Voltampérométrie cyclique****II-1-1- Principe de la méthode**

La voltampérométrie cyclique est définie comme une méthode transitoire dans laquelle le potentiel de l'électrode indicatrice varie linéairement en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i + v \cdot t \quad (1)$$

E: Potentiel de l'électrode indicatrice (en Volt)

E_i: Potentiel initial appliqué à l'électrode.

v : Vitesse de balayage, $v = dE/dt$ (en V/s)

t : Temps (s)

Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une réponse (courant) à l'excitation (potentiel) responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant un balayage de potentiel. Dans cette méthode, la diffusion est le seul mode de transport mise en jeu pour les substances électroactives, la migration est toujours assurée par un électrolyte support. On obtient ainsi un voltampérogramme cyclique caractéristique des propriétés d'oxydoréduction du matériau étudié [1, 2].

La voltampérométrie cyclique permet d'apprécier le degré de réversibilité du processus électrochimique en appliquant un signal triangulaire à une électrode immobile. L'allure générale de la courbe voltampérométrique ainsi que ces principales grandeurs sont représenté dans la figure (3).

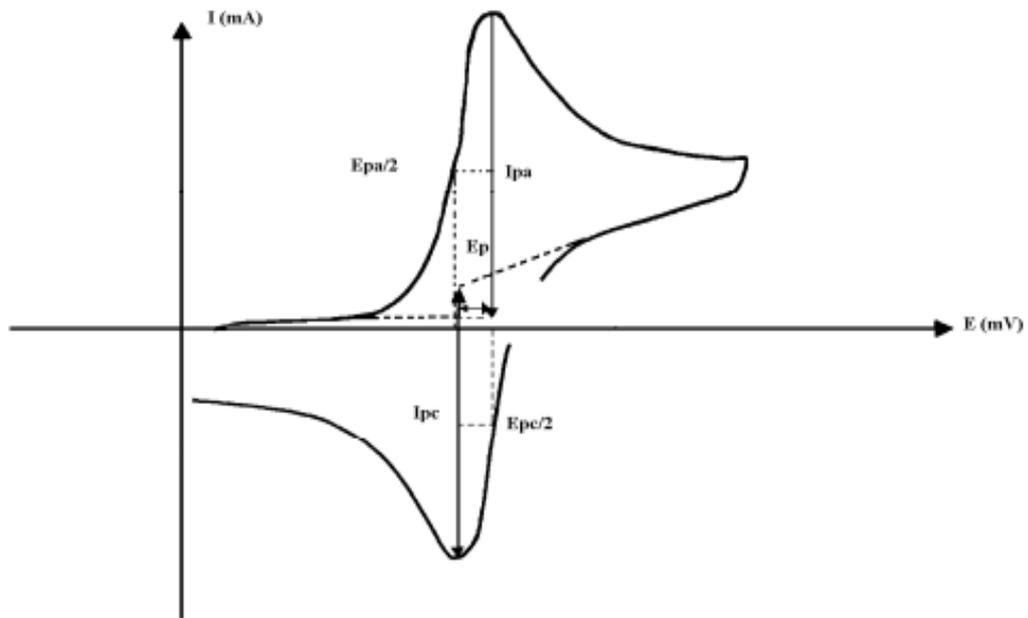


Figure 3: Allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs caractéristiques.

Les principales grandeurs d'un voltammogramme cyclique sont :

I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique.

$E_{pa/2}$, $E_{pc/2}$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

II-1-2-Epaisseur d'une couche de polymère déposée sur électrode

La figure (4), montre la courbe de voltammétrie cyclique caractéristique d'un système redox fixé sous forme de monocouche à la surface de l'électrode.

Le voltammogramme présente un pic cathodique au potentiel E_{pc} et un pic anodique E_{pa} . Dans le cas d'une monocouche d'une espèce redox $\Delta E_p=0$ si le système

est rapide ($E_p = E^0$), ΔE_p est indépendant de la vitesse de balayage et le courant de pic est proportionnel à la vitesse de balayage.

$\Gamma = Q/nFA$, cette grandeur calculée à l'aide de l'intégration du pic cathodique représente dans ce cas, la quantité totale de Ox ou de Red fixée à l'électrode.

Γ est indépendant de la vitesse de balayage.

Dans le cas d'une électrode modifiée par fixation de multicouches, les processus électrochimiques sont plus complexes, plusieurs paramètres interviennent, en particulier :

- Transfert d'électrons entre les sites redox.
- L'épaisseur du film.
- La diffusion du solvant et des contre-ions dans le polymère.

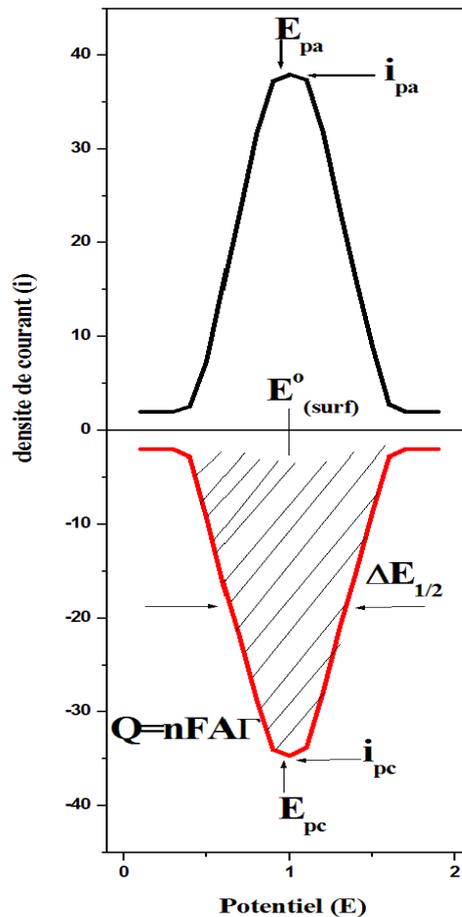


Figure 4 : Voltammétrie cyclique pour la réaction rédox $Ox + né \rightleftharpoons Red$ avec,

Ox et Red fixés à la surface de l'électrode sous forme de monocouches.

E^0_{surf} : Potentiel standard du couple Ox / Red fixé à l'électrode.

Q : charge comprise sous le pic de réduction.

n : nombre des électrons impliqués dans le processus électronique.

F : nombre de faraday.

A : surface de l'électrode.

II-1-3-Expression mathématique du courant et du potentiel de pic

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage par Randles et Sevcik [3, 4] pour des systèmes rapides et par Delahay [5] pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue par Matsuda et Ayabe [6] aux systèmes semi-rapides.

Les travaux de Nicholson et Shain [7] ont permis la mise au point des relations décrivant les courbes expérimentales des balayages cycliques.

1- Dans le cas d'un transfert de charge rapide



Le courant du pic est donné par l'expression:

$$I_p = (0,269 \cdot 10^5) A n^{3/2} D_{\text{Red}}^{1/2} \cdot C_{\text{Red}} V^{1/2} \quad (3)$$

Et le potentiel du pic par:

$$E_p = E_{p1/2} + 0,029/n \quad (4)$$

La différence de potentiel des pics d'oxydation et de réduction s'exprime par:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0,059/n \quad \text{à } 25^\circ\text{C} \quad (5)$$

Et le rapport des courants de pics :

$$I_{pa}/I_{pc} = 1 \quad (6)$$

2- Si le transfert de charge est semi rapide, le courant du pic est donné par :

$$I_p = (0,269 \cdot 10^5) A n^{3/2} D^{1/2} C_{\text{Red}} K_S V^{1/2} \quad (7)$$

3- Quand la cinétique de transfert est lente (irréversible), l'expression du courant

devient :

$$I_p = (0,299 \cdot 10^5) A n (\alpha n)^{1/2} D_{Red}^{1/2} v^{1/2} C_{Red} \quad (8)$$

Avec:

K_S : constante de vitesse

α : coefficient de transfert

D_{Ox} : coefficient de diffusion en cm^2/s

C : concentration de l'espèce au sein de l'électrolyte en mole/l

v : vitesse de balayage V/s

A : surface d'électrode en cm^2

n : nombre total d'électrons échangés.

II-1-4- Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques

L'étude des variations du courant et du potentiel du pic en fonction de la vitesse de balayage ($I_p = f(v^{1/2})$ et $E_p = f(\log v)$) peut nous informer sur la nature de l'étape limitante dans un processus électrochimique et sur le mécanisme à l'électrode :

- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, la réaction est régie uniquement par diffusion.
- Si $I_p = f(v^{1/2})$ est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption. Et dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.
- Si $E_p = f(\log v)$ est une droite :
 - a) de pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.
 - b) de pente différente de zéro et égale à $30/nF$ (mV), il s'agit d'un transfert de charge lent.

- Si $E_p = f(\text{Log } v)$ est une courbe et $I_p = f(v^{1/2})$ est une droite, on a affaire à un processus semi-rapide.

On note que pour un processus qui est régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique des espèces électroactives.

II-1-5- Avantages de la méthode

On peut citer :

- la rapidité de la mesure et la possibilité de limiter le nombre de réaction en jouant sur l'étendue du potentiel balayé,
- l'étude de la réoxydation des produits formés à l'électrode,
- la possibilité d'étudier des réactions inverses,
- l'analyse des solutions et la détermination des conditions d'oxydation ou de réduction (Nature, concentration.....),
- la détermination de certains paramètres électrochimiques comme le coefficient de diffusion et de la surface spécifique du matériau conducteur,

II-2- Coulométrie

La coulométrie est une méthode d'électrolyse exhaustive qu'on peut réaliser en imposant soit un courant, soit un potentiel à l'électrode de travail. Cette méthode permet d'évaluer la quantité de substance en partant de nombre de coulomb dépensé pour sa transformation électrochimique.

La méthode coulométrique est basée sur la loi de Faraday pour mesurer la quantité d'électricité (Q) nécessaire à la réaction électrochimique, et sa mise en œuvre n'est possible que dans le cas où la totalité de l'électricité est dépensée pour la réaction d'électrode considérée, c'est-à-dire lorsque le rendement en courant de cette réaction est égale à 100%.

Quand cette condition est remplie, on peut après avoir mesuré la quantité d'électricité mise en jeu, trouver la quantité de substance Q_T . La quantité d'électricité mise en jeu dans l'électrolyse est déterminée par la relation :

$$Q_T = Q_M + Q_R \quad \text{où:}$$

Q_M : Quantité d'électricité dépensée pour le métal.

Q_R : Quantité d'électricité résiduelle.

II-2-1- Principe de la méthode

La technique coulométrique consiste en la mesure de la quantité d'électricité Q mise en jeu au cours d'une transformation électrochimique. Dans une réaction électrochimique, la quantité de matière transformée m est liée à la quantité d'électricité Q mise en jeu par les lois de Faraday:

$$m = (A \cdot Q) / nF$$

Avec:

A : le poids atomique de l'élément à doser.

n : le nombre d'électrons mis en jeu.

F : la constante de Faraday.

La mesure de Q permet d'atteindre l'un des trois paramètres m , A ou n (à la condition de connaître les deux autres).

La coulométrie peut donc être utilisée pour déterminer :

- le nombre d'électrons échangés (n) en opérant sur une masse connue de substrat.
- la masse du substrat (m) si le nombre d'électrons échangés est connue.

II-3-Spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux, elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques se produisant aux interfaces électrode solution qui y prennent place en terme de circuits électriques équivalents. Ces « circuits » ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode.

Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité,...) qui sont placés en parallèle ou en série dans un circuit dont on tire la fonction de transfert. A partir de cette fonction on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents.

II-3-1- Principe

La méthode consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude (quelques millivolts) et étudier la façon dont le système électrochimique réponde à cette perturbation de l'état stationnaire. Le signal d'entrée est donné par :

$$e = E.\sin (\omega t) \quad (12)$$

et on obtient un signal de réponse qui correspond à un courant purement sinusoïdal sous la Forme:

$$i = I.\sin (\omega t + \varphi) \quad (13)$$

Où:

φ : angle de phase ; ω : la pulsation, ($\omega = 2\pi f$).

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée décrit la fonction de transfert et l'impédance de système.

$$Z = e / i \quad (14)$$

II-3-2- Circuit de Randles

L'analyse du comportement électrochimique par les méthodes d'impédances consiste à modéliser la cellule électrochimique par un circuit électrique équivalent. Différents modèles ont été proposés, ces circuits sont des modifications de circuit équivalent classiques de Randles qui est le prototype de circuit équivalent pour les systèmes électrochimiques [8].

En prenant en considération la capacité de la double couche C_d , on est conduit au circuit équivalent de randles, figure (4) où l'impédance faradique Z_f du circuit est remplacée par la résistance de transfert R_{ct} en série avec l'impédance de Warburg. On peut montrer que la partie hautes fréquences du diagramme d'impédance est un demi-cercle similaire à celui qui est obtenu dans le cas d'un circuit RC parallèle ou en série et la partie basse fréquence est une impédance de Warburg. L'extrapolation de la droite à 45° ; représentant l'impédance de Warburg dans le plan complexe. Différentes formes peuvent être obtenues pour le diagramme d'impédance dépendant des valeurs relatives des paramètres de charges et de diffusion. De ce fait, l'obtention des grandeurs électrochimiques par simple extrapolation de la droite à 45° peut être difficile.

Ce circuit comprend une résistance de l'électrolyte (R_e), une impédance faradique caractérisée par une résistance de transfert de charge (R_{ct}) et une impédance de diffusion (impédance de Warburg, Z_w) parallèle avec une capacité de double couche (C_d).

II-3-3- Circuit électrique équivalent à une cellule électrochimique

Vis-à-vis d'une excitation sinusoïdale une cellule électrochimique est équivalente simplement à une impédance et peut être caractérisée par un circuit électrique équivalent [9], formé de résistances et de capacités, figure (3) et traversé pour une excitation donnée par un courant de même amplitude et de même déphasage que la cellule réelle.

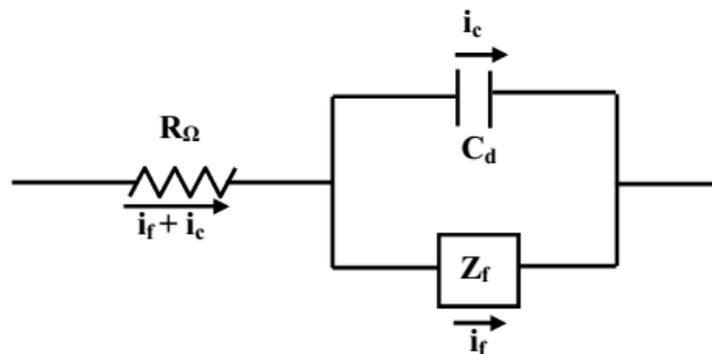


Figure 4: Circuit équivalent d'une cellule électrochimique.

On a introduit des éléments en parallèle pour rendre compte de ce que le courant total traversant l'interface de l'électrode de travail est la somme de contributions

distinctes d'un processus faradique (i_f), et de la charge de la double couche (i_c). La capacité de la double couche (C_{dl}) correspond exactement à une capacité pure. Le processus faradique doit être considéré comme une impédance générale (Z). Comme le courant global traverse aussi une résistance non composée de la solution, il faut introduire (R_e) en série dans le circuit.

II-3-4- Application aux systèmes réels

Une courbe réelle d'une impédance dans le plan complexe combine les caractéristiques des deux limites considérées, figure (5) :

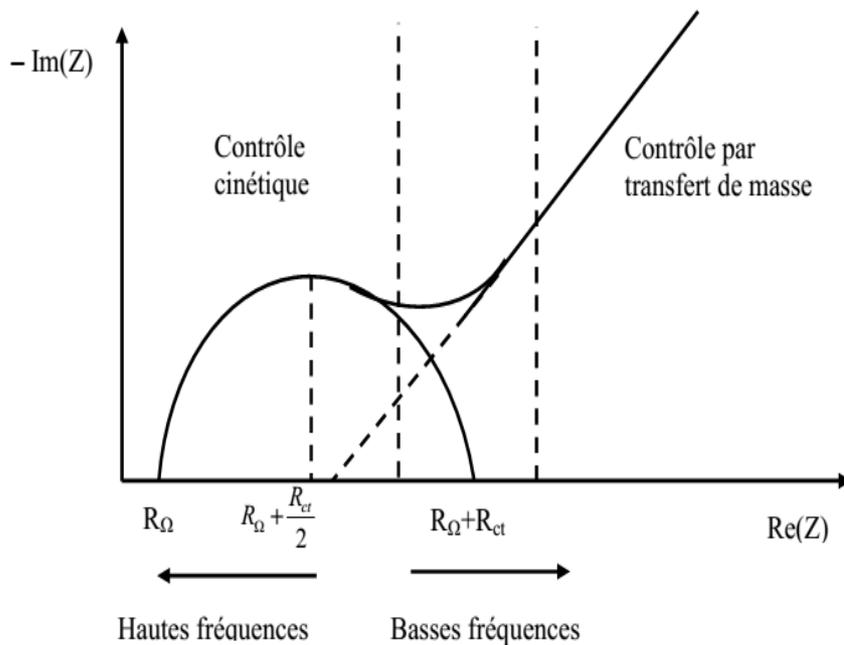


Figure 5 : Diagramme d'impédance pour un système électrochimique Equivalent au circuit de Randels.

Cependant l'ensemble des deux régions peut ne pas être définie pour un système donné quelconque. Les éléments déterminants sont la résistance de transfert de charge R_{ct} [10] et sa relation avec l'impédance de Warburg Z_ω qui est contrôlé par σ et ω . Les régions de transfert de masse et de contrôle cinétique sont respectivement situées aux basses fréquences et hautes fréquences.

II-3-5- Avantages de la méthode

La méthode d'impédance consiste en la caractérisation complète de l'interface et permet l'identification des processus qui se déroulent à une interface électrochimique. Cette méthode peut être d'une grande précision, et elle est fréquemment utilisée pour la détermination des paramètres du transfert de charge et les études de structure du double couche. La spectroscopie d'impédance peut nous donner des renseignements sur différents phénomènes électrochimiques tels que le comportement anodique des métaux, la résistance à la corrosion, les électrodes modifiées par un film de polymère redox et elle permet l'étude des électrolytes solides, l'estimation de l'état de charge des piles et accumulateurs.

II-4- Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée sur la détection des rayonnements émergents d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons balayant sa surface. Le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradient la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé poire d'interaction. Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents. Dans ce volume d'interaction les électrons de faisceau vont perdre leur énergie par collisions multiples avec les atomes du matériau générant ainsi de nombreux phénomènes secondaires : réflexion d'électrons et de photons, absorption d'électrons, courants induits, potentiels électriques, élévation de température locale, vibration du réseau.

II-5- Analyse chimique par EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

La spectrométrie X par dispersion en énergie (EDS -Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) est une technique d'analyse chimique multi-élémentaire très rapide et non destructive. Les détecteurs EDS font partie intégrante des microscopes électroniques à balayage. L'analyse dispersive en énergie consiste à étudier les rayonnements X des atomes constituant l'échantillon. Le faisceau électronique traversant l'échantillon provoque l'ionisation d'atomes, et ce dernier émet des rayons X

lors de sa désexcitation. L'énergie du rayonnement émis est caractéristique de la nature chimique de l'échantillon et permet donc de faire une analyse élémentaire, c'est-à-dire de savoir quels sont les atomes présents dans l'échantillon.

II-6- Analyse par rayons X et identification des phases

Lorsqu'un rayonnement incident de longueur d'onde fixée rencontre un matériau cristallin, la périodicité des positions atomique engendre des interfaces alternativement constructives des ondes renvoyées par chacun des atomes. Le résultat équivalant à des réflexions de l'onde incidente sur chacune des familles $\{h\ k\ l\}$ de plans cristallins lorsque la condition exprimée par la loi de Bragg est satisfaite :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (15)$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident, θ : est l'angle d'incidence, d : la distance des plans $\{h\ k\ l\}$ et n : un nombre entier.

REFERENCES

- [1] E. Schouler, G. Giroud, M. Kleitz, *Journal de chimie physique*, 9 (1973) 1309.
- [2] D. Ravaine, J. L. Souquet, *Journal de chimie physique*, 5 (1974) 693.
- [3] J. E. B. Randles 1994, *Trans. Faraday. Soc.*, 44 (1948) 327.
- [4] A. Sevic, *Coll. Cz. Chem. Com*, 13 (1948) 349.
- [5] P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953).
- [6] H. Matsuda, Y. Ayabe, *Z. Electrochem*, 59 (1955) 494.
- [7] R. Nicholson, I. Schain, *Anal. Chem*, 36 (1964) 706.
- [8] M. Chemla, F. Lantelme, *technique de l'ingénieur* (1980) 2175
- [9] M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters dans A.J. Bard (Ed.). *Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York; 15 (1989).
- [10] E. Sabatini, I. Rubinstein, *Journal of Physical Chemistry*; 91(1987) 6663.

CHAPITRE III
ELABORATION ET CARACTERISATION
DE n-Si/PPy-Cu

Dans ce chapitre sont rassemblés les principaux résultats d'étude électrochimique du monomère pyrrole, son électropolymérisation par oxydation électrochimique en milieu organique pour former des films stables et adhérents à la surface de l'électrode suivi d'une caractérisation électrochimique par la voltampérométrie cyclique, la coulométrie en mode galvanostatique et la spectroscopie d'impédance en milieu aqueux. Ce chapitre comporte aussi les résultats d'incorporation des particules métalliques de cuivre dans le film polymérique et des caractérisations par les méthodes physico-chimiques (voltammétrie cyclique, microscopie électronique à balayage et rayons X) du matériau composite élaboré.

I-ELECTROPOLYMERISATION DU PYRROLE SUR ELECTRODE DE CARBONE VITREUX

Avant d'étudier l'électropolymérisation du pyrrole sur des substrats semi-conducteur tel que le silicium du type n pour l'élaboration des matériaux composites polymère-métal, nous avons testé la polymérisation électrochimique du pyrrole sur une électrode classique, à savoir, l'électrode de carbone vitreux. L'objectif de cette étude est de comparer le comportement électrochimique du pyrrole et du polypyrrole (potentiel d'oxydation du pyrrole et potentiel de réduction et d'oxydation du polymère) sur les différentes électrodes utilisées.

I-1- Electropolymérisation du pyrrole sur carbone vitreux

La figure (1) représente le premier cycle du voltampérogramme, relatif à une solution de CH_3CN en 0.1 M TBAP, contenant 0.01 M de pyrrole sur une électrode de carbone vitreux ($\phi = 3 \text{ mm}$), enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 1,2 V/ECS, à une vitesse du balayage de 100 mV/s. On observe lors du balayage potentiel positif, un pic qui apparaît à un potentiel, $E_{pa} = 1 \text{ V}$ correspondant à l'oxydation du monomère en son radical cation qui conduit à la formation d'un film de polypyrrole. Au retour, on constate un pic de réduction situé à un potentiel, $E_{pc} = 0,2 \text{ V}$ correspondant à la réduction du film de polypyrrole déposé sur l'électrode.

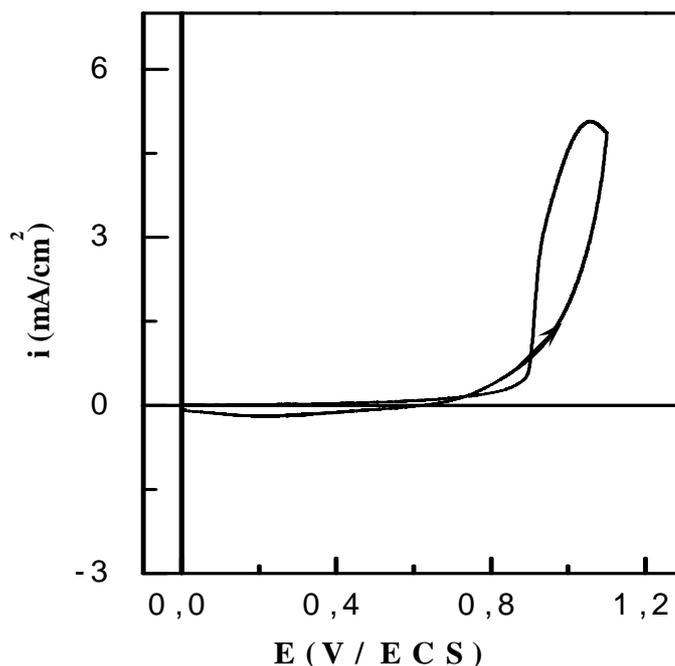


Figure 1: Voltammogramme cyclique du pyrrole dans une solution d'acétonitrile 0.1 M en TBAP sur une électrode de carbone vitreux, $v = 100$ mV/s

Dans la figure (2) est présenté l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques du même monomère. Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique aux environs de 0,50 V et au balayage de potentiel négatif un pic cathodique à 0,35 V. Le potentiel du pic d'oxydation se déplace vers des valeurs plus positives, un écart à la réversibilité est ainsi remarqué au fur et mesure qu'un film se développe sur l'électrode. L'augmentation de courant des vagues d'oxydation et des pics de réduction, est le signe qu'un polymère est entrain de se déposer sur l'électrode. L'intensité du courant des pics se stabilise après plusieurs cycles.

Après transfert de l'électrode modifiée par le film de polypyrrole dans une solution exempte de monomère, la courbe voltammétrie cyclique enregistrée entre -0.2 et +0.6 V présente d'une vague d'oxydation et de réduction au voisinage de 0.35 V caractéristique du système réversible du polypyrrole déposé à la surface de l'électrode de carbone vitreux (figure (3)).

L'électropolymérisation du pyrrole peut être réalisée également par oxydation à potentiel contrôlé 0,80 à 0,9 V/ECS, ce potentiel correspondant au pied de pic d'oxydation du pyrrole.

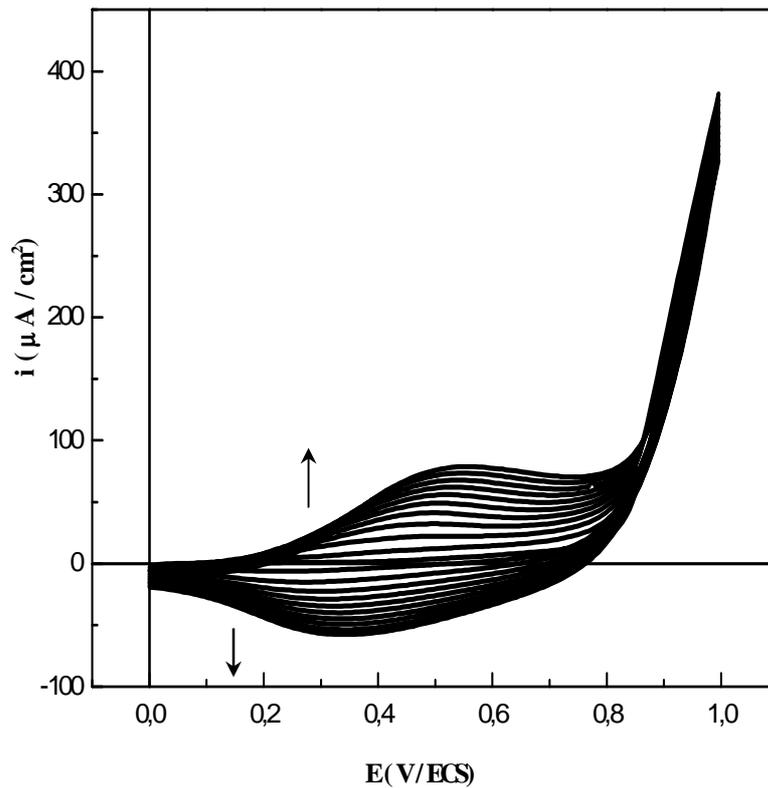


Figure 2 : Electropolymérisation du Pyrrole par balayages répétitifs sur une électrode de carbone vitreux dans CH_3CN 0,1 M en TBAP et 0.01M en Pyrrole à $v = 100 \text{ mV/s}$.

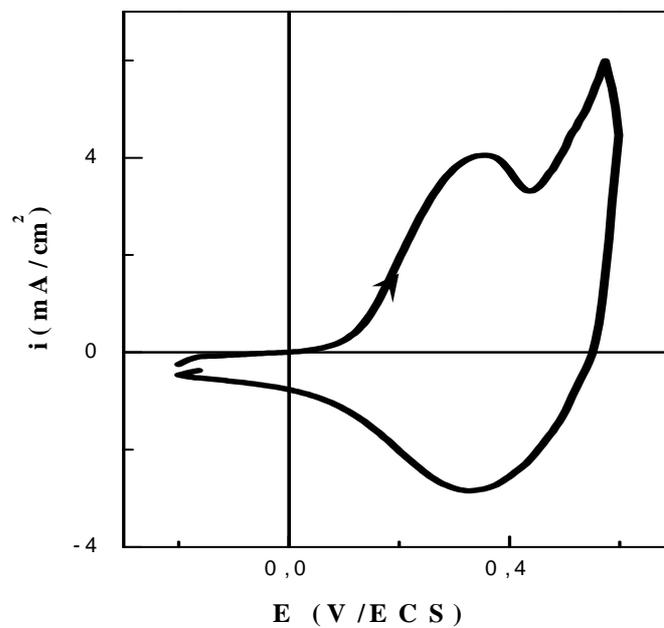


Figure 3 : Voltammogramme d'une électrode modifiée Cv/PPy dans une solution de CH_3CN et 0.1M en TBAP exempte de monomère, $v = 10 \text{ mV/s}$

L'épaisseur du polymère peut être contrôlée par la quantité de charge consommée au cours de l'électropolymérisation. Elle est calculée par la formule suivante:

$$\Gamma = (Q / nFA)$$

où Q est trois fois la charge mesurée, à faible vitesse de balayage, sous la vague d'oxydation du polypyrrole, dans la mesure où celui-ci s'oxyde à raison d'un électron pour trois fois motifs pyrroliques. F est le nombre de Faraday et A la surface de l'électrode.

I-2- Effet de la quantité d'électricité consommée sur l'épaisseur des films du polypyrrole

La figure 4 représente les voltampérogrammes cycliques relatifs au polypyrrole obtenu par oxydation électrochimique à potentiel imposé ($E = 0.85 \text{ V}$) d'une solution de CH_3CN contenant le 0.1M TBAP comme électrolyte support et 4.10^{-3} M en pyrrole, après passage d'une charge de 3 mC ($\Gamma = 0,76.10^{-8} \text{ mole/cm}^2$) (figure 4, courbe a), 6 mC ($\Gamma = 1,30.10^{-8} \text{ mole/cm}^2$) (figure 4, courbe b) et 12 mC ($\Gamma = 2,81.10^{-8} \text{ mole/cm}^2$) (figure 4, courbe c). L'analyse des films est réalisée dans une solution ne contenant pas le monomère. Comme le montre, les voltampérogrammes cycliques, on remarque lors du balayage une augmentation de l'intensité des pics d'oxydation et de réduction du polymère déposé avec la charge passée en oxydation du monomère.

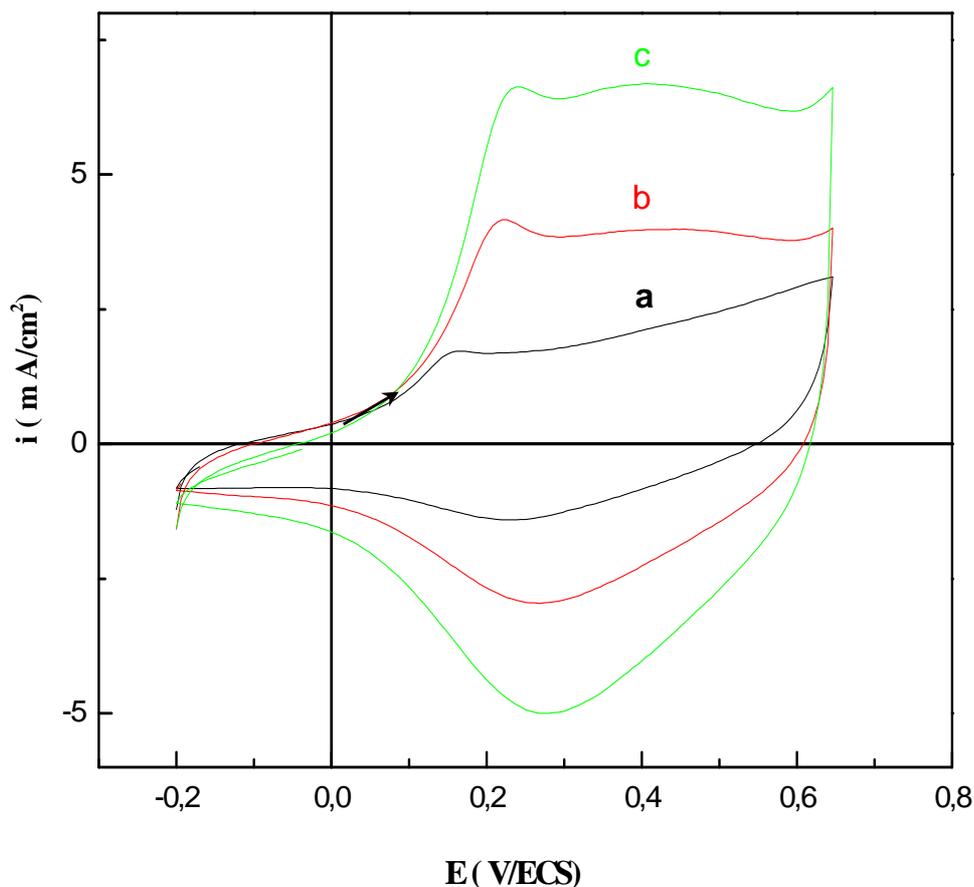


Figure 4 : Voltamprogrammes cycliques des films de polypyrrole, obtenus sur une électrode de carbone vitreux, tracées après transfert de l'EM dans un électrolyte ne contenant pas le monomère, à $v = 10 \text{ mV/s}$, après passage : (a) 3 mC, (b) 6 mC, (c) 12 mC.

II-PREPARATION ET CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE DE

n-Si/PPy-Cu

Dans cette partie, nous allons étudier dans un premier temps l'état de surface du substrat de silicium sur lequel le polymère doit être déposé. Dans un deuxième temps, on étudiera le comportement électrochimique du monomère pyrrole en milieu acétonitrile sur une électrode de silicium du type n. Ensuite, on étudie le dépôt du cuivre dans le film de polypyrrole. Cette partie sera achevée par des études des propriétés électriques du matériau composite formé par la technique de spectroscopie d'impédance

et des analyse aux rayons X et microscopie électronique à balayage. Enfin, des résultats préliminaires sur la caractéristique I-V des dispositifs ainsi fabriqués seront présentés.

II-1-Protocole du traitement chimique de surface de Si (cas général)

Dans tous les processus de déposition, la surface et la morphologie du substrat joue un rôle très important dans la détermination de la structure et les propriétés de l'espèce déposée à sa surface. Pour la déposition d'un métal sur un substrat semi-conducteur tel que le silicium, les conditions expérimentales (temps, nature de milieu de traitement,...etc.) doivent être bien déterminées pour avoir une surface stable durant tout le processus de déposition.

Avant chaque expérience électrochimique, le substrat de silicium subit un traitement préalable. Les plaques de silicium sont dégraissées par l'acétone et l'éthanol respectivement pendant 10 minutes, puis lavées soigneusement à l'eau distillée. Ces plaques subissent ensuite un traitement chimique par une solution d'acide fluorhydrique dilué à 5%, pendant 5 minutes [1]. Au cours de ce traitement, il est admis que la passivation de la surface du silicium par l'hydrogène est obtenue par l'immersion dans HF [2-4] et la formation des liaisons Si-H après la dissolution de la couche d'oxyde de silicium (SiO₂) [5, 6].

Il est à noter qu'avant chaque expérience, un barbotage de la solution par un gaz inerte comme l'azote pendant quinze (15) minutes permet d'éliminer les traces d'oxygène dissout dans la solution.

On note aussi que tout les processus de l'électropolymérisation ont été effectués dans l'acétonitrile. Ce dernier et parmi les solvants les plus utilisés pour l'obtention d'une solubilité totale du monomère pyrrole. La surface hydrogénée du silicium (formation des liaisons Si-H) obtenu après le traitement par l'acide fluorhydrique est plus stable dans ce milieu. Cette hypothèse a été déjà vérifiée dans la littérature [7, 8].

II-2- Comportement électrochimique du substrat de n-Si

Pour déterminer le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte, une voltammétrie cyclique d'une solution d'acétonitrile 0,1 M en perchlorate de lithium a été effectuée sur une plaque de silicium du type n de surface 0,5 cm² environ, à une vitesse du balayage de 100 mV/s (figure (5)).

La figure (5) représente un voltampérogramme cyclique enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre -2 et 1.5 (V/ ECS). On remarque d'après la courbe de voltammétrie cyclique obtenue l'absence des pics de réduction et d'oxydation dans la gamme choisie. Le domaine de stabilité du solvant et de l'électrolyte est très large et favorable à notre étude électrochimique.

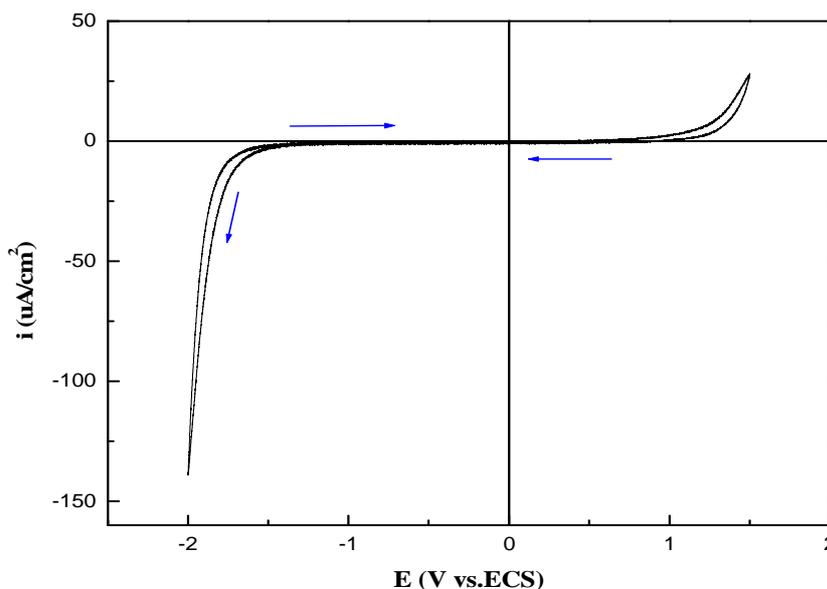


Figure 5 : voltampérogramme cyclique d'une solution CH_3CN et 10^{-1} M en LiClO_4 sur une électrode de n-Si ($S=0,5\text{cm}^2$), $v = 0.1\text{V/s}$.

II-3- Electropolymérisation de pyrrole sur n-Si par voltammétrie cyclique

La figure (6) montre le voltampérogramme relatif à une solution de CH_3CN 0,1 M en LiClO_4 , contenant 0.01 M en monomère pyrrole sur une électrode de n-silicium, enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre -1 et 1,1 V/ ECS, à une vitesse de balayage de 100 mV/s.

Le voltampérogramme se caractérise par une augmentation très importante du courant anodique à partir de + 0,8 V correspondant à l'oxydation du monomère pyrrole pour former le polymère. Au balayage retour, une vague de réduction est observée vers -0,4 V attribuée à la réduction du polypyrrole formé au cours de son oxydation. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus sur une électrode de carbone vitreux et platine, (paragraphe I-1). Notons que la réaction d'oxydation du monomère est irréversible et le film de polymère réduit est à l'état neutre sous la forme isolé.

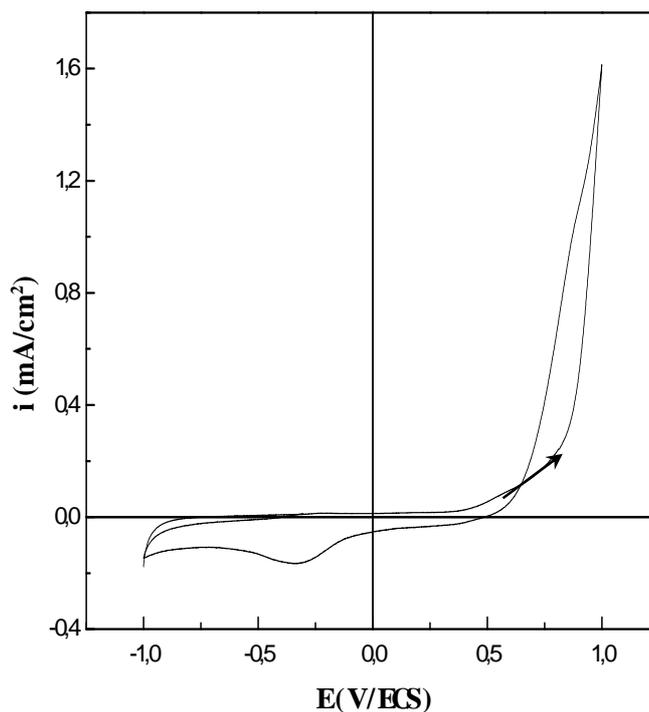


Figure 6 : voltampérogramme cyclique numérique sur une électrode de n-Si dans CH_3CN 0,1 M en LiClO_4 et 0.01M en pyrrole, à $v = 100 \text{ mV/s}$.

Au cours de l'enregistrement successif des voltampérogrammes comme illustré à la figure (7), le potentiel du pic d'oxydation se déplace légèrement vers des valeurs plus positives et celui du pic de réduction vers des valeurs plus négatives. Ce déplacement de ce potentiel est accompagné d'une augmentation de l'intensité du courant des pics d'oxydation et de réduction du système redox, attestant de ce fait que le polypyrrole est entrain de se former et déposer sur la surface de l'électrode de n-silicium.

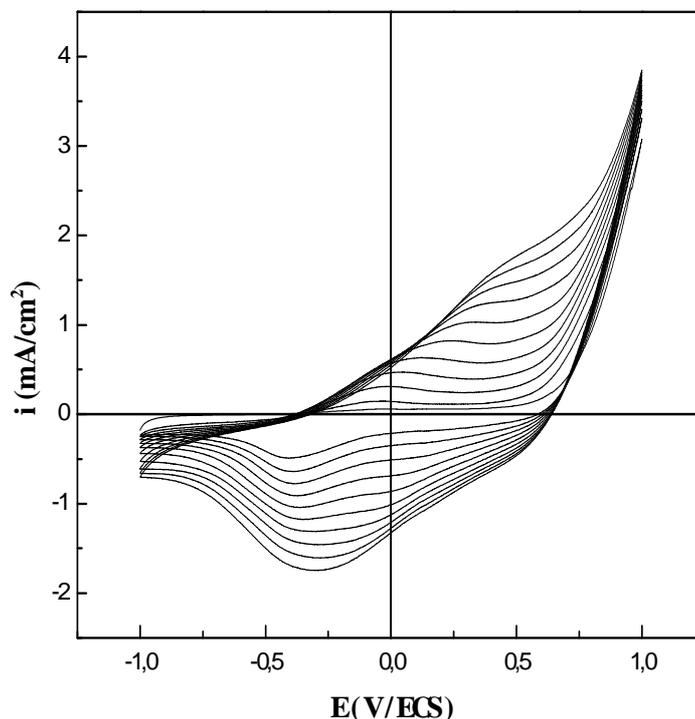


Figure 7 : Electropolymérisation du Pyrrole par des balayages répétitifs sur n-Si dans CH₃CN 0,1 m en LiClO₄ et 0.01M en Pyrrole à $v = 100$ mV/s.

II-3-1- Influence de la vitesse de balayage

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur le comportement électrochimique du polypyrrole, nous avons réalisé une étude voltampérométrique à plusieurs vitesses de balayage à savoir 5, 10, 20, 30 et 50 mV/s. les courbes obtenues sont représentées dans la figure (8).

L'ensemble des courbes illustrées cette figure suivante est caractérisée par une vague de réduction correspondante à la réduction du polymère formé. Le potentiel de réduction est observé vers - 0.75 (V/ ECS) pour une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Un déplacement de ces pics vers les potentiels positifs est observé quand on passe des fortes vitesses vers les faibles vitesses de balayage. A titre d'exemple, le potentiel de réduction passe de - 0.75 V à -0,4 V pour des vitesses de balayage de 50 et 5 mV/s respectivement.

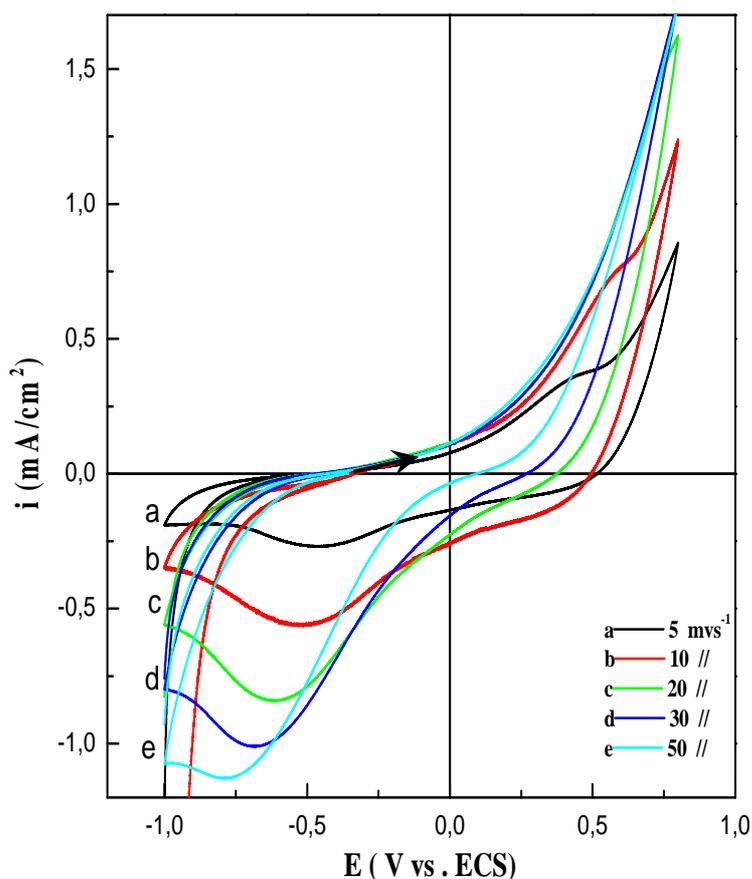


Figure 8: Effet de la vitesse de balayage sur la déposition électrochimique d'un film de PPy sur n-Si, a): 5, b):10, c):20, d):30, e):50 mV/s.

Les valeurs des différents potentiels des pics (E_{pc}) ainsi que les valeurs des courants des pics cathodique I_{pc} analysés sont portées dans le tableau (1).

Tableau 1: Valeurs des courants et des potentiels de pics obtenus pour les différentes vitesses de balayage.

| V_b (mV/s) | 5 | 10 | 20 | 30 | 50 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| E_{pc} (Vvs.ECS) | -0.4 | -0.5 | -0.6 | -0.65 | -0.75 |
| I_{pc} (mA) | -0.25 | -0.54 | -0.78 | -1 | -1.16 |

L'analyse des courants des pics cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage donne une courbe de concavité tournée vers l'axe des vitesses de

balayage, figure (9). Ce qui implique que le processus à l'électrode est régi par un transfert de charge associé à une réaction chimique.

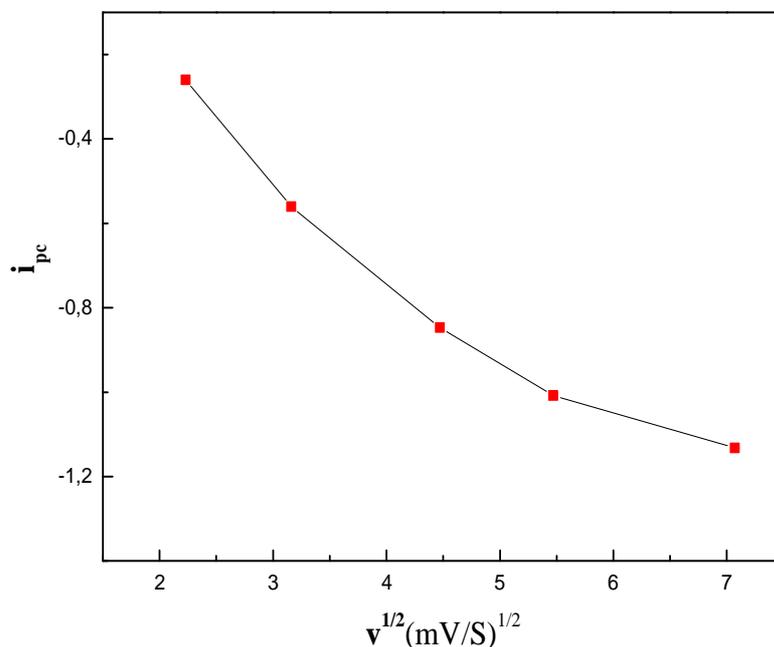


Figure 9 : Variation des courants de pics en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

II-4- Electropolymérisation du pyrrole par coulométrie galvanostatique

A travers les premières manipulations concernant le dépôt du film de polymère à la surface de l'électrode de silicium par voltammétrie cyclique, nous avons constaté que le film de polypyrrole déposé est mince. Le dépôt d'un film épais nécessite plus de temps ceci nous a conduit à faire appel une autre technique d'électrodéposition comme la coulométrie en mode galvanostatique.

Dans la but de former un film de polymère (polypyrrole) épais, une électropolymérisation de pyrrole 0.01 M a été effectuée sur une électrode de n-silicium en milieu acétonitrile 0.1M en LiClO₄ comme électrolyte support pour assurer la conductivité du milieu réactionnel, en imposant un courant de 0,5 mA pendant cinq cents (500) secondes. Le courant a été choisi en se référant au résultat de la voltammétrie cyclique. La réponse électrochimique de l'électrode modifiée est montrée sur la figure (10) [9].

Un dépôt de film de polypyrrole de couleur rouge initiale converti au fur et à mesure en couleur noire et dont la couche augmente avec le temps de polarisation est observé à la surface de l'électrode. Ce film apparaît clairement au moment où le potentiel commence à se stabiliser à $E = 1.25$ (V / ECS) et à partir de $t = 200$ s.

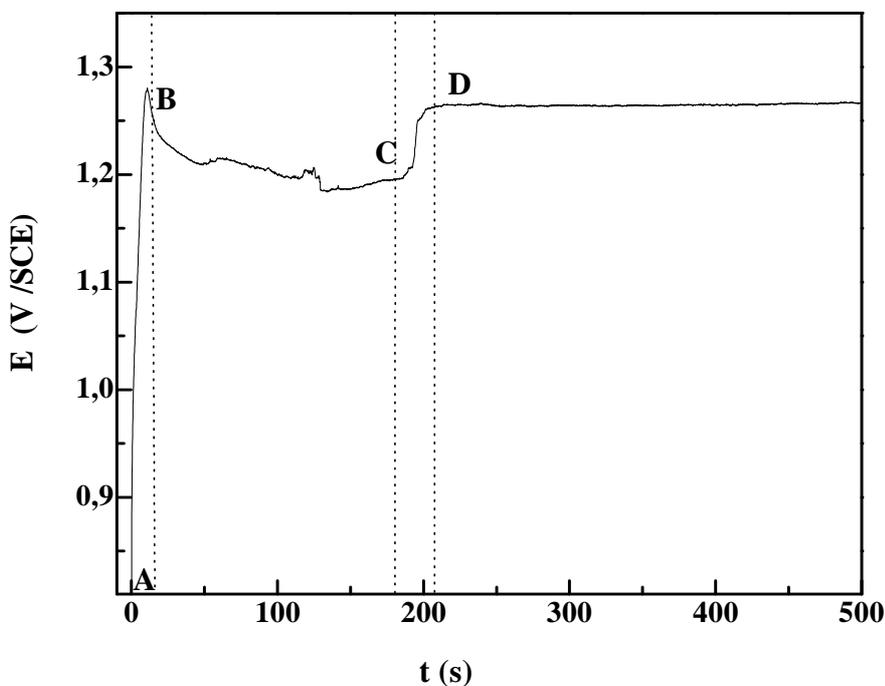


Figure 10 : Courbe de coulométrie d'une solution de CH_3CN contenant 0.01M en Py et 0,1 M en LiClO_4 , sur une électrode de n-Si, à $I_{\text{imposé}} = 0.5\text{mA}$

La courbe potentiel-temps représentée sur la figure (6) peut être répartie en quatre zones distinctes schématisées dans la figure (11). Il est à noter que ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans la littérature et en particulier ceux de F. A. Harras et ses collaborateurs [9]:

Zone 1: A-B Correspond à l'oxydation du silicium et la nucléation du polypyrrole.

Zone 2: B-C Dans cet intervalle, le potentiel diminue rapidement puis il reste constant, et le polymère commence à se déposer dans les nanopores de n-silicium.

Zone 3: C-D le potentiel augmente et il atteint une valeur maximale (1.25 V/ECS) au point D, ce qui implique que tous les nanopores de n-silicium ont été remplis par le polymère.

Zone 5 : après E Le potentiel reste constant, et le polymère commence à se déposer sur la surface de silicium.

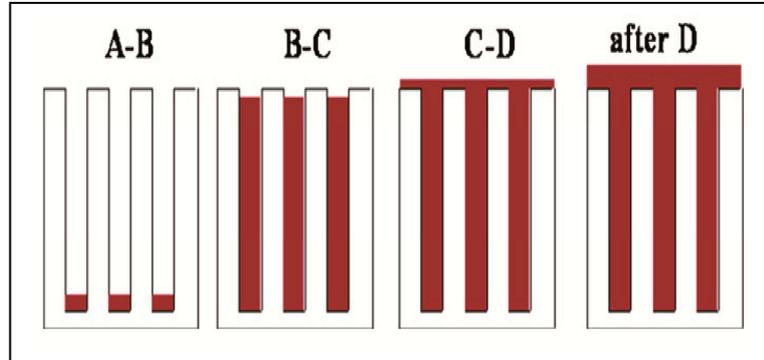


Figure 11: Schéma de croissance du film de polymère par zone.

Le calcul de la charge Q nous permet de déterminer l'épaisseur de film de polypyrrole déposée. La masse déposée est proportionnelle à la quantité de courant électrique ayant traversé le système, selon la loi de Faraday: [10- 13]

$$m = M.i.t / n.F = M.Q / 2F = \rho.S.d \quad \text{d'où}$$

$$d = M.Q / n.\rho.F$$

d (cm) : Epaisseur de la couche du polymère déposée

Q (mC/cm²): la quantité de charge mesurée de polypyrrole obtenue par l'intégration de

L'allure E-t pendant 500s.

M : masse molaire de polypyrrole ($M= 67 \cdot 10^{-3}$ kg/mol).

ρ : densité de polypyrrole ($\rho=1500\text{kg/m}^3$).

F : la constante de Faraday (96 500 Coulombs/mole).

S (cm²): La surface géométrique d'électrode

II-4-1-Influence du courant imposé

Les propriétés des polymères dépendent fortement des conditions expérimentales de leurs synthèses. C'est dans ce contexte que des expériences ont été effectuées en imposant différents courants d'électrolyse.

Dans la figure (12) est présenté les courbes de variation de potentiel-temps (chronopotentiométrie) pour l'électrodéposition des films de polypyrrole sur une électrode de n-Si à différentes valeurs des courants imposés 0.3 mA, 0.5 mA et 0.7 mA dans une solution d'acétonitrile 0.1 M en LiClO₄ et 0.01 M en monomère pyrrole.

On remarque que le potentiel d'oxydation du monomère augmente avec l'augmentation du courant imposé. Pour les trois courants imposés, le potentiel augmente pour atteindre une valeur maximale en quelques secondes (point B) puis il se stabilise jusqu'aux remplissages des nanopores (intervalle B-C) puis il atteint une valeur maximale correspondant à la croissance des germes formés (intervalle C-D) suivi de l'accumulation de la couche de polypyrrole formé (à partir de D).

On constate aussi que l'intervalle B-C concernant le remplissage des naopores du silicium par le film de polymère diminue avec l'augmentation du courant imposé. A titre d'exemple, ce domaine est de 400 secondes pour un courant de 0.3 mA. Alors qu'a courant 0.7 mA, il ne dépasse pas 50 secondes.

Ces résultats montrent clairement que le dépôt du film de polymère s'effectue mieux à des courants faibles. En effet, il est général que plus le courant est faible, la qualité du dépôt est meilleure (homogénéité, adhérence, stabilité...).

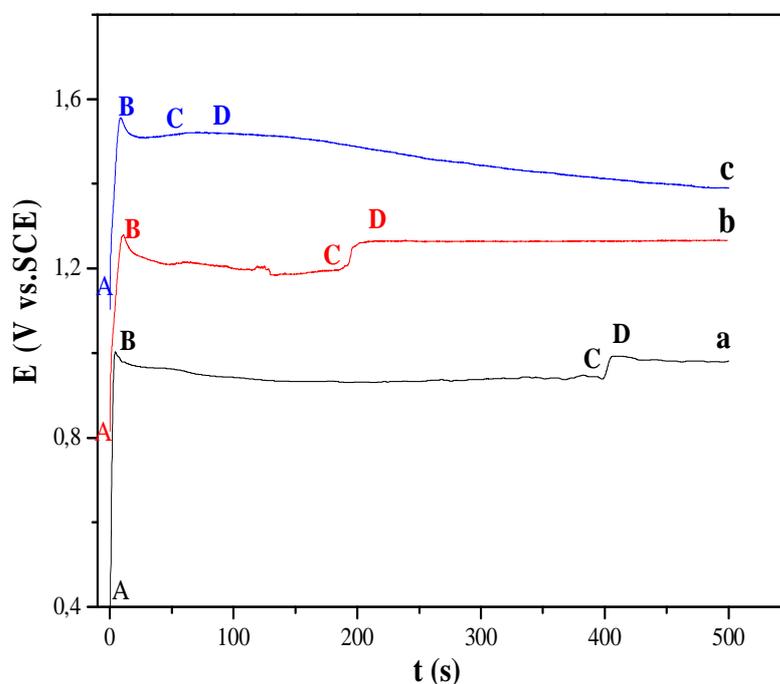


Figure 12: Courbe de chronopotentiométrie d'une solution de CH₃CN contenant 0.01 M en monomère et 0,1 M en LiClO₄, sur une électrode de n-Si, à courant imposé

a : 0.3 mA; **b :** 0.5 mA; **c :** 0.7 mA.

Ensuite, les paramètres temps de remplissage des pores de silicium, quantité de charge et épaisseur du film obtenu à différents courants imposés sont regroupés dans le tableau 2. On remarque d'après ce tableau que le remplissage des pores est plus rapide à courant élevé (0.7 mA) et conduit à des couches de faible épaisseur.

Tableau 2. Valeurs du temps, charges passées et épaisseurs des films en fonction du courant imposé

| Current (mA) | Time BC (s) | q_{BC} (mC) | d (μm) |
|---------------------|--------------------|----------------------------|---------------|
| (a) 0.3 | 389.2 | 116.76 | 0.67 |
| (b) 0.5 | 171.5 | 85.75 | 0.49 |
| (c) 0.7 | 51.66 | 36.162 | 0.20 |

II-5-Electrodéposition du polypyrrole à potentiel imposé

Comme on a vu dans le paragraphe **I-1**, les films de polypyrrole peuvent être déposés à potentiel imposé. Nous avons effectué un dépôt électrochimique du polypyrrole à potentiel imposé 0.85 V (potentiel du pied du pic d'oxydation du monomère pyrrole) sur une électrode de silicium. Le processus d'électrodéposition a été suivi par le tracé de la courbe courant-temps (figure 13A).

Pour avoir des informations sur le temps maximal de la formation des premiers germes, nous avons effectué un agrandissement de l'intervalle (0 - 25 secondes), figure (13B). D'après cette dernière la valeur du temps maximal t_{\max} est de l'ordre 1.99 s, avec une valeur de l'intensité maximale ($i_{\max} = 2.55 \text{ mA/cm}^2$).

Sur la courbe de la figure (13 A), on peut distinguer trois zones principales :

✚ La zone **I** ($t < t_{\max}$) correspond au tout premier instant du processus où la croissance de la densité de courant est observée. Cette étape est associée à la charge de la double couche électrochimique.

✚ La diminution de la densité de courant dans la zone **II** ($t_{\max} < t < t_1$) est la conséquence d'une croissance de premiers germes de dépôt. Dans cette zone, la croissance des germes se fait d'une façon aléatoire.

✚ Dans la zone **III** ($t > t_1$), la croissance des nuclei n'est plus indépendante, elle se fait par conséquent sur les premiers germes déjà déposés, d'où une baisse de la densité de courant. Cette diminution de courant est due à une baisse de la surface active de l'électrode de travail.

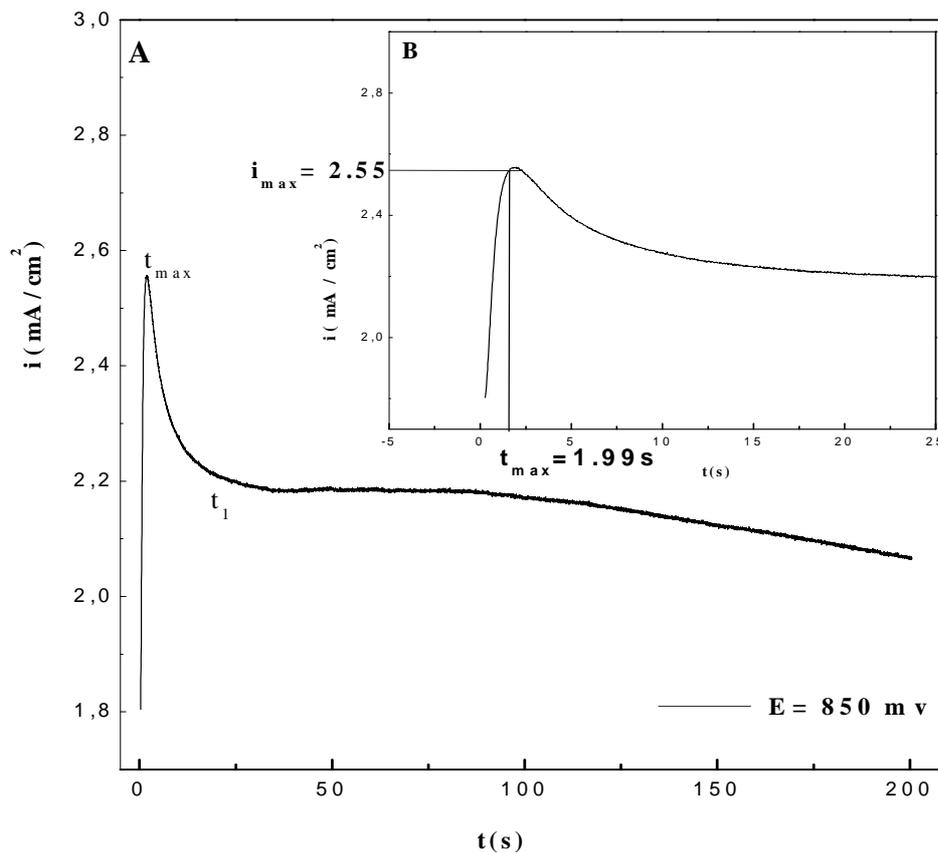


Figure 13 : A) Chronoampérométrie d'électrodéposition de PPy sur n-Si à $E = 0.85V$,
B) Agrandissement de l'intervalle 0-25 secondes.

Deux modèles théoriques peuvent être proposés dans la littérature. A titre d'exemple on peut citer le modèle bidimensionnelle (2D) proposé par Fleischmann et ses collaborateurs [14] et le modèle tridimensionnelle proposé par Scharifker et Hills [15] afin d'expliquer le type de nucléation du polypyrrole (progressive ou instantané).

Dans la figure 14 nous avons présenté le tracé de la courbe courant-temps expérimentale déterminée à partir de la courbe chronoampérométrie réalisé sur le silicium à $E = 0.85V$ (figure 13 A) et ceux des modèles théoriques précédents (figure (14)) en 2 D. Nous avons ensuite tracé les mêmes courbes en 3 D (figure (15)).

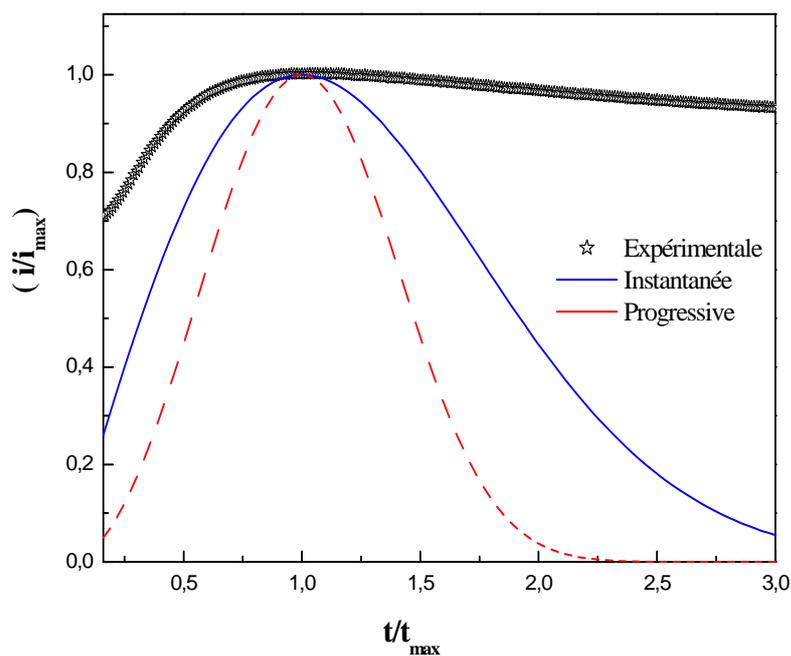


Figure 14 : Courbes de nucléation en 2D de Si/PPy obtenu à partir de la courbe chronoampérométrique à $E = 0.85V$ et à partir du modèle théorique

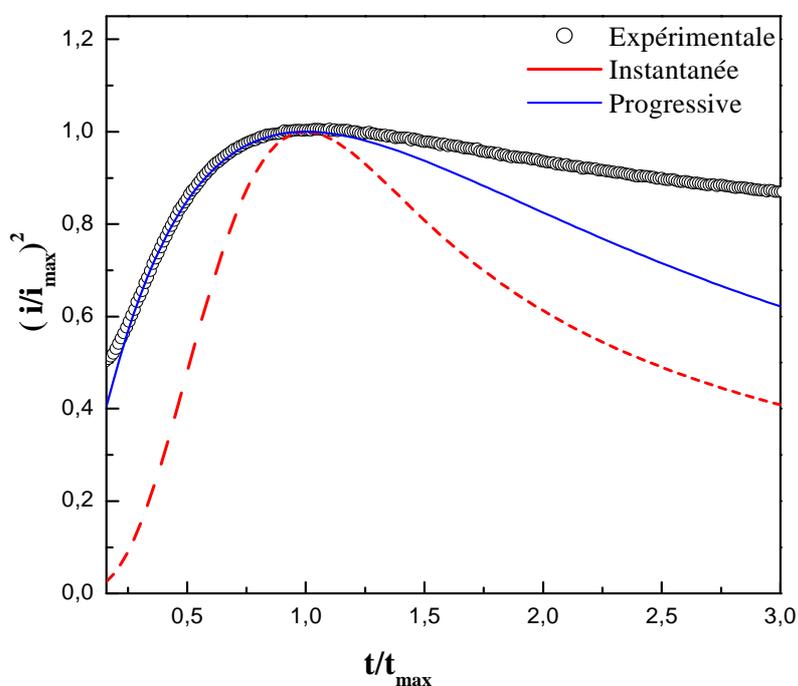


Figure 15 : Courbes de nucléation en 3D de Si/PPy obtenue à partir de la courbe chronoampérométrique à $E = 0.85 V$ et à partir du modèle théorique.

La comparaison des courbes expérimentales obtenues avec celles des modèles de nucléation 2 D (figure (14)) montre que les tracés expérimentaux sont éloignés des modèles théoriques, ce qui révèle que l'électrodéposition du polypyrrole ne fait pas intervenir une nucléation de type 2D. En revanche, les courbes expérimentales se rapprochent beaucoup plus des modèles de nucléation 3D, comme le montre la figure (15). Les tracés expérimentaux se rapprochent du modèle de nucléation instantanée et surtout aux premiers instants de dépôt.

Un écart commence à être observé lorsque t_{\max} dépasse la valeur de 2. D'après ces résultats, on peut conclure que l'électrodéposition du polypyrrole est régie par une nucléation instantanée en mode 3D. En effet, les films de polymère se déposent à la surface des électrodes sous forme de multicouches.

III-TECHNIQUE DE PREPARATION D'UNE ELECTRODE MODIFIEE PAR UN FILM DEPOLYMERE CONTENANT DES PARTICULES METALLIQUES DE CUIVRE

Après le dépôt de polymère sur le silicium de type -n- par oxydation électrochimique du monomère pyrrole dans une solution d'acétonitrile 0.01 M en LiClO_4 , l'électrode modifiée ainsi obtenue est immergée dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre (CuSO_4) 0.008 M à pH 5, pendant quelques minutes pour permettre l'insertion des cations Cu^{+2} dans le film du polymère par des interactions chimiques.

L'électrode est par la suite soigneusement lavée à l'eau distillée plusieurs fois pour éliminer l'excès des cations de cuivre non- associés au polymère, puis plongée dans une solution aqueuse 0.1 M Na_2SO_4 . Elle est ensuite réduite par balayage de potentiel entre 0 et -1.4 V pour précipiter les particules de cuivre sous sa forme métalliques dans le film de polymère. Ce processus peut être répété plusieurs fois pour augmenter la quantité de métal incorporée dans le polymère. Le procédé de préparation de l'électrode modifiée est résumé dans la figure (16).

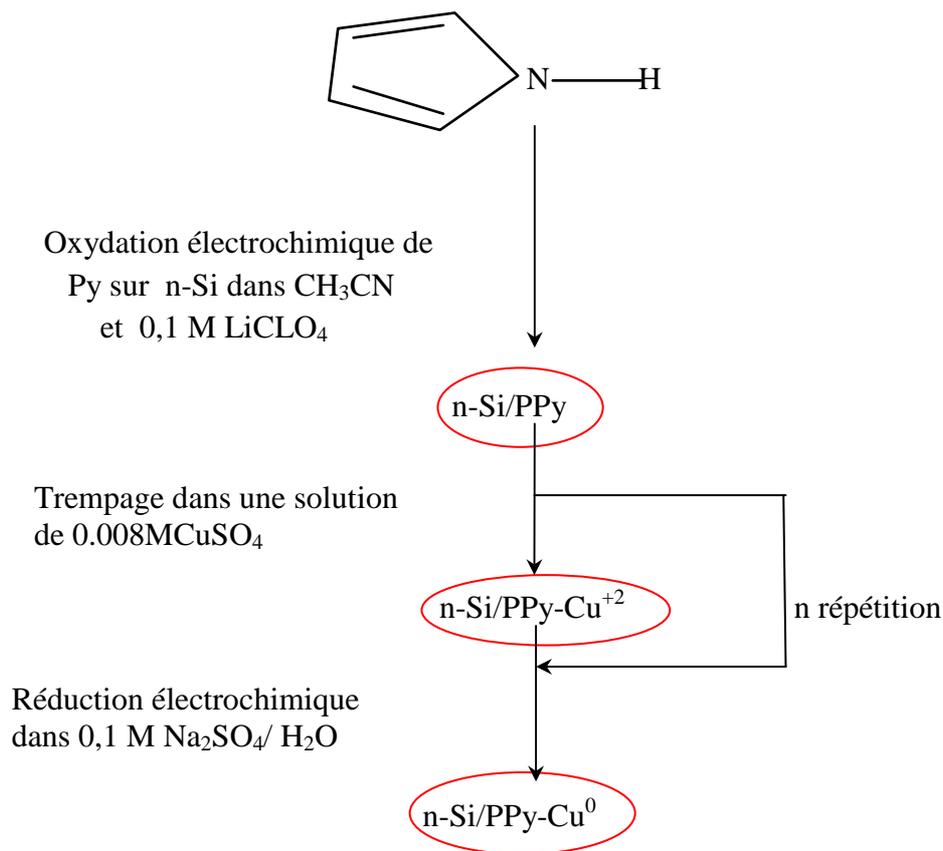


Figure 16: Technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de polypyrrole contenant des microparticules de cuivre.

III-1-Etude électrochimique du cuivre sur une électrode de carbone vitreux

Le comportement électrochimique de cuivre a été étudié, sur une électrode de carbone vitreux ($\phi = 3$ mm), dans une solution aqueuse contenant Na₂SO₄ 10⁻¹ M comme électrolyte support et le sel CuSO₄.10⁻² M. Le voltampérogramme cyclique, enregistré à une vitesse de balayage $v = 20$ mV/s dans une gamme de potentiel comprise entre $-0,3$ et $0,2$ V vs.ECS. La figure (17) montre lors du balayage de potentiel négatif un pic de réduction du cuivre observé à un potentiel, $E_{pc} = -0,15$ V. Au balayage retour on constate un pic d'oxydation à $E_{pa} = +0,07$ V correspond à la réduction du cuivre.

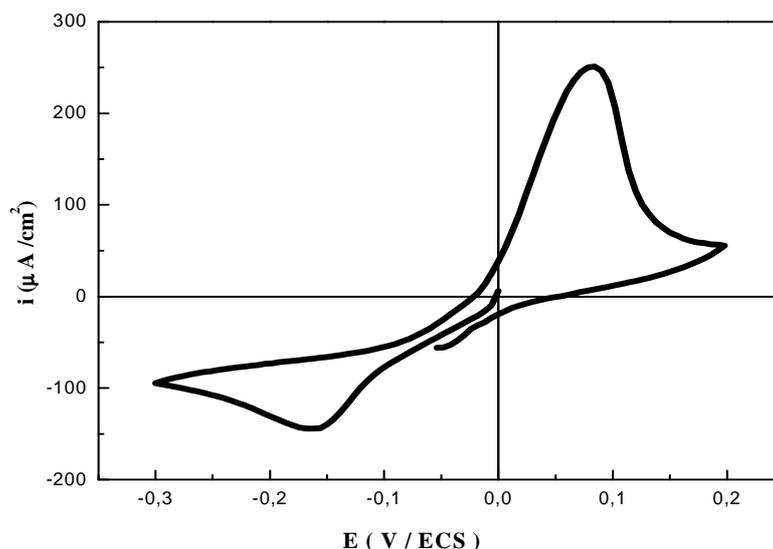


Figure 17 : Electrodeposition de cuivre sur une électrode de carbone vitreux (1 cycle), entre -0.3 et 0.2 V/ ECS, avec $v = 20 \text{ mV/s}$

La figure (18) représente l'enregistrement successif de voltampérogrammes cycliques relatifs à une solution de cuivre. Nous remarquons lors du balayage de potentiel positif un pic anodique aux environs de + 0,07 V et au balayage de potentiel négatif un pic cathodique à - 0,11 V. L'intensité de ces pics augmente au cours du cyclage. Le potentiel du pic d'oxydation et de réduction se déplace très légèrement vers des valeurs plus positives. Après le premier cycle, l'intensité du courant des pics anodique et cathodique reste pratiquement constante même on augmentant le nombre des cycles.

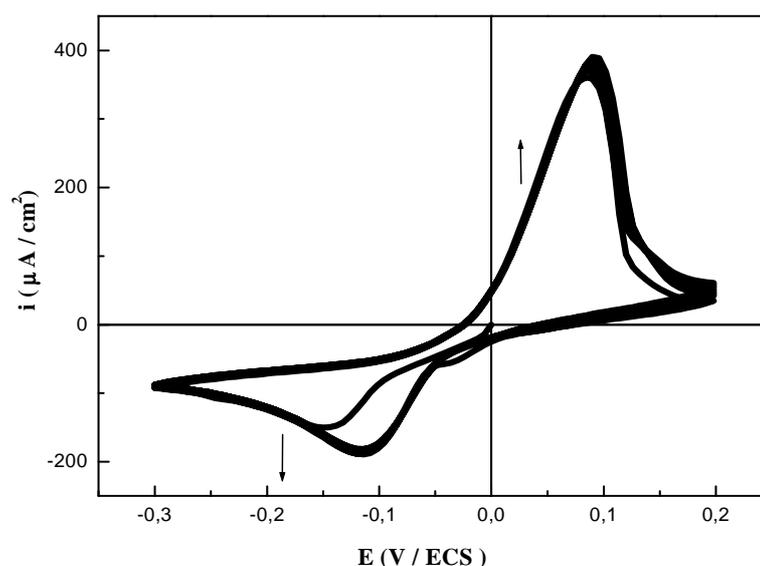


Figure 18: Electrodeposition de cuivre sur carbone vitreux, à balayage répétitif, entre -0.3 et 0.2 V, à $v = 20 \text{ mV/s}$.

III-2- Etude électrochimique du cuivre sur n-Si

Le comportement électrochimique de cuivre a été étudié, sur une électrode de n-Si, dans une solution aqueuse de CuSO_4 0.008 M, contenant 0.1 M Na_2SO_4 à pH 5.

Le voltampérogramme enregistré à une vitesse de balayage $v = 20$ mV/s dans une gamme de potentiel comprise entre -1.4 à 1 (V/ ECS), figure (19). Cette courbe montre que lors du balayage aller on observe un courant cathodique qui apparaît à un potentiel d'environ -0.75 V. Ce pic est caractéristique d'un dépôt de cuivre à la surface d'une électrode de silicium. Au balayage retour, un courant anodique important apparaît à un potentiel d'environ 0.5 V. Ce pic unique est associé à la dissolution de la couche de cuivre précédemment formée.

On remarque aussi que le voltamogramme présente un croisement des branches allé et retour vers 0.6 V, ceci s'explique par la formation des premiers germes (nucléation) de cuivre déposé sur le substrat de silicium. Un comportement similaire a été déjà décrit par Azizi et ses collaborateurs [16].

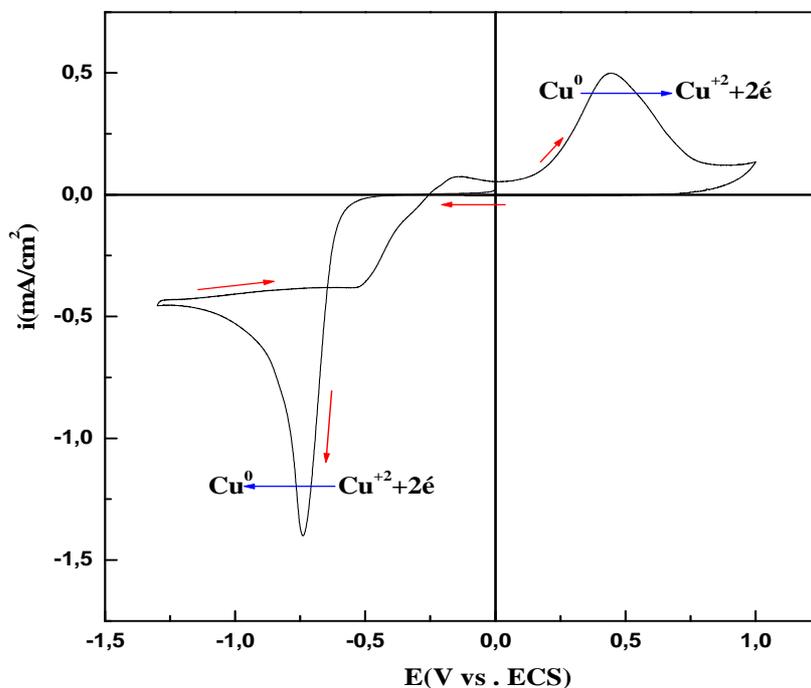


Figure 19 : Electrodéposition de cuivre sur n-Si, à $v = 20$ mV/s

III-3- Incorporation du Cuivre dans le film de polymère

Dans le but d'incorporer des particules de cuivre dans le film de polypyrrole, une électrode de n-Si modifiée par un film de polypyrrole est plongée dans une solution de sulfate de cuivre 0.008 M à pH 5 pendant vingt minutes pour permettre l'incorporation du cuivre dans le film de polypyrrole par des interactions chimiques, suivi d'une réduction électrochimique par balayage de potentiel entre 0 et -1.3V des cations cuivrique retenue dans le film de polymère en cuivre métallique dans une solution aqueuse 0.1 M en Na₂SO₄ exempte des cations Cu²⁺, figure (20).

La courbe de réduction du cuivre obtenue présente un pic large est intense vers -0,9 V attribué au dépôt du cuivre sur l'électrode de silicium modifiée par le film de polypyrrole.

Ces résultats confirment sans ambiguïté l'incorporation de particules de cuivre dans le film de polymère.

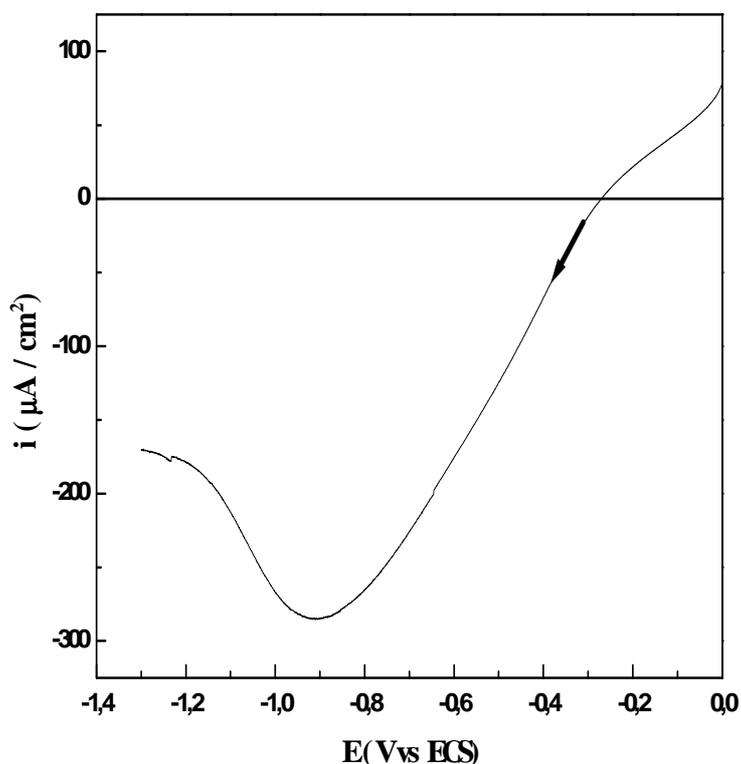


Figure 20 : électrodéposition de cuivre sur n-Si/PPy par balayage à $v = 10 \text{ mV/s}$ après trempage dans une solution de 0.008 M Na₂CuSO₄, à $t = 20 \text{ min}$.

IV-CARACTERISATION PAR SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE DU SILICIUM TRAITE ET DU MATERIAU COMPOSITE

IV-4-1- Spectroscopie d'impédance du silicium

Afin de déterminer le meilleur temps de traitement du substrat par l'acide fluorhydrique pour obtenir des surfaces plus conductrices, nous avons trempé le substrat dans une solution d'acide fluorhydrique à 5 % pour des différentes durées de trempage puis étudié la conductivité des substrats traités par spectroscopie d'impédance. L'analyse a été effectuée dans une solution aqueuse 0,1 M en sulfate de sodium sur une gamme de fréquences comprise entre 100 KHz et 10 mHz. Les diagrammes d'impédances obtenus sont représentés dans la figure (21).

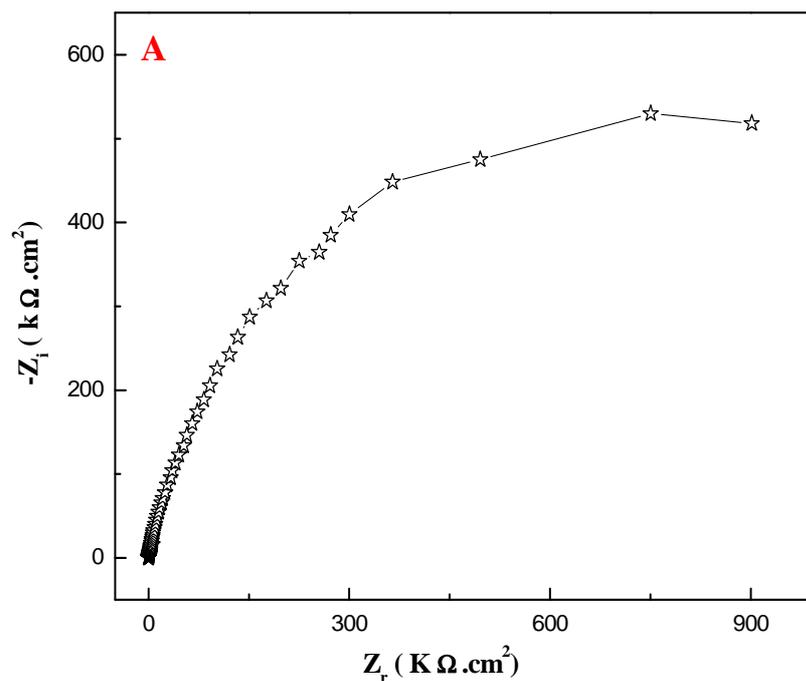


Figure 21 : diagrammes de Nyquist dans une solution aqueuse 0.1 M en Na_2SO_4 à potentiel -0.2 (V/ ECS) du silicium nu.

On remarque à partir de cette figure que le traitement du substrat par l'acide fluorhydrique a une influence très importante sur sa conductivité. En effet, le traitement du substrat permet d'obtenir des surfaces plus conductrices. A titre d'exemple, la

résistance du substrat avant traitement avoisine $1400 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ (figure 21). Par contre, le traitement du substrat pendant 1 min permet de diminuer la résistance jusqu'à $500 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ (figure 22, courbe a). Ce résultat est en parfait accord avec la littérature, car le traitement du substrat par l'acide fluorhydrique permet d'éliminer la couche passivante d'oxyde de silicium et de créer des pores à la surface.

On note aussi que le meilleur temps de traitement est obtenu après cinq minutes de trempage. La résistance obtenue est minimale, elle est de l'ordre de $150 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ (figure 22, courbe c).

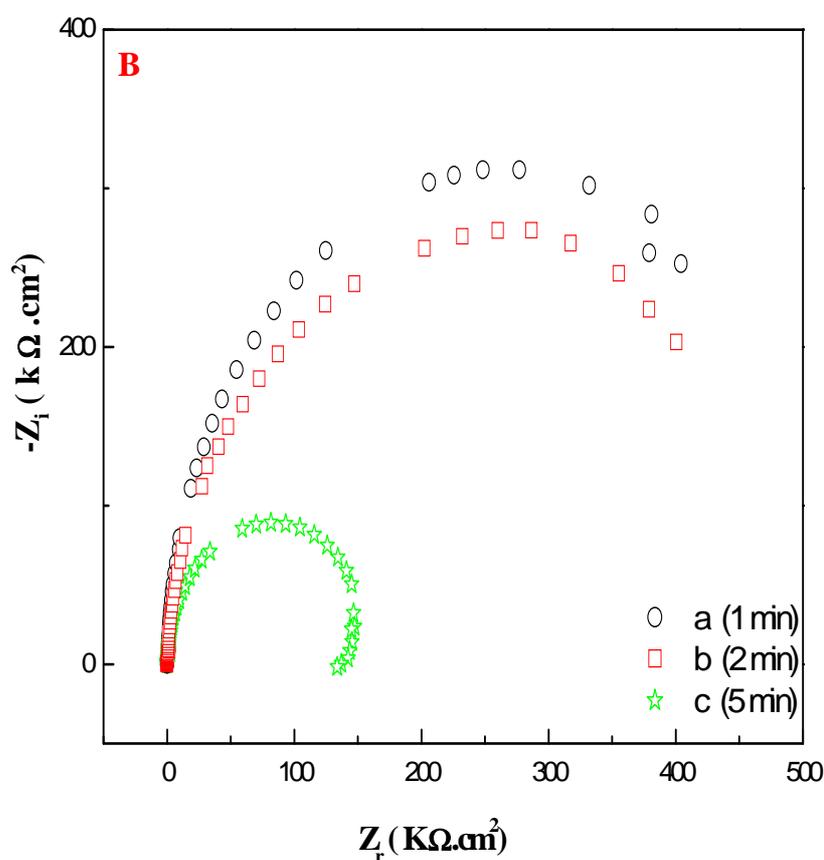


Figure 22: diagrammes de Nyquist dans une solution aqueuse 0.1 M en Na_2SO_4 à potentiel -0.2 (V/ECS) du silicium traité par HF à différents temps.

IV-4-2- Spectroscopie d'impédance du polypyrrole déposé sur silicium

La figure (23), représente les diagrammes d'impédances de Nyquist relatifs à l'électrode de silicium modifiée par un film de polypyrrole. Ils sont tracés dans une

gamme de fréquence allant de 100 KHz à 10 mHz à potentiel d'abandon $E = -0.4V/ECS$ dans une solution aqueuse 0.1 M en Na_2SO_4 .

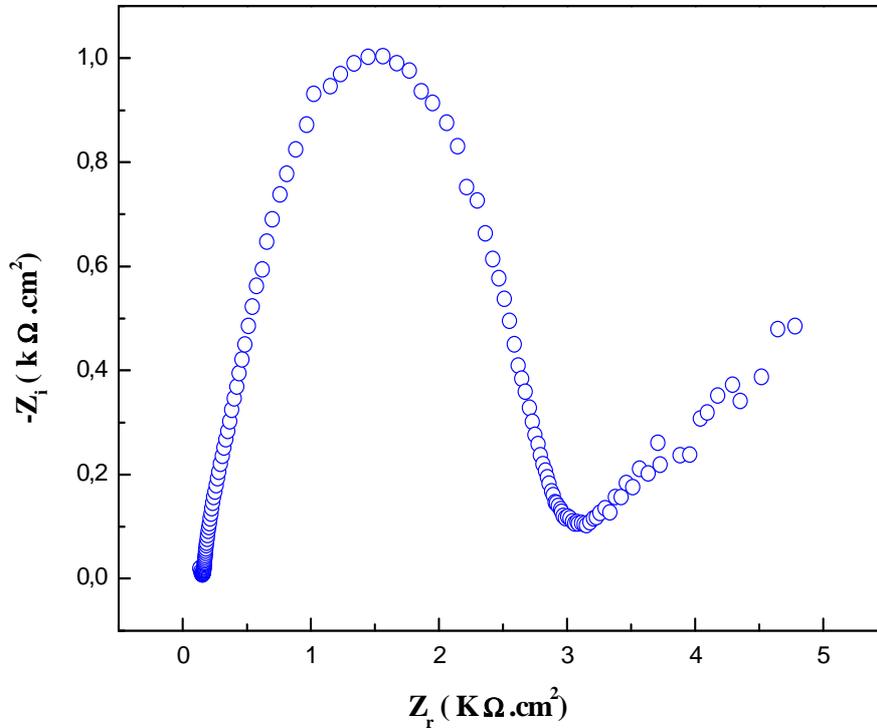


Figure 23: diagramme de Nyquist de n-Si/PPy, obtenue dans une solution aqueuse 0.1M Na_2SO_4 .

On remarque, que ce diagramme se compose d'un arc de cercle aux hautes fréquences et d'une droite aux basses fréquences qui sont respectivement caractéristiques d'un processus de transfert de charge et d'un autre de diffusion. La comparaison avec le diagramme d'impédance du silicium nu (figure 21) montre clairement une nette amélioration de la conductivité électrique après la déposition du polymère. En effet, la résistance de transfert de charge est très élevée pour le silicium nu, elle dépasse $1500 K\Omega.cm^2$. Par contre cette valeur chute à $3 K\Omega.cm^2$ pour l'électrode modifiée (Silicium /Polypyrrole). Ceci est du à la modification de l'état de surface et du changement totale des propriétés électriques de substrat utilisé.

IV-4-3-Spectroscopie d'impédance du polypyrrole déposé sur silicium et contenant des particules de cuivre

Les mesures d'impédance ont été réalisées dans une solution aqueuse 0.1M en Na₂SO₄ sur des films de polypyrrole synthétisés par la coulométrie galvanostatique à courant imposé de 0,5 mA, avant et après incorporation des particules de cuivres. L'étude a été effectuée sur une gamme de fréquences compris entre 100 KHz et 100 mHz aux potentiels d'équilibres. Les courbes correspondantes sont représentées dans la figure (24).

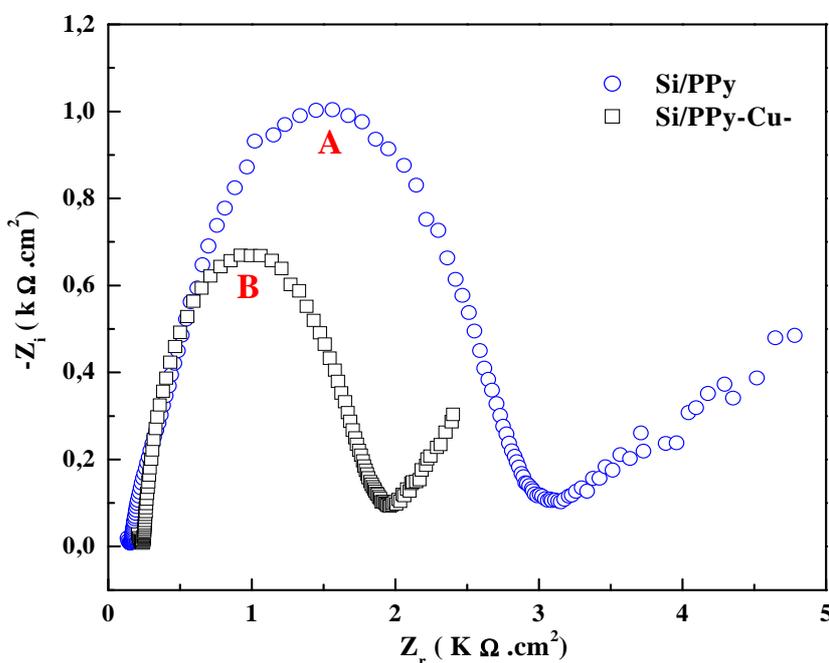


Figure 24 : diagrammes de Nyquist obtenus dans l'eau 0.1M en Na₂SO₄

A) : n-Si/PPy, B) : n-Si/PPy-Cu

Les diagrammes de Nyquist obtenus après le dépôt électrochimique du polypyrrole (figure 24 A) et après incorporation du cuivre (figure 24 B) présentent des allures différents par rapport au diagramme de Nyquist de silicium nue (figure 21). Cette différence est probablement due à la modification de la surface de l'électrode par le film de polymère.

Il est important de signaler qu'après incorporation des particules de cuivre de polymère (figure 22), la résistance de transfert de charge diminue et par conséquent sa

conductivité augmente. En effet, cette résistance passe de 2.77 à 1.54 $K\Omega.cm^2$ après inclusion du cuivre (figure 24), suggérant que l'incorporation de cuivre influe sur le comportement électrochimique de l'électrode modifiée n-Si/PPy.

A partir des diagrammes de Nyquist on peut déterminer la capacité de la double couche des deux matériaux.

Afin d'évaluer les paramètres électrique, à savoir la résistance de la solution (R_s), la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et la capacité de la double couche (C_d) du matériau, nous avons effectué une simulation du diagramme de Niquist expérimental par le logiciel Voltmaster IV (figure 25). Les différents paramètres obtenus sont représentés dans le tableau 3.

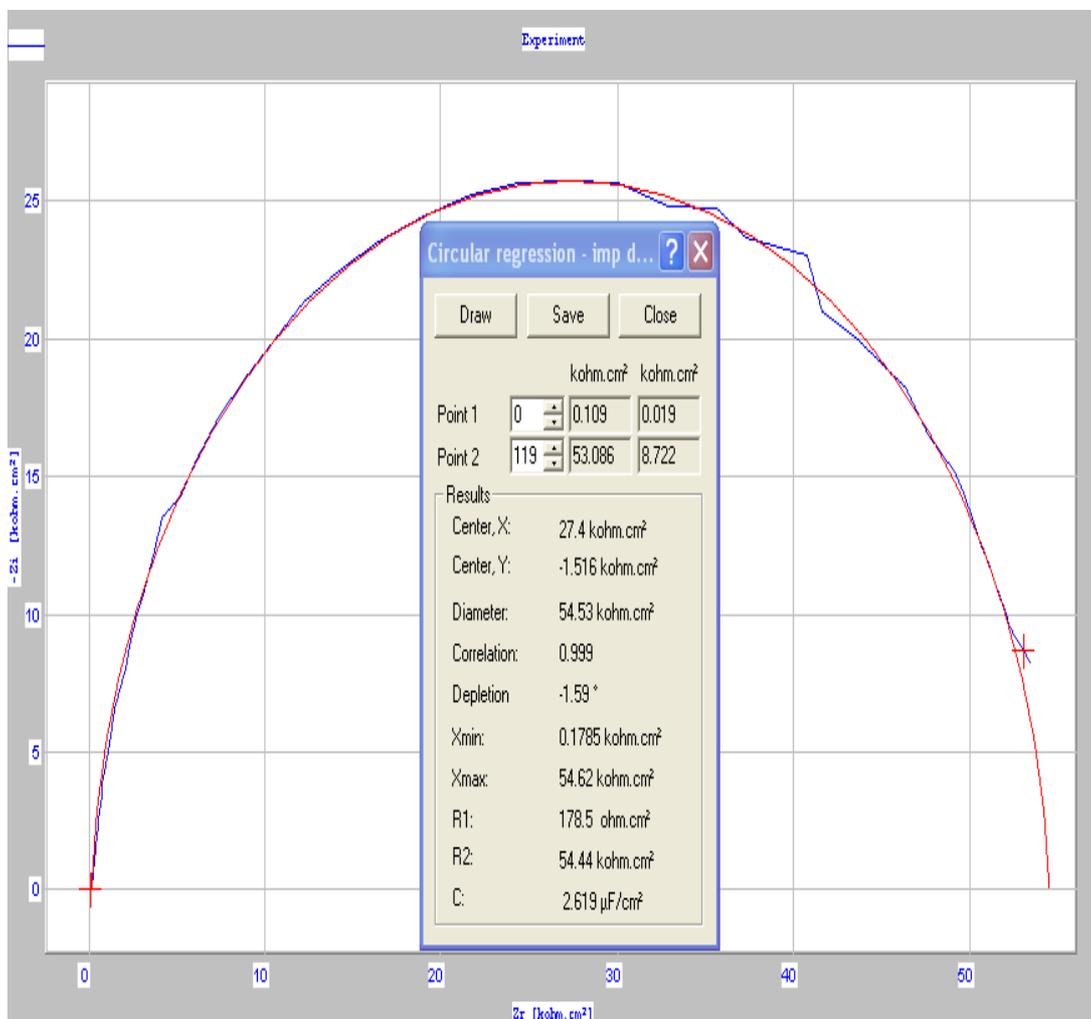


Figure 25 : Diagramme de Nyquist expérimental du silicium (exemple).

Table 3 : Paramètres électriques correspondants aux matériaux d'électrodes

| Electrode | R_{ct} ($k\Omega.cm^2$) | C_d ($\mu F/cm^2$) |
|-----------|-----------------------------|------------------------|
| Si/PPy | 2.774 | 2.142 |
| Si/PPy-Cu | 1.543 | 5.156 |

V- CARACTERISATION PHYSIQUE

Une fois que nous avons optimisé les conditions d'élaboration électrochimique des dépôts des films de polymère et l'incorporation des particules de cuivre, nous avons procédé à leur caractérisation physique par les techniques d'analyse diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDX.

L'examen des surfaces à l'aide de ces différentes techniques complémentaires nous révèle d'importantes informations concernant la nature, la structure, la composition et notamment la morphologie de nos matériaux.

V-1-Analyse structurale de n-Si/PPy et n-Si/PPy-Cu par DRX

La figure (26) représente les trois spectres DRX des échantillons analysés, le premier correspond au silicium type n (n-Si) nu (spectre a), le second spectre correspond au film de polypyrrole déposé sur le silicium (spectre b) et le dernier correspond au matériau composite Si/PPy-Cu (spectre c).

Les spectres du silicium nu (figure 26 a) et modifié par le film de polymère (figure 26 b) ne présente que le pic du silicium vers 56.12° . En effet, notre polymère est déposé à la surface de l'électrode de silicium par voie électrochimique, conduisant généralement à un polymère d'une structure amorphe. Ce résultat est en accord avec la littérature [17]. En revanche le spectre du matériau composite Si/polymère-cuivre (figure 26 c) présente de nouveaux pics bien définis en plus de celui du silicium. Ils sont observés vers 43.28° et 73.95° . Ces pics sont caractéristiques d'une structure cristalline de cuivre d'une forme cubique, confirmant sa présence dans le film de polymère.

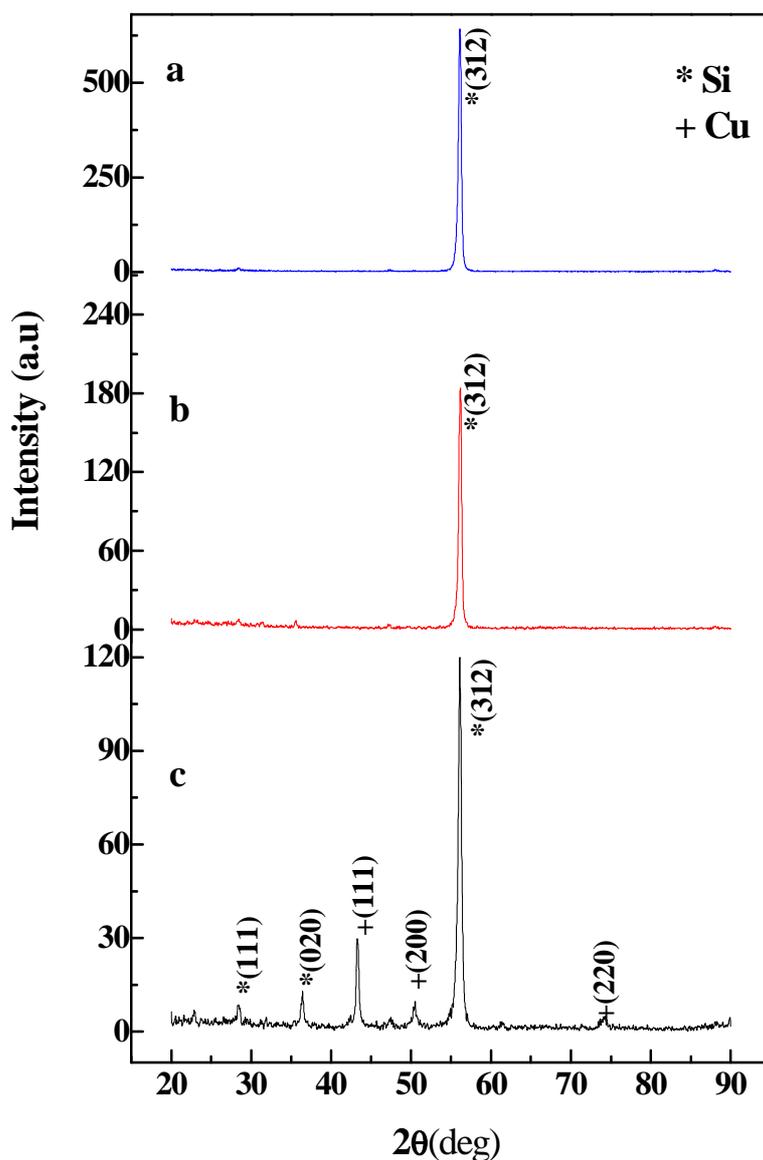


Figure 26: Spectres DRX des électrodes : a) : Si nu, b): Si/PPy et c): Si/PPy-Cu.

V-2-Analyse de surface de n-Si/PPy et n-Si/PPy-Cu par MEB

Dans le but d'avoir des informations sur la morphologie du polymère déposé à la surface d'une électrode de silicium et la taille et la distribution des particules de cuivre incorporé dans le film de polymère, nous avons fait appel à la microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX.

V-2-1-Caractérisation des films de polypyrrole sur silicium

Le dépôt de film de polypyrrole sur l'électrode de silicium type n a été effectué par oxydation électrochimique à courant imposé 0.5 mA pendant 500 secondes dans une solution d'acétonitrile 0.1 M en LiClO₄ et 0.01 M en pyrrole. Après lavage de l'électrode modifiée par l'éthanol est séchage, cette dernière est caractérisée par microscopie à balayage électronique. L'examen du cliché obtenu (figure (27)) montre un film compact sous une forme de choux déposé sur le substrat de silicium. Cette structure est similaire à celles de la littérature [18].

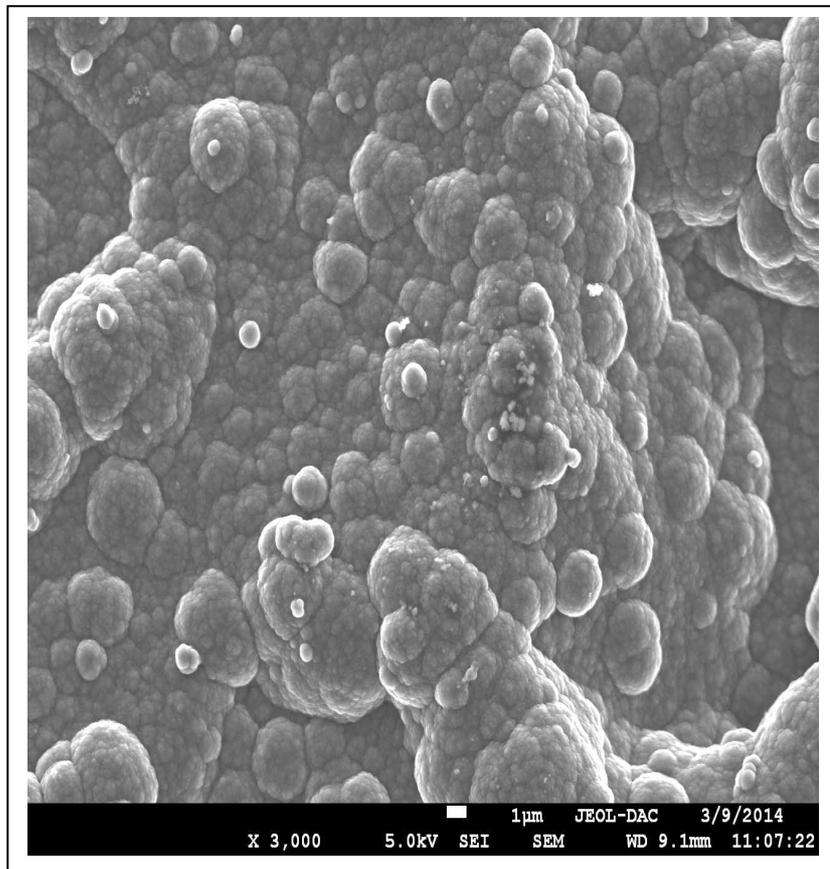


Figure 27 : Micrographie de Polypyrrole sur n-Si

V-2-2-Caractérisation du matériau composite silicium/polypyrrole-cuivre

Après dépôt de film de polymère dans les mêmes conditions opératoire utilisées pour la préparation de l'électrode modifiée silicium/polymère, cette dernière est trempée dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre 0.008 M à pH 5 pendant 20 minutes pour

incorporer les cations métalliques dans le film de polypyrrole suivi d'une réduction électrochimique par balayage entre 0 et -1,4 V dans une solution aqueuse 0.1 M en Na_2SO_4 pour précipiter les particules de cuivre dans le film de polymère. Le matériau d'électrode composite silicium/polypyrrole-cuivre ainsi préparée a été caractérisé par microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX. Le cliché obtenu (figure 28) montre la présence du cuivre (agrégats brillants) de taille de l'ordre de micromètre distribué sur toute la surface du matériau avec une modification de la morphologie du matériau par rapport au film de polymère.

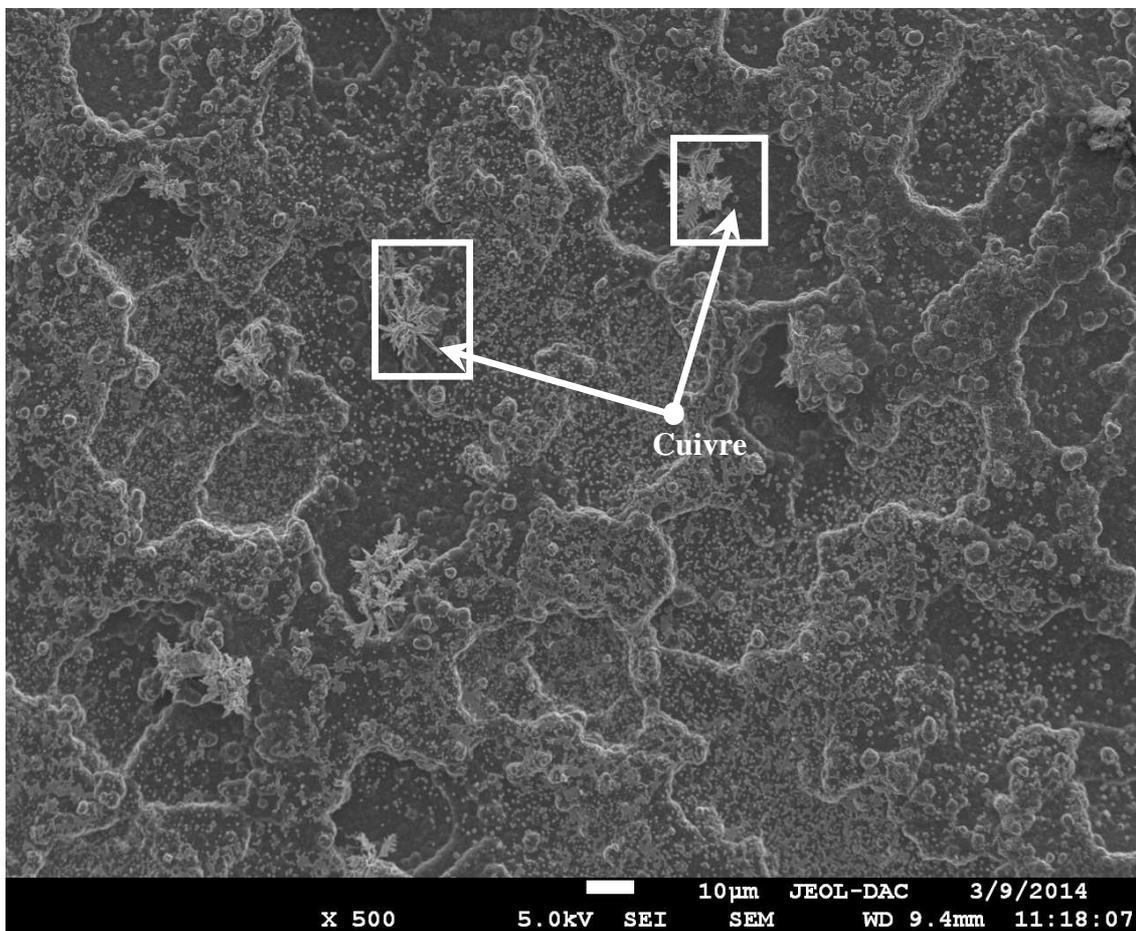


Figure 28: Micrographie du matériau composite silicium/polypyrrole-cuivre .

L'agrandissement de l'image précédente montre clairement le cuivre incorporé sous la forme de dendrites brillantes (figure 29). Ce résultat est similaire à ceux décrit dans la littérature [19].

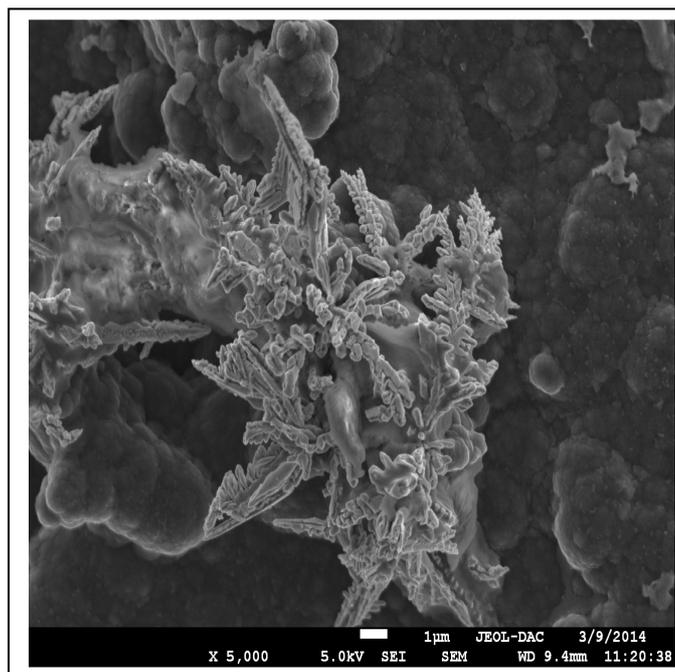
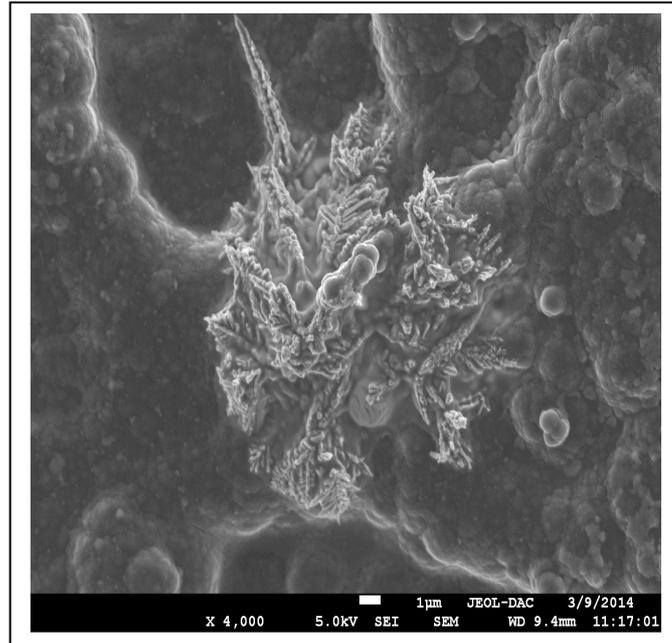


Figure 29 : Micrographie du matériau composite silicium/polypyrrole-cuivre après agrandissement

L'analyse par EDX du matériau composite caractérisé par microscopie électronique à balayage (figure 30) montre clairement la présence du cuivre dans le film de polymère. En effet, on constate sur le spectre obtenu la présence des pics vers 0,9, 8 et 9,9 Kev caractéristique du cuivre et confirmant sa présence dans le matériau élaboré.

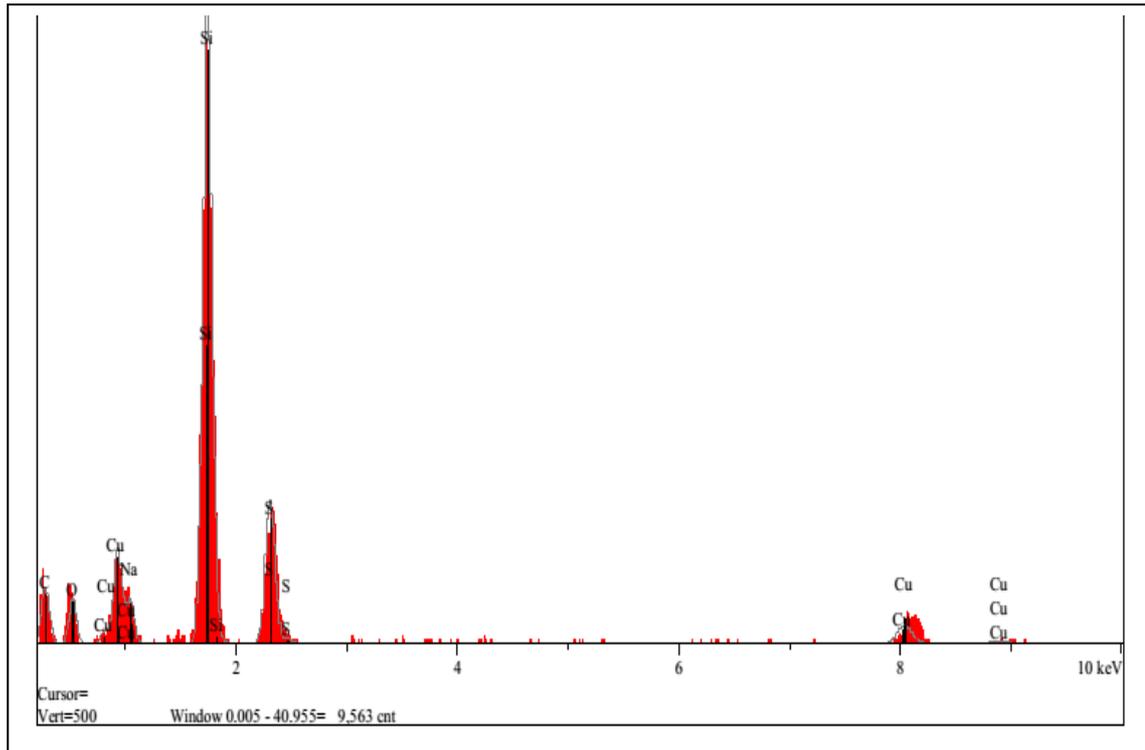


Figure 30: Spectre EDX du matériau composite silicium/Polypyrrole-cuivre

VI-MATERIAU COMPOSITE COMME DIODE

VI-1- Définition d'une diode

Une diode est un élément qui permet le passage d'un courant d'intensité appréciable dans un sens et le bloque dans l'autre sens.

C'est un composant à deux bornes, son symbole est montré dans le schéma 1 où A est l'anode et K est la cathode.

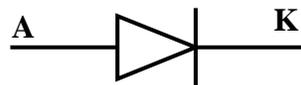


Schéma 1 : Représentation schématique d'une diode

La fonction de base d'une diode est de redresser une grandeur électrique (tension ou courant). Elle est essentielle dans les alimentations électriques. Car, tout dispositif électronique a besoin d'être alimenté pour fonctionner. Une diode sert également à

limiter la tension sur d'autres composants, ce qu'on appelle "écrêtage". Cette limitation de tension peut par exemple servir à protéger ces composants de surtensions éventuelles ou encore à maintenir une tension constante à leurs bornes (régulation de tension).

VI-2- Caractérisation courant tension (I-V) du matériau composite

Afin de comparer les propriétés électriques de notre matériau composite élaboré à celles des diodes commerciales pour d'éventuelles application en électronique, nous avons étudié le matériau silicium du type n en absence et en présence du cuivre en par la méthode des deux points. Le principe de fonctionnement de cette méthode est résumé dans le schéma 2.

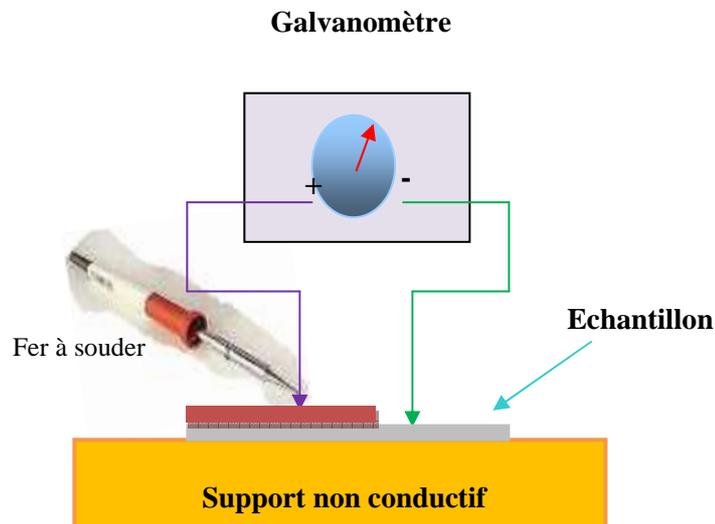


Schéma 2: Mesure du type de la conductivité électrique des échantillons.

Nous avons déjà montré dans le paragraphe IV-4-3 (page 79) par la technique de spectroscopie d'impédance que la conductivité électrique du matériau silicium modifié par un film de polypyrrole augmente considérablement après incorporation des particules de cuivre (figure (5)).

Dans la figure (31) nous avons présenté les différentes courbes courant-tension (I-V) du matériau préparé :

- 1- Silicium modifié par un film de polymère déposé à courant imposé de l'ordre de 0.5 mA pendant 500 secondes

- 2- Silicium modifié par un film de polymère déposé à courant imposé de l'ordre de 0.5 mA pendant 500 secondes et contenant des particules de cuivre incorporé par trempage et électroréduction par balayage de potentiel.
- 3- Silicium modifié par un film de polymère déposé par voltammétrie cyclique (10 cycles) pendant 500 secondes et contenant des particules de cuivre incorporé par trempage et électroréduction par balayage de potentiel

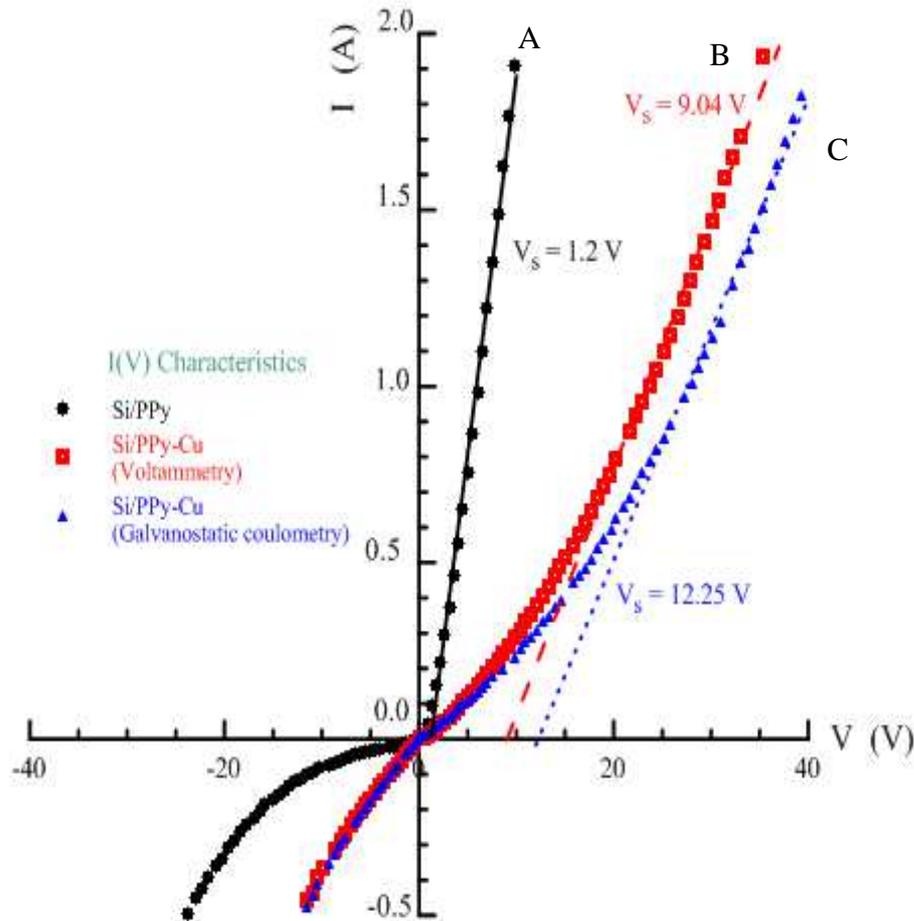


Figure 31: Caractéristique I-V des échantillons réalisés.

Les courbes obtenues des différents matériaux ont des allures similaires à celle d'une diode. Pour des diodes ayant les meilleures propriétés, l'allure de la courbe doit être de pente abrupte. D'après cette hypothèse, on constate que le matériau silicium-polymère (déposé à courant imposé) correspond à un matériau idéal avec une allure très similaire d'une diode commerciale (figure31, courbe A).Ce matériau présente une tension de seuil de l'ordre de 1.2 V. Celle-ci est déterminée à partir de l'extrapolation de la droite avec l'axe des x ou (y = 0).

L'incorporation des particules de cuivre dans le film a conduit une augmentation de la tension de seuil jusqu'à 9.04 V dans le cas du polymère déposé par voltammétrie cyclique (figure 31, courbe B) et atteint 12.25 V pour le film déposé à courant imposé (figure 31, courbe C). Cette variation est probablement due à la technique d'électrodéposition du film de polymère.

La figure (32) représente les caractéristiques courant-tension à échelle logarithmique. Ces courbes permettent de déterminer le courant de saturation (I_0) inverse des diodes. On remarque que les deux techniques d'électrodéposition du polymère conduisent à une structure de matériaux ayant le même courant de saturation, qui est de l'ordre de $I_0 = 0.18$ A.

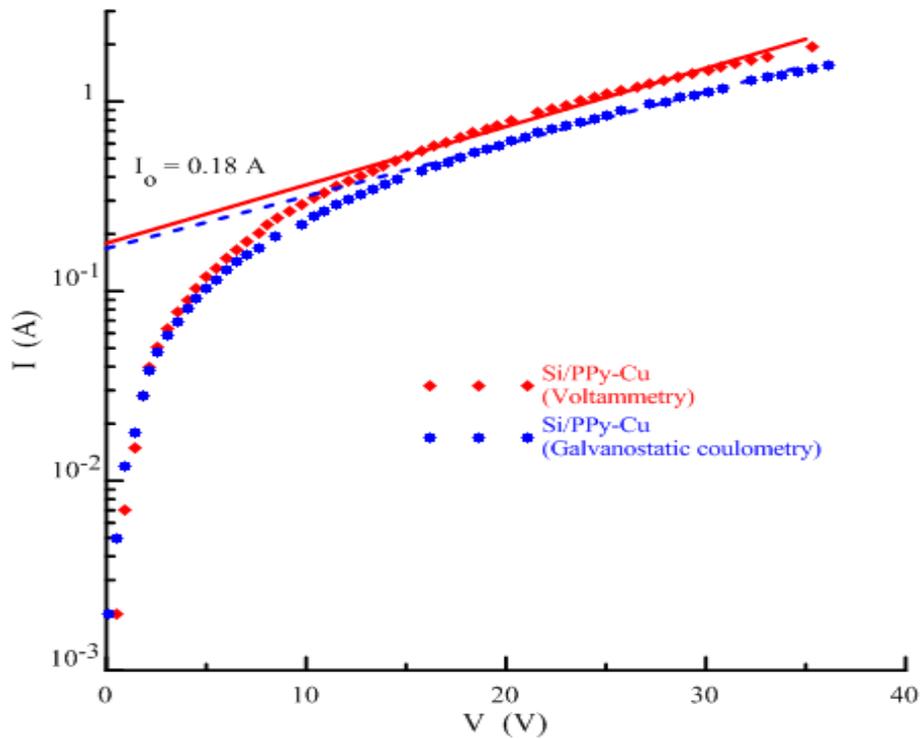


Figure 32 : Caractéristique I-V des hétérostructures Si/PPy-cu.

Afin de trouver une application possible pour ces hétérostructures ainsi élaborées, nous avons mesuré les courbes courant-tension de plusieurs diodes de puissance commerciales. La diode SY351/2 semble la plus proche de nos matériaux, car, son courant de saturation est estimé à 0.51 A (figure 33).

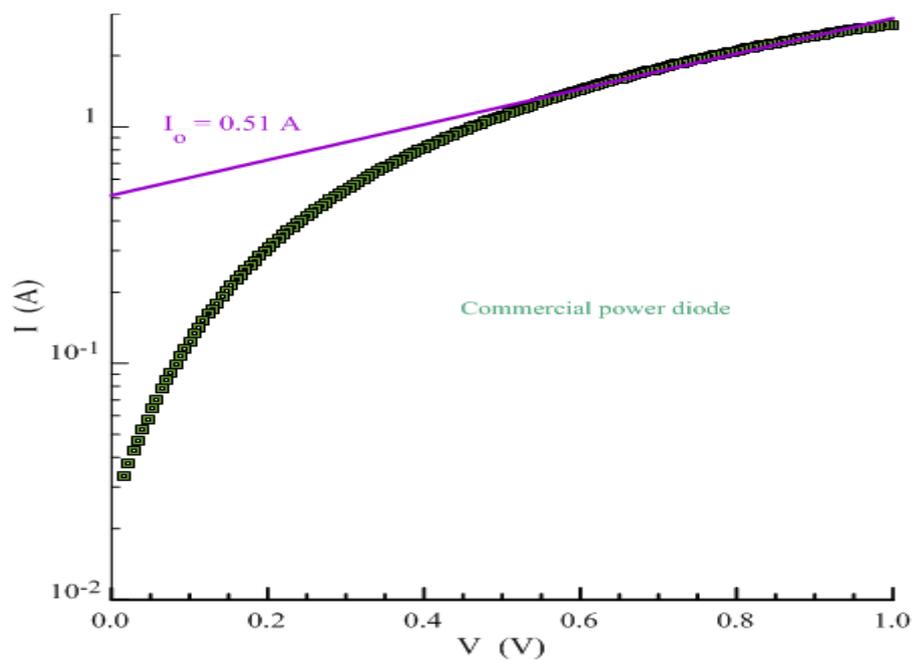


Figure 33: Caractéristique I-V de la diode commerciale (SY351/2).

REFERENCES

- [1] S. Sam, G. Forast, A.Guittoum, N. Gabouze, S. Djebbar; surf. Science. 601(2007) 4270.
- [2] A. A. Pasa, W. Schwarzacher, Phys. Stat. Sol. (a) 173 (1999) 73.
- [3] K. Marquez, R. Ortiz, J. W. Schlitze, O. P. Marquez, J. Marquez, G. Staikov, Electrochim. Acta. 487 (2003) 711.
- [4] H. Gomez, R. Henniquez, R. Schrebler, R. Cordova, D. Ramirez, G. Riveros, E. A. Dalchiele, Electrochim. Acta. 574 (2004) 113.
- [5] G. S. Higashi, Y. J. Chabal, Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology: Science, Technology and applications Ed W Kern (Ridge, NI: Noyes) pp 433 (1993).
- [6] D. Graf, M. Grundner, R. Schulz, J. Vac. Sci. Technol., A 7 (1989) 808.
- [7] R. M. Stiger, S. Gorer, B. Craft, R. M. Penner, Langmuir 15 (1999) 790.
- [8] LEWIS, N. S. Acc. Chem. Res. 23 (1990) 176.
- [9] FARID .A.HARRAS ,M.S.SALEM ,T.SAKKA ,Y.H.OGATA, Electrochimica .Acta. 53 (2008) 3734.
- [10] H. HAMMACHE, L. MAKHLOUFI , B. SAIDANI ,Corrosion .Science 45 (2003) 2031.
- [11] M. SHARIFIRAD, A. OMRANI , A. A. ROSTAMI, M. KHOSHROO, J.Electroanalytical .Chemistry 645 (2010) 149.
- [12] F. BECK, R. MICHAELIS, F. SCHOLOTEN, B. ZINGER, Electrochim. Acta 39 (1994) 229
- [13] K.K. KANAZAWA, A.F. DIAZ, W.D. GILL, P.M. GRANT, G.B. STREET, G.P. GARDINI, J.F. KWAK, Synth. Met. 1 (1979) 329.
- [14] F. C. FRANK, Disc. Faraday Soc.5 (1949) 48
- [15] B. S CHARIFKER, G. HILLS, Electrochim. Acta 28 (1983)879
- [16] M.R. KHELLADI, L. MENTAR, A. AZIZI, A. SAHARI, A. KAHOUL , Materials Chemistry and Physics 115 (2009) 385.

CHAPITRE III ELABORATION ET CARACTERISATION DE n-Si/PPy-Cu

- [17] A. ALQUDAMI, S. ANNAPOORNI, P. SEN, R.S. RAWAT, *Synth.Met.* 157 (2007) 53.
- [18] T. A. SKOTHEIM, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, (1986).
- [19] N.D. NIKOLIĆ, K.I. POPOV, LJ. J. PAVLOVIĆ, M.G. PAVLOVIĆ. *Surface & Coatings Technology* 201 (2006) 560.

CONCLUSION
GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif fixé dans ce travail de thèse de Doctorat en Sciences étant l'élaboration, la caractérisation de nouveaux matériaux composites structurés du type polymères-métal pour des applications en électronique et photovoltaïques

Des synthèses de composites polymères-particules métalliques ont été effectuées par l'inclusion de particules métalliques du cuivre dans des films de polypyrrole. Elle consiste à déposer un film de polypyrrole à la surface d'une électrode de silicium du type n suivi de l'incorporation des particules de cuivre dans ces films de polymère.

Après une étude électrochimique de la polymérisation du monomère pyrrole en milieu acétonitrile sur une électrode de carbone vitreux, nous avons utilisé le silicium comme électrode de travail. L'étude électrochimique a montré une similarité des allures des voltammogrammes avec un déplacement des potentiels d'oxydo-réduction du système réversible du polypyrrole vers les potentiels les plus négatifs. Les films de polymère déposés sont stables et adhérents à la surface de l'électrode de silicium. Il a été montré aussi la possibilité de déposer les films par voltammétrie cyclique, potentiel imposé et par courant imposé. La valeur du courant a un effet remarquable sur l'épaisseur du film déposé.

L'incorporation des particules de cuivre a été effectuée par trempage de l'électrode de silicium modifiée par le film de polypyrrole dans une solution aqueuse de sulfate de cuivre, les cations de cuivre sont retenus dans la matrice polymérique par des interactions chimiques. La réduction électrochimique des cations a permis la précipitation de cuivre sous la forme de particules métalliques dans le film de polymère. Les propriétés électriques du matériau ont été nettement améliorées après l'inclusion des particules de cuivre.

Les différentes techniques de caractérisation utilisées nous ont permis de montrer d'une part le dépôt des films de polypyrrole à la surface de l'électrode de silicium et d'autre part l'inclusion des particules de cuivre.

La comparaison du matériau d'électrode élaboré silicium/polymère-cuivre à une diode commerciale par le tracé des courbes courant-tension a montré une similarité de l'allure des courbes et par conséquent de propriétés électriques proches ce qui permettra d'envisager l'utilisation de ce matériau comme diode en électronique.

CONCLUSION GENERALE

Comme perspectives on peut envisager d'une part, la synthèse de monomère présentant des propriétés complexantes grâce un groupement carboxylique, ce qui permet l'inclusion des particules de métal dans le film par complexation des cations suivi d'une électroréduction pour précipiter le métal. On doit s'attendre à une meilleure distribution des particules dans le film de tailles encore plus petites et d'autre part, l'application du matériau dans le domaine de photovoltaïque en particulier.

Résumé

L'objectif de ce travail est l'élaboration et la caractérisation d'un matériau composites de Silicium/Polypyrrole-Cuivre pour des applications en électronique organique et en photovoltaïques. Le film du polymère est obtenu par oxydation électrochimique du monomère (pyrrole) en milieu organique. L'électrodéposition de cuivre a été étudiée d'abord sur carbone vitreux pour déterminer les conditions expérimentales et puis sur le silicium.

L'incorporation de cuivre dans le film de polypyrrole a été effectuée par trempage de l'électrode modifiée dans une solution de sel de cuivre, suivi d'une électroréduction dans une solution aqueuse pour précipiter les ions Cu^{+2} sous forme des particules métalliques dans le film de polymère.

Mots-clés : silicium, polypyrrole, cuivre, matériau composite

Abstract

The objective of this work is the elaboration and the characterization of the composite materials Silicon/Polypyrrole-Copper thin films for electronic organic and photovoltaic applications. The polymer film is obtained by electrochemical oxidation of the monomer (pyrrole) in an organic medium. The electrodeposition of copper was initially studied on silicon in order to determine the experimental conditions. The incorporation of copper in polypyrrole films was made by immersion the modified electrode in a solution composed of its salt, follow-up of an electroreduction in an aqueous solution to precipitate Cu^{+2} ions in the shapes of metal particles in polymer films.

Key words: silicon, polypyrrole, copper, composites materials.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير مركب معدني من سيليكون/ بوليمير، معدن مخصص للتطبيقات في مجال الالكترونيات العضوية والخلايا الكهروضوئية. ترسب البوليمير يتم بواسطة الأوكسدة الكهروكيميائية للمونومير (بيروول) في الوسط العضوي. ترسب معدن النحاس درست اولاً على ألكترود الكربون لتحديد الظروف التجريبية تم على السيليكون. ترسب المعدن داخل فيلم البوليبيرول تم بإدخال الإلكترود المعدلة في محلول يحوي على ملح النحاس تليها عملية الإرجاع الكهروكيميائية في محلول مائي لترسيب أيونات النحاس على شكل حبيبات في فيلم البوليمير. **كلمات مفتاحية :** سيليكون ، بوليبيرول، نحاس، الإلكترودات المركبة.