



UNIVERSITE DE M'SILA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :



Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme : **Doctorat Science**

Spécialité : *Chimie*

Option : *Chimie organique*

Par : HAFFAR Hichem

SUJET

Electropolymérisation et caractérisation de nouveaux polymères phénothiaziniques obtenus sur substrat transparent (FTO) pour usage dans les cellules solaires photovoltaïques organiques.

Soutenu publiquement le

26/06/2014

devant le jury composé de :

Pr. MERROUCHE Abdallah	Professeur	Université de M'sila.	Président
Pr. ABDI Djamila	Professeur	Université de SETIF.	Rapporteur
Pr. CHELLALI Nacer	Professeur	Université de B. B. Arreridj	Examineur
Pr. ZOUAOUI Ahmed	Professeur	Université de SETIF	Examineur
Dr DAKHOUCHE Achour	Maître de conférences A	Université de M'sila	Examineur
Dr BENAMRANI Hassan	Maître de conférences A	Université de SETIF	Examineur

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de " Dosage Analyse et Caractérisation à Haute Résolution (D.A.C) " de l'université de SETIF1.

Je tiens tout d'abord à remercier Madame la Professeur **Abdi Djamila** d'avoir accepté de diriger ce travail. Ses conseils éclairés m'ont été d'une aide très précieuse. Je tiens également à remercier Madame la professeur **Amardjia-Adnani Haniaur** d'être l'initiatrice de ce thème. Je vous exprime à toutes les deux ma reconnaissance pour l'autonomie que vous m'aviez laissée et pour la confiance que vous m'aviez témoignée.

J'exprime ma sincère reconnaissance à Messieurs les professeurs Boumaaouar et Gabouz Du centre de recherche UDTIS d'Alger d'avoir donné l'aide. Je suis également reconnaissant à toute l'équipe du centre de l'UDTIS.

Il m'est aussi très agréable de remercier Monsieur Pr Merrouche A. qui me fait l'honneur de présider ce jury. Je remercie également messieurs les membres de jury : Pr. CHELLALI Nacereddine, Pr. ZOUAOUI Ahmed, Dr DAKHOUCHE Achour Dr BENAMRANI Hassan de s'être mobilisés et d'avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse tous mes remerciements à mes camarades de laboratoire et toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail de recherche. Mes amis, mes collègues et à tous ceux qui connaissent **HAFFAR Hichem**.

Je n'oublie pas non plus de remercier chaleureusement mes parents qui m'ont toujours soutenu affectivement et moralement, ainsi que mes frères et mes sœurs pour leur soutien tout au long de ce travail. A eux, je dédie ce mémoire.

HAFFAR Hichem

اللهم إني أسألك علما نافعا و عملا متقبلا و رزقا طيبا

Table Des Matières

INTRODUCTION GENERALE	1
 <i>Chapitre I : GENERALITES, DEFINITIONS ET RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES</i>	
I. GENERALITES ET DEFINITIONS	04
I.1. Historique des polymères conducteurs	04
I.2. Propriétés des polymères organiques conducteurs	05
I.2.1. Théorie de la conduction dans les polymères conducteurs	05
I.2.2. Structure des bandes des polymères organiques conducteurs	07
I.2.3. Conductivité des polymères.	08
I.3. Types des polymères organiques conducteurs	09
I.4. Types des polymérisations	10
<i>I.4.1. Polymérisation chimique</i>	10
<i>I.4.2. Polymérisation électrochimique</i>	12
I.5. Dopage des polymères organiques conducteurs	14
I.6. Stabilité des polymères conducteurs	15
I.7. Semi-conducteur	15

I.8. Actualités des polymères organiques conducteurs et leurs applications	16
I.8.1. Stockage d'énergie	16
I.8.2. Electronique	17
I.8.3. Protection contre la corrosion	17
I.9. Les cellules solaires	17
I.9.1. Historique et motivation	17
I.10. Types des cellules solaires	20
I.10.1. Cellules solaires à base des colorants	20
I.10.2. Cellules solaires photovoltaïques	21
I.10.2. a Photovoltaïque	22
- <i>Dates importantes</i>	22
- <i>Structure et Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque</i>	23
- <i>Les forces du photovoltaïque</i>	26
- <i>Les points faibles du photovoltaïque</i>	27
I.10.2.b Filières silicium	27
- <i>Généralités</i>	28
- <i>Modèle et théorie des bandes énergétiques</i>	28
I.10.3.c Les cellules solaires organiques	31
- <i>Structure monocouche</i>	31
- <i>Structure bicouche</i>	32
- <i>Structure réseau interpénétré</i>	33
- <i>Structure laminée</i>	34
II. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	35
II.1. Quelques familles des polymères.	35
II.1.1. Le carbazole	35
II.1.2. L'indole	35
II.1.3. Le pyridazine	35

II.2. Les phénothiazines	36
II.2.1. Bleu du méthylène	38
II.12.2. Azure A	39
II.1.2.3. Toluidine Bleu	39

Chapitre II : METHODES D'ETUDES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

II. METHODES D'ETUDES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES	41
II.1. METHODES D'ETUDES	41
II.1.1. Voltampérométrie cyclique	41
- <i>Expressions mathématiques du courant et du potentiel</i>	43
- <i>Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques</i>	44
II.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique	45
II.1.3. La chronoampérométrie	47
II.1.4. Spectroscopie d'absorption ultraviolette –visible (UV-vis)	47
II.1.5. Méthode des quatre pointes	49
II.1.6. Ellipsométrie spectroscopique	50
II.2. MATERIAUX UTILISES	51
II.2.1. Dispositif pour l'étude électrochimique	51
II.2.2. Dispositif pour la spectroscopie ultra violette-visible	52
II.2.3. Réactifs, solvants et électrolytes	53

Chapitre III: RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Electrodeposition des polymères sur le platine	57
III.1.1. Etude cinétique de l'électropolymérisation	62
III.2. Electropolymérisation du Bleu de Méthylène sur un verre conducteur FTO	63
III.4. Propriété électrique et optique des trois polymères	69

III.4.1	Mesure de l'épaisseur et de la conductivité des films des polymères	69
III.4.2	Caractérisation par spectroscopie Uv-vis des trois polymères	70
<i>III.4.2.1.</i>	<i>Calcul du Gap optique</i>	74
<i>III.4.2.2.</i>	<i>Estimation des niveaux énergétiques</i>	76
III.5.	Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique	80
III.5.1.	Estimation des potentiels de bandes plates	83
III.6.	Etude photoélectrochimique	85
	CONCLUSION GENERALE	90
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	92

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION

Les exigences de l'homme, dans nos sociétés actuelles, en besoins énergétiques ne cessent d'augmenter et la science progresse rapidement afin de les combler. Actuellement, les énergies fossiles sont consommées bien plus rapidement qu'elles ne se forment dans la nature, et la production actuelle des énergies est basée sur des ressources dites 'non renouvelables' telles que le pétrole, le gaz naturel ou encore l'uranium. Avant que ces ressources ne soient totalement épuisées, l'être humain est condamné de trouver une autre alternative pour produire cette énergie dont il a besoin. C'est la raison pour laquelle il s'est orienté vers les énergies renouvelables ouvrant le portail de la recherche scientifique au rôle important des énergies vertes comme alternatives aux énergies fossiles dans la production d'énergie.

Toutes les recherches sont orientées vers l'énergie photovoltaïque et la fabrication des panneaux solaires car, d'une part, cette voie est assez facile à manipuler et d'autre part, l'énergie solaire demeure disponible tant que celui-ci brillera. Les premiers panneaux solaires ont été fabriqués avec le silicium comme matériau de base de toute la technologie électronique. Cependant ces dispositifs sont de cout assez élevés et nécessitent une maîtrise de la technique de conception, ce qui a poussé la recherche vers d'autre alternatives à savoir : des matériaux présentant une souplesse, un faible cout et une facilité de mise en forme.

Les polymères conducteurs présentent une solution bien adoptée à ce problème. Ils sont également, utilisés en électronique et en optoélectronique. En jouant sur la méthode de préparation du polymère et la structure moléculaire de ce dernier, ses propriétés électroniques

peuvent être modifiées, il est possible donc, de réaliser des polymères avec affinité électronique élevée (type n) ou avec un faible potentiel d'ionisation (type p). Parmi les polymères les plus utilisés, on trouve les polymères à base des hétérocycles à savoir: le polythiophène, le polypyrrole et le polycarbazole. Avec des hétéroatomes comme le soufre et l'azote riches en électrons, les polyphénothiazines sont de bons donneurs d'électrons et donc de bons transporteurs des trous, pour cela ils sont utilisés dans les PLED. Cependant, l'application des polyphénothiazines dans les dispositifs électroniques et l'étude de leurs propriétés photovoltaïques sont très limitées. La possibilité d'avoir des résultats intéressants par l'incorporation d'un noyau de phénothiazinique qui réduit le gap a motivé notre étude. Le choix de la technique de déposition peut jouer aussi un rôle important influant sur les propriétés d'un polymère conjugué. L'électropolymérisation, une des techniques pour réaliser des films de polymères conducteurs, est étudiée en particulier depuis quelques années.

Divers types de composés organiques permettent de former des polymères conducteurs électroniques par cette technique. Parmi ceux-ci; on trouve des dérivés benzéniques substitués, des complexes organométalliques et des composés hétéroatomiques, de cette dernière famille nous avons choisi trois polymères qui sont ; le poly Bleu de Méthylène, le poly Azure A et le poly Toluidine Bleu, de la famille des phénothiazines. Ces polymères sont synthétisés très récemment mais leurs structures ne sont pas encore connues. L'application de ces nouveaux polymères était limitée dans la biologie et la médecine. A cet effet l'objectif principal de notre travail est de déposer le poly Bleu de Méthylène, le poly Azure A et le poly Toluidine Bleu, sur FTO (Fluoro tin oxide) et d'étudier leurs propriétés électrochimiques, électroniques, optiques et photo-électrochimiques afin de prévoir la possibilité d'utiliser ces nouveaux polymères dans les cellules solaires organiques.

L'originalité de notre travail réside dans le fait que le dépôt des polymères est effectué sur verre conducteur. En effet, sa caractérisation optique devient possible. Le substrat joue un rôle important dans les propriétés structurales, et/ou optiques, et/ou électriques, et/ou électrochimiques.

Le premier chapitre de ce travail est une revue bibliographique dont la première partie est consacrée aux définitions des polymères conducteurs et leurs propriétés, les différents types des polymères et leurs applications. La deuxième partie est consacrée à la présentation des familles des polymères hétéroaromatiques.

Le deuxième chapitre détaille tout d'abord les méthodes expérimentales employées lors de l'analyse; spectroscopique et électrochimique (UV-Vis, quatre pointes, ellipsométrie, voltampérométrie cyclique...) et décrit les conditions opératoires dans lesquelles les expériences se sont déroulées, ainsi que les réactifs et le matériel utilisé (électrodes, solutions...).

Enfin le dernier chapitre englobe l'ensemble des résultats obtenus pendant ce travail. Il se rapporte à l'électropolymérisation du poly Bleu de Méthylène, du poly Azure A et du poly Toluidine Bleu, sur platine et sur verre conducteur suivi de l'étude électrochimique des films préparés par voltampérométrie cyclique et impédancemétrie ainsi que leurs caractérisations optique et électrique et on y décrit en dernier les tests photoélectrochimiques effectués avec une lumière polychromatique et monochromatique.

C *HAPITRE I*

*G*énéralités, *D*éfinitions et *R*appels *B*ibliographique.

I. GENERALITES ET DEFINITIONS

I.1. Historique des polymères conducteurs

Depuis plusieurs d'années, les polymères conducteurs électroniques sont l'objet de nombreuses études, étant donné leur aptitude à passer réversiblement d'un état isolant à un état conducteur, associé aussi dans la plupart des cas à une transition optique. Ainsi les applications possibles sont nombreuses: ils peuvent être utilisés comme semi-conducteurs organiques, matériaux électroluminescents, revêtements pour le blindage magnétique, matières actives de stockage d'énergie, dispositifs électrochromes et dans les cellules solaires [1, 2,3].

La première synthèse électrochimique d'un polymère organique conducteur et sa caractérisation a été réalisée en 1862, sur la l'aniline. L'oxydation de cette molécule dans l'acide sulfurique dilué conduit à la formation d'un dépôt bleu-noir sur l'électrode. Ce dépôt est insoluble dans l'eau, alcool et d'autres solvants organiques [4].

Le polypyrrole est aussi un autre polymère qui a été également électropolymérisé en 1961 dans un milieu organique (acétonitrile) [4]. En 1970, *H. Shirakawa* a constaté que le polynitrure de soufre $-(S=N)_x$ présente à la température ambiante une conductivité proche de celle d'un métal (10^3 S.cm^{-1}) [4]. Cette propriété remarquable suscite l'intérêt de la communauté scientifique, qui a commencé rapidement à étudier d'autres composés pouvant présenter les mêmes propriétés. Dans ce cadre, on cite les travaux du Japonais *H. Shirakawa* qui a synthétisé un film de polymère appelé polyacétylène $(CH)_x$ en 1974 [6].

En 1977, les professeurs *MacDiarmid*, *Heeger* et *Shirakawa* explorèrent les potentialités du polymère modifié, et découvrent qu'il est possible de moduler la conductivité électrique de polyacétylène par l'incorporation des particules donneurs ou accepteurs d'électrons (le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état isolant à l'état conducteur [6, 7]. Ce principe de synthèse a été utilisé pour la polymérisation de nouveaux hétérocycles substitués pour former des films de polypyrrole et polythiophène

Des exemples de matériaux organiques conducteurs sont représentés sur la **figure I-1**.

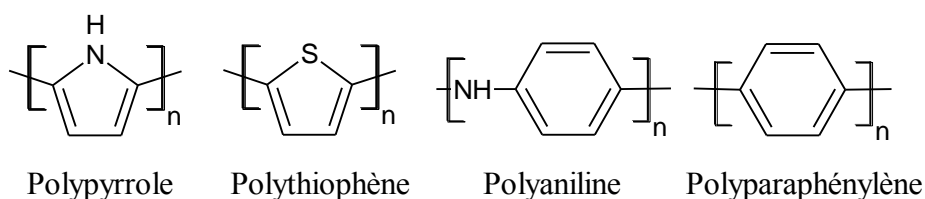


Figure I-1 : Quelques exemples des polymères conducteurs.

La plupart des applications utilisent les propriétés de conduction et/ou de passage réversible de l'état conducteur à l'état isolant du polymère, c'est le domaine de dopage positif qui est utilisé. En effet ce processus de dopage est plus stable et plus facile à réaliser [8].

I.2. Propriétés des polymères organiques conducteurs

I.2.1. Théorie de la conduction dans les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs se caractérisent par une conjugaison le long de la chaîne, les atomes de carbone qui les composent sont donc hybridés sp^2 , ce qui donne une structure plane [9,10]. Cette planéité va permettre le recouvrement des orbitales P_z le long de la chaîne, ce qui va conduire à une hybridation de type π .

Selon le principe d'exclusion de *Pauli* et de distorsion de *Peierls*, les états d'énergies des différentes orbitales P_z vont se regrouper en bandes (**Figure I-2**): la bande de valence qui regroupe les niveaux d'énergie occupés, et la bande conduction qui regroupe les niveaux d'énergie inoccupés. Entre les deux, il y a un gap de niveaux d'énergie interdit [11].

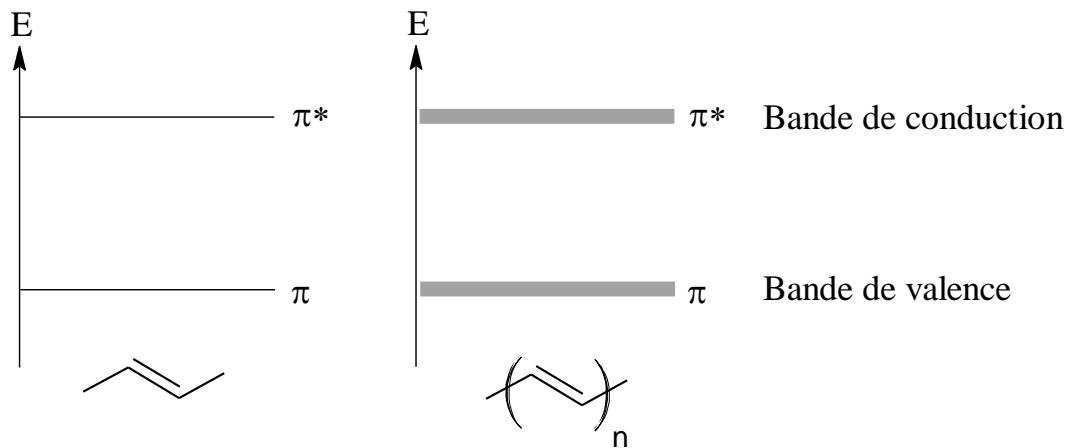


Figure I-2: Niveaux d'énergie des orbitales π dans un polymère conducteur.

Un matériau est dit isolant lorsque le gap entre sa bande de valence et sa bande de conduction est supérieur à 5 eV, au-dessous de cette valeur le polymère possède une conductivité considérable. Les polythiophènes, par exemple, possèdent des gaps entre 1,7 et 2,3 eV et font donc partie des matériaux semi-conducteurs. Pour obtenir une conduction dans un tel matériau, il faut que les électrons passent de la bande de valence à la bande de conduction, il faut donc fournir une énergie d'excitation supérieure au gap.

Doper un polymère conducteur (par injection ou extraction d'électrons) consiste à créer des défauts structuraux (électrons non appariés) appelés solitons. Ces solitons ne sont pas stables et s'apparient pour donner des radicaux cations appelés polarons (**Figure I-3**). Ces polarons créent des états d'énergie, localisés dans la bande interdite. Le déplacement de ces polarons sur la chaîne macromoléculaire crée la conduction.

A partir d'une concentration limite de polarons sur la chaîne, ceux-ci s'apparient de nouveau pour donner des dications appelées bipolaires. Ces porteurs de charges conduisent la chaîne polymère à prendre une configuration quinoïdale [12].

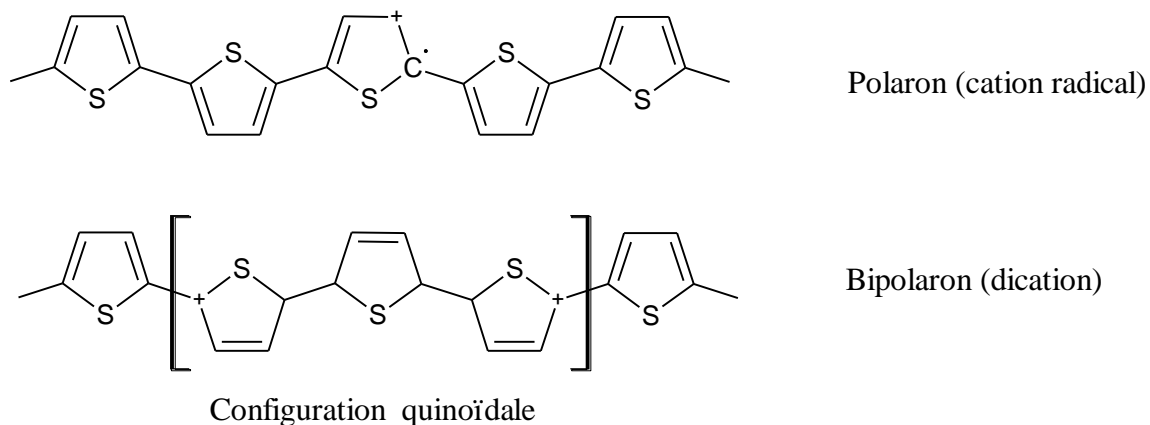


Figure I-3 : Représentation des différents porteurs de charge dans les polythiophènes.

I.2.2. Structure des bandes des polymères organiques conducteurs

Les polymères sont décrits par un modèle de bandes analogue à celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les orbitales moléculaires, issues de l'association de deux orbitales atomiques, peuvent avoir deux niveaux d'énergie remplis, le plus élevé en énergie est appelé bande de valence ou HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). La première bande permise au-delà de la bande interdite est appelée bande de conduction, ou LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) (**Figure I-4**).

L'énergie nécessaire pour amener un électron du haut de la HOMO vers le bas de la LUMO est communément appelée gap du polymère. La valeur énergétique de ce gap permet de différencier un isolant d'un conducteur, les polymères conducteurs ont un gap relativement large (de l'ordre de 3 eV pour le polypyrrole par exemple). Ils sont donc naturellement isolants, mais comme nous l'avons dit précédemment, les orbitales π permettent le déplacement des électrons et des trous entre molécules, ce qui permet aux polymères de fonctionner comme semi-conducteurs [13].

La détermination des énergies du niveau de valence (orbitale HOMO) et du niveau de conduction (orbitale LUMO) permet ensuite de les placer relativement aux niveaux de Fermi des électrodes.

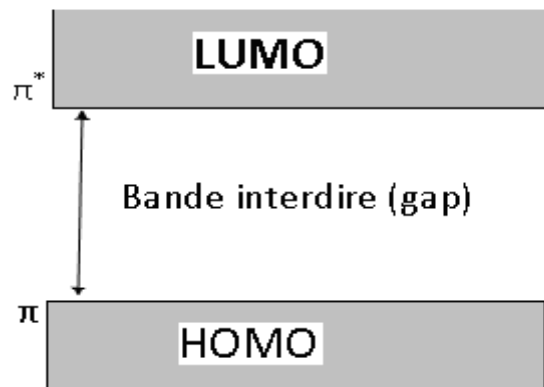


Figure I-4: Représentation des niveaux énergétiques

I.2.3. Conductivité des polymères.

La conductivité n'est qu'une des propriétés des nouveaux matériaux et quand on a synthétisé les premiers polymères conducteurs, on pensait que certains de leurs propriétés chimiques et physiques limitaient leurs applications, ces conducteurs étaient insolubles, et ne fondaient pas, on ne pouvait pas les mouler comme les polymères organiques, en outre, beaucoup se décomposent à l'air [14].

Les polymères classiques (isolants) ont une conductivité très faible de l'ordre de 10^{-20} à 10^{-10} S/cm, et par un simple dopage, ils peuvent atteindre des conductivités de 10^3 à 10^5 S/cm, c'est-à-dire deux à trois fois au-dessus de celles des métaux (**figure I-5**) [15].

La conductivité des polymères conducteurs augmente avec la température, le temps de polymérisation, la nature de solvant et aussi de l'ion dopant [16].

La conductivité électronique de la première couche est aussi considérée dans la littérature comme une condition indispensable pour avoir la deuxième puis une troisième couche, etc. Par méthode électrochimique. Cette affirmation n'est valable encore une fois que si l'on présuppose une croissance ayant lieu par couches successives. Dans le cas de macromolécules qui croîtraient en colonnes dans la direction perpendiculaire au substrat, le dépôt pourrait atteindre une forte épaisseur sans pour autant être par tout conducteur.

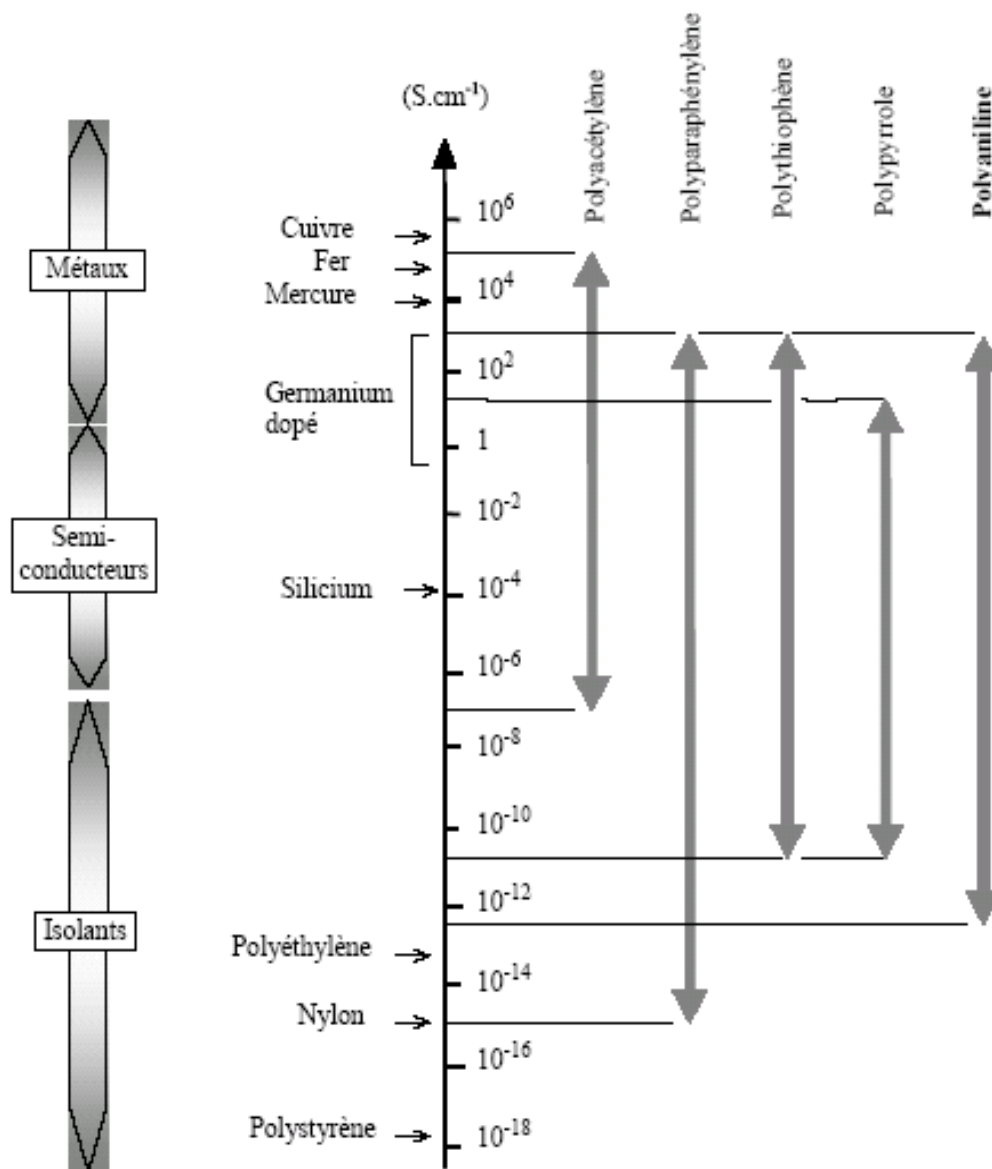


Figure I-5: Conductivité des divers PC et des matériaux classiques à 300° K.

I.3. Types de polymères organiques conducteurs

Il existe trois principaux de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués [17]. Le premier entre dans la classe des polymères conducteurs composites ou encore appelés polymères conducteurs extrinsèques. Ils sont composés d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques [18], soit de carbone afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composite trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, les protections anticorrosion, l'emballage ou encore le support antistatique...[22].

Le deuxième groupe est constitué par des polymères dites conducteurs ioniques. Par ailleurs les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, ont été utilisés comme électrolyte solide pour la première fois par *Michel Armand* dès les années 80 pour les applications batteries Li-polymère et Li-ion [21].

La dernière classe des polymères conducteurs, faite référence aux polymères conducteurs électroniques intrinsèques [19,20]. Ils sont composés des chaînes carbonées ou il ya alternance de simples et de doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique. La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons/trou suivant le type de conductivité n ou p) étant généralement faible, inférieur à $1\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

I.4. Types de polymérisations

I.4.1. Polymérisation chimique

On appelle polymérisation chimique, la réaction chimique ou le procédé permettant la synthèse d'un polymère à partir de monomère. Le produit obtenu est un polymère synthétique, par exemple, la synthèse des polythiophènes est une polycondensation par couplage organométallique de 2.5 –dihalogénothiophène (principalement diiodé ou dibromé) en présence de magnésium et catalysée par un métal de transition.

La réaction se passe sous une atmosphère inerte dans un solvant anhydre. Les rendements peuvent atteindre 90% lorsque les conditions sont bien contrôlées. Les polymères obtenus atteignent des conductivités de l'ordre de 1 à 10 S.cm^{-1} lorsqu'ils sont dopés.

Cependant, l'étape d'insertion du magnésium dans la liaison Carbone-Halogène est incontrôlable. Elle conduit ainsi à des Grignards possédant aléatoirement un ou deux groupements organomagnésiens [23]. Dans le cas du PTh, il n'ya pas de problème de régiorégularité du fait de la symétrie de la molécule. En revanche, pour les thiophènes monosubstitués, le monomère est asymétrique et différents couplages structuraux peuvent se produire (**Figure I-6**).

Les couplages TQ-TQ conduisent à des polymères réguliers et plans, qui présentent des conjugaisons importantes et donc de bonnes conductivités. Les autres couplages provoquent des répulsions stériques entre substituant, ce qui entraîne des distorsions de la chaîne. Il s'en suit une perte de conjugaison électronique et ainsi une perte de conductivité [10].

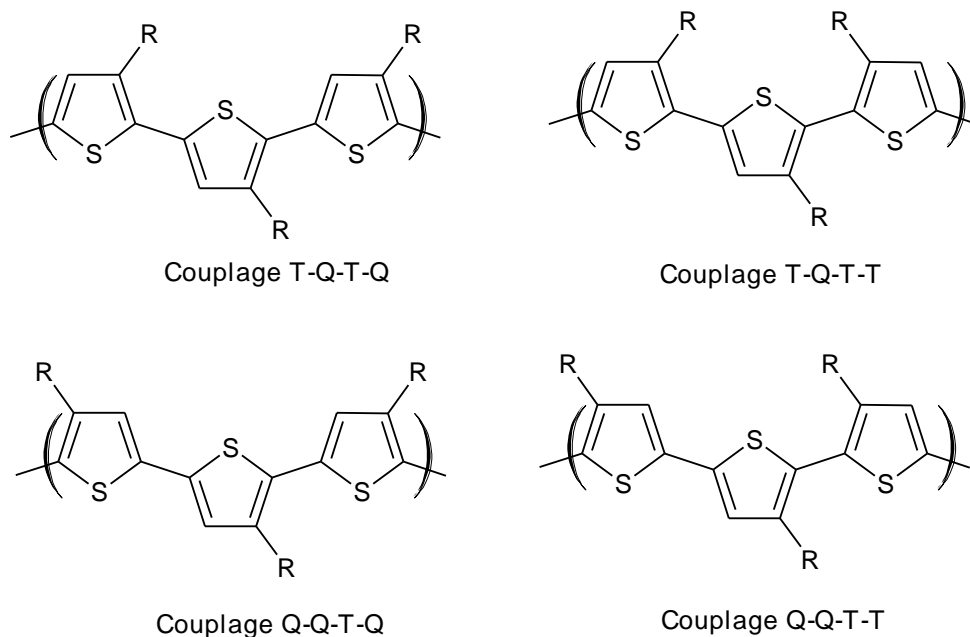


Figure I-6 : Représentation des couplages possible de la polymérisation de polythiophènes substitués

Pour éviter les couplages défectueux, *McCulloch* et al ont mis au point un protocole de synthèse permettant d'obtenir sélectivement un unique organomagnésien [24].

Une autre méthode très utilisée dans la synthèse des polythiophènes pour sa simplicité et son efficacité est l'oxydation directe de monomère par le chlorure ferrique (FeCl_3) (**Figure I-7**) [25,26]. Les rendements massiques de polymérisation atteignent souvent plus de 80% [27,28].

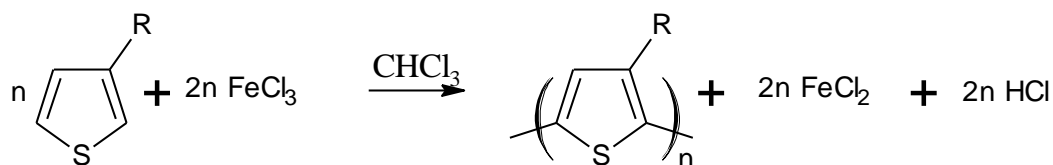


Figure I-7: Oxydation directe de monomère de thiophène par le chlorure ferrique (FeCl_3)

Le mécanisme de réaction de cette synthèse est assez controversé [29,30]. Cependant, le mécanisme le plus généralement admis est l'oxydation des monomères par le FeCl_3 conduit à la formation de radicaux cations qui se couplent et donnent des dimères après déprotonation.

Le potentiel d'oxydation des dimères étant inférieur à celui des monomères [27], ils sont favorablement réoxydés en radicaux cations et peuvent se coupler de nouveau avec d'autres radicaux cations. Plus la chaîne formée est longue, plus son potentiel d'oxydation est faible, ce qui favorise la réoxydation de celle-ci [27].

Les polymères synthétisés par cette voie sont obtenus à l'état dopé, le potentiel d'oxydation du monomère étant supérieur au potentiel de dopage du polymère [31,32]. Les anions dopants sont principalement sous forme FeCl_4^- ou Cl^- [33,34]. Il faut donc procéder à un lavage avec différents solvants comme le méthanol ou l'acétonitrile pour extraire les ions dopants et obtenir le polymère à l'état neutre. Généralement, après le lavage il reste des quantités en fer et en chlore inférieures à 1% en poids [31,35].

1.4.2. Polymérisation électrochimique

L'électropolymérisation peut être définie comme un procédé électrochimique de fabrication d'un film de polymère sur un substrat constitué par l'électrode de travail, à partir d'une solution contenant le monomère, le solvant et l'électrolyte support qui sera incorporé dans le polymère au cours du processus sous forme de contre-ion dopant.

Le processus d'électropolymérisation comprend le transfert d'électrons, dans un sens ou dans l'autre, entre le substrat et le monomère présent dans la solution. C'est le monomère chargé qui permet ensuite à la réaction de polymérisation de se produire.

Les recherches dans le domaine des électrodes modifiées chimiquement sont actuellement très actives en raison du besoin de développer des surfaces bien définies pour étudier les processus d'échanges électroniques mais aussi en raison du fort impact de technologies allant sans cesse vers la miniaturisation des systèmes. Les réactions d'électropolymérisation offrent une façon élégante et propre de modifier des surfaces conductrices [36,37]. En effet, ces réactions électrochimiques conduisent à des polymères aux propriétés intéressantes et originales par transfert électronique entre l'électrode et le monomère en solution au niveau de la double couche électrochimique.

Lors d'une polymérisation électrochimique, un potentiel électrique est appliqué à une solution contenant du monomère et un électrolyte, produisant ainsi un film conducteur à l'anode. La polymérisation électrochimique est intéressante, le polymère n'ayant pas besoin d'être isolé puis purifié, mais elle produit des structures avec des degrés variables d'irrégularités structurales, comme de la réticulation.

Comme la montre la **Figure I-8**, l'oxydation d'un monomère produit un radical cation, qui peut être apparié avec un second radical cation pour former un dimère, ou avec un autre monomère pour produire un dimère cationique radicalaire.

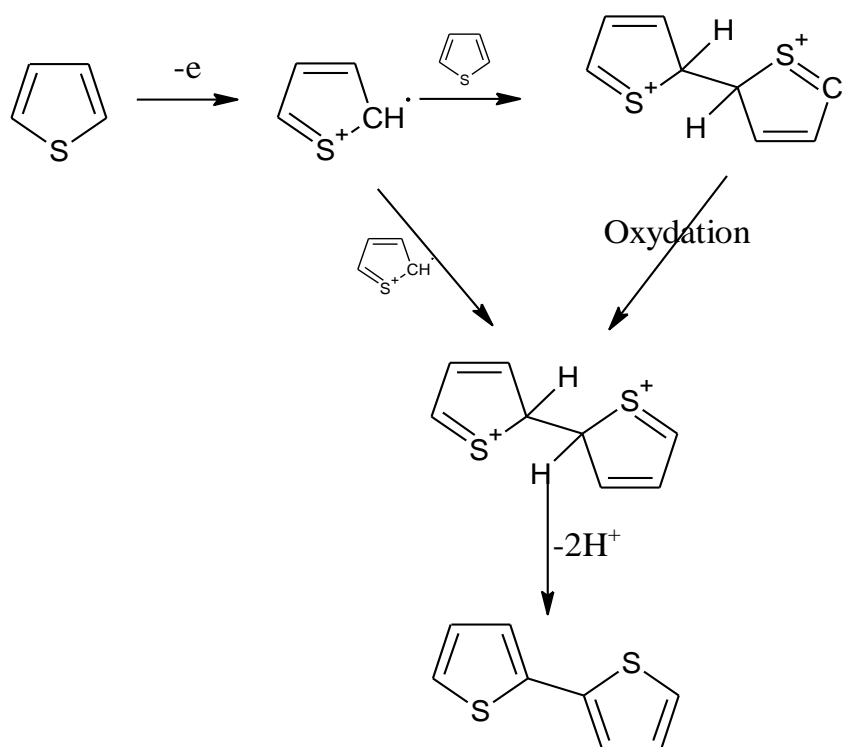


Figure I-8: Premières étapes de polymérisation du thiophène

De nombreuses techniques, la voltampérométrie cyclique, la spectroscopie de photocourant, ou des mesures électrochimiques par microbalance à quartz [38, 39, 40,41], ont été utilisées afin de comprendre les mécanismes de nucléation et de croissance conduisant au dépôt du polymère sur l'anode. Le dépôt de longues chaînes bien ordonnées sur la surface de l'électrode est suivi de la croissance de chaînes soit longues et flexibles soit plus courtes et plus réticulées, selon les conditions de polymérisation. La qualité d'un film polymérique préparé par voie électrochimique est dépendante de nombreux facteurs. Cela inclut le matériau d'électrode, la densité, la température, le solvant, l'électrolyte, la présence d'eau et la concentration en monomère. Deux autres facteurs importants mais interagissant sont la structure du monomère et le potentiel appliqué. Le potentiel requis pour l'oxydation du monomère dépend de la densité électronique dans le système π . Les groupes donneurs d'électrons abaissent le potentiel d'oxydation, les groupes accepteurs l'augmentent.

Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques, en utilisant des montages à trois électrodes : une électrode de travail (ET) qui sert à oxyder le

polymère, une électrode de référence (Réf) pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) qui permet le passage du courant (**Figure I-9**).

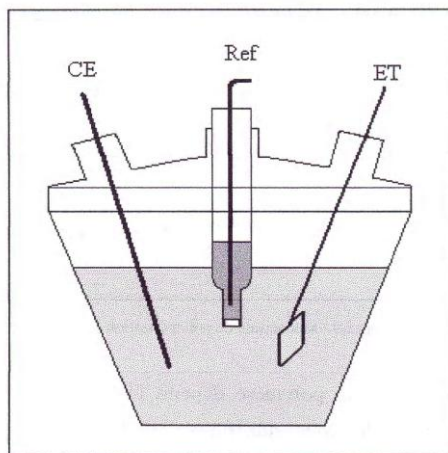


Figure I-9 : Représentation d'une cellule électrochimique

Les méthodes électrochimiques les plus couramment employées pour la formation des films de polymères à partir d'une solution de monomère sont la voltampérométrie cyclique, la chronopotentiométrie ou la chronoampérométrie. Ces méthodes permettent de contrôler très précisément la morphologie du polymère, ainsi que la masse et l'épaisseur déposée. La voltampérométrie cyclique est intéressante pour observer la progression de la réaction [42]. Le choix du courant appliqué en chronopotentiométrie permet d'obtenir soit des films fins et homogènes (faibles densités de courant) [43,44,45], soit des structures nodulaires (fortes densités de courant). La synthèse par maintien potentiostatique peut être effectuée à un seul potentiel ou par étapes successives à différents potentiels et permet d'obtenir des films fins et homogènes [46,47].

Le mécanisme des synthèses électrochimiques n'est pas sélectif au niveau des couplages structuraux. Cette relation suppose que le coefficient de réflexion à la surface du film soit négligé, ce qui est acceptable compte tenu de sa faible valeur dans la zone d'énergie où le film organique est plus absorbant [48].

I.5. Dopage des polymères organiques conducteurs

Le dopage chimique ou électrochimique, est un passage d'un état neutre isolé à un état oxydé/réduit conducteur [49]. Dans le cas d'un polymère c'est une intercalation d'anions ou de cations avec création d'un nombre égal de charges positives ou négatives mobiles sur les chaînes

de polymères. Ces ions introduisent une variation de la structure du polymère. D'un autre côté, le dopage entraîne l'addition d'un accepteur d'électrons (conduction type p) ou donneur d'électrons (conduction type n). De même, le transport de charge dans le film du polymère n'est pas contrôlé seulement par le dopant, le solvant peut jouer aussi un rôle crucial dans ce mécanisme.

I.6. Stabilité des polymères conducteurs

Le potentiel d'oxydation facilite l'oxydation du polymère par conséquent sa stabilité dans son état oxydé et neutre exposé à l'air. La compréhension et le contrôle de ces polymères dans l'air sont certainement cruciaux pour la plupart des applications de ces matériaux. Il est notable que la stabilité du polymère dans sa forme neutre, et dans la forme oxydée, est limitée par la vitesse de la réaction avec l'oxygène, la vitesse de la réaction avec les bases de Lewis telles que H₂O [50]. La stabilité de la forme neutre peut généralement augmenter et la stabilité de la forme oxydée peut diminuer lorsque son potentiel redox devient plus anodique.

I.7. Semi-conducteur

Les polymères semi-conducteurs sont des corps cristallins dont les propriétés de conductivité électrique sont intermédiaires entre celle des métaux et celle des isolants, et l'une des différences entre le métal et le semi-conducteur est qu'un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal.

Les semi-conducteurs sont largement utilisés en électronique pour réaliser des composants tels que les diodes, les transistors, les thyristors, les circuits intégrés ainsi que les lasers à semi-conducteur.

La conductivité intrinsèque d'un cristal semi-conducteur est liée à son nombre de porteurs de charges intrinsèques (électrons et trous). La libération d'un électron de conduction, c'est-à-dire son passage de la bande de valence à la bande de conduction laisse un trou dans la bande de valence, qui participe à la conduction électrique comme un électron de charge électrique positive, cette formation d'un pair électron-trou est d'autant plus facile que le gap, différence d'énergie entre la bande de conduction et la bande de valence, est faible. A cet effet, on peut subdiviser les polymères semi-conducteurs en deux catégories extrinsèques, intrinsèques.

Les semi-conducteurs **intrinsèques** ont cette propriété caractéristique: l'agitation thermique suffit à fournir l'énergie nécessaire au passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. La conductivité intrinsèque qui en résulte augmente avec la température,

contrairement à ce qui se passe pour un conducteur métallique.

Un rayonnement électromagnétique peut également provoquer le passage d'un électron dans la bande de conduction (photoconduction).

Les semi-conducteurs **extrinsèques** sont obtenus grâce à l'introduction d'impuretés, par dopage n (pour négatif) ou p (pour positif), ce qui augmente de beaucoup la conductivité des semi-conducteurs intrinsèques.

I.8. Actualités des polymères organiques conducteurs et leurs applications

De très grands efforts ont été faits dans la recherche et le développement des polymères conducteurs, ces efforts sont liés à la stabilité des techniques d'application [51]. Le point de départ de ce développement était la découverte de polyacétylène (PA) qui peut fonctionner comme une électrode active dans une batterie rechargeable en polymère. Depuis lors, les perspectives des techniques d'applications sont considérablement augmentées. Les polymères organiques conducteurs ont été discutés en vue de leurs utilisations dans les procédés électrochimiques [52], anticorrosion [53,54], en électrocatalyse [55], et dans l'électronique moléculaire, les techniques les plus avancées sont: le Stockage d'énergie, les procédés électrochimiques et les cellules solaires [56,57].

I.8.1. Stockage d'énergie

Les développements des batteries rechargeables en polymères a été largement étudié, son attraction est liée au poids des polymères, qui est considérablement bas par rapport à celle des matériaux inorganiques. La réversibilité de processus dopage/dédopage montre que les hétérocycles peuvent être utilisés comme électrodes dans les batteries.

Le polymère utilisé dans la construction d'une batterie a été le polyacétylène (PA) comme électrode active et le Lithium(Li) comme anode avec un électrolyte de carbonate de propylène contenant LiClO_4 [58]. Les candidats pour une batterie en polymères qui n'ont pas les inconvénients de PA sont le polythiophène et le polypyrrole.

Toutefois un problème majeur rencontré dans l'utilisation de ces polymères, en général, comme électrode, est leur oxydation qui conduit à la dégradation de polymère. Les résultats des études montrent que le mécanisme de dégradation résulte de la nucléophilie du solvant.

I.8.2. Electronique

Des transistors à effet de champ ont été fabriqués en couche mince, le semi-conducteur est soit une oligomère organique conjuguée, oligomères du thiophène ou polyalcène linéaire, les résultats sont obtenus sont très encourageants, et les mobilités d'effet de champ s'approchent de celles du silicium amorphe hydrogéné [59].

I.8.3. Protection contre la corrosion

Des polymères conducteurs peuvent être déposés en tant que couche de protection contre la corrosion ; polyaniline et polypyrrole ont été employés [60].

La dernière actualité des polymères conducteurs est l'application dans les cellules solaires qui est l'objectif de notre travail.

I.9. Les cellules solaires

I.9.1. Historique et motivation

Depuis la révolution industrielle du 18ème siècle, la consommation mondiale d'énergie n'a cessé de croître en parallèle avec le développement des technologies. Actuellement, sa production provient majoritairement des ressources fossiles (charbon et pétrole). Depuis le début des années 1970, et surtout après les crises successives du pétrole avec un prix du baril qui a été multiplié par trois, les efforts ont été décuplés pour développer de nouvelles sources d'approvisionnement. La fission nucléaire a d'abord été identifiée puis fortement sponsorisée comme une source d'énergie alternative. Cependant, l'accident de *Three Mile Island* en 1979 aux Etats-Unis puis la catastrophe de *Tchernobyl* en *Ukraine*, ont montré les risques à grande échelle et à long terme courus par l'humanité. Il s'en est suivi un intérêt majeur pour le développement de sources d'énergies renouvelables non polluantes et sans risques.

Le terme «Ressource d'énergie renouvelable» peut être utilisé lorsqu'une ressource énergétique se régénère naturellement à une vitesse comparable avec celle de son utilisation. Le soleil, le vent, la chaleur de la terre, les chutes d'eau, les marées ou encore la croissance des végétaux sont ainsi des sources d'énergie renouvelables. Les énergies pétrolière et nucléaire n'appartiennent pas à cette classe puisque la réserve mondiale en pétrole et en uranium est limitée. En 1975, *K. W. Ford* avait reporté que l'énergie du rayonnement solaire à la surface de la terre était 10^4 fois plus grande que la demande d'énergie mondiale [61,62]. La conversion de cette énergie en électricité peut être effectuée de manière directe ou indirecte (**Figure I-10**). L'utilisation des

cellules photovoltaïques pour obtenir cette conversion est une voie prometteuse pour exploiter cette source d'énergie durable.

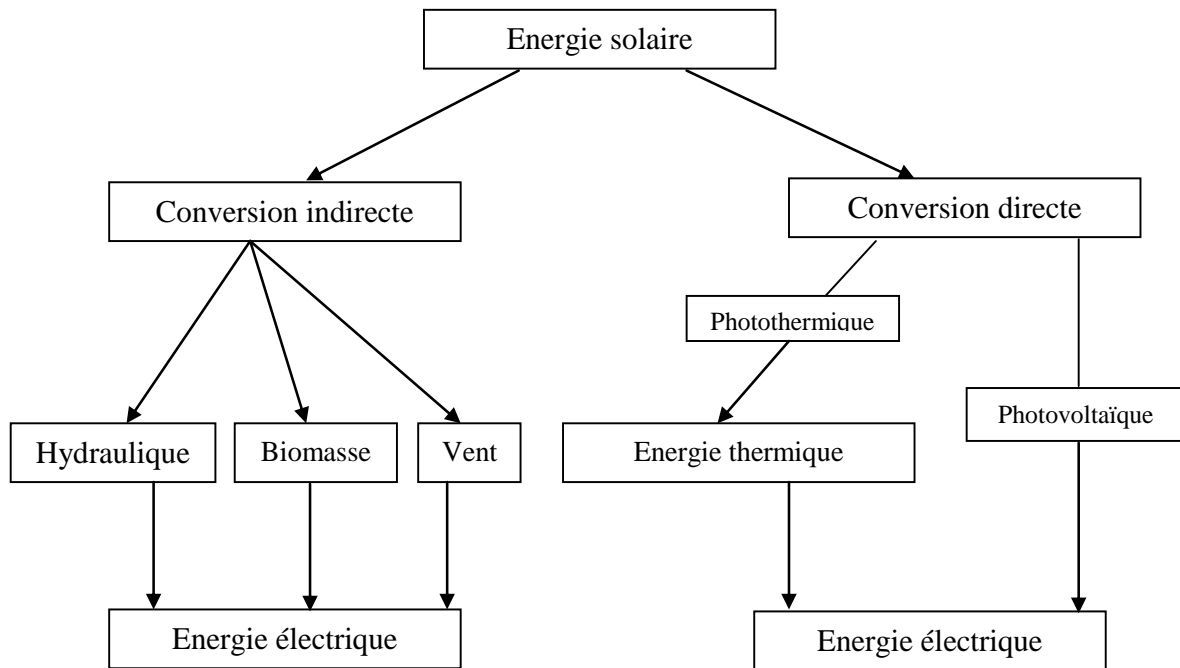


Figure I-10 : Conversion de l'énergie solaire en énergie électrique

Le développement des cellules photovoltaïques a commencé en 1839 lorsque *Henri Becquerel* a mis en évidence l'apparition d'une tension aux bornes de deux électrodes immergées dans une solution électrolytique, lorsque celles-ci étaient exposées à la lumière naturelle. Trente-huit ans plus tard, *W. G. Adams* et *R. E. Day* ont observé un effet similaire en éclairant un échantillon solide en sélénium. En 1954, des chercheurs des laboratoires «Bell Téléphone Laboratoires» ont fabriqué la première cellule solaire à base de silicium monocristallin, ayant un rendement de conversion en puissance de 6%.

Le développement des programmes spatiaux a ensuite entraîné une demande de cellules solaires à base de semi-conducteurs tels que le silicium, qui sont rapidement devenues une source incontournable pour l'alimentation des satellites. Les systèmes actuels sont d'une grande fiabilité et le coût de fabrication est secondaire dans ce domaine. Ce n'est qu'au début des années 1970, et surtout après les crises pétrolières successives, que les pays industrialisés ont porté leur intérêt sur les systèmes photovoltaïques pour des applications terrestres. Actuellement, et grâce aux remarquables avancées technologiques, les rendements ont atteint plus de 32 % en laboratoire et entre 8 et 16 % pour les cellules du commerce [63, 64]. Différents matériaux ont été utilisés pour fabriquer ces cellules mais le silicium cristallin occupe la plus grande part avec 87,6 % du

marché mondial suivi par le silicium amorphe avec 8,3% (**Figure I-11**) [63]. Pour une utilisation intensive des modules solaires dans tous les domaines, le coût du *KWh* doit être compétitif avec celui produit par les méthodes plus conventionnelles. Aux USA, il est facturé de 6 à 7 cents, tandis que celui produit par les convertisseurs photovoltaïques revient à 20 à 30 cents [65]. Par conséquent, le prix des cellules solaires doit être réduit d'un facteur 4 pour être compétitif sur le marché de l'énergie. Le prix des semi-conducteurs utilisés et le coût élevé des étapes d'élaboration demeurent un handicap pour une utilisation intensive de ce type de dispositifs. De nouveaux développements sont alors indispensables pour produire des cellules solaires à faible coût.

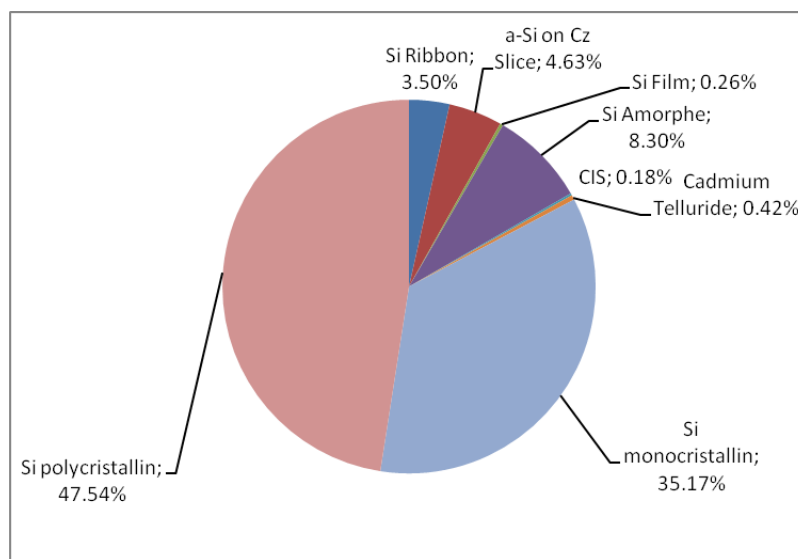


Figure I-11: Répartition des matériaux pour la conversion photovoltaïque sur le marché

À l'initiative des chercheurs, de nombreuses innovations ont été préconisées pour modifier la structure de collecte des charges et employer des matériaux autres que le silicium. Les cellules à bases de matériaux organiques apparaissent comme une technologie alternative aux cellules inorganiques: les matériaux organiques sont moins chers et offrent l'avantage d'une élaboration facile (moins coûteuse) à des températures proches de la température ambiante (Exemple: dépôt à la tournette). Cela autorise la réalisation de grandes surfaces pouvant être flexibles et la fabrication de films minces ($<1\mu\text{m}$). Ainsi les quantités des matériaux utilisés sont faibles.

I.10. Types des cellules solaires

Les cellules solaires sont des termes équivalents qui désignent généralement des capteurs de petite taille, utilisés, soit en assemblage dans un panneau solaire, ou module photovoltaïque. On distingue plusieurs types, à savoir :

I.10.1. Cellules solaires à base des colorants

Inspirés par la photosynthèse, *Grätzel et al* ont développé des cellules solaires qui fonctionnent selon un principe différent de celui dans les cellules photovoltaïques [66]. Ces cellules sont composées d'un électrolyte, d'un colorant et d'un semiconducteur inorganique.

L'absorption de la lumière par des molécules de colorant greffées à la surface de l'oxyde métallique provoque un passage des électrons de l'état fondamental S à l'état excité S* (**Figure I-12**). Les électrons sont ensuite injectés dans la bande de conduction de l'oxyde ayant un niveau énergétique proche de celui de l'état excité. Un processus d'oxydoréduction se met en route dans la solution et permet d'intercepter le retour des électrons vers l'état S+ en réduisant rapidement le colorant oxydé. La tension aux bornes de la cellule provient de la différence entre le niveau de Fermi de l'oxyde et le potentiel d'oxydoréduction de la solution.

Le choix du colorant, de l'oxyde et de la solution est crucial pour produire des cellules de bonne qualité. Le meilleur rendement mesuré et certifié par le centre de test et de mesures (NREL) aux USA est de 10,4 % [67]. Des tests de stabilité effectués par le même organisme montrent que la durée de vie des cellules est de 20 ans en fonctionnement. C'est pourquoi les cellules de Grätzel dont le coût de fabrication est modéré sont aujourd'hui au stade de la commercialisation.

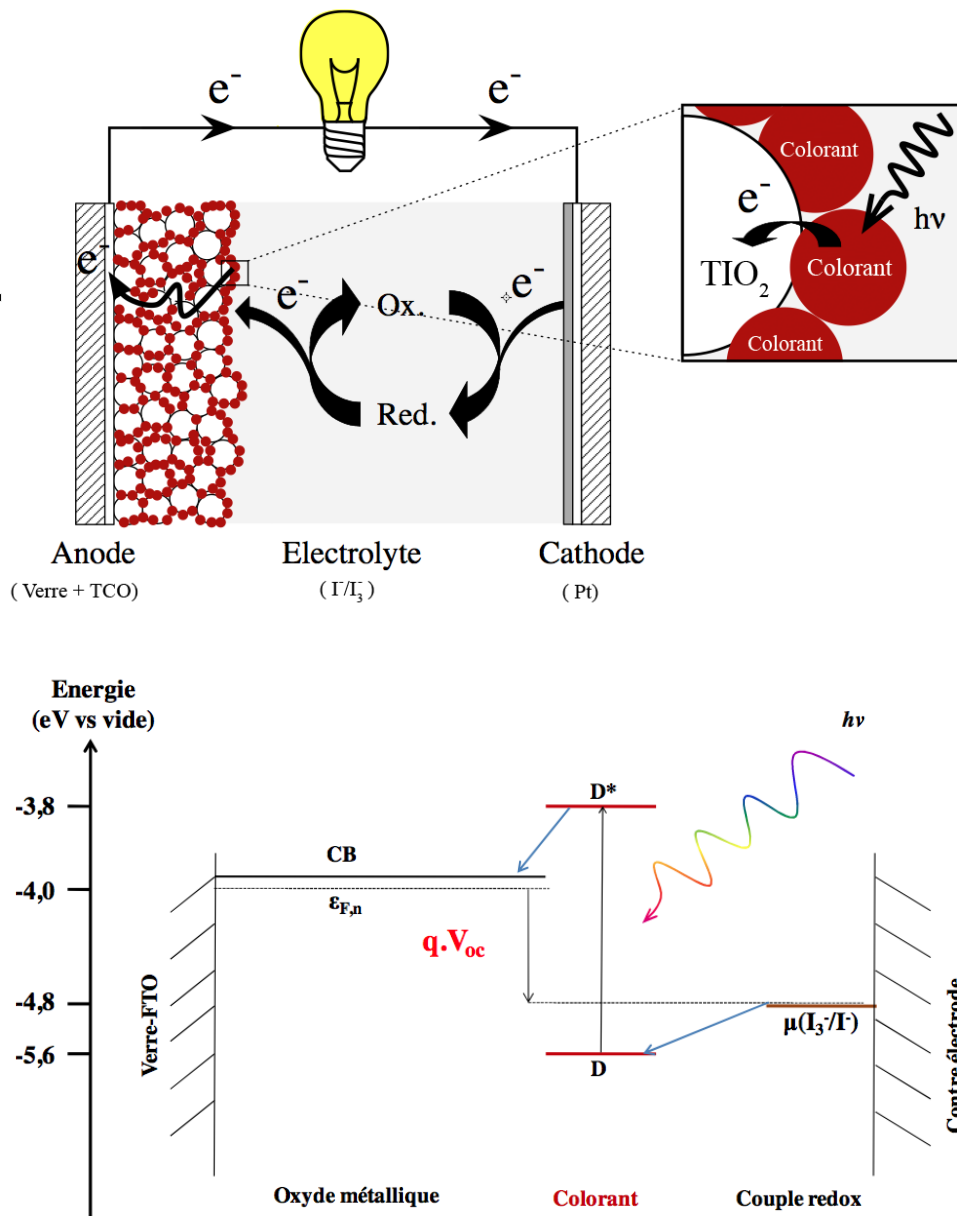


Figure I-12 : a- Schéma b- Principe de fonctionnement d'une cellule solaire à base du colorant les valeurs numérique correspondant au couple $\text{TiO}_2/\text{N3}$ (colorant de *Grätzel*).

I.10.2. Cellules solaires photovoltaïques

Dans ce type on distingue ; les cellules solaires photovoltaïque à base de silicium monocristallin fabriqué pour la 1^{ère} fois en 1954 avec un rendement de 6%, puis avec un silicium polycristallin, dont le rendement a été amélioré de 14% ,15%, 19%..... et les cellules solaires photovoltaïques organiques à base des polymères qui sont composées d'une couche active de

matériaux organique, prise en sandwich entre deux électrodes cette couche peut en particulier être composée de polymère semi-conducteur.

I.10.2. a Photovoltaïque

- Dates importantes

La conversion photovoltaïque est la transformation de l'énergie du photon en énergie électrique grâce au processus d'absorption de la lumière. Le terme « photovoltaïque » vient du grec « phos, photo » qui désigne la lumière et de « voltaïque », mot dérivé du physicien italien *Alessandro VOLTA*, connu pour ses travaux sur l'électricité. Une cellule photovoltaïque est donc une machine à produire de l'électricité sans mouvement circulaire, sans vapeur d'eau sous pression, sans turbine, sans refroidissement (sauf dans le cas des systèmes à concentration). Dès qu'elle est éclairée par de la lumière, elle se met à fonctionner. Le **Tableau I-1** résume les événements importants de l'histoire du photovoltaïque [65].

1839	Le physicien français <i>Edmond Becquerel</i> découvre l'effet photovoltaïque
1883	<i>Fritts</i> réalise des cellules solaires de grande surface à base de Se
1954	Des rendements de 6% sont obtenus : Si (<i>Bell Lab</i> , USA) and Cu ₂ S/CdS (<i>Air Force</i> , USA)
1955	<i>Hoffman</i> électroniques (USA) propose des cellules Si à 2 % de rendement à \$1500/W
1958	<i>Kearns</i> et <i>Calvin</i> ont démontré l'effet photovoltaïque d'une cellule à base de Mg P
1970	Première cellule solaire à hétérostructures GaAs élaborée par <i>Alferov, Andree</i> et <i>al.</i> en URSS
1973	Première maison alimentée par des cellules photovoltaïques est construite à l'université <i>Delaware</i> , USA; à base de Cu ₂ S
1980	La première cellule à base de Cu ₂ S/CdS délivrant un rendement > 10%
1982	Première unité de production de 1 MW (Californie, USA) avec des cellules <i>Arco</i> Si
1985	Les cellules à base de Si avec un rendement > 20% sous le rayonnement solaire

1994	Des rendements > 30 % avec des cellules à concentration multijonctions à base de GaInP/GaAs (<i>NREL</i> , USA)
1996	Les cellules solaires hybrides à colorants atteignent un rendement de 11% (<i>EPFL</i> , Switzerland)
1998	Cellules couches minces Cu(InGa)Se ₂ atteignent un rendement de 19% (<i>NREL</i> , USA)
2002	Le photovoltaïque installé mondial cumulatif atteint 2000 MW
2007	Cellules solaires organiques en structure tandem avec un rendement de 6,5 % (<i>UCSB</i> , USA)
2008	Un rendement homologué de 5,9% sur une surface active de 2 cm ² obtenu par <i>Heliatek</i> , <i>BASF</i> et l'Institut de photovoltaïque appliquée (IAPP) de l'Université Technique de Dresde (Allemagne)
2009	Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 6,1 % à base de PCDTBT et PC70BM (<i>UCSB</i> , USA)
	Cellule polymère simple jonction avec un rendement de 7,4 % à base de PBDTTT-CF et PC70BM (Solarmer Energy Inc., University of California, University of Chicago, USA)

Tableau 1 : Evénements notables dans l'histoire du photovoltaïques

- *Structure et Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque*

- *Structure*

Pour obtenir une cellule photovoltaïque il faut réaliser une structure de diode, c'est-à-dire réaliser une jonction du type P-N dans un matériau de silicium dopé en volume avec un élément tel que le bore qui le rend positif (zone P) et contre-dopé dans une zone superficielle avec du phosphore qui le rend négatif (zone N) (**Figure I-13**).

Le champ électrique qui règne à la jonction de ces deux zones dopées différemment sépare les charges électriques photo générées par la lumière solaire (paires d'électrons-trous) et assure leur évacuation du cristal (les électrons par la cathode et les trous par l'anode) sous une tension de l'ordre de 0,5 Volt et un courant continu de l'ordre de 30 mA pour chaque cm² de capteur sous un ensoleillement maximum de 1kW/m² [68].

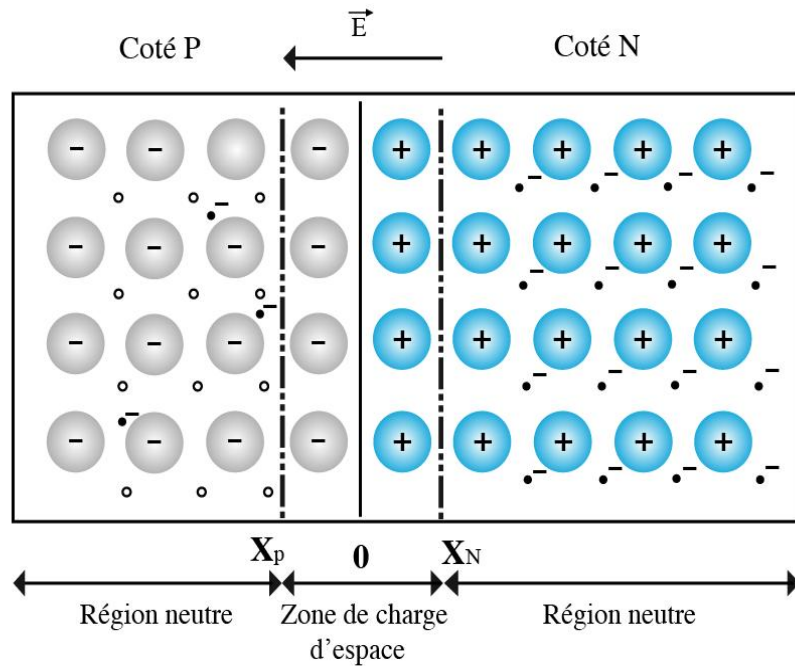


Figure I-13: Schéma d'une jonction P-N

Alors la structure d'une cellule solaire est similaire à celle d'une jonction P-N, le courant sous obscurité dans une telle structure est donné par la formule :

$$I_{obs} = I_s(\exp(qV/nKT) - 1)$$

Le facteur I_s appelé courant inverse de la jonction P-N, a deux composantes :

- le courant de diffusion des porteurs minoritaires, constitué par les électrons de la région P et les trous de la région N qui parviennent à atteindre la zone de charge d'espace par diffusion.
- le courant de génération thermique dû aux paires électrons-trous créées thermiquement dans la zone de charge d'espace.

Le facteur n , compris entre 1 et 2, représentant le coefficient d'idéalité de la jonction P-N, permet de tenir compte des différentes composantes du courant direct circulant dans la jonction P-N :

- les composantes dues aux recombinaisons dans les régions N et P constituent les courants de la diffusion des électrons et des trous ($n=1$).
- la composante due aux recombinaisons dans la zone de charge d'espace constitue le courant de recombinaison de la jonction ($n=2$).

- Principe de fonctionnement

Sous éclairement les paires électrons-trous photogénérées dans la zone de charge d'espace (ZCE) sont instantanément séparées par le champ électrique y régnant (**Figure I-14**). Les trous charges positives se voient accélérés vers la zone P, les électrons charges négatives, vers la zone N. Trous et électrons deviennent alors majoritaires: c'est le photocourant de génération. Parallèlement, les porteurs minoritaires, trous générés de côté N et électrons générés cotés P, créent un gradient de concentration et diffusent dans le matériau. S'ils atteignent la ZCE sans se recombiner, le champ électrique leur fait traverser la zone déplétée afin d'atteindre la région où ils deviennent majoritaires: c'est le photocourant de diffusion. La présence du contact ohmique assure la collecte des porteurs d'où la création d'un courant photogénéré I_{ph} , somme des deux contributions précédentes, et qui participe au courant total selon la relation suivante :

$$I = I_{obs} - I_{ph} = I_s(\exp(qV/nKT) - 1) - I_{ph}$$

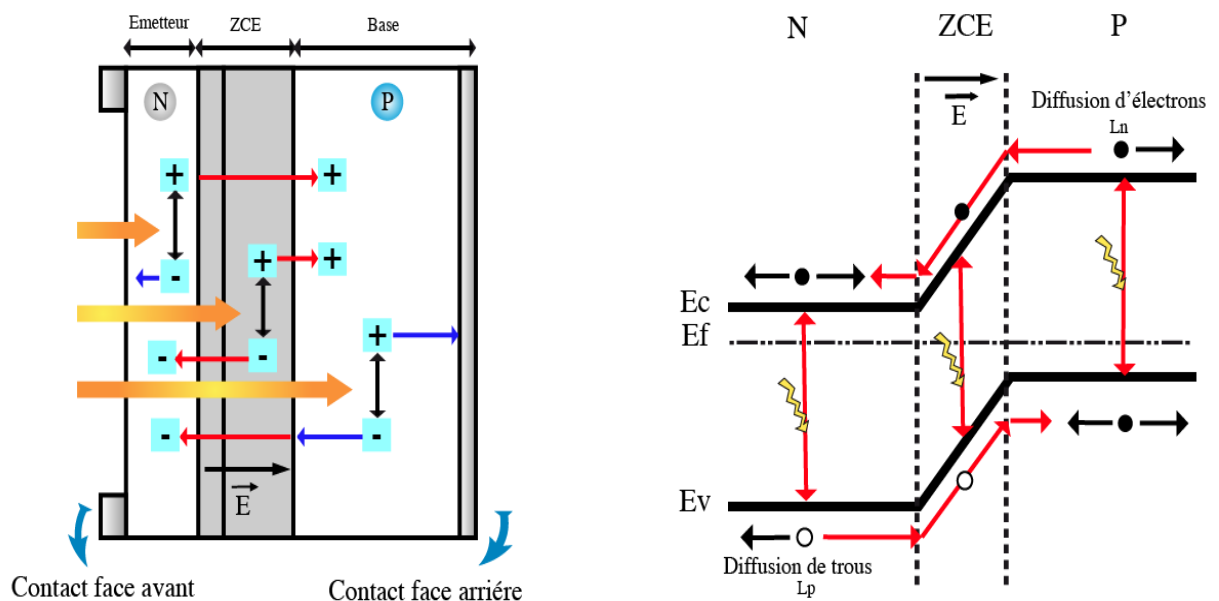


Figure I-14: Structure et diagramme de bande d'une cellule photovoltaïque sous éclairement

Cette figure donne la représentation schématique d'une cellule photovoltaïque sous éclairement et le diagramme de bandes correspondant. Comme la longueur de diffusion photogénérée (L_n) d'électron est supérieure à celle des trous photogénérés (L_p), on dope préférentiellement la base de type P. De plus elle est faiblement dopée (10^{15} à 10^{16} at/cm³) afin de limiter la recombinaison.

Le fort dopage de la zone N, appelée émetteur, assure l'existence d'un champ électrique suffisant dans la ZCE et minimise la résistance série au niveau du contact métallique.

- *Les forces du photovoltaïque*

Sont [64,65]:

- Il repose sur des technologies microélectroniques et couches minces bien connues, en conservant une bonne marge de progrès et d'innovations. Le photovoltaïque envahit progressivement certaines niches, en progressant en volume de plus de 30% chaque année depuis 1999.
- Le pouvoir s'intégrer partout, pour fournir de petites puissances (de 1 à 5000 W) sans connexion au réseau. Dans certains cas aucune autre filière ne peut entrer en compétition avec le photovoltaïque.
- D'être un générateur « simple » et très fiable. Les modules à base de matériaux inorganiques (Si) sont garantis pendant 25 ans par la plupart des constructeurs. L'expérience montre qu'ils ont une durée de vie bien supérieure. En effet, il n'y a pas de pièce d'usure car aucun élément n'est en mouvement.

L'entretien concerne essentiellement la batterie pour les installations autonomes et l'onduleur pour les installations reliées au réseau. Ainsi la quasi-totalité des bouées et balises maritimes est passée par de l'énergie photovoltaïque. Contrairement à toutes les solutions utilisées auparavant (diesel, piles, éoliennes), aucune énergie de secours n'est prévue, la fiabilité du fonctionnement dépassant 99,9%.

- Le pouvoir de s'intégrer facilement, sans gênes particulières (bruit, esthétique si certains progrès sont réalisés). Les modules peuvent se substituer à des toits ou façades, comme élément de bâtiment en verre produisant de l'énergie.
- Avoir un potentiel illimité. 5% de la surface des déserts suffiraient pour alimenter la planète entière.
- plus que le prix du kWh, c'est le coût de la substitution à une autre solution qui est important. Le photovoltaïque se substitue à la création d'un réseau électrique et est moins cher en zone rurale que ce réseau. Cette technologie est de plus en plus utilisée pour apporter de l'énergie électrique aux nombreuses populations qui en sont encore privées.

- *Les points faibles du photovoltaïque*

Le développement du photovoltaïque est rapide, mais représente encore peu vis à vis du bilan énergétique mondial. L'ensemble des modules existant en 2004 produit autant d'énergie qu'une tranche d'une centrale nucléaire. Ce n'est donc pas une solution significative pour répondre immédiatement aux enjeux nationaux actuels: passer de 15 à 21% la contribution des énergies renouvelables dans la production d'électricité nationale entre 2000 et 2010. Le stockage demeure le maillon faible. Une solution est de diminuer le coût et d'allonger la durée de vie des batteries. Le temps de retour énergétique de la batterie est un autre point faible. Pour finir, il est nécessaire de développer des filières technologiques permettant de produire des panneaux solaires à grande échelle et à faible coût [64,65].

I.10.2. b Filières silicium

- *Généralités*

Les cellules au silicium (Si) sont à la base actuellement de près de 98% de la production photovoltaïque. Les cellules peuvent être faites à partir de plaquette de silicium cristallisé (c-Si) dans deux catégories distinctes : le silicium monocristallin et le silicium polycristallin, dont le gap est de 1,1 eV. Le silicium monocristallin est plus cher que le polycristallin mais permet de rendements plus élevés, avec près de 25% contre 20,4% de rendements record sur les cellules en laboratoire. Ces deux filières dominent actuellement largement le marché (91%). Afin de réduire les coûts de production importante liée entre autre aux pertes de matière lors de la découpe des plaquettes, se développent des technologies qui utilisent directement le tirage de rubans de Si à partir de bains fondus. Ces nouvelles techniques sont encore cependant très en retrait par rapport aux technologies classiques à l'heure actuelle (2,9%). L'évolution de cette filière est donc spectaculaire et associe une croissance industrielle à une innovation permanente en matière de méthodes de fabrication afin d'augmenter les rendements et diminuer les coûts.

Une autre forme structurale du silicium peut exister, le silicium amorphe, noté a-Si, qui possède un coefficient d'absorption beaucoup plus élevé dans le visible (d'un facteur d'environ 100) que le silicium cristallin, du fait de processus d'absorption des photons plus efficaces, dits directs. Cela permet envisager la fabrication de cellules à l'aide de couche mince, de l'ordre du micron d'épaisseur, qui permet de réduire significativement les coûts de production. Malgré des rendements des modules plus faibles que le silicium cristallin 9,5% cette filière tend à se développer dans un contexte de forte demande, et se positionne après les filières au silicium

mono et poly cristallin (4%). L'intérêt majeure des modules à base d'a-Si est de fonctionner sous de faibles éclaircissement, ainsi ces dispositifs sont intégrés dans les applications « en intérieur » (*indoor*) par exemple, où les autres cellules sont inutilisables. La découverte récente d'autres formes structurales de silicium entre l'amorphe et le cristallin (polymorphe, micro et nanocristallin) et susceptibles d'améliorer les rendements des modules autour de 10,1% constitue une nouvelle base de développement d'une nouvelle filière couche mince appelé « Silicium on glass » [69,70].

- Modèle et théorie des bandes énergétiques

En étudiant le modèle quantique, on peut voir que pour les atomes isolés (état gazeux) les électrons présentent des niveaux énergétiques rigoureusement déterminés, associés aux différents nuages électroniques atomiques. L'espace compris entre 2 niveaux est interdit à l'électron (**Figure I-15**). A l'état condensé (liquide ou solide), les niveaux énergétiques de chaque atome sont influencés par ceux de tous les voisins, ce qui entraîne que ces niveaux énergétiques s'élargissent en bandes énergétiques; l'espace entre 2 bandes reste interdit aux électrons.

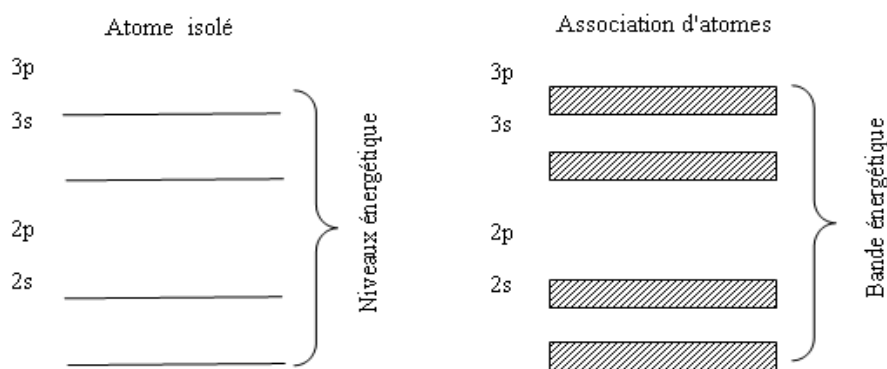


Figure I-15 : Structure des orbitales et bandes énergétiques atomiques.

(Cet élargissement en bandes est d'ailleurs confirmé par l'étude spectrale: on vous a montré que l'état condensé (liquides et solides) présente des spectres d'absorption à bandes.)

Pour l'étude des semi-conducteurs basés sur le silicium Si, il importe de distinguer 2 bandes :

- **La bande de valence** : c'est la bande énergétique des électrons qui assurent les liaisons covalentes (réalisées par les électrons de valence) entre les atomes du réseau. Pour le silicium par exemple, c'est la bande 3p.

- **La bande de conduction** : c'est la bande d'énergie immédiatement supérieure à la bande de valence. Pour le silicium par exemple, c'est la bande 4s.

Comme les électrons recherchent toujours l'état de la plus basse énergie, au zéro absolu:

- la bande de valence du silicium, d'énergie inférieure à celle de la bande de conduction, est complètement remplie; tous les électrons de la dernière couche des atomes forment 4 liaisons covalentes avec leurs voisins.

- la bande de conduction de Si est vide, le matériel se comporte en isolant parfait. Des électrons ayant acquis un excès d'énergie par agitation thermique ou par impact d'un photon peut passer de la bande de valence à la bande de conduction et se déplacer à travers le réseau par sauts successifs d'un atome à l'autre. La conductivité électrique augmente avec le nombre des électrons dans la bande de conduction.

Remarquons que le transfert d'électrons depuis la bande de valence vers la bande de conduction laisse évidemment des places vides dans la bande de valence. Ces trous correspondent en fait à des charges positives portées par les atomes déficitaires en électrons (**Figure I-16**).

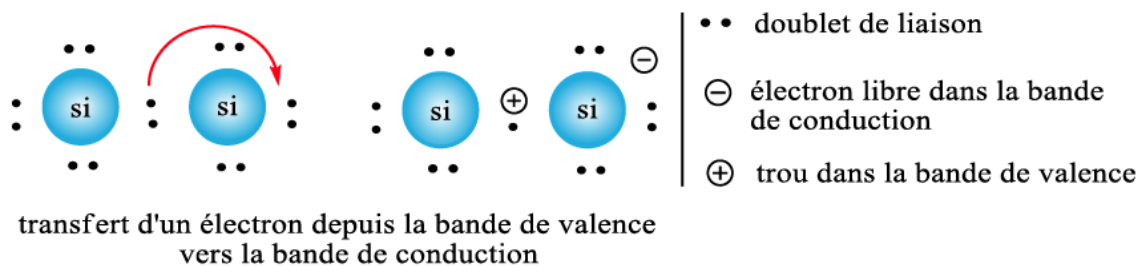


Figure I-16 : Schéma de transfert des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction.

Un trou peut être occupé par l'électron d'un atome voisin, ce qui entraîne en définitif la migration du trou d'un atome à l'autre. Ainsi une bande de valence partiellement dépeuplée devient conductrice par «sauts de trou » (**Figure I-17**).

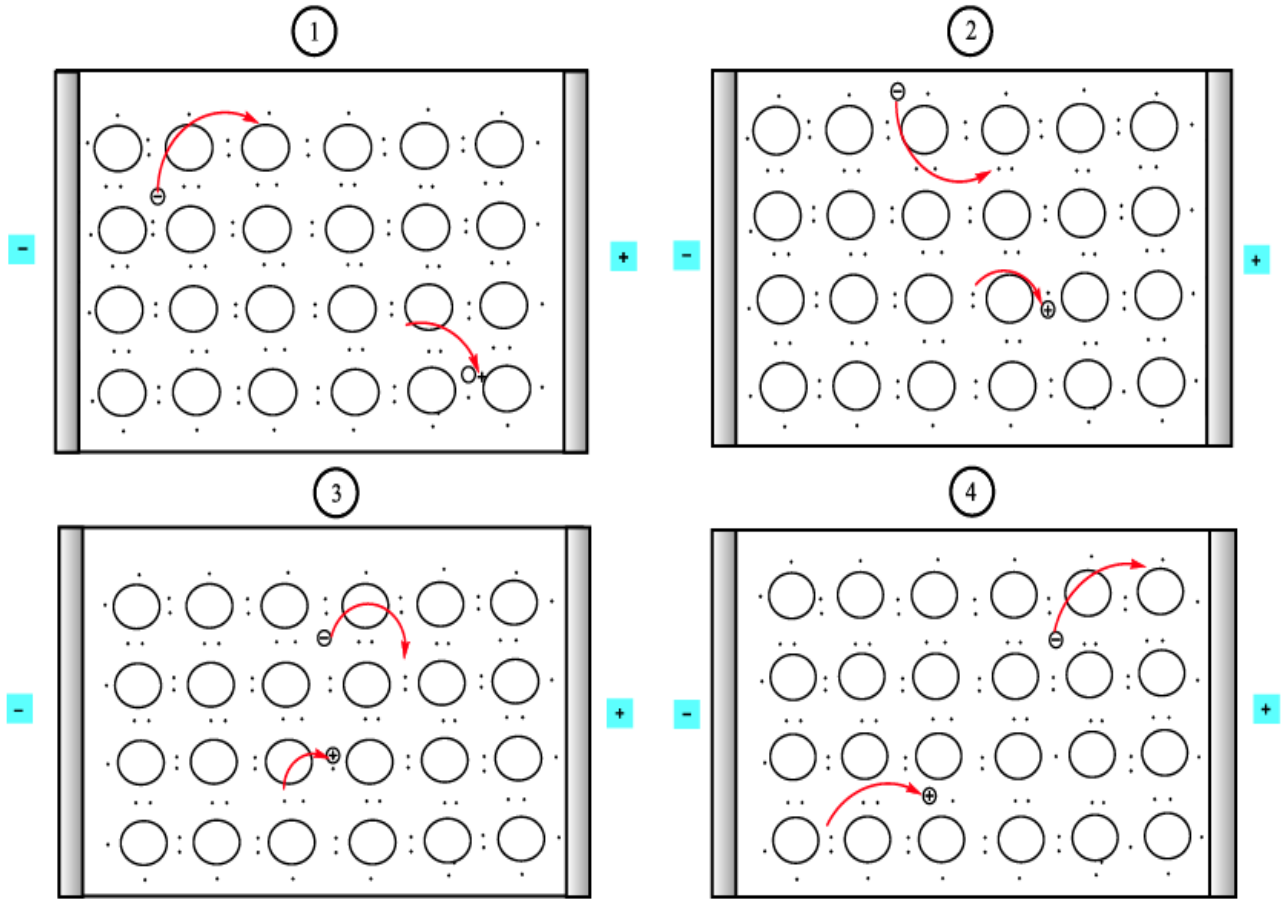


Figure I- 17 Représentation schématique du déplacement des électrons libres et des trous

dans le silicium à une différence de potentiel électron :

Lorsqu'un électron libre de la bande de conduction et un trou de la bande de valence se rencontrent sur le même atome, l'électron passe dans le trou et les 2 porteurs de charges disparaissent simultanément [71].

I.10.3. c Les cellules solaires organiques

Une cellule photovoltaïque organique est composée d'une couche active organique entre deux électrodes. La **Figure I-18** représente un schéma simplifié d'une telle cellule. Une électrode transparente, généralement d'ITO (l'oxyde d'étain dopé à l'Indium SnO_2/In) ou FTO (l'oxyde d'étain dopé au Fluor SnO_2/F), 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. La couche active organique est composée de deux matériaux, l'un transporteur de trous, l'autre transporteur d'électrons.

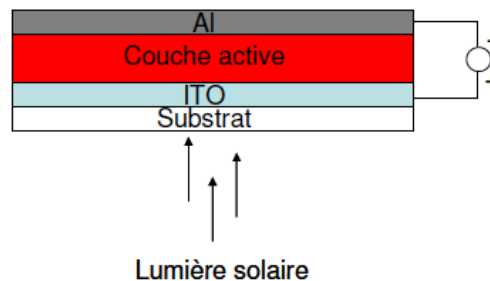


Figure I-18: Schéma simplifié d'une cellule organique

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 des excitons.

- Structure monocouche

Appelée généralement structure Schottky (**Figure I-19**), elle consiste en un film organique déposé entre deux électrodes l'une métallique et l'autre de l'oxyde d'étain dopé par l'indium (noté ITO 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 de l'autre côté. En effet, le champ électrique généré à l'interface bloquante, forme 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 [72].

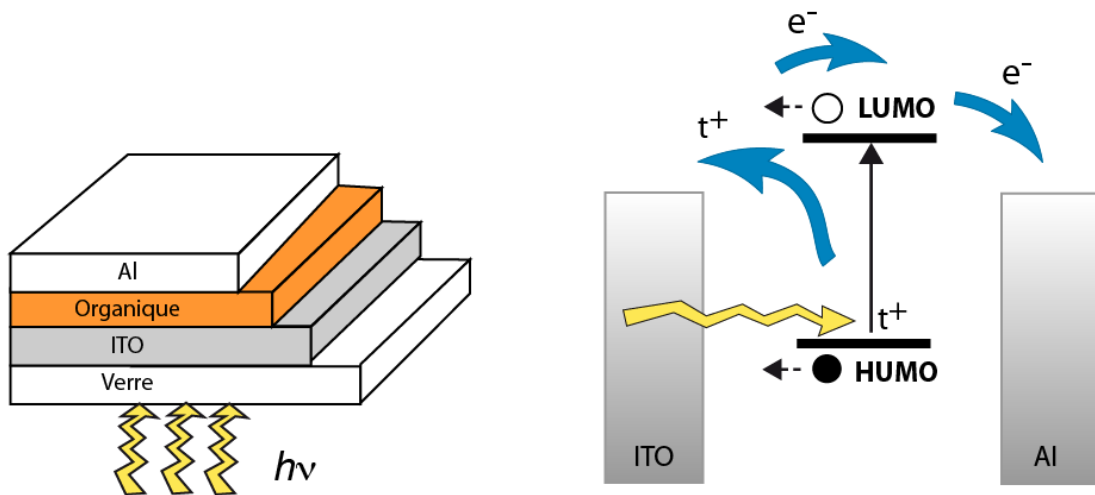


Figure I-19 : Structure d'une cellule de type Schottky (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/organique/Al (à droite).

Des structures monocouches présentant un rendement de conversion en puissance de 8% (sous illumination avec une lumière monochromatique de faible énergie) ont été reportées [73]. Cependant ces cellules étaient instables et le rendement chutait à 0,02% dès qu'on augmentait l'intensité lumineuse. Il a été démontré par d'autres auteurs que le photocourant obtenu dans ce cas est dû à la photo-corrosion de l'aluminium [74, 75].

Les rendements publiés pour ces structures sont faibles (inférieurs à 0,1% sauf [72]) à cause d'une hauteur de barrière d'énergie insuffisante pour dissocier efficacement les excitons, mais aussi à cause d'un faible facteur de forme. L'utilisation des hétérojonctions s'est avéré une solution pour pallier ces problèmes.

- Structure bicouche

Appelée aussi structure hétérojonction ou PN; elle est composée de deux matériaux de natures différentes (donneur et accepteur d'électrons) mis en contact entre deux électrodes (**Figure I-20**). 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: les électrons par l'accepteur vers la cathode et les trous par le donneur vers l'anode (**Figure I-20**) [76,77]

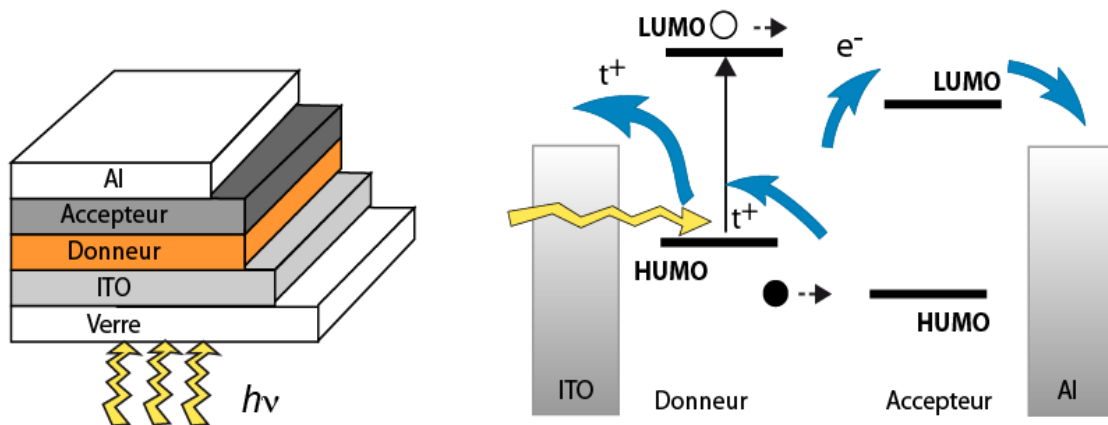


Figure I-20 : Structure d'une cellule hétérojonction (à gauche). Représentation des niveaux d'énergie d'un contact ITO/Donneur/ Accepteur/Al (à droite).

Aujourd'hui, et malgré les grandes avancées publiées sur les propriétés optoélectroniques et structurales des cellules organiques, leur rendement reste faible par rapport à celui de leurs homologues inorganiques. Le facteur principal qui limite cet rendement n'est pas encore bien défini. Certains auteurs l'attribuent aux faibles longueurs de diffusion des excitons dans ces matériaux [79,78]; dans ce cas, seule une faible épaisseur proche de l'interface organique/organique participe à la génération du photocourant. D'autres auteurs ont reporté que les faibles valeurs des mobilités de porteurs sont responsables des recombinaisons avant leur collecte par les électrodes (les mobilités des porteurs sont inférieures $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [78]).

- Structure réseau interpénétré

Appelée aussi structure hétérojonction en volume, elle consiste en une couche composite de donneur (D) et d'accepteur (A) déposée entre deux électrodes (**Figure I-21**). Le principal avantage de cette structure est que le mélange des deux matériaux (D et A) permet de multiplier les zones interfaciales entre eux et de réduire ainsi les problèmes de pertes par recombinaison des excitons photo générés loin de l'interface (recombinaison biomoléculaire) [80].

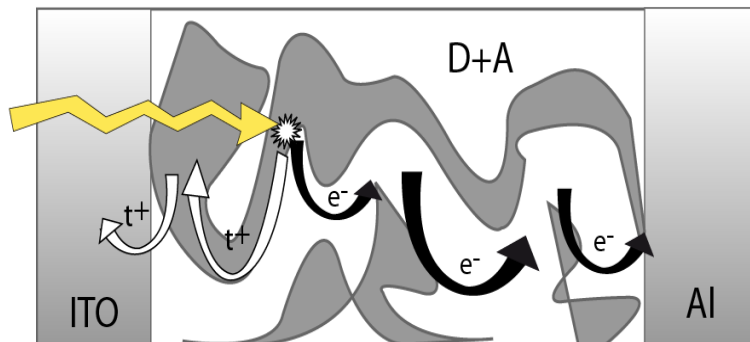


Figure I-21 : Structure d'une cellule hétérojonction en volume.

- *Structure laminée*

Dans cette structure, le donneur et l'accepteur sont déposés sur l'anode (ITO) et la cathode (Al) respectivement. Ensuite, les deux plaquettes obtenues sont mises en contact, en appliquant une légère pression et en chauffant l'une d'elle (**Figure I-22**). Ainsi, les molécules peuvent diffuser d'une couche à l'autre pendant le processus de laminage pour former une couche de mélange D+A, ou les excitons peuvent se dissocier. La structure laminée présente l'avantage d'élaborer et de traiter indépendamment les deux couches organiques [81].

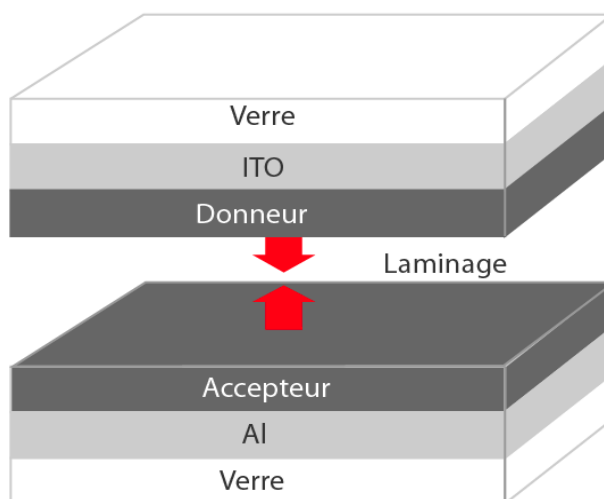


Figure I-22 : Structure laminée

II. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

II.1. Quelques familles des polymères.

Divers types de composés organiques permettent de former des polymères conducteurs électroniques par électrodéposition. Parmi ceux-ci; on trouve des dérivés benzéniques substitués, des complexes organométalliques et des composés hétéroatomiques, cette dernière famille représente la plus grande famille des polymères organique et qui possèdent des propriétés très considérables en vue la présence de l'hétéroatome et la forte conjugaison du système π due à la présence d'un ou plusieurs cycles aromatique. Parmi ces composé hétérocyclique on distingue les plus connus comme le thiophène, le pyrrole..., et on peut décrire aussi: Le carbazole, l'indole et le pyridazine (**Figure I-23**)

II.1.1. Le carbazole

Il est possible d'obtenir un dépôt de ce polymère par la méthode potentiostatique, à partir d'une solution du monomère dans le N, N'-diméthylformamide contenant du perchlorate de tétrabutylammonium (Bu_4NClO_4). L'oxydation électrochimique a lieu à un potentiel de +1.3V/ECS, en solution d'acétonitrile avec le même électrolyte. La conductivité électrique est plus faible que celle d'autres dérivées hétéroaromatiques et se situe entre 10^{-2} et $10^{-1} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ à 300 K. Ces films sont riches en hydrogène et contiennent une grande quantité d'anions perchlorates. Leur composition est $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}(\text{ClO}_4)$. Les dépôts sont surtout un mélange d'oligomères à faible poids moléculaires.

II.1.2. L'indole

Il est encore appelé benzopyrrole, sa formule chimique est $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$. Son potentiel d'oxydation se situe vers + 0,9 V/ECS et la conductivité du polyindole est nettement plus faible que celle des polymères à base de composés cycliques à 5 (pyrrole, thiophène ou furanne). Elle se situe entre 0,5 et $1 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, c'est-à-dire de l'ordre de 10^4 fois moins conducteur. Le polymère comporte seulement deux unités monomériques indole par contre ion. La liaison se fait entre les atomes d'azote de deux monomères.

II.1.3. Le pyridazine

Ce composé hétérocyclique peut être également polymérisé électrochimiquement, les films obtenus ont une conductivité de $10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$. Le polymère a été préparé en solution aqueuse ou dans un mélange d'acétonitrile et d'eau, sur un substrat en platine ou en ITO (Indium

Tin Oxide), en appliquant un potentiel d'environ +4V/ECS.

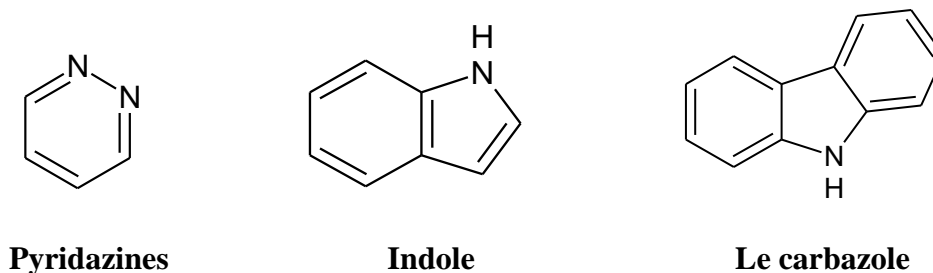


Figure I-23 : Structures de quelques hétérocycles polymérisables.

II.2. Les phénothiazines

Sont des composés de trois cycles fusionnés, le cycle centrale contient deux hétéroatomes ; le soufre S et l'azote N, en position 1 et 4, successivement (**Figure I-24**).

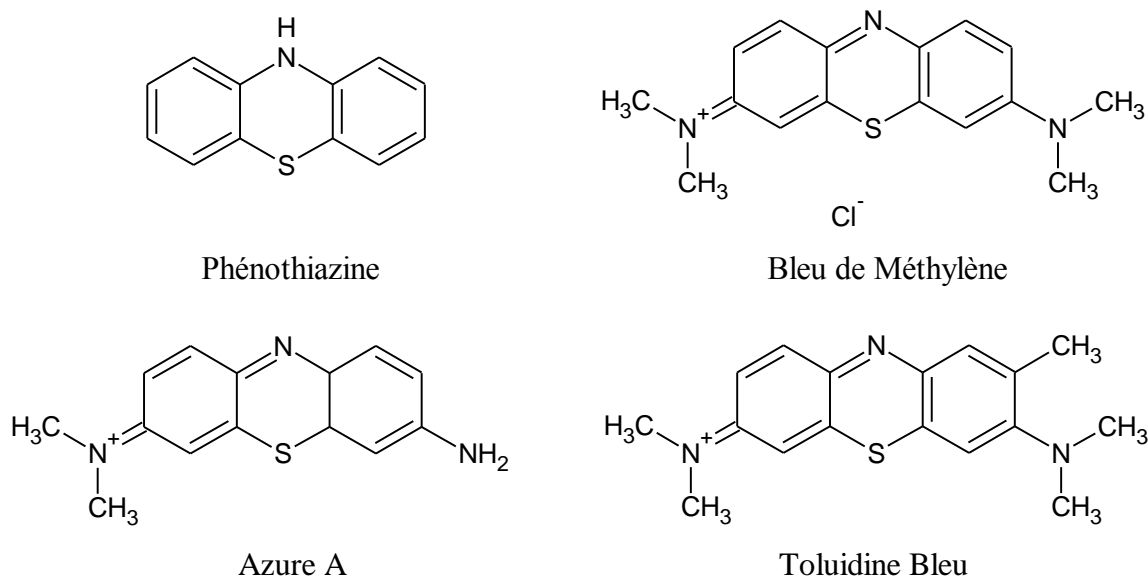


Figure I-24 : Structures des monomères utilisés dans notre travail.

Ces composés peuvent également être déposés électrochimiquement en solutions alcalines en présence d'ions sulfures. On obtient des films de polyphénothiazine ayant des ponts sulfures.

Ces films peuvent être oxydés en une forme cationique verte en milieu acide. Le procédé électrochimique de formation des polymères d'hétéroaromatiques est une oxydation qui nécessite la perte de deux électrons par molécule de monomère présente dans le polymère. Il

comprend une insertion simultanée d'anions dopants provenant de l'électrolyte support et dont le rôle est d'équilibrer la charge portée par la chaîne polymérique. Le film croît probablement couche par couche, certains auteurs ont toutefois proposé une formation instantanée d'une première couche puis une croissance tridimensionnelle sur cette monocouche. Les polymères obtenus sont semi-conducteurs quand ils sont sous forme oxydée. Ils ont des propriétés électrochromes et peuvent aussi être utilisés comme catalyseurs.

La polymérisation et l'électropolymérisation des phénothiazines ne sont pas largement étudiées, mais récemment, les chercheurs ont donné un grand intérêt à cette famille de composés entrant dans différent domaine d'application et surtout en biochimie.

Alain. D et Mohamed. E [82], ont synthétisé une série des copolymères de la famille des phénothiazines, formant une jonction PN. Ces composés ont pu donner des photocourants variant entre 2, 4 et 8 μA (**Figure I-25**).

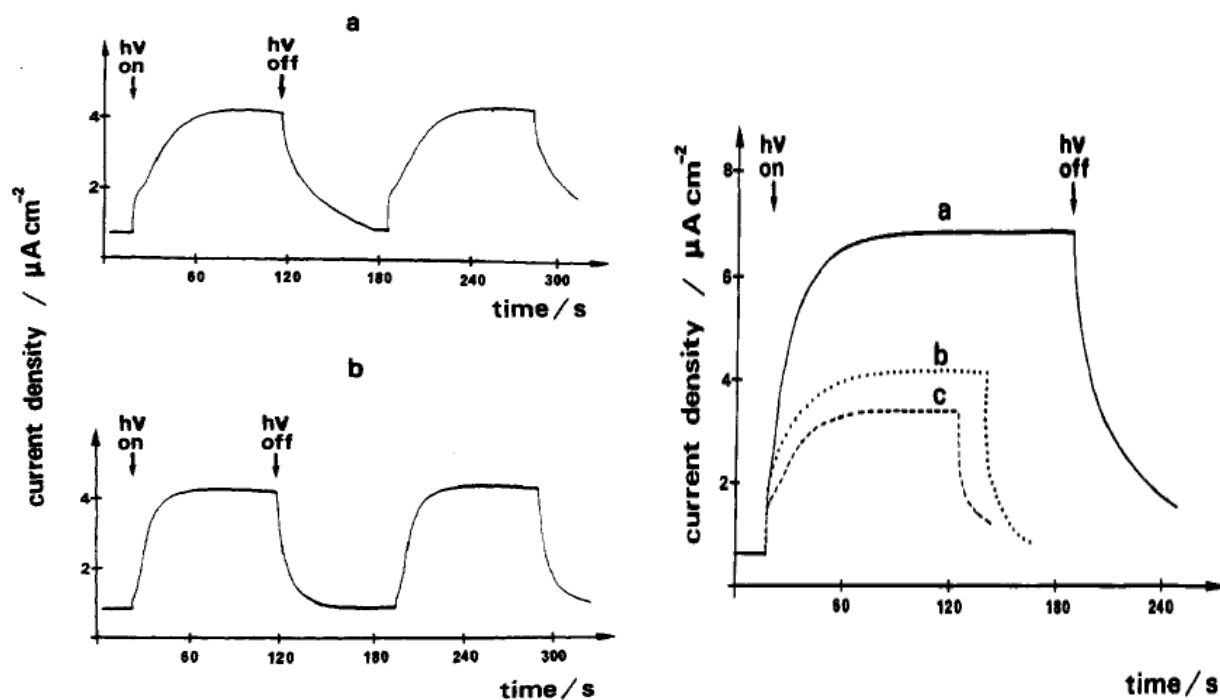


Figure I-25 : Différents photocourants estimés par *Alain. D et Mohamed. E* [82].

En 1995, *Daniela D S et al* [83], ont décrit l'électropolymérisation des composés de la famille des phénazine, phénoxazine et phénothiazine sur platine et leurs caractérisations spectroélectrochimiques. Ils ont confirmé que les films préparés ne sont pas homogènes mais contiennent des traces de monomères qui se détachent après cyclage voltampérométrique.

Ces mêmes auteurs en 1995 aussi [84], ont refait le même travail avec les mêmes composés mais sur des électrodes transparentes en Or.

L'application des phénothiazines dans les systèmes photovoltaïque est très limité, on cite à titre d'exemple les travaux de *Weihua Tang* et al [85], qui ont synthétisé 6 copolymères phénothiaziniques, et estimés leurs valeurs de gap entre 2.47 et 2.59 eV, les valeurs de leurs niveaux d'énergie HOMO comprises entre -5.10 et -5.16 eV et ceux des niveaux LUMO entre -2.5 et -2.58 eV.

Parmi les composés phénothiaziniques, on trouve le Bleu de Méthylène, l'Azure A et le Toluidine Bleu (**Figure I-24**). Qui sont le sujet de notre travail.

II.2.1. Bleu du méthylène

Le Bleu de Méthylène est un colorant très connu et très utilisé en chimie, il appartient à la famille des phénothiazines. Le Bleu de Méthylène est un hétérocycle aromatique sa structure (Methylene Blue) $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (**Figure I-24**).

Son polymère est synthétisé électrochimiquement en milieu alcalin très récemment, mais sa structure n'est pas encore connue [86].

L'application de ce nouveau polymère était limitée à la biologie et la biochimie. *A. Siliber* et *N. Hampp* et ses collaborateurs ont préparé des films conducteurs de PBM sur des électrodes d'or pour l'oxydation électrocatalytique du NADH et ces applications dans les biocapteurs de glucose.

Afin de prévoir le mode de polymérisation du BM, *V. Kertesz* et al [54] ont suivi la formation des films du PBM sur une électrode en platine avec une microbalance à quartz intégrée avec la voltampérommétrie cyclique, ils ont montré que l'absorption / désorption (dopage / dédopage) de l'anion aurait lieu lors de la transformation redox du polymère.

Le Poly Bleu de méthylène est utilisé aussi pour la détermination électrocatalytique de l'acide ascorbique [87] et la détermination photoélectrocatalytique du NADH [88], en le déposant sur une électrode transparente en carbone. Cette électrode a montré une bonne activité électrocatalytique vis-à-vis l'oxydation de l'acide ascorbique.

II.12.2. Azure A

L'Azure A est aussi un colorant très connu et très utilisé en chimie, il appartient à la famille des phénothiazines. Sa structure est: $C_{14}H_{14}ClN_3S$ (Azure A). Il possède presque la même structure du Bleu de méthylène, sauf que l'un des deux amines tertiaire devient primaire pour l'Azure A (**Figure I-24**). La polymérisation de ce colorant et elle aussi très limitée.

Une étude spectroélectrochimique des couches minces de Poly Azure A déposés sur ITO a été effectuée pour l'identification des sites actifs pour l'insertion du proton et des anions dans la matrice des films préparés [89].

Les mêmes auteurs ont reporté une étude sur l'activité électrochimique du poly Azure A et poly Bleu de Méthylène par spectroscopie d'impédance et voltampérométrie cyclique couplé à un spectrophotomètre Uv-vis [90].

En 2011, *Kalyoncu Emrah et Alanyalioglu Murat* [91], ont contrôlé l'investigation du mécanisme de la nucléation et la germination lors de l'électropolymérisation de l'Azure A.

II.1.2.3. Toluidine Bleu

Le Toluidine Bleu, est également un colorant très connu et largement utilisé en chimie, il appartient à la famille des phénothiazines. Il possède presque la même structure du Bleu de méthylène, sauf qu'il possède un groupe méthyle en position 8 (**Figure I-24**).

Des électrodes en nano fibres de carbone ont été modifiées par le Poly Toluidine Blue pour usage comme précurseur pour la détection du NADH [92]. Ces électrodes ont présenté un bon effet électrocatalytique comme biocapteur vis-à-vis le NADH.

L'électrooxydation de l'hydroquinone et l'acide ascorbique sur des électrodes en or modifiées par le Poly Toluidine Blue à été étudié par spectroscopie électrochimique Raman *in situ* [93]. L'électro oxydation de l'hydroquinone sur PTB à $pH = 1.0$ et l'acide ascorbique à $pH = 4.0$ se procède sans aucun changement des états d'oxydations des électrodes modifiées.

Xiaoyun Bai et al [94]. Ont modifié également des électrodes en carbone par des couches minces de Poly Toluidine Blue, pour un usage dans les biosenseurs.

L'intérêt porté à ces trois colorants notamment en biochimie comme matériaux adéquats pour les biocapteurs, les travaux et les applications très limités sur ces composés nous ont motivé à étudier leurs propriétés électrochimiques, optiques et de pousser nos investigations vers les propriétés photoélectrochimiques afin de les exploiter dans le domaine énergétique et de concevoir une éventuelle possibilité de leur usage dans les cellules solaires organiques.

C CHAPITRE II

*M*éthodes *D*'études et *T*echniques *E*xpérimentales

Dans ce chapitre nous décrivons les différentes méthodes et techniques expérimentales employées dans notre travail, à savoir; la voltampérommétrie cyclique, la spectroscopie Uv-vis, la spectroscopie d'impédance, l'ellipsométrie et la méthode des quatre pointes. Nous rapporterons également les dispositifs utilisés, les réactifs et produits chimiques ainsi que la cellule et les différentes électrodes utilisées au cours de notre travail.

II. METHODES D'ETUDES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. METHODES D'ETUDES

II.1.1. Voltampérommétrie cyclique

La voltampérommétrie cyclique, plus communément appelée voltammétrie cyclique (CV), est l'une des méthodes électrochimiques les plus efficaces pour caractériser les réactions de transfert de charge. Elle consiste à imposer une rampe linéaire en potentiel avec vitesse de balayage positive sur trois électrodes.

Le potentiel de l'électrode travail varie linéairement en fonction du temps selon la relation :

$$E = E_i + v \cdot t$$

E: Potentiel de l'électrode travail (volt)

E_i: Potentiel initial appliqué à l'électrode

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

t : Temps (s).

Cette technique permet aussi de situer les domaines de potentiel de processus de dopage du polymère (lisibles directement sur la courbe), et de les quantifier en terme d'énergie: l'aire sous chacun des pics correspond à la quantité d'électricité mise en jeu (en Coulombs) dans le processus électrochimique: anodique ($i > 0$) ou cathodique ($i < 0$). On peut en déduire la capacité massique du processus (en C/g ou en mAh/g). On en déduit ensuite le taux de dopage du polymère: c'est le nombre de charges dopées par unité de monomère. Sachant que les ions dopants sont généralement au degré d'oxydation +/- 1, cela revient au nombre d'ions dopants par unité de monomère.

Le nombre d'unités monomères dans le polymère est calculé en mesurant la masse de polymère de l'électrode. En prenant l'hypothèse d'une chaîne unique polymère, la masse molaire de l'unité monomère dans le polymère peut être considérée comme étant égale à la masse du monomère diminuée du poids de deux (2) hydrogènes (qui ont fait place lors de la polymérisation aux liaisons reliant les monomères entre eux).

Pour le polythiophène par exemple, $M_{\text{monomère}} = 84 \text{ g.mol}^{-1}$ et donc $M_{\text{u.m.}} = 82 \text{ g.mol}^{-1}$ Le nombre d'unités monomères présentes dans l'électrode est alors calculé d'après la formule :

$$N_{\text{u.m.}} = (m \times N_a) / M_{\text{u.m.}}$$

m : étant la masse du polymère sur l'électrode

N_a : le nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$ atomes.mol⁻¹)

Un électron ayant une charge de $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, le taux de dopage (en électron par unité monomère) est alors calculé selon la formule :

$$\tau = Q_{\text{dopée}} / (N_{\text{u.m.}} \times 1,6 \cdot 10^{-19}) \quad \text{avec} \quad Q_{\text{dopée}} \text{ en coulombs.}$$

Des capacités de dopage et de dédopage, il est possible de déduire la réversibilité coulombique du processus de dopage $\eta = Q_{\text{dédopée}} / Q_{\text{dopée}}$

L'allure générale de la courbe voltampérométrique, ainsi que ces principales grandeurs sont représentés par la **figure II-1**.

Les Principales grandeurs d'un voltampérogramme 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}

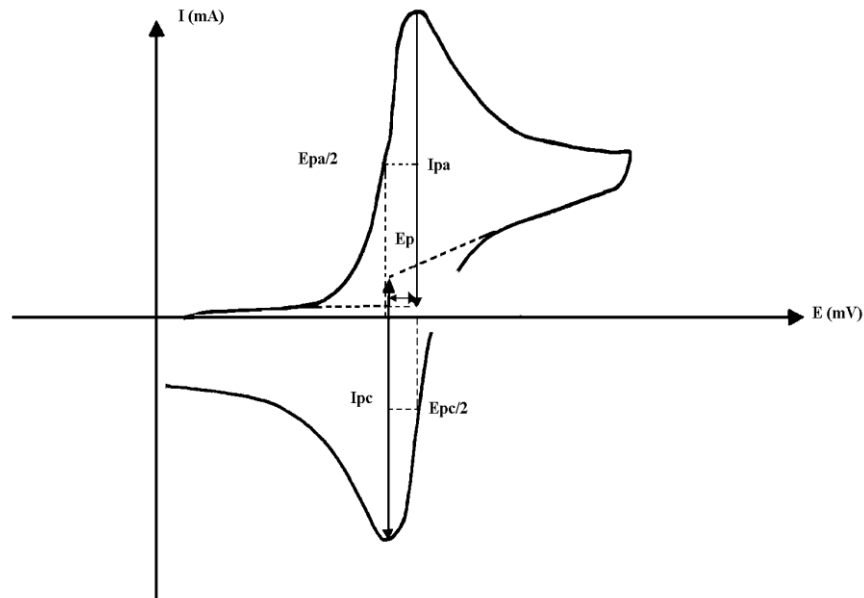
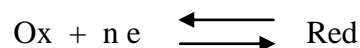


Figure II-1: L'allure générale de la courbe voltampérométrique et ces grandeurs.

- *Expressions mathématiques du courant et du potentiel*

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage par *Randles* et *Sevick*, pour des systèmes rapides et par *Delahay* pour des systèmes lents. Cette théorie est étendue par *Matsuda* et *Ayabe* aux systèmes semi-rapides. Les travaux de *Nicholson* et *Shain* 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 (système réversible)



Le courant du pic est donné par l'expression :

$$I_p = 0,269 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot V^{1/2} \quad \text{pour un système rapide (réversible).}$$

et le potentiel du pic par:

$$E_p = E_p/2 + 0.029/n$$

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

$$E_{pa} - E_{pc} = 0.059/n \text{ (mV) à } 25^\circ\text{C,}$$

et le rapport des courants de pics : $I_{pa}/I_{pc} = 1$

2- Si le transfert de charge est semi rapide (quasi réversible), le courant du pic est donné

$$\text{par : } I_p = 0,269.A. n^{3/2} .D^{1/2} .C.K_s. V^{1/2}$$

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

$$\text{devient : } I_p = 0,299. A. n (\alpha n)^{1/2} .D^{1/2} . V^{1/2} . C \text{ avec:}$$

d'où:

K_s : Constante de vitesse.

A : Coefficient de transfert.

D_{ox} : Coefficient de diffusion en cm^2/s .

C : Concentration de l'espèce réagit au sein de l'électrolyte en mole/cm^3 .

V : Vitesse de balayage mV/s .

A : Surface d'électrode en cm^2 .

n : Nombre total d'électrons transférés

- 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 limitant 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.

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 $E_p = f(\text{Log}(v))$ est une droite :

a/ de pente nulle, la réaction à l'électrode est rapide.

b/ de pente différente de zéro et égale à $30/nF$, 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.1.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'impédance électrochimique est une méthode de caractérisation des métaux et leurs interfaces. Elle consiste à introduire une perturbation au moyen d'un signal électrique alternatif (sinusoïdal) de faible amplitude (quelques millivolts) et étudier la façon dont le système électrochimique répond à cette perturbation. En pratique, il s'agit de se placer à un potentiel stationnaire E_s et d'appliquer une surimposition sinusoïdale (δE) de faible amplitude et de pulsation ω . Chaque processus perturbé revient à l'état stationnaire avec son propre temps de réponse. Ainsi les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les unes des autres : les phénomènes électrochimiques rapides sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences (transfert de charges), les phénomènes lents apparaissent dans le domaine des basses fréquences (transports de matière: réactions de diffusions et d'adsorption).

En appliquant une perturbation (δE) au potentiel stationnaire E_s , le signal d'entrée est donné par:

$$E = E_s + \delta E \text{ avec } \delta E = |\delta E| \exp(j\omega t)$$

On obtient alors une réponse en courant, après un temps de relaxation, de même pulsation ω comme signal de sortie (ou de la réponse) donné par:

$$I = I_s + \delta I \text{ avec } \delta I = |\delta I| \exp(j\omega t)$$

Le rapport entre le signal de sortie et celui d'entrée transformé dans le plan de Laplace, définit la fonction de transfert qui est l'impédance $Z = e/i$, cette impédance est une grandeur complexe égale, pour chaque fréquence, au rapport de la perturbation en potentiel sur la réponse en courant donc, pouvant être représentée dans le plan complexe par ses composantes, imaginaire ($-Im$) en

fonction de réelle (Re), paramétrées en ω , ($\omega = 2\pi f$) ou f désigne la fréquence en Hz.

$$Z(\omega) = \delta E / \delta I = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z)$$

Le module de l'impédance est la longueur du vecteur donné par :

$$|Z| = \sqrt{\text{Re}^2(Z) + \text{Im}^2(Z)}$$

L'angle (déphasage) entre l'axe des x vecteur définit la phase θ qui est donné par :

$$\text{Tg } \theta = \text{Im}(Z)/\text{Re}(Z) \quad (\text{ou } \text{tg} = X/R).$$

La représentation de la variation de l'impédance se fait généralement dans le plan de Nyquist: $-\text{Im}(Z)$ en fonction $\text{Re}(Z)$.

La **Figure II-2** représente le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist d'un polymère conducteur. Ce spectre peut être modélisé par une combinaison de circuits électriques. La même figure représente aussi un des circuits équivalents permettant de décrire le système.

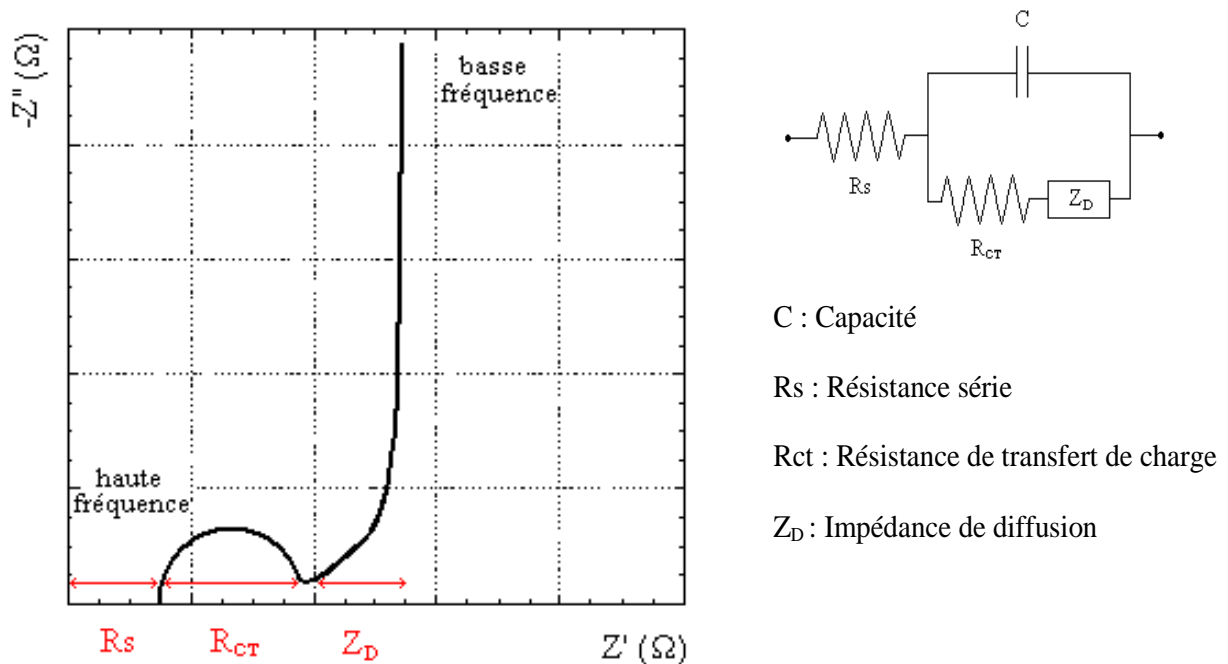


Figure II-2 : Diagramme d'impédance d'un polymère conducteur et son circuit équivalent.

A haute fréquence, la réponse comprend uniquement les mouvements purement électroniques. La résistance série englobe donc la résistance de l'électrolyte, la résistance de contact à l'interface courant / matière active et la résistance intrinsèque de la matière active. Les collecteurs de courant étant métalliques, leur résistance est négligeable.

Lorsque la fréquence diminue, on distingue deux phénomènes : le transfert de charge lié au passage des électrons lors de la réaction redox, qui se caractérise par un demi-cercle, ainsi que la diffusion des ions dans l'électrolyte au sein de l'électrode, qui se traduit par une droite d'angle 45° dite de Warburg.

II.1.3. La chronoampérométrie

La chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer une tension constante à l'électrode de travail et enregistrer l'évolution du courant en fonction du temps. Cette méthode présente surtout un intérêt principal dans le cas des processus avec formation des phases nouvelles sur l'électrode ; elle permet alors de mettre clairement en évidence les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline du dépôt. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de *Cottrel* comme suit :

$$i = n \cdot F \cdot C (D/\pi t)^{1/2} \quad \text{ou :}$$

i : densité du courant, n : nombre d'électrons échangés, F : constante de Faraday.

D : coefficient de diffusion, C : concentration, t : temps.

C'est ainsi que la chronoampérométrie à potentiel constant conduit à des réponses $i = f(t)$ appelés chronoampérogrammes.

II.1.4. Spectroscopie d'absorption ultraviolette –visible (UV-vis)

La spectroscopie d'absorption ultra-violette visible est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Les radiations électromagnétiques peuvent être variées, dans notre cas, nous nous intéresserons ici qu'à celles qui font intervenir le phénomène d'absorption.

La longueur d'onde dans la région de l'ultraviolet et visible, généralement exprimé en nanomètre (10^{-9} m) ou en angström (10^{-10} m), varie entre 200 et 800 nm. Quand la lumière blanche passe à

travers une substance, elle se traduit par une couleur caractéristique de la longueur d'onde absorbée. Le reste de la lumière alors assume la couleur complémentaire de la longueur d'onde absorbé. Cette relation est illustrée par la roue des couleurs figurant sur la **figure II-3**. Par exemple, l'absorption à 420-430 nm (lumière violette) signifie que la substance est jaune

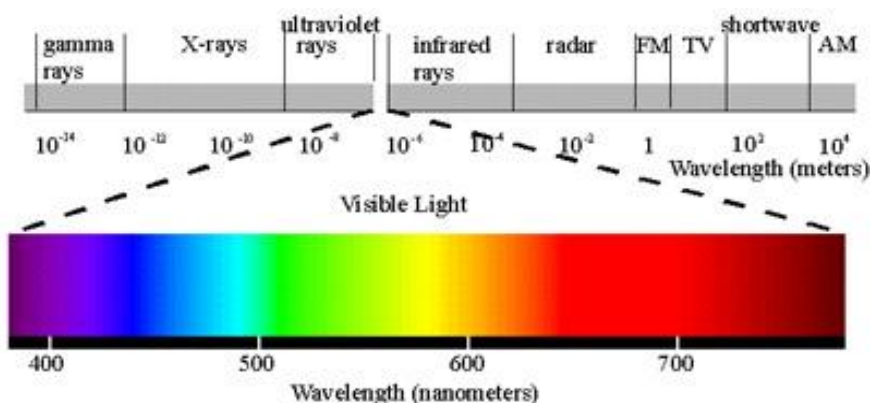


Figure II-3 : Domaine spectral d'Uv-visible

Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur.

Ces changements dans la structure électronique se produisant à l'échelle moléculaire de la matière sont fidèlement décrits par la relation suivante :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu, \text{ avec } \Delta E = h\nu = hc/\lambda$$

ΔE : l'énergie absorbée au cours de la transition électronique.

h : constante de Plank = $6.626 \cdot 10^{-34}$ j.s

ν : fréquence en Hertz.

c : la vitesse de la lumière = $3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹.

λ : la longueur d'onde en nm.

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu. A cet effet on trouve la loi de *Beer Lambert* qui s'exprime par la relation suivante :

$$I = I_0 e^{-2.3\epsilon lc} \quad (2)$$

L'absorbance: $A = \log (I/I_0) = \epsilon lc$ d'où :

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

l : Longueur de la cuve.

C : Concentration du milieu.

I et I_0 : Intensité du rayonnement avant et après le passage dans le milieu absorbant respectivement.

II.1.5. Méthode des quatre pointes

Pour la détermination de la résistance surfacique (R_c) qui caractérise les couches minces, nous avons utilisé souvent la méthode des quatre pointes (**figure II-4**).

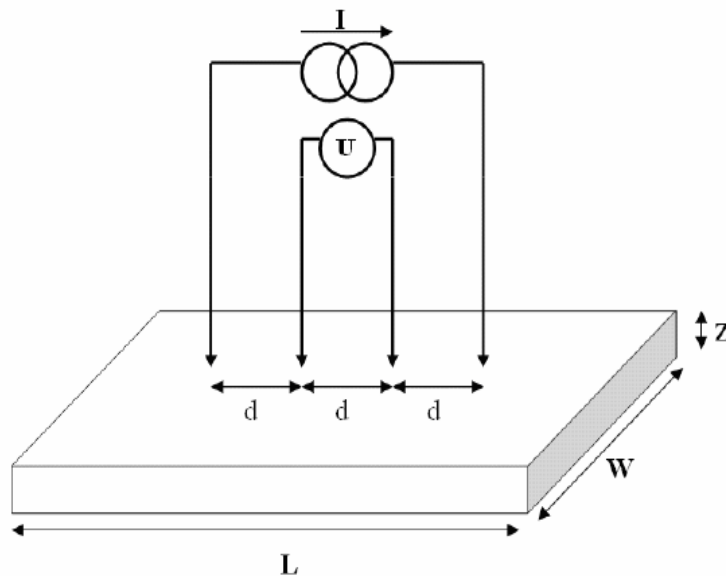


Figure II-4 : Méthode des quatre pointes

En appliquant sur l'échantillon quatre pointes métalliques alignées et espacées d'une distance d (de 1mm), nous mesurons la tension entre les deux pointes centrales suite au passage d'un courant par les pointes externes. Ces mesures permettent une connaissance rapide de la résistance par carrée de nos films suivant la relation:

$$R = 4,53 (\Delta V / I)$$

Couplées à une mesure d'épaisseur (z) à l'aide d'un ellipsomètre (DRE ELX-02C), effectué au laboratoire de l'Unité du Développement des Technologies du Silicium (UDTS) à Alger, nous pouvons déterminer la résistivité (ρ) des films suivant la relation:

$$\rho = z \times R$$

II.1.6. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface non destructive, permettant la détermination des propriétés optiques des matériaux et/ou l'épaisseur des couches minces. Elle est basée sur la mesure du changement de l'état de la polarisation rectiligne d'un faisceau de lumière incident, après avoir traversé la couche et sa réflexion sur une surface plane de l'échantillon. La polarisation de la lumière devient elliptique (**figure II-5**).

La mesure de la variation de la polarisation entre l'onde incidente et l'onde réfléchie, permet de déduire les propriétés optiques de l'échantillon: épaisseur, coefficient d'extinction et son indice de réfraction.

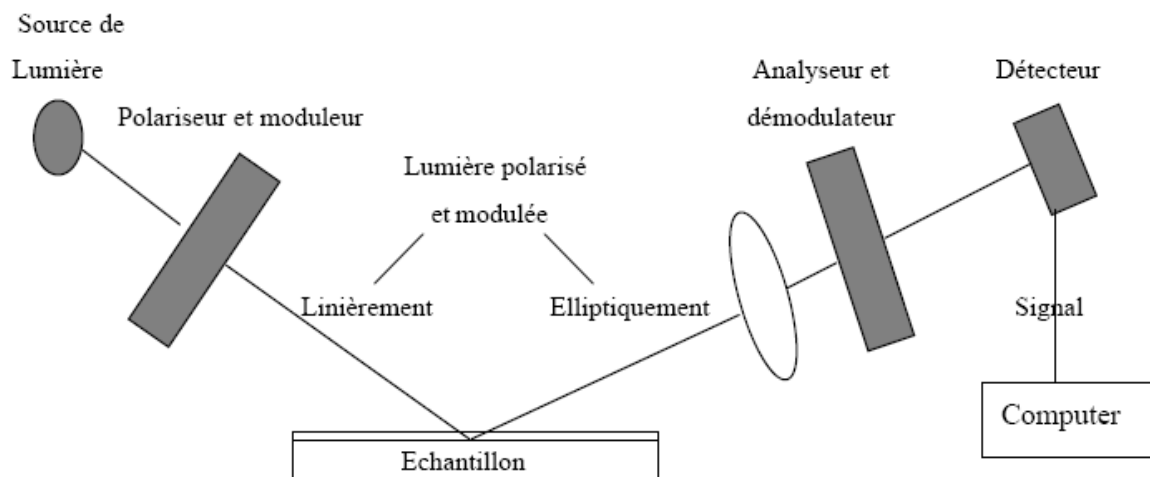


Figure II-5 : Principe de l'ellipsométrie à modulation de phase

II.2. MATERIAUX UTILISES

II.2.1. Dispositif pour l'étude électrochimique

L'étude des propriétés électrochimiques du PBM, PAA et PTB a été effectuée par voltampérométrie cyclique et par impédancemétrie dans une cellule en verre à double parois thermostatée à 25°C.

L'enregistrement des réponses électrochimique est assuré par un potentiostat de type Voltalab 32 (*Radiometer*) (**Figure II-6**) assisté par un micro-ordinateur et qui est constitué des éléments suivants :

- un potentiostat/galvanostat 100V/1A type PGZ 301.
- une interface électrochimique type IMT 101.
- un Voltmaster 04 software.



Figure II-6 : Montage expérimental de voltampérométrie cyclique

Le fitting des courbes d'impédance et la simulation des circuits équivalents ont été traité par un logiciel *Zview*.

II.2.2. Dispositif pour la spectroscopie ultra violette-visible

Les spectres UV-visible des monomères ont été enregistrés dans une solution PBS à température ambiante à l'aide d'un spectrophotomètre *UV-300 UNICOM* relié à un micro ordinateur menu d'un logiciel *vision 32*. Par contre ceux des polymères ont été enregistrés sur FTO, en prenant le FTO comme référence.

A noter ici que les tests du photocourant avec des lumières monochromatiques ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre *Shimadzu UV-120-02* ancien model avec commande manuel (**figure II-7**). Munis de deux lampes; Tungstène et Deuterium et des filtres monochromateur servant à monochromatiser la lumière des deux lampes.



Figure II-7 : Spectrophotomètre utilisé dans les mesures des photocourants.

II.2.3. Réactifs, solvants et électrolytes

- Réactifs

Les Monomères utilisés au cours de ce travail sont :

* Le Bleu de Méthylène (BM) de masse molaire de $M = 319$ g/mole, commercialisé par Aldrich d'une pureté de 99.95%.

* L'Azure A (AA) $C_{14}H_{14}S,Cl$ de masse molaire de $M = 291.8$ g/mole, commercialisé par Sigma A670.

* Le Toluidine Bleu (TB) $(C_{15}H_{16}N_3S,Cl)_2 \cdot ZnCl_2$ de masse molaire de $M = 747.96$ g/mole, commercialisé par Fluka d'une pureté de 99.95%

- Solution PBS (Phosphates Buffer Solution) qui est préparée à partir du $(Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4)$, qui sont commercialisées et utilisées sans purification.

- Na_2HPO_4 Aldrich.

- NaH_2PO_4 Aldrich.

- Na_2SO_4 , comme électrolyte support, Panreac $M = 142.04$ g/mole.

- Solvants

Le solvant doit évidemment dissoudre les substances de la synthèse; le plus souvent on utilise des solvants organiques, mais dans notre travail on a utilisé l'eau distillée comme solvant. Pour la préparation des solutions. Comme nous avons utilisé l'acétone et l'éthanol pour le rinçage.

- Cellule électrochimique

Les tests électrochimiques ont été effectués en utilisant un système à trois électrodes (**figure II-8**). La cellule d'électrolyse est en verre Pyrex, d'une capacité de 50 ml, volume suffisant pour que les concentrations en espèces électroactives ne varient pas pendant l'électrolyse. Cette cellule de mesure est munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à 5 orifices permettant le passage des trois électrodes ainsi que le tube d'arrivée du gaz d'azote afin de faire un barbotage pour désoxygéner la solution.

Pour l'étude photoélectrochimique, nous avons utilisé une cellule noire munie d'une fenêtre en quartz (permet le bon passage de la lumière).

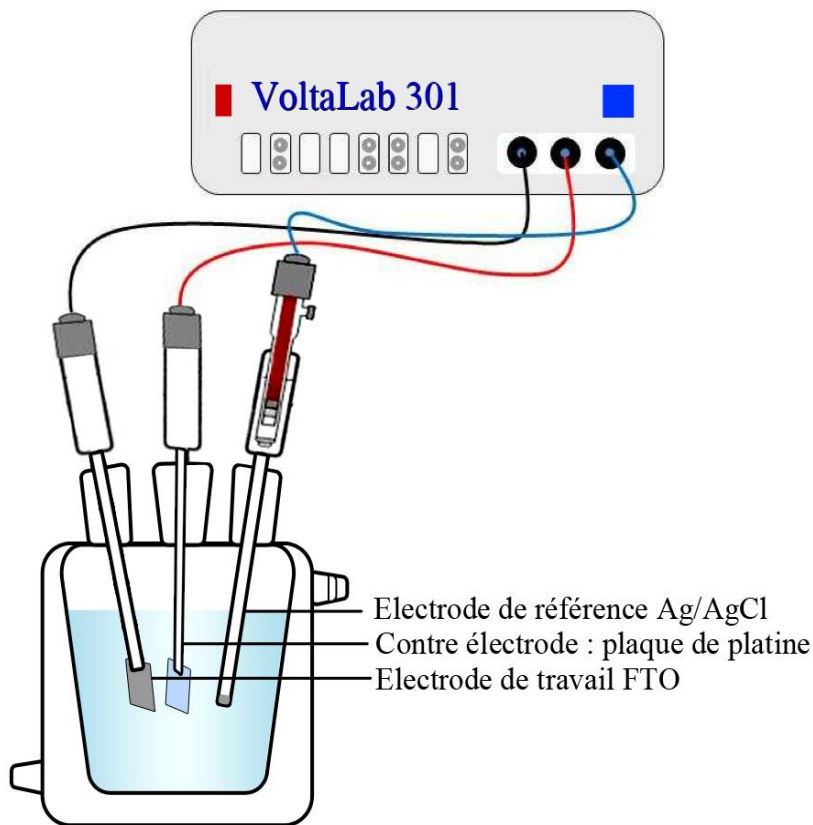


Figure II-8 : Cellule électrochimique à trois électrodes.

- *Electrodes utilisées*

Dans un premier lieu, nous avons utilisé pour l'électropolymérisation du Bleu de méthylène, l'Azure A et le Toluidine Bleu, l'électrode de travail et la contre électrode en platine d'une surface de 1 cm^2 et l'électrode de référence est Ag/AgCl, avec une solution saturée de KCl + AgCl.

Lors d'électropolymérisation du Bleu de Méthylène, l'Azure A et le Toluidine Bleu, sur un verre conducteur FTO (Fluor Tin-Oxide), l'électrode de travail est un substrat transparent (FTO) de 1 cm^2 , la contre électrode est en platine de 1 cm^2 et l'électrode de référence est toujours Ag/AgCl.

- *Préparation de verre conducteur*

L'électrode de verre conducteur (FTO) est un substrat transparent commercialisé par Aldrich, avant de l'utiliser on procède aux étapes de nettoyage suivantes :

- Dégraissage pendant 15 minutes dans un détergent de nom commercial Vaisselle.
- Rinçage à l'eau distillé pendant 15 minutes.
- Trempage dans l'acide chlorhydrique (HCl 10%) pendant 5 minutes (pour créer des pores) cette étape est connue comme la gravure chimique.

Il est à noter que la surface de FTO peut être frottée avec papier optique imprégné d'éthanol.

C CHAPITRE III

R RESULTATS ET *D* DISCUSSION

Les cellules photovoltaïques organiques (OPVC) utilisant les matériaux semi conducteurs organiques ont permis une véritable rupture technologique avec les approches inorganiques, en raison de l'aisance de leur mise en œuvre par des procédés souples en solution (impression par sérigraphie ou jet d'encre, dépôt par spray, électrodéposition, etc.), ne nécessitant pas de hautes températures ni de vide poussé. De ce fait, il est possible de réaliser des cellules solaires de grandes surfaces sur des substrats flexibles à faible coût. En dépit de certaines restrictions ces dernières décennies ont témoigné une forte émergence de ces cellules et ceci en raison des rendements de conversion photovoltaïques actuels dépassant maintenant la barre des 8%, qui ont été obtenus par différentes compagnies industrielles.

C'est dans ce contexte et ce grand axe que s'inscrit notre travail. Notre objectif principal vise l'élaboration de polymères conducteurs sur substrat en verre conducteur également entrant dans la conception de dispositifs électrophotoactifs et électroluminescents prédestinés pour les cellules hybrides et certains composants électroniques. Pour ce faire nous avons utilisé de l'électrodéposition comme technique de dépôts puis nous avons ensuite étudié les multiples propriétés et caractéristiques de ces polymères en faisant une étude comparative systématique entre les trois polymères que nous avons choisis.

III.1. Electrodeposition des polymères sur le platine

Dans un premier lieu nous allons étudier le comportement électrochimique des trois monomères; le Bleu de Méthylène (BM), l'Azure A (AA) et le Toluidine Bleu (TB), sur platine afin d'optimiser les conditions opératoires dans lesquelles on pourra les déposer sur celui-ci et sur d'autres matériaux.

L'ensemble des expérimentations ont été réalisé dans une cellule électrochimique classique en prenant l'électrode de travail et la contre électrode en platine avec une surface de 1cm^2 et l'électrode de référence en argent une Ag/AgCl saturée 3M, le tout est immergé dans une solution 0.1 M PBS (Phosphates Buffer Solution) solution tampon de phosphate contenant: 0.1 M de Na_2HPO_4 , 0.1M de NaH_2PO_4 , 0.1 M de Na_2SO_4 comme électrolyte support et 10^{-3} M du monomère (BM, AA ou TB).

Les **Figures III-1, 2 et 3** présentent les voltampérogrammes cycliques des solutions de 10^{-3} M du monomère des trois composants BM, AA et TB respectivement dans 0.1M PBS et 0.1M Na_2SO_4 sur platine avec une exploration étendue de la plage de tension en A et une exploration restreinte en B et en C. L'observation de ces résultats montre dans un premier lieu le même comportement pour les trois monomères, qui cependant se diffèrent par les positions des pics (**Tableau III-1**). Le **Tableau III-1**, regroupe les différentes valeurs des potentiels des pics d'oxydo-réduction des trois monomères comparativement. On peut constater que les écarts ne sont pas très importants.

Les voltampérogrammes des **Figures III-1A, 2A et 3A** enregistrés entre $[-500,1200]$ mV avec un seul cycle montrent tous un couple redox autour de 0 mV et un pic d'oxydation au-delà de 900 mV, pour les trois monomères qui sont de la même famille (phénothiazines). Prenant a titre d'exemple l'azure A dont le voltampérogramme a présenté un pic de réduction situé à -264 mV/Ag, AgCl donnant un produit de réduction qui est ensuite réoxydé vers -193 mV/Ag, AgCl et une vague d'oxydation à +1000 mV/Ag, AgCl. D'autre part on peut observer une réversibilité remarquable du couple redox autour du 0 mV/Ag, AgCl, qui est plus remarquable pour le Toluidine Bleu avec $E = 0.053$ V/Ag, AgCl.

	E_{ox} (couple) (mV/Ag,AgCl)	E_{red} (couple) (mV/Ag,AgCl)	E_{ox} (mV/Ag,AgCl)
Bleu de méthylène (BM)	-100	-222	1050
Azure A (AA)	-193	-264	1000
Toluidine Bleu (TB)	-153	-206	980

Tableau III-1: Différents potentiels des pics des 3monomères

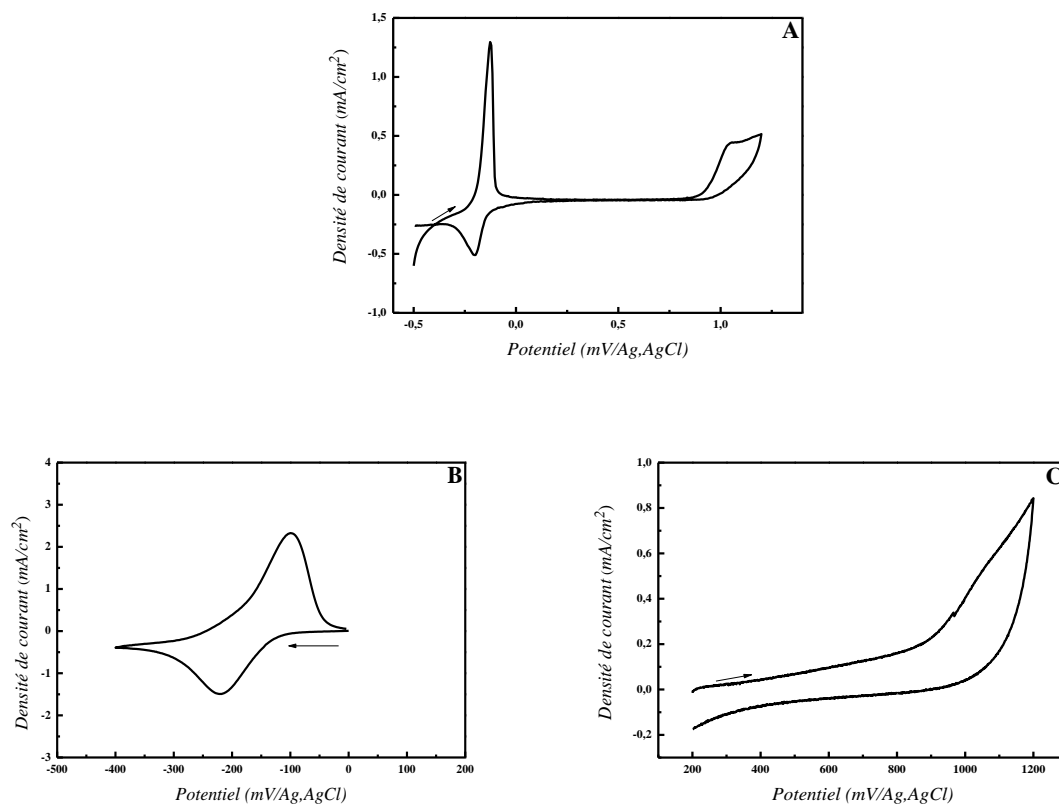


Figure III-1: Voltampérogrammes cycliques d'une solution de 0.1M PBS, 0.1M Na₂SO₄ et 10⁻³ M de MB. E_R Ag/AgCl, E_A une plaque de pt et E_T: platine. A) entre -500 et 1200 mV, B) entre -400 et 0 mV, C) entre 200 et 1200 mV.

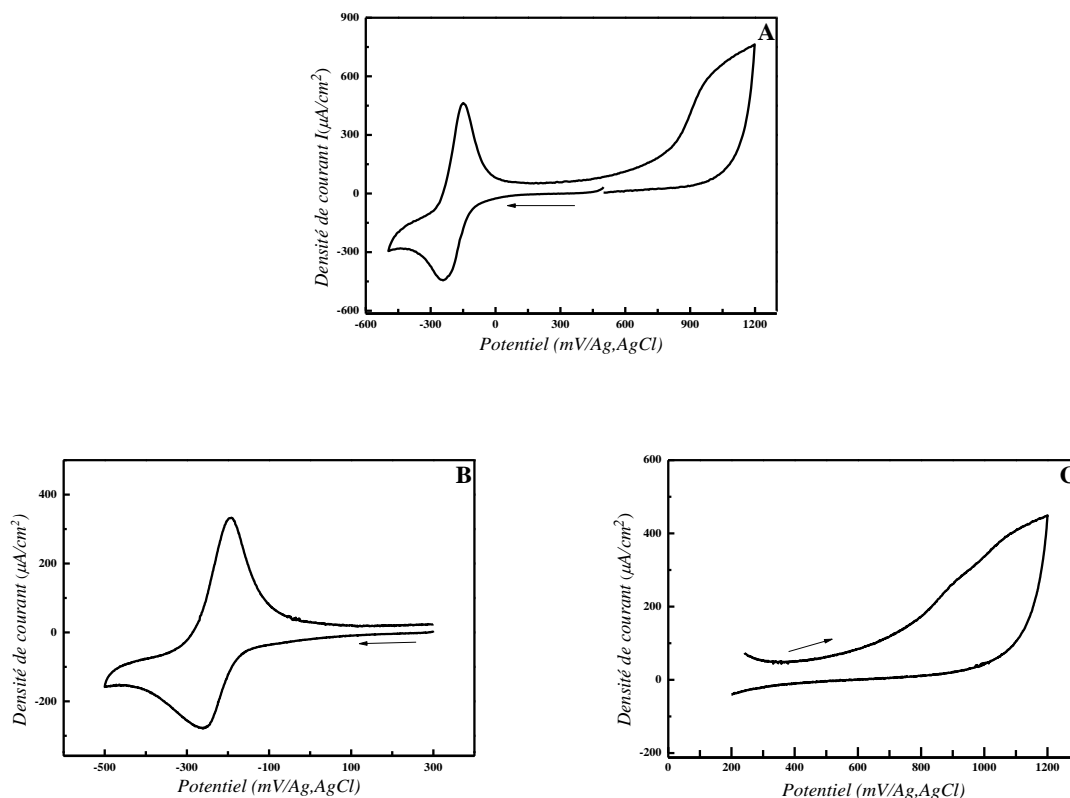


Figure III-2: Voltampérogrammes cycliques d'une solution de 0.1 M PBS, 0.1M Na₂SO₄ et 10⁻³ M de AA. E_R Ag/AgCl, E_A une plaque de pt et E_T: platine. A) entre -500 et 1200 mV, B) entre -500 et 300 mV, C) entre 200 et 1200 mV.

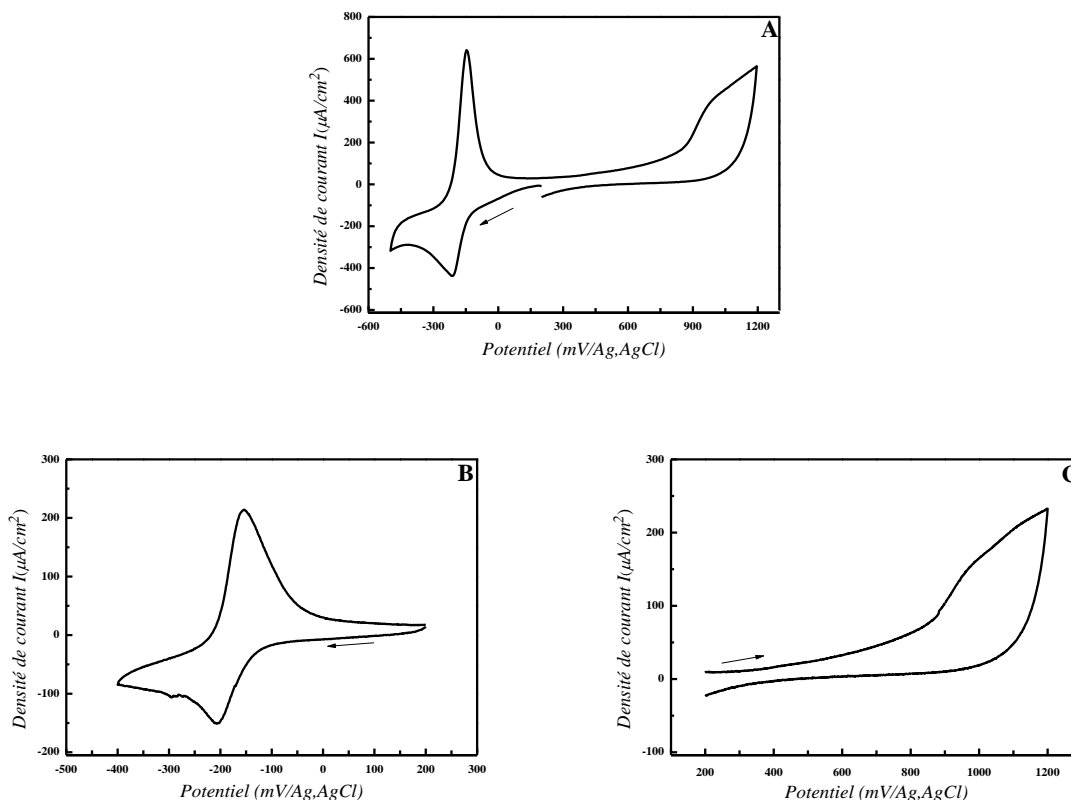
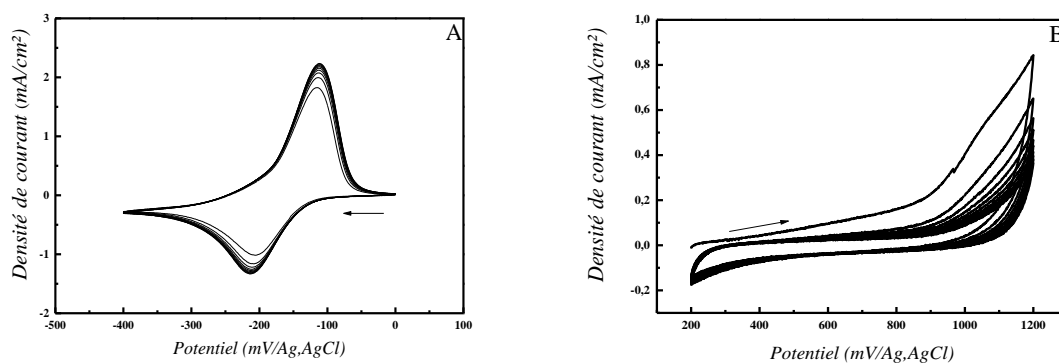


Figure III-3: Voltampérogrammes cycliques d'une solution de 0.1 M PBS, 0.1M Na₂SO₄ et 10⁻³ M de TB. E_R Ag/AgCl, E_A une plaque de pt et E_T: platine. A) entre -500 et 1200 mV, B) entre -400 et 200 mV, C) entre 200 et 1200 mV.

L'électropolymérisation par voltampérométrie cyclique nécessite un balayage successif dans un domaine choisi. A cet effet; des balayages successifs ont été effectués dans le domaine [200,-400] mV, pour les trois polymères (**Figures III-4A, 4C et 4E**) avec 10 cycles, ils montrent la diminution de l'intensité de courant des deux pics en fonction du nombre de cycle de balayage pour les trois monomères, ce qui implique l'absence de formation du film du polymère. Les voltampérogrammes des **Figures III-4b, 4d et 4f** enregistrés entre [200,1200] mV avec 10 cycles, pour les trois polymères, montrent eux même la diminution de l'intensité du pic en fonction du nombre des cycles ce qui, aussi, implique qu'il n'y a pas de formation d'un film de polymère.



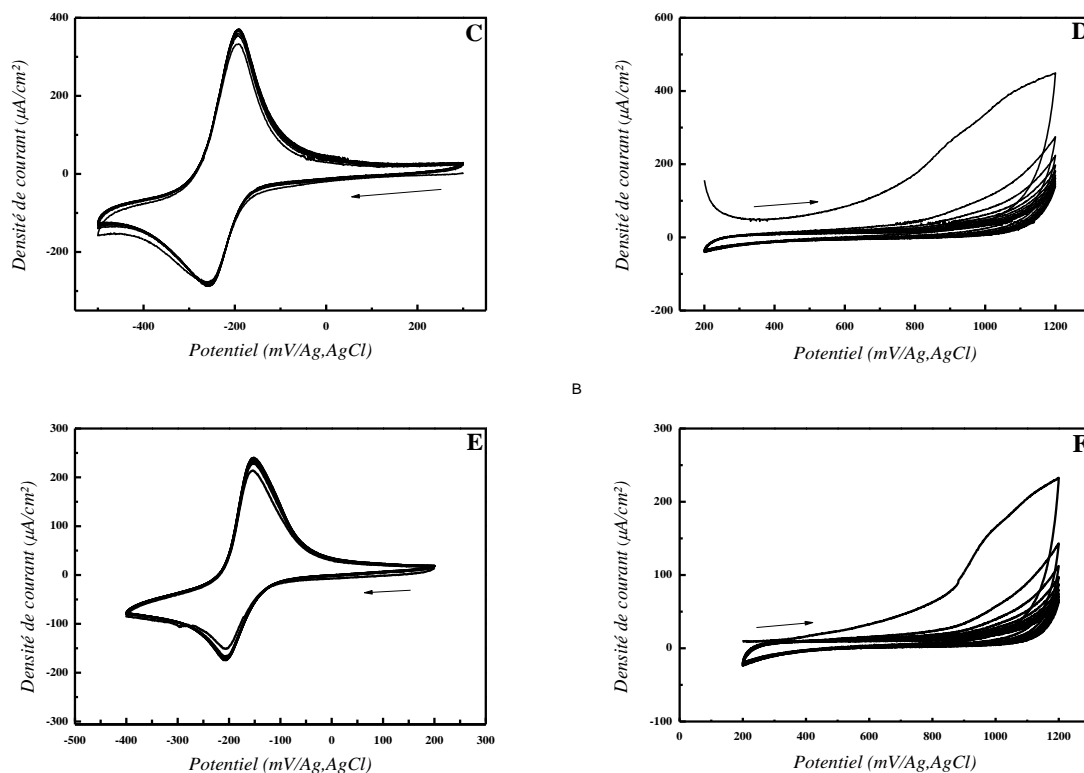


Figure III-4: Voltampérommes cycliques d'une solution de 0.1 M PBS, 0.1M Na_2SO_4 et 10^{-3} M de monomère. E_R Ag/AgCl, E_A une plaque de pt et E_T : platine. A, C et E) entre 200 et -500 mV, B, D et F) entre 200 et 1200 mV.

Par contre les voltampérommes enregistrés dans le domaine de potentiel de [-500, 1200] mV (**Figures III-5A, 5B et 5C**), pour les trois polymères et avec avec 100 cycles, montrent la diminution des pics précédemment apparus, et l'apparition des nouveaux pics dont les potentiels correspondants sont: Pour le PBM $E_{ox} = 0.214$ V, $E_{red} = -0.068$ V, pour l'AA $E_{ox} = 0.275$ V, $E_{red} = -0.09$ V et pour le PTB $E_{ox} = 0.24$ V, $E_{red} = -0.075$ V.

L'intensité de ces deux derniers pics s'accroît au fur et à mesure du cyclage, en plus on observe visuellement la formation d'un film fin sur la surface de l'électrode de travail confirmant ainsi la formation d'une couche du polymère sur l'électrode [86,95].

Donc et comme conclusion, on peut affirmer que l'électropolymérisation du Bleu de Méthylène, de l'Azure A et du Toluidine Bleu, sur platine dans une solution de PBS et avec Na_2SO_4 comme électrolyte support nécessite un balayage successif dans le domaine de [-500,1200] mV et toute autre limitation de ce domaine empêche la formation du film polymérique.

L'augmentation de l'intensité des nouveaux pics, dans le cas du Bleu de méthylène, continuant à progresser mieux que dans le cas de l'Azure A et le Toluidine bleu peut être expliqué par la forte capacité du film du bleu de méthylène d'être dopé par le contre ion par rapport au poly Azure A et au poly Toluidine bleu.

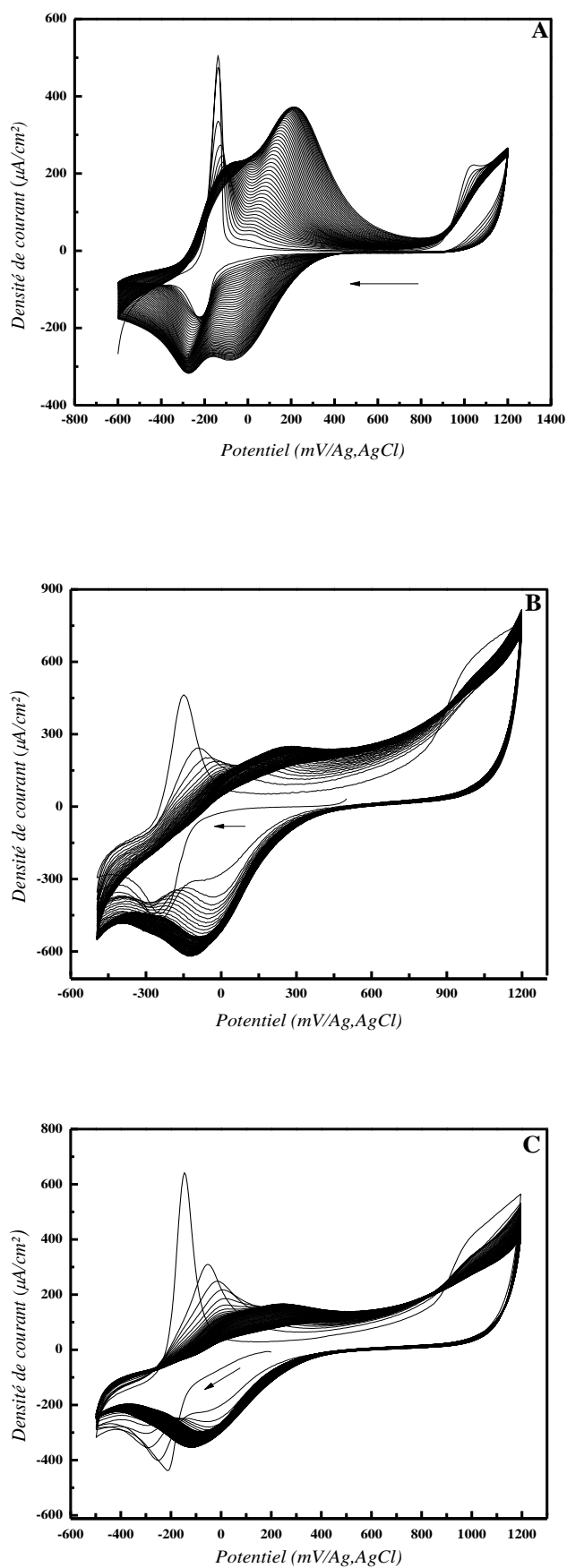
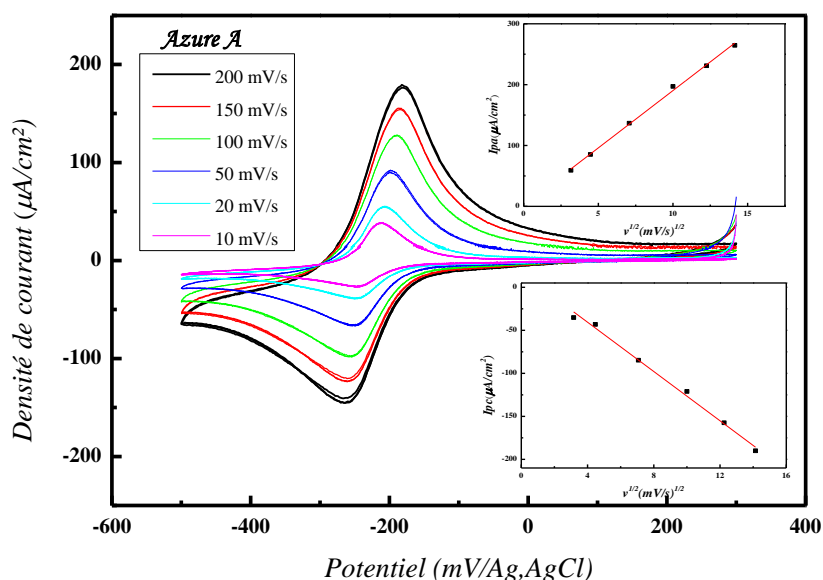
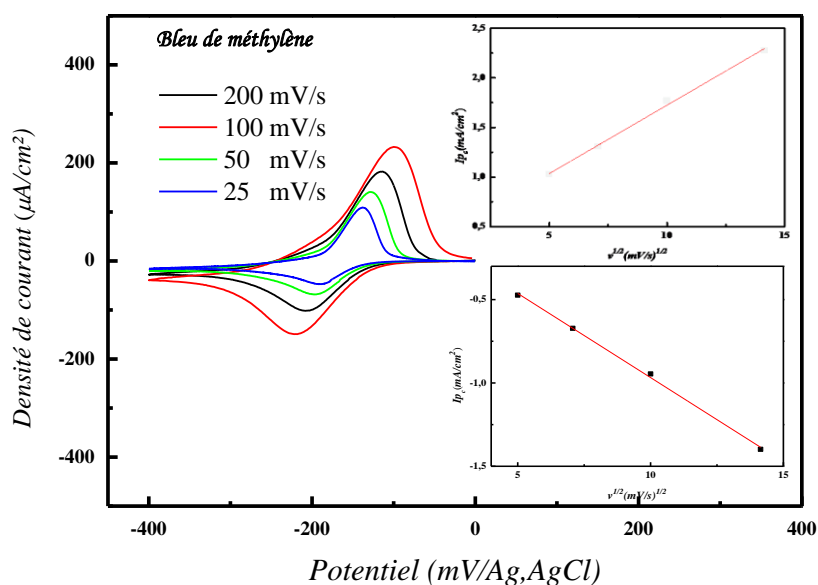


Figure III-5: Voltampérogrammes cycliques d'une solution de 0.1 M PBS, 0.1M Na_2SO_4 et 10^{-3} M de monomère (A pour le MB, B pour le AA et C pour le TB). E_R Ag/AgCl, E_A une plaque de pt et E_T : platine, entre -400 et 1200 mV, avec 100 cycles.

III.1.1. Etude cinétique de l'électropolymérisation

L'enregistrement des voltampérogrammes, du couple redox situé au delà de 0 V, des trois monomères, en fonction de la vitesse de balayage montre l'augmentation de l'intensité du courant des pics en fonction de la vitesse de balayage (**Figure III-6A, 6B et 6C**). La variation de l'intensité du pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage $I_p = f(V^{1/2})$ donne des droites aussi bien pour les pics cathodiques que pour les pics anodiques, ce qui implique que les réactions sont régies uniquement par diffusion. Ce comportement est similaire pour les trois polymères.



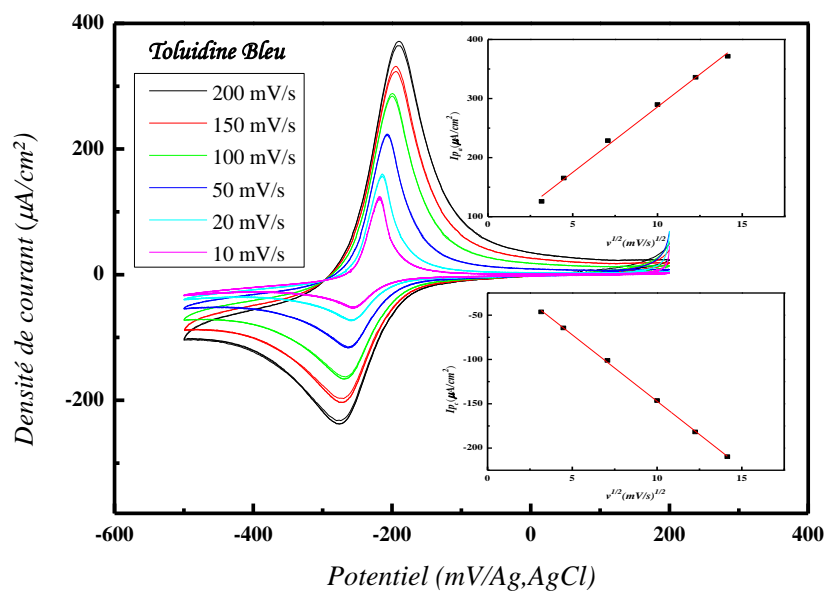


Figure III-6: Etude cinétique des couples redox des trois monomères sur platine.

III.2. Electropolymérisation du Bleu de Méthylène sur un verre conducteur FTO

Après optimisation des conditions d'électropolymérisation sur platine nous procédons à l'étude sur verre conducteur FTO (oxyde d'étain dopé au fluor).

Ce substrat transparent (FTO) servira comme électrode de travail, en gardant toujours la contre électrode en platine et la même électrode de référence qui est en Ag/AgCl, nous introduisons ces électrodes dans une solution de phosphate tamponnée 0.1 M PBS (0.1 M Na₂HPO₄ + 0.1M NaH₂PO₄), 0.1 M de Na₂SO₄ comme électrolyte support et 10⁻³ M du monomère (le Bleu de Méthylène BM, l'Azure A AA et le Toluidine Bleu TB).

La **Figure III-7** illustre les voltampérogrammes cycliques de l'électropolymérisation du BM, AA et TB. Dans une solution 0.1M PBS + 0.1 M Na₂SO₄ et 10⁻³ M du monomère, avec une vitesse de balayage de 100 mV/s et un balayage de 100 cycles.

Ces voltampérogrammes ont des allures similaires à celles effectués par nous sur platine (Pt), ainsi que celles effectués sur l'or (Au) et sur le carbone vitreux par [83,96,97].

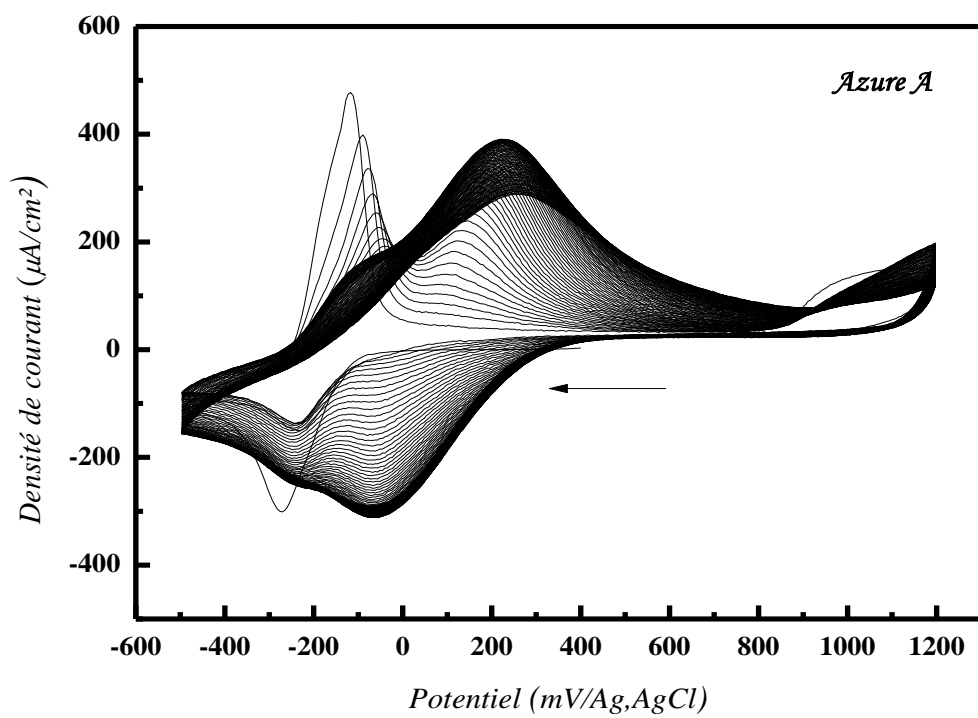
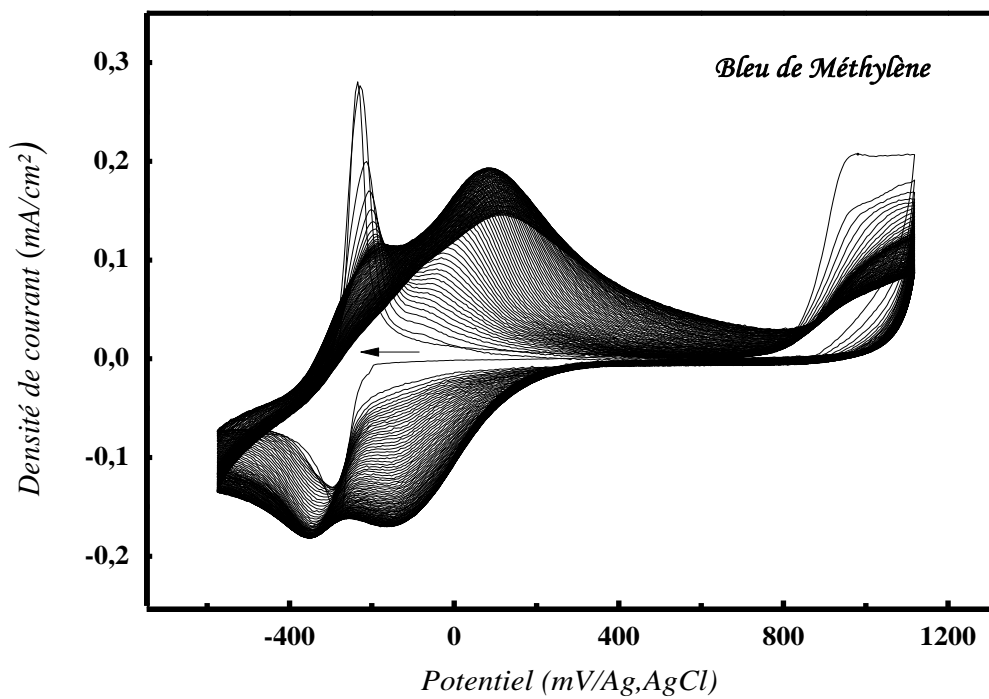
- Dans le premier cycle, nous constatons l'apparition de deux pics d'oxydation, par exemple pour le BM, situés respectivement vers -150 mV et 1050 mV et un pic de réduction vers -218 mV.

- Au cours du cyclage successif on observe l'apparition d'un nouveau pic d'oxydation vers +200 mV dont le pic correspondant au balayage retour est situé à -70 mV, l'intensité de ces deux pics augmente en fonction du nombre de cycles, en même temps que l'intensité des deux premiers pics diminue. Notons que la valeur du potentiel des deux pics apparaissant varie au cours du cyclage, pour le BM, le pic d'oxydation varie entre -108 jusqu'à 101 mV/Ag.AgCl et le pic de réduction de -110 à -160 mV/Ag.AgCl.

L'ensemble des différentes positions des pics d'oxydo-réduction des trois polymères est regroupé dans le **Tableau III-2**.

	E _{ox} (couple)	E _{red} (couple)	E _{ox}	E _{ox} (poly)	E _{red} (poly)
Bleu de méthylène (BM)	-234,5	-284	960	-108 à 101	-110 à -160
Azure A (AA)	-117	-271	1000	20 à 225	-12.5 à -62
Toluidine Bleu (TB)	-105	-275	970	10 à 203	-11 à -77.5

Tableau III-2: Potentiels des pics observés au cours de polymérisation.



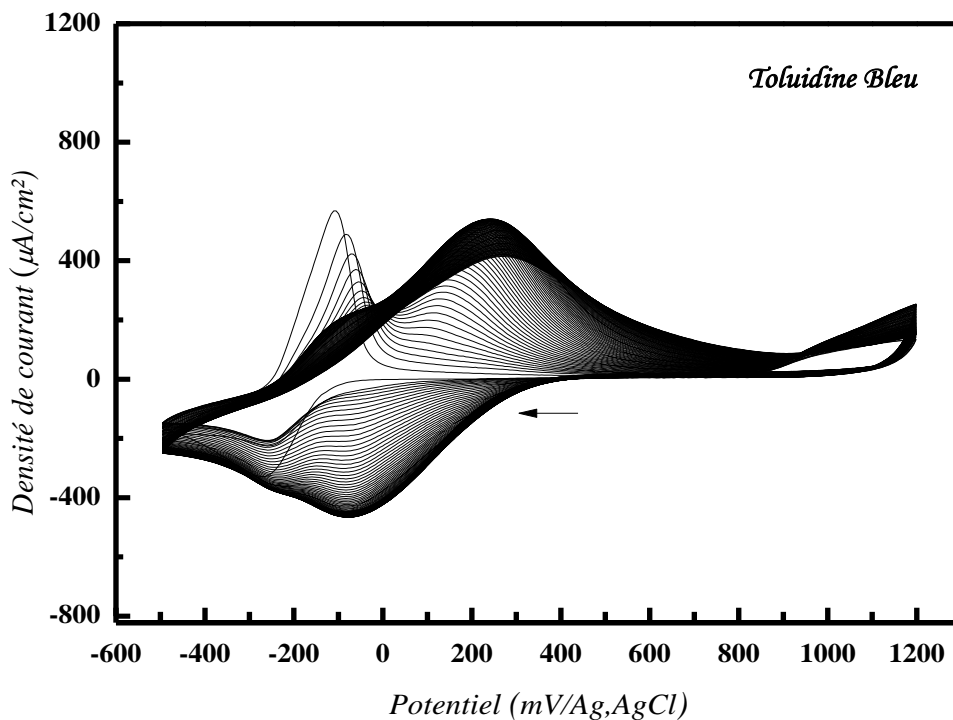


Figure III-7: Voltampérogrammes cycliques d'une solution de 0.1 M PBS, 0.1M Na₂SO₄ et 10⁻³ M de monomère (A pour le MB, B pour le AA et C pour le TB). E_R Ag/AgCl, E_A une plaque de pt et E_T: platine, entre -400 et 1200 mV, avec 100 cycles

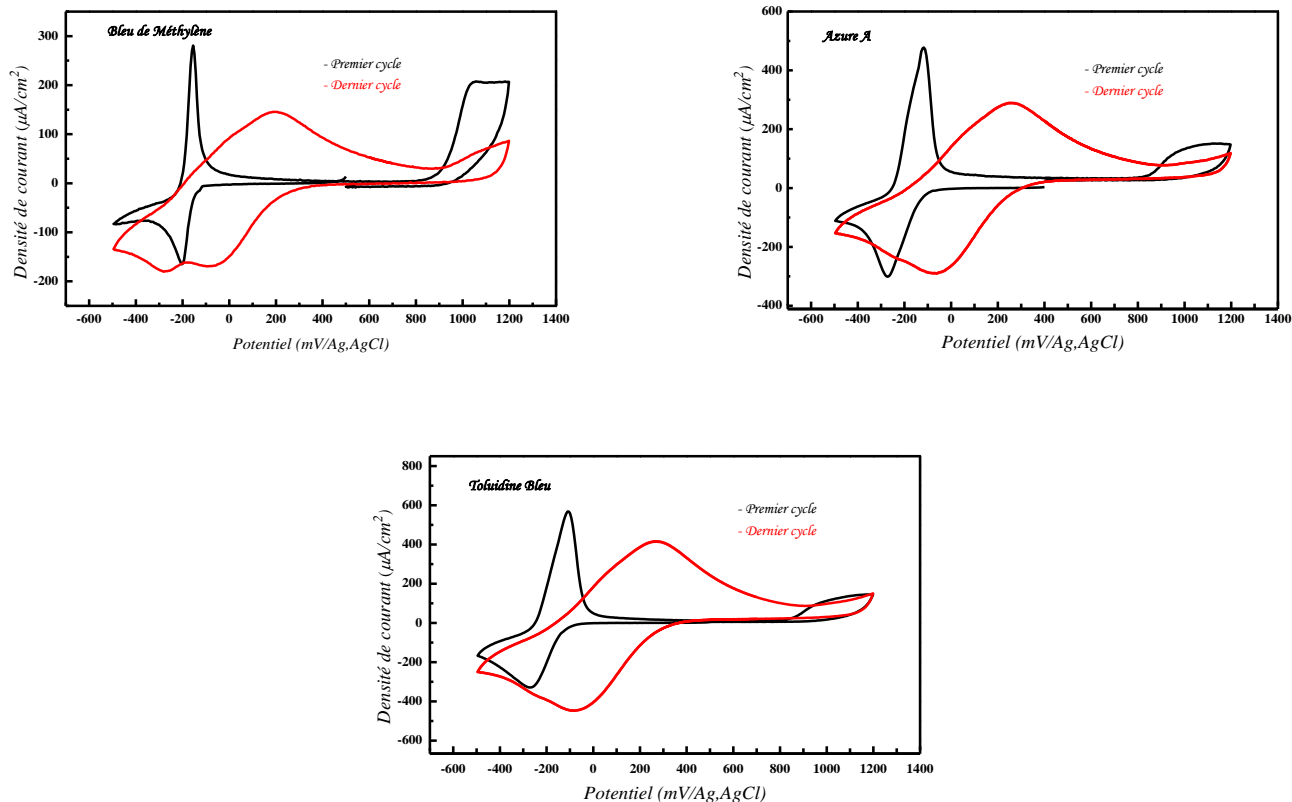


Figure III-8: Les allures du premier et du dernier cycle tirées des Voltampérogrammes cycliques d'électropolymérisation.

A nos jours le mécanisme d'électropolymérisation des phénothiazines n'est pas encore bien connu. La polymérisation s'effectue après l'adsorption du monomère sur la surface de l'électrode et elle commence à des potentiels positifs après la formation d'un radical cation à un potentiel très positif auprès du dégagement de l'oxygène. Le radical cation ainsi formé sur l'amine tertiaire neutre peut être oxydé avec un mécanisme introduisant un hydroperoxyde, cet anion peut faciliter la libération de l'un des groupements méthyles provenant de l'amine tertiaire sous forme de formaldéhyde (il est à noter qu'une étude par FTIR montre la présence du signal de carbonyle). Ce qui montre que les monomères sont probablement liés entre eux grâce à l'atome d'azote [98] (**Figure III-9**).

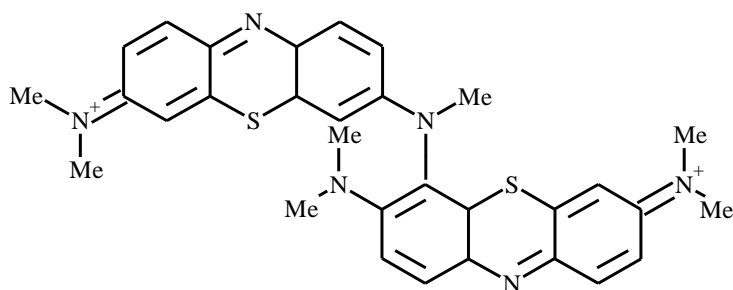


Figure III-9: La structure proposée pour le mode de polymérisation du BM.

L'analyse des films obtenus par VC dans une solution d'électrolyte (**Figure III-10**) montre, au début, l'apparition des pics d'oxydoréduction du polymère et du monomère ce qui indique que le film du polymère n'est pas homogène mais contient des traces de monomères, le balayage successif dans le même domaine (10 cycles) mène au détachement des traces du monomères de la surface du film ne laissant ainsi que les pics des polymères, après plusieurs cycles, le même phénomène est observé pour des films préparés par d'autres auteurs sur Pt et Au [84].

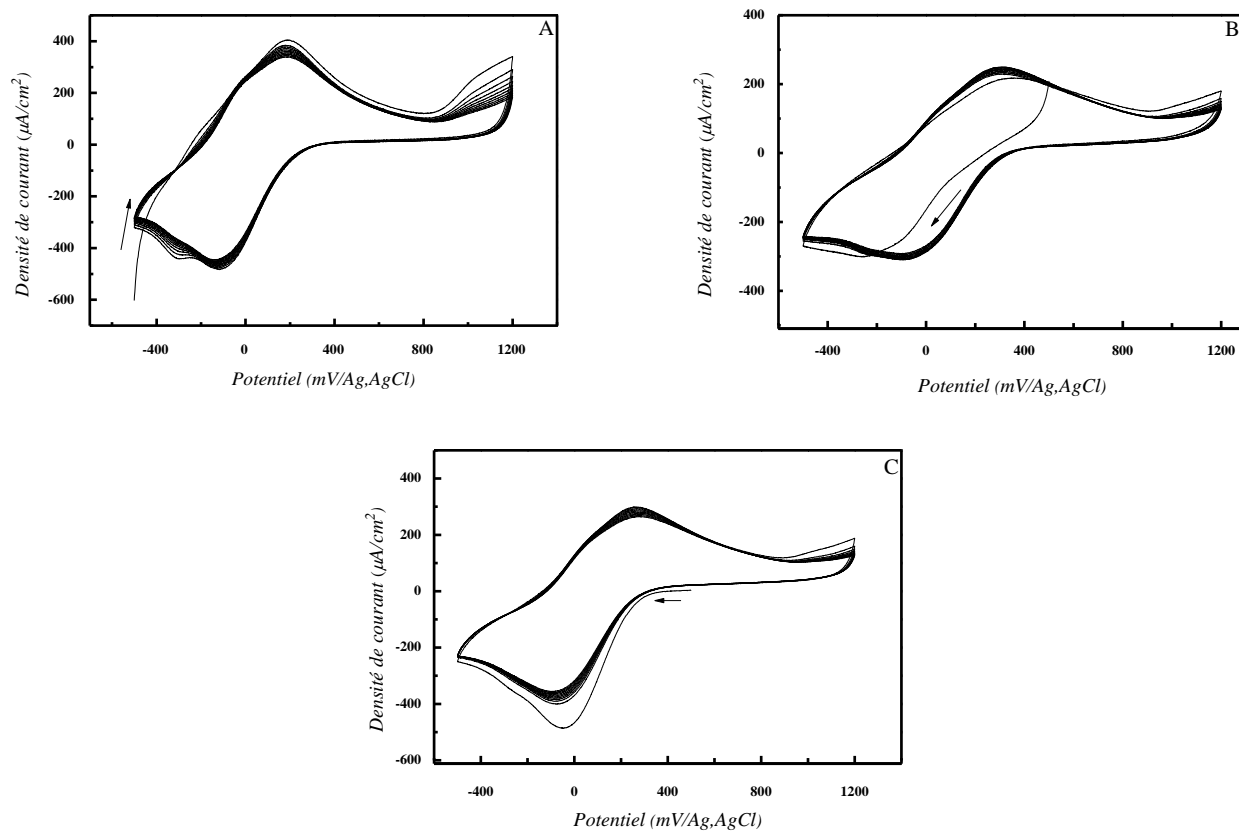


Figure III-10 : Voltampérogrammes cycliques des couches des polymères (A: PBM, B: PAA et C: PTB), dans 0.1 M PBS et 0.1M Na₂SO₄
Enregistré entre -500 et 1200 mV avec 10 cycles

III.4. Propriété électrique et optique des trois polymères

Il est bien connu que les propriétés électriques et optiques des matériaux organiques sont conditionnées par leurs propriétés électroniques intrinsèques tout comme pour les matériaux inorganiques. Nous nous allons donc aborder dans cette partie les différents résultats de la caractérisation électrique et optique des polymères préparés.

III.4.1 Mesure de l'épaisseur et de la conductivité des films des polymères

Pour déterminer les épaisseurs des différents films des polymères obtenus, nous avons utilisé l'ellipsomètre *ELX 01 DRE GERMANY* muni de deux lampes laser *He* et *Ne* de longueur d'onde $\lambda = 632.8$ nm. Pour mesurer ces épaisseurs, nous avons, dans un premier temps, commencé par mesurer l'épaisseur de la couche de FTO qui est de 125 nm afin de la prendre en considération ensuite.

L'épaisseur ' d ' d'un film préparé est variable selon les conditions opératoires dans lesquelles ce dernier a été préparé. Par exemple pour le poly (Bleu de méthylène), un film de polymère préparé avec 50 cycles, on a une épaisseur $d = 143.4$ nm alors qu'un film préparé avec 100 cycles son épaisseur est $d = 152.48$ nm (**Tableau III-3**). Ceci n'implique que l'électrodéposition du film continue à se dérouler au-delà de 50 cycles. Le même phénomène a été observé pour le PAA et le PTB.

Concernant la conductivité de ces films, elle est calculée en utilisant la technique des quatre pointes avec l'appareillage (*CMT SERIES CHANG MIN*) donnant la résistance au carré et en utilisant les relations suivantes (1) et (2) :

$\sigma = 1/\rho$ (1) Ou: σ est la conductivité et ρ est la résistivité qui est calculée par la formule suivante:

$\rho = R \times d$ (2) Ou: R est la résistance au carré et d l'épaisseur de la couche en cm.

Les résultats trouvés sont regroupés dans le **Tableau III-3**.

	Epaisseur d (nm)	Résistance R (Ω)	Conductivité σ (Scm ⁻¹)
PBM (100 cycles)	152.48	7.406	8.855×10^3
PBM (50 cycles)	143.4	7.355	9.481×10^3
PAA (100 cycles)	148.63	7.803	8.623×10^3
PAA (50 cycles)	142.21	7.421	9.475×10^3
PTB (100 cycles)	150.3	7.594	8.761×10^3
PTB (50 cycles)	143.02	7.4	9.449×10^3

Tableau III-3: Propriétés physiques et électrique des couches obtenues.

L'observation de ces résultats nous a permis de conclure :

- D'une part les films des polymères préparés PBM, PAA et PTB présentent une bonne conductivité électronique qui est expliquée par les faibles valeurs des gaps estimés (1.6 eV). En revenant à la notion de la conductivité (**Figure I-5** chapitre I) ces 3 polymères peuvent être classés parmi les meilleurs polymères conducteurs [99]
- Cependant, on remarque que les films des polymères préparés avec 50 cycles sont plus conducteurs (moins résistants) que ceux préparés avec 100 cycles ceci peut être bien confirmé par voltampérométrie cyclique, ou l'on remarque que l'intensité du courant de pic du polymère s'accroît jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur maximale qui correspond à la saturation du film (phénomène de dopage du polymère par le contre ion), après cela le pic commence à diminuer (dédopage) comme l'indique la **Figure III- 4**.
- D'autre part, le PBM s'avère être le polymère le plus conducteur parmi ces trois, que se soit; préparé avec 50 ou 100 cycles, vient ensuite le PTB puis le PAA. A remarquer aussi que le film de PAA préparé avec 50 cycles est plus conducteur que celui de PTB préparé aussi avec 50 cycles.

III.4.2 Caractérisation par spectroscopie Uv-vis des trois polymères

Les spectres d'absorption Uv-vis sont enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible *UNICAM 300* traité avec un logiciel *VISION 32*.

La **Figure III-11** représente les spectres du Bleu de méthylène, de l'Azure A et du Toluidine Bleu obtenues en milieux aqueux dilués à 5×10^{-5} M. Vu que les trois colorants sont de la même

famille, on remarque l'existence de quatre bandes d'intensité variable et localisés, à titre d'exemple pour le Bleu de Méthylène, respectivement à 246 nm, 292 nm, 612 nm et 664 nm, ces deux derniers sont probablement dues aux transitions $n-\pi^*$ de l'azote et du soufre de la structure du bleu de méthylène. A noter aussi, que le bon choix de la dilution et la bonne précision laisse montrer des faibles épaulements entre 350 te 550 nm, dues probablement à la résonance du système conjugué.

Le **Tableau III-4** regroupe les différents déplacements des bandes des trois colorants :

	λ_1 nm	λ_2 nm	λ_3 nm	λ_4 nm
Bleu de méthylène	246	292	612	664
Azure A	244	288	602	635
Toluidine Bleu	244	288	600	631

Tableau III-4: Différents déplacements des bandes d'absorptions des trois colorants.

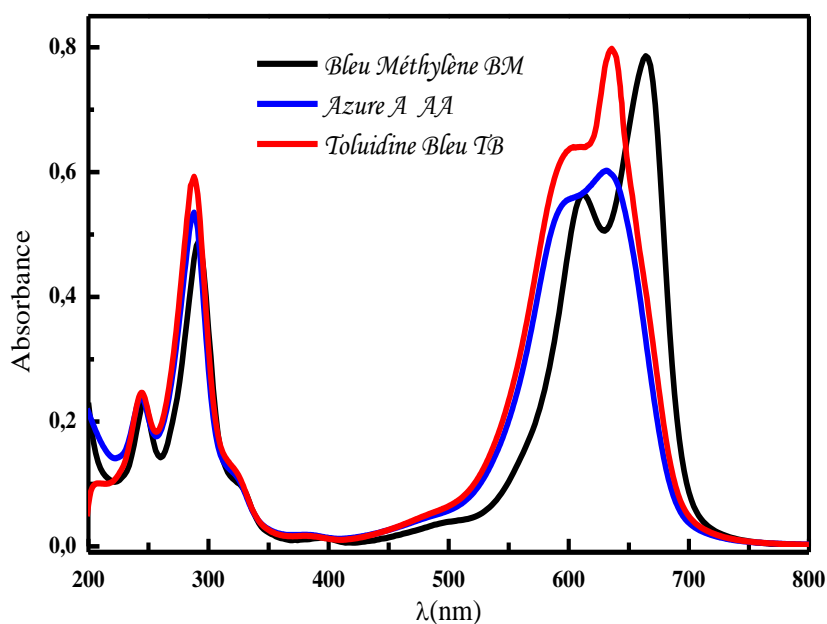


Figure III-11: Spectres d'absorption du Bleu de Méthylène, de l'Azure A et du Toluidine Bleu 5.10^{-5} M

Dans un deuxième lieu, on a tracé les spectres des couches des polymères obtenus (Figures III-12 et III-13).

Les spectres des polymères sont presque similaires à ceux des monomères, sauf que leurs bandes d'absorptions sont plus larges que celles des monomères correspondants, ce qui confirme le phénomène de polymérisation.

D'autre part, ces polymères présentent également deux bandes d'absorption autour de 600 nm. Si on compare les trois spectres; d'une solution de Bleu de méthylène, une solution de Bleu de méthylène + Na_2SO_4 et celui du polymère, on remarque que l'intensité du pic situé vers 612 nm ($A = 0,565$) est moins intense que celui situé à 664 nm (0,786) pour le colorant seule, par contre, lorsque on ajoute du Na_2SO_4 à la solution, l'intensité du pic situé à 612 nm (0,608) est supérieure à celui situé à 664 nm (0,552), ce qui est observé avec le polymère également. Cette constatation nous a permis de confirmer le phénomène du dopage des films polymériques par le contre ion de l'électrolyte au cours de l'électropolymérisation [100], et ce qui donne une bonne conductivité au film polymérique [99].

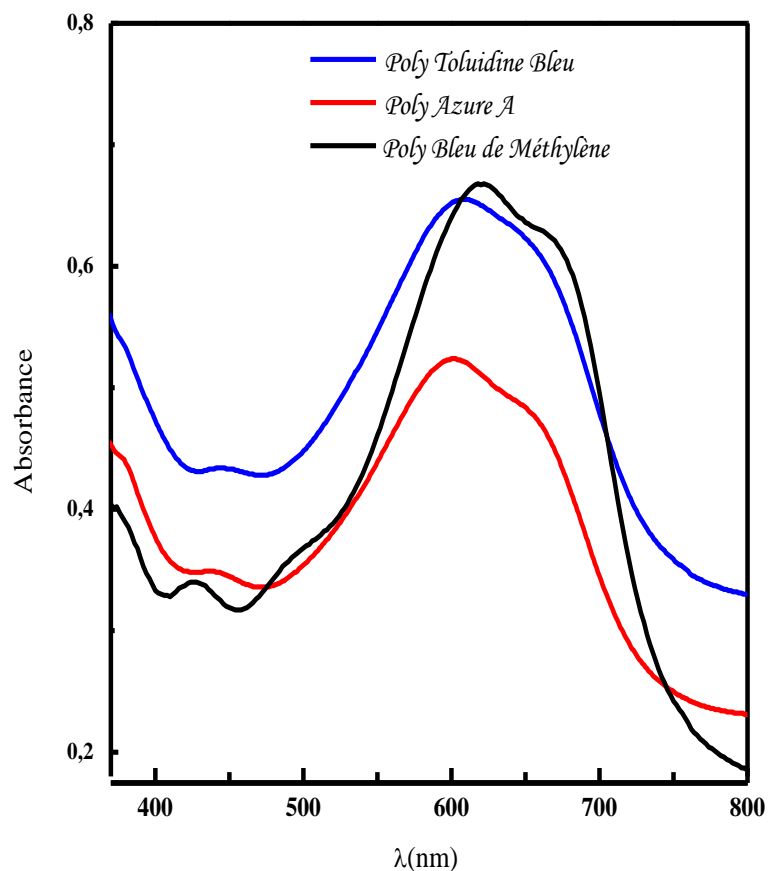


Figure III- 13: Spectres Uv-vis des couches de PBM, PAA et PTB obtenus par électrodéposition sur FTO et enregistrés entre 300 et 800 nm.

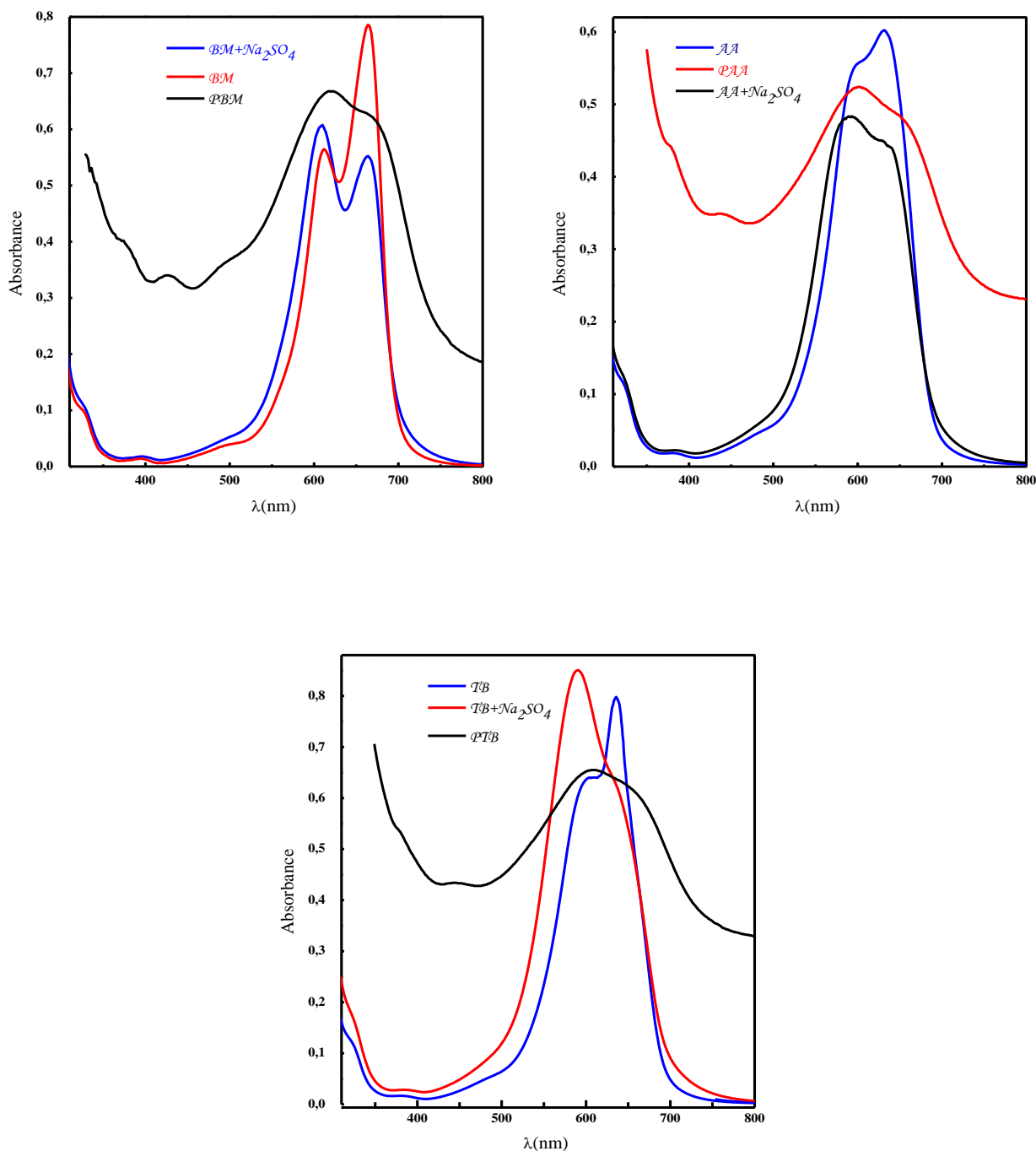


Figure III- 12: Spectres Uv-vis des couches de PBM, PAA et PTB obtenus par électrodéposition sur FTO, enregistrés entre 300 et 800 nm.

Les spectres d'absorptions Uv-vis des polymères nous permettent aussi d'estimer graphiquement le gap optique des polymères obtenus en traçant l'évolution des courbes $\alpha h\nu^2$ en fonction de $h\nu$. Ainsi nous avons pu estimer pour les trois polymères des valeurs de gap : 1.65 ,1.62 et 1.63 respectivement pour le PBM, le AA et le PTB valeurs très voisines et assez faibles confirmant le bon caractère conducteur de nos polymères. Par ailleurs nous avons déterminé les niveaux énergétiques en utilisant la technique de la voltampérométrie cyclique.

III.4.2.1. Calcul du Gap optique

Le coefficient d'absorption α est utilisé pour déterminer le gap optique E_g des matériaux. Pour cela on utilise une méthode graphique, basée sur la relation qui relie le coefficient d'absorption et l'énergie des photons [101]:

$$\alpha h\nu = \alpha_0 (h\nu - E_g)^n \quad \text{Où:}$$

- α_0 est une constante.
- $h\nu$ est l'énergie d'un photon.
- la valeur de n est égale à 1/2 et 3/2 dans les cas des transitions directes permises et directes non permises respectivement [102,103]. $n= 1/2$ a été utilisé dans notre cas car les matériaux sont fluorescents, la forte élévation de l'absorbance près de la région d'absorption laisse supposer une transition directe [102].

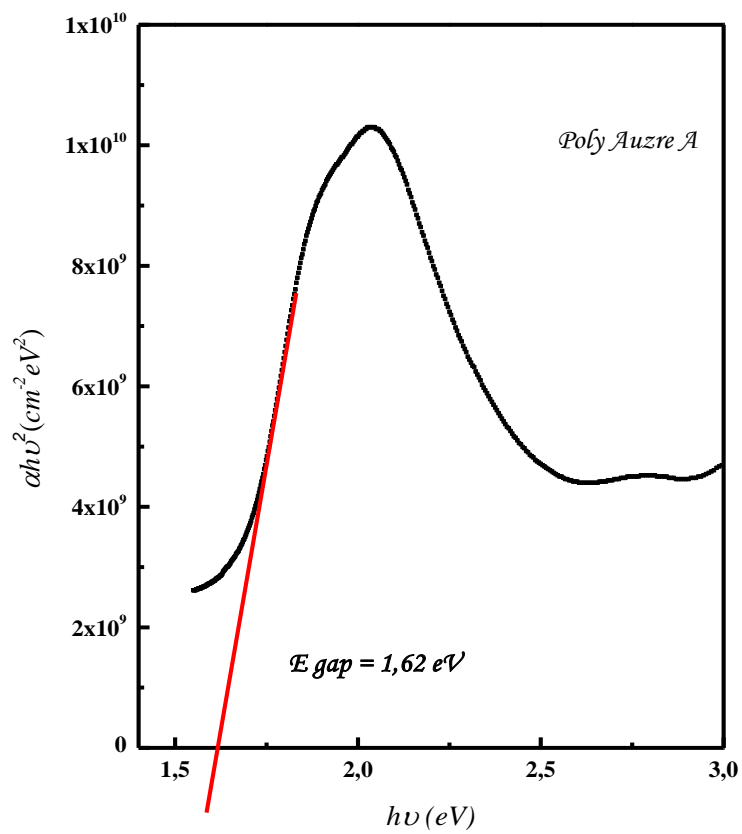
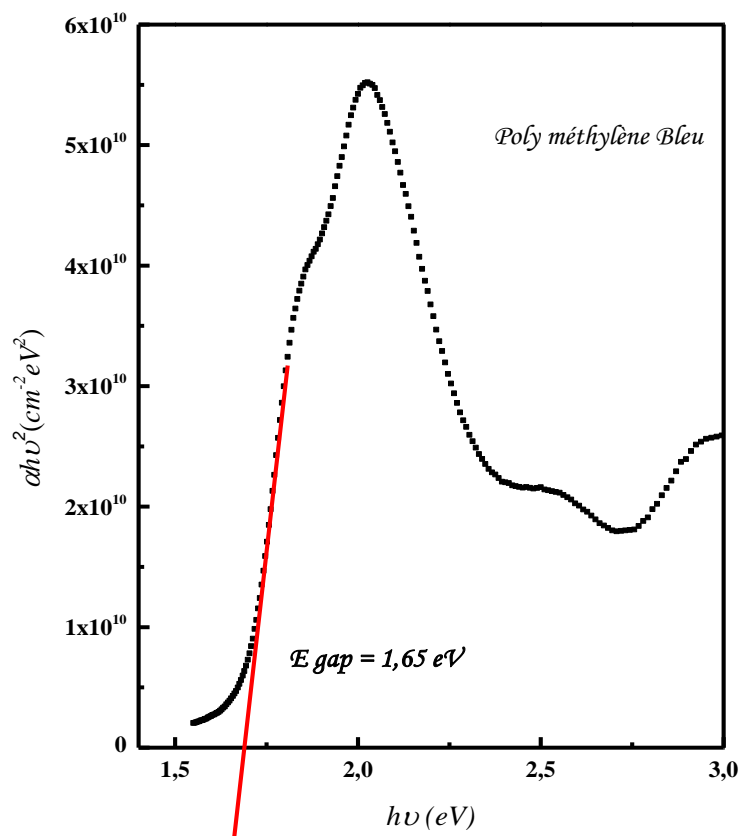
L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe, α^2 en fonction de l'énergie $h\nu$, au point où l'absorption est nulle ($\alpha h\nu = 0$), nous permet de déterminer directement la valeur du gap optique [102,103]. La même méthode peut être appliquée à la courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ [104]. Le coefficient d'absorption d'un film d'une épaisseur d est calculé à partir de la mesure de son absorbance A , en utilisant la relation suivante :

$$\alpha = 2.303 A / d$$

Cette relation suppose que le coefficient de réflexion à la surface du film est négligé, ce qui est acceptable compte tenu de sa faible valeur dans la zone d'énergie où le film organique est plus absorbant.

La **Figure III-14** représente le carré du coefficient d'absorption multiplié par l'énergie des photons en fonction de l'énergie des photons incidents. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe donne des valeurs de gaps de: 1.65 eV pour le PBM, 1.62 eV pour le PAA et 1.64 eV pour le PTB. Ces faibles valeurs expliquent bien la forte conductivité électrique trouvée de l'ordre de 10^3 Scm^{-1} , ce qui implique que les polymères préparés possèdent un caractère semi-conducteur proche de la zone des matériaux conducteurs. On observe aussi que le PAA possède la valeur du gap la plus faible parmi ces trois polymères, par contre ceux de PBM et PTB sont très proches.

Les valeurs du gap et des conductivités trouvées classent le PBM, le PAA et le PTB parmi les polymères qui possèdent un gap très faible et une bonne conductivité et qu'on ne les trouve pas souvent dans les autres polymères.



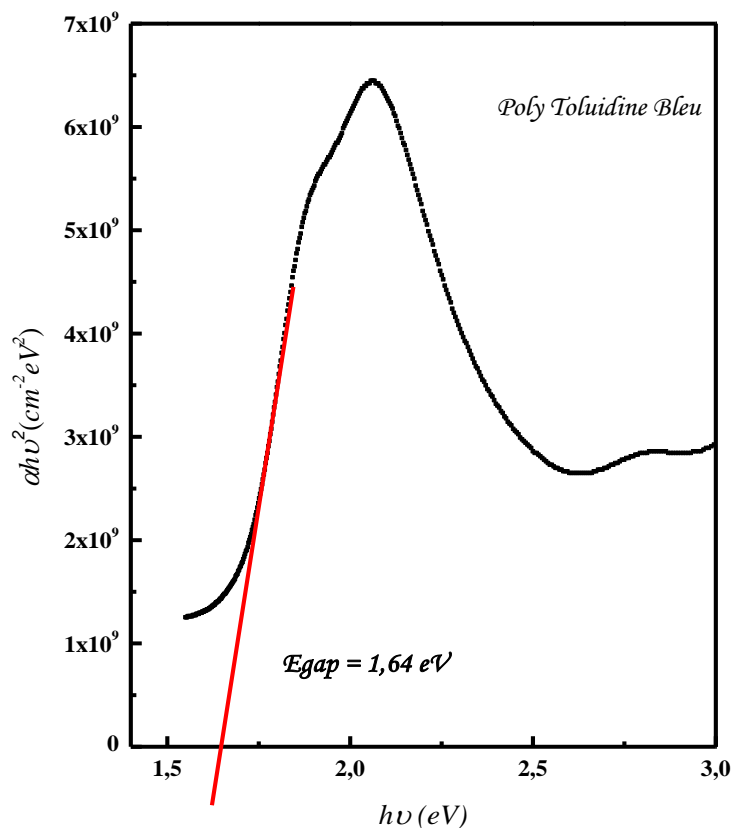


Figure III-14: Carré du coefficient d'absorption $\alpha^2 \times (h\nu)^2$ en fonction de l'énergie $h\nu$ des photons incidents sur des films des polymères électrodéposés sur FTO.

III.4.2.2. Estimation des niveaux énergétiques

La technique de voltampérométrie cyclique peut être aussi utilisée pour déterminer les niveaux énergétiques HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) et LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) des polymères obtenus.

Notons que la présence de systèmes π -conjugués, c'est-à-dire de l'alternance de liaisons simples et doubles au sein de l'édifice moléculaire, contribue au caractère semi-conducteur du matériau organique se caractérisant par une délocalisation spatiale des électrons participant à ces liaisons. Au niveau énergétique, cette délocalisation d'électrons entre plusieurs molécules est associée au couplage d'orbitales moléculaires (liants et antiliants) qui peuvent alors former des pseudos bandes d'énergies séparées par un gap qui s'apparente à celui des semi-conducteurs inorganiques. La bande d'énergie remplie ou partiellement remplie d'électrons à 0K s'apparente alors à une bande de valence, alors que la bande d'énergie supérieure joue le rôle d'une bande de conduction. La structure énergétique des solides organiques π -conjugués est alors définie par les

deux extrema de ces bandes, appelées niveaux HOMO et LUMO (*highest occupied molecular orbital* ou plus haute orbitale moléculaire occupée, et *lowest unoccupied molecular orbital* ou plus basse orbitale moléculaire vide) la bande d'énergie interdite, ou gap, représente l'énergie nécessaire pour déplacer un électron du niveau HOMO vers le niveau LUMO. la position de ces niveaux par rapport au niveau du vide correspond respectivement à l'énergie d'ionisation '**Ip**'

Il est connu que le processus d'oxydation correspond l'extraction d'une charge de l'orbitale moléculaire HOMO tandis que celui de réduction correspond à l'addition d'un électron à l'orbitale moléculaire LUMO, ce qui nous a permis d'estimer les valeurs recherchés.

La **Figure III-15** présente les Voltampérogrammes d'analyse des trois polymères préparés. Ces polymères présentent un couple redox réversible, l'intersection entre le pic d'oxydation et le pic de réduction donne le E_{th} , au dessus de cette valeur on a une oxydation par contre en dessous de cette valeur on a une réduction, il en découle la relation:

$$I_p = (E_{th} + 4.8) \text{ eV}$$

Ou I_p est le potentiel d'ionisation.

Sachant que:

$$\text{HOMO} = -I_p$$

Cependant, l'affinité électronique (qui correspond à $-LUMO$) elle est estimée en soustrayant le gap optique de la valeur du potentiel d'ionisation:

$$E_g = LUMO - HOMO$$

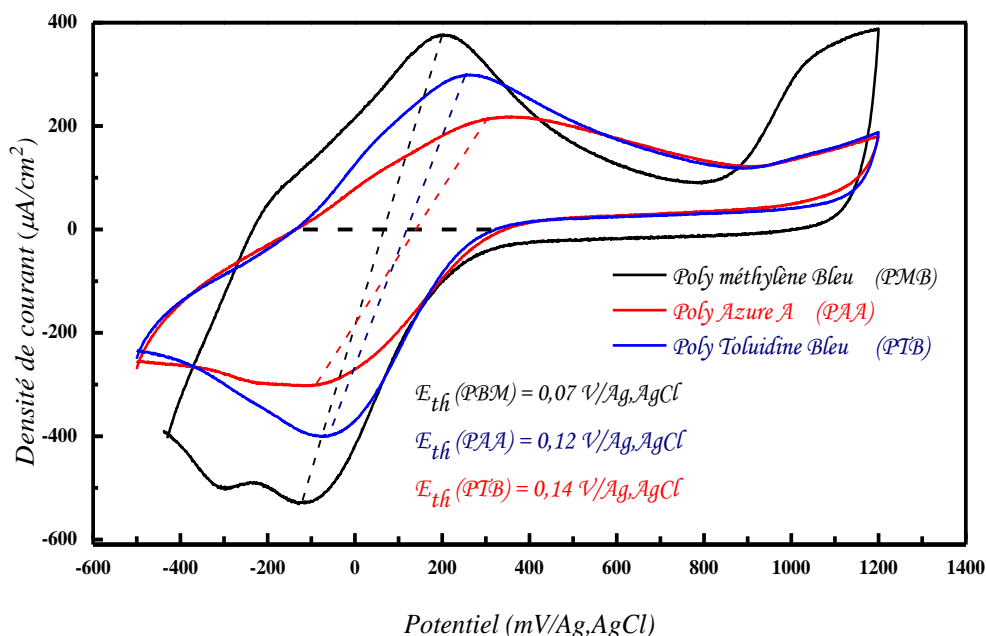


Figure III-15: L'allure du premier cycle de Voltampérométrie cyclique des trois polymères.

Les pics d'oxydo-réduction du PBM sont situés respectivement à 201 et -107 mV/Ag,AgCl (**Figure III-15**). L'intersection entre la droite joignant ces deux pics et l'axe des potentiels donne une valeur de $E_{th} = 0,07 \text{ V}/\text{Ag,AgCl}$.

La valeur énergétique du niveau HOMO est tirée du potentiel d'ionisation I_p en utilisant la relation suivante:

$$\text{HOMO} = -I_p = -(E_{th} + 4,8) \text{ eV}. \quad \text{HOMO} = -(0,07 + 4,8) \text{ eV}. \quad \text{HOMO} = -4,9 \text{ eV}.$$

La valeur de l'énergie orbitale LUMO peut être déduite directement à partir de la relation suivante:

$$E_g = \text{LUMO} - \text{HOMO} \quad \text{LUMO} = -3,25 \text{ eV}$$

Les différentes valeurs du gap énergétique, de E_{th} ainsi que l'HOMO et LUMO, des trois polymères sont regroupés dans le **Tableau III-5**.

	E_{th} (V/Ag,AgCl)	E_{gap} (eV)	HOMO (eV)	LUMO (eV)
Poly Bleu de méthylène	0,07	1,65	-4,87	-3,25
Poly Azure A	0,12	1,62	4,92	3,3
PolyToluidine Bleu	0,14	1,64	4,94	3,3

Tableau III-5: Valeurs énergétiques des orbitales moléculaires des trois polymères.

L'observation de ce tableau laisse remarquer que les trois polymères de la même famille possèdent des propriétés énergétiques très proches. Ainsi, la localisation des niveaux énergétiques des orbitales moléculaires de ces polymères donne une bonne prévision sur la formation d'une cellule solaire et aussi pour le choix d'un deuxième polymère pour former la jonction P/N.

A la base de ces valeurs trouvées, nous avons établi le diagramme énergétique (**Figure III-16**), qui résume l'aspect énergétique des trois polymères comparativement à certains matériaux [105].

La position des niveaux énergétiques du PBM, du PAA et du PTB, correspond à une situation très idéale qui les promeut d'être utilisés dans les cellules solaires organiques à base de polymères. Il est clair aussi qu'il est possible de former une cellule Schottky par un seul polymère en jonction avec l'un des trois métaux qui sont : l'argent, l'Aluminium et le cuivre, car la valeur de travail de sortie de ces métaux est située entre les valeurs d'HOMO et LUMO des polymères. L'Aluminium étant largement utilisé, s'avère être le meilleur choix.

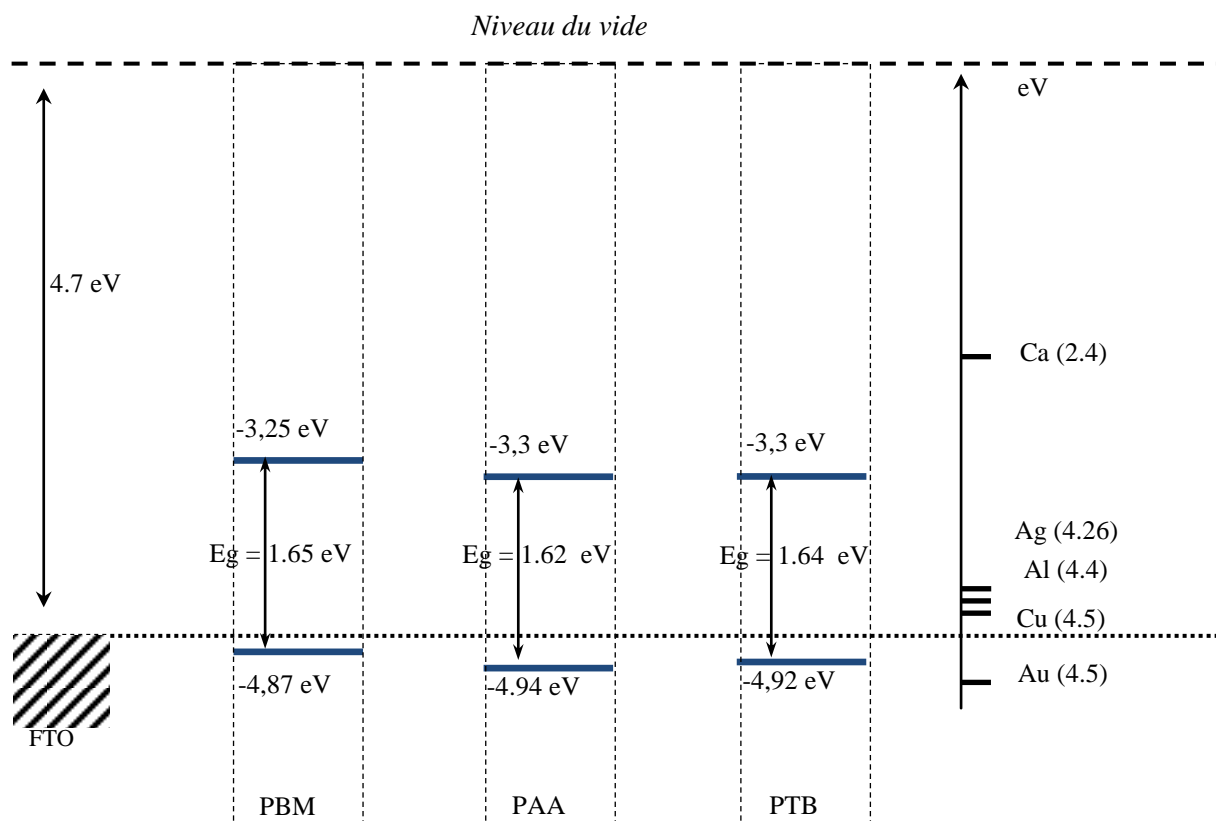


Figure III-16: Diagramme énergétique de PBM, PAA et PTB.

III.5. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique

Une fois nos films analysés par VC nous avons procédé à leurs caractérisations par impédancemétrie électrochimique et ceci dans le but d'en tirer les paramètres électriques et électrochimiques complémentaires. Dans la **Figure III-17** sont illustrés les diagrammes d'impédances sous forme de graphe de Nyquist (**Figure III-17**) pour les trois polymères obtenus pour les deux valeurs de potentiels appliqués : 500 et 900 mV/Ag,AgCl dans une solution 0.1 M PBS, 0.1 M Na₂SO₄. Le domaine de fréquence choisi est entre 100 KHz et 10 mHz avec une amplitude de 10 mV.

Comme premier constat les diagrammes de Nyquist montrent un petit arc de cercle caractéristique d'un transfert de charge purement électronique pour les trois polymères dénotant leur caractères conducteurs avec aux basses fréquences des droites de pentes proches de 45° reflétant un phénomène diffusionnel.

Ces mêmes figures affichent des diagrammes de simulations réalisés avec un logiciel d'approche électrochimique Zview ainsi que les circuits électriques équivalents proposés. Ces circuits sont constitués par une résistance électrolytique (R_e) précédant un élément à phase constante (CPE) en parallèle avec une résistance de transfert de charge (R_t) et une impédance de Warburg (W).

Les paramètres relatifs à ces diagrammes sont reportés sur le **Tableau III-6**

	E_{app} mV/Ag,AgCl	R_e (Ωcm^2)	R_t (Ωcm^2)	Z CPE (F/cm ²)	α
PBM	500	23.72	1018	$2.8845 \cdot 10^{-5}$	0.74
	900	21.3	390.8	$9.6106 \cdot 10^{-5}$	0.84
PAA	500	44.12	1647	$1.7579 \cdot 10^{-5}$	0.83
	900	36.5	626.6	$5.1864 \cdot 10^{-5}$	0.73
PTB	500	36.74	810	$4.1738 \cdot 10^{-5}$	0.74
	900	28.49	31942	$7.9144 \cdot 10^{-6}$	0.94

Tableau III-6: Paramètres d'impédance des 3 polymères dans une solution 0.1 M PBS, 0.1 M Na₂SO₄ à 0.5 and 0.9 V/Ag,AgCl.

On peut voir que pour la valeur de potentiel appliquée (500mV) les valeurs de résistance de transfert de charge des trois polymères sont assez proches avec un rapprochement du PBM et PTB plus marqué que le PAA. Cependant avec le potentiel 900 mV le PTB s'écart des deux

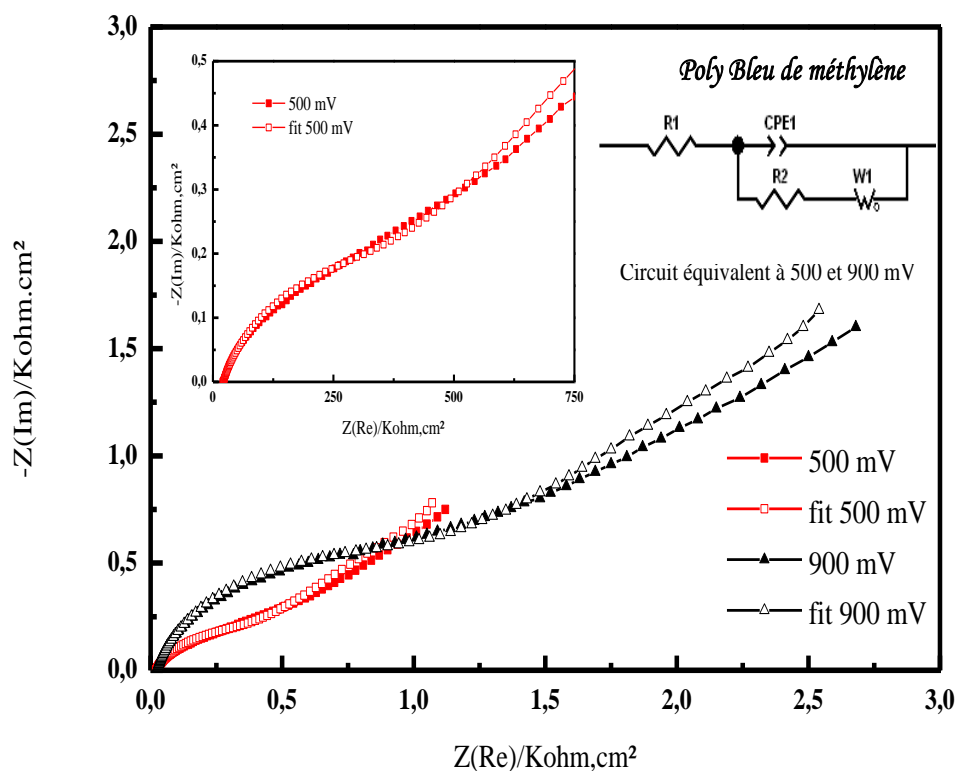
autres et présente une plus forte valeur de R_t indiquant une conductivité électrolytique plus faible comparativement aux deux autres.

Notons que ces deux valeurs de potentiels sont assez éloignées des valeurs des potentiels redox des polymères. Concernant les valeurs des CPE on remarque qu'elles sont également voisines pour les deux polymères PBM et PTB avec la valeur du potentiel 500 mV.

L'élément à phase constante (CPE) représente en fait la séparation de charge interfaciale modélisée comme un condensateur non idéal en raison de la porosité des films de polymères avec :

$CPE = \{(C i\omega)^\alpha\}^{-1}$. ou C est la capacité de l'électrode et ω la fréquence. L'exposant peut prendre des valeurs de 0 à 1. Pour α ayant la valeur 0,5 le CPE est égal à l'impédance de Warburg alors que lorsque α prend la valeur de 1 le CPE devient une pure capacité.

Les valeurs obtenues pour les trois polymères sont assez proches de l'unité pour les deux valeurs de potentiels appliqués ce qui peut indiquer qu'ils présentent une faible porosité. On peut noter pour le PTB à la valeur de potentiel appliqué de 900 mV, la disparition de l'élément de de Warburg, facteur correspond au phénomène de diffusion dans le circuit équivalent, ceci est bien confirmé par la valeur de $a = 0.94$.



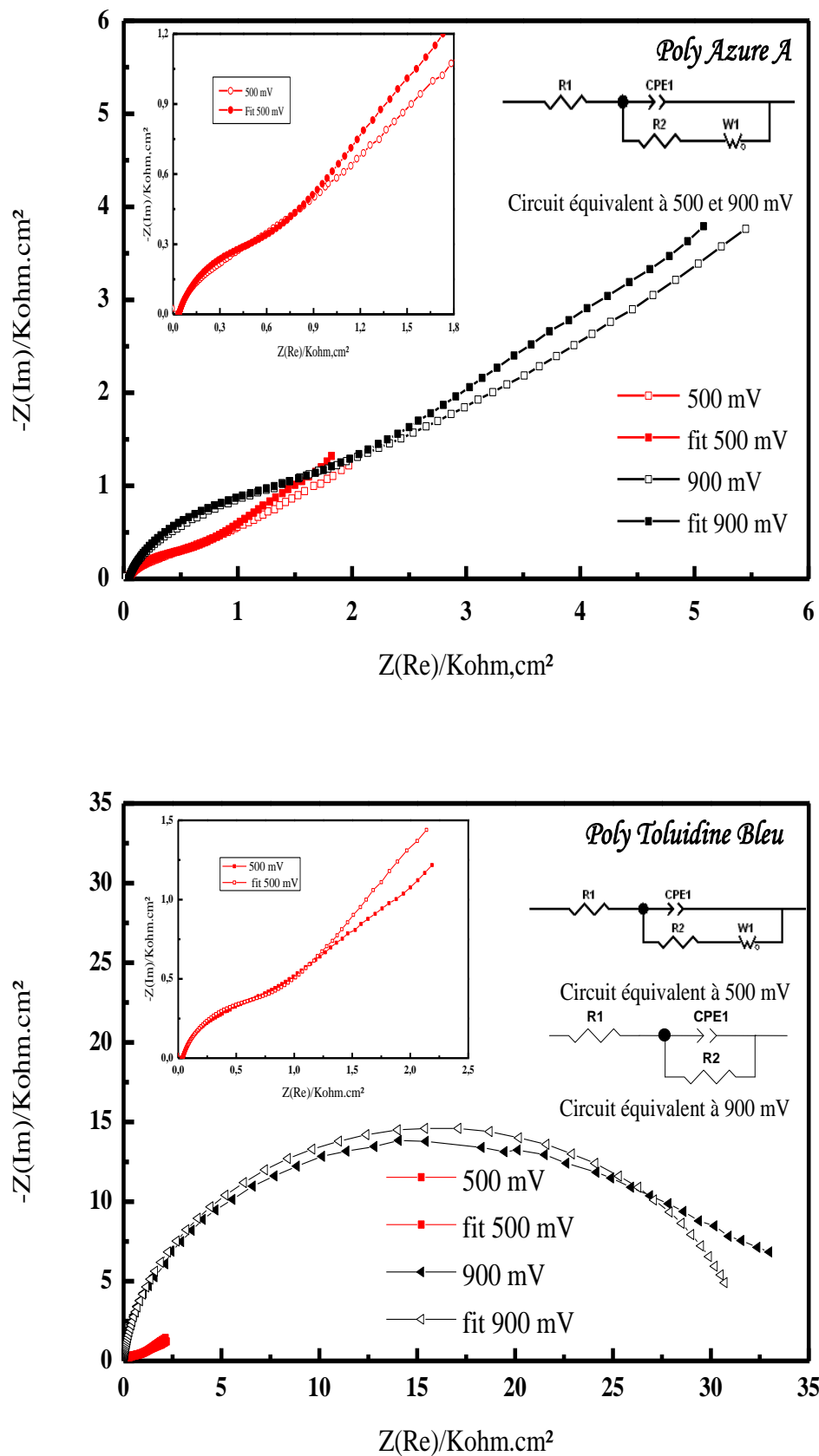


Figure III-17: Diagrammes de Nyquist des trois polymères PBM, PAA et PTB) dans 0.1 M PBS et 0.1M Na₂SO₄.

III.5.1. Estimation des potentiels de bandes plates

Pour les cellules photovoltaïques et particulièrement pour les semi conducteurs, le potentiel des bandes plates est une caractéristique très importante de la jonction (SC/E ou SC/PC/E) semi-conducteur / électrolyte ou semi-conducteur / polymère conducteur / électrolyte, il dépend en fait de la nature de l'électrolyte et de celle du semi conducteur ou du polymère conducteur. Sa détermination est parfois cruciale pour le bon fonctionnement des cellules solaires. Il sépare le domaine du régime de déplétion de celui du régime d'accumulation de charge comme il permet la compréhension des cinétiques de transfert de charge et des mécanismes se produisant à l'interface semi-conducteur/ électrolyte.

La valeur de potentiel des bandes plates peut être estimée à partir de la représentation de Mott-Schottky donnant la variation de l'inverse carré de la capacité de la charge d'espace en fonction de potentiel selon l'équation suivante :

$$\frac{1}{C^2} = \left(\frac{2}{N_D \epsilon \epsilon_0 S^2} \right) (V - V_{BP})$$

D'où C est la capacité, ξ constante diélectrique du semi-conducteur, ξ_0 permittivité de vide (8.85×10^{-14} F.cm⁻¹), N_d densité de donneur, S surface de l'électrode et V_{BP} potentiel des bandes plates.

La **Figure III-18** montre un comportement similaire pour les trois polymères concernant les graphes de Mott-Schottky ($1/C^2 = f(E)$), ces derniers représentent des droites qui ne passent pas par l'origine, et qui ont des pentes positives. Cette pente positive confirme que les couches de polymères obtenues sont des semi-conducteurs de type n. Ainsi nous avons pu estimer des valeurs de -0.402 V, -0.375 et -0.386 V / (Ag/AgCl) pour les trois polymères PBM, PAA et PTB respectivement comme valeurs de potentiels de bandes plates V_{BP} tirées par extrapolation de la droite et l'intersection avec l'axe du potentiel.

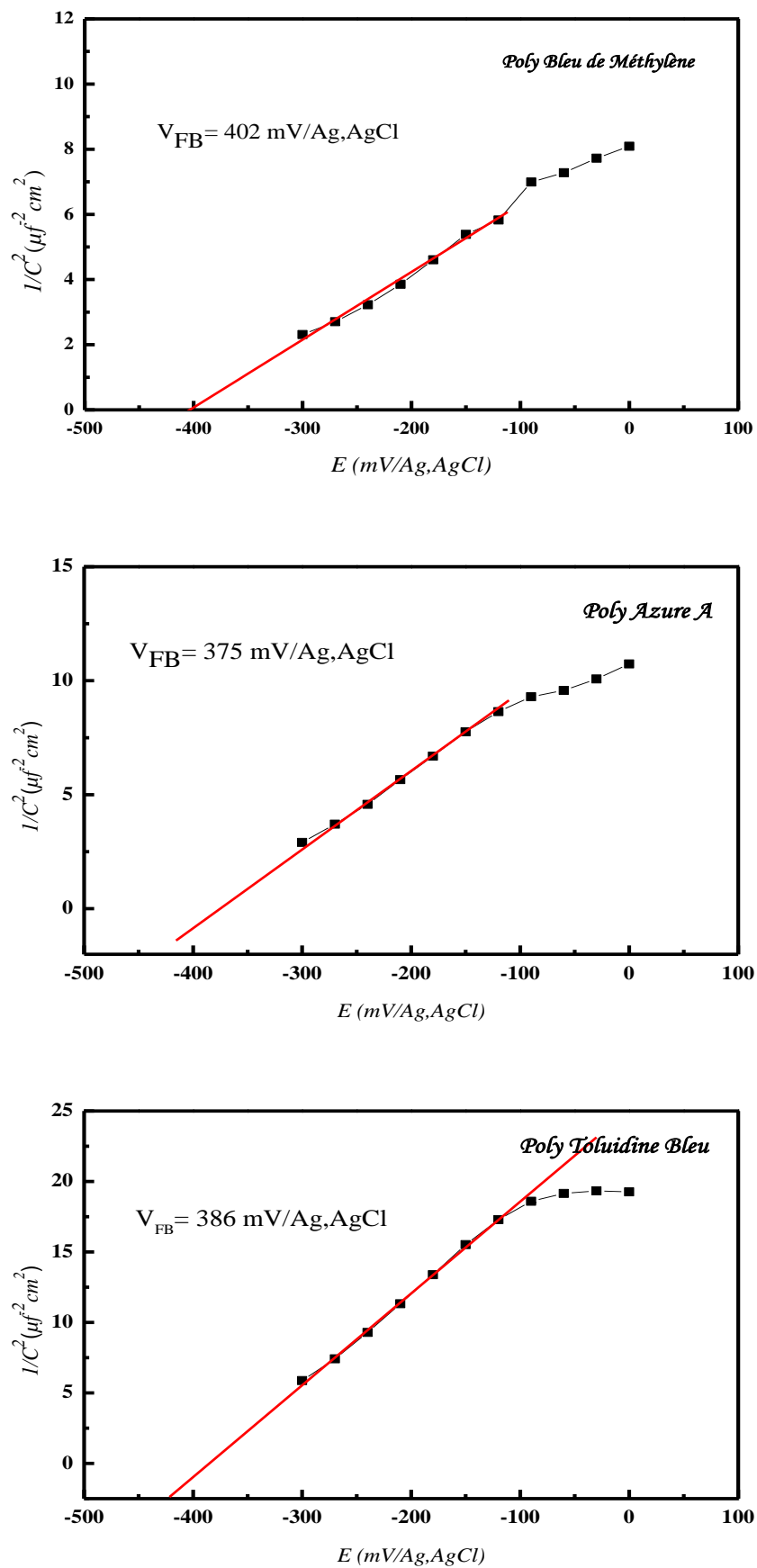


Figure III-18: Graphes de Mott-Shottky des trois polymères.

III.6. Etude photoélectrochimique

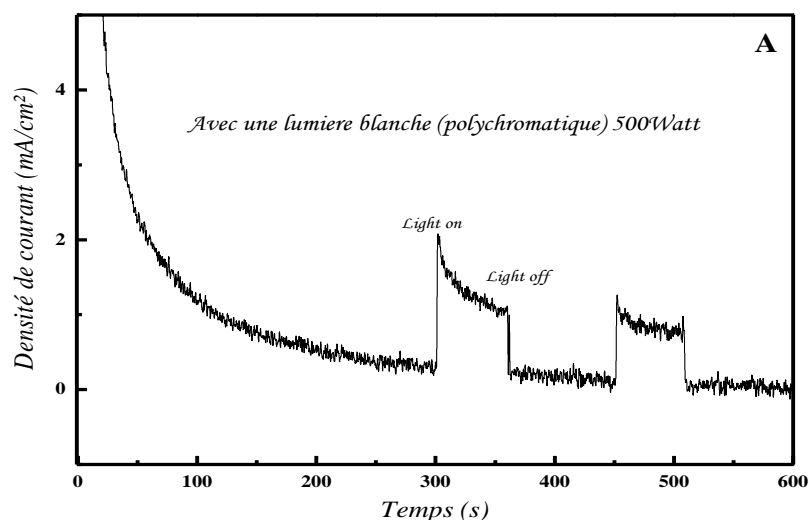
L'utilisation des polymères dans les cellules solaires nécessite que le polymère doit avoir un caractère photoélectrochimique, c'est-à-dire, qu'il doit être doté de la capacité de générer un photocourant lorsqu'il est exposé à la lumière au même titre que les oxydes semi-conducteurs utilisés dans les cellules photovoltaïques tels le TiO_2 ou le ZnO .

Dans un premier lieu, nous allons tester la sensibilité du poly Bleu de méthylène à la lumière à l'aide d'une lampe de lumière blanche polychromatique 500 watt (**Figure III-19-a**).

La **Figure III-19-a** présente le tracé de la densité de courant en fonction du temps obtenue en mode chronoampérométrie d'une électrode de FTO recouverte par une couche de PBM dans une solution PBS à l'obscurité et sous illumination. L'illumination est assurée à l'aide d'une lampe de lumière blanche 500 Watt, à travers une cellule électrochimique recouverte de noir munie d'une fenêtre en Quartz par laquelle on laisse passer la lumière. Lorsque la lumière atteint la surface du polymère on observe un photocourant de l'ordre de $2 \mu\text{A}$ et cela lorsqu'on passe un faisceau lumineux, ce photocourant disparaît brusquement dès qu'on éteint la lumière.

Comme l'énergie de gap est définie comme étant la différence entre l'énergie du niveau HOMO et le niveau LUMO, nous avons appliqué une lumière égale à celle du gap, et nous avons utilisé une lampe monochromatique d'une énergie supérieure à celle du gap $> 1,65 \text{ eV}$ (donc $\lambda = 730 \text{ nm}$) (**Figure III-19-b**), on constate là également la génération d'un photocourant intense qui s'accroît au fil du temps et cela comme conséquence de l'exposition des films à la lumière et on observe sa disparition lorsque les surfaces ne sont plus exposées et que l'on cesse l'illumination (la passation de la lumière).

On comparant le photocourant induit suite à l'usage de la lumière polychromatique et celui généré par la lumière monochromatique, on constate que ce dernier est multiplié de 10 fois comparativement au premier.



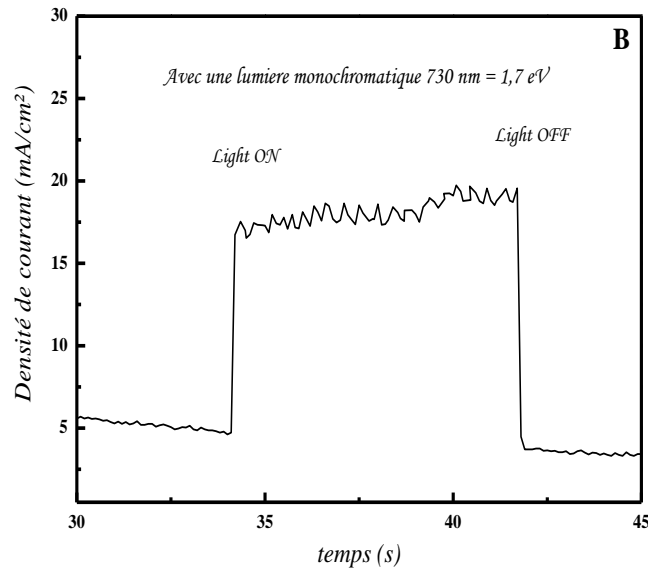


Figure III-19: Tracé de densités de courant en fonction du temps, sous et sans illumination; A) avec une lumière blanche poly chromatique 500 Watt et B) avec une lumière monochromatique 730 nm.

Figure 14 :A) Représentation graphique de l'intensité en fonction du temps

Dans un deuxième lieu, et après confirmation de la photosensibilité de nos polymères, nous avons effectués des tests similaires à des valeurs de potentiels différents et ceci pour les autres polymères (**Figure III-20**).D'après les courbes l'on constate que:

- Les réponses en densités de courant obtenues, sous illumination, sont plus importantes pour les potentiels plus élevés, 900 et 700 mV/Ag.AgCl que ceux de 500 et 300 mV/Ag.AgCl.
- Le Poly Bleu de méthylène présente les plus fortes valeurs de photocourants que le Poly Azure A et le Poly Toluidine Bleu, ce dernier affiche des valeurs légèrement plus faibles de l'ordre de 17.90 μ A. Le meilleur photocourant a été observé pour le PBM à 900 mV/Ag.AgCl, de l'ordre de 17.90 μ A.
- Comparant ces valeurs de photocourants à ceux de la littérature, ces trois polymères présentent des photocourants très considérables, comparés par exemple à ceux poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene] (MEH-PPV) [106].

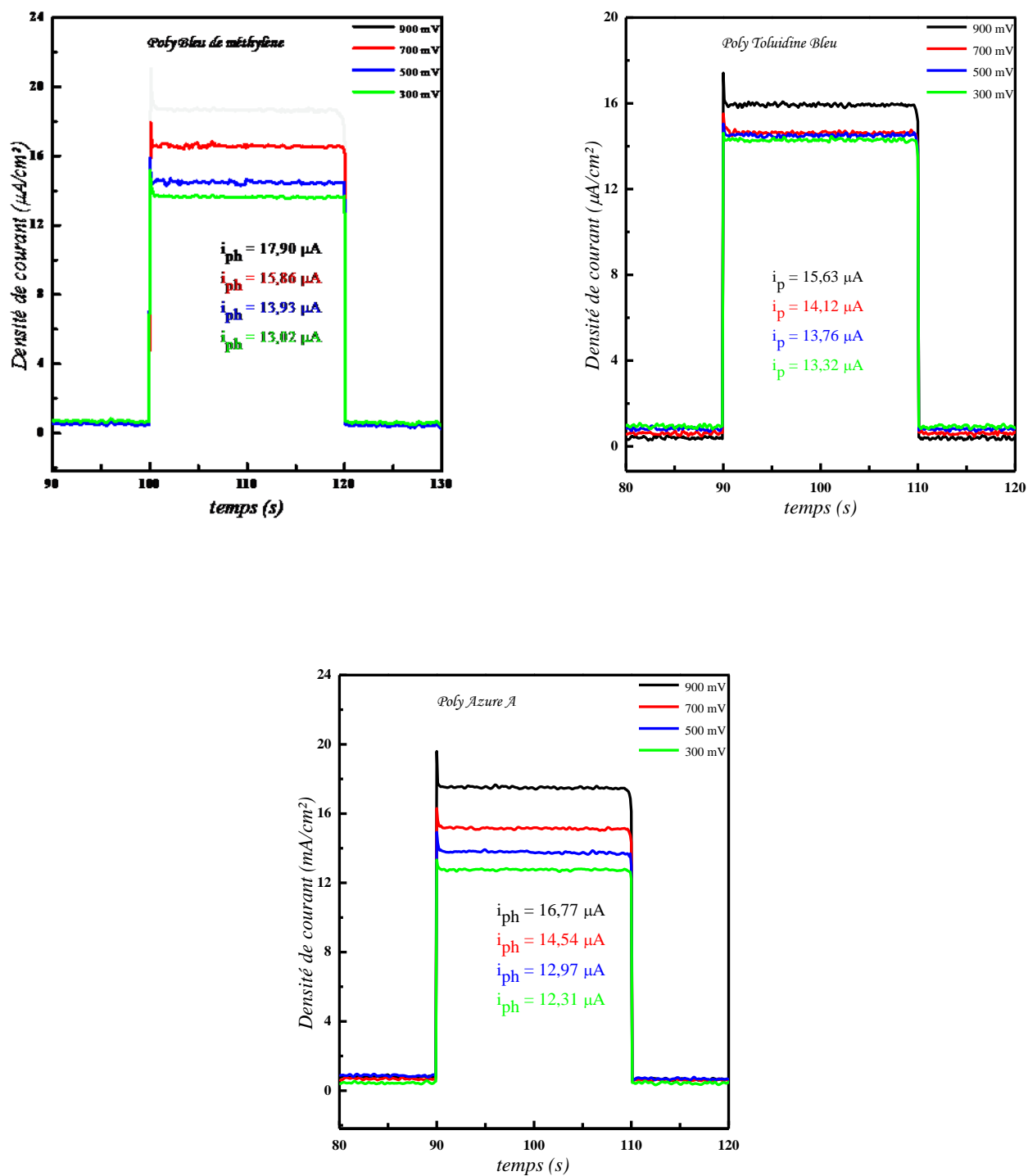
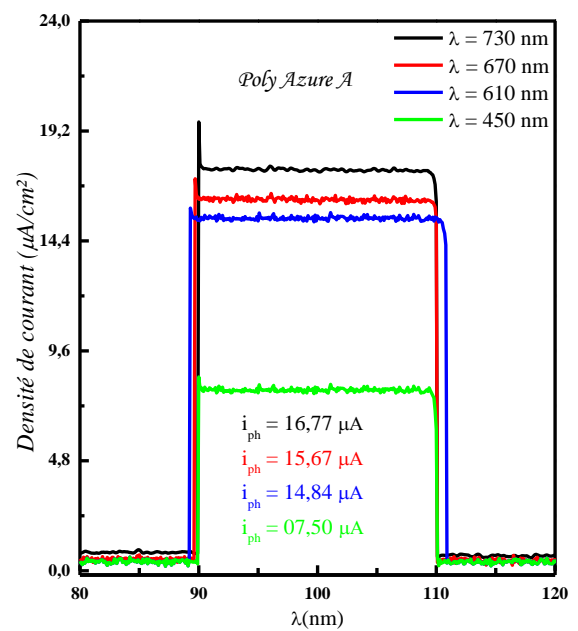
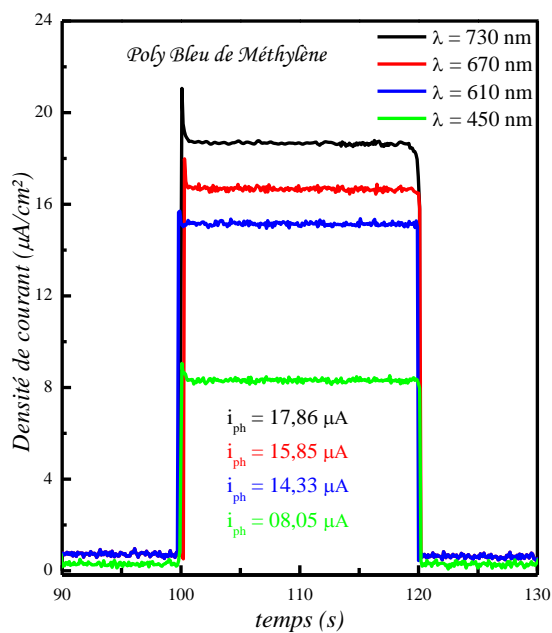


Figure III-20: Photocourants en fonction du potentiel imposé pour les trois polymères.

La longueur d'onde de la lumière utilisée, influe directement sur la valeur du photocourant généré.

Des mesures de photocourants en fonction de la longueur d'onde ont été effectués (**Figure III-21**) avec quatre lumières différentes; 730 nm (1.7 eV correspond à l'énergie de gap), 670 et 610 nm correspondantes aux deux pics de fortes absorptions pour les polymères (spectres Uv-vis **Figure III-13**) et 450 nm correspond à la région de faible absorption, avec cette dernière longueur d'onde les trois polymères génèrent les plus faibles photocourants (08.05 mA pour le PBM, 07.50 mA pour le PAA et 05.24 mA pour le PTB) à cause de la faible absorption de ces polymères dans cette région.

Cependant lorsque la longueur d'onde correspond à une forte absorption, la valeur de photocourant généré devient importante (le cas de 670 et 610 nm).



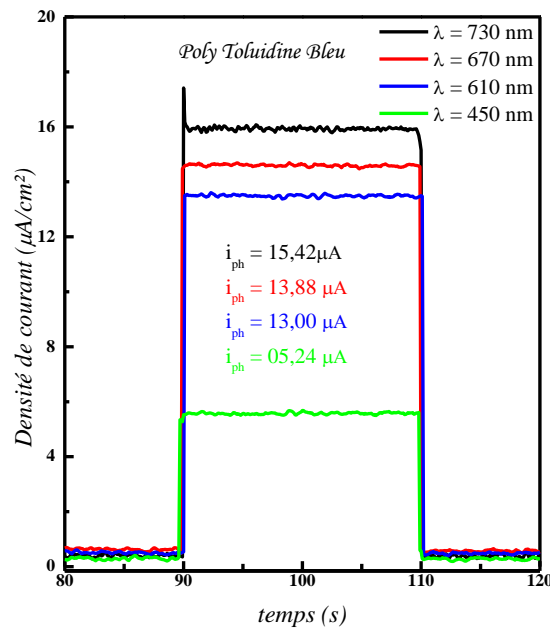


Figure III-21: Photocourant en fonction de la longueur d'onde des trois polymères

Le **Tableau III-7** regroupe les différentes valeurs des photocourants obtenus en fonction des potentiels et des longueurs d'ondes.

	$i_{ph} f(E)$ (μA)				$i_{ph} f(\lambda)$ (μA)			
	900 mV	700 mV	500 mV	300 mV	730 nm	670 nm	610 nm	450 nm
PBM	17.90	15.86	13.93	13.03	17.90	15.85	14.33	08.05
PAA	16.77	14.54	12.97	12.31	16.77	15.67	14.84	07.50
PTB	15.63	14.12	13.76	13.32	15.63	13.88	13.00	05.24

Tableau III-7: Différentes valeurs des photocourants des trois polymères.

Ces expériences nous permettent de constater que ces polymères sont très sensibles à la lumière et qu'ils sont aptes à générer des photocourants non négligeables sous illumination. C'est pourquoi nous les préconisons dans le domaine de l'électronique particulièrement en tant que matériaux photoluminescents.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

Les matériaux semi-conducteurs organiques en particulier les polymères conducteurs ont pris une place importante dans la constitution des cellules photovoltaïques organiques (OPVC). Les enjeux actuels pour améliorer leurs performances résident dans les techniques mises en œuvre pour l'obtention de films possédant les meilleures caractéristiques électriques optiques et photoélectrochimiques.

Dans ce contexte, le travail que nous avons présenté dans ce mémoire concerne l'élaboration par électropolymérisation du Bleu de Méthylène, de l'Azure A et du Toluidine Bleu, sur un substrat transparent et l'étude des propriétés caractéristiques des films obtenus en usant des différentes méthodes de caractérisation.

La première partie de notre travail, consiste à l'électrodéposition des couches fines et adhérentes des poly Bleu de Méthylène, poly Azure A et poly Toluidine Bleu sur substrat métallique platine et optimisation des conditions opératoires de l'électropolymérisation qui nécessite un balayage dans un large domaine de tension contrairement aux monomères très utilisés tels que le pyrrole, le thiophène...etc. S'ensuit alors l'électropolymérisation de ces trois monomères sur un substrat en verre conducteur (FTO) qui a favorisé l'investigation des propriétés optiques et photoélectrochimiques.

Les techniques des quatre pointes et celle de l'ellipsométrie ont montré que les couches préparées sont fines et adhérentes, leurs épaisseurs sont de l'ordre de centaines de nanomètres et ils présentent une bonne conductivité électrique de l'ordre de 10^3 Scm^{-1} .

Grace à l'SEI (spectroscopie d'impédance électrochimique) nous avons calculé les paramètres électroniques de nos films de polymères tels que les résistances de transfert de charge et les capacités qui nous ont permis de tracer les droites de Mott-Schottky. A partir de ces dernières nous avons pu estimer les potentiels des bandes plates des polymères tout comme pour les semiconducteurs inorganiques et connaître le type de semi-conducteurs obtenus (type n) auxquels ils s'apparentent.

L'étude électrochimique par voltampérométrie nous a confirmé, d'une part, la bonne stabilité des films obtenus, et d'autre part, elle nous a permis d'obtenir les niveaux énergétiques HOMO et LUMO ce qui nous donne l'accès aux valeurs du gap énergétique qui sont assez faibles et ceci pour les trois polymères.

L'analyse du film obtenu par Uv-vis confirme le phénomène de polymérisation et en plus montre la présence du contre ion de l'électrolyte (phénomène de dopage).

Enfin les tests photoélectrochimiques, à différents potentiel et à différents longueurs d'onde de la lumière utilisés effectués, nous informent sur la nature photoélectroactive des films de poly Bleu de Méthylène, poly Azure A et poly Toluidine Bleu. Tous les trois étaient capables de générer des photocourants très considérables lorsqu'ils sont soumis à une lumière monochromatique. Le poly Bleu de Méthylène présente le meilleur photocourant sous excitation d'une lumière d'énergie équivalente à celle du gap (730 nm).

Au vu de telles propriétés dotées par nos polymères nous pouvons les préconiser pour l'usage dans les cellules photovoltaïques organiques et hybrides.

Plusieurs perspectives sont envisagées pour la suite de ce travail. En effet ces résultats ouvrent la voie à d'autres travaux qui permettront d'exploiter les propriétés de ces polymères en les utilisant soit seuls soit avec d'autres matériaux inorganiques afin de réaliser les cellules hybrides à hétérojonctions. Comme on se propose de déposer quelques métaux tels que (Al, Au, Sn) sur les couches de polymères, ces couches peuvent jouer le rôle d'une cathode et l'on étudiera les propriétés de la jonction polymère/métal comme on peut également choisir un autre polymère de type p, afin de former une cellule organique avec une jonction de type P/N.

*R*EFERENCES *B*IBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] Cho, N. S., Park, J. H., Lee, S. K., Lee, J., Shim, H. K., Park, M. J., ... & Jung, B. J. (2006). Saturated and efficient red light-emitting fluorene-based alternating polymers containing phenothiazine derivatives. *Macromolecules*, 39(1), 177-183.
- [2] Ong, B. S., Wu, Y., Liu, P., & Gardner, S. (2005). Structurally ordered polythiophene nanoparticles for high-performance organic thin-film transistors. *Advanced Materials*, 17(9), 1141-1144.
- [3] Yu, G., Gao, J., Hummelen, J. C., Wudl, F., & Heeger, A. J. (1995). Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science-AAAS-Weekly Paper Edition*, 270(5243), 1789-1790.
- [4] Bernius, M. T., Inbasekaran, M., O'Brien, J., & Wu, W. (2000). Progress with light-emitting polymers. *Advanced Materials*, 12(23), 1737-1750.
- [5] Ito, T., Shirakawa, H., & Ikeda, S. (1974). Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution. *Journal of polymer science: polymer chemistry edition*, 12(1), 11-20.
- [6] Chiang, C. K., Fincher, C. R., PARK, J., Heeger, A. J., Shirakawa, H., Louis, E. J., & GAU, S. (1977). C., Mc Diarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett*, 39, 17.
- [7] Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K., & Heeger, A. J. (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH)_x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578-580.
- [8] Rudge, A., Raistrick, I., Gottesfeld, S., & Ferraris, J. P. (1994). A study of the electrochemical properties of conducting polymers for application in electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta*, 39(2), 273-287.
- [9] W. R. Salaneck, R. Lazzroni, N.Sato, M.P.Keane, N.Correia, S.Lunell, *conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics*. Édité par J.L.Brédas and R.R.Chance, NATO SERIES 182, 101-113 (1990)
- [10] McCullough, R. D., & Ewbank, P. C. (1998). Regioregular, head-to-tail coupled poly (3-alkylthiophene) and its derivatives. *Handbook of conducting polymers*, 2, 225-258.

- [11] Gurunathan, K., Murugan, A. V., Marimuthu, R., Mulik, U. P., & Amalnerkar, D. P. (1999). Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices. *Materials Chemistry and Physics*, 61(3), 173-191.
- [12] Yurtsever, E. (1999). Multiple bipolaron formation in oligothiophenes. *Synthetic metals*, 105(3), 179-183.
- [13] P.G.Pickup, dans *Modern Aspects of Electrochemistry*, édité par R.E.White, J.Bockris et B.E.Conway, Kluwer Academic / Plenum Publishers **33** (1999) 549-597.
- [14] Pinto, G., & Maaroufi, A. K. (2005). Conducting polymer composites of zinc-filled urea-formaldehyde. *Journal of applied polymer science*, 96(6), 2011-2015.
- [15] Pinto, G., & Maidana, M. B. (2001). Conducting polymer composites of zinc-filled nylon 6. *Journal of applied polymer science*, 82(6), 1449-1454.
- [16] Roldughin, V. I., & Vysotskii, V. V. (2000). Percolation properties of metal-filled polymer films, structure and mechanisms of conductivity. *Progress in organic coatings*, 39(2), 81-100.
- [17] Del Rio, C., & Acosta, J. L. (1996). Extrinsic conducting and superconducting polymer systems. IV. Superconducting properties of YBaCuO composites based on PVDF/PS/carbon black and PVDF/PS/Copper polymer systems. *Journal of applied polymer science*, 60(3), 399-405.
- [18] GRAY, F., & ARMAND, M. (2000). 10 POLYMER ELECTROLYTES. *Energy Storage Systems in Electronics*, 351.
- [19] Kurian, M., Galvin, M. E., Trapa, P. E., Sadoway, D. R., & Mayes, A. M. (2005). Single-ion conducting polymer-silicate nanocomposite electrolytes for lithium battery applications. *Electrochimica acta*, 50(10), 2125-2134.
- [20] Ogata, N. *functional Monomers and polymers (2nd Edition)* 387, 1997.
- [21] G.S.Miller, *Extended linear Chain compounds*, Ed Plenum.Press, NewYork (1982).
- [22] Aguirre, C. M., Auvray, S., Pigeon, S., Izquierdo, R., Desjardins, P., & Martel, R. (2006). Carbon nanotube sheets as electrodes in organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 88(18), 183104-183104.
- [23] Lin, J. W. P., & Dudek, L. P. (1980). Synthesis and properties of poly (2,5-thienylene). *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18(9), 2869-2873.
- [24] McCulloch, R. D., Williams, S. P., Tristram-Nagle, S., Jayaraman, M., Ewbank, P. C., & Miller, L. (1995). The first synthesis and new properties of regioregular, head-to-tail coupled polythiophenes. *Synthetic metals*, 69(1), 279-282.
- [25] Sugimoto, R. I., Takeda, S., Gu, H. B., & Yoshino, K. (1986). Preparation of soluble polythiophene derivatives utilizing transition metal halides as catalysts and their property. *Chem. Express*, 1(11), 635-638.
- [26] Sato, N., Rikukawa, M., Sanui, K., & Ogata, N. (1999). Fabrication and properties of self-assembled films of poly (thiophene) derivatives. *Synthetic metals*, 101(1), 132-133.

- [27] Jin, S. H., Lee, H. J., Sun, Y. K., Kim, H. D., Koh, K. N., Gal, Y. S., & Park, D. K. (1999). Synthesis and characterization of side chain liquid crystalline polymer with a polythiophene backbone. *European polymer journal*, 35(1), 89-94.
- [28] Laforgue, A., Simon, P., Sarrazin, C., & Fauvarque, J. F. (1999). Polythiophene-based supercapacitors. *Journal of power sources*, 80(1), 142-148.
- [29] Olinga, T., & François, B. (1995). Kinetics of polymerization of thiophene by FeCl₃ in chloroform and acetonitrile. *Synthetic Metals*, 69(1), 297-298.
- [30] Niemi, V. M., Knuutila, P., Österholm, J. E., & Korvola, J. (1992). Polymerization of 3-alkylthiophenes with FeCl₃. *Polymer*, 33(7), 1559-1562.
- [31] Masubuchi, S., Imai, R., Yamazaki, K., Kazama, S., Takada, J., & Matsuyama, T. (1999). Structure and electrical transport property of poly (3-octylthiophene). *Synthetic metals*, 101(1), 594-595.
- [32] Kitao, S., Matsuyama, T., Seto, M., Maeda, Y., Masubuchi, S., & Kazama, S. (1995). Mössbauer study of polythiophene and its derivatives. *Synthetic Metals*, 69(1), 371-372.
- [33] Hu, X., & Xu, L. (2000). Structure and properties of 3-alkoxy substituted polythiophene synthesized at low temperature. *Polymer*, 41(26), 9147-9154.
- [34] Andersson, M. R., Mammo, W., Olinga, T., Svensson, M., Theander, M., & Inganäs, O. (1999). Synthesis of regioregular phenyl substituted polythiophenes with FeCl₃. *Synthetic metals*, 101(1), 11-12.
- [35] Andreani, F., Salatelli, E., Lanzi, M., Bertinelli, F., Fichera, A. M., & Gazzano, M. (2000). Synthesis and characterization of neutral newly substituted polyalkylthiophenes. *Polymer*, 41(9), 3147-3157.
- [36] Roncali, J. (1992). Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical Reviews*, 92(4), 711-738.
- [37] Arbizzani, C., Catellani, M., Mastragostino, M., & Cerroni, M. G. (1997). A spectroelectrochemical study of poly (dithienothiophenes). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 423(1), 23-28.
- [38] Agrisuelas, J., Garcia-Jareno, J. J., Gimenez-Romero, D., & Vicente, F. (2010). An approach to the electrochemical activity of poly-(phenothiazines) by complementary electrochemical impedance spectroscopy and Vis-NIR spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 55(21), 6128-6135.
- [39] Singh, S. K., Gupta, R. K., & Singh, R. A. (2009). Optical, mechanical, and electrical studies of polymer composites based on charge transfer complex of phenothiazine-iodine with poly (vinyl chloride). *Synthetic Metals*, 159(23), 2478-2485.
- [40] Agrisuelas, J., Giménez-Romero, D., García-Jareño, J. J., & Vicente, F. (2006). Vis/NIR spectroelectrochemical analysis of poly-(Azure A) on ITO electrode. *Electrochemistry communications*, 8(4), 549-553.

- [41] Kertész, V., Bácskai, J., & Inzelt, G. (1996). Monitoring of formation and redox transformations of poly (methylene blue) films using an electrochemical quartz crystal microbalance. *Electrochimica acta*, 41(18), 2877-2881.
- [42] Aeiyaich, S., Kone, A., Dieng, M., Aaron, J. J., & Lacaze, P. C. (1991). Electrosynthesis of polythiophene and poly (3-methylthiophene) films by oxidation of thiophene and 3-methylthiophene on an iron surface. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (12), 822-824.
- [43] Pickup, P. (1999). Conjugated metallopolymer. Redox polymers with interacting metal based redox sites. *Journal of Materials Chemistry*, 9(8), 1641-1653.
- [44] Gofer, Y., Killian, J. G., Sarker, H., Poehler, T. O., & Searson, P. C. (1998). The electrochemistry of fluorine-substituted polyphenylthiophenes for charge storage applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 443(1), 103-115.
- [45] Semenikhin, O. A., Jiang, L., Iyoda, T., Hashimoto, K., & Fujishima, A. (2000). In situ AFM study of the electrochemical deposition of polybithiophene from propylene carbonate solution. *Synthetic metals*, 110(3), 195-201.
- [46] Sarker, H., Gofer, Y., Killian, J. G., Poehler, T. O., & Searson, P. C. (1998). Synthesis and characterization of a series of fluorine-substituted phenylene-thienyl polymers for battery applications. *Synthetic metals*, 97(1), 1-6.
- [47] Lankinen, E., Sundholm, G., Talonen, P., Granö, H., & Sundholm, F. (1999). Synthesis, electropolymerization and electrochemical characterization of some new acrylate substituted thiophene derivatives. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 460(1), 176-187.
- [48] Leclerc, M., Diaz, F. M., & Wegner, G. (1989). Structural analysis of poly (3-alkylthiophene) s. *Die Makromolekulare Chemie*, 190(12), 3105-3116.
- [49] Tourillon, G., & Garnier, F. (1984). Structural effect on the electrochemical properties of polythiophene and derivatives. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 161(1), 51-58. [19] K.Kaneto, K.Yochino et Y. Inuichi, *jpn.Appl.Phys* ,722(1983).
- [50] Diaz, A. F., Bargon, J., & Skotheim, T. A. (1986). Handbook of conducting polymers. Vol. 1 Marcel Dekker, New York, 81. [21] L.Yongfang et Q. Renyaun, *Synth.Met.*53, 149 (1993).
- [51] C Duke, C. B. (1987). Frontiers in the development of polymers as electronic materials. *Synthetic Metals*, 21(1), 5-12.
- [52] Kaneko, M., & Wöhrle, D. (1988). Polymer-coated electrodes: new materials for science and industry. In *Electronic Applications* (pp. 141-228). Springer Berlin Heidelberg.
- [53] Gazard, M., & Skotheim, T. A. (1986). Handbook of conducting polymers. Vol. 1 Marcel Dekker, New York, 673.
- [54] Noufi, R., Frank, A. J., & Nozik, A. J. (1981). Stabilization of n-type silicon photoelectrodes to surface oxidation in aqueous electrolyte solution and mediation of oxidation reaction by surface-attached organic conducting polymer. *Journal of the American Chemical Society*, 103(7), 1849-1850.

- [55] Nagatomo, T., Kakehata, H., Ichikawa, C., & Omoto, O. (1985). Polyacetylene battery with polymeric solid electrolyte. *Japanese journal of applied physics*, 24(6A), L397.
- [56] Diaz, A. F., Bargon, J., Day, P., Hanack, M., Datz, A., Fay, R., ... & Schulze, H. J. (1986). 1. Synthesis of Conducting Polymers 1 W. James Feast 2. Chemistry of Doping and Distribution of Dopants in Polyacetylene 15 Sdndor Pekker and Andrds Jdnossy 3. Electrochemical Synthesis of Conducting Polymers 81. *Handbook of conducting polymers*, 2, 723.
- [57] MacDiarmid, A. G., Kaner, R. B., & Skotheim, T. A. (1986). Handbook of conducting polymers. Vol. 1 Marcel Dekker, New York, 689.
- [58] MacDiarmid, A. G., Maxfield, M., & Linford, R. G. (1987). Electrochemical Science and Technology of Polymers. *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, 1.
- [59] Farrington, G. C., Scrosati, B., Frydrych, D., & DeNuzzio, J. (1984). The electrochemical oxidation of polyacetylene and its battery applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 131(1), 7-12.
- [60] Dodabalapur, A., Torsi, L., & Katz, H. E. (1995). Organic transistors: two-dimensional transport and improved electrical characteristics. *Science*, 268(5208), 270-271.
- [61] KW Ford, Efficient use of energy:(the APS studies on the technical aspects of the more efficient use of energy). American Institute of Physics, 1975.
- [62] Ashok, S., & Pande, K. P. (1985). Photovoltaic measurements. *Solar Cells*, 14(1), 61-81.
- [63] Goetzberger, A., Hebling, C., & Schock, H. W. (2003). Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 40(1), 1-46.
- [64] <http://www.pv.unsw.edu.au/eff/>
- [65] <http://www.nrel.govresearch/pv/docs/pvpaper.html>
- [66] O'regan, B., & Grätzel, M. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized. *nature*, 353, 737-740.
- [67] Grätzel, M. (2004). Conversion of sunlight to electric power by nanocrystalline dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 164(1), 3-14.
- [68] Kaase, H., & Metzdorf, J. (1986). Photovoltaic solar cells: Device parameters, calibration and applications. *Measurement*, 4(2), 42-48.
- [69] Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., & Dunlop, E. D. Solar cell efficiency Tables (2011). Prog. Photovoltaics: *Research and Applications*, 19, 565;(d) RF Service. *Science*, 332, 293.
- [70] Green, M. A. (2009). Polycrystalline silicon on glass for thin-film solar cells. *Applied Physics A*, 96(1), 153-159.
- [71] Mathieu, H., & Fanet, H. (2009). *Physique des semiconducteurs et des composants électroniques-6ème édition: Cours et exercices corrigés*. Dunod.

- [72] Ghosh, A. K., & Feng, T. (2008). Merocyanine organic solar cells. *Journal of Applied Physics*, 49(12), 5982-5989.
- [73] Loutfy, R. O., & Sharp, J. H. (2008). Photovoltaic properties of metal-free phthalocyanines. I. Al/H₂Pc Schottky barrier solar cells. *The Journal of Chemical Physics*, 71(3), 1211-1217.
- [74] Murata, K., Ito, S., Takahashi, K., & Hoffman, B. M. (1997). Photocurrent from photocorrosion of aluminum electrode in porphyrin/Al Schottky-barrier cells. *Applied physics letters*, 71(5), 674-676.
- [75] Takahashi, K., Nakajima, I., Imoto, K., Yamaguchi, T., Komura, T., & Murata, K. (2003). Sensitization effect by porphyrin in polythiophene/perylene dye two-layer solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, 76(1), 115-124.
- [76] Harima, Y., Yamashita, K., & Suzuki, H. (1984). Spectral sensitization in an organic p-n junction photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 45(10), 1144-1145.
- [77] Harima, Y., Yamashita, K., & Suzuki, H. (1984). Spectral sensitization in an organic p-n junction photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 45(10), 1144-1145.
- [78] Kerp, H. R., Donker, H., Koehorst, R. B. M., Schaafsma, T. J., & Van Faassen, E. E. (1998). Exciton transport in organic dye layers for photovoltaic applications. *Chemical physics letters*, 298(4), 302-308.
- [79] Kerp, H. R., & Van Faassen, E. E. (2000). Effects of oxygen on exciton transport in zinc phthalocyanine layers. *Chemical Physics Letters*, 332(1), 5-12.
- [80] Xue, J., Rand, B. P., Uchida, S., & Forrest, S. R. (2005). A hybrid planar-mixed molecular heterojunction photovoltaic cell. *Advanced Materials*, 17(1), 66-71.
- [81] Granström, M., Petritsch, K., Arias, A. C., Lux, A., Andersson, M. R., & Friend, R. H. (1998). Laminated fabrication of polymeric photovoltaic diodes. *Nature*, 395(6699), 257-260.
- [82] Deronzier, A., & Essakalli, M. (1991). Polymeric films containing acceptor-donor assemblies: photoelectrodes based on irradiation of inter- and intramolecular charge-transfer complexes. *The Journal of Physical Chemistry*, 95(4), 1737-1742.
- [83] Schlereth, D. D., Schuhmann, W., & Schmidt, H. L. (1995). Spectroelectrochemical characterization of ultra-thin films formed by electropolymerization of phenothiazine derivatives on transparent gold electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 381(1), 63-70.
- [84] Schlereth, D. D., & Karyakin, A. A. (1995). Electropolymerization of phenothiazine, phenoxazine and phenazine derivatives: characterization of the polymers by UV-visible difference spectroelectrochemistry and Fourier transform IR spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 395(1), 221-232.
- [85] Tang, W., Kietzke, T., Vemulamada, P., & Chen, Z. K. (2007). Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of novel conjugated copolymers derived from phenothiazines. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45(22), 5266-5276.
- [86] Karyakin, A. A., Strakhova, A. K., Karyakina, E. E., Varfolomeyev, S. D., & Yatsimirsky, A. K. (1993). The electrochemical polymerization of methylene blue and bioelectrochemical activity of the resulting film. *Bioelectrochemistry and bioenergetics*, 32(1), 35-43.

- [87] Chen, H., Zhang, Z., Cai, D., Zhang, S., Zhang, B., Tang, J., & Wu, Z. (2012). Attapulgite with poly (methylene blue) composite film—Electrocatalytic determination of ascorbic acid. *Solid State Sciences*, 14(3), 362-366.
- [88] Dilgin, Y., Dilgin, D. G., Dursun, Z., Gökçel, H. İ., Gligor, D., Bayrak, B., & Ertek, B. (2011). Photoelectrocatalytic determination of NADH in a flow injection system with electropolymerized methylene blue. *Electrochimica Acta*, 56(3), 1138-1143.
- [89] Agrisuelas, J., Gabrielli, C., García-Jareño, J. J., Giménez-Romero, D., Perrot, H., & Vicente, F. (2007). Spectroelectrochemical identification of the active sites for protons and anions insertions into poly-(Azure a) thin polymer films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(38), 14230-14237.
- [90] Agrisuelas, J., Garcia-Jareno, J. J., Gimenez-Romero, D., & Vicente, F. (2010). An approach to the electrochemical activity of poly-(phenothiazines) by complementary electrochemical impedance spectroscopy and Vis–NIR spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 55(21), 6128-6135.
- [91] Kalyoncu, E., & Alanyalıoğlu, M. (2011). Chronoamperometric and morphological investigation of nucleation and growth mechanism of poly (azure A) thin films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 660(1), 133-139.
- [92] Zeng, J., Wei, W., Wu, L., Liu, X., Liu, K., & Li, Y. (2006). Fabrication of poly (toluidine blue O)/carbon nanotube composite nanowires and its stable low-potential detection of NADH. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 595(2), 152-160.
- [93] Mažeikienė, R., Niaura, G., & Malinauskas, A. (2008). *< i> In situ</i> Raman spectroelectrochemical study of redox processes at poly (Toluidine blue) modified electrode. *Electrochimica Acta*, 53(26), 7736-7743.*
- [94] Bai, X., Chen, G., & Shiu, K. K. (2013). Electrochemical biosensor based on reduced graphene oxide modified electrode with Prussian blue and poly (toluidine blue O) coating. *Electrochimica Acta*, 89, 454-460.
- [95] Karyakin, A. A., Karyakina, E. E., Schuhmann, W., Schmidt, H. L., & Varfolomeyev, S. D. (1994). New amperometric dehydrogenase electrodes based on electrocatalytic NADH-oxidation at poly (methylene blue)-modified electrodes. *Electroanalysis*, 6(10), 821-829.
- [96] Kertész, V., Bácskai, J., & Inzelt, G. (1996). Monitoring of formation and redox transformations of poly (methylene blue) films using an electrochemical quartz crystal microbalance. *Electrochimica acta*, 41(18), 2877-2881.
- [97] Žutić, V., Svetličić, V., Clavilier, J., & Chevalet, J. (1987). Supramolecular phenomena in organic redox films at electrodes: Part II. The methylene blue/leucomethylene blue redox couple at the gold electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 219(1), 183-195.
- [98] Bauldreay, J. M., & Archer, M. D. (1983). Dye-modified electrodes for photogalvanic cells. *Electrochimica acta*, 28(11), 1515-1522.

- [99] Nie, G., Xu, J., Zhang, S., & Han, X. (2006). Electrodeposition of high-quality polycarbazole films in composite electrolytes of boron trifluoride diethyl etherate and ethyl ether. *Journal of applied electrochemistry*, 36(8), 937-944.
- [100] Ganesan, V., & Ramaraj, R. (2000). In situ spectroelectrochemical studies of phenothiazine dyes at clay coated electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 490(1), 54-61.
- [101] Tauc, J., Grigorovici, R., & Vancu, A. (1966). Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *physica status solidi (b)*, 15(2), 627-637.
- [102] Tyagi, P., & Vedeshwar, A. G. (2001). Grain size dependent optical band gap of CdI₂ films. *Bulletin of Materials Science*, 24(3), 297-300.
- [103] Varghese, S., Iype, M., Mathew, E. J., & Menon, C. S. (2002). Determination of the energy band gap of thin films of cadmium sulphide, copper phthalocyanine and hybrid cadmium sulphide/copper phthalocyanine from its optical studies. *Materials Letters*, 56(6), 1078-1083.
- [104] Joseph, C. M., Binu, P. R., Shreekrishnakumar, K., & Menon, C. S. (2002). Preparation and physical properties of CuPc substituted sodium borate glass matrix. *Materials Letters*, 53(4), 326-328.
- [105] Rieß, W. (1997). Heterolayer light-emitting diodes based on poly-phenylene vinylene. *Polymers for Advanced Technologies*, 8(7), 381-391.
- [106] Habelhames, F., Lamiri, L., Zerguine, W., & Nessark, B. (2013). Improvement of photoelectrochemical and optical characteristics of MEH-PPV using titanium dioxide nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(3), 727-731

Résumé

Ce travail se rapporte à l'électrodéposition de trois polymères qui sont poly Bleu de Méthylène, poly Azure A et poly Toluidine Bleu sur deux substrats : platine et verre conducteur (FTO). Ces polymères se présentent sous formes de couches fines et adhérentes, avec des épaisseurs de l'ordre de centaines de nanomètres et une bonne conductivité électrique de l'ordre de 10^3 Scm^{-1} . Les résultats de l'impédancemétrie nous ont permis de calculer les résistances de transfert de charge et les capacités des trois polymères, de tracer les droites de Mott-Schottky et d'estimer les potentiels des bandes plates. Comme ils nous informent sur la nature semiconductrice de ces derniers (type n). Les trois polymères présentent de faibles valeurs de gap aux alentours de 1.65 eV estimés à partir des niveaux énergétiques HOMO et LUMO. L'analyse des films par Uv-vis confirme le phénomène de polymérisation et montre la présence du contre ion de l'électrolyte (phénomène de dopage). Les tests photoélectrochimiques, montrent l'aptitude des trois polymères à générer des photocourants très considérables lorsqu'ils sont soumis à une lumière monochromatique. Le poly Bleu de Méthylène présente le meilleur photocourant sous excitation d'une lumière d'énergie équivalente à celle du gap (730 nm).

Mots clés: polymères conducteur, PBM, électropolymérisation, photocourants.

Abstract

This work concerns the electrodeposition of three polymers poly Methylene Bleu, poly Azure A and poly Toluidine Bleu onto two kinds of substrate: platinum and conductive glass FTO. The obtained polymers have thin and adherent layers with thickness about hundred nanometers and good conductivity of 10^3 Scm^{-1} . Impedance results allow us to calculate charge transfer resistance, capacitance values, to draw Mott-Shottky curves and estimate flat band potentials. It also informs us about their semiconductor nature (type n). The three polymers present low Gap values around (1.65 eV) estimated from HOMO and LUMO energy levels. Uv-Vis analysis confirms the polymerization and doping phenomenon. Photoelectrochemical tests show the ability of the three polymers to generate important photocurrents under monochromatic light. Poly Methylene Bleu exhibits the best photocurrent under light excitation equivalent to the Gap energy (730 nm).

Keywords: conducting polymer, electropolymerization, photocurrents.