

# UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR

## FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES



### THESE

présentée par

**Issakha YOUM**

pour obtenir le grade de Docteur-ès-Sciences

00040

UNIVERSITE CHEIKH ANTA DIOP DE DAKAR  
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DEPARTEMENT DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
A. M. E. S. — OUAGADOU  
10 Dec 1991

**Contribution à l'étude des films de polythiophènes déposés par électrochimie sur différentes électrodes semiconductrices (ITO, CdZnS).  
Etude des hétérojonctions photovoltaïques  
CdZnS / Polyméthyl-3-thiophène et CdTe / Te**

Soutenue le 10 Décembre 1991 devant la commission d'examen :

MM	Dj. FALL	Président
	M. CADENE	
	M. KANE	
	D. LAPLAZE	
	D. LINCOT	
	R. PARROT	
	O. SOCK	

*A mes Parents*

*A mon Epouse*

*A ma Famille*

*A tous mes Amis*

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Matériaux Photoconducteurs de l'Université de Montpellier II, sous la direction de Monsieur le Professeur M. CADENE . Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueilli et intégré dans son équipe, me permettant ainsi grâce à sa compétence de développer ce sujet de recherche. Il m'est agréable de lui témoigner toute ma reconnaissance pour les conseils avisés et les encouragements renouvelés qu'il m'a toujours prodigués durant ce travail.

Monsieur le Professeur D. LAPLAZE a été pour moi un guide précieux. L'aide constante qu'il n'a cessé de m'apporter a été hautement profitable à l'élaboration de cette thèse. Je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici toute ma reconnaissance. Au moment où il réintègre l'Université de Montpellier II, je lui souhaite plein succès dans ses nouvelles fonctions.

Je tiens à exprimer mes sentiments de très vive gratitude à Monsieur M. KANE, Professeur à la Faculté des Sciences de Dakar, pour l'intérêt qu'il a toujours témoigné à mon travail et, pour toutes les facilités accordées qui ont été nécessaires à la réalisation de ce travail.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur D. FALL, Directeur de l'Enseignement Supérieur pour son soutien constant au plan administratif sans lequel, je ne pourrais effectuer ce travail. Je lui suis également reconnaissant de l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury de thèse.

Il m'est agréable de remercier Monsieur le Dr D. LINCOT, Directeur de Recherche au C.N.R.S, ainsi que toute l'équipe de recherche dirigée par le Professeur VEDEL, pour l'accueil, l'utilisation des moyens techniques du laboratoire, et pour sa précieuse participation à l'interprétation des résultats.

J'adresse mes sincères remerciements à M. R. PARROT, Professeur à la Faculté des Sciences de Dakar, qui a bien voulu me faire l'honneur de participer à ce jury.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur O. SOCK, Professeur à l'ENSUT de Dakar, qui a bien voulu accepter de juger ce travail, en me faisant l'honneur de participer à ce jury.

Je remercie également tous les collègues du Laboratoire à Montpellier qui par leur gentillesse m'ont permis une rapide intégration, et plus particulièrement Mado LASSALE qui m'a toujours apporté son soutien moral. Comment oublier M. OLIVIER et A. BENAMARA pour l'apport technique et l'amitié.

## TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u> .....	1
 <i>PARTIE A : LES POLYTHIOPHENES : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION</i>	
<b>CHAPITRE A1: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>I - <u>STRUCTURE DU POLYMERE</u></b> .....	4
I - 1 Structure électronique et structure de la chaîne.....	4
I - 2 Structure cristallographique.....	6
<b>II - <u>SYNTHÈSE ET DOPAGE</u></b> .....	7
II - 1 Synthèse chimique.....	7
II.1.1 Utilisation d'un organomagnésien.....	7
II.1.2 Utilisation d'un acide de Lewis.....	7
II - 2 Synthèse par électrochimie.....	8
II - 3 Dopage.....	13
<b>III - <u>PROPRIÉTÉS MACROSCOPIQUES</u></b> .....	14
III - 1 Morphologie.....	14
III - 2 Propriétés électrochimiques.....	15
III - 3 Propriétés optiques.....	16
III.3.1 Spectroscopie visible et proche infrarouge.....	16
III.3.2 Spectroscopie infrarouge.....	17
III - 4 Propriétés électriques.....	18
<b>IV - <u>MODELES THEORIQUES</u></b> .....	20
IV - 1 Polarons et bipolarons.....	20
IV.1.1 Aspects théoriques.....	20
IV.1.2 Aspects expérimentaux.....	20
IV - 2 Mécanismes de transport.....	23
 <b>CHAPITRE A2 : RESULTATS EXPERIMENTAUX</b>	
<b>I - <u>SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE</u></b> .....	24
I -1 Généralités.....	24
I - 2 Définition des conditions expérimentales.....	24
I .2.1 Milieu de synthèse.....	24
I .2 .1 Conditions de polarisation : Etude descriptive de l'électrosynthèse.....	28
I . 2 .3 Mode opératoire retenu.....	32
<b>II - <u>COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE</u></b> .....	33
II - 1 Comportement électrochimique du substrat d'ITO.....	33
II - 2 Comportement électrochimique du polymère.....	33
II .2.1 Voltampérométrie cyclique.....	33
II.2.2 Dopage et dédopage.....	34
<b>III - <u>MORPHOLOGIE</u></b> .....	36
III -1 Observation des films déposés sur une électrode de platine.....	36
III - 2 Observation des films déposés sur une électrode d'I.T.O.....	37
III - 3 Conclusion.....	38
<b>IV - <u>MESURES OPTIQUES</u></b> .....	39
IV .1 Spectres de réflexion et de transmission (350 - 1400 nm).....	39
IV.2 Spectres d'absorption infrarouge (500 - 4000 cm <sup>-1</sup> ).....	39

<b>V- MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE</b> .....	41
V.1 Généralités .....	41
V.2 Variation de la conductivité avec la température .....	41
V.3 Etude de la stabilité des polythiophènes dopés .....	42
<b>VI - MESURE D'IMPEDANCE</b> .....	43
VI.1 Généralités .....	43
VI.2 Résultats expérimentaux .....	43

### CHAPITRE A3 : DISCUSSION ET INTERPRETATION THEORIQUE DES RESULTATS

<b>I - PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES</b> .....	45
I - 1 Nucléation et croissance des films .....	45
I.1.1 Théorie de la nucléation .....	45
I.2.2 Analyse et discussion des résultats expérimentaux .....	47
I - 2 Voltammétrie cyclique .....	50
I.2.1 Rappel théorique .....	50
I.2.2 Exploitation des courbes et discussion .....	50
I - 3 Diagramme d'impédance .....	52
I.3.1 Théorie .....	52
I.3.2 Modélisation et discussion des résultats expérimentaux .....	54
<b>II - PROPRIETES OPTIQUES</b> .....	58
II - 1 Aspects fondamentaux des métaux et semiconducteurs à une dimension ..	58
II - 2 Analyse des résultats expérimentaux .....	61
II.2.1 Coefficient d'absorptivité (0.5 - 3.5 eV) .....	61
II.2.2 Discussion .....	62
<b>III - MECANISME DE TRANSPORT</b> .....	65
III - 1 Les différents modèles théoriques .....	65
III.1.1 Phénoménologie de la conduction électrique dans les polymères électroactifs .....	65
III.1.2 Les modèles de conduction par saut de charges .....	68
III.1.3 Les autres modèles .....	73
III - 2 Interprétation théorique des résultats expérimentaux .....	75
III.2.1 Régime activé .....	75
III.2.2 Régime de saut à distance variable .....	76
III.2.3 Conclusion .....	79
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	80

### **PARTIE B : LES APPLICATIONS DU POLYTHIOPHENE**

#### CHAPITRE B1: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I - CONVERSION PHOTOVOLTAIQUE</b> .....	84
I - 1 Cellules photovoltaïques .....	85
I.1.1 Jonctions sèches .....	85
I.1.2 Jonctions humides .....	87
I - 2 Protection des semiconducteurs contre la photocorrosion .....	88
<b>II - AUTRES APPLICATIONS</b> .....	89
II - 1 Dispositif électrochrome .....	89
II - 2 Stockage de l'énergie (batterie) .....	90

II - 3 Détecteurs.....	91
II - 4 Application médicale .....	91

## CHAPITRE B2 : RESULTAT EXPERIMENTAUX

<b>I - ELECTROPOLYMERISATION DU THIOPHENE SUR ANODES SEMICONDUCTRICES.....</b>	<b>92</b>
I - 1 Généralités sur l'interface semiconducteur - électrolyte.....	92
I - 2 Principe de la photoélectropolymérisation du thiophène.....	93
I - 3 Polymérisation du thiophène sur CdTe et CdZnS .....	94
<b>II - CARACTERISATION DE LA JONCTION CdTe / Te.....</b>	<b>97</b>
II - 1 Etude de la jonction à l'obscurité .....	97
II .1 .1 Caractéristiques courant - tension.....	97
II .1 .2 Caractéristiques capacité - tension.....	98
II - 2 Etude des propriétés photovoltaïques.....	98
II .2 .1 Caractéristiques I - V sous éclairement.....	98
II .2 .2 Réponse spectrale.....	99
<b>III - JONCTION POLYMETHYL-3-THIOPHENE - CdZnS .....</b>	<b>100</b>
III - 1 Morphologie .....	100
III - 2 Caractérisation à l'obscurité.....	101
III .2 .1 Caractéristiques I - V.....	101
III .2 .2 Caractéristiques capacité - tension.....	102
III - 3 Caractérisation sous éclairement.....	102
III .3 .1 Caractéristiques I - V.....	102
III .3 .2 Réponse spectrale.....	103
<b>IV- JONCTION POLYMETHYL-3-THIOPHENE/ELECTROLYTE NON AQUEUX ...</b>	<b>104</b>
IV - 1 Etude à l'obscurité.....	104
IV - 2 Etude sous éclairement.....	104

## CHAPITRE B3 : ANALYSE ET DISCUSSION DES RESULTATS

<b>I - CARACTERISTIQUES I - V A L'OBSCURITE .....</b>	<b>106</b>
I - 1 Courants directs.....	106
I.1.1 Jonction CdTe / Te.....	106
I.1.2 Jonction CdZnS / PMeT.....	111
I - 2 Courants inverses .....	113
I.2.1 Jonction CdTe / Te.....	113
I.2.2 Jonction CdZnS / PMeT.....	114
I - 3 Conclusion.....	115
<b>II - MESURES DE CAPACITE .....</b>	<b>116</b>
II - 1 Jonction CdTe / Te .....	116
II - 2 Jonction CdZnS / PMeT .....	119
II - 3 Cellule électrolytique.....	120
<b>III - PROPRIETES PHOTOVOLTAIQUES .....</b>	<b>122</b>
III - 1 Cellules CdTe / Te.....	122
III - 2 Cellules CdZnS / PMeT.....	122
III - 3 Cellule électrolytique.....	125
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>128</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>131</b>

**ANNEXES**

ANNEXE I : APPAREILLAGE .....	133
I - <u>DESCRIPTION DES CELLULES ELECTROCHIMIQUES</u> .....	133
II - <u>POTENTIOSTAT - GALVANOSTAT</u> .....	134
III - <u>CONVERTISSEUR ANALOGIQUE - NUMERIQUE</u> .....	135
IV - <u>MESURES D'IMPEDANCE</u> .....	135
ANNEXE II : PREPARATION DES PRODUITS.....	136
I - <u>MONOMERES</u> .....	136
II - <u>SOLVANTS ET SELS D'ELECTROLYSE</u> .....	136
III - <u>PREPARATION DES ELECTRODES</u> .....	137

## INTRODUCTION

Ce n'est qu'en 1977 que les polymères conducteurs sont véritablement nés à la suite des travaux de *A. MacDiarmid*, *A. J. Heeger* et *H. Shirakawa* à l'Université de Pensylvannie. La grande originalité de ces chercheurs fut de doper un film de polyacétylène. Bien que synthétisé depuis 1955 (sous forme de poudre), un film de polyacétylène argenté et brillant a été obtenu accidentellement au début des années 1970 par le laboratoire de *H. Shirakawa* à l'Institut de Technologie de Tokyo. Le dopage de ces films consiste à introduire des impuretés spécifiques dans le matériau. Les films souples et argentés deviennent des feuilles dorées, d'aspect métallique, dont la conductivité est plus d'un milliard de fois supérieure à celle du polymère non dopé.

La communauté scientifique s'intéresse aux polymères conducteurs tant du point de vue des études fondamentales qu'appliquées. En effet les polymères conducteurs possèdent d'intéressantes propriétés optiques, mécaniques et chimiques qui associées à leur conductivité électrique, peuvent en faire des matériaux de choix dans les systèmes devant être légers pour l'aviation et l'aéronautique, mais également pour des applications nouvelles où le cuivre ne convient pas. De minces couches de polymères déposées sur des vitres, par exemple, pourraient absorber la lumière et teinter le verre en proportion de la tension électrique appliquée ; des nerfs artificiels constitués de polymères conducteurs (chimiquement inertes) pourraient même être implantés dans le corps humain. Depuis 1988, des batteries rechargeables contenant des polymères conducteurs sont commercialisées (BRIGESTONE, Japon). Actuellement la société ALLIED - SIGNAL (U.S.A) teste des capteurs permettant de contrôler les médicaments sensibles à la chaleur, les aliments congelés ou l'environnement (détection des radiations nucléaires ou des gaz polluants).

Après le polyacétylène, de nombreux composés polymères conducteurs sont étudiés. Tous sont fondamentalement formés par l'enchaînement de monomères constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène, mais certains monomères contiennent également des atomes d'azote ou de soufre. Ils peuvent également subir la transition isolant - conducteur par dopage. Parmi eux le polythiophène et ses dérivés sont particulièrement intéressants. De synthèse aisée, d'une grande stabilité chimique, il apparaît prometteur malgré une conductivité très faible par rapport au polyacétylène.



Notre intérêt pour ce matériau est principalement lié à ses possibilités d'utilisation dans la conversion photovoltaïques de l'Energie Solaire. En particulier la fabrication de nouveaux types de jonctions électroniques dites "organique sur inorganique ". Des jonctions polythiophène - arsénure de gallium ( Ga As ) ont été réalisées en 1986 au laboratoire du C.N.R.S à Thiais. Dans ce travail nous avons opté pour la filière des couches minces en raison d'une technologie plus souple et d'un prix de revient peu élevé.

Dans une première partie A, nous apportons notre contribution à la réalisation et à l'étude du polythiophène. La fabrication du polymère se fait par électrochimie. Cette méthode permet de réaliser des films minces d'épaisseur contrôlée, ce qui présente un intérêt certain pour toute application dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique.

Le premier chapitre de cette partie est consacré à une mise au point bibliographique sur les différents travaux expérimentaux du polythiophène.

Dans le chapitre A2, nous présentons nos résultats expérimentaux concernant la synthèse électrochimique, la caractérisation du polymère par l'étude des propriétés optiques (absorptivité), électrochimiques et électriques (conductivité) à différentes températures, ainsi que la stabilité à l'air ambiant et la structure morphologique en fonction des conditions de synthèse.

Le troisième chapitre est réservé à la discussion et à l'interprétation des résultats expérimentaux. Nous proposerons un mécanisme de nucléation et de croissance sur une électrode de verre conducteur. A partir de l'analyse des mesures de conductivité en température nous montrons que le mécanisme de conduction est décrit par le modèle des sauts à portée variable.

La deuxième partie de ce travail est constituée par l'étude des dispositifs photovoltaïques. Actuellement la recherche concernant les nouveaux matériaux photovoltaïques s'oriente de plus en plus vers les polymères conducteurs car la variété de ces produits est quasi infinie. On sait par ailleurs que le dopage, outre les modifications des propriétés physico-chimiques, entraîne une modification des propriétés photovoltaïques. L'espoir existe donc de pouvoir préparer des polymères modèles afin d'optimiser au maximum leurs propriétés. C'est dans cette optique que nous avons étudié les propriétés électriques et photovoltaïques des jonctions polyméthyl-3-thiophène - CdZnS. La couche de CdZnS est fabriquée par évaporation thermique ou par pulvérisation réactive ( "spray "). La tentative de greffer le polythiophène sur le tellure de cadmium (CdTe) par les techniques

électrochimiques classiques n'ayant pas abouti, nous avons étudié les propriétés de la nouvelle diode obtenue CdTe - Te. Nous présenterons aussi les premiers résultats que nous avons obtenus sur les cellules photoélectrochimiques à base de polythiophène. Le premier chapitre de cette deuxième partie est essentiellement bibliographique.

Le chapitre B2, décrit la technique d'obtention des dispositifs. Nous donnons les résultats expérimentaux concernant les propriétés électriques à l'obscurité de ces dispositifs (caractéristiques I - V et capacité - tension ), la caractérisation au microscope électronique à balayage, ainsi que les propriétés photovoltaïques ( caractéristiques I - V sous éclairage et réponse spectrale).

Dans le chapitre B3, nous présentons la discussion et l'interprétation des résultats expérimentaux permettant de déduire quelques paramètres intrinsèques importants du polythiophène. Nous proposons des mécanismes de conduction, de photogénération et de recombinaison des porteurs permettant d'interpréter les caractéristiques courant - tension en fonction de la température à l'obscurité et sous éclairage, et la réponse spectrale expérimentale de ces nouveaux dispositifs photovoltaïques .

PARTIE A : LES POLYTHIOPENES  
SYNTHESE ET CARACTERISATION

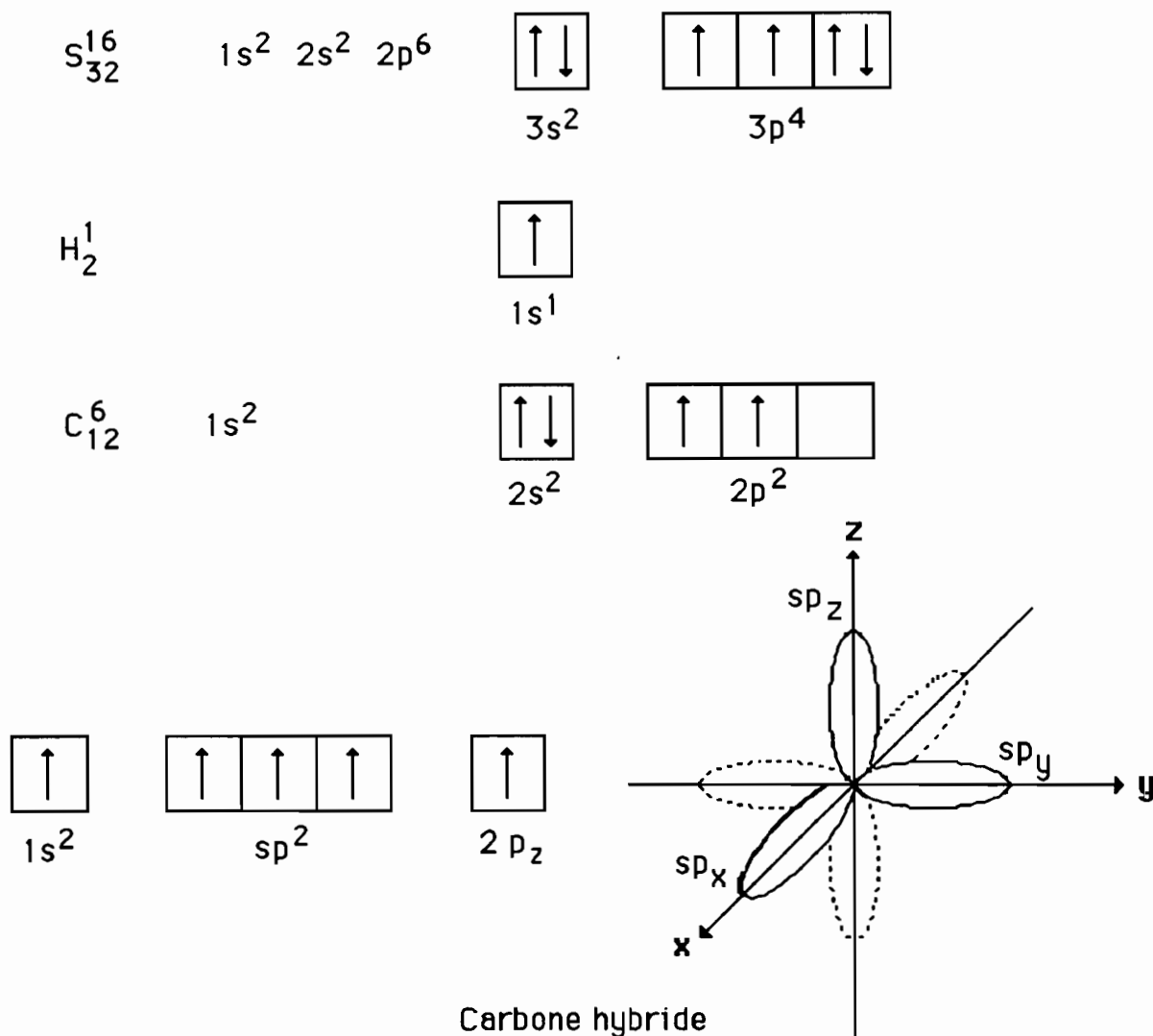
## **Chapitre A1: LES POLYTHIOPHENES : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

# I - STRUCTURE DU POLYMERE

## I - 1 Structure électronique et structure de la chaîne

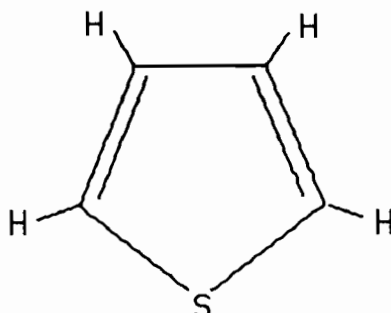
Le thiophène est un composé hétérocyclique dont la formule chimique est  $C_4H_4S$ .

La configuration électronique des atomes constitutifs est la suivante :



L'atome de carbone se trouve souvent dans un état d'hybridation  $sp^2p_z$  où les orbitales  $sp^2$  sont dans le même plan et l'orbitale  $p_z$  est perpendiculaire à ce plan. Une des orbitales hybrides  $sp^2$  se recouvre avec les orbitales  $3p_x$  et  $3p_y$  du soufre pour former des liaisons  $\sigma(S-C)$ . La deuxième orbitale  $sp^2$  du carbone se recouvre avec l'orbitale  $1s^1$  de l'hydrogène pour former une liaison  $\sigma(C-H)$ . L'orbitale  $sp^2$

restante se recouvre avec l'autre orbitale analogue pour donner une liaison  $\sigma$  (C-C). L'orbitale  $3s^2$  du soufre participe alors au coeur atomique et son doublet électronique  $3p_z$  interagit avec les électrons  $2p_z$  des carbones voisins qui forment des liaisons  $\pi$  (C=C). D'où la structure suivante de la molécule :



Le thiophène a été polymérisé pour la première fois par voie chimique par *Yamamoto et col* [1] en 1980, puis par voie électrochimique par *Kaneto et col* [2] d'une part et *Garnier et col* [3] d'autre part en 1982.

Le polythiophène (qu'on notera par la suite PT) est constitué d'une chaîne carbonée analogue à celle du cis-polyacétylène, stabilisée par le soufre. Sa structure électronique est la même que celle du thiophène, sauf dans le nombre des liaisons des atomes de carbone et d'hydrogène. Un cycle de polythiophène a 4 atomes de carbone, 2 atomes d'hydrogène et un atome de soufre. L'enchaînement idéal des hétérocycles en position  $\alpha$  (fig. 1a) autorise une délocalisation électronique par conjugaison sur l'ensemble de la chaîne. Il existe deux possibilités pour construire une structure alternée de simple et double liaison pour le PT. Les deux configurations (fig. 1b) n'ont pas la même énergie.

Pour le PT la liaison se fait en trans (fig.2a) et la chaîne est plane [4]. Pour le poly(méthyl-3-thiophène) (PMeT), la liaison se fait en cis (fig.2b) et la chaîne est hélicoïdale (fig.3) [5,6].

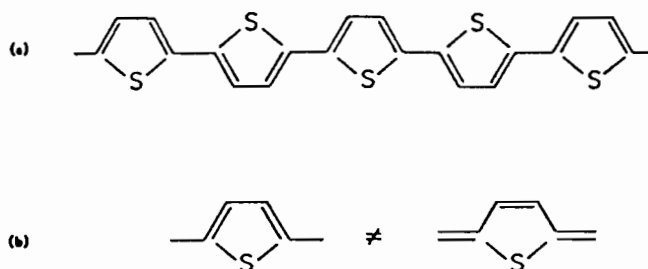


Figure 1 : a - Structure parfaite de la chaîne du polythiophène

b - Les deux configurations possibles du polythiophène

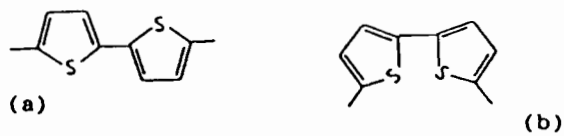


Figure 2 : Modes de liaisons cis (a) et trans (b) du polythiophène

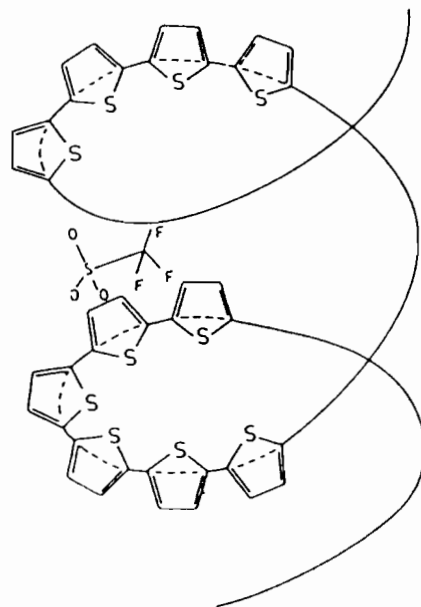


Figure 3 : Structure hélicoïdale du poly(méthyl-3-thiophène) résultant d'enchaînements cisoïdes réguliers réf. [4,5]

## 1 - 2 Structure cristallographique

L'étude cristallographique par diffraction des rayons X, met en évidence une structure totalement amorphe du PT. Cependant l'association du PMeT à l'ion  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  conduit à un polymère partiellement cristallin [7]. Le taux de cristallinité ne dépasse guère 5%. La symétrie observée par diffraction des rayons X suggère un réseau hexagonal de paramètres  $a = 0.95 \text{ nm}$  et  $c = 1.22 \text{ nm}$ .

Le PT obtenu par voie chimique (sous forme de poudre) a un meilleur degré de cristallinité. Un recuit thermique [8] fait passer la cristallinité de 38% à 56%, et améliore la cohérence à l'intérieur des zones cristallisées. En ce qui concerne ces

zones, les résultats de diffraction X suggèrent deux réseaux de symétrie [8] :

- un réseau orthorombique de paramètres  $a = 0.78 \text{ nm}$  ;  $b = 0.55 \text{ nm}$  et  $c = 0.80 \text{ nm}$

- un réseau monoclinique de paramètres :  $a = 0.78 \text{ nm}$  ;  $b = 0.55 \text{ nm}$  ;  $c = 0.82 \text{ nm}$  et  $\beta = 96^\circ$ . Dans ces réseaux, il y'a deux chaînes de PT par maille élémentaire ; l'axe de ces chaînes est parallèle à l'axe c du réseau.

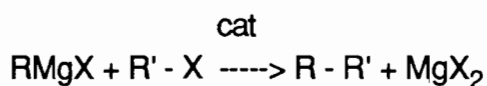
## II - SYNTHÈSE ET DOPAGE

Deux techniques sont utilisées pour synthétiser les polythiophènes : voie chimique et voie électrochimique. Par voie chimique le polymère est obtenu dans son état isolant (non dopé), tandis que par électrochimie, il est obtenu directement dans son état conducteur (dopé).

### II - 1 Synthèse chimique

#### II.1.1 Utilisation d'un organomagnésien

Un organo-magnésien  $\text{RMgX}$  peut réagir sur un halogénure  $\text{R}'\text{-X}$  pour former une liaison C-C, en présence d'un catalyseur selon la réaction :



*Yamamoto et col* [1,9] ont utilisé ce type de réaction pour la synthèse du PT. La procédure générale consiste à placer dans un réacteur du 2,5 dibromothiophène, du magnésium et du tétrahydrofurane (THF). L'introduction du catalyseur ( $\text{NiCl}_2$ , Ni acétylacétonate), provoque une polymérisation, sous la forme d'un précipité noir. Le polymère a cependant un faible poids moléculaire et peut contenir jusqu'à 3% d'impuretés de magnésium et de nickel [1].

*Kobayashi et col* [11] en modifiant le solvant et le dihalogénure ont obtenu un polymère de haut poids moléculaire, ne contenant que des quantités négligeables de nickel et de magnésium (~50 ppm).

#### II.1.2 Utilisation d'un acide de Lewis

*Koβmehl et col* [11] ont synthétisé le PT par une oxydation radicalaire du monomère ou du dimère par les vapeurs de  $\text{AsF}_5$ . La composition des échantillons dépend du temps de la réaction et de la pression du gaz. On retrouve dans les échantillons des impuretés d'oxyde d'arsenic. L'utilisation du  $\text{No}_2\text{SbF}_6$  [12] permet



d'améliorer la conductivité et la stabilité des échantillons. Toutefois leur méthode conduit à des poudres infusibles et insolubles.

Seule l'équipe de *Yoshino* [13] a proposé une méthode permettant d'obtenir des films de polythiophène. Cependant ces auteurs ne donnent que très peu de détails sur leur protocole expérimental : une solution d'acide de Lewis ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_5$ ,  $\text{RuCl}_3$ ), dans un solvant (chloroforme anhydre ou dioxane) est versée sur un support plan (plaque de verre ...) puis exposée au jet gazeux du thiophène. On obtient alors un film de PT, après lavage et séchage sous vide.

## II - 2 Synthèse par électrochimie

La technique la plus courante pour obtenir des polymères hétérocycliques tels que les polythiophènes est l'oxydation électrochimique. Signalons tout de même que *Zotti et col* [14a] ont ouvert une nouvelle voie, en synthétisant le PT par réduction électrochimique d'un complexe Ni-thiophène. Le film se dépose à la cathode dans son état dédopé, ce qui ne permet pas le transfert des charges nécessaires à la poursuite de la polymérisation. Bien que les caractéristiques des polymères soient plus faibles que celles obtenues par oxydation électrochimique, la méthode a l'avantage de pouvoir greffer le polymère sur des substrats sensibles à la corrosion anodique [14b].

Dans le cas de l'oxydation, l'expérience se déroule dans une cellule électrochimique contenant le monomère et le sel dissout dans un solvant (fig. 4). Un film de PT adhérent à l'anode est produit par application d'un potentiel ou d'une intensité. Les qualités et les propriétés du polymère varient selon :

- le type et la concentration du monomère et du sel ;
- le solvant et l'électrode utilisés ;
- la densité du courant de polymérisation ;
- le milieu réactionnel (présence d'adjuvants, effet de la température,...).

Aussi des précautions doivent être prises quand il s'agit de comparer les résultats des divers laboratoires.

La réaction de polymérisation est compliquée et se fait en plusieurs étapes. *Genies et col* [15] ont proposé les étapes suivantes :

- i) oxydation du monomère en radical cation (schémas 1a et 1b) ;
- ii) dimérisation de deux radicaux cations en position  $\alpha$ , suivie d'une déprotonation, et formation d'un dimère neutre (schéma 1c) ;

iii) oxydation du dimère et couplage à un autre radical cation pour produire des oligomères électroactifs (schémas 1d et 1e) ;

iv) lorsque les oligomères atteignent des chaînes de 2 à 4, ils se précipitent sur l'anode en incorporant des anions du sel support. Le film obtenu est alors un composite polymère-anion (schéma 1f). Le mécanisme de la réaction est un processus à deux électrons, le polymère qui en résulte, a un degré d'oxydation compris entre 0.1 et 0.3 par monomère et contient 10 à 35% d'anions en poids [16]. L'étape finale est moins claire, il peut exister des réactions avec l'humidité pour donner un produit oxygéné (schéma 1g).

Toutes les réactions ne se font pas en position  $\alpha$ , en effet lorsque la chaîne de polymère augmente, les probabilités de trouver le radical cation en position  $\alpha$  ou  $\beta$  sont égales [17,18] et d'autres couplages sont possibles (schéma 2).

Nous allons maintenant examiner quelle est l'incidence des divers paramètres sur la réaction d'électrooxydation et sur la qualité des films.

- **Nature du monomère** : Le PT peut être en principe préparé par oxydation du monomère qui est le thiophène où l'un de ses oligomères (bithiophène, trithiophène...). Selon certains auteurs [19,20] l'emploi du bithiophène améliore la qualité des films. Ce résultat est contesté par *Roncali et col* [21] qui concluent que les oligomères conduisent à des polymères de courtes chaînes et donc de faible conductivité. Cette faible conductivité a été observée par d'autres auteurs [22] en synthétisant le trithiophène. Les conductivités sont également faibles lorsqu'on synthétise des dérivés du thiophène tels que le bromothiophène ou l'iodothiophène [23].

La polymérisation de dérivés substitués par un radical alkyl (méthyl, éthyl, butyl ....) conduit à des films de conductivité élevée (de l'ordre de 500 S/cm pour le PMeT [24]). Cependant cette conductivité décroît au fur et à mesure que la longueur du groupement alkyl croît [24,25]. L'amélioration de la conductivité en passant du thiophène à son dérivé méthyl est attribuée à l'augmentation des couplages  $\alpha - \alpha'$  [24,26] due au blocage des positions  $\beta$  par la présence du groupement méthyl. Par contre les autres groupements alkyl provoquent un effet stérique entraînant une perte de la coplanéité des cycles. Des calculs théoriques ont montré que la délocalisation des électrons  $\pi$  est moins favorisée par les couplages  $\alpha - \beta$  et la conductivité en conséquence est plus faible [27].

Certains auteurs [24a,28] ont étudié l'influence de la concentration du monomère sur la conductivité ; mais les résultats apparaissent contradictoires.

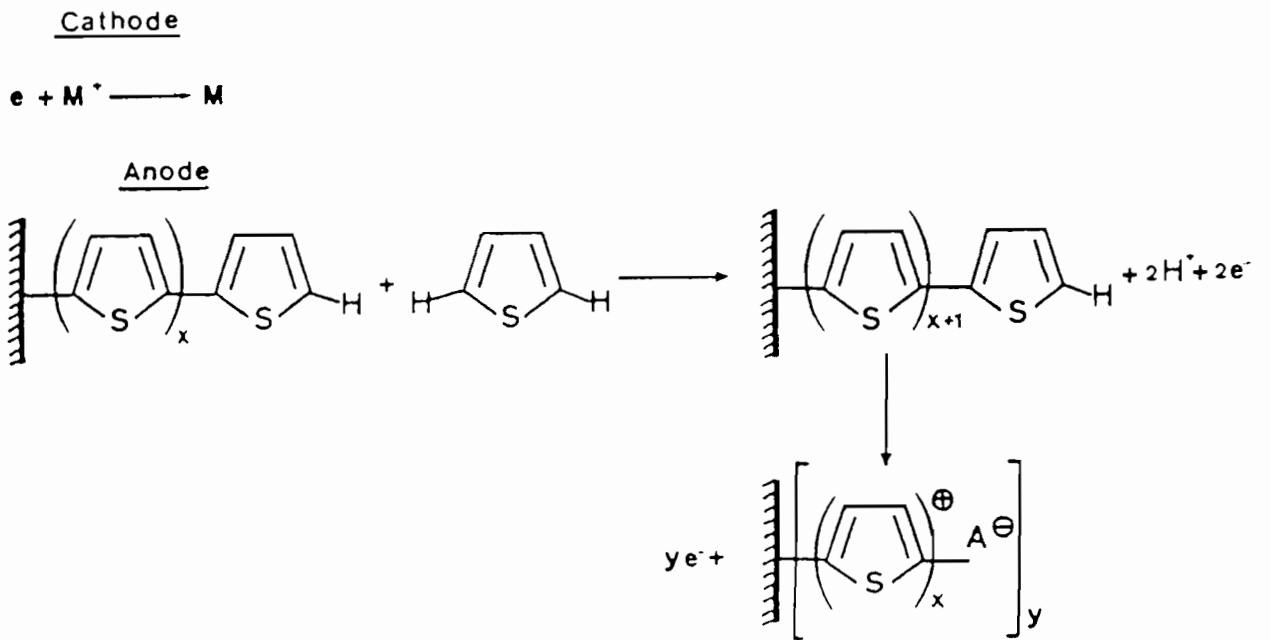
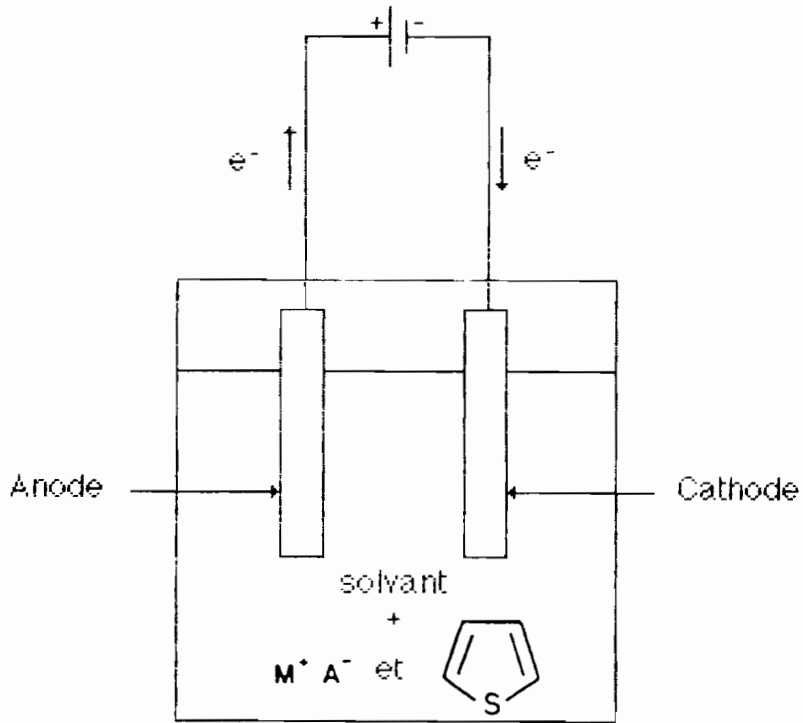


Figure 4 : Synthèse électrochimique du polythiophène

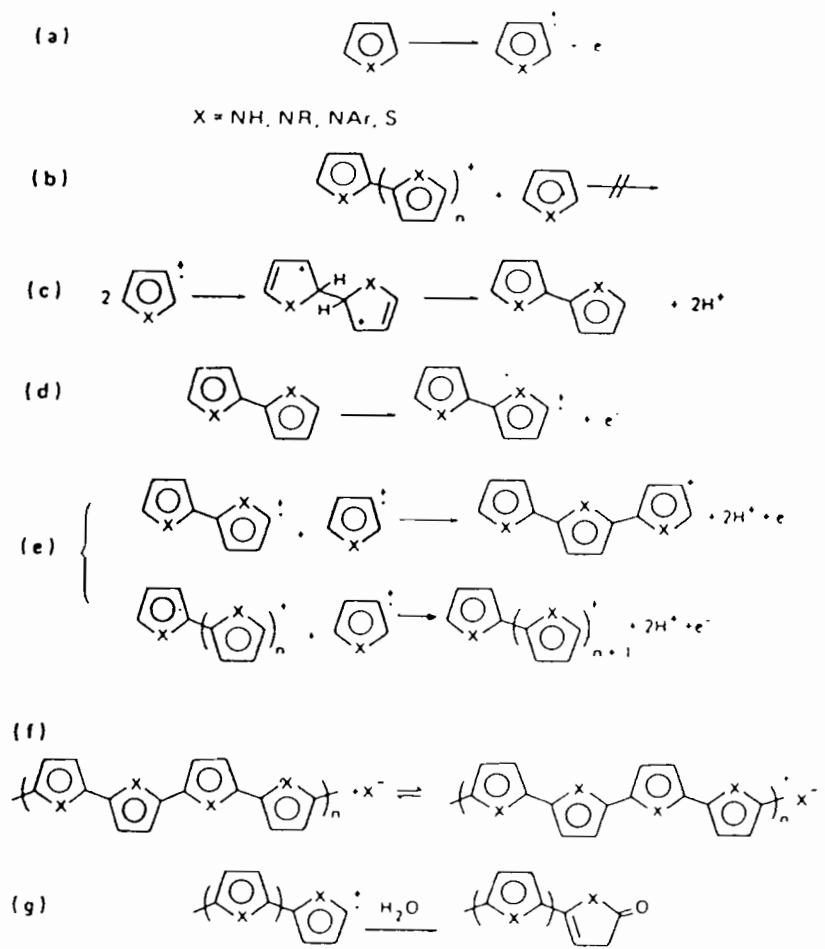


Schéma 1 : Mécanisme d'électropolymérisation des polyhétérocycles d'après réf [15]

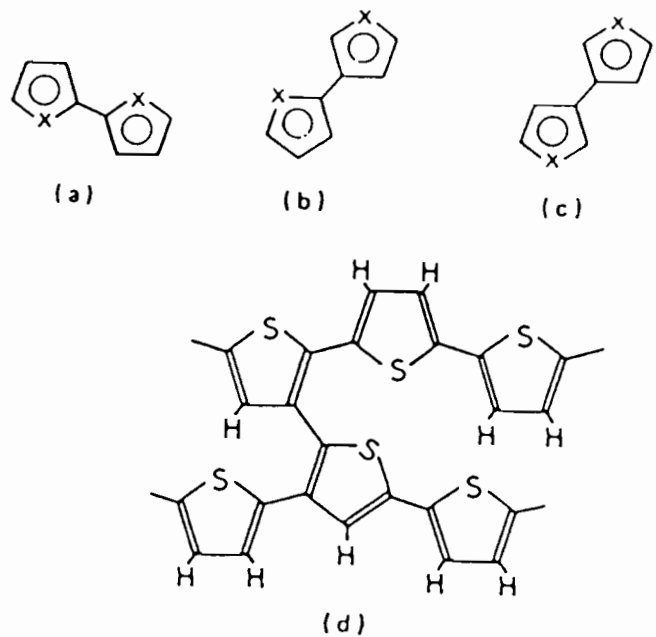


Schéma 2 : Divers types de couplage dans le polythiophène :  
a)  $\alpha - \alpha$  b)  $\alpha - \beta$  c)  $\beta - \beta$  d) réticulation

- **Nature du solvant** : La plupart des électrosynthèses se déroulent dans des solvants aprotiques qui sont très peu nucléophiles. Parmi eux l'acétonitrile est le plus utilisé, mais les films obtenus dans ce milieu sont fragiles et cassants [29,30]. Les meilleurs films sont réalisés dans le nitrobenzène [21,31] et le carbonate de propylène [24]. Selon *Imanishi et col* [32] dans les solvants ayant un nombre donneur élevé, le radical cation initial est plus stable et le couplage se fait préférentiellement en position  $\alpha$ .

Dans l'acétonitrile, la présence de faibles quantités d'eau a non seulement une grande influence sur la vitesse de la réaction, mais aussi peut provoquer la formation d'une couche passive empêchant la croissance d'un film de PT [33].

Dans le nitrobenzène contenant de l'eau (0.1%), les films sont hétérogènes [30] et la conductivité s'abaisse de 50% [34].

En ajoutant un acide de Lewis dans le milieu réactionnel *Hotta et col* [35] ont réalisé des films denses et résistants. Les polymères contiennent tout de même une forte teneur d'hydrogène et de chlore.

- **Effet du sel électrolytique** : Les principales considérations dans le choix du sel seront la solubilité, le degré de dissociation et la nucléophilité. Les sels de tétraalkyl ammonium seront préférables aux sels de lithium, sodium et potassium qui sont fortement agrégés et peu solubles dans les solvants aprotiques [16]. *Marque et col* [36] ont indiqué que la nature de l'anion du sel joue un rôle déterminant dans la structure du polymère lors de sa synthèse.

La concentration de l'électrolyte peut aussi avoir une importance. Cet effet est compliqué et très peu compris, par exemple la conductivité du PMeT atteint un maximum avec une concentration de sel de 0.03 M [24a]

- **Effet de la température** : La température du milieu réactionnel semble affecter la qualité et la conductivité des films. *Hotta et col* [37] indiquent que les films préparés à 5 °C sont plus résistants mécaniquement que ceux polymérisés à 25 °C. Quant à la conductivité, elle décroît fortement lorsque la température du milieu est supérieure à 5 °C et elle est quasi-invariable entre 0 et -15 °C [24a]. Une température de 5 °C semble donc être optimale pour la fabrication de polymères de très bonne conductivité. Les études en spectroscopie I.R montrent que les matériaux fabriqués à basse température ont une meilleure régularité structurale [38].

- **Nature de l'électrode** : Etant donné que les films sont fabriqués par oxydation, il est nécessaire que l'électrode de travail ne s'oxyde pas en compétition avec le monomère. Pour cette raison la plupart des films sont déposés sur des anodes de platine, d'or ou de verre conducteur ( $\text{SnO}_2$ , I.T.O).

- **Effet des paramètres électriques**: L'électroactivité et la conductivité des films de PT peuvent être changées en modifiant uniquement les paramètres électriques.

La conductivité des films de PMeT préparés par mode galvanostatique varie avec la densité de courant et il existe un courant optimal pour obtenir des films de bonnes qualités (électrique et mécanique) [39,40].

En mode potentiostatique, lorsqu'on dépasse le potentiel d'oxydation du monomère, on observe une passivation de l'électrode et une perte d'électroactivité du matériau [41].

## II - 3 Dopage

Les polythiophènes comme la plupart des polymères organiques conducteurs (P.O.C) peuvent être dopés par une grande variété d'espèces chimiques. Ce processus est réversible et fait des polymères conducteurs des matériaux différents des semiconducteurs inorganiques. Il faut préciser que le terme de "dopage" est utilisé ici à la place de "oxydation" ou de "réduction".

Le dopage des polymères implique : i) un transfert de charge (par oxydation, dopage p ou par réduction, dopage n) ; ii) l'insertion d'un contre-ion pour assurer la neutralité électrique ; iii) contrôle du niveau de Fermi.

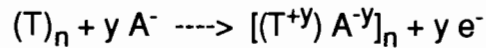
Le transfert de charge intervient entre le polymère et un accepteur (A), la chaîne du polymère agissant comme un poly(cation) en présence des espèces  $A^-$ . Pour un donneur (D), la chaîne agit comme un poly(anion) en présence des espèces  $D^+$ . Les espèces  $A^-$  et  $D^+$  résident entre les chaînes du polymère.

Le dopage peut se faire par voie chimique ou par voie électrochimique. Dans le premier cas le dopage est réalisé en phase vapeur ou en phase liquide. En phase vapeur le polymère est exposé à la vapeur de l'espèce dopante. En phase liquide l'échantillon est plongé dans une solution contenant l'espèce dopante.

Seuls des accepteurs d'électrons (dopage p) ont été étudiés par voie chimique :

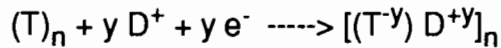
- des halogènes  $I_2$  [13,29,30,42]
- du trioxyde de soufre  $SO_3$  [30]
- des acides protiques  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$  [43]
- des acides de Lewis  $FeCl_3$ ,  $MoCl_5$ ,  $AsF_5$  [10-13]

Par électrochimie, le dopage est mieux contrôlé et la détermination du taux de dopage plus précise. Le film de PT issu de la synthèse est fortement dopé avec les anions du sel électrolytique durant l'électropolymérisation. Ces films peuvent être dédopés (et redopés au taux désiré) par réduction électrochimique (et oxydation). La réaction redox est donnée par :



où T désigne un cycle de thiophène et  $A^-$  l'anion du sel utilisé.

On peut également réaliser des dopages de type n par électrochimie [44]. Le PT est utilisé comme cathode, le dopant est le cation du sel électrolytique. La réaction redox est :



Les donneurs d'électrons utilisés sont le lithium, le sodium ... Les propriétés optiques du PT dopé n sont comparables à celles du PT dopé p. Le dopage de type n est moins stable que le dopage de type p [44].

### III - PROPRIETES MACROSCOPIQUES

#### III - 1 Morphologie

La morphologie du PT [45,46] dépend de la structure du monomère, de la nature de l'électrolyte, de l'épaisseur du film, et de la méthode de synthèse (densité de courant de polymérisation par exemple).

Au microscope électronique à balayage les surfaces apparaissent homogènes pour des épaisseurs de l'ordre de 200 nm et quelque soit le monomère ou l'anion utilisé.

A partir de 500 nm des défauts apparaissent en surface. L'analyse de la structure interne révèle l'existence de fibrilles dont l'orientation est aléatoire, le diamètre de ces fibrilles passe de 20 nm à 80 nm par introduction du dopant [45]. Le dopant est en général réparti de façon inhomogène, sauf pour l'anion  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  dont le taux dans le polymère peut atteindre 50 %.

Préparés par la méthode galvanostatique, les films de PT semblent présenter moins de défauts en surface [46]. La rugosité en surface augmente lorsque la densité de courant croît [40,47].

La densité des films de PT mesurée à partir des dimensions apparentes et du poids, est de l'ordre de 0.5 à 0.8 g/cm<sup>3</sup>. Par la technique de flottation, la densité est comprise entre 1.4 et 1.6 g/cm<sup>3</sup> [4]. La différence entre ces valeurs indique que les fibrilles n'occupent que le tiers du volume total apparent des films.

### III - 2 Propriétés électrochimiques

Les polythiophènes peuvent être cyclés électrochimiquement entre leurs formes oxydée et neutre sans être décomposés. Les réactions redox sont accompagnées d'un changement de couleur (la forme oxydée est bleue et la forme neutre est rouge).

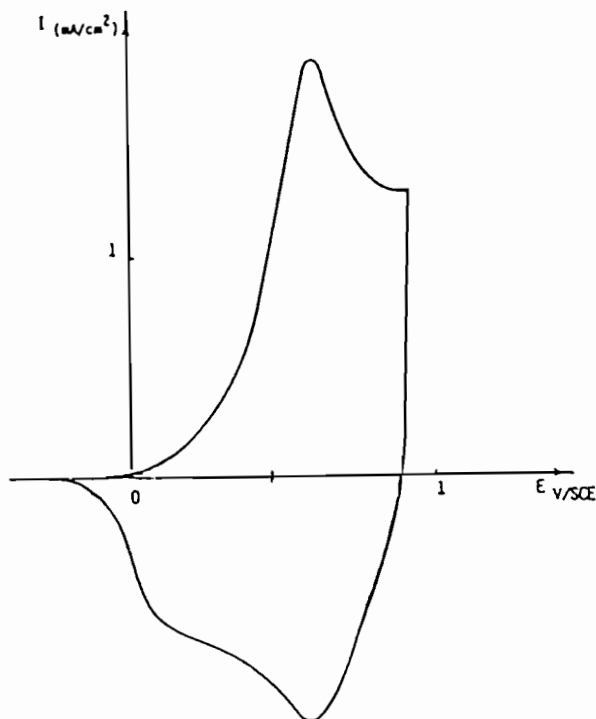


Figure 5 : Courbe de voltampérométrie cyclique du poly(méthyl-3-thiophène) d'après réf [28]



Sur la courbe voltampérométrique (fig.5), on remarque la présence des pics anodique et cathodique  $E_{pa}$  et  $E_{pc}$  correspondant respectivement aux potentiels d'oxydation et de réduction du polymère. Ils sont situés entre 0.4 et 0.7 V/ECS\* pour l'oxydation et entre 0.3 et 0.4 V/ECS\* pour la réduction. Ces valeurs sont légèrement modifiées selon la taille des anions [36].

### III - 3 Propriétés optiques

#### III.3.1 Spectroscopie visible et proche infrarouge

Les modifications du spectre d'absorption du PT induites par le dopage, ont été étudiées intensivement par *Kaneto et col* [48] d'une part et *Chung et col* [49] d'autre part. Il résulte de ces études, que ces modifications ne dépendent presque pas de la nature et du type de dopant.

Le spectre d'absorption optique (fig.6) indique :

- Pour le PT neutre : Il apparaît un pic d'absorption situé à 2.6 eV attribué à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  propre aux systèmes ayant des liaisons  $\pi$  conjuguées.

Les orbitales liantes  $\pi$  sont totalement occupées (HOMO) et les orbitales anti-liantes  $\pi^*$  sont vides (LUMO). En faisant l'analogie entre (HOMO-bande de valence) et (LUMO-bande de conduction) on en conclue que le PT neutre est un semiconducteur de largeur de bande interdite  $E_g \approx 2.1$  eV.

- Pour le PT dopé : Au fur et à mesure que le taux de dopage augmente, le pic correspondant à la transition bande à bande diminue, tandis qu'apparaissent deux nouveaux pics autour de 0.65 eV et 1.5 eV. L'intensité de ces pics augmente avec le taux de dopage. A fort taux de dopage, l'absorption révèle un comportement métallique.

L'existence et l'évolution de ces pics sont dues à des transitions électroniques entre la bande de valence et deux niveaux localisés dans la bande interdite. Ces niveaux correspondent à des défauts de charge (bipolarons) induits par le dopage. On peut générer ces défauts de façon plus propre par photoexcitation [50-52].

---

\* Electrode au calomel saturé

L'étude détaillée du régime de faible taux de dopage (<1%) [53,54] montre la présence d'un troisième pic à 1.2 eV pour le PMeT, indiquant la formation de polarons.

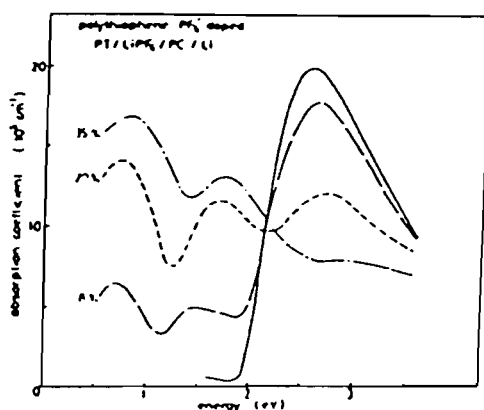


Figure 6 : Absorption optique du polythiophène pour différents taux de dopage d'après réf [48]

### III.3.2 Spectroscopie infrarouge

Les études de spectroscopie infrarouge [55-58] montrent également un changement de comportement associé au dopage, indépendamment de la nature du dopant.

Le spectre d'absorption IR du PT dopé fait apparaître une série de raies larges et intenses entre  $1000$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ , plusieurs raies fines entre  $600$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ , une large bande entre  $2000$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  due aux porteurs libres.

Pour le PT neutre, on note une diminution de l'absorption entre  $1000$  et  $1400\text{ cm}^{-1}$ , le film devient transparent entre  $2000$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ , par contre certaines raies entre  $600$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$  ne changent pratiquement pas.

La littérature fait apparaître en général des divergences en ce qui concerne l'attribution des différentes raies. L'attribution des modes C=C ( $1440\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  symétrique et  $1490\text{ cm}^{-1}$   $\nu$  anti-symétrique) et C-H ( $790\text{ cm}^{-1}$  hors du plan et  $3060\text{ cm}^{-1}$  dans le plan) est par contre largement admise par les différents auteurs.

*Akimoto et col* [59,60] ont identifié les raies provenant des défauts de structure et proposent une détermination des longueurs de chaînes à partir de cette analyse.

### III - 4 Propriétés électriques

Par dopage la conductivité électrique des PT augmente de plusieurs ordres de grandeur. La conductivité croît brusquement, avant d'atteindre un palier (fig.7). Les valeurs maximales de la conductivité obtenue avec le dopage p (100 S/cm) sont plus grandes que celles mesurées avec un dopage n ( $5 \cdot 10^{-2}$  S/cm).

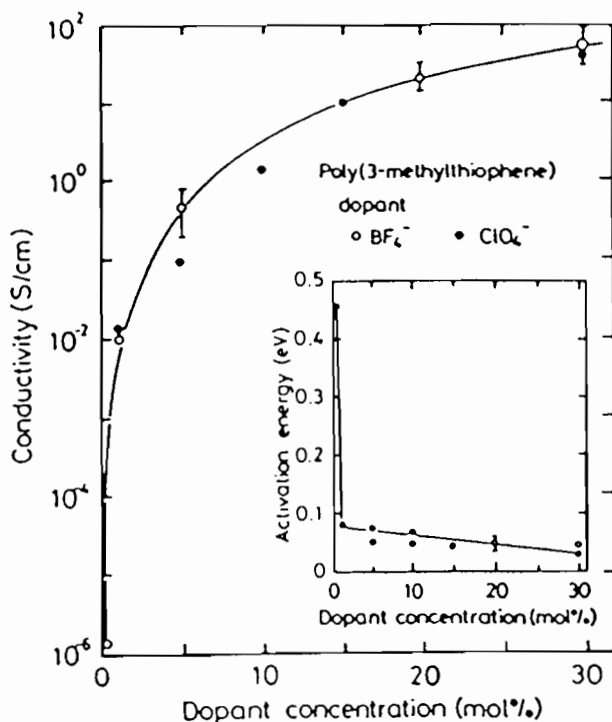


Figure 7 : Variation de la conductivité et de l'énergie d'activation du poly(méthyl-3-thiophène) en fonction du taux de dopage d'après réf [47]

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour expliquer la forte augmentation de la conductivité [61-63] : i) obtention d'un semiconducteur dégénéré, c'est à dire extraction d'électrons de la bande de valence avec déplacement du niveau de Fermi à l'intérieur de celle-ci ; ii) formation de niveaux bipolaroniques localisés dans la bande interdite avec apparition de charges positives. Ces niveaux se transforment en bandes étroites lorsque le taux de dopage augmente et peuvent coalescer avec les bandes de valence et de conduction si le dopage est suffisamment élevé ; iii) apparition d'un état métallique avec fermeture progressive de la bande interdite  $\pi - \pi^*$  en fonction du taux de dopage. Récemment une étude systématique UPS, XPS et spectroscopie d'absorption X est venue soutenir le troisième modèle, en indiquant que le passage à l'état métallique se fait par extraction d'électrons de la bande  $\pi$  et

redistribution de la densité d'états des bandes  $\pi$  et  $\pi^*$  [64]. Ces diverses interprétations montrent que le mécanisme de conduction dans les polythiophènes est complexe et que la génération des porteurs libres n'est pas totalement élucidée. Compte tenu de l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés intrinsèques du polymère, il est également possible que les différentes équipes aient analysé des matériaux différents.

La variation de la conductivité en fonction de la température obéit à peu près à une loi d'Arrhénius (fig.8). Selon cette loi, le polythiophène présenterait un comportement semiconducteur. Cependant pour des taux de dopage supérieurs à 1%, la variation de l'énergie d'activation ( fig.7 ) est très faible, ce qui reflète un comportement quasi-métallique.

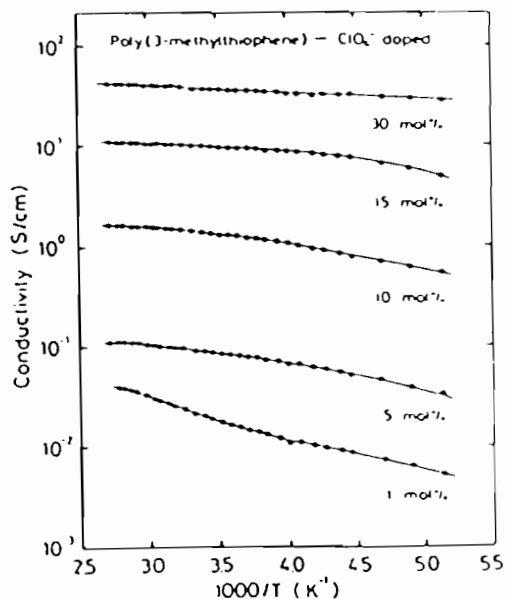


Figure 8 : Variation de la conductivité du poly(méthyl-3-thiophène) en fonction de la température d'après réf [47]

Ces propriétés du PT sont confirmées par les mesures de pouvoir thermoélectrique [65]. Pour des taux de dopage de l'ordre de 25%, le pouvoir thermoélectrique est très faible ( $\approx 20$  mV/K) à la température ambiante et varie linéairement avec la température. A l'état neutre, sa valeur est relativement élevée ( $\approx 1.7$  mV/K) et indépendante de la température. Ce qui indique que le PT est un semiconducteur de type p faiblement dopé par les traces d'anions.

## IV - MODELES THEORIQUES

### IV - 1 *Polarons et bipolarons*

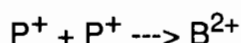
#### IV.1.1 *Aspects théoriques*

La conductivité des P.O.C résulte de la mobilité des porteurs de charges introduites dans le système électronique  $\pi$ , à travers le dopage. L'introduction d'une charge provoque une déformation de la chaîne à son voisinage (permutation des liaisons simples et doubles). L'association d'une charge et de la déformation est appelée polaron (charge  $\pm 1 e$ , spin  $1/2$ ), le couplage de deux polarons donne un bipolaron (charge  $\pm 2e$ , spin  $0$ )

Dans le cas du PT, la déformation en question correspond au passage d'une forme aromatique à la forme quinoïde.

En schématisant ces deux formes (sans l'atome de soufre) ( fig.9), la structure résultante est une chaîne de polyène semblable au cis-(CH)<sub>x</sub>. Dans une telle structure, l'état fondamental n'est pas dégénéré, la différence d'énergie ( $\Delta E/l$ ) par liaison entre les deux états est faible [49] (fig.9). Les seules excitations élémentaires possibles sont les polarons ou les bipolarons. La structure de la chaîne de PT et le schéma de bande associé sont représentés par la figure 10.

Les calculs théoriques [62,67] montrent que la formation d'un bipolaron requiert une énergie plus faible que la formation de deux polarons. Avec  $E_b < E_p$ , on a la réaction :



#### IV.1.2 *Aspects expérimentaux*

La présence de polarons ou bipolarons peut être indiquée, expérimentalement par l'analyse des spectres optiques (visible et infrarouge) et par R.P.E. (résonance paramagnétique électrique).

Du point de vue de l'optique, les diverses transitions prévues sont celles que nous avons indiquées sur la fig.6. Pour les taux de dopage élevés, on trouve les deux raies attendues du bipolaron ; La situation est plus complexe pour les faibles taux de dopage, où l'on constate que les raies sont larges (fig.6) et que, d'autre part, la théorie ne prévoit pas les intensités relatives des diverses raies.

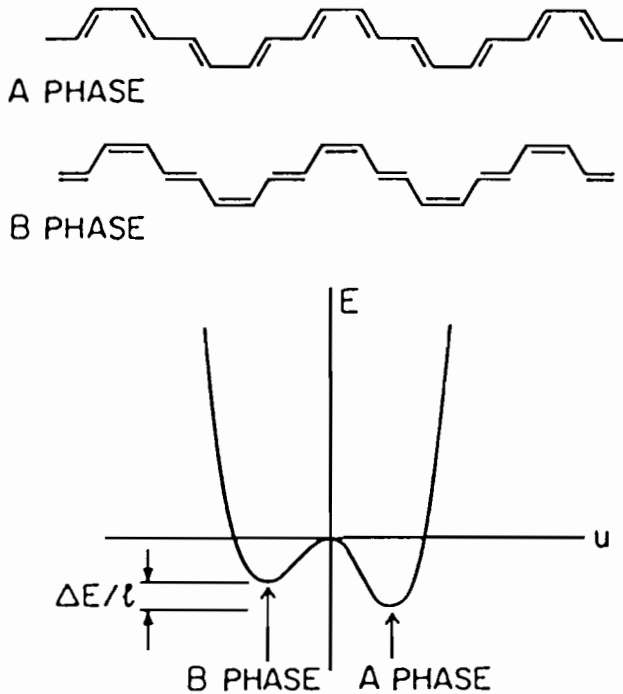
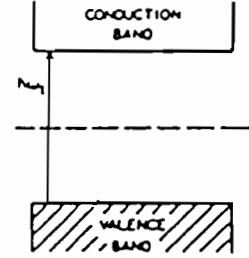
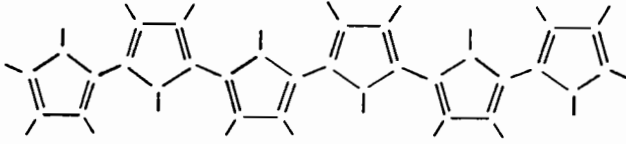


Figure 9 : Les deux alternances d'une chaîne de polyène et variation de l'énergie potentielle en fonction du paramètre de distortion  $u$  (pour  $u = 0$  les liaisons sont d'égale longueur)  
A - phase cis - transoïde et B - phase trans - cisoïde

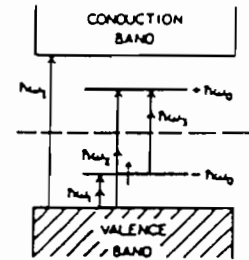
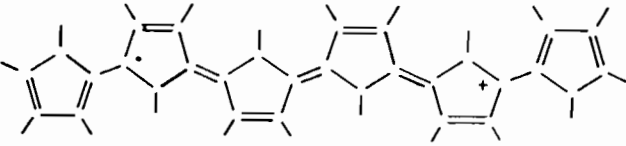
Par R.P.E, on a observé une croissance, puis une décroissance de la densité de spins [65] pour le P.T, ce qui est interprété en termes de formation de polarons et de bipolarons respectivement. *Scharli et col* [68] constatent que la densité de spins du PMeT croît linéairement, jusqu'à un taux de dopage de 10%, puis sature au delà de 15% . Le résultat indique la formation de polarons.

*Heeger et Col* [69] en effectuant des mesures R.P.E. in situ, concluent que même à faible taux de dopage, les porteurs de charge sont des bipolarons. Mais avec des échantillons présentant de nombreux défauts, le désordre induit des barrières de potentiel gênant la recombinaison des polarons

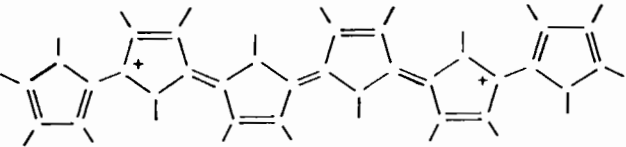
a)



b)



c)



(a)

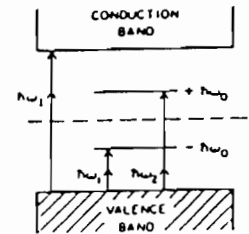


Figure 10 : Structure de la chaîne de polythiophène et schéma des bandes correspondant a) polythiophène neutre b) avec un état polaronique

c) avec un état bipolaronique

## IV - 2 Mécanismes de transport

Il n'existe pas aujourd'hui de théorie reconnue pour rendre compte de façon suffisamment précise des propriétés de transport dans les P.O.C.

En effet les P.O.C. ont des conductivités élevées lorsqu'ils sont dopés. A fort taux de dopage, la conductivité varie faiblement avec la température. Ce qui conduit à des énergies d'activation relativement faibles. En même temps le pouvoir thermoélectrique varie linéairement avec la température, le paramagnétisme est de type Pauli. Ces observations sont caractéristiques d'un état métallique. Mais la variation thermique de la conductivité ne suit pas la loi classique des métaux ( $\sigma$  décroît quand  $T$  croît). D'une façon générale, on a approximativement  $\sigma \approx \exp [-(T_0/T)^\alpha]$  avec  $\alpha = 0.25$  à  $0.5$ . Cette loi indique que la conduction se fait par sauts des porteurs de charge d'un état localisé à un autre. Ce modèle a été développé par *Mott* [70] pour les semiconducteurs non cristallins. Dans les PT dopés, les états localisés dans la bande interdite sont des polarons ou des bipolarons autour du niveau de Fermi. Les probabilités de sauts de ces porteurs de charge ne seront importantes qu'au voisinage d'une impureté ou d'un ion dopant, et dont la portée ne se limitera pas qu'aux proches voisins.

La probabilité a pour expression :

$$P = \nu_{ph} \exp(-2\alpha r) \exp(-W/kT)$$

où  $\nu_{ph}$  : paramètre assimilé à une fréquence d'un phonon

$1/\alpha$  : la portée spatiale de la fonction d'onde

$W$  : énergie du saut

$r$  : portée du saut

Dans le cas d'un mécanisme de saut à trois dimensions, le développement des calculs donne :

$$\sigma \approx \exp(-T_0/T)^{0.25}$$

*Tourillon et col* [71] d'une part et *Kobayashi et col* [10] d'autre part ont trouvé un bon accord avec leurs mesures de conductivité.



## **Chapitre A2 : RESULTATS EXPERIMENTAUX**

## I - SYNTHÈSE ELECTROCHIMIQUE

### *I -1 Généralités*

Il s'agit de définir les meilleures conditions expérimentales pour synthétiser le polythiophène et le poly(méthyl -3- thiophène). Ce choix résulte de nombreux essais que nous avons effectués sur les différentes électrodes sur lesquelles nous désirons déposer le polymère : platine, verre recouvert d'une couche de  $\text{SnO}_2$  ou d'ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$ ), électrodes semiconductrices.

Dans tous les cas on opère une oxydation électrochimique du monomère dans un solvant organique, un sel de fond assurant le passage du courant électrique. On obtient donc un polymère dopé. Les problèmes à résoudre sont :

- éviter toute trace d'impuretés électroactives ;
- assurer une densité de courant uniforme sur l'électrode de travail ;
- contrôler les paramètres électriques.

Le problème de l'eau est le plus difficile à résoudre. Sa résolution suppose que les produits de départ soient parfaitement déshydratés et qu'aucune pollution n'intervienne durant la réaction de polymérisation.

Pour surmonter les difficultés on réalise une cellule électrochimique aussi étanche que possible, et un balayage d'azote sec est maintenu pendant toute la synthèse. L'électrode de référence au calomel saturé étant une source de pollution de la solution, l'utilisation d'un fil d'argent dans une solution de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) a été préconisée.

### *I - 2 Définition des conditions expérimentales*

Le résultat de l'électropolymérisation dépend en général du choix des réactifs et du mode de synthèse employé.

#### *I.2.1 Milieu de synthèse*

Il s'agit essentiellement des solvants, des électrolytes et des monomères utilisés.

### a) Solvants

Une bonne polymérisation dépend du choix du solvant. Le solvant a une grande influence sur les caractéristiques du polymère. Cette influence se manifeste sur la tenue mécanique, sur la morphologie, et sur les propriétés intrinsèques du polymère obtenu. Cette influence est due aux propriétés physiques du solvant (constante diélectrique, moment dipolaire, viscosité...). La littérature propose divers solvants : acétonitrile, benzonitrile, nitrobenzène, carbonate de propylène que nous avons systématiquement testés.

- *Acétonitrile* : Les résultats sont très peu reproductibles. Les conductivités des films de polythiophène préparés dans les mêmes conditions (0.18 M de monomère, 0.1 M de  $\text{LiBF}_4$ , et  $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ ) sont très dispersées entre 5 et 60 S/cm. De plus la synthèse du poly(méthyl-3-thiophène) donne une partie importante de poudre en suspension. Les dépôts réalisés sur des électrodes de verre conducteur se sont révélés inhomogènes. La croissance du polymère s'effectue à partir de sites privilégiés à la surface de l'électrode, et ceci pour différentes compositions du milieu de synthèse en mode potentiostatique.

- *Benzonitrile* : Dans ce solvant, certains sels tels que le tétrafluoroborate de lithium ( $\text{LiBF}_4$ ) sont très peu solubles de plus les résultats antérieurement obtenus dans le laboratoire [58] avaient montrés que le degré de polymérisation était très faible.

- *Nitrobenzène et carbonate de propylène* : Ce sont les meilleurs solvants d'après la littérature. Les conductivités mesurées sont relativement plus élevées que pour l'acétonitrile et moins dispersées. Les valeurs de la conductivité sont comprises entre 60 et 80 S/cm pour le polythiophène et entre 390 et 410 S/cm pour le poly(méthyl-3-thiophène) pour les films préparés avec comme sel  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ . Les films obtenus sont relativement homogènes en particulier en mode galvanostatique. Lorsque les films ont une épaisseur de l'ordre de 2000 nm, on peut les décoller facilement de l'électrode et les manipuler pour effectuer des mesures de conductivité. Nous avons finalement retenu pour le carbonate de propylène comme solvant, car il est très peu hygroscopique et moins toxique que le nitrobenzène.

### b) Sels de fond

Nous avons essayé les sels usuels en électrochimie : tétrafluoroborate de lithium ( $\text{LiBF}_4$ ), hexafluorophosphate de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ), hexafluorophosphate de tétrabutylammonium ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ). Le tableau 1, montre l'évolution de la conductivité

du polythiophène et du polyméthyl-3-thiophène en fonction de ces divers sels. Ces variations indiquent un effet important de la nature du sel employé à la synthèse. Il est difficile d'expliquer ce comportement qui peut faire intervenir l'anion sur la conformation des chaînes par le jeu d'un effet stérique ou par son interaction avec les porteurs de charges qui sont associés à une relaxation géométrique du système conjugué.

Electrolyte	Solvant	Conductivité (S / cm )	
		PT	PMeT
LiBF <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> CN	21 - 59	140 - 200
"	C.P	40 - 68	280 - 345
LiPF <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CN	25 - 53	110 - 280
"	C.P	-	-
Bu <sub>4</sub> NPF <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> CN	25 - 70	120 - 285
"	C.P	60 - 80	390 - 410

Tableau 1 : Influence de la nature du sel (0.05 M) ; monomère (0.18 M) ; électrode : ITO - Densité de courant : 10 mA/cm<sup>2</sup>

Les résultats montrent que les meilleures conductivités sont obtenues avec l'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium. Ce sel présente plusieurs avantages :

- sa dissolution est totale jusqu'à plus de 2 M. Il est constitué de deux gros ions Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> et il fait partie des sels supports qui se dissocient le mieux dans le carbonate de propylène. Par conséquent il permet l'obtention des solutions les plus conductrices par rapport aux autres sels supports ;

- d'un point de vue pratique, il est peu hygroscopique, sa manipulation ne pose pas de difficulté (comparativement au perchlorate). Il se conserve sans grande précaution, s'hydrate peu ; sous vide, il peut aisément être séché parfaitement .

D'une manière générale, tous les sels étudiés ont permis d'obtenir des films de polythiophène sans difficultés majeures, il y'a lieu de signaler que les films préparés avec LiPF<sub>6</sub> sont fragiles et que ceux préparés avec LiBF<sub>4</sub> sont moins stables à l'air. Nous reviendrons plus en détail sur ce point.

L'influence de la concentration du sel sur la conductivité du polymère a été étudiée. Le tableau 2 regroupe les valeurs les plus élevées des conductivités du polythiophène après synthèse par voie galvanostatique dans divers milieux. L'analyse révèle une tendance à l'augmentation de la conductivité du

polythiophène lorsque la concentration de sel diminue, les conditions optimales étant de l'ordre de 0.05 M.

Solvant	Electrolyte	Concentration mole / l	Conductivité S / cm
CH <sub>3</sub> CN	LiPF <sub>6</sub>	0.03	48.8
"	"	0.05	53.0
"	LiBF <sub>4</sub>	0.05	59.0
"	"	0.1	59.0
C.P	"	0.03	28.5
"	"	0.05	68.0
"	"	0.1	33.0

Tableau 2 : Influence de la concentration du sel ( thiophène : 0.18 M électrode ITO ) - Densité de courant : 10 mA/cm<sup>2</sup>

### c) Les monomères

Nous avons utilisé comme monomère soit le thiophène, soit le méthyl - 3 - thiophène. L'influence de la concentration du monomère sur la conductivité des films est présentée dans le tableau 3. Les films les plus conducteurs sont obtenus pour une concentration de l'ordre de 0.18 M en milieu carbonate de propylène. Dans l'acétonitrile la situation est plus complexe. Lorsque la concentration de monomère est supérieure à 0.1 M, on constate que les valeurs de la conductivité sont de plus en plus dispersées, de plus la solution se colore en jaune d'autant plus rapidement que la concentration augmente, indiquant la présence de réactions parasites (formation de produits solubles). L'électrooxydation peut se faire avec des concentrations de monomère très faibles de l'ordre de 0.02 M. Par contre dans le carbonate de propylène, il n'existe pas de dépôt pour des concentrations inférieures à 0.12 M et le même phénomène observé avec l'acétonitrile intervient pour des concentrations supérieures à 0.2 M. Une interprétation possible de cet effet met en jeu l'augmentation de la probabilité de couplage du monomère en solution lorsque sa concentration initiale augmente. Ce qui conduirait à un nombre élevé d'oligomères en solution.

### d) Conclusion :

La modification de la combinaison électrolyte-solvant entraîne des changements dans l'électropolymérisation des thiophènes et les propriétés des polymères qui en résultent. Dans une solution carbonate de propylène/Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>

(0.05 M) les films obtenus sont brillants et flexibles et ont les meilleures conductivité. L'interprétation de l'influence des réactifs sur la synthèse n'est pas simple. La nature des réactifs peut faire intervenir à la fois l'état de solvation et la réactivité des espèces aussi bien ioniques que celles intervenant dans le mécanisme d'électropolymérisation.

concentration (M)		0.05	0.08	0.1	0.12	0.15	0.18	0.2	0.25
CH <sub>3</sub> CN LiBF <sub>4</sub> (0.1 M)	σ(S/ cm)	13.8	18.0	25.5	16.0 48.3	27.5 54.7	5.1 58.8	1.2 33.7	-
CP LiBF <sub>4</sub> 0.05 M		-	-	-	-	46.2	68.0	59.1	22.4

Tableau 3 : Influence de la concentration du thiophène ; électrode ITO - Densité de courant : 10 mA/cm<sup>2</sup>

### 1.2.1 Conditions de polarisation : Etude descriptive de l'électrosynthèse

L'électrosynthèse des polythiophènes peut se faire à potentiel contrôlé ou à intensité contrôlée avec un montage à deux ou trois électrodes. Dans tous les cas le montage retenu est à trois électrodes, car le montage à deux électrodes exige des potentiels élevés (5 - 10 V), et des réactions telles que l'ouverture des cycles peuvent se produire. D'autres espèces chimiques peuvent alors être présentes dans le matériau [73]. Bien que *Kaneto et col* [2,72] affirment n'avoir jamais décelé la présence d'autres produits, le taux d'hydrogène indiqué par ces auteurs est relativement élevé. De plus aucune électrode n'est à un potentiel défini avec ce type de montage.

Dans le cas d'un montage à trois électrodes, le potentiel de l'électrode de travail est mesuré par rapport à une électrode de référence. En électrochimie, l'électrode au calomel saturé (ECS) est couramment utilisée comme électrode de référence. Le modèle que nous avons choisi est à faible diffusion, il est placé dans une double garde afin d'éviter la contamination des réactifs par l'eau. Dans certains cas nous avons utilisé une électrode de référence Ag/Ag<sup>+</sup> 10<sup>-2</sup> M ( $E_{Ag/Ag^+}^0 = 0.22$  V/ECS) en particulier dans l'acétonitrile où le nitrate d'argent est très soluble et l'électrode stable.

### a) Potentiel contrôlé

On impose le potentiel de l'électrode de travail. Ce potentiel peut être constant ou varier dans le temps de façon continue, et le courant est mesuré en fonction du temps ou du potentiel.

- *Rampe de potentiel* : on applique à l'électrode de travail un balayage de potentiel variable avec le temps et on enregistre directement la courbe  $i = f(V)$  correspondante. Le mode de balayage correspond à une variation linéaire du potentiel avec le temps.

La figure 11 représente le voltampérogramme typique à faible vitesse de balayage obtenu dans une solution acétonitrile /  $\text{LiBF}_4$  contenant une concentration de thiophène de 0.1 M. L'analyse du voltampérogramme montre que la réaction d'oxydation du monomère conduit à la croissance du polymère à la surface de l'électrode de façon analogue à l'électrodéposition d'un métal. Ce processus correspond à la partie de la courbe où on observe une brusque augmentation du courant. Le balayage retour (cathodique) indique des courants anodiques dans la zone de potentiel comprise entre 1.0 et 1.4 V par rapport à la référence  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . La formation de cette boucle est caractéristique d'un processus de nucléation. Durant le balayage retour la couche de polymère formée se réduit à l'état neutre. La réaction d'oxydation du monomère est irréversible.

La figure 12 illustre l'évolution du voltampérogramme dans le cas d'un balayage répété entre un potentiel où l'oxydation du monomère se produit et un potentiel où le polymère correspondant est neutre. A partir du second balayage, on observe une oxydation préalable du polymère avant l'oxydation du monomère qui intervient à un potentiel plus faible comparativement au premier balayage. Cet abaissement du potentiel d'oxydation du monomère est interprété comme étant une oxydation plus facile du thiophène sur le polymère et ceci pour des raisons stériques [41].

Lors des balayages successifs, on observe une augmentation des maxima du courant anodique et du courant cathodique due à la croissance de la couche polymérique. Dans le même temps ces pics se déplacent vers des potentiels plus élevés pour l'oxydation et des potentiels plus faibles pour la réduction.

- *Saut de potentiel* : L'électrode de travail est portée instantanément à un potentiel où l'oxydation du monomère est effective. L'électrosynthèse se poursuit, un microordinateur enregistre le courant et la tension en fonction du temps, puis

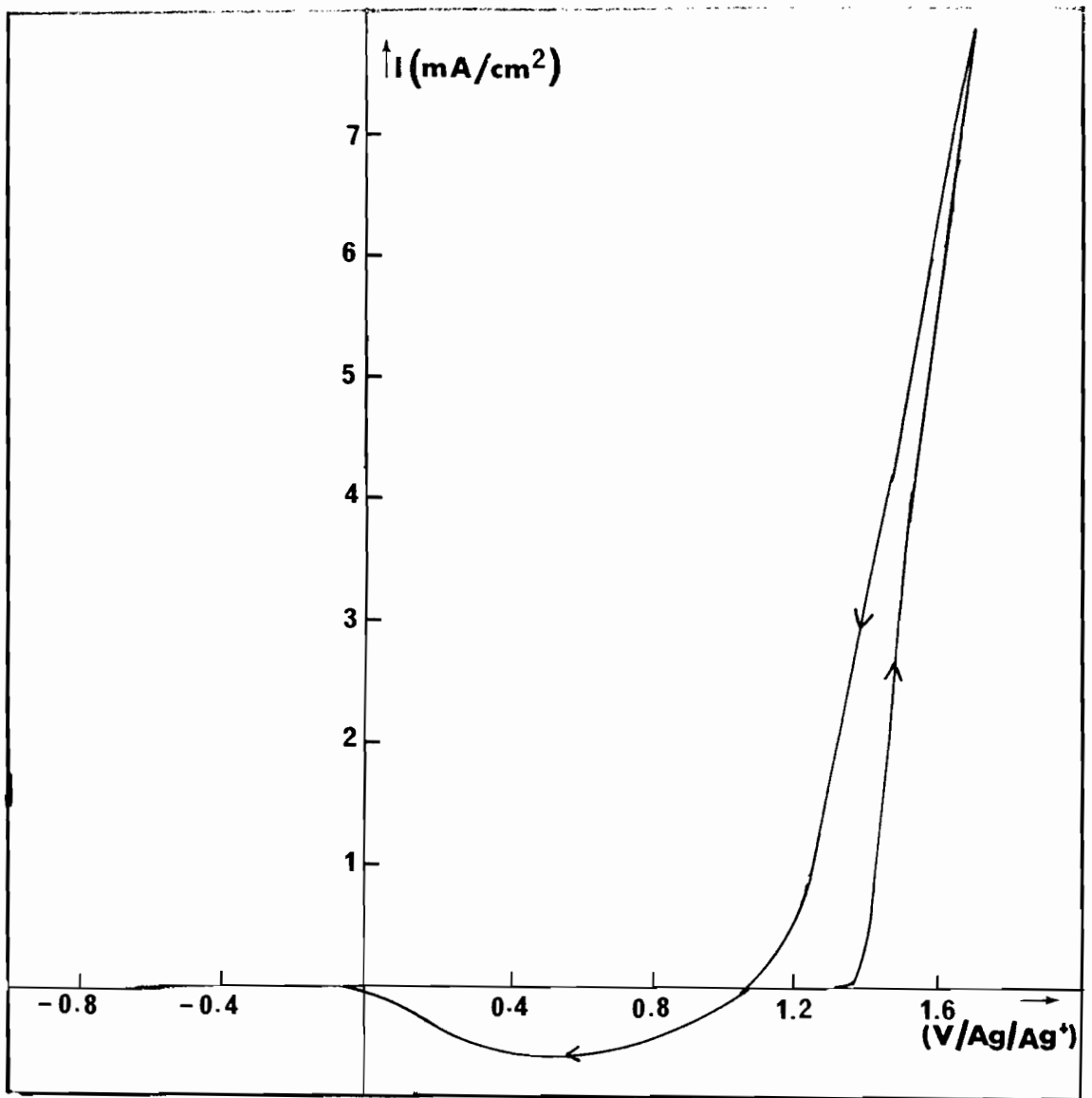


Figure 11 : Voltampérogramme cyclique du thiophène (0.2 M) en milieu acétonitrile / LiBF<sub>4</sub> (0.1 M) - Electrode de travail ITO - Vitesse de balayage : 50 mV/s.



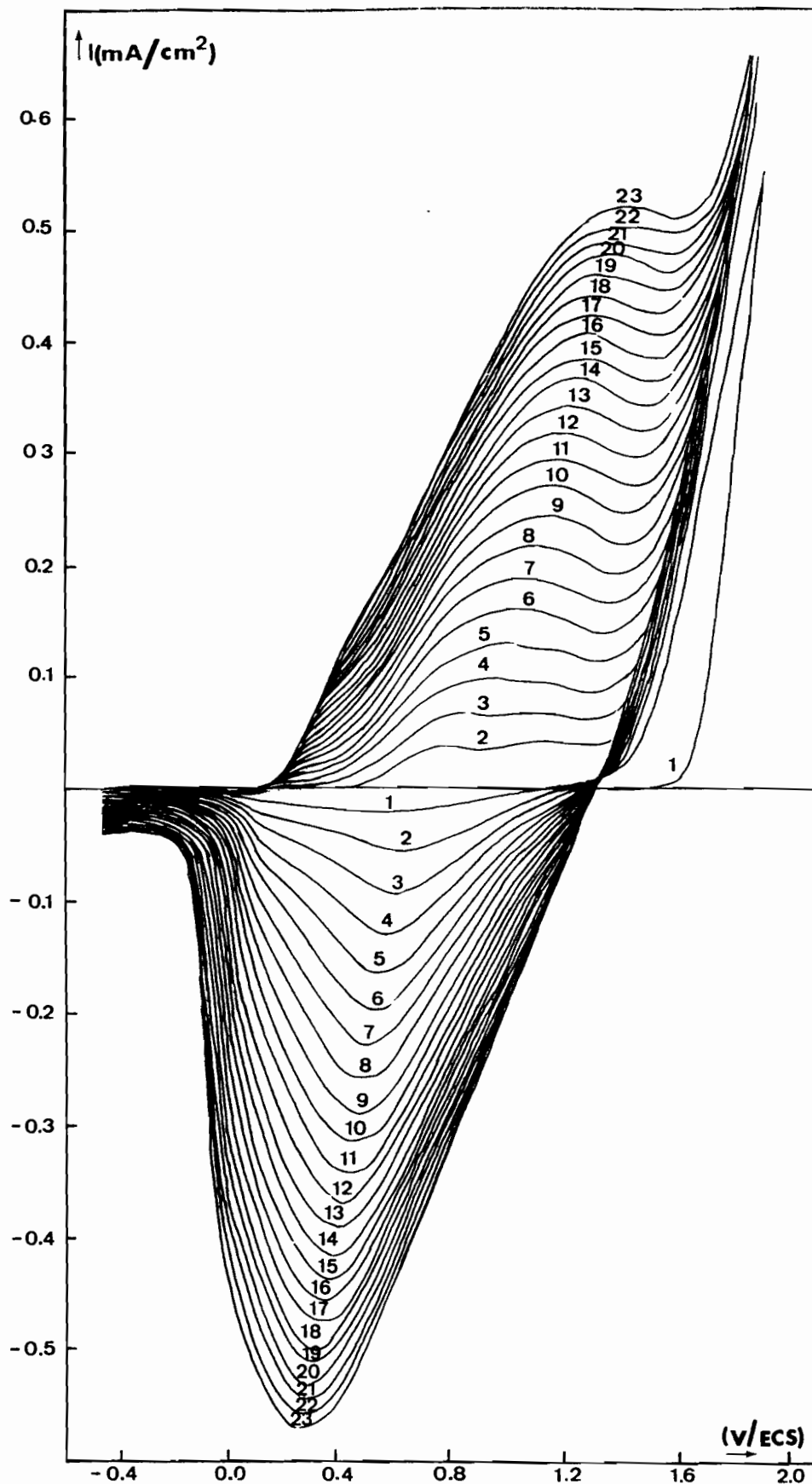


Figure 12 : Voltampérogramme correspondant à un cyclage répété entre -0.2 V et 1.6 V / ECS en milieu : C.P ;  $\text{LiBF}_4$ (0.05M) ; MeT (0.18 M) - Electrode de travail ITO  
 - Vitesse de balayage : 50 mV/s.

calcule la quantité d'électricité ayant circulée. Les conductivités des films obtenus par ce mode de synthèse sont regroupées dans le tableau 4.

Potentiel imposé (Volt)	Nature de l'électrode de référence	concentration monomère (mole .l <sup>-1</sup> )		Nature de l'électrode de travail	Conductivité (S / cm)
4.8	Néant	th	0.10	ITO	1.7 - 8.6
"	"	"	0.20	"	0.1 - 4.8
1.4	Ag / Ag <sup>+</sup>	"	0.05	platine	12 - 25
"	"	"	0.03	"	7
1.2	"	Meth	0.02	"	170
"	"	"	0.03	"	130

Tableau 4 : Conductivité des polymères réalisés en mode potentiostatique (milieu de synthèse : acétonitrile / LiBF<sub>4</sub> 0.1 M ; th = thiophène ; Meth = méthyl-3-thiophène)

L'évolution typique du courant d'électrosynthèse en fonction du temps dans ce mode potentiostatique est décrite par la figure 13. Dans ce cas favorable, déterminé par une concentration suffisante en monomère et un potentiel effectif d'oxydation du monomère, on observe l'établissement rapide d'un régime quasi-stationnaire en courant.

Lorsqu'on prolonge le temps de polymérisation , on constate que la région où le courant n'augmente presque plus, peut durer plus d'une dizaine de minutes. Au delà, le courant peut décroître de nouveau. Cette diminution du courant peut être due à l'augmentation de l'épaisseur de la couche polymérique et par conséquent de sa résistance[39] ou à l'augmentation de la concentration d'oligomères dans la solution [74].

Avec une électrode d'ITO, le temps mis pour atteindre le régime quasi-stationnaire est 2 à 3 fois plus élevé que pour une électrode de platine (fig. 14). La croissance du courant en fonction du temps présente des irrégularités. La variation de la concentration du monomère montre que le courant de polymérisation augmente avec la concentration de monomère et que la période où le courant croît vite est relativement variable.

#### b) Intensité contrôlée

A intensité contrôlée, la densité de courant est constante. Des précautions sont nécessaires pour éviter que le potentiel de l'électrode de travail atteigne des valeurs pour lesquelles le solvant ou l'électrolyte sont électroactifs. En mode galvanostatique, il existe un seuil de courant en dessous duquel il n'existe pas de

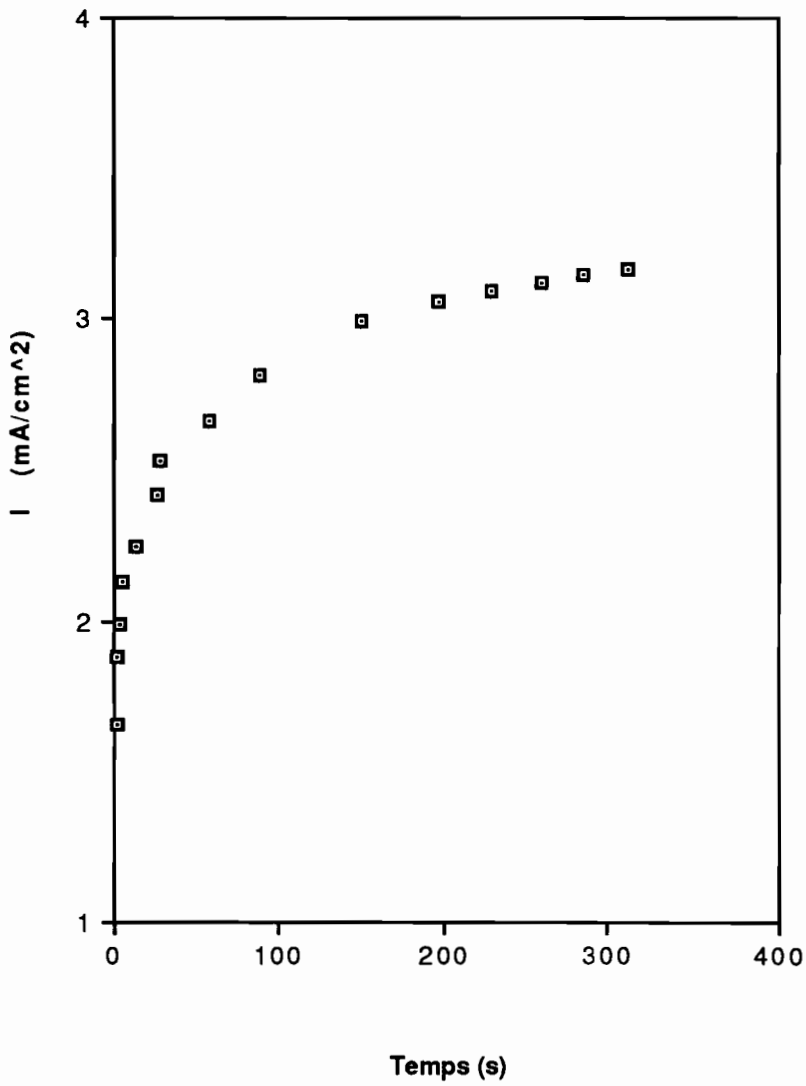


Figure 13 : Variation du courant d'électropolymérisation du MeT (0.2 M) en mode potentiostatique (  $V=1.6 \text{ V} / \text{ECS}$  ) - Electrode de travail : Platine - Milieu : C.P /  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.05 M).

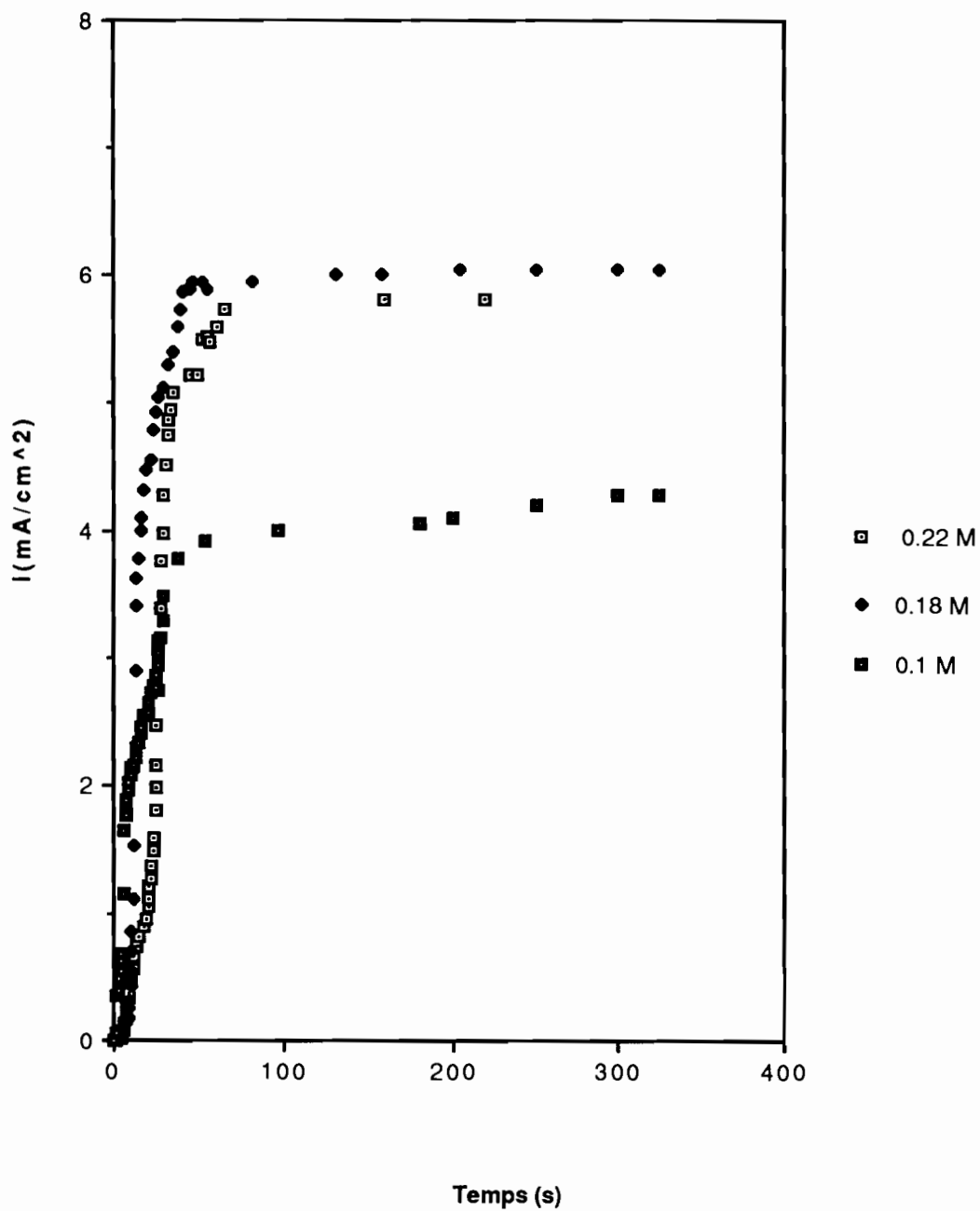


Figure 14 : Evolution du courant d'électropolymérisation du thiophène pour différentes concentrations en mode potentiostatique (  $V = 2.0 \text{ V/ ECS}$  ) - Electrode de travail : ITO - Milieu : acétonitrile /  $\text{LiBF}_4$  (0.1 M).

dépôt à l'électrode. Dans le cas du méthyl -3- thiophène, pour une concentration de monomère de 0.18 M et une concentration de sel de 0.05 M en milieu carbonate de propylène ou acétonitrile, aucun dépôt ne s'est effectué pour une densité de courant de 1 mA/cm<sup>2</sup> avec une électrode d'ITO. Les résultats regroupés dans le tableau 5 montrent qu'il existe une densité de courant optimale de l'ordre de 2 mA/cm<sup>2</sup> pour une électrode de platine et 10 mA/cm<sup>2</sup> pour l'électrode d'ITO.

Densité de courant (mA/cm <sup>2</sup> )	Conductivité (S/cm)	
	ITO	Platine
2	-	53.2
5	27.6	33.0
10	58.8	21.2
15	13.4	10.9
20	4.8	-

Tableau 5 : Influence de la densité de courant ( milieu : CH<sub>3</sub>CN ; LiBF<sub>4</sub> : 0.1 M ; thiophène : 0.18 M )

D'une manière générale, nous avons privilégié le mode de synthèse par voie galvanostatique car il conduit à des films plus homogènes du fait qu'en fixant l'intensité du courant, on fixe en même temps la vitesse de la réaction et par conséquent la vitesse de croissance du film. Le contrôle de la charge électrique consommée lors de l'électrosynthèse est facilitée par la mesure de la durée de l'électrolyse.

La mesure précise de l'épaisseur des films est une opération délicate pour les couches très minces. Cependant pour les couches pouvant être décollées de l'électrode, la mesure de l'épaisseur peut se faire à l'aide d'un palpeur "Heilderham". Cette épaisseur varie en moyenne avec la charge intégrée conformément à la relation :  $e \text{ ( nm ) } \approx 2.5 Q \text{ ( mC / cm}^2 \text{ )}$ .

### c) Conclusion :

Le mode de polarisation qui nous a permis d'obtenir des films homogènes ayant une conductivité élevée sur l'électrode d'ITO est le mode galvanostatique. Avec le mode potentiostatique ( à deux électrodes ), les films bien qu'uniformes ont des conductivités faibles, probablement à cause d'un appauvrissement en hydrogène favorisant le branchement d'oligomères interchaînes correspondant à une réticulation. Par rampe de potentiel, on a des films très adhérents sur l'électrode de platine, mais leur faible épaisseur ne permet pas une manipulation

facile pour effectuer des mesures de conductivité. Il peut être une méthode convenable pour la fabrication de dispositifs électrochromes.

### *1.2.3 Mode opératoire retenu*

Le choix du mode opératoire découle des résultats des nombreux essais que nous avons effectués sur les électrode de platine et d'ITO. Il apparaît que les films les plus conducteurs, présentant un aspect lisse et brillant, sont obtenus en utilisant comme solvant organique le carbonate de propylène et comme électrolyte support le tétrabutylammonium hexafluorophosphate à la concentration de 0.05 M, la concentration du monomère étant de l'ordre de 0.18 M. Un montage classique à trois électrode associé au potentiostat a été utilisé. L'électrode de référence utilisée est l'électrode au calomel saturé en milieu aqueux, la diffusion de l'eau en direction de la solution est évitée par la présence d'un pont de carbonate de propylène. La synthèse s'effectue à la température ambiante dans une cellule étanche sous atmosphère d'azote sec en mode galvanostatique. La densité de courant appliquée est de 2 et 10 mA/cm<sup>2</sup> respectivement pour les électrodes de platine et d'ITO. L'épaisseur des films de polymère est contrôlée par la durée de l'électrolyse.

\*\*\*\*\*

## II - COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE

### II - 1 Comportement électrochimique du substrat d'ITO

En milieu acétonitrile et en présence d'un électrolyte ( $\text{LiBF}_4$ ) de concentration 0.1 M le domaine d'électroactivité s'étend environ sur près de 2 V où le courant reste quasiment nul de -0.4 à +1.8 V (fig. 15). Un pic de courant cathodique apparaît vers -1.4 V et un pic de courant anodique vers -0.6 V. Ce domaine correspond à la réduction de l'I.T.O en indium côté cathodique et la réoxydation de l'indium côté anodique. Le potentiel appliqué est mesuré par rapport à une électrode de référence  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

### II - 2 Comportement électrochimique du polymère

#### II .2.1 Voltampérométrie cyclique

Pour cette étude, des films minces de polythiophènes (entre 50 et 100 nm) sont réalisés sur des électrodes de platine ou d'ITO. Les films autosupportés sur l'électrode sont placés dans une cellule ne contenant que le solvant (carbonate de propylène) et le sel électrolytique ( $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ).

Les films montrent une très bonne électroactivité et adhèrent très bien à l'électrode sur laquelle ils sont déposés. Les courbes voltampérométriques cycliques sont reproductibles et ne montrent pas de perte sensible d'électroactivité sur plusieurs cycles (fig. 16). Les films de poly(méthyl-3- thiophène) peuvent subir des balayages cycliques entre -0.1 et 1.0 V pendant plus d'une heure sans subir de perte d'électroactivité. Un des paramètres pouvant être déduit de ces courbes est la quantité de charge réversiblement échangée pendant la réaction rédox (schéma 3). Cette quantité de charge est identique pour les processus d'oxydation et de réduction indiquant une réaction électrochimique totalement réversible. La variation de la quantité de charge en fonction du nombre de cycles est quasi-constante (fig. 17). Sa valeur est de l'ordre de  $9.5 \text{ mC} / \text{cm}^2$ , elle est comparable à celle donnée par d'autres auteurs [36].

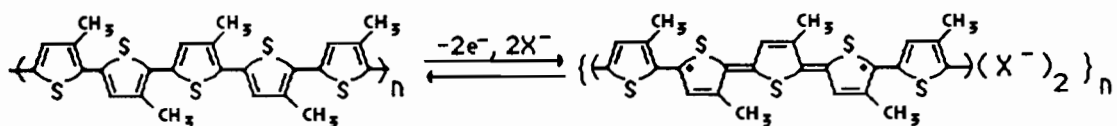


Schéma 3

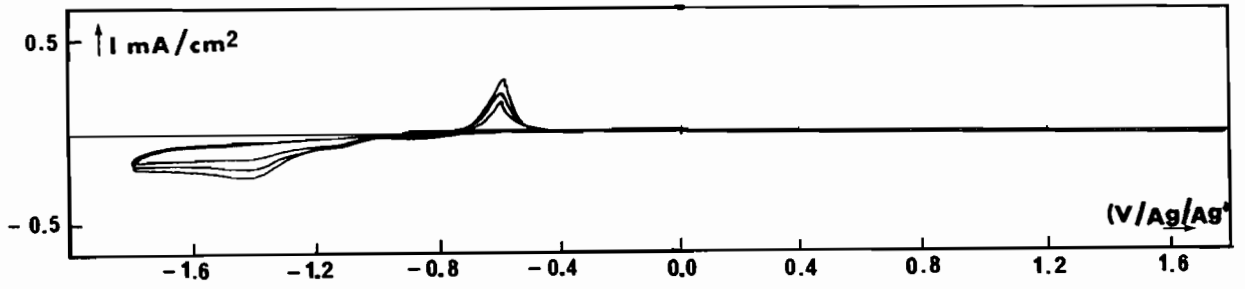


Figure 15 : Voltampérogramme cyclique de l'électrode d'ITO en milieu acétonitrile /  $\text{LiBF}_4$  (0.1 M) - Vitesse de balayage : 20 mV/s.

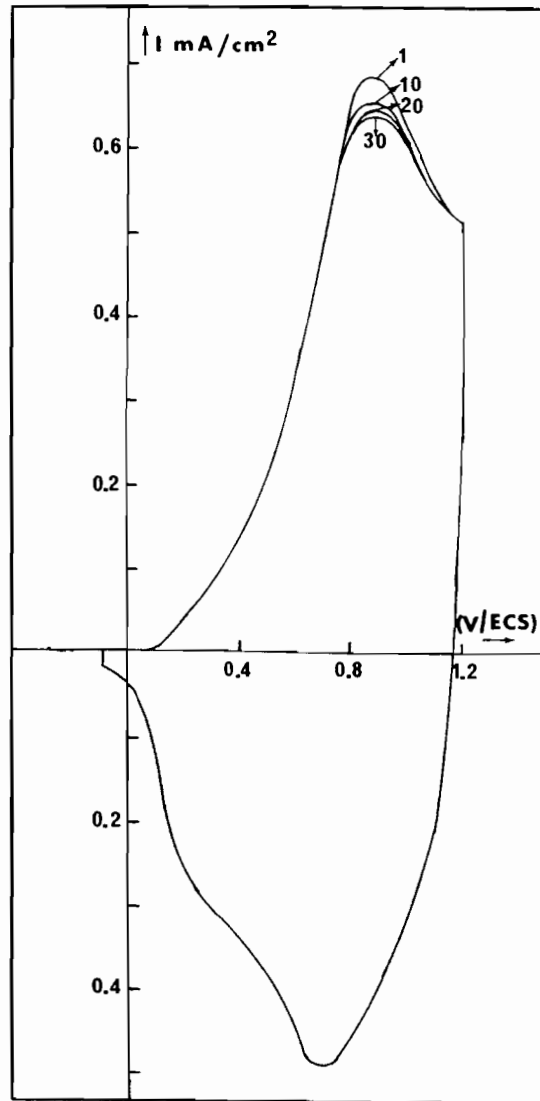


Figure 16 : Voltampérogramme cyclique du PMeT fabriqué à courant constant de  $10 \text{ mA/cm}^2$  sur ITO en milieu C.P /  $\text{Bu}_4\text{PF}_6$  (0.05 M) - Milieu d'analyse C.P /  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) - Vitesse de balayage : 50 mV/s.



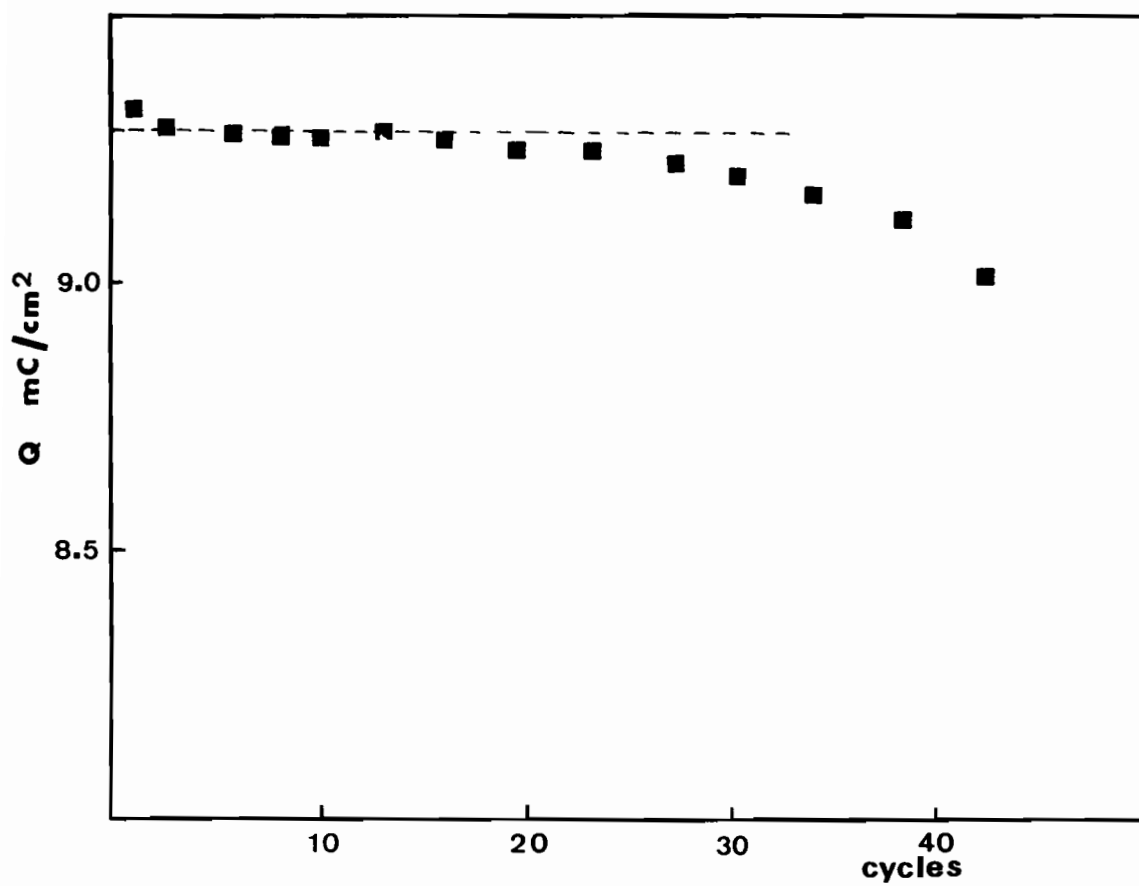


Figure 17 : Variation de la quantité de charge redox en fonction du nombre de cycles.

En oxydation, un pic bien défini est obtenu dont la valeur du potentiel de pic ( $E_{pa}$ ) apporte une donnée intrinsèque du polymère, qui est liée au potentiel d'ionisation des chaînes de polymère. Sur le voltampérogramme du PMeT, le pic d'oxydation est observé à 0.8 V/ECS. *Marque et col* [36] donnent une valeur  $E_{pa} \approx 0.68$  V/ECS du PMeT dans le milieu acétonitrile / $Bu_4NPF_6$  (0.1 M). Cette différence est certainement liée à la nature du solvant que nous avons utilisé. En effet un déplacement important du potentiel d'oxydation a été également observé en utilisant le glycol comme solvant [4]. En réduction, une vague large et non symétrique est observée, avec la présence de deux pics. Après cette vague de réduction aucun courant n'est observé, le film devenant isolant à partir de -0.2 V / ECS.

Dans le milieu acétonitrile/ $LiBF_4$ , nous avons également étudié l'évolution des voltampérogrammes du PT en fonction de la vitesse de balayage pour mieux cerner les paramètres relatifs à cette technique (fig. 18). Le potentiel rédox  $E_0$  apparaît indépendant de la vitesse de balayage. Par contre la vitesse de balayage modifie la position des pics d'oxydation et de réduction ainsi que leurs hauteurs.

Un autre point classique est la présence sur les voltampérogrammes d'un fort courant résiduel après le pic d'oxydation. Ce courant est un courant de charge capacitive semblable à celui obtenu avec des électrodes métalliques poreuses [75 - 77]. Comme *Mermilliod et col* [76] l'ont déjà souligné pour le polypyrolle, la charge capacitive d'oxydation est supérieure à celle de réduction. Ce qui suggère l'emploi des diagrammes d'impédance pour une meilleure connaissance de sa valeur. Ce sujet fera l'objet d'un paragraphe ultérieur. Mais dès à présent on peut déduire une valeur moyenne de la capacité à partir des courbes voltampérométriques :  $75 \text{ F} / \text{m}^2$

Ainsi lorsque la réaction d'oxydation est complète, le polythiophène se comporte comme une capacité et peut être chargé.

### *11.2.2 Dopage et dédopage*

Une fois le polythiophène déposé, il est facile de le dédoper par voie électrochimique, puis le redoper à nouveau. Le dédopage peut se faire in-situ ou dans une nouvelle solution ne contenant pas de monomère. Pour réaliser le dédopage du polymère, on court-circuite le circuit extérieur de la cellule (méthode des deux électrodes) ou on applique une tension de -0.2V/ECS à l'électrode de travail. Les courants sont cathodiques (négatifs) et varient comme indiqué sur la

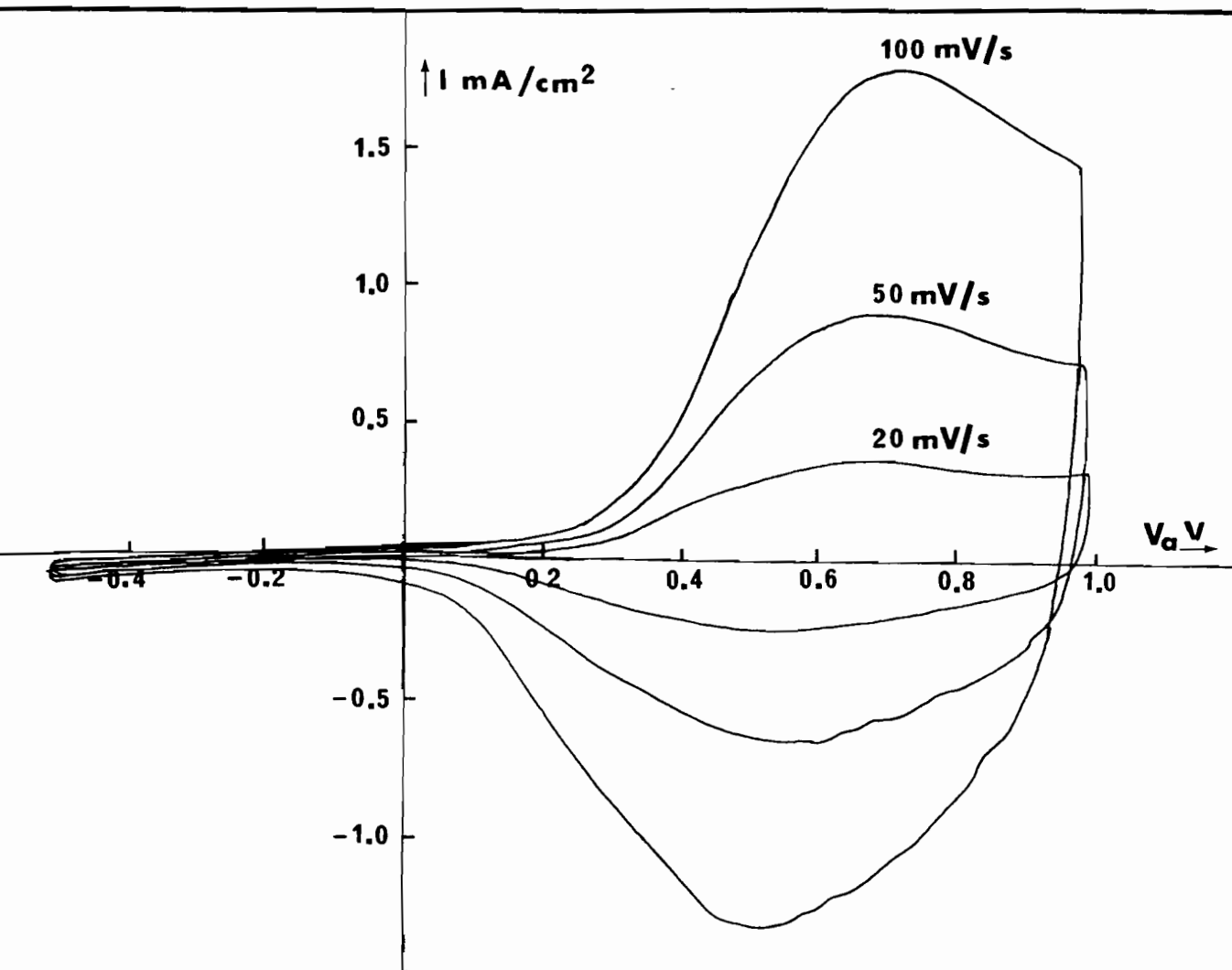


Figure 18 : Voltampérogramme cyclique du PT fabriqué à courant constant de  $10 \text{ mA/cm}^2$  sur ITO en milieu acétonitrile /  $\text{LiBF}_4$  (0.05 M) - Milieu d'analyse acétonitrile /  $\text{LiBF}_4$  (0.1 M) - Electrode de référence  $\text{Ag/Ag}^+$ .

figure 19. On arrête le dédopage lorsque le courant atteint une valeur négligeable de l'ordre de quelques microampères.

Pour redoper le polythiophène, le film toujours supporté par l'électrode de travail est rincé dans le solvant (acétonitrile ou carbonate de propylène) pour enlever les traces d'oligomères et de sels restés à la surface du polymère, puis replacer dans une autre cellule ne contenant que le solvant et le sel de fond ( $\text{LiBF}_4$  ou  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ ). Une contre électrode de platine et une électrode de référence complètent le dispositif.

En appliquant un potentiel variant entre 0.2 et 0.8 V/ECS, le film de polythiophène neutre se dope avec les anions du sel utilisé. Pour obtenir un taux de dopage relativement uniforme, l'application du potentiel se poursuit pendant quelques dizaines de minutes, jusqu'à ce que le courant devienne négligeable. Ce courant résiduel dépend fortement du potentiel appliqué à l'électrode de travail (fig. 20). L'observation de la variation du courant de charge en fonction du temps, montre qu'il n'y a pas d'équilibre qui s'établisse avec un courant nul. Au contraire il s'établit un régime permanent avec un courant  $I_L$ . Nous avons donc considéré que

la charge transférée au polymère était  $Q = \int_0^T (I - I_L) dt$  et nous nous sommes limités aux domaines de potentiel pour lesquels le courant  $I_L$  est suffisamment faible pour que la correction introduite ait un sens. Le taux de dopage est évalué à partir de la quantité de charge enlevée durant le dédopage. Cette évaluation est approximative, puisque dans les conditions où nous avons travaillé, il est difficile de limiter les phénomènes au seul dopage ou dédopage. Un certain nombre de réactions parasites ont lieu en même temps et consomment du courant.

\*\*\*\*\*

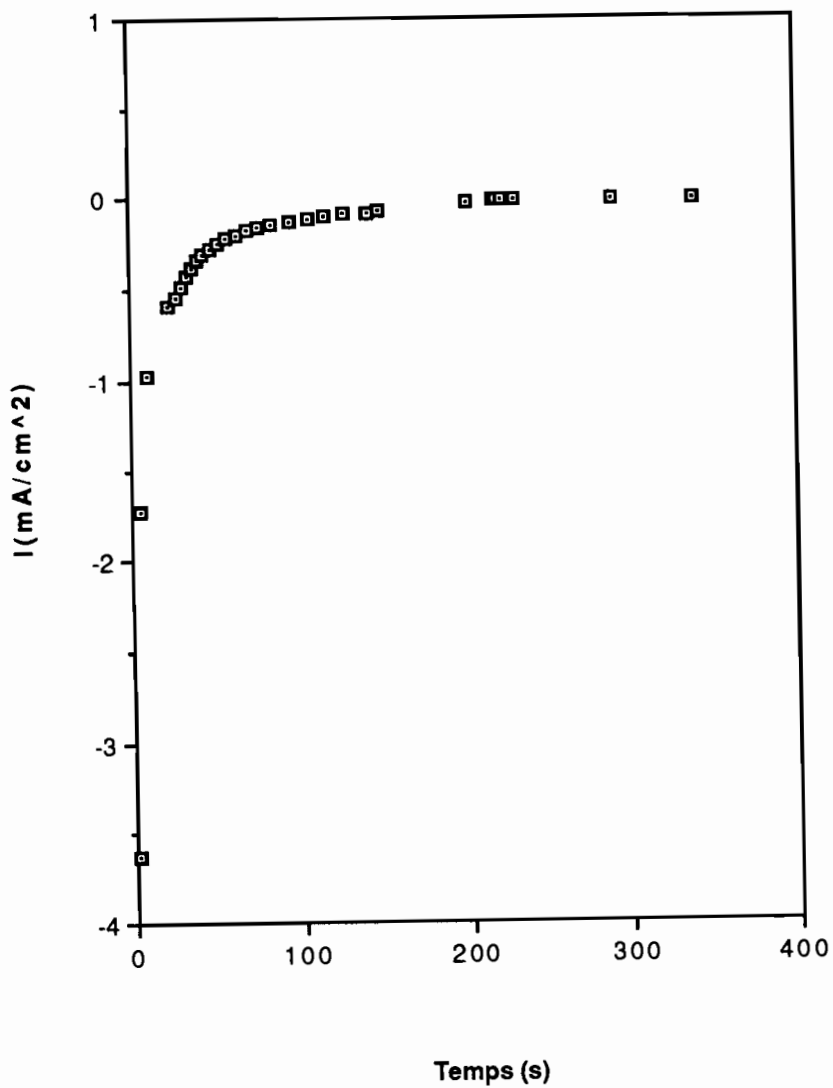


Figure 19 : Variation du courant de décharge du PMeT fabriqué sur platine à courant constant de 2 mA/cm<sup>2</sup> en milieu C.P / Bu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (0.05 M) - Milieu d'analyse C.P / Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.1 M) - Tension de polarisation 0.0 V / ECS.

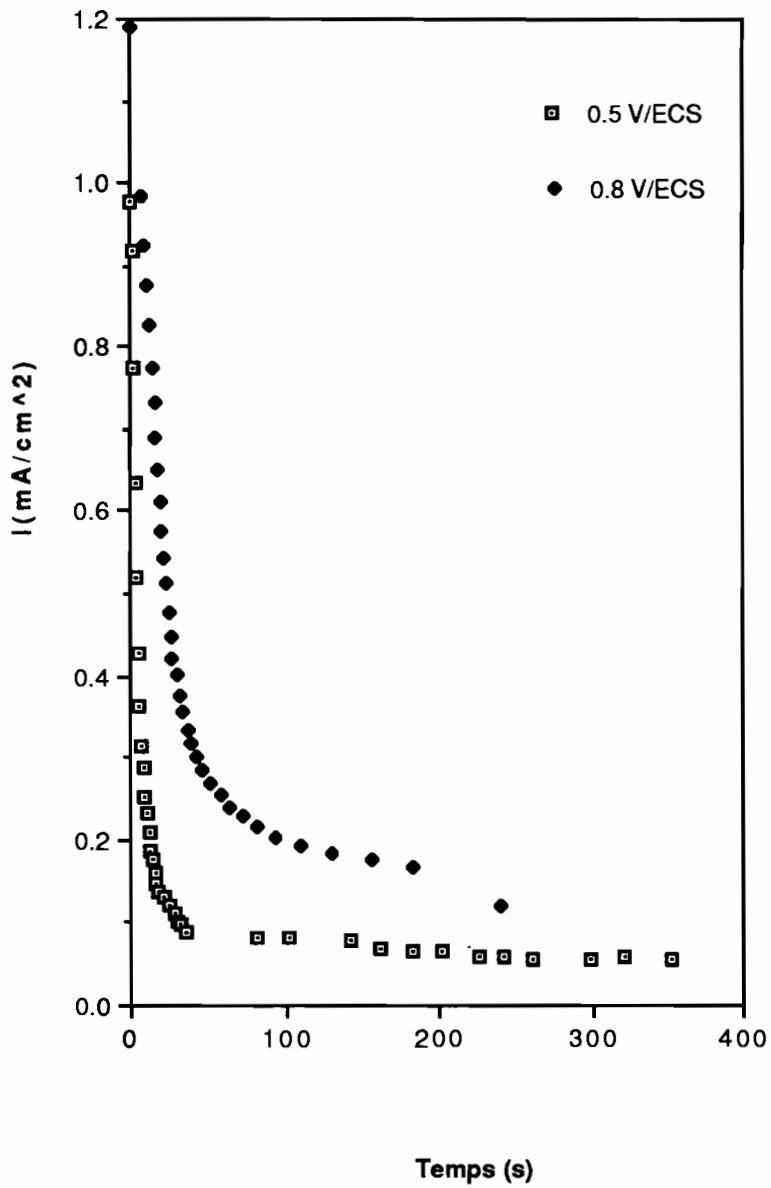


Figure 20 : Variation du courant de charge du PMeT fabriqué sur platine à courant constant de  $2 \text{ mA/cm}^2$  en milieu C.P /  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.05 M) - Milieu d'analyse C.P /  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  (0.1 M) - a) tension de polarisation 0.5 V / ECS  
 b) tension de polarisation 0.8 V / ECS.

### III - MORPHOLOGIE

Dans ce paragraphe nous donnons les caractéristiques morphologiques des polythiophènes observés au microscope électronique à balayage. Cette étude a surtout pour but d'examiner l'incidence des conditions de synthèse ( nature des électrodes , composition des réactifs ... ) sur la morphologie des films, sachant que les propriétés électriques et électrochimiques sont certainement liées à la morphologie des films. Les films de polythiophène présentent différents aspects selon l'épaisseur. Les films examinés ont des épaisseurs comparables de l'ordre de 3500 nm.

Observé à l'œil nu les films de polythiophène ont en général une face assez brillante du côté de l'électrode et une face qui l'est moins et qui peut même être assez différente du côté de la solution. Cette simple observation montre que la surface est relativement irrégulière et une observation détaillée au microscope électronique à balayage nous donnera des informations plus fines.

#### ***III -1 Observation des films déposés sur une électrode de platine***

Sauf spécification contraire, les films sont préparés en mode potentiostatique à potentiel constant dans un milieu contenant 0.1 M de  $\text{LiBF}_4$ , 0.03 M de monomère, et l'acétonitrile comme solvant. Le potentiel appliqué est de 1.4 V et 1.2 V par rapport à une référence  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  respectivement pour les monomères de thiophène et de méthyl-3-thiophène.

Les photos 1 et 2 montrent une vue générale des deux faces, côté électrode ( photo 1 ), côté solution ( photo 2 ). Ces deux faces ont un aspect assez tourmenté, mais la face côté solution a en plus une apparence granulaire.

Pour une électrode très bien polie (photo 3), la morphologie est plus compacte. Cette photo montre des rainures parallèles, représentant probablement une réplique de la surface polie de l'électrode de platine. Le polymère couvre ainsi régulièrement la surface de l'électrode de travail.

Sur la photo 4 on voit que les irrégularités de surface prennent naissance très tôt dès les premières étapes de la croissance du film. Le côté gauche de la photo montre un fond continu sur lequel se détachent des îlots de sphérules plus ou moins éparses. La taille de ces sphérules est de l'ordre de 1 à 10  $\mu\text{m}$ . Ces petites sphérules sont probablement des nucléis dont la présence est indiquée par la boucle de nucléation ( fig. 11). La taille de ces sphérules augmentant avec le

temps, elles se recouvrent pour donner à la surface l'aspect d'un relief accidenté avec des "rides" et des "creux". Une vue agrandie de la surface (photo 5) montre que l'aspect granulé (aspect "choux fleurs" ) provient bien de la juxtaposition des sphérules qui elles mêmes ont un aspect rugueux.

Le dopage n'entraîne pas de changement important dans la morphologie des films. Par contre un changement très net de la morphologie est observé sur les films de poly(méthyl-3-thiophène). La surface montre des grappes nodulaires relativement compactes ( photo 6 ). Un double agrandissement de cette photo montre le caractère fibrillaire du matériau ( photo 7 ). Le poly(méthyl-3-thiophène), lorsqu'il est polymérisé par voie galvanostatique avec une densité de courant de 2 mA/cm<sup>2</sup>, en milieu carbonate de propylène avec les concentrations optimales de 0.05 M de sel (Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) et 0.18 M de monomère, a une surface ( photo 8 ) plus lisse et plus régulière comparativement à la photo 6 prise avec le même grandissement. A courant constant, la croissance du polymère est plus régulière, la densité du courant étant plus faible qu'à potentiel constant. La présence de fibrilles dans le poly(méthyl-3-thiophène), explique certainement sa conductivité relativement plus élevée que celle du polythiophène.

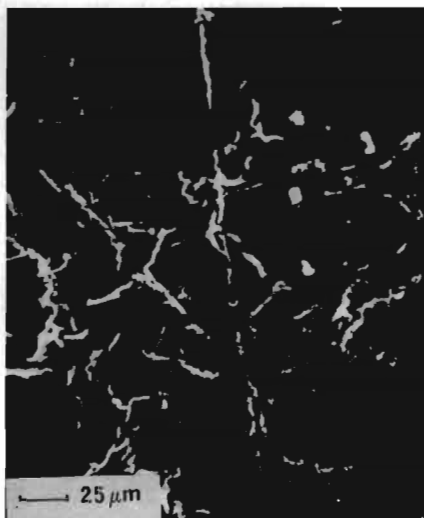
En résumé, on peut dire que la différence de morphologie observée entre les deux faces du polymère, résulte d'une dégradation des caractéristiques du polymère au cours de l'électrodéposition, le taux de défauts dans le matériau augmentant avec l'épaisseur.

### ***III - 2 Observation des films déposés sur une électrode d'I.T.O***

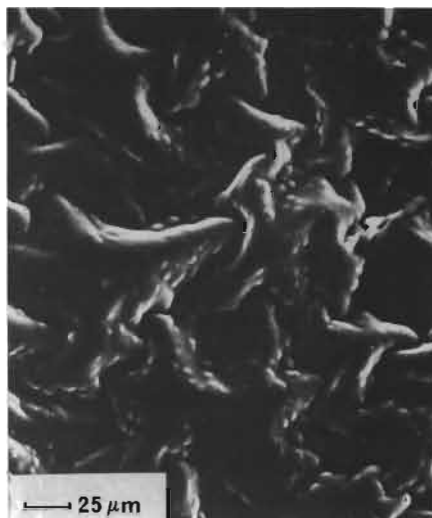
Les films présentés sur les clichés 9 et 10 sont réalisés dans le milieu acétonitrile contenant 0.2 M de monomère et 0.1 M de LiBF<sub>4</sub>, avec un potentiel appliqué de 4.7 V entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (méthode à deux électrodes). Pour les clichés suivants, la synthèse a été réalisée en mode galvanostatique avec une densité de courant de 10 mA/cm<sup>2</sup>.

Comme nous l'avons indiqué avec une électrode de platine, les deux faces ont également un aspect différent. La face côté électrode montre un aspect spongieux ( photo 9). Du côté de la solution, la surface du polymère est assez semblable à celle observée sur le platine. On a une juxtaposition de sphérules formant des boules jointives ( photo 10 ).





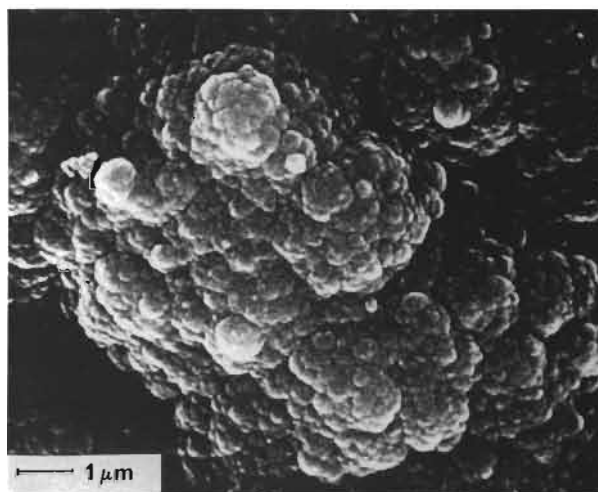
1 - Face côté électrode



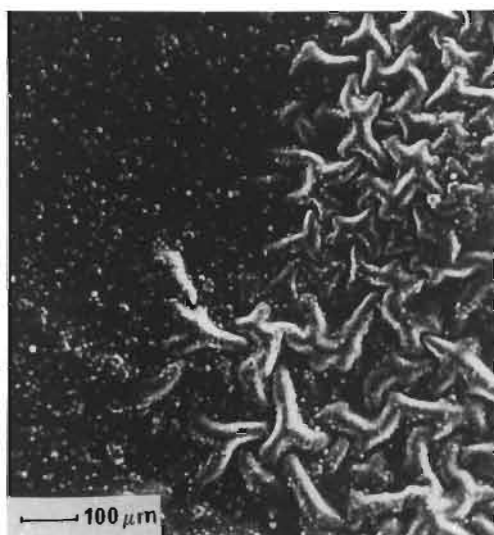
2 - Face côté solution



3 - Face côté électrode de platine polie



4 - Face côté solution (fort grossissement)



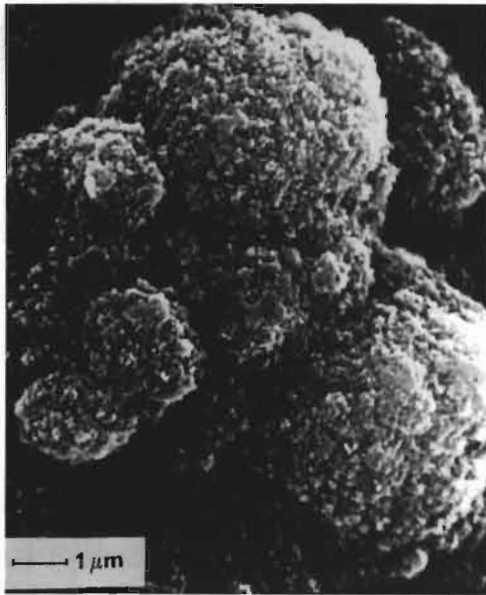
5 - Face côté solution (faible grossissement)

#### PLANCHE I A

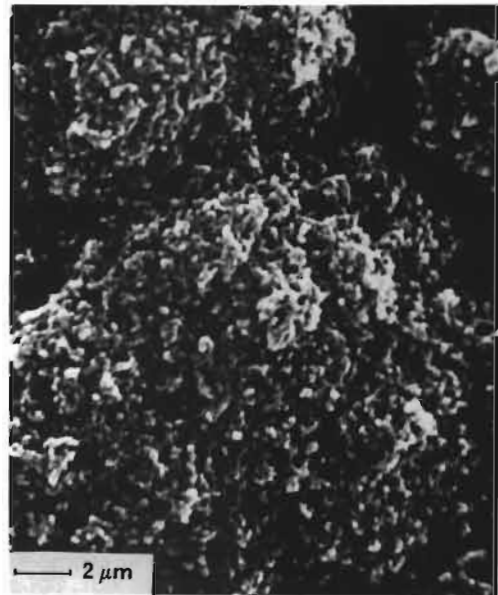
Morphologie des films de polythiophène électrodéposés sur électrode de Pt.

Milieu de synthèse :  $\text{CH}_3\text{CN}$  / thiophène : 0.03 M ;  $\text{LiBF}_4^-$  : 0.1 M.

Tension appliquée : 1.3 V / Ag /  $\text{Ag}^+$

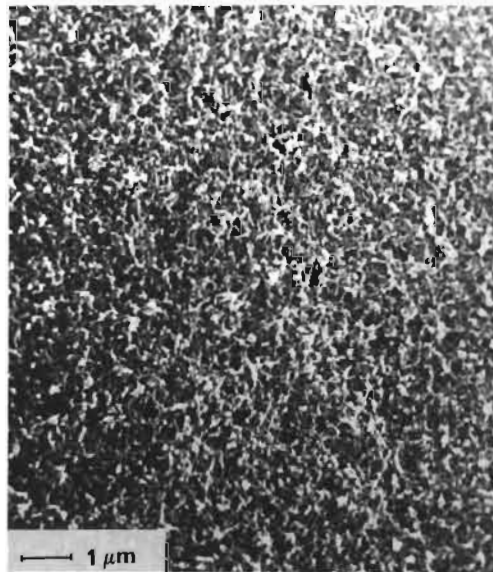


6 - Face côté solution



7 - Face côté solution (double grossissement)

Milieu de synthèse :  $\text{CH}_3\text{CN}$  / méthyl-3-thiophène : 0.03 M ;  $\text{LiBF}_4^-$  : 0.1 M.  
Tension appliquée : 1.2 V / Ag /  $\text{Ag}^+$

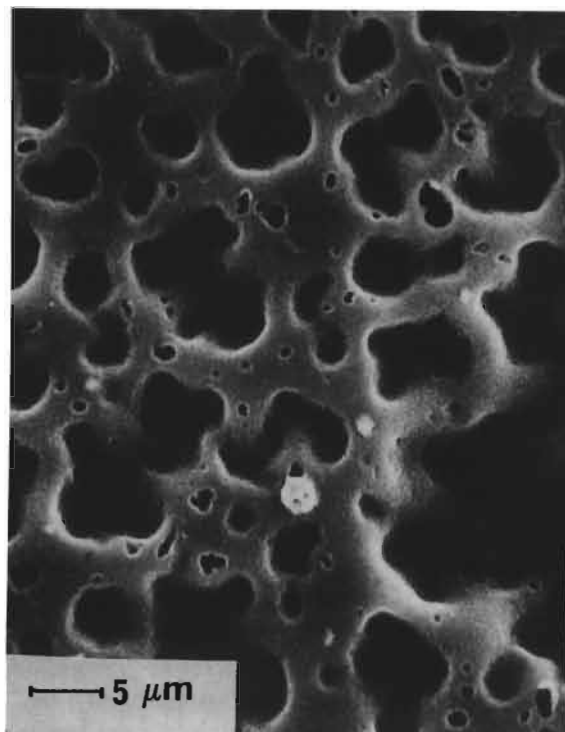


8 - face côté solution

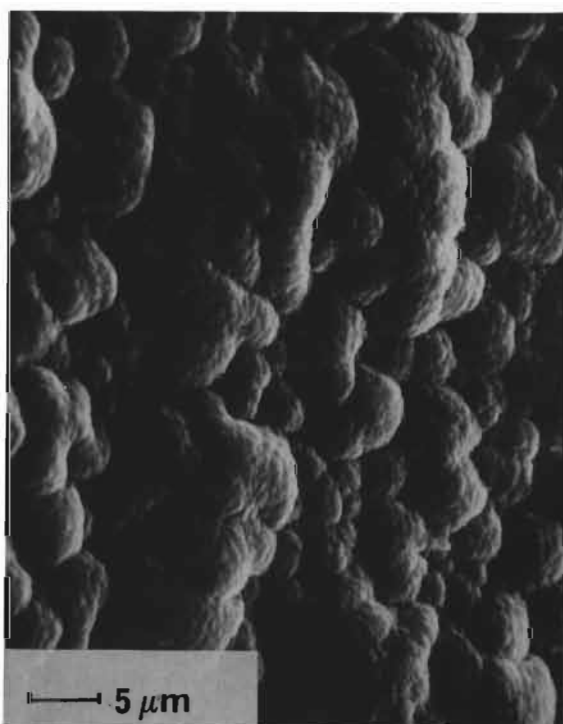
Milieu de synthèse : P.C / méthyl-3-thiophène : 0.18 M ;  $\text{NBu}_4 \text{PF}_6^-$  : 0.05 M.  
Densité de courant : 2 mA/cm<sup>2</sup>

## PLANCHE II A

Morphologie des films de polyméthyl-3-thiophène électrodéposés sur électrode de platine.



9 - Face côté électrode ITO



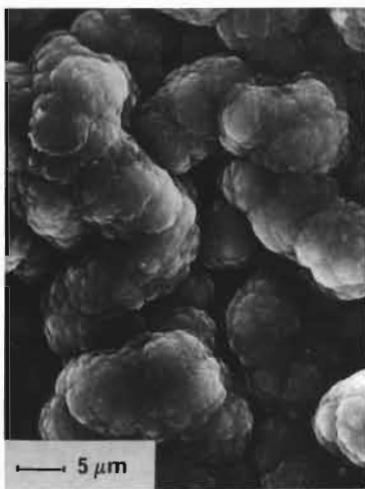
10 - Face côté solution

PLANCHE III A

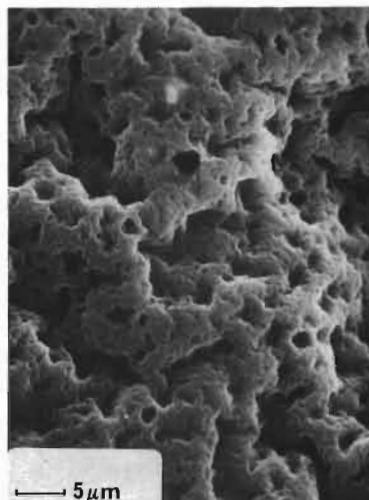
Morphologie des films de polypyrrolène électrodéposés sur électrode d' ITO.

Milieu de synthèse :  $\text{CH}_3\text{CN}$  / thiophène : 0.2 M ;  $\text{LiBF}_4^-$  : 0.1 M.

Tension appliquée : 4.7 V (méthode des deux électrodes)

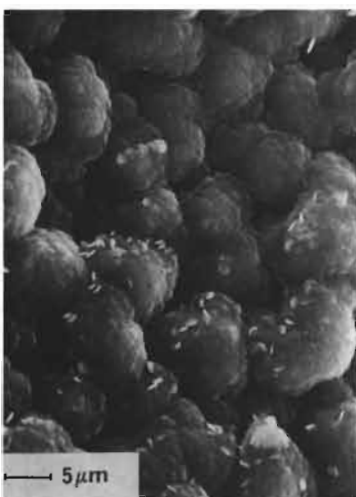


11 - Face côté solution

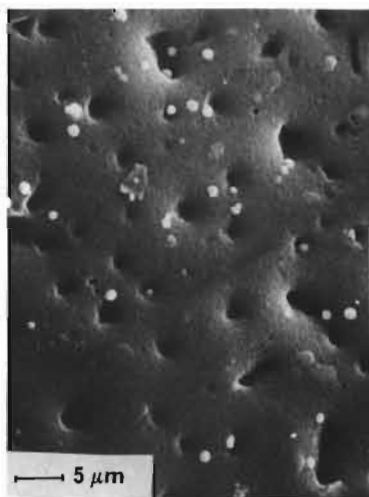


12 - Face côté électrode

Concentration monomère = 0.15 M



13 - Face côté solution

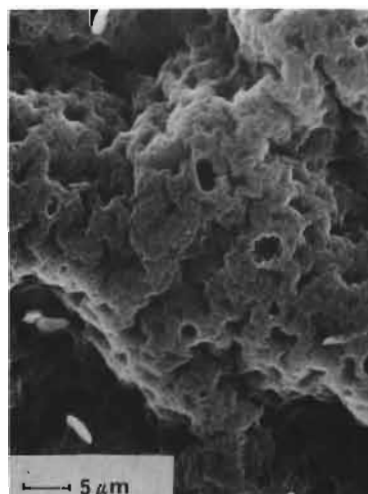


14 - Face côté électrode

Concentration monomère = 0.18 M



15 - Face côté solution



16 - Face côté électrode

Concentration monomère = 0.20 M

#### PLANCHE IV A

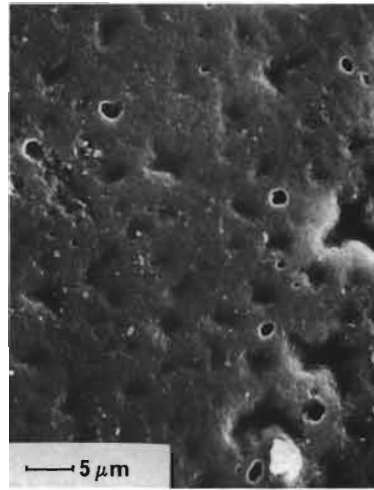
Influence de la concentration du monomère sur la morphologie des films de polythiophène électrodéposés sur électrode d'ITO.

Milieu de synthèse :  $\text{CH}_3\text{CN} / \text{LiBF}_4^-$  : 0.1 M ; thiophène.

Densité de courant : 10 mA / cm<sup>2</sup>



17 - Face côté solution

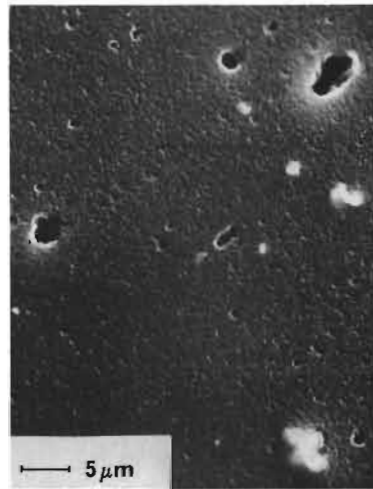


18 - Face côté électrode

Concentration  $\text{LiBF}_4^- = 0.03 \text{ M}$



19 - Face côté solution



20 - Face côté électrode

Concentration  $\text{LiBF}_4^- = 0.05 \text{ M}$



21 - Face côté solution



22 - Face côté électrode

Concentration  $\text{LiBF}_4^- = 0.10 \text{ M}$

#### PLANCHE V A

Influence de la concentration du sel sur la morphologie des films de polythiophène électrodéposés sur électrode d'ITO.

Milieu de synthèse : PC / monomère : 0.1 M ;  $\text{LiBF}_4^-$ .

Densité de courant : 10 mA / cm<sup>2</sup>

Les conditions du milieu de synthèse affectent la morphologie du polymère : densité de courant, solvant, concentration du monomère, nature et concentration du sel. Les photos 11 à 16 montrent l'évolution de la surface avec la variation de la concentration de monomère. Le film réalisé avec une concentration de monomère de 0.18 M ( photo 13 ) présente moins de protubérences et la surface effective est plus grande que pour les autres films , avec le même volume occupé. La face côté électrode est plus lisse et montre un aspect moins spongieux ( photo 14 ).

Les photos 17 à 22 montrent l'évolution de la surface en fonction de la concentration du sel électrolytique. On voit qu'à faible concentration la surface côté solution présente des boules de diamètres sensiblement voisins, de l'ordre de 6  $\mu\text{m}$  ( photo 17 ) et la surface côté électrode est très irrégulière ( photo 18 ). Pour une concentration de 0.05 M, la surface côté solution montre un fond continu relativement lisse composé de sphérules de faibles diamètres (de l'ordre de 1  $\mu\text{m}$  ) sur lequel se dégagent de façon aléatoire des boules de plus grandes tailles (6 à 8  $\mu\text{m}$  ). La face côté électrode ( photo 20 ) est beaucoup plus homogène. A forte concentration de sel (0.1 M ) la surface apparaît plus rugueuse la taille des boules peut atteindre 10 à 12  $\mu\text{m}$  ( photo 21 ). La face côté électrode a l'aspect d'une peau d'orange avec quelques éruptions ( photo 22 ).

La comparaison des photos ( 13 - 19 ) et ( 14 - 20 ) montre l'influence du solvant sur la morphologie des films de polythiophène. Les films préparés dans le carbonate de propylène sont en général moins rugueux.

### **III - 3 Conclusion**

Des différences de morphologie apparaissent nettement sur les deux faces lorsqu'on change l'électrode support ( platine ou I.T.O ), mais ce sont les conditions de synthèse qui change la morphologie générale du film : une structure fibrillaire du polymère entraîne une augmentation de la surface active et de la perméabilité aux espèces en solution, ce qui est intéressant pour l'élaboration d'électrodes modifiées.

\*\*\*\*\*

## IV - MESURES OPTIQUES

L'étude des propriétés optiques des films de polythiophène nous donne des renseignements importants sur les constantes optiques du matériau.

Les films sont déposés sur du verre conducteur ( I.T.O ) et l'éclairage se fait du côté de la couche. L'analyse des spectres de transmission (totale et diffuse) et de réflexion (totale et diffuse) nous permet de déterminer des paramètres caractéristiques tels que le coefficient d'absorptivité  $\alpha(\lambda)$ , le coefficient de réflexion et d'évaluer la largeur de bande interdite du polythiophène non dopé considéré comme un semiconducteur.

### ***IV .1 Spectres de réflexion et de transmission (350 - 1400 nm)***

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques du polythiophène dans le domaine du visible et du proche infrarouge. Les mesures de transmission et de réflexion dans ce domaine ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre *Beckman UV5240* équipé d'une sphère intégratrice *Acta UV520* qui permet de tenir compte de la lumière diffusée par les films.

Les films de polythiophène diffusent une partie de la lumière dans la zone de faible absorption. La transmission totale est de l'ordre de 60% et la réflexion totale est de l'ordre de 15% dans tout le visible (fig. 21).

Des franges d'interférences apparaissent tant en transmission qu'en réflexion dans la zone du proche infrarouge. La transmission décroît au niveau du seuil d'absorption mais la décroissance n'est pas très abrupte. Une transition interbande apparaît autour de 600 nm.

L'augmentation du taux de dopage diminue le coefficient de transmission dans la zone de 600 à 800 nm et on note la disparition du seuil d'absorption lorsque le polymère est fortement dopé (fig. 22). De plus, une forte augmentation du coefficient de réflexion est observée dans l'infrarouge, suggérant un comportement métallique du matériau.

### ***IV.2 Spectres d' absorption infrarouge (500 - 4000 cm<sup>-1</sup>)***

Le but de cette étude est de vérifier la qualité des polythiophènes synthétisés au laboratoire. Par spectrométrie infrarouge on peut observer certains modes de

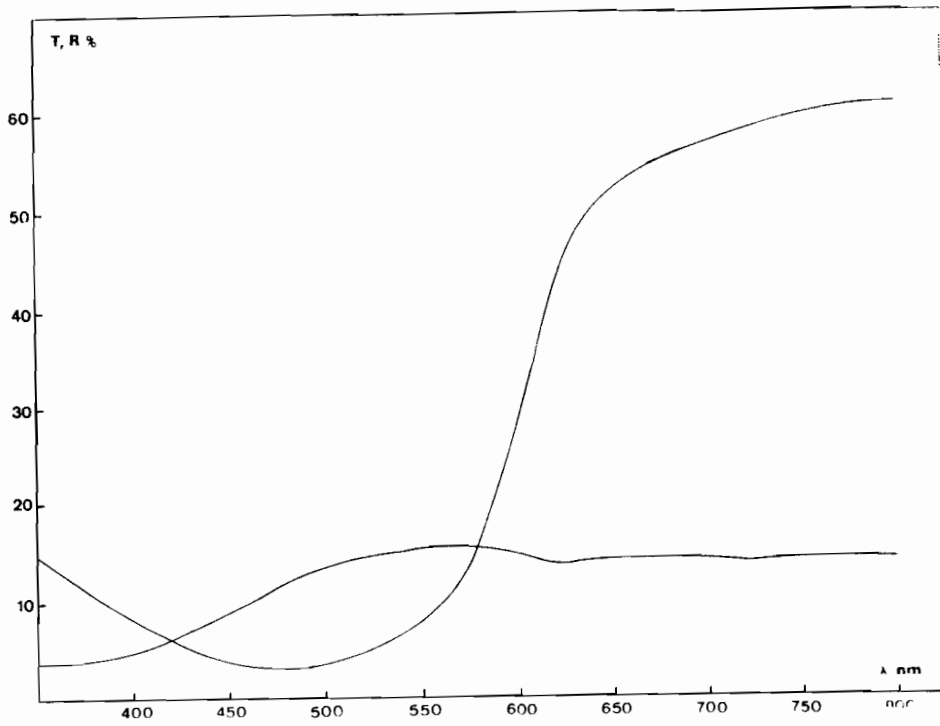


Figure 21 : Spectre de réflexion et de transmission du PMeT non dopé.

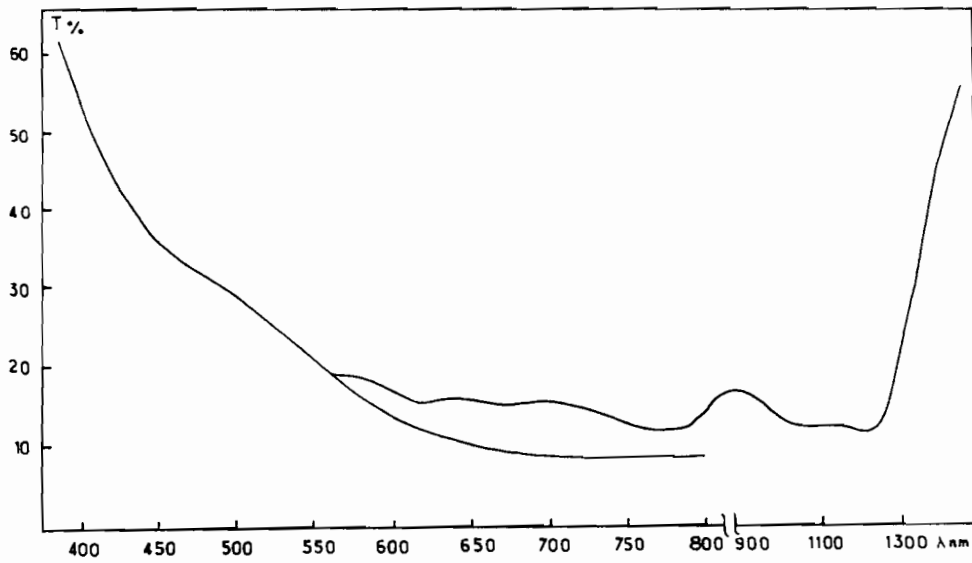


Figure 22 : Spectre de réflexion et de transmission du PMeT dopé  $\text{PF}_6^-$ .



vibration du polymère et déceler éventuellement les défauts pouvant affecter la chaîne polymérique.

Les mesures d'absorption dans l'infrarouge ont été réalisées avec un spectromètre par transformée de Fourier *Brucker* IFS 113V. Il est équipé d'un microordinateur qui assure le pilotage et le traitement de l'interférogramme.

La figure 23 montre le spectre d'un film de polythiophène directement issu de la fabrication c'est à dire fortement dopé. Il est très absorbant et le spectre est dominé par une série de bandes fortes et larges dans la région  $1000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ . Plusieurs bandes plus faibles et plus fines sont présentes entre  $500$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Entre  $2000$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , on observe une large bande intense due à l'absorption des porteurs libres.

Pour un film non dopé (fig. 24), on remarque une très forte diminution de l'absorption dans la région  $1000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ , certaines raies en dessous de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  ne changent pratiquement pas et le film devient transparent entre  $2000$  et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  puis qu'on observe des franges d'interférence. L'analyse détaillée de ces spectres n'étant pas l'objet de notre étude nous sommes contents de constater la similitude de nos spectres avec ceux publiés dans la littérature. Ce qui atteste que notre matériau est comparable à ceux synthétisés par les autres laboratoires.

La possibilité de dédoper le polythiophène par voie chimique a été signalée par plusieurs auteurs [30,48,56,66]. Les méthodes proposées consistent à plonger le film de polythiophène dans une solution d'ammoniaque ou dans du méthanol. En essayant ces méthodes nous sommes arrivés aux conclusions suivantes:

i) Avec une solution d'ammoniaque (8 %), on réalise un dédopage au bout de 20 à 30 minutes, un dédopage analogue n'est obtenu avec le méthanol qu' au bout de 8 à 10 heures. La durée du dédopage est fonction de l'épaisseur des films. Par exemple pour des films de quelques dizaines de nanomètres, on obtient un dédopage dans l'ammoniaque en moins de 5 mn.

ii) Le dédopage dans ces milieux s'accompagne d'une altération de la chaîne par fixation de l'oxygène sur des atomes de carbone. Nous observons en effet l'apparition d'une bande d'absorption vers  $1630 \text{ cm}^{-1}$  en spectroscopie infrarouge que l'on attribue à la liaison  $\text{C} = \text{O}$ .

\*\*\*\*\*

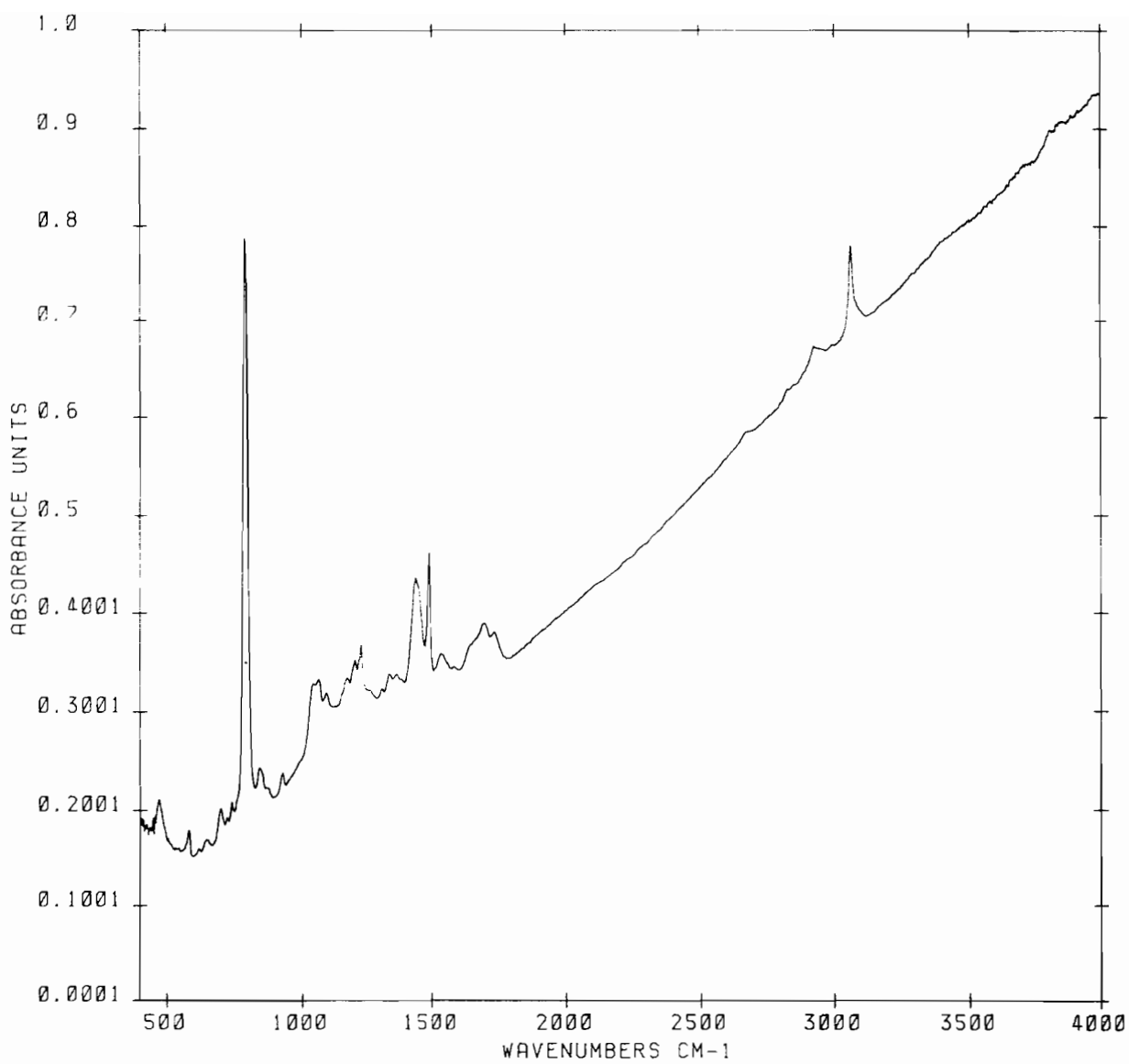


Figure 23.: Spectre d'absorption infrarouge d'un film de PT dopé  $\text{BF}_4^-$ .

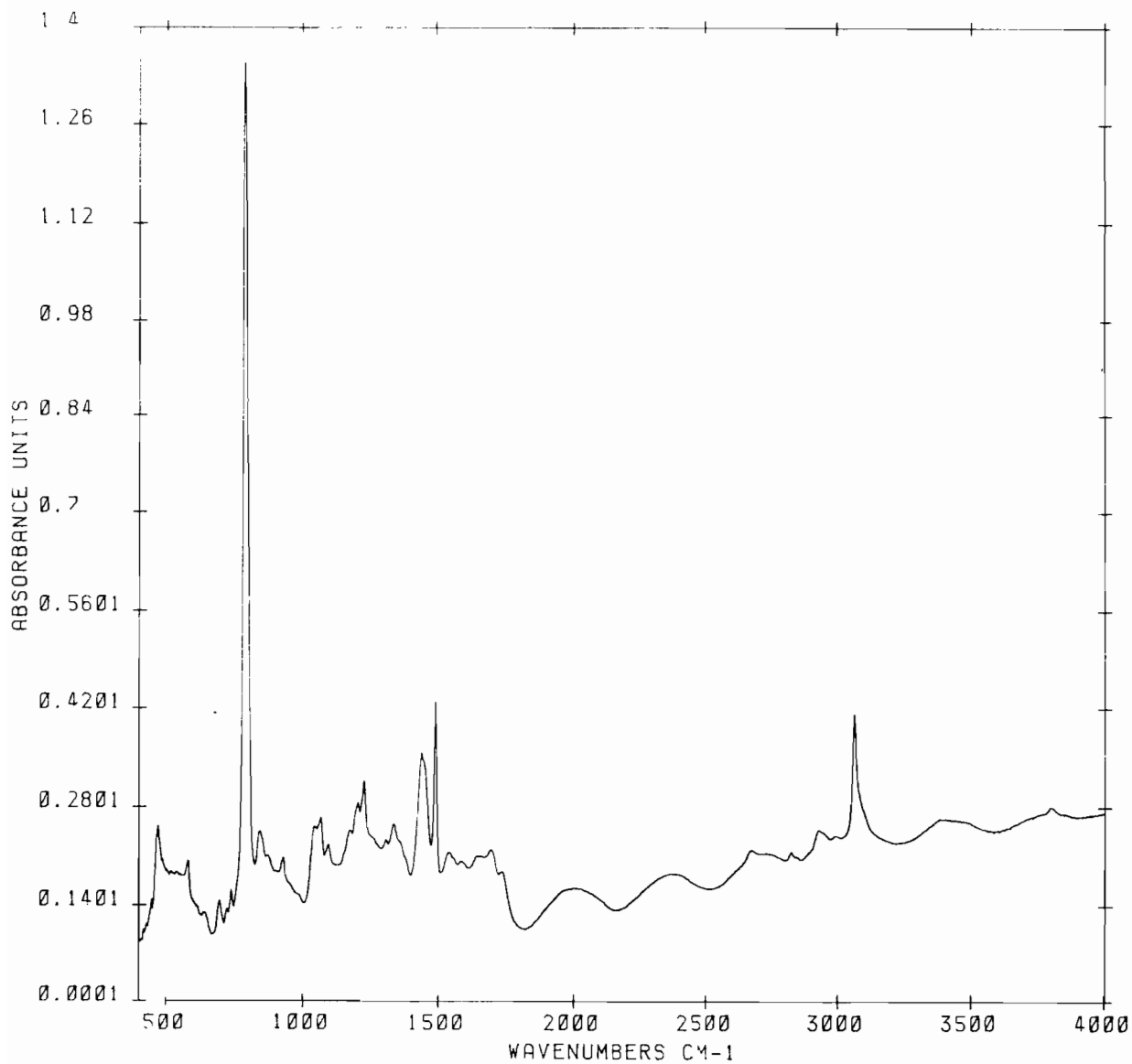


Figure 24 : Spectre d'absorption infrarouge d'un film de PT dédopé dans le méthanol pendant 10 H.

## V- MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

### V.1 Généralités

Le problème principal de la mesure de conductivité est la réalisation de bons contacts ohmiques sur les films. On peut utiliser avec une bonne approximation la méthode des quatre contacts au moyen de fils d'or collés sur le film de polymère à l'aide d'une laque de carbone (Electrodag +502). Il est indispensable de réaliser des contacts uniformes afin de limiter les erreurs sur la détermination des dimensions de l'échantillon nécessaires dans le calcul de la conductivité.

Pour effectuer les mesures, on fait passer un courant constant entre les deux contacts extérieurs et on mesure la tension aux bornes des deux contacts intérieurs en appliquant la loi d'Ohm. On élimine ainsi les résistances de contact.

### V.2 Variation de la conductivité avec la température

Les films de polythiophène sont plaqués sur un support de verre, puis introduits dans un cryostat régulé en température de 330 à 80 K.

Nous étudions ainsi l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température et du taux de dopage. La technique de dopage est celle décrite au paragraphe II.2.2. Notre but est d'étudier les mécanismes de conduction dans ces matériaux.

Sur la figure 25 nous présentons la variation de la conductivité électrique  $\sigma_{dc}$  du thiophène dopé en fonction de la température pour plusieurs taux de dopage. On observe qu'à fort taux de dopage  $\sigma_{dc}$  atteint  $100 \text{ S.cm}^{-1}$  et varie très peu entre la température ambiante et celle de l'azote liquide. Lorsque le taux de dopage varie de 1 à 30 %, la conductivité à la température ambiante augmente de 3 ordres de grandeur.

La figure 26 représente l'évolution de la conductivité du poly(méthyl-3-thiophène) dopé avec l'ion  $\text{PF}_6^-$ . On constate une évolution similaire à celle du polythiophène. La conductivité  $\sigma_{dc}$  augmente fortement avec la température quand le taux de dopage baisse.

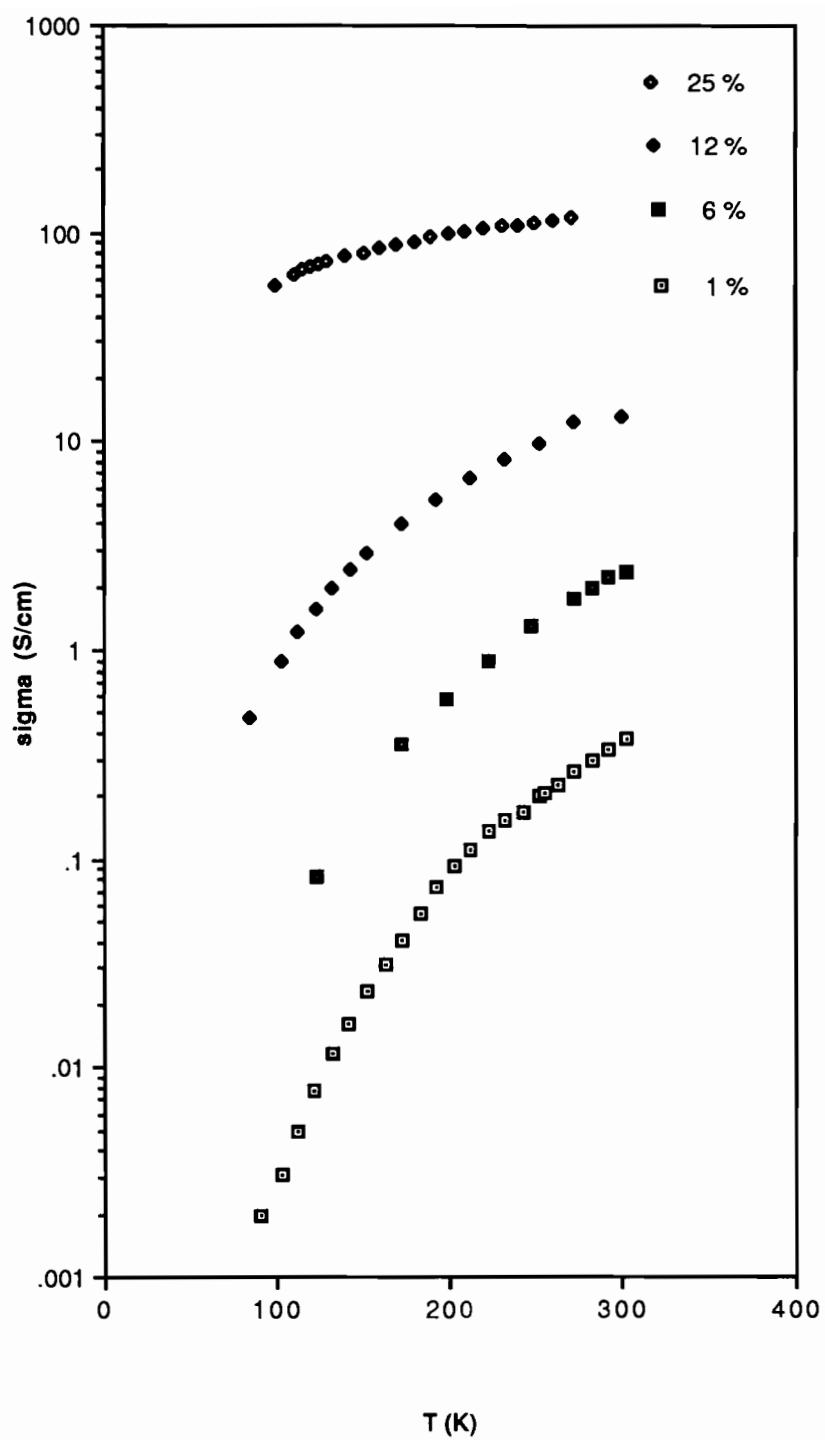


Figure 25 : Variation de la conductivité électrique du PT en fonction de la température et du taux de dopage.

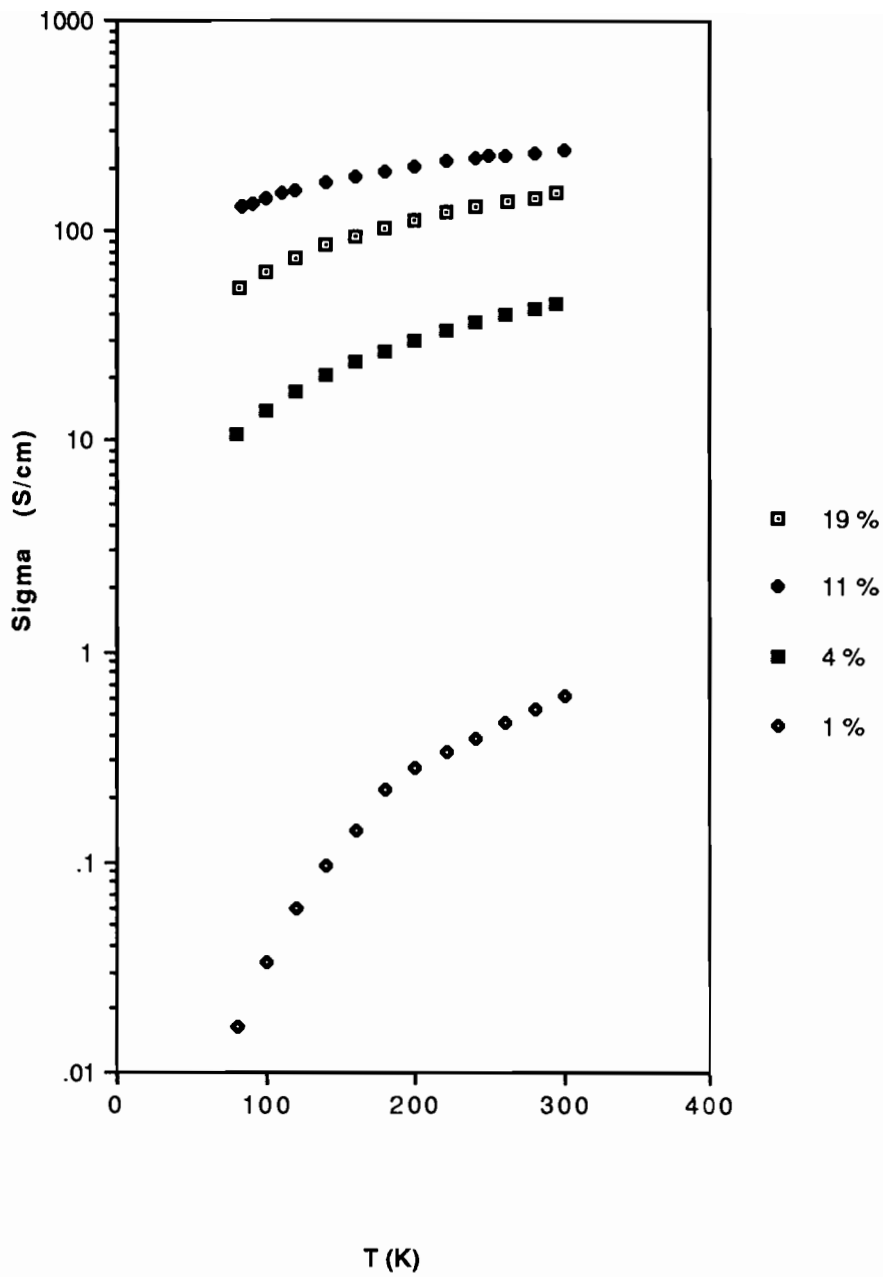


Figure 26 : Variation de la conductivité électrique du PMeT en fonction de la température et du taux de dopage.

### V.3 Etude de la stabilité des polythiophènes dopés

Les polythiophènes dopés et non dopés se prêtent à certaines applications en tant que métal ou semiconducteur comme dans les jonctions p-n, les diodes Schottky ou bien la photoélectrochimie. Afin de mettre à profit ces propriétés, il est nécessaire d'étudier la stabilité de ces matériaux à l'air. Dans leurs premiers travaux *Tourillon et Garnier* [78] à travers des mesures de conductivité, de microanalyse élémentaire, et de spectroscopie infrarouge, concluent que le polythiophène et ses dérivés sont stables à l'air.

Le PT et le PMeT sont électrodéposés sur une électrode de platine en milieu carbonate de propylène avec les sels suivants :  $\text{LiBF}_4$  et  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  à la concentration de 0.05 M. La concentration du monomère est de 0.18 M, la synthèse se fait en mode galvanostatique avec une densité de courant de  $2 \text{ mA/cm}^2$ . Les polymères issus de ces synthèses seront donc dopés avec les ions  $\text{BF}_4^-$  et  $\text{PF}_6^-$ . Ils seront par la suite exposés à l'air libre et la conductivité mesurée en fonction du temps d'exposition. La figure 27 représente cette évolution. Nous constatons sur cette figure :

- Pour le polythiophène, la conductivité décroît très vite les premiers jours et plus lentement les jours suivants. Cette évolution dépend de la nature du dopant, puisque le polythiophène dopé avec l'ion  $\text{PF}_6^-$  présente une meilleure stabilité à l'air que le PT dopé avec l'ion  $\text{BF}_4^-$ . En effet, après 8 jours d'exposition à l'air, la conductivité chute respectivement de près de 3 ordres de grandeur et de 5 ordres de grandeur pour ces deux dopants.

- Pour le polyméthyl-3-thiophène, on observe un comportement différent. En effet, pour ce polymère, la conductivité est quasiment constante quelque soit l'anion avec lequel il a été dopé. Nos résultats sont en accord avec des travaux récents [47,79] dans lesquels, il a été constaté une meilleure stabilité à l'air du polyméthyl-3-thiophène.

En conclusion, la stabilité à l'air du PT et du PMeT dépend de la nature du dopant. Le PMeT est stable à l'air contrairement au PT, il sera donc préférable pour d'éventuelles applications.

\*\*\*\*\*

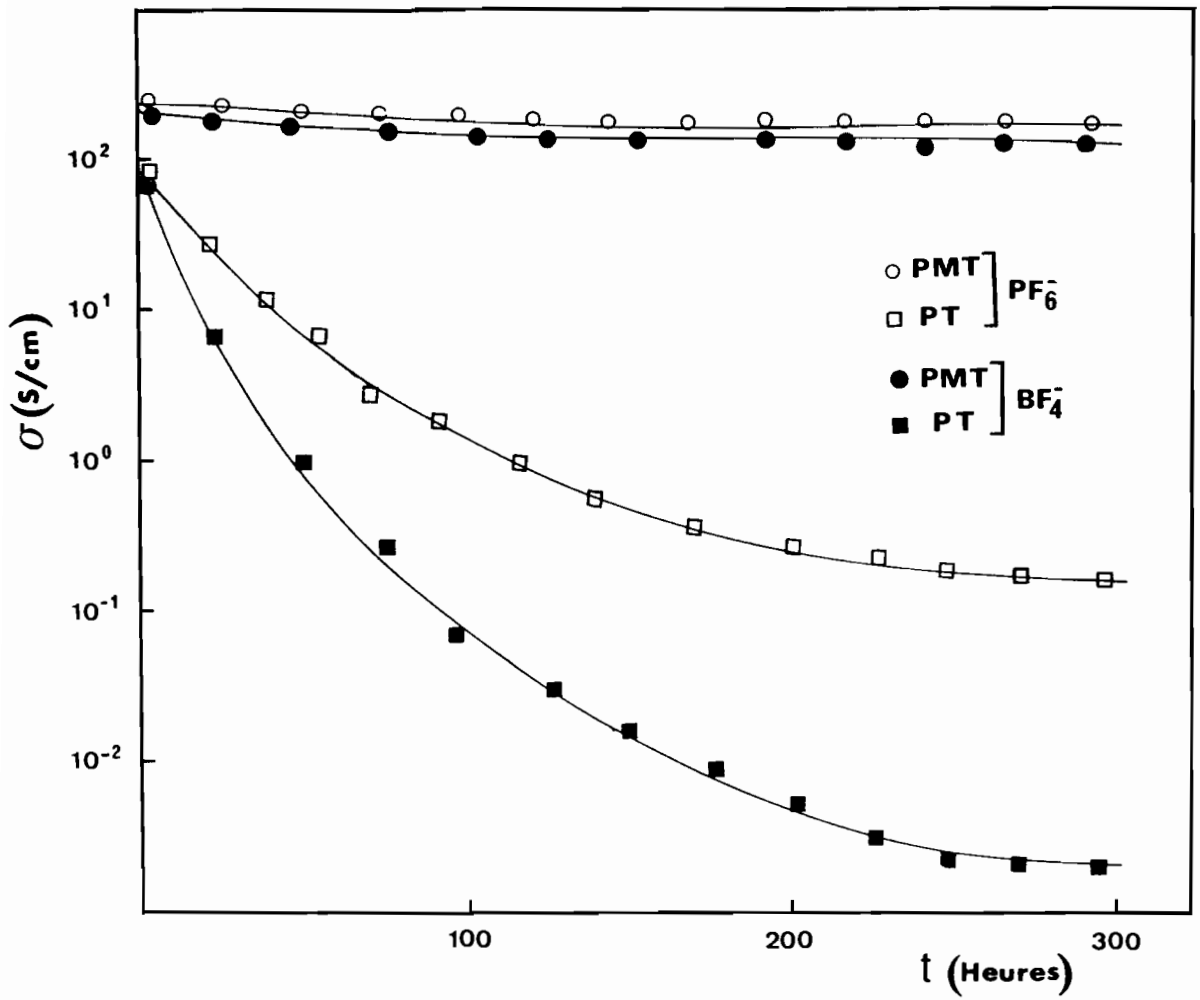


Figure 27 : Evolution relative de la conductivité électrique du PT et du PMeT en fonction du temps.



## VI - MESURE D'IMPEDANCE

### VI .1 Généralités

La spectroscopie d'impédance est une technique classique en électrochimie pour séparer les différentes étapes cinétiques suivies par les charges lors des réactions électrochimiques. Pour un système électrochimique simple (électrode / solution), l'impédance est la réponse de l'interface à une perturbation électrique.

La mesure de l'impédance se fait à l'état stationnaire, en superposant au potentiel fixé de l'électrode de travail un signal sinusoïdal de pulsation  $\omega$ . On mesure l'amplitude du courant alternatif résultant et le déphasage de ce courant par rapport au potentiel pour en déduire l'impédance du système ; et on représente dans le plan complexe les variations de la partie imaginaire  $\text{Im} ( Z )$  en fonction de la partie réelle  $\text{Re} ( Z )$ . Ce diagramme est appelé diagramme de Nyquist.

Dans certains cas, le système peut être représenté par un circuit électrique équivalent comprenant des résistances, des capacités, des inductances, et des impédances remarquables comme celle de Warburg. La nature de ces éléments du circuit est révélatrice des mécanismes réactionnels intervenant dans le système électrochimique étudié.

Les polymères organiques conducteurs ont fait l'objet de nombreuses études par des mesures d'impédance [76, 80-85]. Les auteurs s'accordent à décrire les films de polymère comme des systèmes poreux, présentant une réaction électrochimique de dopage de type faradique, la cinétique de dopage étant limitée par le transport des anions dans le matériau (diffusion et / ou migration).

### VI . 2 Résultats expérimentaux

Nous avons réalisé une série de mesures d'impédance complexe sur des couches de poly(méthyl-3-thiophène) d'épaisseur comprise entre 200 et 300 nm. Le milieu d'analyse est composé du carbonate de propylène comme solvant et  $\text{LiBF}_4$  (0.1 M) comme électrolyte support.

Les mesures d'impédance dans la gamme de fréquence 5 -  $10^5$  Hz sont données en comparant le potentiel et le courant lorsqu'une tension sinusoïdale d'amplitude 3 mV est superposée à la polarisation directe de l'électrode de travail délivrée par le potentiostat.

Dans cette partie nous donnons une analyse qualitative de l'évolution des diagrammes d'impédance en fonction du potentiel de l'électrode de travail. Nous avons d'abord enregistré le diagramme de l'électrode d'ITO nue (fig.28), ensuite nous avons étudié l'évolution des diagrammes d'impédance de l'électrode ITO/PMeT pour des polarisations croissantes. A l'état neutre ( $V_a = 0.0 \text{ V} / \text{ECS}$ ), le diagramme (fig.29) fait apparaître l'amorce de la boucle hautes fréquences ( $100 \text{ kHz} < f < 100 \text{ Hz}$ ), traduisant l'existence d'une résistance indépendante de la fréquence. Pour les fréquences inférieures à 100 Hz, on a une portion de droite de pente proche de l'unité qui décrit en général un phénomène limité par la diffusion au sein du film. La présence d'une résistance non compensée provoque un décalage à l'origine.

Pour des polarisations croissantes, les diagrammes de Nyquist sont donnés par la figure 30. L'oxydation du film s'accompagne d'une diminution du diamètre des semi-cercles. Des diagrammes similaires sont obtenus avec d'autres polymères conducteurs tels que le polypyrolle [76,81,82], le polythiophène [80] et le polyméthyl-3-thiophène [83,85] ou d'autres polymères [86,87]. Ils sont relatifs aux propriétés de la couche polymérique. Dans tous les cas la présence de la couche de polymère provoque un déplacement du centre des semi-cercles en dessous de l'axe des réels. Ce déplacement observé pour des électrodes poreuses ou de type fractal [84], indique qu'un modèle simple n'est pas suffisant pour décrire ces diagrammes [87]. Le caractère bloquant ( purement capacitif) signalé par plusieurs auteurs [80,83,85], n'est observé sur nos diagrammes, puis que ce dernier apparaît pour des fréquences inférieures à 2 Hz.

\*\*\*\*\*

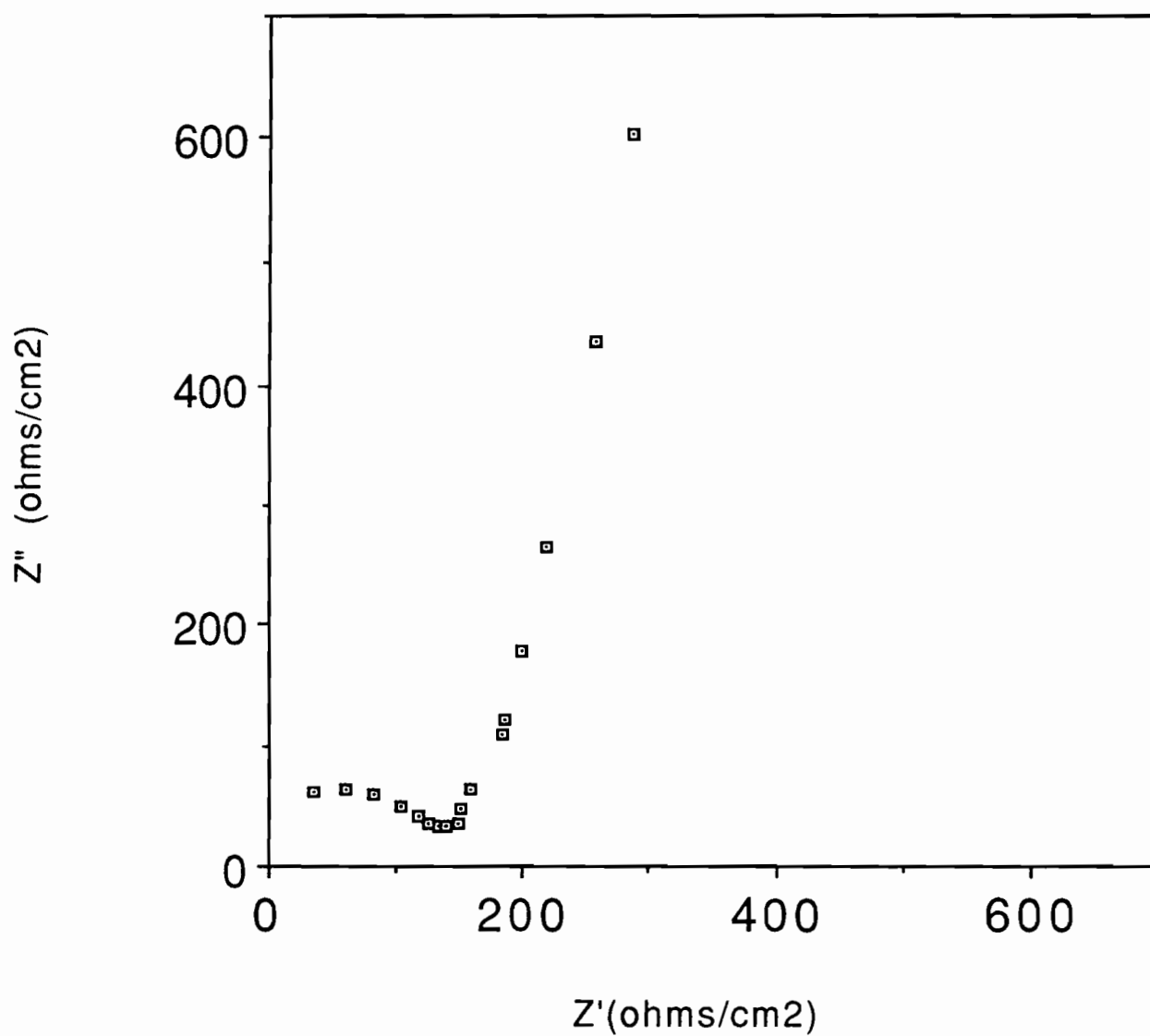


Figure 28 : Diagramme de Nyquist de l'électrode d'ITO en milieu PC / LiBF<sub>4</sub> (0.1 M)  
Tension de polarisation 0.0 V / ECS.

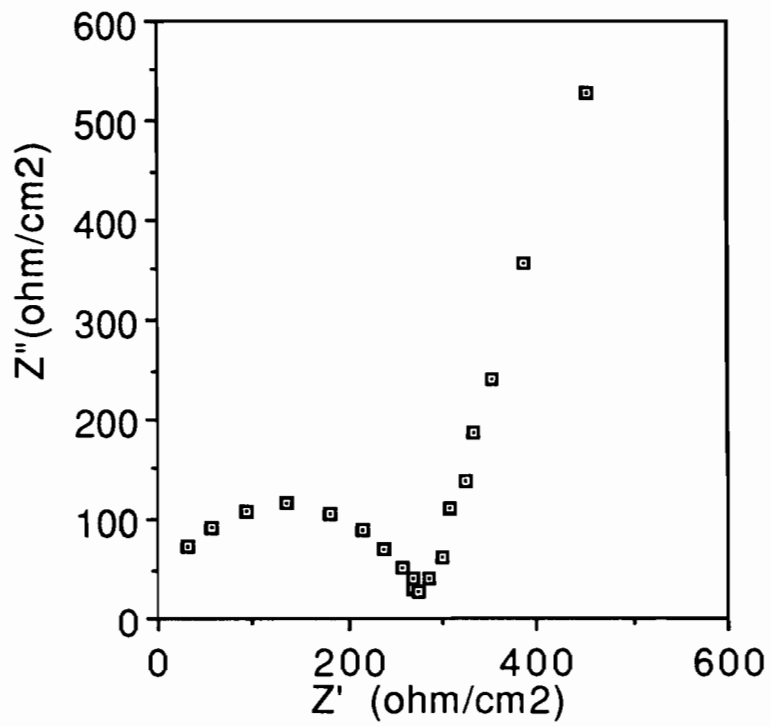


Figure 29 : Diagramme de Nyquist d'un film de PMeT en milieu PC / LiBF<sub>4</sub> (0.1 M)  
Tension de polarisation 0.0 V / ECS.

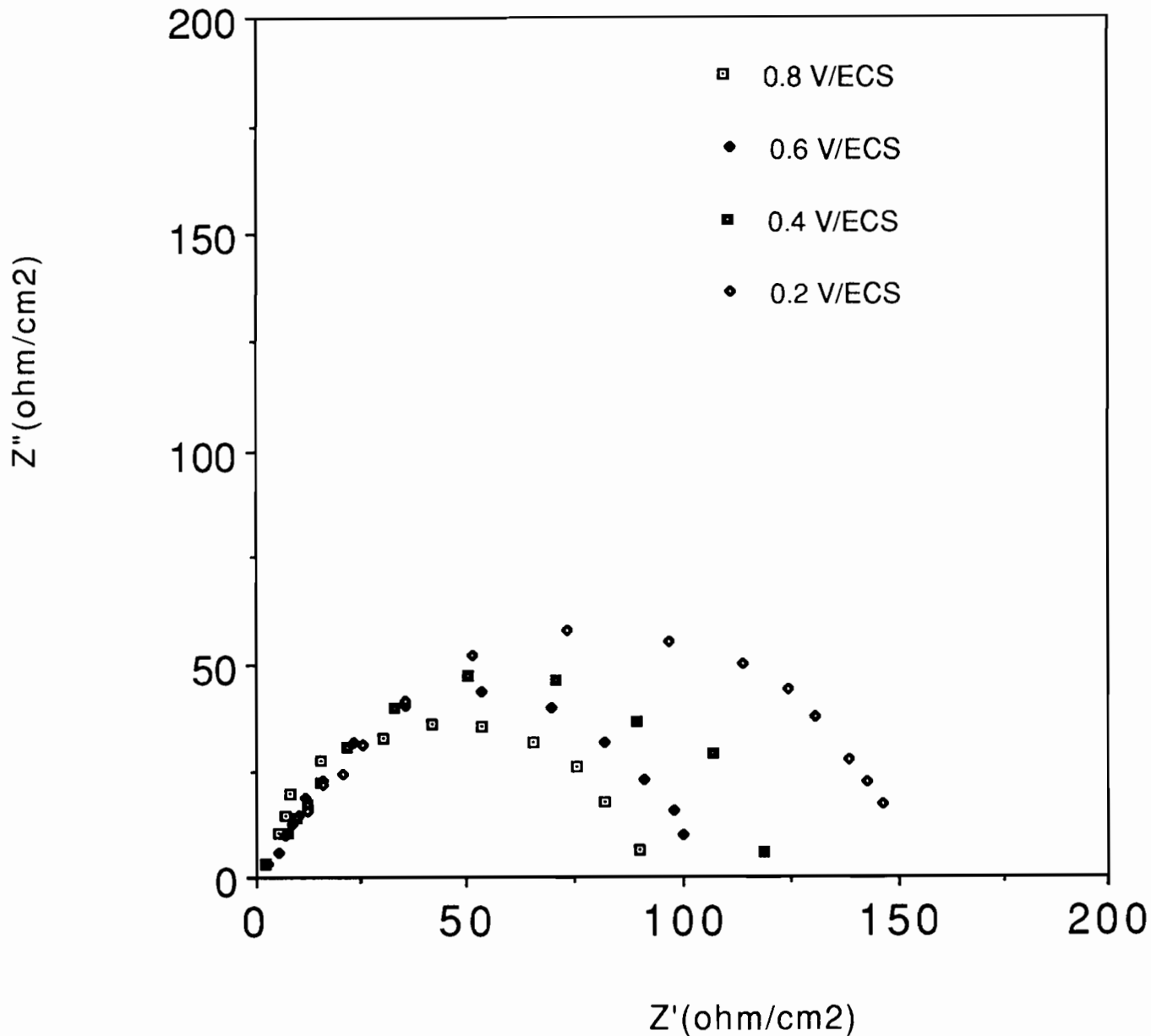


Figure 30 : Evolution des diagrammes de Nyquist d'un film de PMeT en milieu PC / LiBF<sub>4</sub> (0.1 M) en fonction de la polarisation.

**Chapitre A3 : DISCUSSION ET INTERPRETATION THEORIQUE DES  
RESULTATS**

## I - PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES

### I - 1 Nucléation et croissance des films

#### I .1.1 Théorie de la nucléation

La préparation des films de polymère à la surface d'une électrode est un domaine d'action particulièrement intéressant, tant la mise en oeuvre est facile. La formation du polymère, entraîne une modification de la surface de l'électrode par la simultanéité du processus de polymérisation / dépôt. Ce processus souvent induit par électrochimie, provoque la formation d'une nouvelle phase solide à la surface de l'électrode. L'étape la plus importante pour former la phase solide à la surface de l'électrode est la création des nucléis critiques .

Du point de vue thermodynamique, la formation d'une phase solide est associée à une variation de l'enthalpie libre. Compte- tenu du fait que les nucléis se forment à partir de sites actifs de la surface, cette enthalpie libre dépend de la nature du substrat, et du potentiel de l'électrode [88]. Si nous désignons par  $N_0$ , le nombre de sites actifs, la vitesse d'apparition des centres de croissance stables est une cinétique de premier ordre, et la variation du nombre de sites est de la forme [88] :

$$N(t) = N_0 [1 - \exp(-At)] \quad (1)$$

Dans le cas limite où  $At \gg 1$ , l'équation (1) s'écrit :

$$N(t) = N_0 \quad (2)$$

Tandis que pour des faibles valeurs de  $At$ , on a :

$$N(t) = N_0 At \quad (3)$$

Dans ces expressions  $A$  est la constante de vitesse de nucléation, et les équations (2) et (3) sont désignées pour des nucléations instantanée, et progressive respectivement .

Le traitement théorique de la formation d'un nucléi de la nouvelle phase, lors de la croissance d'un film sur un substrat inerte, est liée à la forme géométrique de ces nucléis. La géométrie des nucléis est sensible à l'interaction entre le dépôt et le substrat [88], nous considérons ici une géométrie simple, représentée par un cône (fig. 31).

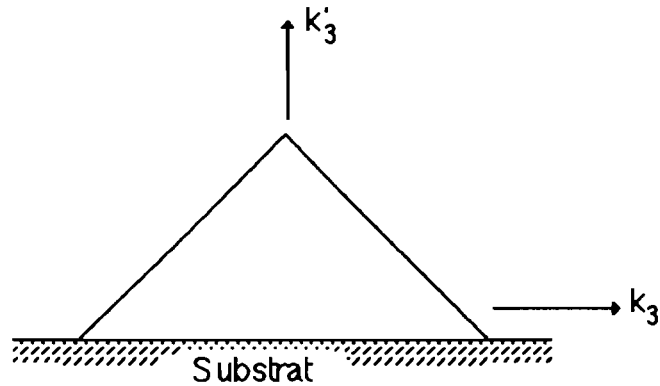


Figure 31 : Centre de croissance à trois dimensions

On désigne par  $k_3$  et  $k'_3$  les vitesses de croissance parallèle et perpendiculaire au substrat ( les unités sont en  $\text{mole.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ). Le courant total dans un cône peut être obtenu par intégration de la contribution de chaque disque élémentaire. La solution du problème incluant la croissance d'un nombre de centres discrets, doit tenir compte de leur recouvrement, et les expressions pour une nucléation instantanée ( $N = N_0$ ) et progressive ( $N = A_3.t$ ) ont les formes suivantes [89] :

- Nucléation instantanée :

$$I = n F k'_3 \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\pi M^2 k_3^2 N_0 t^2}{\rho} \right) \right] \quad (4a)$$

nucléation progressive

$$I = n F k'_3 \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\pi M^2 k_3^2 A_3 t^3}{3 \rho} \right) \right] \quad (4b)$$

Des expressions simplifiées sont obtenues, pour des temps très courts, avant le recouvrement des centres :



$$I \approx \frac{n F k'_3 \pi M^2 k_3^2 N_0}{\rho^2} t^2 \quad (5 a)$$

et

$$I \approx \frac{n F k'_3 \pi M^2 k_3^2 A_3}{3 \rho^2} t^3 \quad (5 b)$$

Dans le tableau 6, nous avons donné les expressions simplifiées de la dépendance du courant en fonction du temps pour des croissances à une, deux, ou trois dimensions :

Types de nucléation	Types de croissance		
	1 D	2 D	3 D
instantanée	$n F N_0 S k$	$\frac{2 n F \pi M h N_0 k^2}{\rho} t$	$\frac{n F \pi M^2 h N_0 k^3}{\rho^2} t^2$
progressive	$n F A N_0 S k t$	$\frac{n F \pi M h A N_0 k^2}{\rho} t^2$	$\frac{n F \pi M^2 h A N_0 k^3}{3 \rho^2}$

Tableau 6 : Expressions simplifiées des courants de nucléation

De ce tableau, il résulte que le courant est une fonction puissance de  $t$  et que seuls deux cas peuvent être analysés sans ambiguïté, dans les autres, on a deux solutions possibles.

### 1.2.2 Analyse et discussion des résultats expérimentaux

Une indication de la nucléation est donnée en voltammétrie cyclique, par l'existence d'une " boucle de nucléation " [33]. Ce phénomène ayant été observé, nous nous sommes proposés d'analyser sur les supports d'ITO et de comparer nos résultats avec ceux d'autres auteurs ayant travaillé sur des supports différents [33, 41, 90]. La différence de substrat, peut en principe, donner des différences dans le processus de nucléation.

Nous constatons que la courbe chronoampérométrique (fig 32) est composée de trois régions distincts :

- Région 1 : Elle est caractérisée par une brusque augmentation du courant, suivie d'une décroissance rapide. Ce courant est dû à la charge de la capacité de la double couche et à l'oxydation du monomère [90,91]. En réalité la part la plus importante du courant est due à la nucléation et à la formation d'une monocouche de polymère [90].

La croissance de la monocouche est un processus à deux dimensions [88] et commence par des sites de nucléation supposés être des disques ayant l'épaisseur d'une molécule de thiophène. Ces disques s'étendent et se recouvrent, ainsi les équations donnant  $i = f(t)$  correspondant à ce processus, sont modifiées par l'introduction d'un terme en exponentielle [88] ce qui a pour effet d'introduire un maximum dans la courbe  $i = f(t)$ . C'est ce que nous observons sur la figure 32. Le courant devrait théoriquement s'annuler, lorsque le temps augmente, si le processus est uniquement lié à la formation de la monocouche. Mais une fois la monocouche formée, une croissance ultérieure requiert la nucléation et la croissance de nouveaux centres sur cette surface nouvellement générée. Cette transition est caractérisée par un temps  $t_0$ .

Région II et III : Dans cette région, le courant croît de nouveau, résultat d'un nouveau processus de nucléation et croissance, sur un "substrat" organique provenant de la couche polymérique déposée lors de la première phase (région I). C'est pourquoi cette croissance est moins importante que celle observée dans la région I. Nous utilisons, les équations données dans le tableau 6, pour analyser cette région. Le temps zéro pour cette région est pris comme étant le temps  $t_0$  correspondant au courant minimum  $i_0$  dans la courbe chronoampérométrique. L'évolution du courant dans cette région peut-être représentée par l'équation :

$$i_{II} = C (t - t_0)^m \quad \text{où } m = 1, 2, 3. \quad (6)$$

La valeur de  $t_0$  est donnée par l'extrapolation à zéro de la courbe  $(i_{II})^{1/m} = f(t)$ . La meilleure droite est obtenue pour  $m = 2$ . De plus la valeur de  $t_0$  donnée par cette couche 9 s est plus proche de la valeur expérimentale (10 s) que celle donnée pour  $m = 3$  ( $t_0 = 6.7$  s). La pente de la représentation logarithmique de  $i = f(t)$  est de l'ordre de 2, confirmant la valeur choisie de  $m$  (fig. 33). On peut donc dire que la croissance des films peut se faire aussi bien en deux dimensions avec une nucléation progressive ou en trois dimensions avec une nucléation

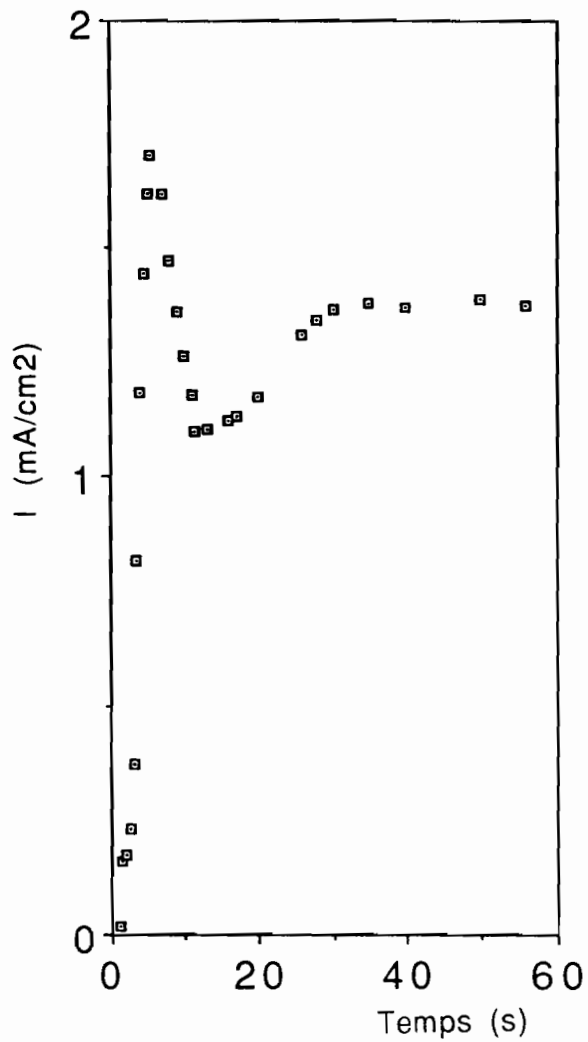


Figure 32 Courbe chronoampérométrique résultant d'un saut de potentiel (Milieu : ACN ;  $\text{LiBF}_4$  : 0.1 M ; thiophène : 0.03 M ; électrode ITO ;  $V = 1.8 \text{ V/Ag/Ag}^+$ ).

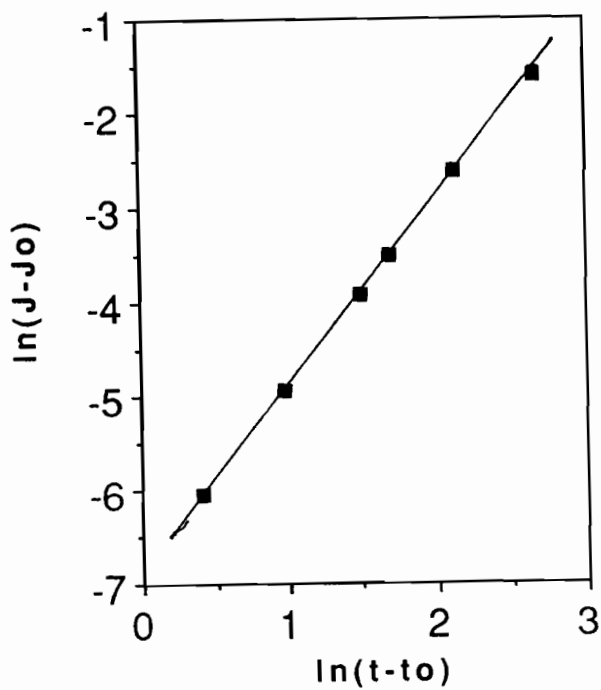


Figure 33 : Variation logarithmique du courant en fonction du temps.

instantanée. Ces deux cas ne sont distingués que par la puissance des facteurs de vitesse  $k^2$  et  $k^3$  respectivement, dans la pente de  $i = f ( t - t_0 )^2$ . Le fait que la croissance du film se poursuit et que le courant dans la région III ne s'annule pas, indique que la nucléation est à 3 dimensions. En effet l'expression complète d'une croissance instantanée à 3.D (équation 4a), montre que lorsque  $t$  augmente, le terme exponentiel s'annule, correspondant à un recouvrement des sites de nucléation et on a alors :

$$i_{III} \approx n F k'_3 \quad (7)$$

Cette expression indique une croissance linéaire de l'épaisseur du film au cours du temps, ce qui est confirmée par la variation linéaire de l'épaisseur en fonction de la quantité d'électricité consommée.

Le mécanisme de croissance sur l' électrode d'I.T.O est identique à celui observé sur d'autres supports tels que le platine et l'or. Cependant on peut noter que la nucléation est plus lente et plus irrégulière. Selon *Hillman et col* [92] l'électropolymérisation des polythiophènes est précédée de l'adsorption du monomère à la surface de l'électrode. Sur la base de cette hypothèse une interprétation possible des différences observées sur l'I.T.O et le platine ou l'or pourrait mettre en jeu, outre la différence de conductivité, une modification de l'interface électrode / solution par des phénomènes d'adsorption du monomère, lui même en relation avec les défauts de surface de la couche conductrice. Par ailleurs les conditions électriques exercent une influence prépondérante sur le nombre de sites initiaux de nucléation [93]. Ce qui explique la croissance plus uniforme en mode galvanostatique où le potentiel de l'électrode de travail est généralement de l'ordre de 2.5 V / ECS (supérieur au potentiel d'oxydation du monomère) dans les conditions d'application de la densité de courant optimale.

La morphologie des polymères est intimement liée au processus de nucléation lors de la formation des films polymériques. La majorité de nos résultats montre que les films se déposent sous forme d'îlots enchevêtrés, ce qui suggère la naissance d'un nombre relativement faible de sites de nucléation et de ces sites croissent rapidement des îlots de polymère, tandis que le reste du substrat n'est toujours pas recouvert de polymère. Il est vraisemblable que l'épaisseur des îlots augmente rapidement à cause de la réactivité du polymère électrodéposé, qui est probablement supérieure à celle des sites de nucléation sur le substrat. Ce type de croissance est bien observé au microscope électronique à balayage à faible grossissement (cliché 5). Dès le début de l'électropolymérisation, le polymère croît

sur des zones spécifiques de la surface de l'électrode d'ITO. Tant que l'électropolymérisation se poursuit, la croissance du polymère continue à une vitesse plus rapide sur les sites initiaux, complétée par une infiltration graduelle sur les zones nues du substrat.

## **1 - 2 Voltammétrie cyclique**

### *1.2.1 Rappel théorique*

Il s'agit d'une méthode de caractérisation électrochimique, pour laquelle une rampe de potentiel, d'abord parcourue dans un sens, puis en sens inverse est appliquée à l'électrode. Les voltampérogrammes obtenus ont généralement la forme de pics caractéristiques des réactions électrochimiques. Comme la rampe est parcourue en sens inverse, les voltampérogrammes présentent également une partie retour, distincte de la partie aller, qui peut être constituée d'autant de pics au retour qu'il y a eu de pics à l'aller.

D'une manière générale, on utilise pour caractériser un voltampérogramme :

- les potentiel et courant de pics de sa partie aller (anodique)  $E_{pa}$ ,  $I_{pa}$  ;
- les largeurs à mi-hauteur des pics, par exemple  $\Delta E_{pa,1/2}$
- l'écart des potentiels de pics  $E_{pc} - E_{pa}$  et le rapport des courants de pics  $I_{pa} / I_{pc}$  où  $E_{pc}$  et  $I_{pc}$  sont les potentiel et courant de pics de la partie retour (cathodique) du voltampérogramme, si elle existe .

Les variations de ces paramètres, principalement en fonction des différentes vitesses de balayage des potentiels utilisés, permettent avec plus ou moins d'acuité, de déterminer le type de système électrochimique auquel ils correspondent.

### *1.2.2 Exploitation des courbes et discussion*

L'interprétation des voltammogrammes cycliques des polymères conducteurs n'est pas aisée. En effet outre la variation de la longueur des chaînes et leur distribution, intervient aussi la nature des ions dopants [36] et la contribution relative des courants de charge capacitive [76] , avec les interactions possibles entre ces divers paramètres.

Les résultats obtenus (fig.16 et 17) montrent cependant clairement que le PT et le PMeT présentent une électroactivité et que les processus d'oxydation et de réduction des sites actifs du polymère sont électrochimiquement quasi-réversibles .

Le rapport des charges consommées pendant les balayages anodique et cathodique est égal à l'unité. Le pic de réduction est plus large que le pic d'oxydation, ce qui s'explique par la réorganisation des chaînes du polymère, accompagnée de l'expulsion des anions dans le milieu électrolytique. La dissymétrie observée entre l'oxydation et la réduction est en corrélation avec la très forte hystérésis obtenue récemment sur des mesures d'ellipsométrie in-situ [94] durant les réactions d'oxydation et de réduction du polymère et plus généralement avec les propriétés optiques et électriques du matériau. Dans l'analyse des résultats d'ellipsométrie, ces auteurs indiquent qu'en fait l'oxydation et la réduction concernent deux matériaux ayant des conductivités très différentes. A l'état réduit, la chute de potentiel entre l'électrode et la solution est à l'intérieur du film de polymère. Ils supposent que l'oxydation peut partir de divers points au sein du polymère. A l'opposé, l'état oxydé correspond à des propriétés métalliques et la chute de potentiel sera localisée à l'interface polymère-solution, si bien que la réduction ne peut que débiter à cette interface.

$v_b$ (mV/s)	$E_{pa}$ (mV)	$E_{pc}$ (mV)	$\Delta E_{pa,1/2}$ (mV)	$I_{pa}/I_{pc}$	$\Delta E_p$ (mV)
10	670	590	450	2.12	80
20	680	570	460	1.70	110
50	710	550	480	1.42	160
100	750	500	510	1.33	250
200	840	400	560	1.21	440

Tableau 7 : Variations des observables électrochimiques du polythophène avec la vitesse de balayage.

Du point de vue d'un comportement idéal :  $E_{pa} = E_{pc}$  quelque soit la vitesse de balayage et la largeur à mi-hauteur des pics anodique et cathodique est égale à  $90.6 / n$  mV. La branche cathodique est symétrique de la branche anodique par rapport à l'axe des potentiels [75]. Avec les données du tableau 7, on constate que la variation  $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$  n'est jamais égale à zéro et augmente avec la vitesse de balayage, ce qui pourrait indiquer que la vitesse de transfert des charges et de transport des contre-ions est toujours plus lente que la vitesse de balayage. La largeur à mi-hauteur obtenue en symétrisant la partie gauche du pic, est très supérieure à la valeur indiquée pour un système idéal. Cette différence peut s'expliquer par une distribution spatiale inégale des centres rédox ou par

l'interaction répulsive des ions dans le réseau [95].

La relation qui décrit la variation du courant du pic en fonction de la vitesse de balayage pour une couche mince est donnée par [96] :

$$i_p = \frac{n^2 F^2}{4 RT} v_b A \Gamma^* \quad (8)$$

où  $A \Gamma^*$  est la concentration de sites électroactifs à la surface de l'électrode et  $v_b$  la vitesse de balayage,  $n$ ,  $F$ ,  $R$  et  $T$  ont leur signification habituelle. Nous avons observé une variation linéaire du courant de pic anodique en fonction de la vitesse de balayage (fig. 34). Cette évolution est caractéristique d'espèces électroactives immobilisées à la surface de l'électrode et montre que le processus électrochimique n'est pas contrôlé par la diffusion (entrée ou sortie des contre-ions). Dans ce cas on devrait observer une variation linéaire du courant avec la racine carrée de la vitesse de balayage.

Enfin on doit mentionner l'influence de la chute ohmique non compensée sur la forme des courbes  $i - V$ . En réalité, il existe entre le potentiel imposé et mesuré  $V$ , et le potentiel réel de l'électrode de travail  $E$ , la relation suivante :  $V = E + i.R_u$  où  $i.R_u$  est la chute ohmique non compensée. Cette relation étant vérifiée à tout instant d'un balayage des potentiels, les vitesses de balayage appliquées à l'électrode de travail ne sont plus linéaires et sont constamment inférieures à la vitesse de balayage affichée.

### **1 - 3 Diagramme d'impédance**

#### **1.3.1 Théorie**

L'interprétation physique de l'impédance expérimentale passe par une modélisation du comportement électrochimique du film polymère sous forme de schéma équivalent tenant compte de la structure et de la composition du matériau. La solution générale du comportement idéal d'une électrode modifiée par un film mince électroactif a été proposé par *Gabrielli et col* [86], et par *Ho et col* [97]. Ces auteurs considèrent l'électrode comme un milieu homogène dans lequel les sites actifs sont uniformément distribués. Le transport des espèces chargées à travers le film obéit à l'équation de diffusion:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (9)$$

Dans cette équation, C représente la concentration des espèces chargées à la distance x dans l'électrode au temps t. A l'interface métal / polymère, x = 0 ; x = L à l'interface électrolyte / polymère. L'utilisation de conditions limites convenables, conduit à une expression de l'impédance de la forme [86] :

$$Z_f(\omega) = R_{tc} \left[ 1 + \frac{K}{\sqrt{j\omega D}} \coth \sqrt{\frac{L^2 j\omega}{D}} \right] \quad (10)$$

$R_{tc}$  : résistance de transfert de charge

K : constante de vitesse de la réaction rédox

L : épaisseur du film

D : coefficient de diffusion des ions ou des électrons.

L'interprétation des diagrammes d'impédance de ces systèmes, fait appel à trois processus principaux :

- Dans la région des hautes fréquences ( $\omega \gg D / L^2$ ), l'impédance s'écrit :

$$Z_f(\omega) = R_{tc} \left[ 1 + \frac{K}{\sqrt{j\omega D}} \right] \quad (11)$$

Un semi-cercle traduit le contrôle cinétique du transfert de charge à l'interface métal / polymère. Le circuit équivalent correspondant est un circuit R,C parallèle constitué par la résistance de transfert de charge  $R_{tc}$  et la capacité de double couche  $C_d$ .

- A fréquences intermédiaires, un transport limité par la diffusion des ions ou des électrons dans le film est révélé par une droite à 45°.

- A basses fréquences telles que ( $\omega \ll D / L^2$ ), on observe une branche capacitive qui reflète le caractère bloquant de l'électrode, dû à l'épaisseur fini du film. La résistance et la capacité deviennent indépendantes de la fréquence. Du point de vue électrique, le schéma équivalent correspond à un circuit R,C série avec :

$$R_{bf} = R_{tc} \left[ 1 + \frac{L K}{3 D} \right] \quad (12)$$

$$C_{bf} = \frac{L}{R_{tc} K} \quad (13)$$



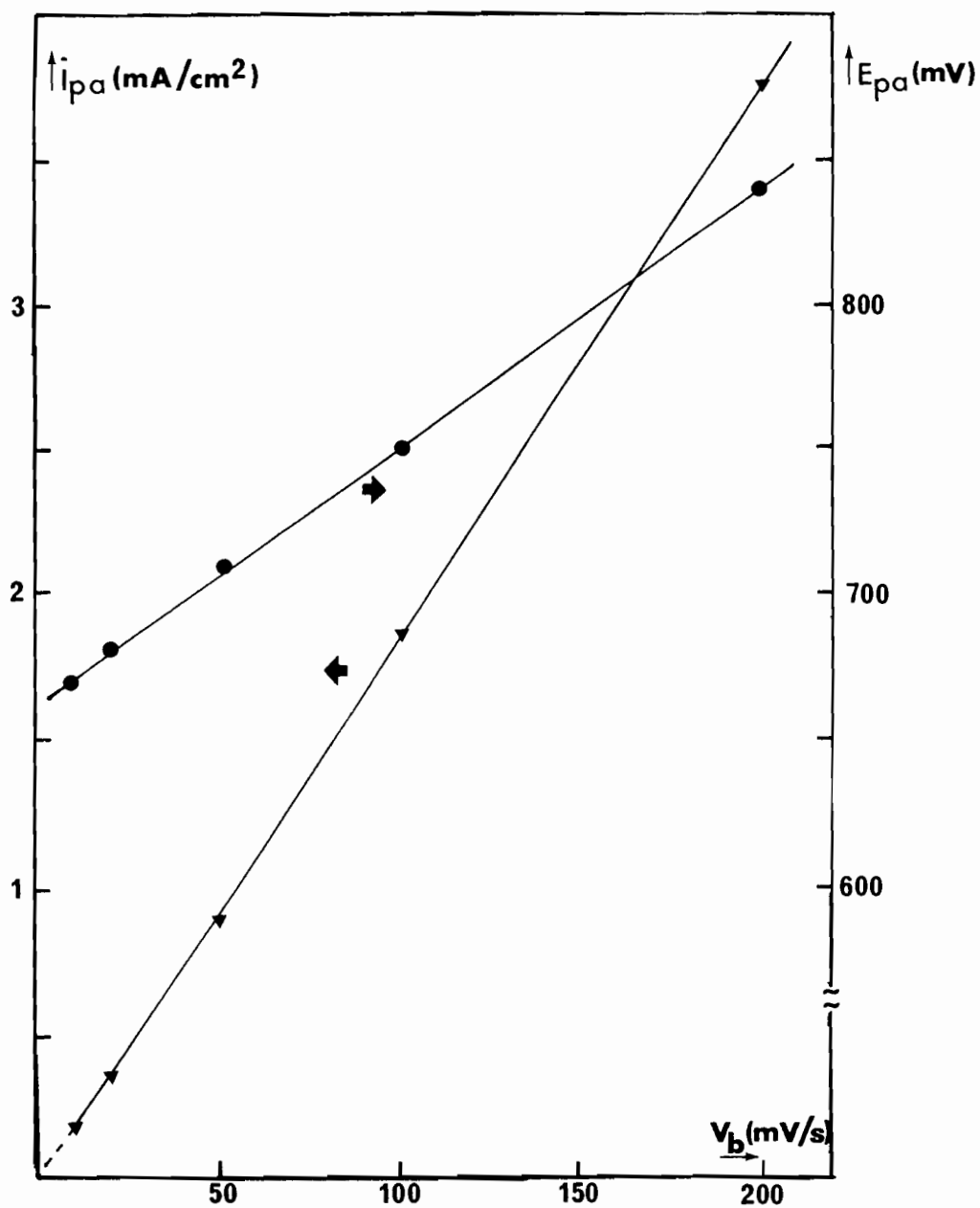


Figure 34 : Variation du courant de pic et du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage.

La figure 35 représente le spectre typique de ces systèmes ainsi que le schéma électrique équivalent. L'expérience démontre qu'il existe un effet capacitif hors des conditions limites précédentes pour les polymères tels que le polypyrrole ou le polyméthyl-3-thiophène. Pour tenir compte de cet effet *Tanguy et col* [98,99] ont proposé un modèle analysant l'effet capacitif en terme de relaxation ionique. Dans ce modèle on introduit en parallèle à la branche faradique  $Z_f$ , une impédance  $Z_c$  comprenant deux branches parallèles composées chacune d'une capacité constante  $C$  représentant une capacité de double couche en série avec une impédance à phase constante  $Z_{EPC} = \sigma (j \omega)^{-\alpha}$  où  $\sigma$  et  $\alpha$  sont des constantes réelles indépendantes de la fréquence. Cette impédance traduit le déplacement des ions dopants dans l'électrode poreuse. Ce modèle a été appliqué avec succès par *Baudouin* [85].

### 1.3.2 Modélisation et discussion des résultats expérimentaux

Nos résultats expérimentaux ont fait apparaître clairement une différence de comportement du polyméthyl-3-thiophène dans les régions cathodique et anodique.

En polarisation cathodique, les domaines de contrôle cinétique et de diffusion finie sont superposés, ce dernier apparaissant pour des fréquences inférieures à 158 Hz (fig. 36). A polarisation nulle ces deux processus sont nettement distingués. On peut envisager un processus de diffusion dans cette zone de polarisation, puisqu'avant oxydation les ions dopants diffusent dans le milieu composé par l'électrolyte et les chaînes semi-isolantes du polymère. Pour des polarisations croissantes, les chaînes du polymère s'oxydent et on a un grand flux d'anions dopants à l'intérieur du polymère. L'entrée de ces ions est nécessaire pour assurer l'électroneutralité du film polymère. Dans la région anodique, nous n'avons observé que le domaine de contrôle cinétique, le processus de diffusion se déplace vers les basses fréquences (fréquences de l'ordre du mHz).

Pour modéliser cette partie, nous avons adopté un schéma de *Randles* modifié (fig.37) proposé par *Paasch et col* pour analyser les diagrammes d'impédance des films de polyacrylonitrile[100]. Dans ce schéma, on rajoute en parallèle à la branche correspondant à la capacité de double couche  $C_d$  une impédance comprenant une capacité constante  $C_a$  en série avec un élément à phase constante. La capacité  $C_a$  est une pseudo-capacité rendant compte de l'adsorption et l'élément à phase constant est introduit pour expliquer

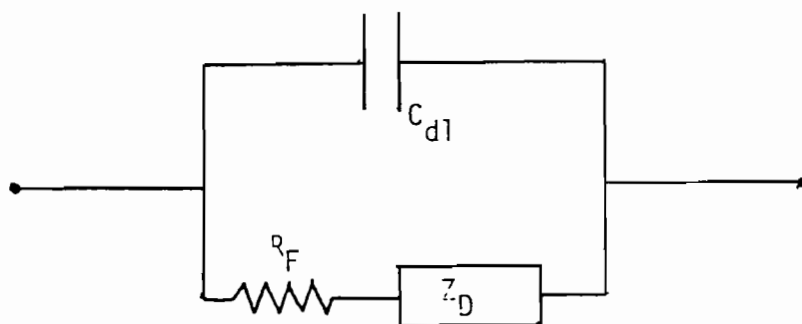
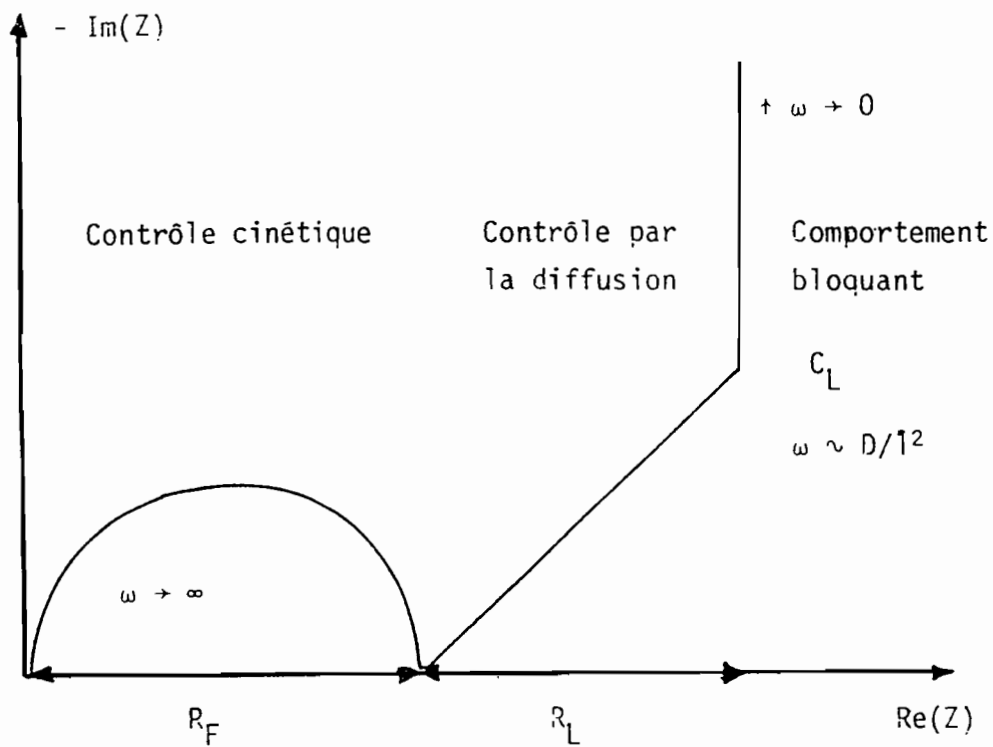


Figure : 35 Diagramme d'impédance théorique d'une électrode modifiée par un film électroactif et circuit équivalent associé (d'après Réf 86).

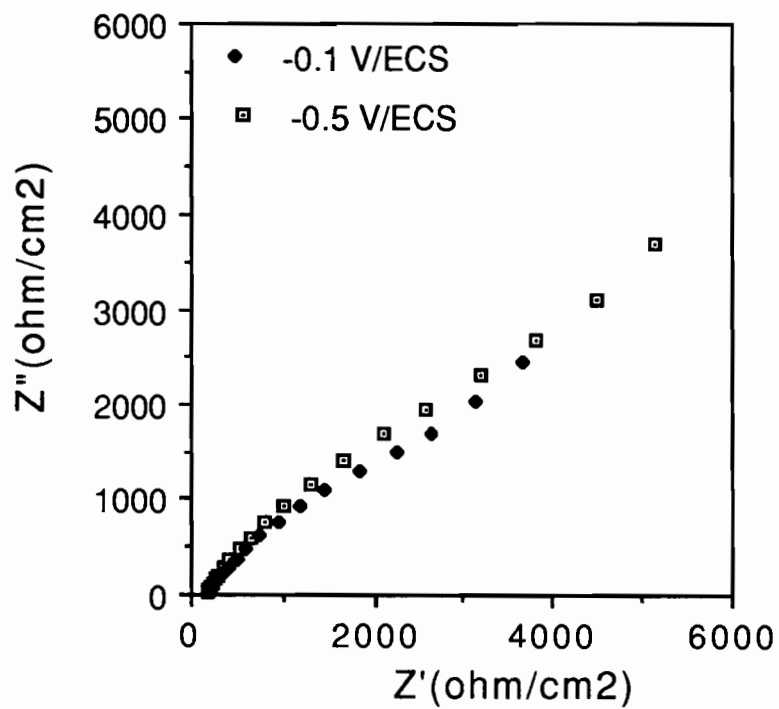


Figure 36 : Diagramme d'impédance d'un film de PMeT en milieu CP/LiBF<sub>4</sub> : 0.1 M.  
a) V = -0.1 V/ECS - b) V = -0.5 V/ECS.

l'aplatissement du semi-cercle [84,100].

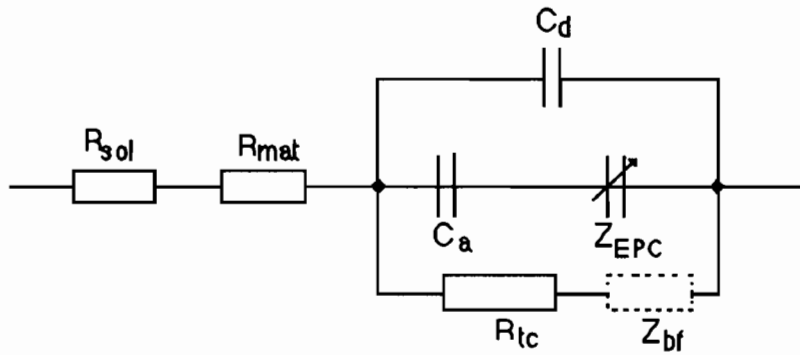


Figure 37 : Schéma électrique équivalent de l'interface polymère/solution

Dans ce schéma,  $R_{mat}$  est la résistance électrique du polymère, c'est une résistance qui vient s'ajouter à la résistance de l'électrolyte  $R_{sol}$  ( $R_{sol} + R_{mat} = R$ ).  $R_{tc}$  est la résistance de transfert de charge. L'impédance  $Z_{bf}$  correspond à l'impédance à basse fréquence, elle sera considérée comme négligeable dans nos calculs. Le diagramme de Nyquist correspondant au circuit simplifié ( $Z_{bf} = 0$ ) est un demi-cercle incliné rencontrant l'axe des réels aux points  $R$  et  $R_{tc}$ .

Nous comparons la réponse calculée à partir du schéma équivalent, à la réponse expérimentale. On calcule la réponse en fréquence de l'expression littérale de l'impédance du circuit équivalent, en attribuant aux différents éléments des valeurs proches de celles observées expérimentalement. On porte le demi-cercle calculé sur la courbe expérimentale et on essaie de faire correspondre les deux courbes en ajustant les valeurs des divers éléments du circuit. Cet ajustement permet de déduire analytiquement les valeurs des éléments résistifs et capacitifs composant le circuit équivalent. Ces courbes calculées sont en bon accord avec les courbes expérimentales (fig. 38). Le tableau 8 rassemble les valeurs correspondant au meilleur ajustement.

Potentiel (V/ECS)	R (ohm/cm <sup>2</sup> )	$R_{tc}$ (ohm/cm <sup>2</sup> )
0.2	13	145
0.4	7	115
0.6	3	105
0.8	1.5	90

Tableau 8 : Grandeurs électriques résultant de l'analyse d'impédance de l'électrode ITO / PMeT dans C.P - LiBF<sub>4</sub> (0.1 M).

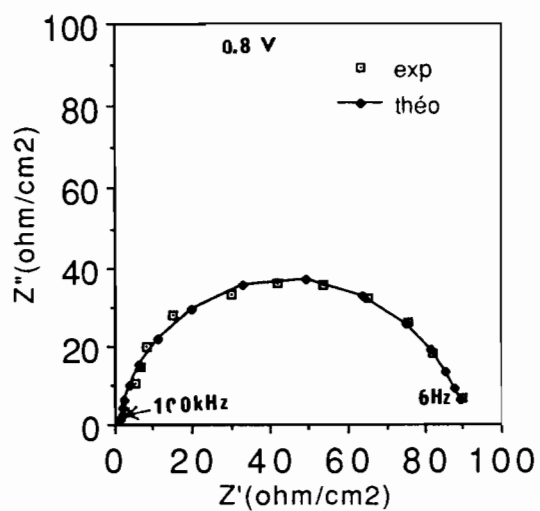
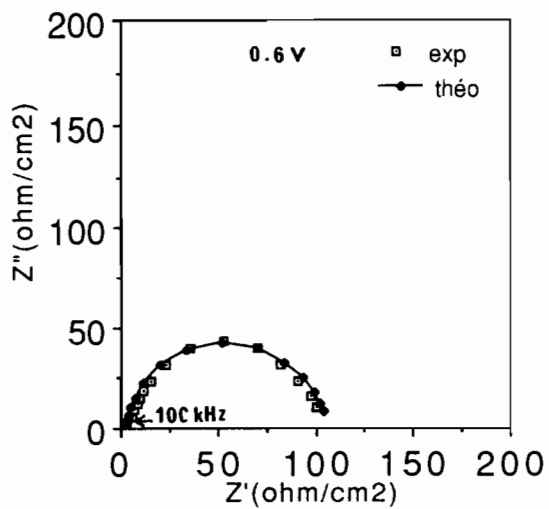
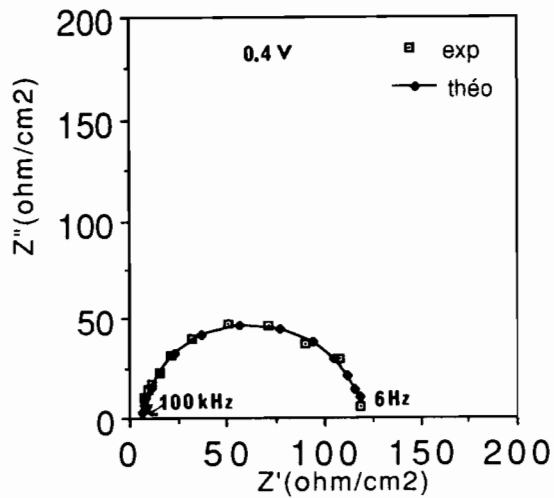
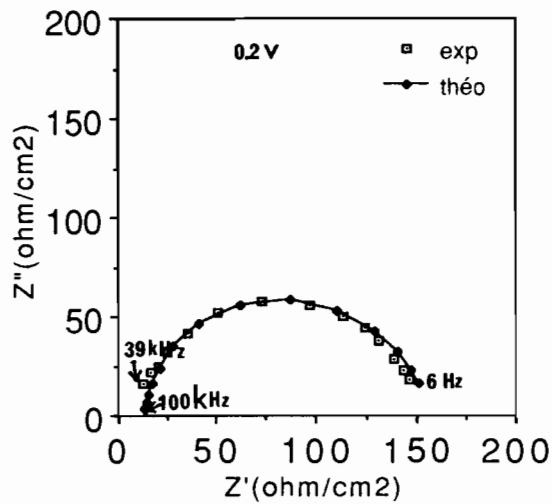


Figure 38 : Ajustement expérience/calcul sur les diagrammes de Nyquist.

La résistance de l'électrolyte  $R_{sol}$  est indépendante du potentiel de l'électrode, les variations de  $R$  sont alors dues aux seules variations de  $R_{mat}$ . Au fur et à mesure que la polarisation augmente, le taux de dopage du polymère augmente et par conséquent sa résistance diminue. L'abaissement de  $R_{mat}$  est en accord avec l'oxydation progressive du film de polymère.

La résistance  $R_{tc}$  associée au transfert électronique des charges dans la réaction rédox décroît également avec la polarisation. Ce qui correspond à un courant qui augmente, ceci est en accord avec les courbes voltampérométriques. Cette évolution peut s'expliquer par un changement de structure du polymère au cours du dopage permettant une oxydation de plus en plus facile.

A cause de la discontinuité entre les phases solide et liquide, il existe une capacité à l'interface dite capacité de double couche. Cette capacité varie peu dans la région anodique (de l'ordre de  $10 \mu F \cdot cm^{-2}$ ). L'origine et l'interprétation de cette capacité restent floues dans la littérature. Par exemple *Baudouin* [85] l'attribue à un gonflement du polymère au cours du dopage. En polarisation cathodique, le polymère est considéré comme un semiconducteur de type p[101]. A l'interface électrolyte / polymère, se forme alors une barrière de potentiel et l'interface s'appauvrit en trous. Il existe un domaine de potentiel de part et d'autre du potentiel d'équilibre  $V_{redox}$  dans lequel la jonction est bloquante (régime de déplétion) et se comporte comme une capacité pure associée à la charge d'espace existant dans le matériau semiconducteur. Cette hypothèse est confirmée par les mesures de capacité à haute fréquence effectuées sur le polymère en polarisation cathodique (Chap. B2 - §IV-1, fig. 35). On a constaté comme pour une diode classique que  $C^{-2}$  varie linéairement avec le potentiel. A des polarisations plus positives, on tend à réduire la barrière de potentiel, augmentant ainsi la concentration de trous en surface (régime d'accumulation). Il devient possible d'activer des réactions anodiques d'oxydation d'espèces en surface. Ces réactions d'oxydations des chaînes du polymère s'accompagnent d'une insertion d'anions dopants. Nous avons supposé que les anions sont d'abord adsorbés en surface avant de pénétrer au sein du polymère. La capacité  $C_a$  introduite dans le modèle permet de rendre compte de ce phénomène. La valeur déduite de l'ajustement est de l'ordre de  $10 mF \cdot cm^{-2}$ . Des valeurs comparables ont été obtenues sur des électrodes poreuses et sont caractéristiques d'espèces fortement adsorbées [87].

L'élément à phase constante dont la linéarisation donne:

$$Z_{EPC} = \frac{\sigma}{\omega^\alpha} \left[ \cos\left(\frac{\alpha \pi}{2}\right) - j \sin\left(\frac{\alpha \pi}{2}\right) \right] \quad (14)$$

est nécessaire puisque les diagrammes de Nyquist décrivant le comportement de nos électrodes de PMeT sont des semi-cercles ayant leur centre incliné par rapport à l'axe des réels. Cet élément qui a été introduit différemment par les divers auteurs est attribué à la nature poreuse ou fractale du polymère [84,100,102]. L'interprétation de cet élément n'est pas claire. L'élément à phase constante a un comportement accentué puis que les valeurs de  $\alpha$  sont de l'ordre de 0.7 et de  $\sigma \approx 20000 \text{ F}^{-1}$ , indépendantes de la polarisation.

### 1.3.3 Conclusion

Les données expérimentales sont bien modélisées par un circuit de *Randles* modifié, dans lequel le caractère poreux ou fractal de la surface du polymère et l'existence d'espèces adsorbées sont pris en considération. L'analyse des diagrammes d'impédance, complétée par la mesure de la capacité différentielle à une fréquence donnée ont permis de mieux préciser la nature de la capacité de double couche.

\* \* \* \* \*



## II - PROPRIETES OPTIQUES

### II -1 Aspects fondamentaux des métaux et semiconducteurs à une dimension

Les propriétés optiques des solides sont les propriétés caractéristiques du milieu considéré. L'explication des propriétés de transport dans les semiconducteurs nécessite la présence d'une bande interdite entre la bande de valence et la bande de conduction. Ainsi un semiconducteur idéal (dans lequel il n'existe pas d'états d'énergie dans la bande interdite) est transparent pour des radiations de fréquences inférieures à une fréquence critique  $\nu_c$  donné par :

$$h\nu_c = E_g \quad (15)$$

L'existence de cette bande interdite est une conséquence de l'interaction des électrons avec les atomes d'un réseau cristallin périodique [103].

Une bande interdite peut exister d'une autre manière que celle indiquée précédemment. Considérons en effet un métal unidimensionnel de type  $(A)_x$  constitué de chaînes infinies où chaque unité A (qui peut être soit un atome, soit un petit groupe d'atomes CH par exemple) est liée à ses deux voisins par des liaisons de type  $\sigma$  et il reste un électron sur chaque site A, localisé sur une orbitale perpendiculaire au plan des liaisons  $\sigma$  (orbitale  $p_z$  dans le cas de CH). Les orbitales de type  $\pi$  par recouvrement entre sites A adjacents forment des orbitales moléculaires  $\pi$  liantes et  $\pi^*$  antiliantes qui forment des bandes.

Le recouvrement peut se faire pour chaque unité aussi bien avec le voisin de droite que le voisin de gauche, de sorte que les orbitales de type p sont étendues à tout le réseau et que les électrons appartenant à ces orbitales sont délocalisés sur toute la chaîne.

*Peierls* [104] a suggéré que les métaux à une dimension décrits dans le modèle ci-dessus, où les électrons sont délocalisés, sont instables. A certaines températures, par déformation du réseau, les électrons peuvent se trouver dans des états d'énergie plus faibles, juste au dessous du niveau de Fermi conduisant à un état semiconducteur ( fig. 39).

La distorsion de *Peierls* provoque en fait la localisation des électrons par alternance des liaisons simple et double (système conjugué). Le processus est décrit par la figure 40 où on a représenté également le spectre énergétique  $E(k)$

et la densité d'états  $N(E)$ . Il en résulte une bande interdite dans laquelle se trouve le niveau de Fermi [104].

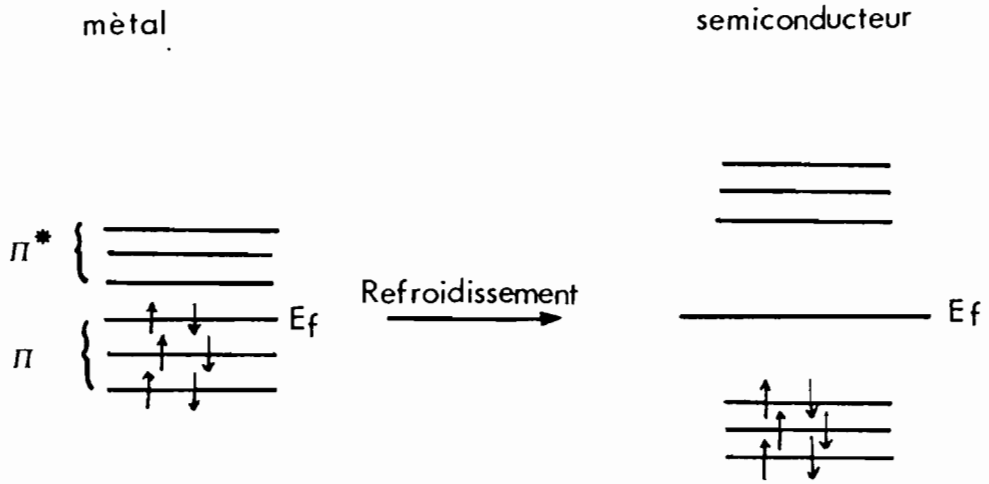


Figure 39 : Transition métal / semiconducteur de *Peierls*

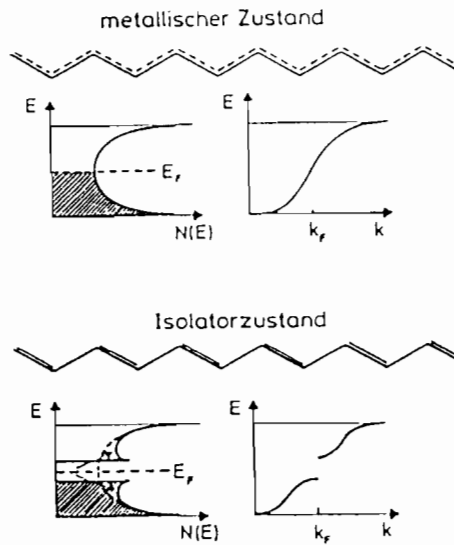


Figure 40 : Spectre énergétique et densité d'états correspondant aux états métallique et semiconducteur du  $(CH)_x$  [111].

L'importance de la déformation qui dépend de l'énergie élastique du système détermine la largeur de la bande interdite. Bien qu'il y'ait compétition entre l'énergie élastique et l'énergie électronique, *Peierls* a montré que le terme électronique domine toujours, conduisant à un état semiconducteur.

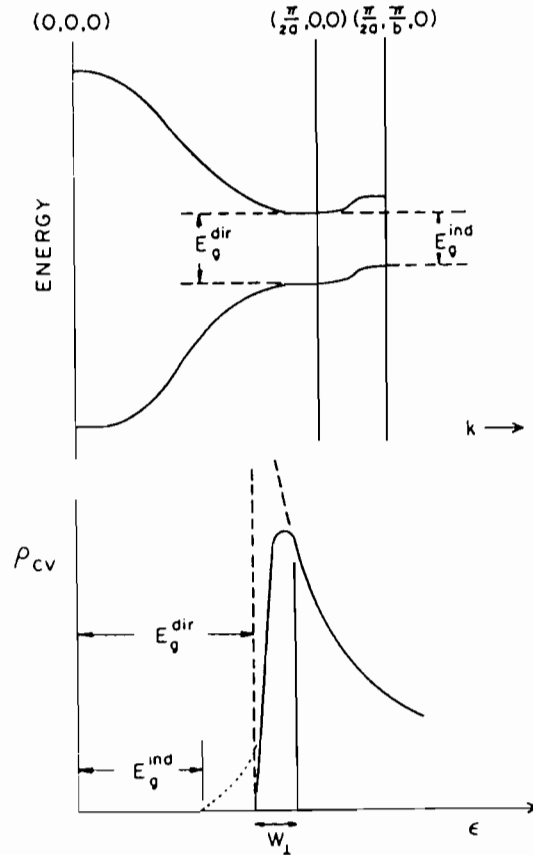


Figure 41 : Représentation schématique de la structure de bande du  $(\text{CH})_x$  et de la densité optique conjointe d'états [105]

Pour un semiconducteur classique à trois dimensions et à gap direct, l'absorption interbande est liée à l'énergie du photon et à la largeur de la bande interdite par la relation :

$$\alpha h\nu = C (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (16)$$

Dans le cas des semiconducteurs unidimensionnels l'application des mêmes calculs indique une relation de la forme [105] :

$$\alpha \approx \frac{1}{(h\nu - E_g)^2} \quad (17)$$

De cette relation, il résulte que la variation du coefficient d'absorption  $\alpha(h\nu)$  devrait présenter une asymptote verticale lorsque  $h\nu = E_g$ . Le couplage interchaîne de ces matériaux lève cette singularité en créant un maximum d'absorption à  $E_g + W_{\perp}$ , où  $W_{\perp}$  est la largeur de bande transverse associée au couplage interchaîne.

Qualitativement l'absorption optique d'un semiconducteur unidimensionnel commence lorsque l'énergie des photons est supérieure à une bande interdite indirecte et croît rapidement pour supprimer la singularité pour décroître par la suite quand les photons sont très énergétiques [105] (fig.41). L'hypothèse d'une absorption indirecte suppose l'absorption ou l'émission d'un phonon dépendant de la température.

## **II - 2 Analyse des résultats expérimentaux**

### *II .2.1 Coefficient d'absorptivité (0.5 - 3.5 eV)*

Les mesures de réflexion et de transmission permettent d'obtenir les valeurs des constantes optiques  $n$ ,  $k$  et  $\alpha$  du matériau.

Dans le cas d'une onde plane pénétrant sous une incidence normale dans un milieu d'indice complexe  $\tilde{n}$  placé dans le vide, le coefficient de réflexion du milieu considéré, défini comme le rapport entre l'énergie réfléchie et l'énergie incidente, s'écrit :

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (18)$$

Le coefficient d'absorptivité  $\alpha$  est défini par la diminution relative de l'intensité lumineuse par unité de longueur dans la direction de propagation par la relation :

$$I = I_0 \exp(-\alpha z) \quad \text{et} \quad \alpha = 4 \pi k / \lambda \quad (19)$$

Ce coefficient peut être déterminé à partir des courbes de transmission et de réflexion en incidence normale d'une lame mince d'épaisseur  $d$  à partir de la relation [106] :

$$I_t = I_0 (1-R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (20)$$

Dans cette relation nous avons négligé les pertes d'intensité par réflexion non spéculaire due à la rugosité des films.

Les courbes d'absorptivité optique pour différents taux de dopage sont données par la figure 42. Le coefficient d'absorptivité du poly(méthyl-3-thiophène) non dopé présente d'abord une faible variation de 1.5 à 1.9 eV, puis une montée brusque à partir de 1.9 eV jusqu'à un maximum autour de 2.6 eV. A ce maximum le coefficient d'absorption est de l'ordre de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ . Ce comportement est proche de celui d'un semiconducteur à transition interbande directe. Après le dopage le coefficient d'absorptivité correspondant au maximum à 2.6 eV diminue fortement et des absorptions supplémentaires apparaissent aux basses fréquences. A fort taux de dopage ( $y \approx 30\%$ ) le maximum à 2.6 eV disparaît totalement, seuls sont présents les pics à 1.6 eV et à 0.6 eV.

## *II .2.2 Discussion*

L'exploitation de nos mesures optiques nous a fourni l'évolution du coefficient d'absorption  $\alpha$  en fonction de l'énergie des photons incidents. A l'état neutre courbe montre une variation semblable à celle prévue par la théorie. Le front d'absorption  $E_g^{3D}$  ( bande interdite à trois dimensions) est relativement raide à partir de 1.9 eV. En prenant le pic d'absorption à 2.6 eV et  $E_g = 2.2 \text{ eV}$ , la largeur de bande transverse  $W_{\perp}$  est de l'ordre de 0.4 eV. Cette faible valeur du couplage interchaîne indique que le polyméthyl-3-thiophène peut-être considéré comme un semiconducteur quasi-unidimensionnel.

Lorsqu'on dope le polymère, le pic à 2.6 eV tend à se déplacer vers les hautes énergies, ce qui indique une augmentation du couplage interchaîne. De plus nous voyons apparaître à fort dopage deux nouvelles transitions dans le proche infrarouge à 0.6 et 1.6 eV. Ces transitions, indiquent la présence d'états localisés induits par le dopage et placés symétriquement par rapport au centre de la bande interdite à  $\pm h\nu_0 \approx 0.5 \text{ eV}$ . Comme pour le PT [49], ces états énergétiques sont attribués aux bipolarons qui sont les seuls porteurs de charge possibles. En effet la présence de polarons indiquerait une troisième transition que nous n'avons pas observé, de plus l'analyse des données montre que le rapport  $h\nu_0 / \Delta_0 \approx 0.45$  (où  $\Delta_0$  est la demi-largeur de la bande interdite). Cette valeur est inférieure à celle donnée pour la formation des polarons pour lesquels on aurait  $h\nu_0/\Delta_0 \geq 0.707$  [107].

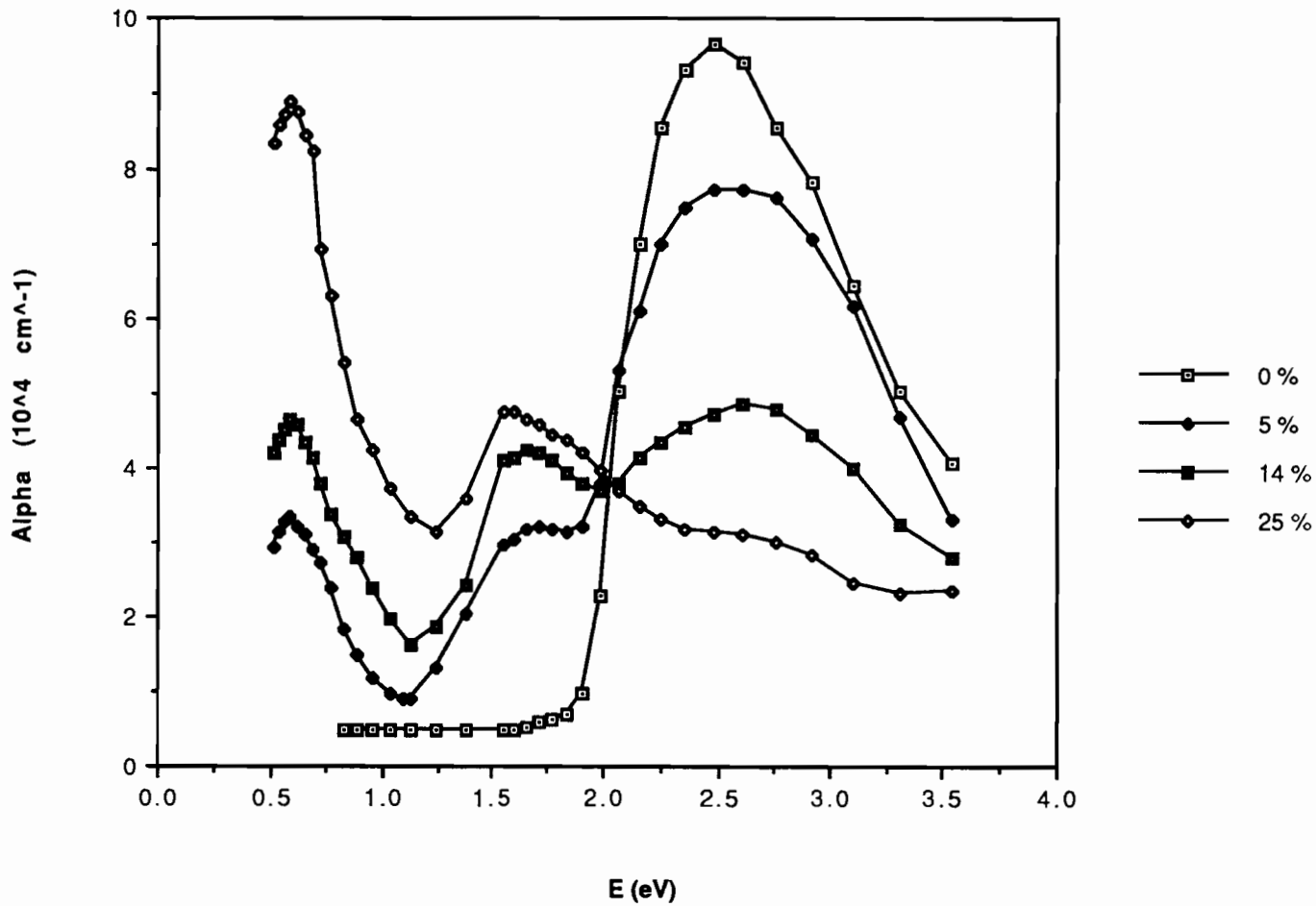


Figure 42 : Courbes d'absorptivité du PMeT à différents taux de dopage.

*Fesser et col* [107] ont défini un facteur de confinement  $\gamma = \Delta_e / \lambda \Delta_0$  où  $2\Delta_e$  serait la largeur de bande interdite sans la contribution de l'alternance des liaisons simples et doubles,  $\lambda$  le coefficient de couplage électron-phonon. La demi-largeur de bande interdite est donnée par  $\Delta_0 = \Delta_e + \Delta_i$  ( $\Delta_i$  est la contribution due à l'instabilité de *Peierls*). En utilisant les résultats de *Fesser et col* [107], on déduit  $\gamma \approx 0.2$ , ce facteur de confinement est relativement faible comparé au *cis* -  $(\text{CH})_x$  où  $\gamma \sim 0.5 - 1.0$  d'où le comportement différent observé sur les courbes d'absorption après dopage [108].

Les deux transitions observées sont situées à  $h\nu_1$  et  $h\nu_2$  tels que  $h\nu_1 + h\nu_2 = E_g$ . Cette relation n'est valable que lorsqu'on néglige les répulsions coulombiennes. En fait on devrait tenir compte d'une part du champ coulombien attractif  $E_B$  entre le bipolaron et le contre-ion dopant et d'autre part la répulsion coulombienne  $U_B$  associée à la double occupation du bipolaron, on a alors :

$$h\nu_1 + h\nu_2 = E_g - 2 ( U_B - E_B ) \quad (21)$$

Le fait que la relation simplifiée soit satisfaite indique  $U_B \approx E_B$  et que les deux valeurs sont faibles par rapport à la largeur de bande interdite comme dans le cas du PT [49,52].

Le rapport des intensités relatives des absorptions  $h\nu_1$  et  $h\nu_2$  peut être obtenu à partir de la figure 42 . On trouve  $I (h\nu_1) / I (h\nu_2) \approx 2$ . Ce rapport calculé par *Fesser et col* [107] dans leur analyse détaillée du problème du bipolaron est de l'ordre de 6. Ces deux valeurs ne sont pas en accord. L'origine du désaccord observé également pour le PT [49,52] n'est pas clair. Il pourrait résulter de la simplification du modèle, en particulier le calcul des intensités de transition où le détail des fonctions d'onde est important.

*Colaneri et col* [54] d'une part ont observé une transition polaronique à faible taux de dopage ( $y \approx 1.4\%$ ), d'autre part *Sato et col* [24a] ont observé un comportement métallique à fort taux de dopage. Nos résultats expérimentaux sont en désaccord avec ces auteurs.

Il est démontré que les bipolarons sont plus stables que les polarons, et que le désordre est essentiel pour stabiliser les polarons ou les bipolarons comme des charges auto-piégées. Cependant lorsqu'on fait intervenir l'interaction coulombienne entre deux électrons occupant le même niveau la présence de polarons ou de bipolarons dépend des valeurs relatives des énergies de relaxation

du réseau (couplage électron-phonon) et de l'interaction coulombienne (électron - électron). Une faible interaction coulombienne favorise la formation de bipolarons, tandis qu'une forte interaction favorise la formation de polarons [109]. Selon *Heeger et col* [110] certains échantillons présentent suffisamment de défauts limitant la mobilité des polarons, empêchant ainsi leur association pour former des bipolarons.

En résumé, le dopage du PMeT entraîne une modification des données spectrales, en indiquant la formation de deux états localisés que nous avons attribué aux bipolarons. La formation des bipolarons résulte de la faible interaction coulombienne que nous avons observé ( $U_B \ll E_g$ ).

\*\*\*\*\*



### III - MECANISME DE TRANSPORT

#### III - 1 Les différents modèles théoriques

##### III.1.1 Phénoménologie de la conduction électrique dans les polymères électroactifs

###### a) Rappel sur la structure et la morphologie

La polymérisation des polymères électroactifs permet d'obtenir des chaînes linéaires unidimensionnelles, chaque chaîne contient un nombre variable de motifs élémentaires ( monomère ) dépendant des conditions expérimentales de synthèse. Ces chaînes s'organisent en fibrilles dont le diamètre est de quelques centaines d'angstroms. A l'intérieur de ces fibrilles, il peut exister des zones cristallisées, où les chaînes sont séparées par des régions amorphes où l'ordre local est inexistant.

D'un point de vue macroscopique, les fibrilles s'entremêlent pour former une espèce de "pelote de laine". Une version schématique de cette morphologie donnée par des études au MEB (Chap A1 - § III . 1 et Chap A2 - §I . 3 ) est donnée par la figure 43.

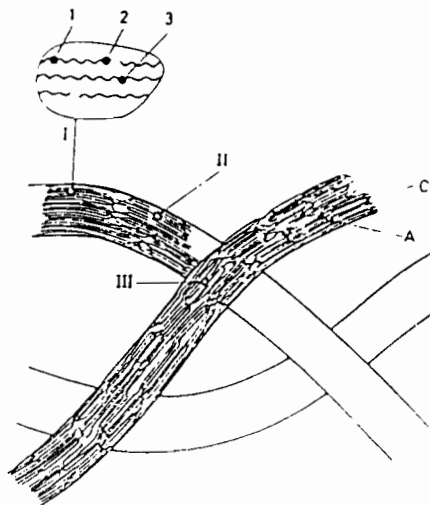


Figure 43 : Représentation schématique de la morphologie des polymères conducteurs

De cette morphologie, il résulte que les propriétés physiques ne peuvent être identiques du point de vue microscopique et macroscopique.

#### b) Aspects qualitatifs de la conduction

- Au niveau de la chaîne : Le polythiophène, contrairement au polyacétylène, ne possède pas d'états fondamentaux dégénérés. La chaîne est déformée selon le principe de *Peirels* afin d'éviter la délocalisation des électrons  $\pi$  des noyaux de thiophène le long de la chaîne. L'état stable correspond à la structure benzoïde, une deuxième configuration possible est la structure quinoïde qui est énergiquement moins favorable. Il découle de cet état fondamental non dégénéré les conséquences suivantes :

- Les défauts structuraux définissant les structures moléculaires non énergiquement équivalents (benzoïde - quinoïde ) ne peuvent exister seuls. Ils doivent être associés par paire.

- En l'absence de toute action extérieure ( dopage, résidus de synthèse, etc ...) les défauts neutres, délimitant un état quinoïde instable, se recombinent toujours pour redonner une structure benzoïde.

Dans la réalité, les défauts neutres sont " maintenus " par des impuretés " chimiques ". Lors du dopage, le dopant vient se greffer sur le défaut déformant la chaîne pour le rapprocher de la configuration de conduction. La chaîne est alors ionisée et sa géométrie diffère de celle de l'état neutre. On a affaire à de fortes interactions électrons-phonons.

Le bilan énergétique de l'ionisation d'une chaîne de polymère ( ajout ou enlèvement d'un électron ) est schématisé sur la figure 44. On remarque d'après cette figure qu'il est plus favorable énergiquement de localiser la charge qui apparaît sur la chaîne et de provoquer autour de cette charge une distortion locale de la chaîne ( parcours ACD ou lieu de ABD ). La localisation de la charge se traduisant par la création d'un état localisé dans la bande interdite ( énergie  $E_1$  ) et de son symétrique par rapport au niveau de Fermi. Cette association déformation-charge forme un polaron qui possède une charge et un spin. Lorsque le dopage devient important, la conductivité augmente, et le nombre de spins sature. Les polarons vont avoir tendance à donner naissance à des bipolarons de spin nul.

- Dans les semiconducteurs cristallins, l'ordre à longue distance et la grande pureté de ces matériaux font que les résultats obtenus par des raisonnements microscopiques sont aisément transposables à l'échelle macroscopique (les fonctions d'onde sont de type Bloch).

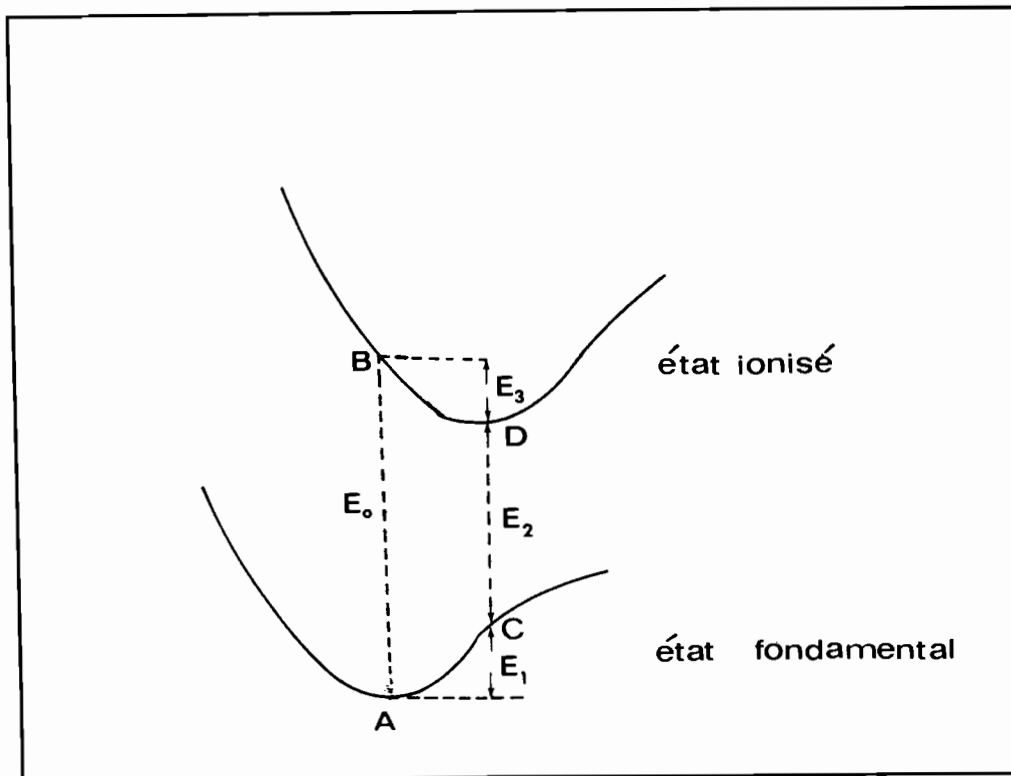


Figure 44 : Bilan énergétique de l'ionisation d'une chaîne de polyène

Dans le cas des polymères conducteurs une telle démarche est, pour le moins, incertaine. Leur morphologie montre que le désordre est certainement un élément fondamental dans le comportement lié au caractère interfibrillaire et intrafibrillaire. Dans une mesure de conductivité macroscopique, une superposition de divers processus peut-être envisagé [111] :

- i) Conduction 1D le long des chaînes
- ii) conduction interchaîne : qui traduit le couplage entre chaînes voisines à cause de la non orientation des chaînes ou de la nature et la taille du dopant se trouvant entre les chaînes.
- iii) Conduction entre les régions conductrices et isolantes d'une fibrille.
- iv) Conduction interfibrillaire

Ces défauts constituent autant de pièges électroniques. Il serait en particulier très important de pouvoir apprécier la part de la conduction le long de la chaîne et celle des sauts ( interfibrillaire, à travers les zones amorphes ) dans la conductivité macroscopique [111]. Les modèles développés pour l'étude des matériaux désordonnés tels que les semiconducteurs amorphes peuvent être de ce point de vue très utiles.

### III.1 .2 Les modèles de conduction par saut de charges

Nous passons en revue les nombreux modèles de sauts ( " hopping " ) qui ont été développés pour expliquer les évolutions de la conductivité dans les matériaux désordonnés [70]. L'ensemble de ces modèles est basé sur la théorie développée par Anderson [112] concernant des matériaux à structure amorphe (absence d'un d'ordre à grande distance dans ces matériaux, pas de périodicité). Le désordre peut, par exemple, être représenté par une fluctuation aléatoire des puits de potentiel auxquels est soumis l'électron. D'un point de vue énergétique, cela correspond à la création d'états localisés dans la bande interdite, autour du niveau de Fermi.

Par la suite de nombreuses autres théories des états de défauts ont été proposées. A chacun de ces modèles d'états correspond un type de conduction.

#### a) Saut dans les états délocalisés

Cette conduction se fait par excitation des électrons ayant une énergie inférieure à l'énergie de Fermi  $E_F$  vers les états étendus de la bande de conduction ou de queue de bande. Ce phénomène est alors thermiquement activé et la conductivité correspondante s'écrit :

$$\sigma_{dc} = \sigma_{min} \exp (- W / kT) \quad (22)$$

où  $\sigma_{min}$  est la conductivité métallique minimale de *Mott* et  $W$  représente l'énergie d'activation moyenne des sauts. Sa valeur est plus petite pour un processus de conduction dans les queues de bande [70] que de conduction dans les états délocalisés.

#### b) Saut au plus proche voisin au niveau de Fermi

L'importance des défauts dans un matériau se traduit par une densité d'états élevée dans la bande interdite. Le transport des porteurs peut s'effectuer dans ces états. Dans ce cas, les électrons se déplacent d'un état localisé à un autre par effet tunnel assisté par phonons. *Mott* a donné la dépendance en température de ce mécanisme de saut [70]. Il a considéré deux états localisés, l'un occupé en dessous de  $E_F$  et l'autre vide au dessus de  $E_F$  avec une différence d'énergie  $W$ , il a montré que la conductivité continue s'exprime par :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp (- W / kT) \quad (23)$$

où  $\sigma_0$  est une quantité liée aux autres paramètres déterminant la probabilité du saut (longueur de localisation des fonctions d'ondes, distance de saut, fréquence de phonon...)

### c) Saut à distance variable

C'est le seul mode de conduction par saut donnant une évolution de la conductivité en  $\exp(-A/T^{1/4})$ . Lorsque le nombre et l'énergie des phonons diminuent (par diminution de la température, par exemple), les modes de conduction décrits plus haut ne peuvent se poursuivre puisque la différence d'énergie entre deux sites contigus devient relativement importante. Les porteurs vont alors avoir tendance à sauter vers les sites énergétiquement plus favorables, même s'ils sont à des distances plus éloignées que ne l'est le plus proche voisin. Cette situation est représentée schématiquement sur la figure 45. Ce mode de conduction est appelé saut à portée variable (variable range hopping - VRH) [113]

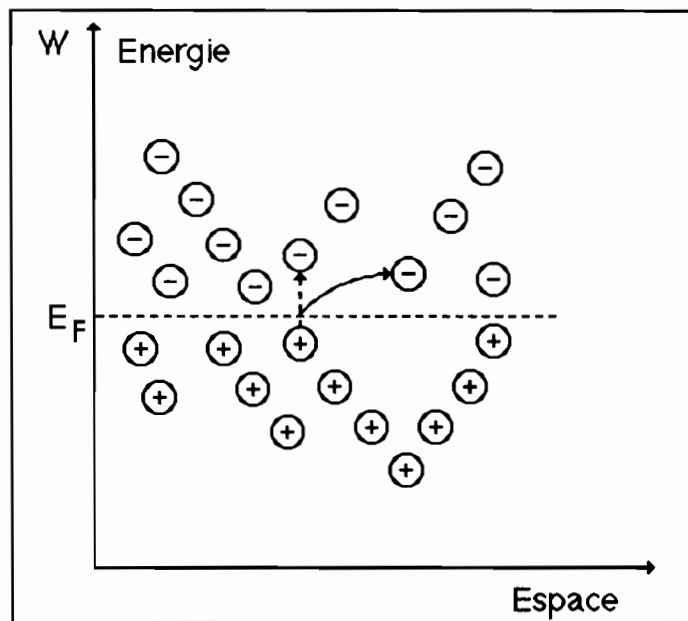


Figure 45 : Mécanisme de conduction par saut à portée variable

*Mott* a donné la loi d'évolution de la conductivité continue pour un tel mode. Pour cela il a calculé la distance la plus probable de saut. L'électron ne quitte son site que si le nombre d'états qui lui sont accessibles est égal à un. Or le nombre d'états accessibles dans un rayon  $R$  et avec une différence d'énergie  $W$  s'écrit :

$$\frac{4}{3} \pi R^3 W N(W) \quad (24)$$

avec  $N(W)$  la densité d'états par unité de volume et d'énergie. L'énergie moyenne séparant les états près du niveau de Fermi s'écrit alors :

$$W = \frac{3}{4 \pi R^3 N(E_F)} \quad (25)$$

où  $N(E_F)$  est la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. Elle signifie que le nombre d'états dont la différence d'énergie avec l'état initial est  $W$  et qui sont dans un volume  $4/3 \pi R^3$  (hypothèse isotrope) est égal à un. Dans ce cas la probabilité de saut vaut :

$$p = \nu_{ph} \exp\left(-2 \alpha R - \frac{W}{kT}\right) = \nu_{ph} \exp\left(-2 \alpha R - \frac{3}{4 \pi R^3 N(E_F) kT}\right) \quad (26)$$

où  $\nu_{ph}$  est la fréquence de transition caractéristique de l'intensité de l'interaction avec les phonons,  $\alpha^{-1}$  est le paramètre délimitant l'extension spatiale des fonctions d'ondes associées à chaque état localisé.

Le maximum de la probabilité de saut ( $dp / dR = 0$ ) est obtenu lorsque l'exposant est minimum, soit pour :

$$R = \left(\frac{9}{8 \pi \alpha N(E_F) kT}\right)^{1/4} \quad (27)$$

La conductivité électrique est donnée par  $\sigma = n e \mu$  où  $n$  est la densité de porteurs,  $\mu$  la mobilité des porteurs et  $e$  la charge de l'électron. En utilisant la relation d'*Einstein* :

$$\mu = e \frac{D}{kT} \quad \text{où la constante de diffusion } D \text{ est donnée par : } D = p \frac{R^2}{6}$$

Les porteurs de charge susceptibles de contribuer à la conduction sont situés dans un intervalle  $kT$  au voisinage du niveau de Fermi ; leur nombre  $n$  par unité de volume sera donc environ égal à  $N(E_F) kT$ . La conductivité devient :

$$\sigma = \frac{1}{6} e^2 p R^2 N(E_F) \quad (28)$$

soit encore en développant les calculs :

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp(-A/T^{1/4}) \quad (29)$$

avec

$$\sigma_0(T) = \frac{e^2}{2(8\pi)^{1/2}} v_{ph} \left( \frac{N(E_F)}{\alpha k T} \right)^{1/2} \quad (30)$$

et

$$A = 2.1 \left( \frac{\alpha^3}{k N(E_F)} \right)^{1/4} \quad (31)$$

Il faut remarquer cependant que d'autres valeurs du facteur A et  $\sigma_0(T)$  ont été obtenues par différents auteurs [114].

Par ailleurs l'exposant 1/4 de la température dépend de la "dimensionnalité" du système. Cet exposant est égal à 1/2 ou 1/3 suivant que l'on considère un système unidimensionnel désordonné ou un système bidimensionnel désordonné isotrope. Dans le cas d'un système à une dimension [115], le même raisonnement conduit à :

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp(-B/T^{1/2}) \quad (32)$$

avec

$$\sigma_0(T) = \frac{e^2}{12} v_{ph} \frac{1}{\alpha k T} \quad (33)$$

et

$$B = 2.8 \left( \frac{\alpha}{k N(E_F)} \right)^{1/2} \quad (34)$$

Et pour un système à deux dimensions la conductivité sera :

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp(-C/T^{1/3}) \quad (35)$$

avec

$$\sigma_0(T) = \frac{e^2}{6(\pi)^{2/3}} v_{ph} \frac{(N(E_F))^{1/3}}{(\alpha k T)^{2/3}} \quad (36)$$

et 
$$C = \left( \frac{\alpha^2}{k N(E_F)} \right)^{1/3} \quad (37)$$

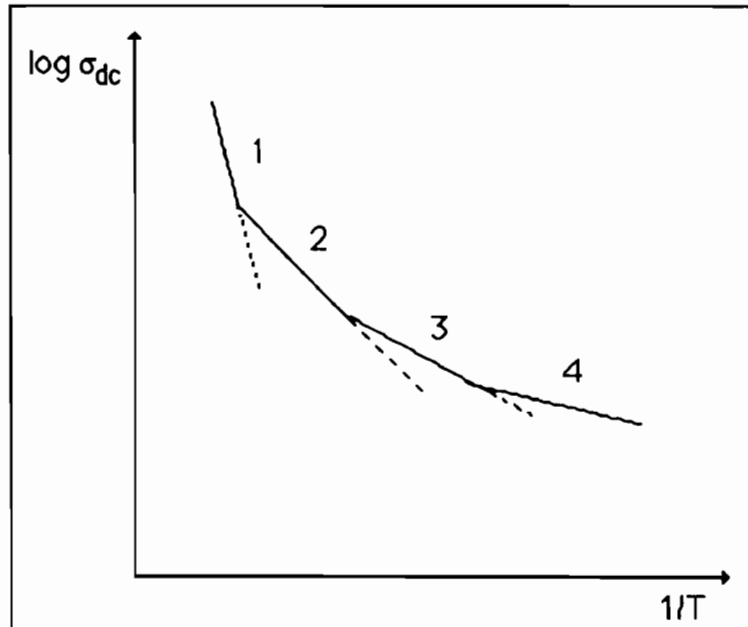
D'une manière générale on peut écrire la conductivité sous la forme condensée suivante :

$$\sigma = \sigma_0(T) \exp\left(-\frac{\text{Cste}}{T^{1/(1+d)}}\right) \quad (38)$$

où d représente la dimensionnalité (d = 1, 2, ou 3)

### c) Conclusions et remarques

i) L'existence des divers modèles de conduction dépend de la température. La figure 46 donne une représentation schématique de l'évolution du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température et permet de déterminer les zones de prédominance de chacun des modes de conduction. La pente représente l'énergie d'activation du mécanisme considéré.



- ( 1 ) : conduction dans les états délocalisés
- ( 2 ) : conduction dans les queues de bande
- ( 3 ) : saut au plus proche voisin au niveau de Fermi
- ( 4 ) : saut à distance variable

Figure 46 : Représentation schématique de  $\log \sigma_{dc} = f(1/T)$  lorsque le mode de conduction varie.



ii ) En utilisant une théorie basée sur l'extension de l'approximation par paire (EPA), on retrouve la loi de *Mott* en  $T^{-1/4}$  du modèle des sauts à portée variable [116] :

$$\sigma_{DC} = 1.34 g_0 \alpha \exp \left[ - 1.33 \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (39)$$

$$\text{avec} \quad g_0 \alpha = \frac{e^2 R_0}{k T} \quad \text{et} \quad T_0 = \frac{21 \alpha^3}{\pi k N (E_F)}$$

où  $\alpha^{-1}$  est l'extension de la fonction d'onde,  $R_0$  est la fréquence du phonon assistant au saut. De plus une limite du domaine d'applicabilité du modèle est donné par :

$$\left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} > 10 \quad (40)$$

iii ) Certains auteurs ont fait une analyse statistique plus fine du problème en termes de percolation [117]. Les prévisions théoriques concordent en ce qui concerne la dépendance de la conductivité en fonction de la température pour un système désordonné tridimensionnel ( $\sigma \sim \exp [ - ( T_0 / T )^{1/4} ]$ ). Mais le facteur pré-exponentiel est plus difficile à déterminer du fait même que les échantillons macroscopiques ont plusieurs chemins et conductances critiques [118].

### III.1.3 Les autres modèles

#### a) Modèle de Kivelson

*Kivelson* [119] a développé un modèle basé sur le saut des électrons d'un soliton à un autre dans le trans-polyacétylène. Le polyacétylène est l'un des tous premiers polymères électroactifs étudié. Il est plus stable dans la configuration trans que cis. Dans la configuration trans les positions des simples et doubles liaisons peuvent être interchangées sans changement d'énergie. Le trans-polyacétylène a donc un état fondamental dégénéré. Cette dégénérescence se traduit par l'existence lors de la synthèse de défauts mettant en présence les deux configurations A et B (fig. 47).

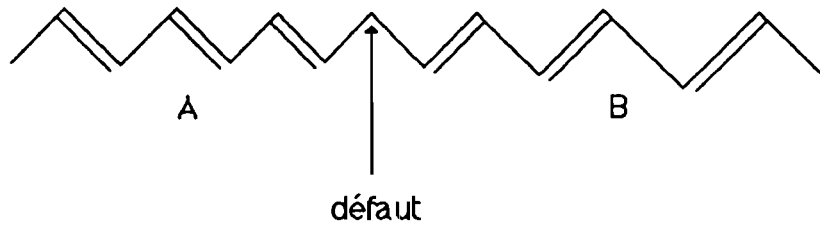


Figure 47 : Formation d'un soliton neutre en joignant les deux formes dégénérées A et B du trans polyacétylène.

Le défaut frontière entre les deux états énergétiquement équivalents est appelé soliton. Ce soliton est porteur d'un spin tant qu'il est neutre et est entièrement mobile sur toute la chaîne [120]. Par contre lorsqu'il est chargé, le soliton n'a plus de spin.

Le modèle de *Kivelson*, suppose, que les solitons chargés restent liés aux sites d'impuretés chargées par des forces coulombiennes. Toutefois sa charge peut sauter avec l'assistance d'un phonon sur un autre soliton initialement neutre se trouvant à proximité d'une impureté chargée. En régime continu, la conductivité est donnée par l'expression :

$$\sigma_{DC} = A e^2 \left( \frac{\gamma(T)}{kTN} \right) \left( \frac{\xi}{R_0^2} \right) n(0)(1 - n(0)) \exp \left( - 2 B R_0 / \xi \right) \quad (41)$$

où  $A = 0.45$  et  $B = 1.3$  sont des constantes évaluées par *Kivelson*

$n(0)$  : taux de solitons chargés

$1 - n(0)$  : taux de solitons neutres

$R_0$  : distance moyenne entre impuretés donnée par  $R_0 = \left( \frac{4\pi}{3} C_{imp} \right)^{-1/3}$  où

$C_{imp}$  est le nombre d'impuretés par unité de volume

$\xi$  : constante spatiale de décroissance de la fonction d'onde des solitons

$\frac{\gamma(T)}{N}$  : fréquence caractéristique liée à l'existence de paires de solitons tels

que l'état initial et l'état final soient séparés par une énergie inférieure à  $kT$ . Dans ce cas *Kivelson* a donné l'expression suivante pour  $\gamma(T)$  :

$$\gamma(T) = \gamma_0 \left( \frac{T}{300} \right)^{n+1} \quad (42)$$

La conductivité continue peut s'écrire alors :

$$\sigma_{dc} = K T^n \quad (43)$$

avec n de l'ordre de 10.

Ce modèle a été appliqué à d'autres polymères organiques conducteurs par certains auteurs [121,124]

#### b) Modèle de Sheng

Ce modèle s'applique à des matériaux désordonnés dans lesquels il existe des îlots conducteurs noyés dans une matrice isolante. Etant donnée la structure fibrillaire des polymères conducteurs et la répartition non uniforme du dopant, les régions isolantes seraient formées par les contacts entre les fibrilles et par les zones non dopées [123].

Sous l'effet d'un champ électrique, les électrons ne peuvent circuler d'une région conductrice à une autre que par effet tunnel à travers la barrière isolante. L'énergie nécessaire au déplacement des électrons peut leur être fournie, soit essentiellement par le champ appliqué, soit par l'énergie thermique  $kT$ .

L'expression proposée par *Sheng* [122] s'écrit sous la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ - \frac{T_1}{(T + T_0)} \right] \quad (44)$$

$T_0$  : température au dessous de laquelle, la conduction est dominée par effet tunnel.

$T_1$  : température au dessus de laquelle, la conduction est thermiquement activée.

Il existe une certaine analogie entre ce modèle et celui de *Mott*.

### **III - 2 Interprétation théorique des résultats expérimentaux**

#### *III .2.1 Régime activé*

Nous avons tracé sur les figures 48 et 49 les variations de  $\sigma_{dc}$  en échelle logarithmique en fonction de  $1000 / T$ . Cette représentation permet de définir une énergie d'activation au moins dans la région des hautes températures où  $\log(\sigma) = f(1/T)$  est linéaire. A basse température, la courbe s'écarte d'une droite et on n'a plus un régime activé.

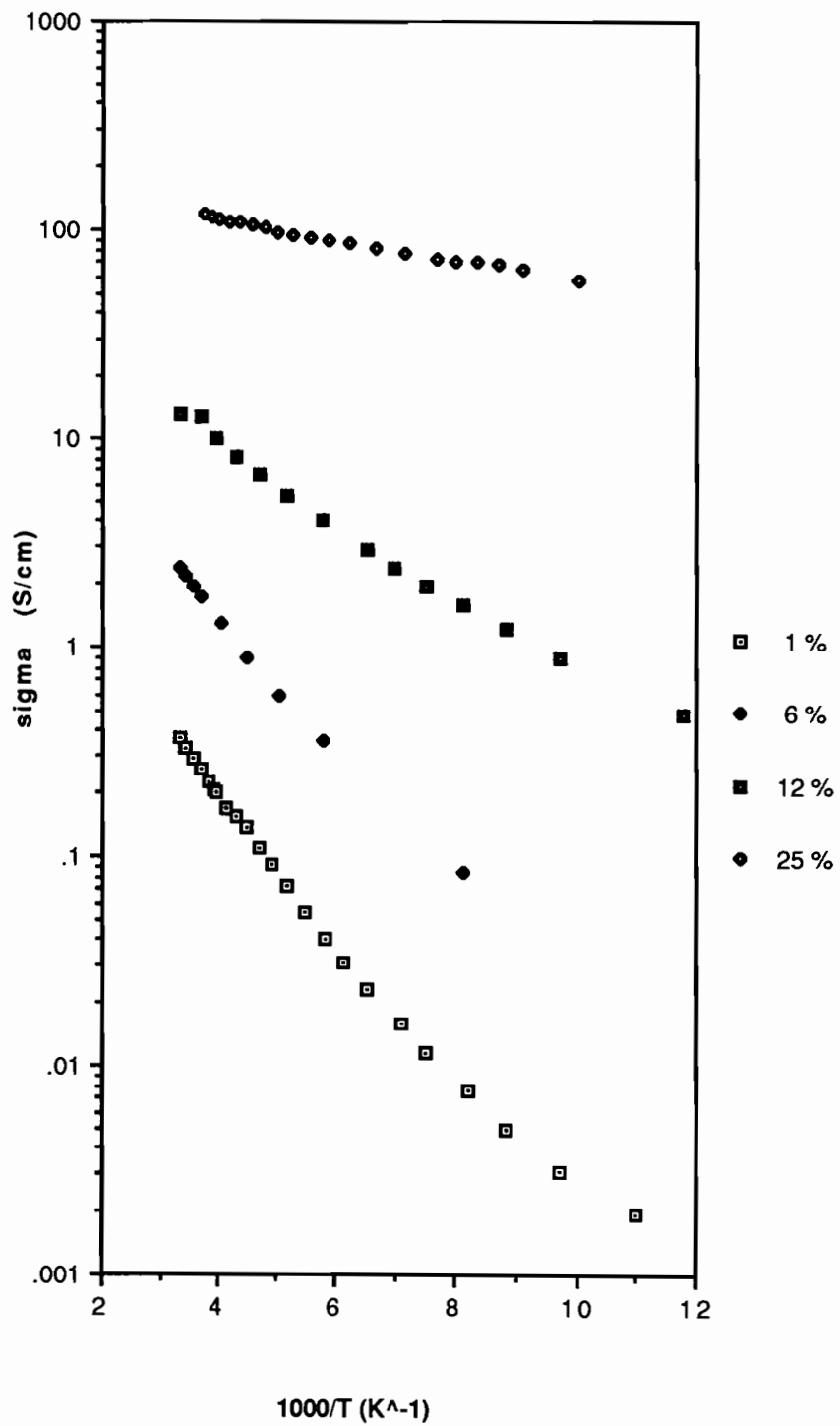


figure 48 : Evolution de la conductivité du PT en fonction de la température selon le modèle d'Arrhénius.

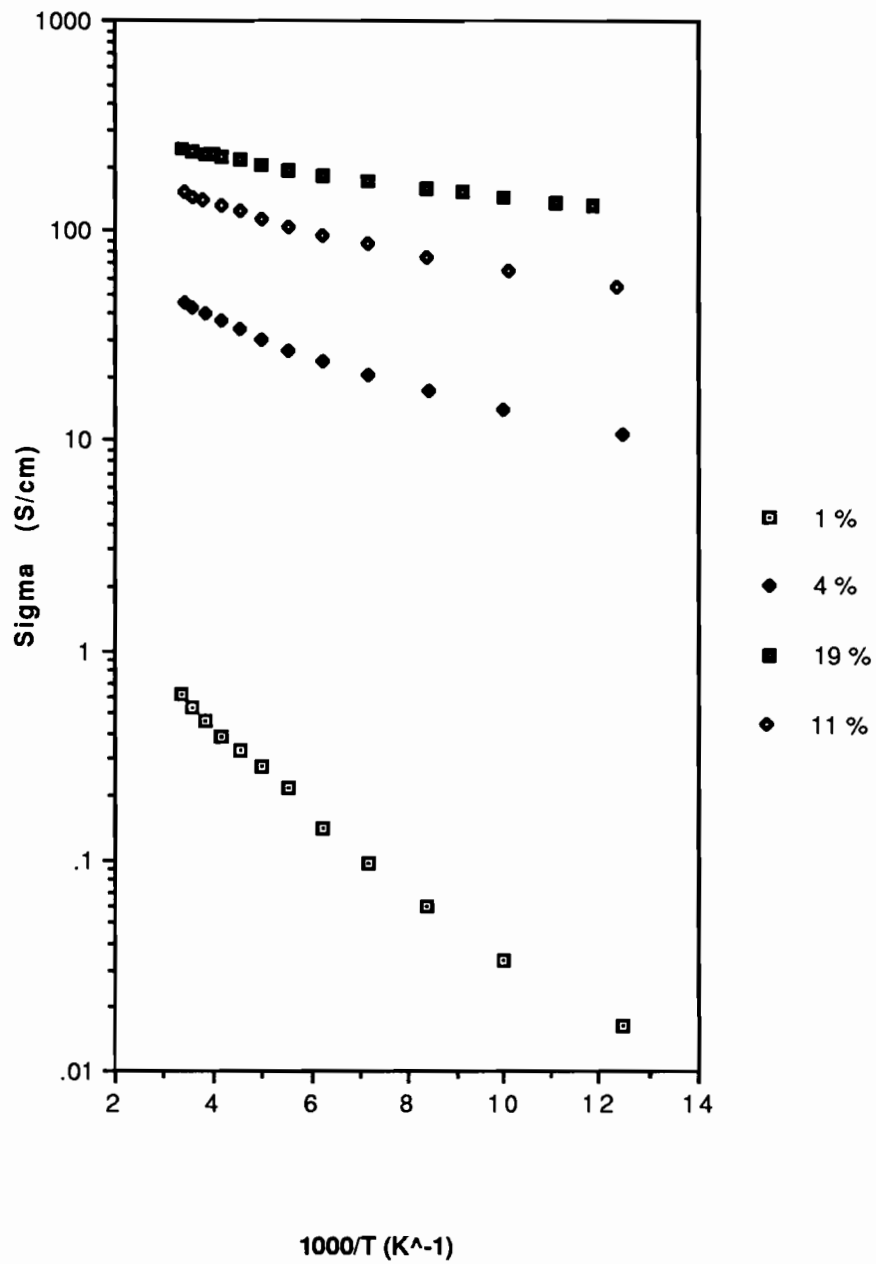


Figure 49 : Evolution de la conductivité du PMeT en fonction de la température selon le modèle d'Arrhénius.

L'énergie d'activation du régime de haute température est donnée dans le tableau 9 pour différents taux de dopage. Cette énergie serait caractéristique d'un processus de conduction par saut au plus proche voisin et donnerait la hauteur de barrière moyenne entre sites voisins.

	Polythiophène				Polyméthyl-3-thiophène			
y %	1	6	12	25	1	4	11	20
$\sigma_{RT}$ (S.cm <sup>-1</sup> )	0.34	3.5	13.1	118	0.62	46.5	152	245
$E_a$ (eV)	0.076	0.067	0.041	0.011	0.042	0.022	0.016	0.009

Tableau 9 : Evolution de la conductivité des polymères à température ambiante et de l'énergie d'activation en fonction du taux de dopage.

La valeur de cette énergie d'activation est d'autant plus faible que la conductivité ( c'est à dire le dopage) est importante.

### III .2.2 Régime de saut à distance variable

Pour préciser le type de loi régissant la partie non linéaire des figures 48 et 49 nous avons tracé la conductivité en fonction de  $T^{-1/1+d}$  (  $d = 1, 2, 3$  ). Le polythiophène et le polyméthyl-3-thiophène évoluent différemment.

a ) Polyméthyl-3-thiophène : Comme indiqué sur la figure 50, la conductivité  $\sigma_{dc}$  est fonction de  $T^{-1/4}$ . L'utilisation du modèle de saut à portée variable semble convenir en particulier pour tous les dopages supérieures à 4%. Pour les faibles taux de dopage ( $y \leq 1\%$ ) le modèle n'est valable qu'à basse température. Le calcul d'un certain nombre de paramètres peut être entrepris.

La pente de  $\ln \sigma = f ( T^{-1/4} )$  vaut selon la loi de Mott  $A = 2.1 ( \alpha^3 / k N ( E_F ) )^{1/4}$  où  $\alpha^{-1}$  est la décroissance de la fonction d'onde et  $N ( E_F )$  la densité d'états au niveau de Fermi. Une application numérique peut être faite en prenant  $\alpha^{-1} = 5 \text{ \AA}$  comme valeur moyenne de la longueur de localisation de la fonction d'onde ( cette valeur est de l'ordre de grandeur de la taille du monomère), on obtient alors des valeurs acceptables de la densité d'états au niveau de Fermi (tableau 10).

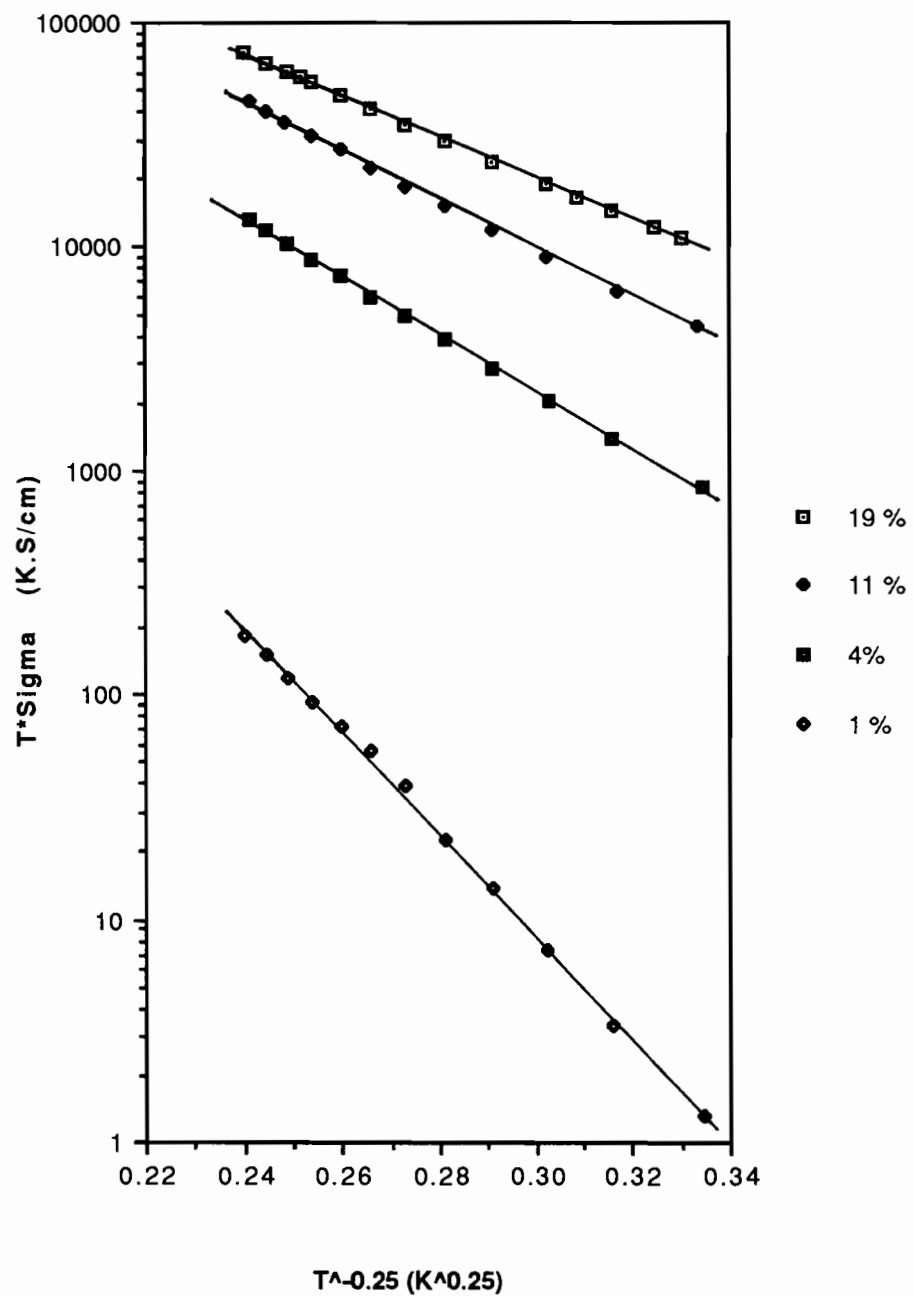


Figure 50 : Evolution de la conductivité du PMeT en fonction de la température selon le modèle VRH 3D.

y %	1	4	11	19
$T_0$ (K)	$1.9 \cdot 10^6$	$6.2 \cdot 10^4$	$1.6 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^3$
$N(E_F)$ $eV^{-1} cm^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{20}$	$3.1 \cdot 10^{21}$	$1.2 \cdot 10^{22}$	$7.8 \cdot 10^{22}$

Tableau 10: Variation des paramètres de VRH 3D du PMeT en fonction du taux de dopage.

Les valeurs de  $T_0$  obtenues sont comprises entre  $10^3$  et  $10^6$ . *Ehinger et Roth* [129], ont indiqué que le modèle de VRH n'est valable que si  $(T_0 / T)^{1/4} \geq 10$ . Nos données n'obéissent pas à cette relation, comme l'ont observé d'autres auteurs pour le polypyrrole [126] et pour le polyacétyle [130]. La faiblesse du rapport  $(T_0 / T)^{1/4} = 4 - 9$  peut s'expliquer par une fonction d'onde délocalisée, comme indiqué par *Brédas et col* [131]. On constate, par ailleurs que la pente  $T_0$  baisse quand le taux de dopage augmente et que la densité d'états au niveau de Fermi augmente avec le taux de dopage. Cette évolution est compréhensible si l'on se rappelle que le dopage en provoquant une oxydation directe de la chaîne induit des défauts qui réduisent la longueur de conjugaison des chaînes interrompant ainsi le système d'électrons  $\pi$  responsable du transport de charges le long de la chaîne. Le dopage conduit donc à l'existence d'états localisés dans la bande interdite, qui peuvent être thermiquement peuplés ou dépeuplés d'électrons, augmentant ainsi la densité de porteurs. A fort taux de dopage, ces états peuvent interagir fortement entre eux, conduisant à un recouvrement de la fonction d'onde et par conséquent à une bande d'états localisés [62].

Signalons cependant que l'utilisation du coefficient pré-exponentiel  $\sigma_0(T)$  comme deuxième équation permet en principe de calculer la valeur de l'extension spatiale  $\alpha^{-1}$  [125]. En prenant une valeur de  $v_{ph} = 6 \cdot 10^{13} s^{-1}$  [126], nous obtenons des valeurs peu réalistes de  $\alpha^{-1} = 0.5 - 1.2 \text{ \AA}$  et  $N(E_F) = 10^{24} - 10^{25} eV^{-1} cm^{-3}$ . Son utilisation donne pour la plupart des échantillons peu dopés des valeurs inacceptables [126]. Plusieurs raisons pourraient être à l'origine de cette incompatibilité des résultats :

- la valeur du facteur pré-exponentiel est obtenue par extrapolation vers les températures infinies ( $T^{-1/4} \rightarrow 0$ ). La gamme de température que nous sommes capables d'explorer est trop étroite et l'erreur introduite par extrapolation est



certainement importante ;

- le modèle de saut à portée variable ne donne en fait des résultats corrects qu'à basse température ;

- la densité d'états est supposée constante autour du niveau de Fermi. Cette hypothèse a souvent donné des valeurs invraisemblables pour  $\alpha^{-1}$  et  $N(E_F)$  dans le cas des semiconducteurs amorphes. Le saut de l'électron l'entraîne généralement vers un état d'énergie différent. Pour tenir compte de cet effet, certains auteurs ont appliqué une distribution variable de la densité  $N(E_F)$  autour du niveau de Fermi pour trouver des valeurs réalistes de la décroissance spatiale et de la densité d'états [127].

b) Polythiophène : De bons accords sont obtenus avec une loi de la forme  $\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp[-(T_a / T)^{1/3}]$  (fig. 51). Ce type de variation a également été observé sur le polyacétylène [111] et discuté selon le modèle élaboré par *Sheng et Klafter* [128], dans lequel le transport des charges s'effectue par effet tunnel entre îlots conducteurs.

La pente  $T_a$  des courbes décroît lorsque le taux de dopage augmente (tableau 11) indiquant une croissance du nombre des électrons dans les états les plus délocalisés, c'est à dire les régions les plus conductrices à l'intérieur des fibrilles.

y %	1	6	12	25
$T_a$ (K)	$6.2 \cdot 10^5$	$4.3 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^4$
$\ln \sigma_0$	15.6	15.9	14.5	11.9

Tableau 11 : Variation des paramètres de VRH 2D du PT en fonction du taux de dopage.

La différence de comportement entre le PT et le PMeT peut s'expliquer en tenant compte de leur différence de structure. En effet les chaînes de polyméthyl-3-thiophène ont une structure hélicoïdale, dans lesquelles le dopant vient s'intercaler entre les boucles successives de l'hélice [ 6 ]. La répartition du dopant est de ce fait beaucoup plus uniforme et on a alors très peu de perturbation.

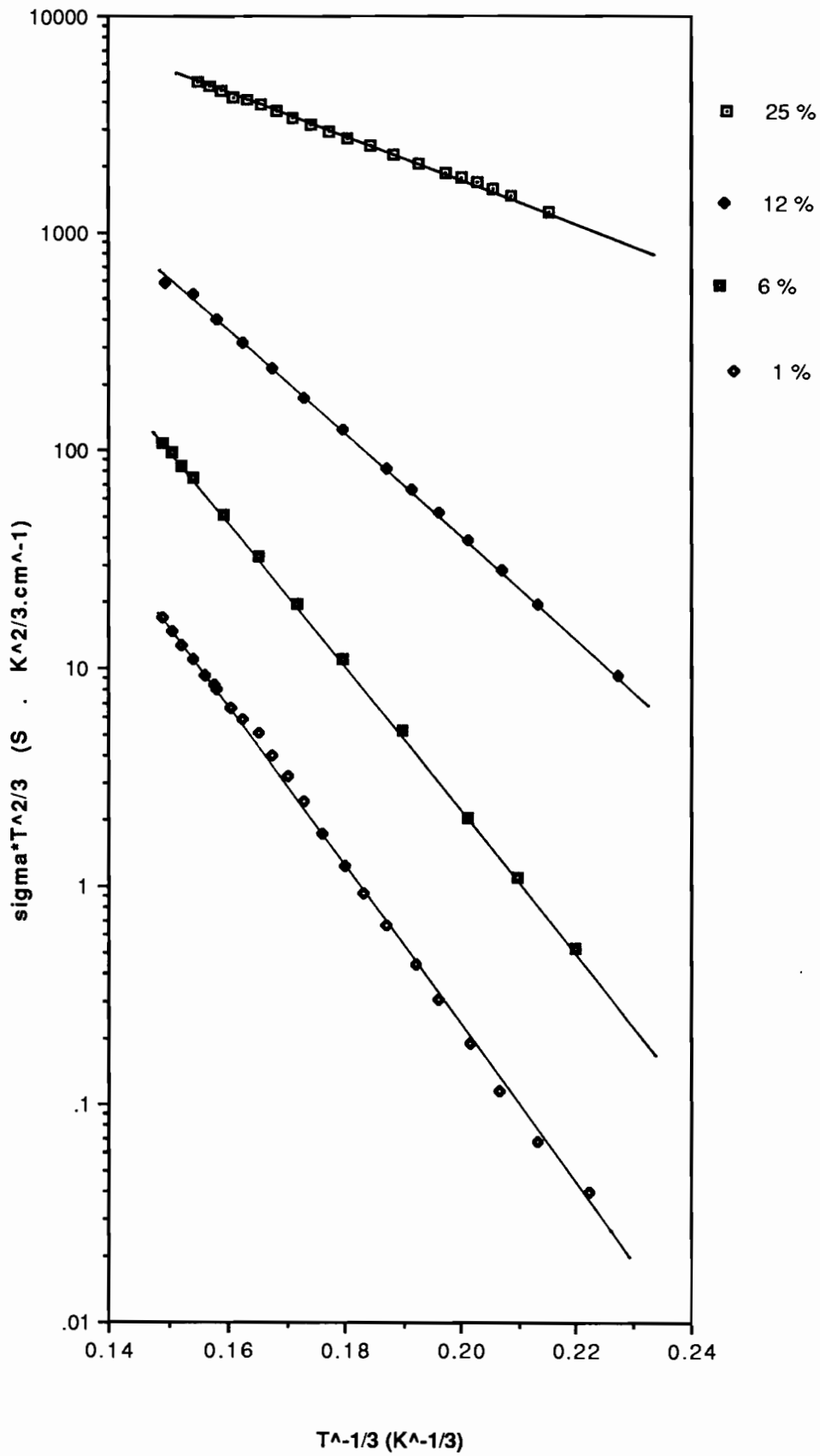


Figure 51: Evolution de la conductivité du PT en fonction de la température selon le modèle VRH 2D.

Le polythiophène quant à lui à cause des couplages  $\alpha - \beta$ , présente beaucoup de défauts, sa structure est plane. Par suite de la taille du dopant constitué de grandes molécules sphériques pouvant donner des îlots conducteurs à l'intérieur desquels les charges se déplacent. Il est possible que les premiers anions dopants pénètrent à la surface du polymère en ouvrant des canaux ; ce qui est énergétiquement favorable pour les anions suivants de trouver des chemins pour les sites de dopant, provoquant une répartition inhomogène du dopage. De ce fait la conduction serait une superposition de différents mécanismes : saut à portée variable et saut par effet tunnel et ce dernier mécanisme est prépondérant.

### *III .2.3 Conclusion*

Le seul modèle susceptible d'expliquer nos résultats est le modèle des sauts de charges. Dans ce cas, nous avons montré que ces sauts s'effectuent entre états localisés spatialement fixes (défauts immobiles). Les modes de saut s'avèrent difficiles à séparer surtout dans une gamme de température moyenne telle que celle dont on dispose.

La conduction de ces matériaux est certainement le résultat de plusieurs modes de saut : tunnel, saut au dessus d'une barrière de potentiel. L'origine et la signification de cette barrière combinent le désordre et les caractéristiques microscopiques du matériau.

Le modèle de *Kivelson* basé sur la conduction des polarons mobiles s'est révélé inadapté pour interpréter nos résultats. De même à fort taux de dopage le modèle de conduction par effet tunnel induit par la fluctuation thermique de la différence de potentiel entre régions conductrices de *Sheng* a donné un accord très faible.

- 33 - A. J. Donward , D. Pletcher ; J. Electroanal. Chem., 206, 147 (1986)
- 34 - D. Delabouglisse , R. Garreau , M. Lemaire , J. Roncali ;  
New. J. Chem., 12, 155 (1988)
- 35 - S. Hotta , T. Hosaka , W. Shimotsuma ; J. Chem. Phys., 80, 954 (1984)
- 36 - P. Marque , J. Roncali , F. Garnier ; J. Electroanal. Chem., 218, 107 (1987)
- 37 - S. Hotta , T. Hosaka , W. Shimotsuma ; Synth. Met. 6, 317 (1983)
- 38 - M. Ogasawara , K. Funakashi , T. Demura , T. Hagiwara , K. Iwata ;  
Synth. Met. 14, 61 (1986)
- 39 - J. Roncali , A. Yassar , F. Garnier ;  
a) J. Chimie Phys., 86, 85 (1989)  
b) Macromolecules, 22, 804 (1989)
- 40 - M. Ito , A. Tsuruno , S. Osawa , K. Tanaka ; Polymer, 29, 1161 (1988)
- 41 - T. F. Otero , E. de Larreta-Azelain ;  
a) Polymer, 29, 1522 (1988)  
b) Anales de Quimica, 85, 22 (1989)
- 42 - S. Hayashi , K. Kaneto , K. Yoshino , R. Matsushita , T. Matsuyama ;  
J. Phys. Soc. Jpn., 55, 1971 (1986)
- 43 - K. Kaneto , T. Shiraishi , K. Yoshino ; Jpn. J. Appl. Phys., 24, L107 (1985)
- 44 - K. Kaneto , S. Ura , K. Yoshino , Y. Inuishi ;  
Jpn. J. Appl. Phys., 21, L189 (1984)
- 45 - G. Tourillon , F. Garnier ; J. Polym. Sci : Polym. Phys., 22, 23 (1984)
- 46 - J. Reynolds , H. Hsu , H.J. Arnott ; J. Polym. Sci : Polym. Phys., 27, 2081 (1989)
- 47 - T. Nagamoto , O. Omoto ; J. Electrochem. Soc., 135, 2124 (1988)
- 48 - K. Kaneto , Y. Kohno , K. Yoshino ;  
Technology Reports of the Osaka University 34, 285 (1984)
- 49 - T.C. Chung , J.H. Kaufman , A.J. Heeger , F. Wuld ; Phys. Rev., B30, 702 (1984)
- 50 - F. Moraes , H. Schaffer , M. Kobayashi , A.J. Heeger , F. Wuld ;  
Phys Rev., B30, 2948 (1984)
- 51 - T. Hattori , W. Hayes , K. Wong , K. Kaneto , K. Yoshino ;  
J.Phys., C17, L803 (1984)
- 52 - Z. Vardeny , E. Ehrenfreund , O. Brafman , M. Nowak , H. Schaffer , A.J. Heeger  
F. Wuld ; Phys. Rev. Lett ., 56, 671, (1986)
- 53 - G. Harbeke , E. Meier , W. Kobel , M. Egli , H. Kiess , E. Tossati ;  
Solid State Commun., 55, 419, (1987)
- 54 - N. Colaneri , M. Nowak , D. Spiegel , S. Hotta , A.J. Heeger ;  
Phys. Rev., B36, 7964 (1987)
- 55 - S. Hotta , W. Shimotsuma , M. Taketani ; Synth. Met., 10, 85 (1985)
- 56 - S. Hotta , W. Shimotsuma , M. Taketani , S. Kohiki ; Synth. Met., 11, 139 (1985)
- 57 - W. Hayes , F.L. Pratt , K.S. Wrong , K. Kaneto , K. Yoshino ;  
J.Phys., C18, L555 (1985)
- 58 - S. Hasoon ; Thèse de Doctorat , Montpellier (1988)
- 59 - M. Akimoto , Y. Furakawa , H. Takeuchi , I. Harada ; Synth. Met., 15, 353 (1986)
- 60 - Y. Furakawa , M. Akimoto , I. Harada ; Synth. Met., 18, 151 (1987)
- 61 - C. B. Duke ; Int. J. Quant. Chem. Symp., 13, 267 (1979)
- 62 - J. L. Brédas , B. Thémans , J. G. Fripiat , J. M. André ;  
Phys. Rev., B29, 6761 (1984)
- 63 - J. J. Ritsko ; Phys. Rev. Lett., 46, 849 (1981)
- 64 - G. Tourillon , D. Guay , A. Fontaine , R. Garrett , G. P. Williams ;  
Farad. Discus. Chem. Soc., 89, 275 (1990)
- 65 - K. Kaneto , S. Hayashi , S. Ura , K. Yoshino ;  
J. Phys. Soc. Jpn., 54, 1146 (1985)
- 66 - K. Kaneto , K. Yoshino , Y. Inuishi ; Solid State Commun., 46, 389 (1983)
- 67 - D. Bertho , C. Jouanin ; Phys. Rev., B35, 626 (1987)

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - *T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto* ;  
J. Polym. Sci : Polym. Lett., 18, 9 (1980)
- 2 - *K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inuishi* ; Jpn. J. Appl. Phys., 21, L567 (1982)
- 3 - *G. Tourillon, F. Garnier* ; J. Electroanal. Chem., 135, 173 (1982)
- 4 - *G. Tourillon* ; in "Handbook of Conducting Polymers", edited by T.A. Skotheim  
(Dekker New York, 1986) vol. 1, p.293
- 5 - *F. Garnier, G. Tourillon, J.Y. Barraud, H. Dexpert* ; J. Mat. Sci., 20, 2687 (1985)
- 6 - *F. Garnier* ; L'Actualité Chimique, 15 (1985)
- 7 - *G. Tourillon, F. Garnier* ; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 121, 349 (1985)
- 8 - *Z. Mo, K.B. Lee, Y.B. Moon, M. Kobayashi, A. J. Heeger, F. Wuld* ;  
Macromolecules, 18, 1972 (1985)
- 9 - *K. Sanechika, T. Yamamoto, A. Yamamoto* ;  
J. Polym. Sci : Polym. Lett., 20, 365 (1982)
- 10 - *M. Kobayashi, J. Chen, T.C Chung, F. Moraes, A. J. Heeger, F. Wuld* ;  
Synth. Met., 9, 77 (1984)
- 11 - *G. Koßmehl, G. Chatzitheodorou* ;  
Makromol. Chem. Rapid. Commun., 2, 551 (1981)
- 12 - *G. Koßmehl, G. Chatzitheodorou* ;  
Makromol. Chem. Rapid. Commun., 4, 639 (1983)
- 13 - *K. Yoshino, S. Hayashi, R. Sugimoto* ; Jpn. J. Appl. Phys., 23, L899 (1984)
- 14a - *G. Zotti, G. Schiavon* ; J. Electroanal. Chem., 163, 385 (1984)
- 14b - *Z. Xu, G. Horowitz, F. Garnier* ; J. Electroanal. Chem., 246, 467 (1988)
- 15 - *E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz* ; J. Electrochem. Soc., 149, 101 (1983)
- 16 - *A.F. Diaz, J. C. Lacroix* ; New. J. Chem., 12, 171 (1988)
- 17 - *R. J. Waltman, A. F. Diaz, J. Bargon* ; J. Phys. Chem., 88, 4343 (1984)
- 18 - *J. Roncali, F. Garnier, R. Garreau, M. Lemaire* ;  
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1500 (1987)
- 19 - *R. J. Waltman, J. Bargon, A. F. Diaz* ; J. Phys. Chem., 87, 1459 (1983)
- 20 - *M. A. Druy, R. J. Seymour* ; J. Phys., C3, 395 (1983)
- 21 - *J. Roncali, F. Garnier, M. Lemaire, R. Garreau* ;  
a) Synth. Met., 15, 323 (1986)  
b) Synth. Met., 18, 139 (1987)
- 22 - *O. Inganäs, B. Liedberg, W. Chang Ru, H. Wynberg* ;  
Synth. Met., 11, 239 (1985)
- 23 - *R. J. Waltman, A. F. Diaz, J. Bargon* ; J. Electrochem. Soc., 131, 1452 (1984)
- 24 - *A. Sato, M. Tanaka, K. Kaeriyama* ;  
a) Synth. Met., 14, 279 (1986)  
b) J. Chem. Soc. Chem. Commun., 11, 713 (1985)
- 25 - *J. Roncali, R. Garreau, A. Yassar, P. Marque, F. Garnier, M. Lemaire* ;  
J. Phys. Chem., 91, 6706 (1987)
- 26 - *A. F. Diaz, J. Bargon* ; in "Handbook of Conducting Polymers"  
edited by T.A. Skotheim (Dekker New York, 1986) vol.1, p. 81
- 27 - *K. Tanaka, T. Shichiri, T. Yamabe* ; Synth. Met., 14, 271 (1986)
- 28 - *J. Roncali, F. Garnier* ; New. J. Chem., 10, 237 (1986)
- 29 - *S. Hotta, T. Hosaka, W. Shimotsuma* ; Synth. Met., 6, 69 (1983)
- 30 - *S. Tanaka, M. Sato, K. Kaeriyama* ; Makromol. Chem., 185, 1295 (1984)
- 31 - *J. Roncali, F. Garnier* ; Macro. J. Chem., 10, 4 (1986)
- 32 - *K. Imanishi, M. Satoh, Y. Yasuda, R. Tusushima, S. Aoki* ;  
J. Electroanal. Chem., 260, 469 (1989)

- 68 - *M. Schärli, H. Kiess, G. Harbeke, W. Berlinger, K. W. Blazex, K. A. Müller* ;  
Synth. Met., 22,317 (1988)
- 69 - *J. Chen, A. J. Heeger* ; Solid State Commun., 58,251 (1986)
- 70 - *N. F. Mott, E. A. Davis* ; Electronic Process in Non Crystalline Materials.  
(Clarendon Press Oxford, 1979)
- 71 - *J. P. Parneix, M. El Kadiri, G. Tourillon* ; Synth. Met., 25,299 (1988)
- 72 - *K. Kaneto, Y. Kohono, K. Yoshino, Y. Inuishi* ;  
J. Chem. Soc. Chem. Commun., 7,382 (1983)
- 73 - *M. A. Druy* ; J. Electrochem. Soc., 133,353 (1986)
- 74 - *P. Lang, F. Chao, M. Costa, E. Museux, F. Garnier* ;  
J. Chim. Phys., 86,107 (1989)
- 75 - *S. W. Feldberg* ; J. Am. Chem. Soc., 106,4671 (1984)
- 76 - *N. Mermilliod, J. Tanguy, F. Petiot* ; J. Electrochem. Soc., 133,1073 (1986)
- 77 - *A. R. Bull, F. R. Fan, A. J. Bard* ; J. Electrochem. Soc., 129,4671 (1984)
- 78 - *G. Tourillon, F. Garnier* ; J. Electrochem. Soc., 130,2042 (1983)
- 79 - *K. Yoshino, M. Onoda, Y. Manda, M. Yokoyama* ;  
Jpn. J. Appl. Phys., 27,L1606 (1988)
- 80 - *T. F. Otero, E. de Larreta* ; J. Electroanal. Chem., 244,311 (1988)
- 81 - *R. C. M. Jakobs, L. J. J. Jansen, E. Brendrecht* ;  
J. R. Neth. Chem. Soc., 103,275 (1987)
- 82 - *J. Tanguy, N. Mermilliod, M. Hoclet* ; J. Electrochem. Soc., 134,795 (1987)
- 83 - *J. Tanguy, M. Slama, M. Hoclet, J. L. Baudouin* ; Synth. Met., 28, C145 (1989)
- 84 - *G. Schwitzgebel, N. Merl* ; Synth. Met., 41-43, 2975 (1991)
- 85 - *J. L. Baudouin* ; Thèse de Doctorat, Paris 6, 1989
- 86 - *C. Gabrielli, O. Haas, H. Takenouti* ; J. Appl. Electrochem., 17,82 (1987)
- 87 - *L. M. Siperko, T. Kuwana* ; J. Electrochem. Soc., 130,396 (1983)
- 88 - *The Southampton Electrochemistry Group* ; "Instrumental Method in  
Electrochemistry". (Ellis Horwood Ltd Chister, 1985)
- 89 - *R. D. Armstrong, M. Fleischmann, H. R. Thirsk* ;  
J. Electroanal. Chem., 11,205 (1966)
- 90 - *A. R. Hillman, E. F. Mallen* ; J. Electroanal. Chem., 220,351 (1987)
- 91 - *T. F. Otero, E de Larreta-Azelain* ; J. Chim. Phys., 86,131 (1989)
- 92 - *P. A. Christensen, A. Hamnett, A. R. Hillman* ;  
J. Electroanal. Chem., 242, 47 (1988)
- 93 - *J. Roncali, F. Garnier* ; J. Phys. Chem., 92, 833 (1988)
- 94 - *F. Chao, M. Costa* ; Synth. Met., 39, 97 (1990)
- 95 - *P. J. Pearce, A. J. Bard* ; J. Electroanal. Chem., 114,89 (1980)
- 96 - *A. J. Bard, L. R. Faulkner* ; "Electrochimie : Principes et Méthodes".  
(Masson & Cie Paris, 1983)
- 97 - *C. Ho, I. D. Raistrick, R. A. Huggins* ; J. Electrochem. Soc., 127,343 (1980)
- 98 - *J. Tanguy, M. Slama* ; in "Electronic Properties of Conjugated Polymers" edited  
by H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth (Springer-Verlag Berlin, 1987) p 396
- 99 - *J. Tanguy* ; Synth. Met., 41-43, 2991 (1991)
- 100 - *G. Paasch, M. Schwarzenberg, K. Jobst, L. Sawtschenko* ;  
Synth. Met., 41-43, 2991 (1991)
- 101 - *S. Glennis, G. Tourillon, F. Garnier* ; Thin Solid Films, 122, 9 (1984)
- 102 - *J. Tanguy, M. Hoclet* ; Synth. Met., 41-43, 2995 (1991)
- 103 - *C. Kittel* ; Physique de l'Etat Solide (Dunod Paris)
- 104 - *R. E. Peierls* ; Quantum Theory of Solids. (Clarendon Oxford 1955)
- 105 - *C. R. Fincher, M. Ozaki, M. Tanaka, D. Peebles, L. Lauchlan, A. J. Heeger,*  
*A. G. MacDiarmid* ; Phys. Rev., B20,1589 (1979)
- 106 - *G. Harbeke* ; in "Optical Properties of Solids" edited by F. Abélés  
(North Holland Publishing Co Amsterdam, 1972) p. 22

- 107 - *K. Fesser , A. R. Bishop , D. K. Campbell* ; Phys. Rev., B27 , 4804 (1983)
- 108 - *N. Suzuki , M. Ozaki , S. Etemad , A. J. Heeger , A. G. Mac Diarmid* ;  
Phys. Rev. Lett., 45,1209 (1980)
- 109 - *D. Baeriswyl* ; in "Electronic Properties of Conjugated Polymers III" edited by  
H. Kuzmany , M. Mehring , S. Roth (Springer-Verlag Berlin , 1989) p 54
- 110 - *A. J. Heeger , S. Kivelson , J. R. Schrieffer , W. P. Su* ;  
Rev of Mod. Phys., 60 , 781 (1988)
- 111 - *K. Ehinger , S. Roth* ; in "Electronic Propertis of Polymer and Related  
Coumpound. " ( Spring - Verlag Berlin , 1985 ) , p67
- 112 - *P. W. Anderson* ; Phys. Rev., 109 ,1492 (1958)
- 113 - *N. F. Mott* ; Adv. Phys.,16,49 (1967) ; Phil. Mag., 19,835 (1969)
- 114 - *E. R. Allen* ; Phil. Mag., 26,1027 (1972)
- 115 - *J. H. Perlstein , M. J. Minot , V. Walatka* ; Mat. Res. Bull., 7,309 (1972)
- 116 - *S. Summerfield , P. N. Butcher* ; J. Phys., C15 ,7003 (1982)
- 117 - *M. Pollak* ; J. Non-Crist. Solids , 11 , 1 (1972)
- 118 - *P. Pfluger , G. Weiser , J. C. Scott , G. Street* ; in "Handbook of Conducting  
Polymers." edited by T. A. Skotheim (Dekker New York ,1986 ) vol 2 p 1369
- 119 - *S. Kivelson* ; Phys. Rev. Lett.,46,1344 (1981)
- 120 - *W. P. Su , J. R. Schrieffer , A. J. Heeger* ; Phys. Rev. Lett., 42,1698 (1979)
- 121 - *H.Strubb , H. Isotalo , P. Kuivalainen , J.J. Lindberg* ;  
J. Phys., 44 , C3-737 (1983)
- 122 - *P. Sheng* ; Phys. Rev., B21 , 2180 (1980)
- 123 - *A. J. Epstein , H. W. Gibson , P. M. Chaikin ,G. W. Clark , G. Gruner* ;  
Phys. Rev. Lett., 45,1730 (1980)
- 124 - *J.P. Parneix , S. Villers , M. El Kadiri , G. Froyer , F. Maurice , J. Y. Goblots* ;  
Mol. Cryst. Liq. Cryst., 118 , 295 (1985)
- 125 - *D. K. Paul , S. S. Mitra* ; Phys. Rev. Lett., 31 , 1000 (1973)
- 126 - *J.P. Travers : P. Audebert , G. Bidan* ; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 118 , 149 (1985)
- 127 - *M. Ortuno , M. Pollak* ; Phil. Mag., 347 , L93 (1983)
- 128 - *P. Sheng , J. Klafter* ; Phys. Rev., B27 , 2583 (1983)
- 129 - *K. Ehinger , S. Roth* ; Phil. Mag., B53,301 (1986)
- 130 - *A.J. Epstein, H. Rommemann, R. Bigelow, H. W. Gibson, D. M. Hoffmann,  
D.B. Tannar* ; Phys. Rev. Lett., 50,1866 (1983)
- 131 - *J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, G. B. Street* ;  
Phys. Rev., B30 , 1023 (1984)

PARTIE B : LES APPLICATIONS  
DU POLYTHIOPHENE



## **Chapitre B1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Les polymères conducteurs trouvent des applications technologiques dans un large domaine, du fait de leurs propriétés dues à leurs états semiconducteur et métallique, et au contrôle du passage entre ces deux états par dopage électrochimique en particulier.

## I - CONVERSION PHOTOVOLTAIQUE

A l'état non dopé, le polythiophène présente d'intéressantes propriétés semiconductrices. Il a un coefficient d'absorption élevé ( $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) ainsi la plupart des photons sont absorbés sur une faible épaisseur de quelques dizaines de nm. Sa largeur de bande interdite, relativement élevée, en fait une bonne fenêtre lorsqu'il est associé à un semiconducteur de faible largeur de bande interdite. Associé à un métal le polythiophène permet de fabriquer des diodes Schottky.

La théorie de la formation de la jonction Schottky prévoit qu'un contact redresseur peut se former à l'interface d'un semiconducteur de type p et d'un métal si le travail d'extraction du métal est plus petit que celui du semiconducteur. Dans ce cas, une couche dépeuplée (chargée négativement) se crée dans la région du semiconducteur proche de la jonction (zone de charge d'espace), créant une couche de grande résistance dans laquelle régnent un champ électrique élevé.

Lorsque le travail de sortie du métal est supérieur à celui du semiconducteur, il apparaît une couche doublement chargée dans le semiconducteur délimitant une zone de faible résistance : le contact est ohmique. Ce modèle simple doit être souvent modifié, notamment lorsqu'on est en présence d'états d'interface. Ces états tendent à fixer le niveau de Fermi à la surface ; la nature de la jonction formée devient indépendante du travail de sortie du métal utilisé.

Une électrode de polythiophène neutre immergée dans un électrolyte, constitue une jonction semiconducteur - électrolyte. Lorsque le potentiel rédox est situé dans la bande interdite, il apparaît dans le semiconducteur une zone de charge d'espace dans laquelle régnent un champ électrique et l'interface peut-être assimilée à une diode Schottky.

A l'état fortement dopé, le polythiophène a un comportement quasi-métallique, associé ainsi à un semiconducteur de type n, on obtient une diode Schottky.

Il a été en outre envisagé d'utiliser les polythiophènes dans la protection contre la corrosion des cellules photoélectrochimiques. C'est l'ensemble de ces propriétés que nous proposons de passer en revue.

## 1 -1 Cellules photovoltaïques

Même dédopé, le polythiophène contient un taux résiduel de dopant lui conférant des propriétés semiconductrices. On peut caractériser ses propriétés photovoltaïques dans une jonction sèche ou une jonction humide.

Quelle que soit la configuration étudiée, les dispositifs présentent des propriétés communes :

- apparition d'un effet photovoltaïque, la figure 1 représente diverses caractéristiques I - V sous éclairement
- localisation de la barrière Schottky à l'interface polymère - métal ou polymère - semiconducteur ou polymère - électrolyte
- la réponse spectrale (fig. 2), lorsque la cellule est éclairée côté polymère, est généralement en bonne corrélation avec l'absorptivité du polythiophène

### 1.1.1 Jonctions sèches

#### a) Diode Schottky : métal - polymère

La configuration étudiée est un "sandwich" Al - polymère - métal, où le métal est du platine ou de l'or sur lequel le polymère a été greffé par électrochimie [1].

Sous éclairement monochromatique de faible intensité (470 nm ;  $1 \mu\text{W cm}^{-2}$ ), un rendement quantique de 98 % et un rendement énergétique de 4 % sont obtenus. Ces rendements baissent rapidement lorsque l'intensité lumineuse augmente. Ce phénomène est dû à la faible concentration des porteurs libres ( $N_a < 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) et du taux élevé des recombinaisons. Deux résultats confirment cette hypothèse :

- une très forte photoconductivité est détectée en polarisation directe, provoquant une baisse de la tension de circuit ouvert et du rendement  $\eta$  de conversion ;
- il a été décelé une valeur élevée de la largeur de zone de charge d'espace ( $W = 85 \text{ nm}$ ) correspondant à l'épaisseur optimale du film de polyméthyl-3-thiophène.

Lorsque le film de polyméthyl-3-thiophène est légèrement dopé (3 % - 5 %), on a obtenu une densité de porteurs libres est plus grande ( $N_a \approx 3.10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ), et la photoconductivité n'est plus observée. La largeur de la zone de charge d'espace est de 18.5 nm [2]. Le rendement quantique mesuré à 470 nm et  $1 \mu\text{W. cm}^{-2}$  est plus faible (25 %) , bien que la tension de circuit ouvert , le courant de court-circuit

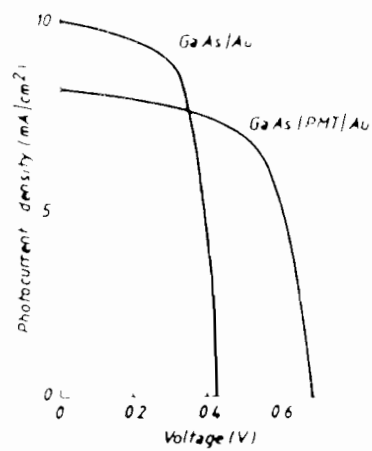
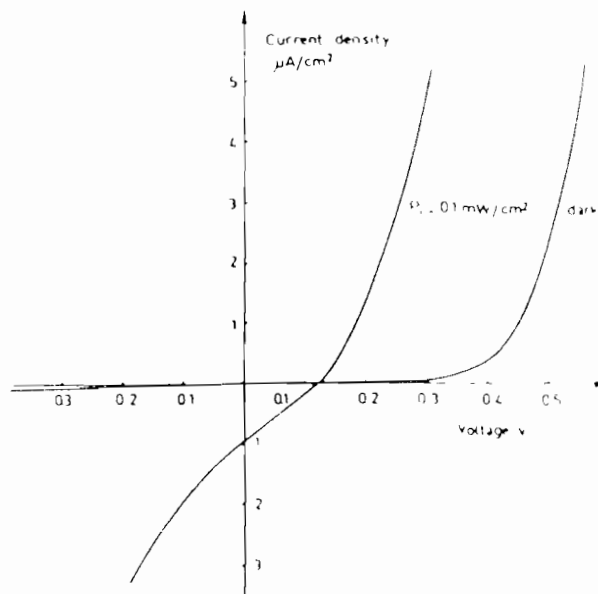
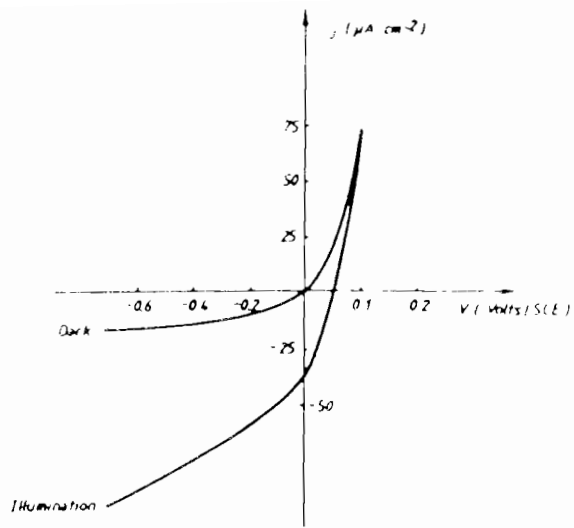


Figure 1: Caractéristiques I - V de divers dispositifs photovoltaïques.  
 a) PMeT/Electrolyte [10] b) Al/PMeT [1] c) GaAs/PMET [3a]

et le rendement  $\eta$  soient globalement plus élevés. Ces résultats s'expliquent d'une part par une augmentation de la concentration des "pièges" et l'extension du spectre d'absorption du polymère dans le proche infrarouge.

#### b) Hétérojonction Polythiophène - Semiconducteur

Des jonctions entre le polyméthyl-3-thiophène et l'arsénure de gallium Ga As ont été réalisées et étudiées par *Garnier et col* [ 3,4 ]. Lorsqu'on augmente l'épaisseur du film de polymère, le courant de court-circuit diminue et la tension de circuit ouvert augmente. Les meilleurs paramètres de la cellule photovoltaïques sont obtenues pour une épaisseur de 25 nm ( $J_{sc} = 8.2 \text{ m A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $V_{co} = 0.68 \text{ V}$ ,  $FF = 0.64$  et  $\eta = 3.5 \%$ ). La tension de circuit ouvert est comparable à celle d'une structure M I S. La réponse spectrale (fig.3) montre une croissance abrupte à partir de 1.4 eV ( ce qui correspond à la largeur de bande interdite du Gas As) et une décroissance à partir de 2.0 eV, due à l'absorption du polymère. Entre 1.5 et 2.0 eV la réponse spectrale augmente faiblement. Cette légère croissance peut-être attribuée à l'élévation de la barrière de potentiel à l'interface polymère - semiconducteur : ce qui se traduit par une augmentation de la largeur de la zone de charge d'espace et une meilleure collection des charges photocréées.

#### c) Jonction Polythiophène - matériaux organiques

Le polypyrrole est un polymère organique conducteur proche du polythiophène.

A l'état métallique , on peut l'associer au polythiophène neutre pour fabriquer une diode Schottky [5] . Un facteur de rectification de l'ordre 50 est obtenu à  $\pm 0.5 \text{ V}$ . Cependant les auteurs n'ont pas donnés les paramètres photovoltaïques tels que la tension en circuit-ouvert, le courant de court-circuit etc... La réponse spectrale est semblable au spectre d'absorption du polythiophène.

A l'état neutre, le polypyrrole est un semiconducteur de type p. Dopé par des cations, le polythiophène est un semiconducteur de type n. Ainsi ces deux matériaux associés, forment une hétérojonction p-n [6] . Si la caractéristique I - V à l'obscurité est celle d'une diode, on ignore si l'hétérojonction présente un effet photovoltaïque.

Le polythiophène a également été associé à des colorants organiques pour réaliser des jonctions photovoltaïques [7]. Sous le terme de colorant, on entend des

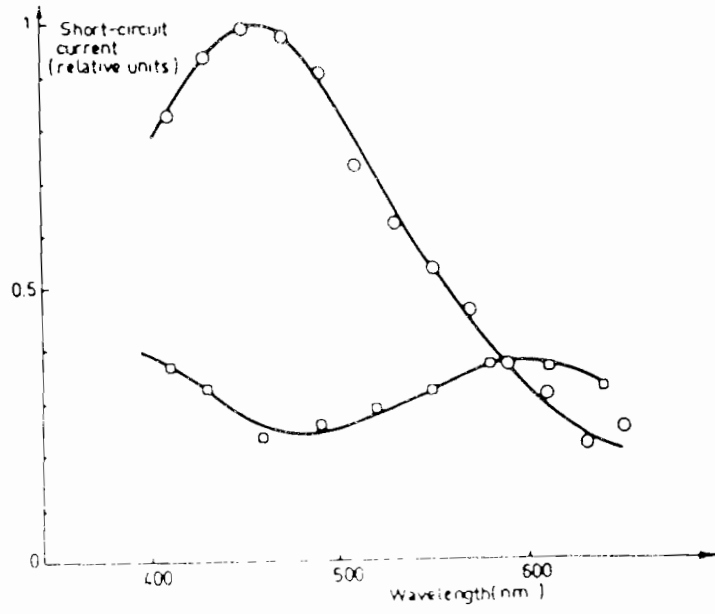


Figure 2 : Réponse Spectrale d'une cellule PMeT/Electrolyte [10].

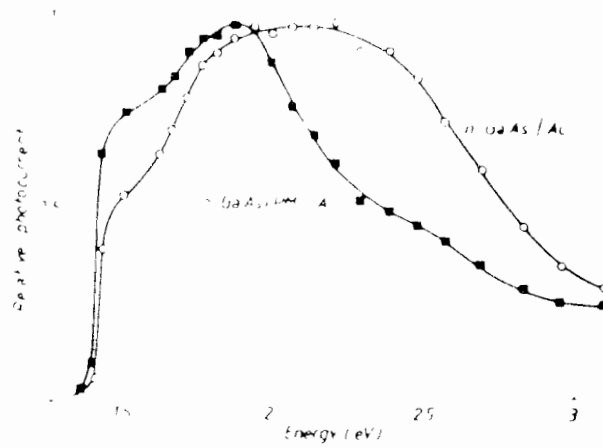


Figure 3 : Réponse Spectrale de la jonction GaAs/PMeT [3a].

composés organiques complexes à système développé de liaisons conjuguées possédant des bandes d'absorption intenses dans le domaine du visible et du proche ultra-violet<sup>(1)</sup>. La constitution chimique des colorants se caractérise par une combinaison de noyaux benzéniques, pyridiques, aziniques..., situés dans un même plan. Comme exemple, indiquons que le colorant appelé rhodamine B (R.B) déposé sur un film de polyméthyl-3-thiophène a donné un contact redresseur ayant des propriétés photovoltaïques [7]. Les résultats suivants ont été obtenus pour un éclairage de  $1.5 \text{ mW} / \text{cm}^2$  :  $V_{\text{co}} = 860 \text{ mV}$ ,  $J_{\text{sc}} = 0.57 \mu\text{A cm}^{-2}$ ,  $\text{FF} = 0.14$  et  $\eta = 5.10^{-3} \%$ . La réponse spectrale (fig. 4) montre deux pics situés à  $430 \text{ nm}$  et  $600 \text{ nm}$  correspondant aux bords de la bande d'absorption de la rhodamine B.

#### d) Diode Schottky : Polymère - Semiconducteur

Le polyméthyl-3-thiophène fortement dopé en contact avec un semiconducteur monocristallin de type n tel que le sulfure de cadmium (CdS) donne une diode Schottky, dont les caractéristiques à l'obscurité et sous éclairage sont comparables à une Schottky classique (CdS-métal) [8,9]

Pour un éclairage de  $50 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$  et pour une épaisseur de polymère non optimisée de l'ordre de  $150 \text{ nm}$ , les paramètres photovoltaïques de la jonction sont les suivantes :  $J_{\text{sc}} = 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $V_{\text{co}} = 0.37 \text{ V}$ ,  $\text{FF} = 0.6$  et  $\eta = 3 \%$ . Comparés à une diode n CdS- or, ces paramètres sont nettement améliorés, probablement à cause d'un meilleur couplage électronique entre le polymère et le CdS [8].

La réponse spectrale de la cellule (fig. 5), indique que le semiconducteur (CdS) est la composante active et que la séparation des charges intervient à l'interface n CdS : PMeT.

#### 1.1.2 Jonctions humides

Une cellule photoélectrochimique (C.P.E) peut - être réalisée en utilisant un film de polythiophène comme photoélectrode active [10,11] Sous un éclairage d'environ un soleil ( $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) la cellule possède un courant de court - circuit  $J_{\text{sc}}$  de l'ordre de  $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ , une tension de circuit ouvert  $V_{\text{co}} \sim 0.8 \text{ V}$  et un facteur de forme  $\text{FF} \sim 0.15$  [11]. Le rendement de conversion est généralement limité par la résistance série du matériau et la faible surface efficace. Pour ces dispositifs on peut noter, d'une part la grande stabilité du photocourant qui est constant sous plus de 3 heures d'irradiation et que d'autre part le photocourant est

(1) Actuellement le terme "colorant" ne signifie nullement que la substance considérée doit présenter obligatoirement une couleur ou posséder des propriétés colorantes.

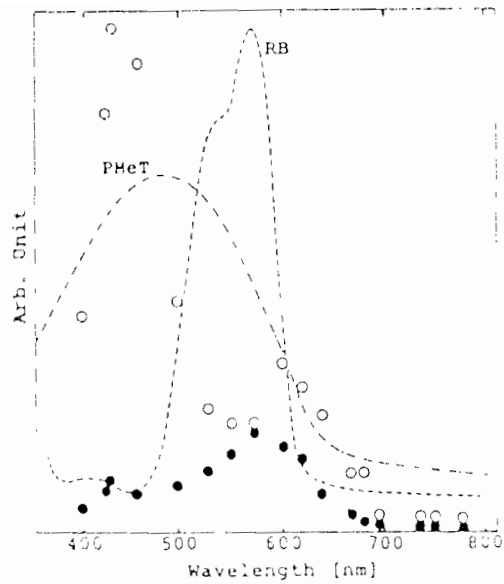


Figure 4 : Réponse Spectrale de la jonction PMeT/R.B [7].

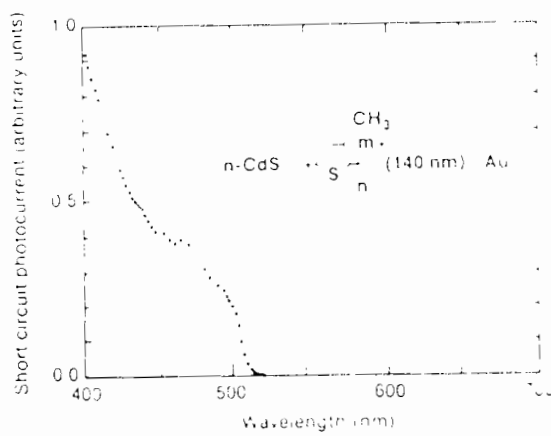


Figure5 : Réponse Spectrale de la jonction CdS/PMeT[9].



lié à la structure du polymère et, à la nature du dopant résiduel [10].

La substitution d'un groupement méthyl est connue pour limiter les couplages  $\alpha - \beta$  des unités monomériques qui constituent des défauts de structure entraînant une rupture de la délocalisation des électrons  $\pi$  de la chaîne polymérique [12]. Ainsi lorsqu'on remplace le PT par le PMeT, le photocourant augmente ; par contre l'utilisation du P(Me)<sub>2</sub>T diminue le photocourant [10]. La substitution d'un deuxième groupement méthyl provoque une forte distortion de la chaîne due aux effets stériques qui introduit également une faible délocalisation des électrons  $\pi$  [13].

La nature du dopant influence également les propriétés photovoltaïques des polythiophènes. Par exemple, les polymères dopés avec l'ion  $\text{PF}_6^-$  ont donné un photocourant supérieur à ceux dopés avec l'ion  $\text{BF}_4^-$  [10]. Ce résultat est en corrélation avec le taux résiduel de dopage qui dépend de l'anion utilisé. En effet l'analyse de la courbe  $C^{-2} - V$  montre une variation de la densité de porteurs en fonction du dopant, elle passe de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour un polymère dopé avec l'anion  $\text{BF}_4^-$  à  $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  pour le même polymère dopé avec l'anion  $\text{PF}_6^-$ . Le potentiel de bande plate est indépendant de la nature de l'anion dopant [10].

## ***1 - 2 Protection des semiconducteurs contre la photocorrosion***

Les semiconducteurs à faible largeur de bande interdite (GaAs, CdS, Si ...) utilisés dans les cellules photoélectrochimiques voient leur capacité de développement fortement réduite par la photocorrosion lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement lumineux en milieu aqueux.

Les polymères organiques conducteurs offrent une solution intéressante à ce problème. Lorsqu'un film mince et homogène de polythiophène est greffé à la surface du semiconducteur, il constitue une barrière physique à l'approche de l'eau, de plus ses propriétés conductrices permettent d'assurer le transport des charges photocréées. L'évolution du photocourant avec la durée de l'irradiation montre que la stabilisation dépend : i ) de la structure du polymère , ii ) de la nature du dopant , iii ) de la porosité du film [14,15]. Une stabilisation de plus de 170 heures a été obtenue, lorsqu'un film mince (10 - 30 nm) de polythiophène dopé avec l'anion  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$  recouvre une photoanode de GaAs [16].

Quelques travaux ont également été réalisés sur le n CdS [9,17] et le n CdSe [17] , mais la protection obtenue ne dépasse pas quelques heures.

## II - AUTRES APPLICATIONS

### II - 1 Dispositif électrochrome

L'effet électrochrome est défini comme étant un changement réversible de coloration induit dans un matériau par l'application d'une tension électrique. Ce mécanisme peut intervenir dans les solides, les liquides ou les matériaux organiques.

Un film mince de polythiophène déposé sur une électrode peut passer alternativement de l'état oxydé à l'état neutre ; chacun de ses états est caractérisé par un spectre distinct ( cf Chap A1-§ III.3.1). Le PT est de couleur rouge dans sa forme neutre et de couleur bleue dans sa forme dopée. Cette propriété peut être utilisée pour l'élaboration de cellules électrochromes dont l'assemblage permet la réalisation d'écrans de visualisation. Une cellule électrochrome (fig. 6) lorsque l'interrupteur est en position ( A ) provoque une injection de trous de l'anode à la couche organique, tandis que les anions du milieu électrolytique migrent vers le film pour en assurer la neutralité électrique. Le PT ainsi oxydé est bleu. Cette coloration persiste quelques heures en circuit ouvert ("effet mémoire") [18,19]. Lorsque l'interrupteur est en position ( B ), la cellule fonctionne comme une pile, le PT oxydé se réduit, l'électrode devient rouge. Le polythiophène est ainsi un matériau électrochrome qui présente deux intérêts principaux :

- l'effet mémoire
- les faibles tensions d'utilisation.

Il ne nécessite pas comme dans les cristaux liquides de polariseurs et un réglage exact du parallélisme des faces de la cellule. Toutefois les temps de basculement (temps nécessaire au changement de coloration (20 ms [20]) et la durée de vie du dispositif ( $10^5$  cycles [21]) doivent être améliorés avant d'envisager une commercialisation. L'amélioration des propriétés électrochromes passe par un meilleur contrôle des paramètres tels que : la nature du solvant et de l'électrolyte, la structure et l'homogénéité des films [22].

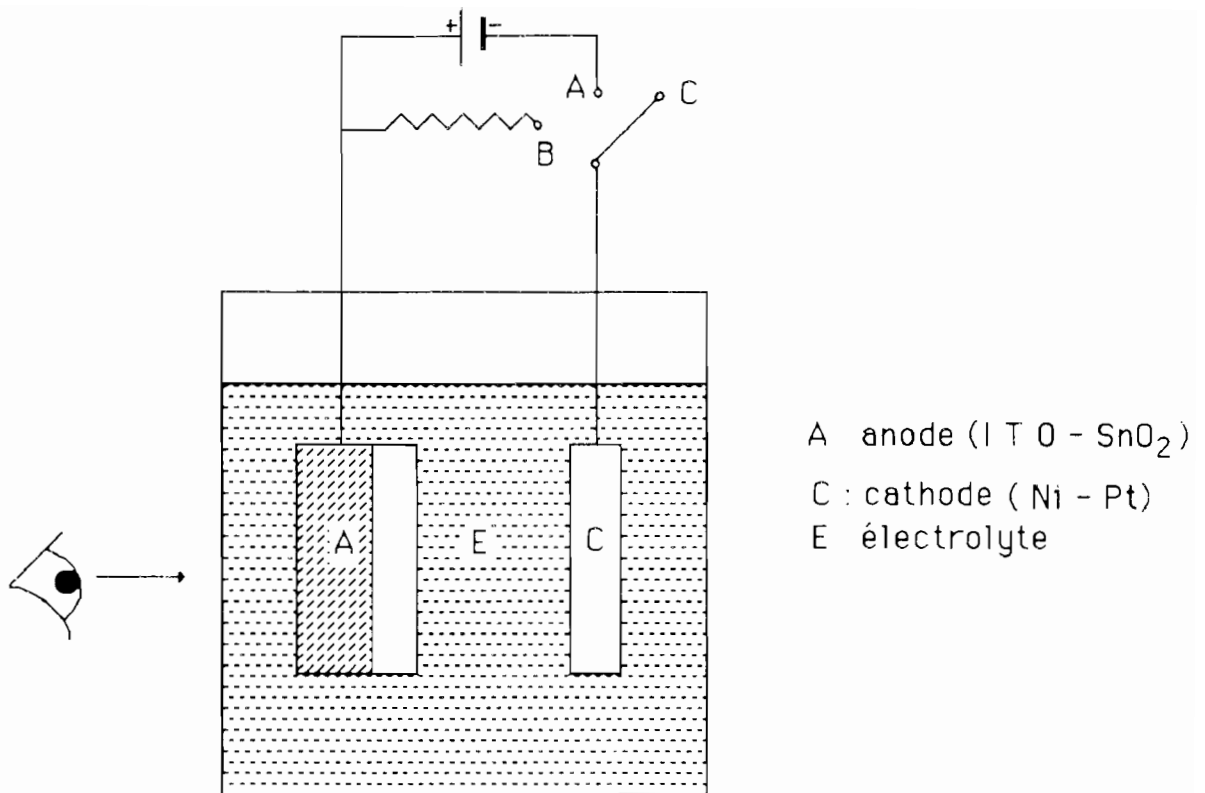


Figure 6 : Principe de fonctionnement d'un dispositif électrochrome

## II - 2 Stockage de l'énergie (batterie)

L'utilisation des polymères conducteurs comme électrodes (cathodes et / ou anodes) dans les batteries a constitué le premier objectif spectaculaire des équipes de recherche travaillant sur les polymères organiques conducteurs. En effet les cycles d'oxydation et de réduction de ces polymères constituent des cycles de charge et de décharge d'une électrode de polymère. C'est ainsi que l'on a songé à remplacer les électrodes classiques (plomb par exemple) par du polythiophène [23 - 25]

Les paramètres significatifs de ces électrodes organiques concernent alors le taux de dopage réversible qui détermine l'énergie massique, le potentiel d'oxydo-réduction qui définit la tension disponible, la vitesse de décharge qui détermine la puissance massique, et enfin la stabilité vis à vis du milieu, dont dépend le nombre de cycles possibles

Des tensions de circuit ouvert de 3.1 à 3.9 V et des énergies massiques de 75 à 340 Wh / Kg sont atteintes. Cependant l'intérêt de tels dispositifs est limité par :

- la stabilité du solvant sous des tensions élevées (en particulier en présence du lithium)
- le phénomène d'autodécharge

En revanche compte tenu de leur grande vitesse de dédopage une puissance massique aussi élevée que 300 KW / Kg est atteinte. Ce qui est particulièrement intéressant pour des applications nécessitant des puissances instantanées élevées

### **II - 3 Détecteurs**

Lorsque le polythiophène neutre est mis en présence de molécules telles que SF<sub>6</sub> et soumis à des radiations  $\gamma$ , sa conductivité augmente très fortement et un changement du spectre d'absorption est également observable. Cette variation des propriétés du polythiophène résulterait d'un dopage du polymère induit par les radiations [26]. Ainsi ce phénomène peut être utilisé pour détecter la présence ou non de radiations ionisantes, soit par la variation de la conductivité, soit par le changement du spectre optique. Ce dernier est plus facilement exploitable d'un point de vue pratique du fait de la variation linéaire du rapport des pics d'absorption situés à 2.6 eV et 1.5 eV [27] (fig 7)

On peut envisager d'utiliser le PT pour détecter la présence de gaz polluants tels que NO<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ces composés gazeux se comportent comme des dopants et augmentent notablement la conductivité du PT neutre [28].

### **II - 4 Application médicale**

En passant de l'état dopé à l'état neutre, les anions qui assuraient la neutralité électrique du PT migrent vers le milieu extérieur. Certains auteurs ont envisagé de doper le PT avec des anions ayant des propriétés pharmacodynamiques. Le polymère en se dédopant peut assurer la distribution des anions dans le corps humain. *Miller et col* [29] ont proposé d'utiliser le polythiophène pour contrôler le taux d'anion glutamate dans le système nerveux.

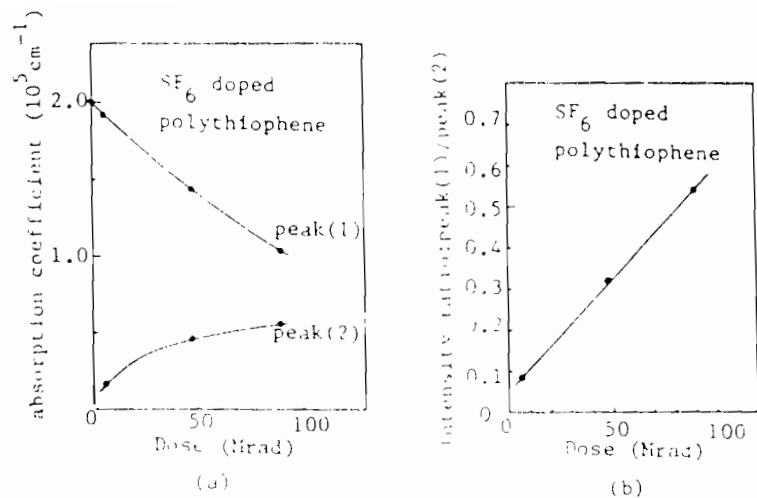


Figure7 : Variation du rapport des pics d'absorption en fonction de la dose d'irradiation [27].

## **Chapitre B2 : RESULTATS EXPERIMENTAUX**

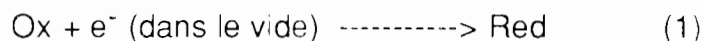
# I - ELECTROPOLYMERISATION DU THIOPHENE SUR ANODES SEMICONDUCTRICES

## I - 1 Généralités sur l'interface semiconducteur - électrolyte

Nous rappelons ici les principes de base de l'interface électrolyte - semiconducteur.

Les propriétés électroniques des solides sont habituellement décrites en termes de modèles de bandes qui traitent du comportement d'un électron évoluant dans le champ créé par le noyau atomique et tous les autres électrons [30,31].

Une solution électrolytique est quant à elle décrite par son potentiel redox (potentiel que prend une électrode métallique plongée dans la solution électrolytique contenant un couple redox). Pour pouvoir comprendre et interpréter les transferts de charges entre les deux milieux, une description de la solution en termes de niveaux d'énergies électroniques s'impose. *Gerischer* [32,33] a proposé un modèle simple : le modèle des niveaux d'énergie fluctuants (fig. 8). Les états électroniques dans l'électrolyte sont des états localisés appartenant aux ions ou molécules du couple redox. Les espèces oxydées constituent les états vacants et les espèces réduites les états occupés. Le niveau d'énergie  $E$  de l'électron dans le système redox est l'énergie de la transformation :



Toutefois, ce niveau n'est pas unique, car les ions Ox ou Red sont solvatés et cette polarisation détermine les potentiels des systèmes Ox et Red. Par suite, les fluctuations thermiques dans le solvant entraînent des fluctuations de polarisation, d'où la forme gaussienne de la représentation de  $W(E)$  (fig. 8).

Avant contact, le semiconducteur et l'électrolyte ont en général des niveaux de Fermi différents (fig. 9a). Lors du contact, le système évolue vers un état d'équilibre : les niveaux de Fermi des deux phases s'égalisent. Dans le cas illustré par la figure 9b, pour lequel  $E_F(\text{SC}) > E_{F,\text{red}}(\text{solution})$ , cela se traduit par un mouvement d'électrons du semiconducteur (qui prend la charge positive) vers la solution (qui se charge négativement). L'excès de charge dans le semiconducteur ne réside pas à la surface, comme ce serait le cas pour un métal, mais il se trouve distribuer dans une région de charge d'espace (R.C.E). Du côté de l'électrolyte, comme pour un métal, va s'établir la couche d'Helmoltz et la couche de Gouy-Chapman.

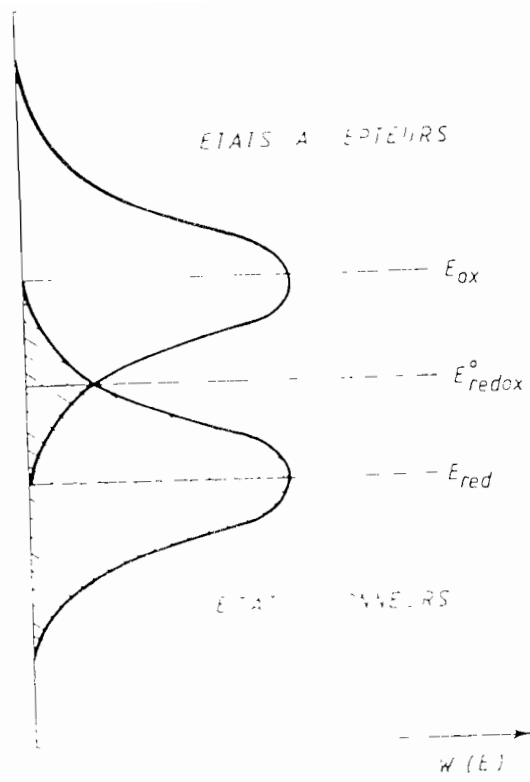


Figure 8 : Distribution d' énergie des niveaux d'un couple redox.

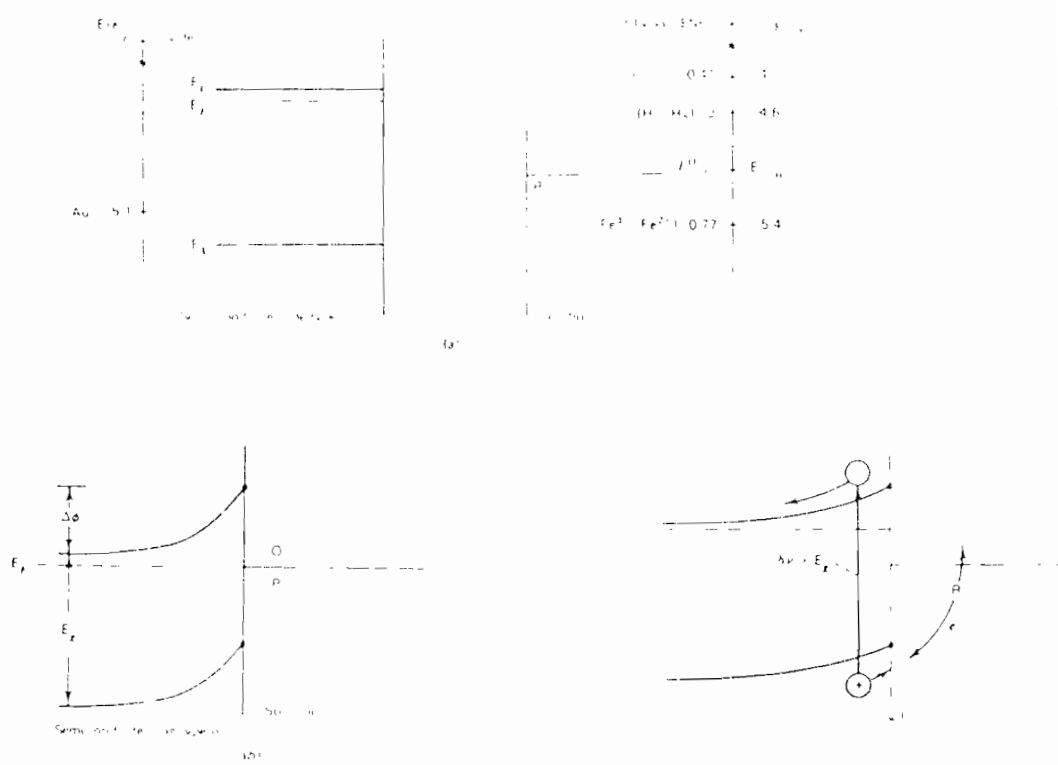


Figure 9 : Formation de la jonction entre un semiconducteur de type n et une solution contenant un couple redox



L'épaisseur de la couche d'Helmoltz est de l'ordre de 500 nm [34] et la couche de Gouy-Chapman (1nm) apporte une contribution négligeable lorsque la concentration de sel indifférent est au moins égale à 0.1 M [35]. Dans l'ensemble de l'interphase entre électrolyte et semiconducteur la chute de potentiel est :

$$\Delta V_{SC/el} = \Delta V_{SC} + \Delta V_H \quad (2)$$

La chute de potentiel dans le solide est souvent prépondérante de sorte que toute variation de tension imposée à l'électrode se répartit essentiellement dans la région de charge d'espace du semiconducteur. Pour un semiconducteur et un électrolyte donnés, il existe un potentiel unique, pour lequel il n'y a plus de courbure de bandes du semiconducteur : c'est le potentiel de bandes plates  $V_{fb}$ .

Lorsque le semiconducteur est éclairé, les photons d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite du matériau créent des paires électron-trou qui au voisinage de la région de charge d'espace sont séparés par le champ électrique qui y règne. Les trous se déplacent vers la surface du semiconducteur et les électrons se déplacent vers le sein du semiconducteur (fig. 9c). Les trous rendent possibles l'oxydation de Red en Ox, tandis que les électrons se déplacent dans le circuit extérieur.

## ***1 - 2 Principe de la photoélectropolymérisation du thiophène***

Les polythiophènes peuvent être obtenus en couche mince par voie électrochimique. Cependant lorsqu'on utilise une électrode de travail semiconductrice (de type n) à l'obscurité on n'observe aucun courant si on augmente le potentiel de l'électrode (fig. 10 courbe 1). Parce qu'il y'a peu de trous dans le semiconducteur susceptibles d'accepter les électrons de la forme réduite du couple redox, situés à des potentiels compris dans la bande interdite. Pour des potentiels très positifs, un courant anodique d'obscurité peut être créé par des phénomènes de claquage. Sous éclairage (fig. 10 courbe 2), un courant photoanodique ( $i_{ph}$ ) apparaît à un potentiel proche de  $V_{fb}$ . Cependant les processus de recombinaison en surface éloignent l'apparition du photocourant du potentiel de bandes plates. La photo-oxydation de l'espèce Red en espèce Ox a généralement lieu à un potentiel moins positif que celui qui est nécessaire sur une électrode de métal inerte (fig. 10 courbe 3). Cette oxydation apparemment plus facile représente la contribution de l'énergie lumineuse à l'amorçage du processus d'oxydation ; pour cette raison, de tels processus sont fréquemment appelés réactions "photoassistées" à l'électrode.

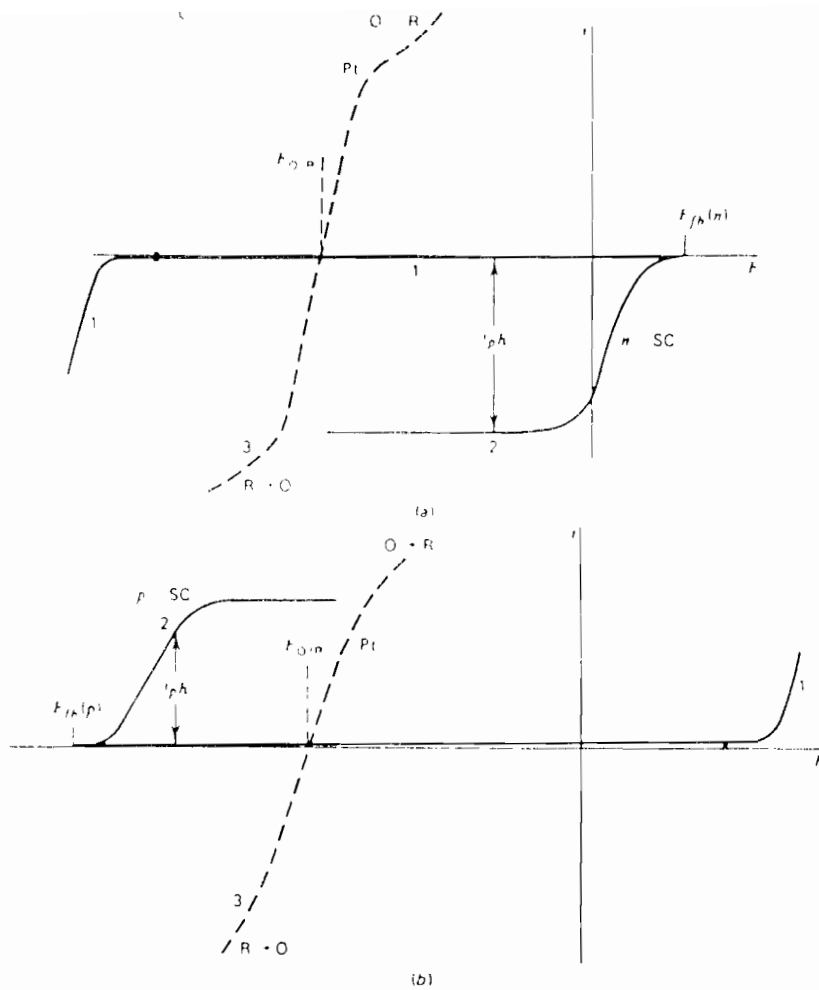


Figure 10 : Courbe intensité-potential pour une solution contenant un couple redox. a) Semiconducteur de type n à l'obscurité et sous éclaircment. b) Semiconducteur de type p à l'obscurité et sous éclaircment.

Ainsi dans une cellule électrochimique contenant un monomère de thiophène, un sel support et un solvant, on peut réaliser une photoélectrosynthèse. Pour pouvoir effectuer la réaction, il est nécessaire que le potentiel du couple redox soit situé au - dessus du bord de la bande de valence et celui du couple O' / R' soit inférieur à  $V_{fb}$  [36].

Un autre problème à résoudre est la compétition entre l'oxydation du monomère et la corrosion de l'électrode semiconductrice. En effet la production du photocourant par éclairage du semiconducteur peut se faire par échange électronique soit avec les espèces redox de l'électrolyte, soit avec les atomes du semiconducteur. Dans le dernier cas on a une photocorrosion ou photodécomposition de l'électrode. Lorsqu'on a un semiconducteur binaire MX, le composé le plus électropositif est oxydé par les trous et le composé le plus électronégatif est laissé sous sa forme élémentaire selon la réaction [37] :



Les critères thermodynamiques de stabilité d'un semiconducteur sont établis en comparant l'enthalpie libre de décomposition et l'énergie des bandes du semiconducteur[37] Ce modèle ne tient pas compte des effets cinétiques. Il indique seulement la tendance qu'a un matériau à se décomposer.

### ***1 - 3 Polymérisation du thiophène sur CdTe et CdZnS***

Le tellure de cadmium est un semiconducteur binaire de la famille II - VI qui occupe une place de choix parmi les matériaux utilisés pour la conversion photovoltaïque de l'Energie Solaire. Sa largeur de bande interdite (1.5 eV ) le place parmi les semiconducteurs susceptibles de délivrer le maximum de rendement de conversion sous éclairage de un soleil à 300 K [38 ]. Il offre de plus l'avantage de pouvoir être dopé soit du type n, soit du type p.

Nous avons donc songé à associer le n CdTe comme absorbeur à une fenêtre de polythiophène ( $E_g \sim 2.1$  eV) pour réaliser une cellule photovoltaïque. Perspective d'autant plus intéressante qu'il est possible de réaliser une couche mince de CdTe par électrochimie [39] De plus le système CdTe / PT n' a pas encore fait l'objet d'étude dans le cadre des structures photovoltaïques. Nous avons donc pensé que ce système peut présenter un intérêt dans la mesure où le

PT a un comportement variant du semiconducteur au métal selon le taux de dopage. En outre, l'étude du dispositif CdTe / PT permet d'obtenir des informations complémentaires sur les matériaux. Le CdTe utilisé dans ce travail est un monocristal fabriqué par la méthode de Bridgman au Laboratoire de Physique du Solide du C.N.R.S à Bellevue. Il est découpé en carré de 4 mm de côté. Les contacts arrières ohmiques sont réalisés en utilisant un eutectique indium-gallium. Un fil de cuivre est soudé au contact avec de l'indium. L'échantillon est alors monté sur des tubes en verre avec de la résine époxy (Araldite). Cet assemblage (fig. 11a) est introduit dans la cellule électrochimique. Avant chaque expérience, le CdTe est poli sur un feutre avec de la pâte d'alumine  $1\mu\text{m}$ . Après le polissage, l'électrode est décapée ("etching") avec une solution brome-méthanol puis séchée sous atmosphère dégraissée.

Le sulfure mixte de Cadmium zinc est un semiconducteur ternaire donc la largeur de bande interdite varie selon la composition en zinc. Le matériau utilisé est une couche mince polycristalline fabriquée par pulvérisation chimique réactive ("Spray") ou par évaporation thermique. Ces techniques qui ont fait l'objet de plusieurs travaux dans notre laboratoire [40 - 43], permettent d'obtenir des couches de très bonnes qualités. Les couches de CdZnS sont déposées sur un substrat en verre conducteur (ITO ou  $\text{SnO}_2$ ). Avant de les introduire dans la cellule électrochimique, ils subissent un dégraissage dans de l'hexane et un décapage dans de l'acide chlorhydrique dilué pendant quelques secondes. Ils sont ensuite rincés à l'eau distillée et séchés sous atmosphère dégraissée. Le contact est pris à l'aide d'un fil de cuivre soudé sur un "scotch" en cuivre préalablement collé sur le bord du verre conducteur non recouvert de CdZnS. L'ensemble est isolé à l'aide d'un ruban adhésif ou d'une laque isolante "General Electric" à l'exception d'une surface libre de quelques  $\text{cm}^2$  qui sert pour le dépôt. Le dépôt de polythiophène se fait par polarisation anodique dans une solution contenant le monomère, et un sel support. Dans cette solution plonge l'anode semiconductrice, la contre électrode de platine (grille ou fil) et éventuellement l'électrode de référence (E.C.S). L'électropolymérisation se fait sous éclairage de l'anode par une lampe quartz-iode (fig. 11b). L'illumination du semiconducteur est nécessaire pour obtenir un courant anodique. La cellule électrochimique utilisée est une cellule à compartiments séparés (pour séparer les produits étant donné que la réaction à la contre électrode est différente de celle qui a lieu sur le semiconducteur). Cette cellule et le reste de l'appareillage sont décrits en annexe I. Comme solvant nous avons utilisé le carbonate de propylène car la photodécomposition y est plus lente [44].

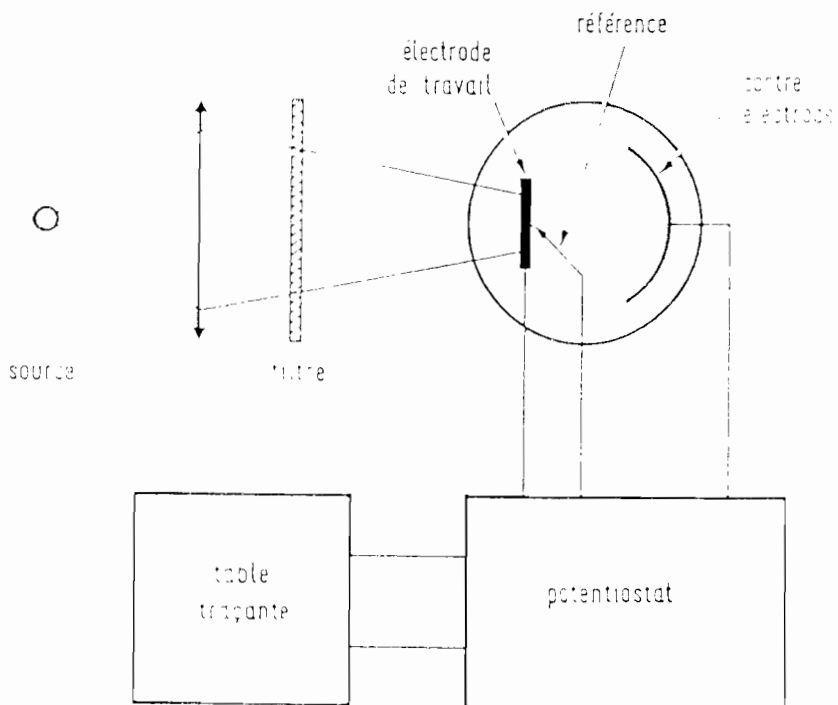
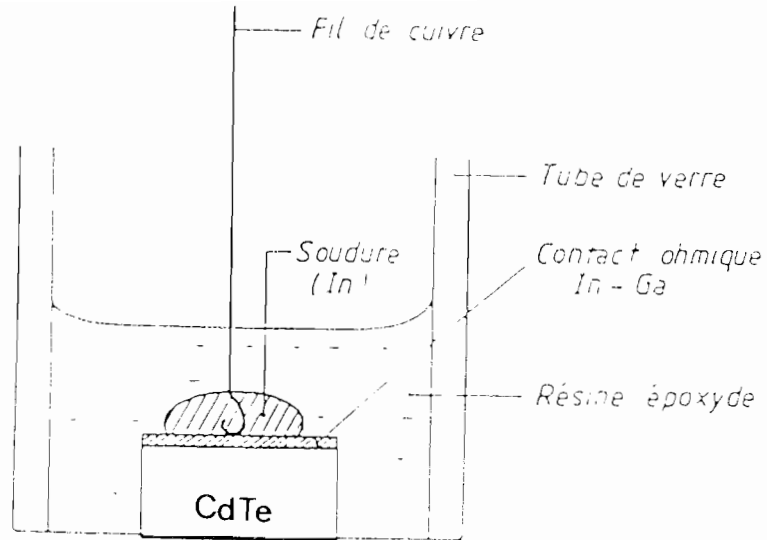


Figure 11 a) Montage de l'électrode de CdTe. b) Schéma de principe du montage utilisé pour la photoélectropolymérisation

La photodécomposition du CdTe se passe à un potentiel très faible ( +0.2 V / ECS ) très inférieur à celui de l'oxydation du 3-méthylthiophène. Ainsi lorsque l'on polarise la photoanode, il y'a compétition entre la photodécomposition de l'électrode et la polymérisation, ce qui rend le dépôt de polythiophène très difficile. Pour favoriser la réaction de polymérisation par rapport à la photocorrosion, *Horovitz* [45] a proposé de déposer du platine sur le semiconducteur. Dans le cadre de notre travail, un tel dépôt n'est pas souhaitable puisque le contact entre le n CdTe et le platine est redresseur [46].

La photodécomposition du n CdTe donne lieu à la formation de tellure, la polymérisation par la méthode classique (potentiel ou courant imposé) est impossible. La figure 12 représentant les cycles voltampérométriques du CdTe dans la solution servant pour la polymérisation explique bien ce qui se passe. Le photocourant décroît avec le temps. Ce qui s'explique par la formation d'une couche de tellure très absorbante sur l'électrode. La présence de cette couche de tellure peut donner lieu à la formation d'une barrière Schottky CdTe / Te . En effet le tellure est un semiconducteur de faible largeur de bande interdite (0.3 eV). Nous nous sommes, par la suite intéressés à l'étude des propriétés de cette jonction qui n'a presque pas fait l'objet de travaux à notre connaissance.

Sur le n CdZnS, la polymérisation s'effectue très bien, le polymère croît très vite. La photodécomposition du CdZnS entraîne la formation du soufre sur l'électrode et le soufre semble jouer un rôle favorable au greffage du polymère sur l'électrode [17]. La figure 13 représente le voltampérogramme correspondant à la polymérisation du méthyl-3-thiophène sur le CdS évaporé. Dès le premier balayage, on a la formation d'une importante quantité de polymère, illustrée par l'importance du pic de réduction.

\* \* \* \* \*

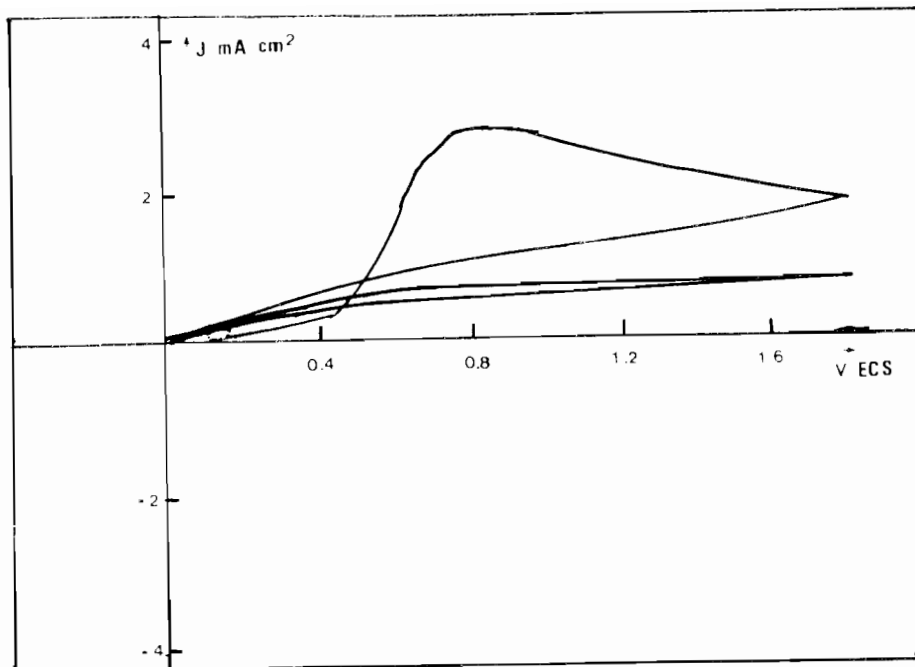


Figure 12 : Courbe intensité-potential pour une solution contenant : 0.05 M de  $\text{LiBF}_4$  ; 0.5 M de méthyl-3-thiophène dans du carbonate de propylène (électrode de travail CdTe - vitesse de balayage 50 mV/s).

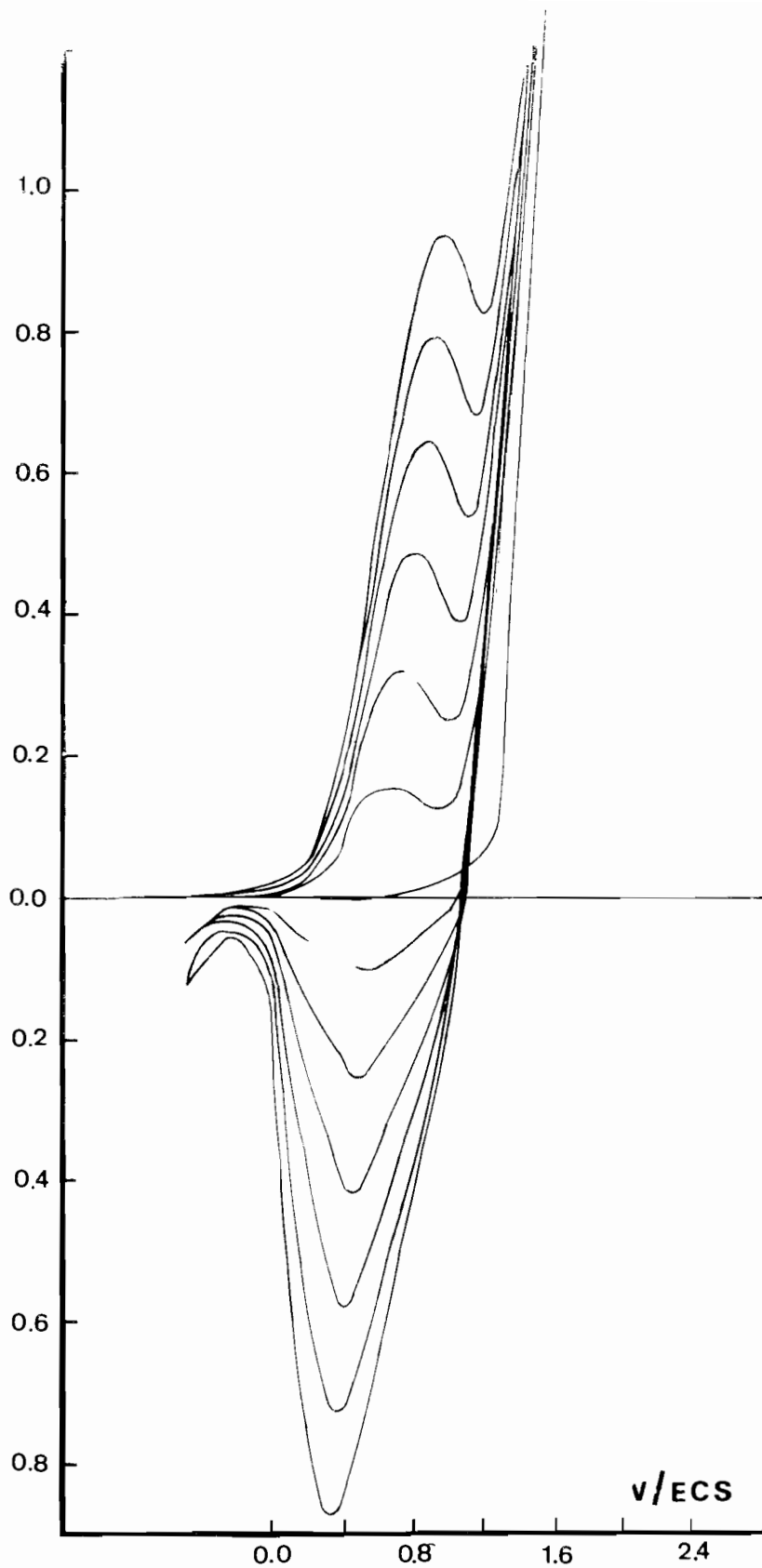


Figure13 : Polymérisation du Méthyl-3-thiophène sur CdZnS (Milieu : CP ;  $\text{LiBF}_4 = 0.05 \text{ M}$  ;  $0.2 \text{ M}$  de méthyl-3-thiophène) - vitesse de balayage  $50 \text{ mV/s}$ .



## II - CARACTERISATION DE LA JONCTION CdTe / Te

Comme indiqué au microscope électronique à balayage la couche de tellure formée est polycristalline et présente des inhomogénéités (photo 1- Planche I B). Son épaisseur varie avec le temps de réaction. Pour caractériser la jonction CdTe / Te, la réalisation complète suppose un contact ohmique sur la couche de tellure. Ce contact est réalisé par la laque au carbone (Electrodag + 502) ou une fine couche d'or évaporé thermiquement.

### II - 1 Etude de la jonction à l'obscurité

#### II .1 .1 Caractéristiques courant - tension

Les jonctions CdTe /Te réalisées dans ce travail sont capables de supporter des courants continus de plus de 1 mA en polarisation directe et de 0.1 mA en polarisation inverse. Le coefficient de redressement à 1V est situé entre  $10^3$  -  $10^4$ . La caractéristique courant - tension peut-être examinée en détail en traçant  $\ln I = f(V)$ . Cette courbe est typiquement représentée par la figure 14. En polarisation directe, on note d'abord une variation lente du courant entre 0 et 0.4 V, puis une variation plus rapide du courant au-delà de 0.4 V. A partir de 0.8 V, la courbe s'écarte de la linéarité. La courbe inverse, indique une variation continue du courant avec la tension de polarisation.

Dans le but d'obtenir des renseignements sur les mécanismes de conduction des jonctions CdTe / Te, il est nécessaire d'étudier l'évolution des caractéristiques I-V en fonction de la température. La figure 15 représente les caractéristiques directes à l'obscurité pour différentes températures. Ce réseau de courbes montre que le courant augmente avec la température et on constate que le potentiel de polarisation où se produit le changement de pente diminue lorsque la température augmente.

En polarisation inverse ( fig. 16) on observe une variation continue du courant avec la tension, de plus ce courant inverse varie très faiblement avec la température.

D'une manière générale, l'évolution des caractéristiques directes I-V indique l'existence de deux zones qui correspondent probablement à des mécanismes de conduction différents.

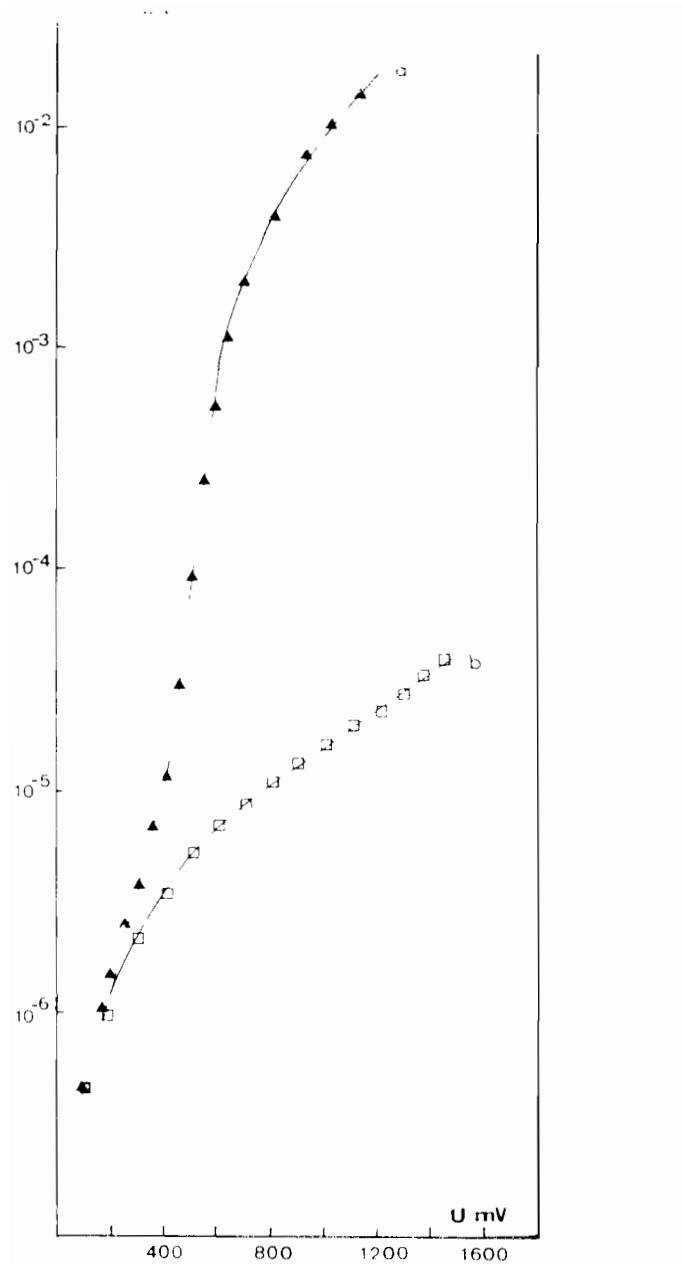


Figure 14 : Représentation  $\log I$  en fonction de  
 a) polarisation directe  
 b) polarisation inverse

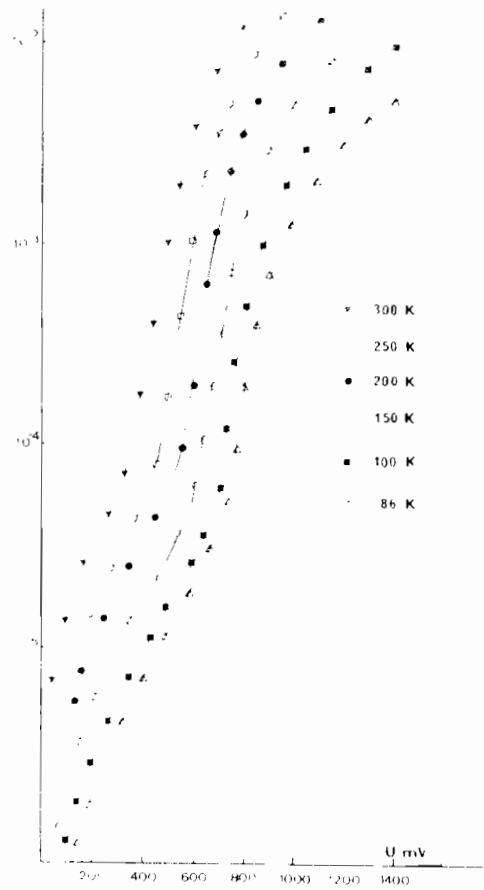


Figure 15 :  $I = f(V)$  en polarisation directe à différentes températures pour une jonction CdTe/Te.

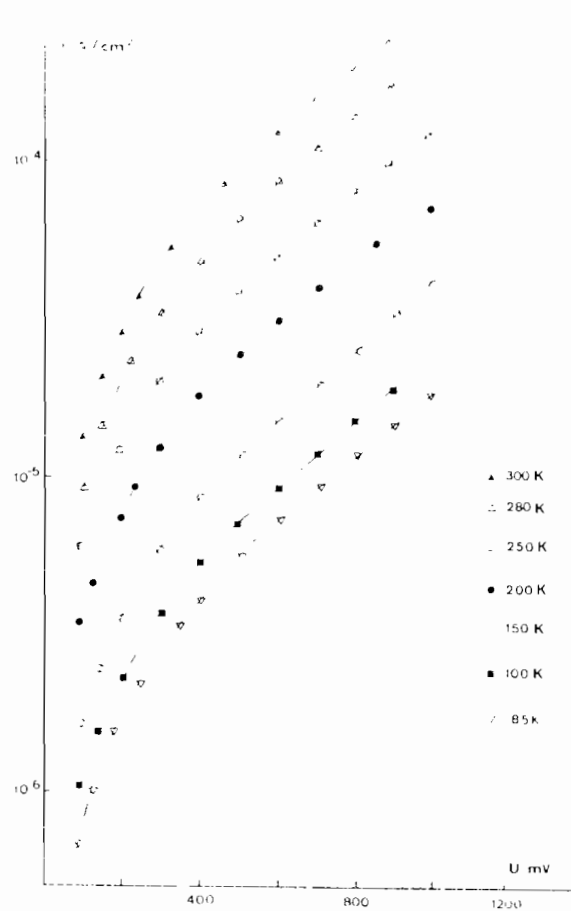


Figure 16 :  $I = f(V)$  en polarisation inverse à différentes températures pour une jonction CdTe/Te.

### *II .1 .2 Caractéristiques capacité - tension*

Les mesures de caractéristiques capacité - tension à la température ambiante (300 K) et à l'obscurité permettent de déterminer les paramètres usuels : le taux de dopage  $N_D$ , la tension de diffusion  $V_D$ .

La figure 17 montre la variation de  $1/C^2$  en fonction de la tension inverse appliquée à la jonction. On voit apparaître un réseau de droites qui convergent vers une tension voisine de 1.2 V dont les pentes varient en fonction de la fréquence.

L'effet de la température sur la capacité a aussi été examiné. L'évolution de  $1/C^2$  en fonction de la température pour les fréquences de 1 kHz et de 10 kHz est représentée par les figures 18 et 19. On constate qu'à basse température ( $85 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$ ), la capacité est presque indépendante de la tension appliquée. Cette évolution est mieux précisée en traçant la capacité pour  $V = 0$  ( $C_0$ ) mesurée à différentes températures en fonction de la fréquence (fig. 20). On observe que  $C_0$  tend vers une limite aux hautes fréquences quelque soit la température; cette limite est atteinte d'autant plus rapidement que la température est basse.

## **II - 2 Etude des propriétés photovoltaïques**

### *II .2 .1 Caractéristiques I - V sous éclairement*

La figure 21 représente la caractéristique I - V typique d'une jonction CdTe/Te sous éclairement en lumière blanche de l'ordre de  $65 \text{ mW.cm}^{-2}$ . Les valeurs expérimentales de  $J_{CC}$ ,  $V_{CO}$  et du facteur de forme FF sont regroupées dans le tableau 1.

Nous devons remarquer que dans le cas de ces structures où le tellure (face éclairée) est très absorbant, très peu de lumière arrive au niveau du CdTe qui est le matériau actif. A cela s'ajoute en principe la réflectivité du tellure (pseudo - métal), ce qui réduit d'avantage le flux lumineux atteignant la jonction. En définitive nous nous trouvons dans le cas d'un éclairement de faible niveau.

La figure 22 représente les variations de  $J_{CC}$  et de  $V_{CO}$  en fonction de l'éclairement. Dans les deux cas on note une variation linéaire. Notons aussi que le facteur de forme varie très peu avec l'éclairement (fig. 23).

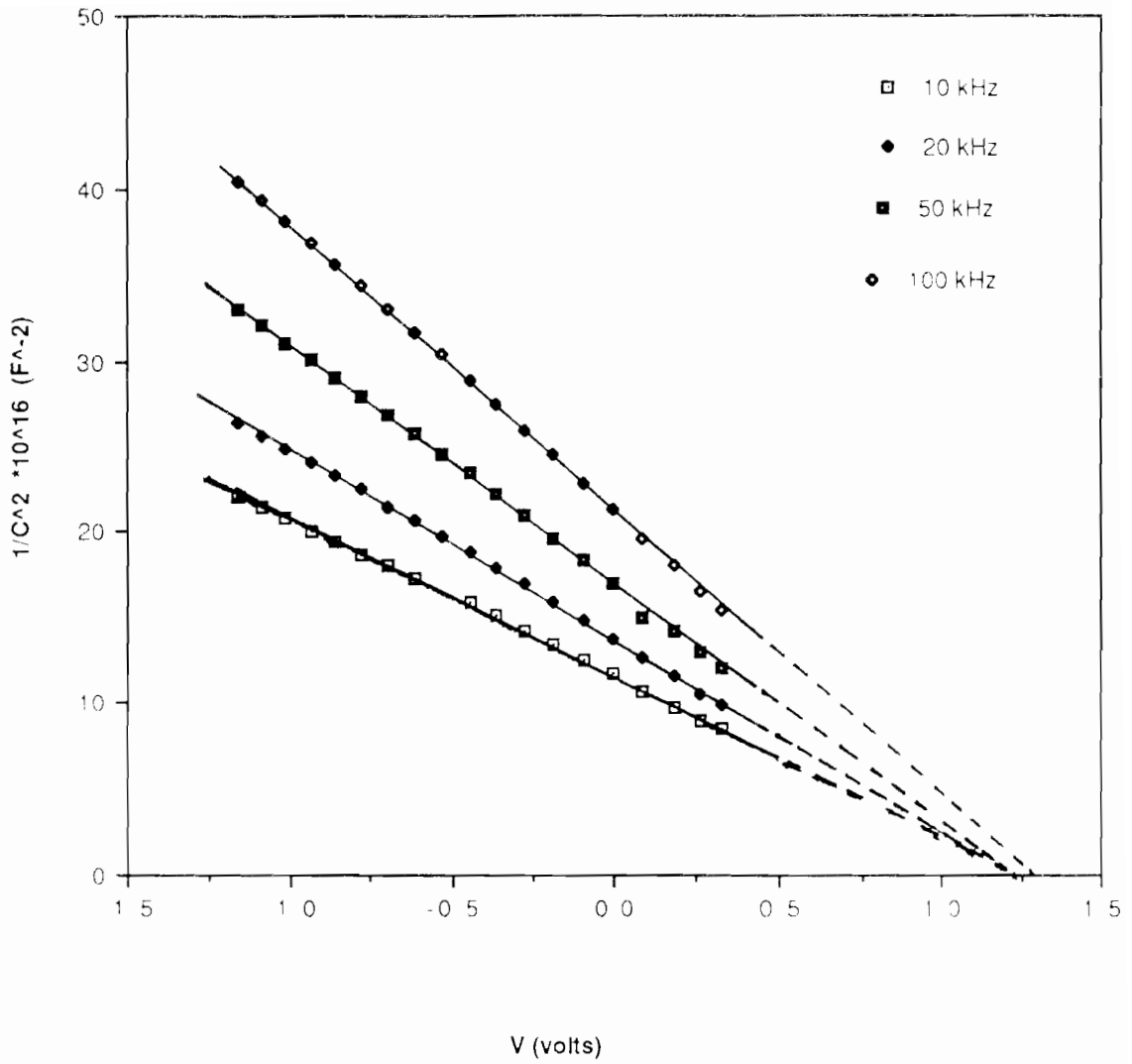


Figure 17 :  $C^{-2} = f(V)$  à différentes fréquences pour une jonction CdTe/Te.

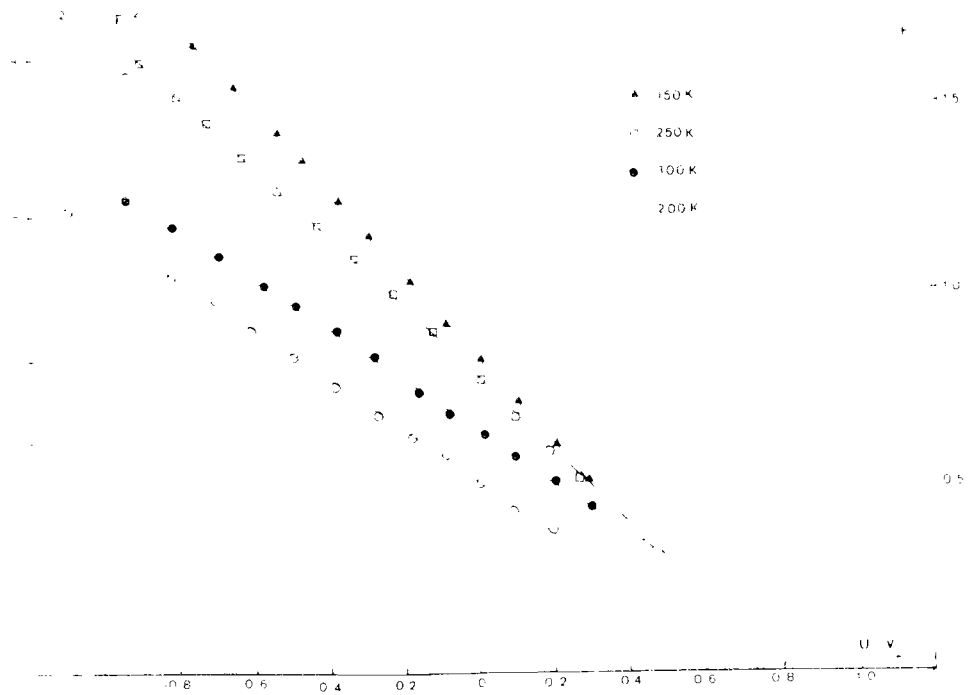


Figure 18 :  $C^{-2} = f(V)$  à différentes températures pour une jonction CdTe/Te ;  
 $f = 1 \text{ kHz}$ .

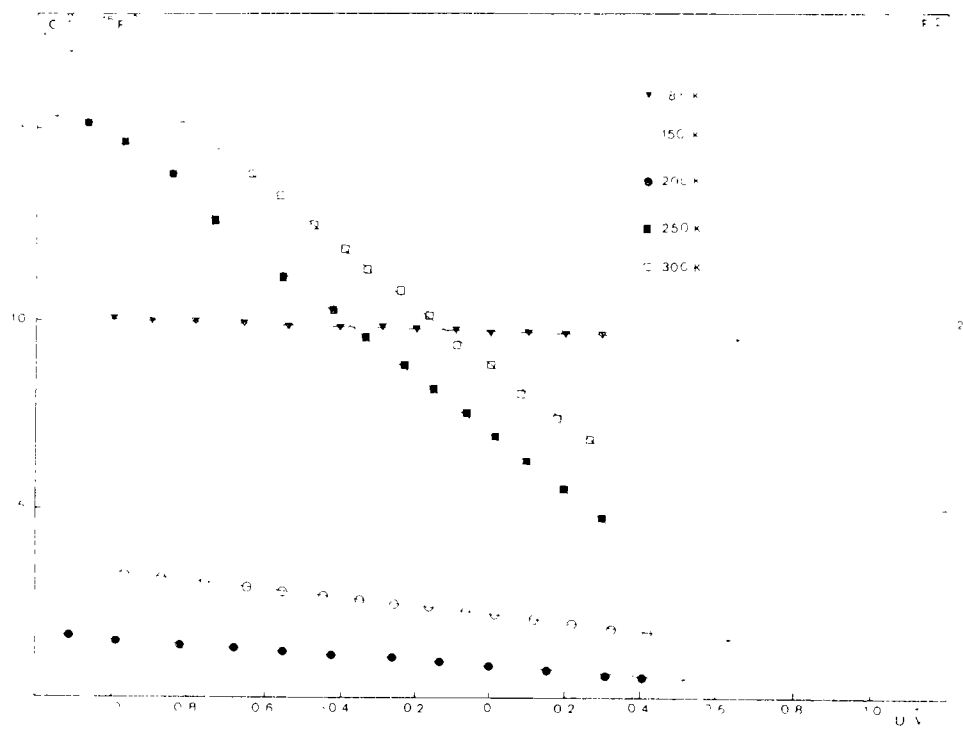


Figure 19 :  $C^{-2} = f(V)$  à différentes températures pour une jonction CdTe/Te ;  
 $f = 10 \text{ kHz}$ .

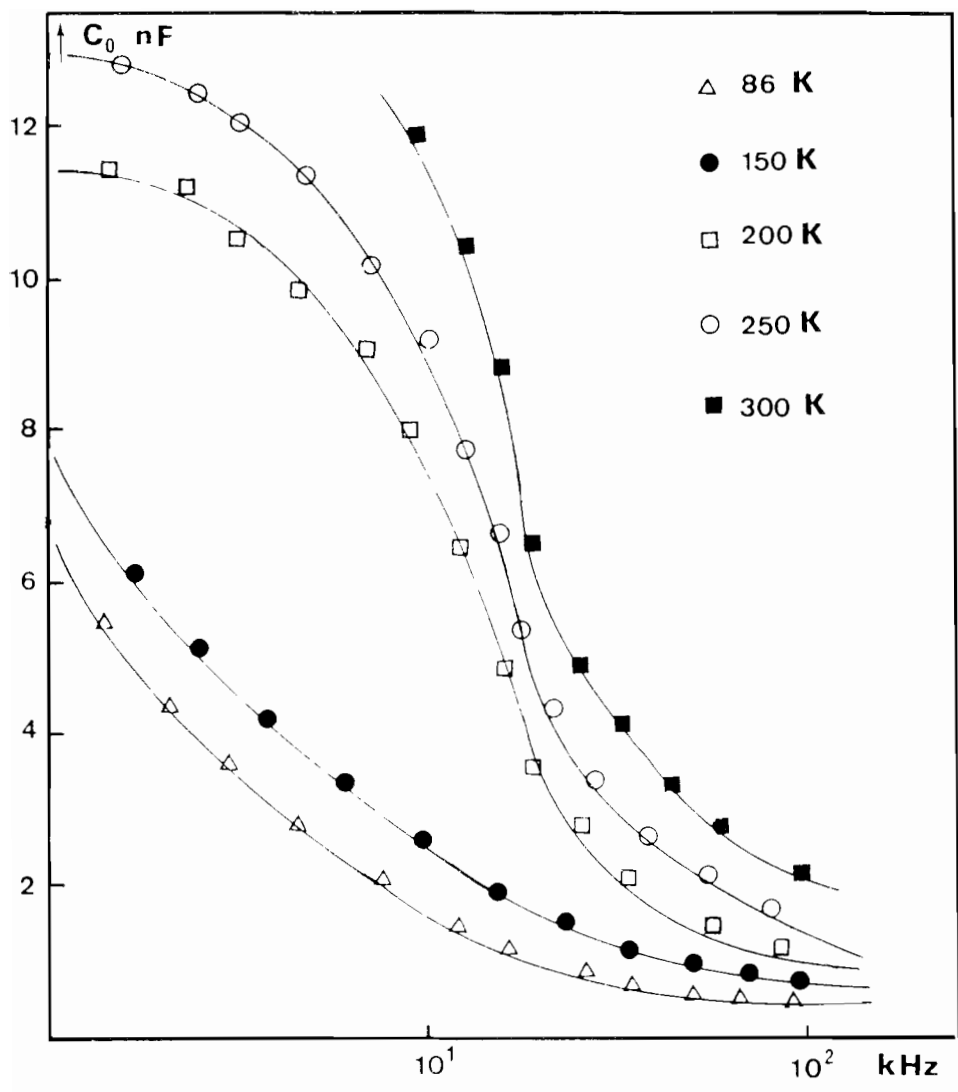


Figure 20 : Variation de la capacité en fonction de la fréquence à différentes températures pour une jonction CdTe/Te.

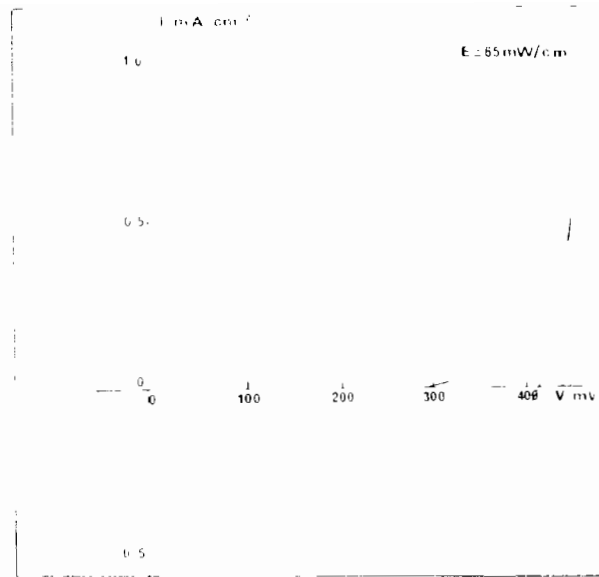


Figure 21 : Caractéristique  $J = f(V)$  sous éclairement d'une jonction CdTe/Te.

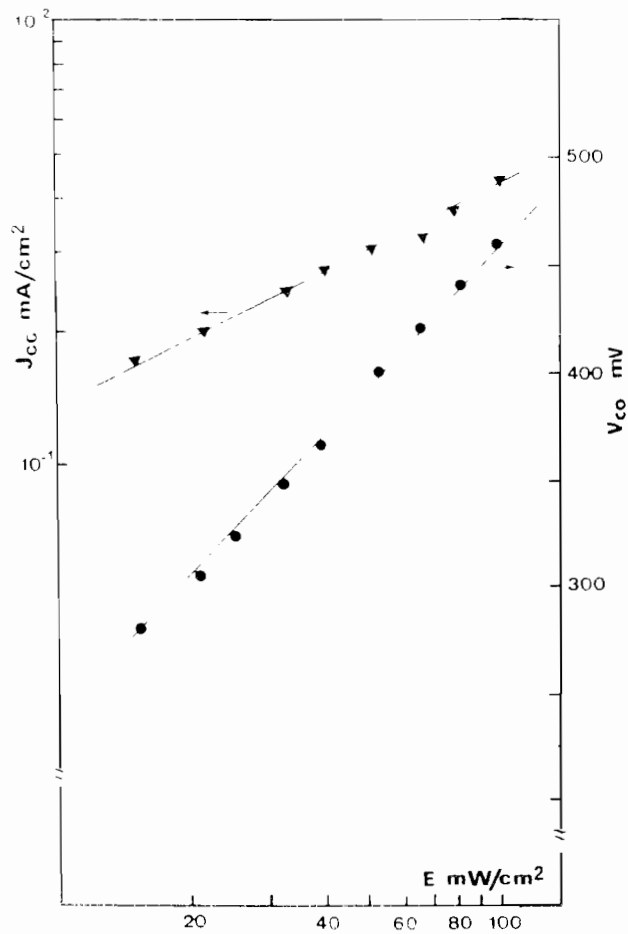


Figure 22 : Variation de  $J_{sc}$  et de  $V_{co}$  en fonction du flux lumineux de la jonction CdTe/Te.



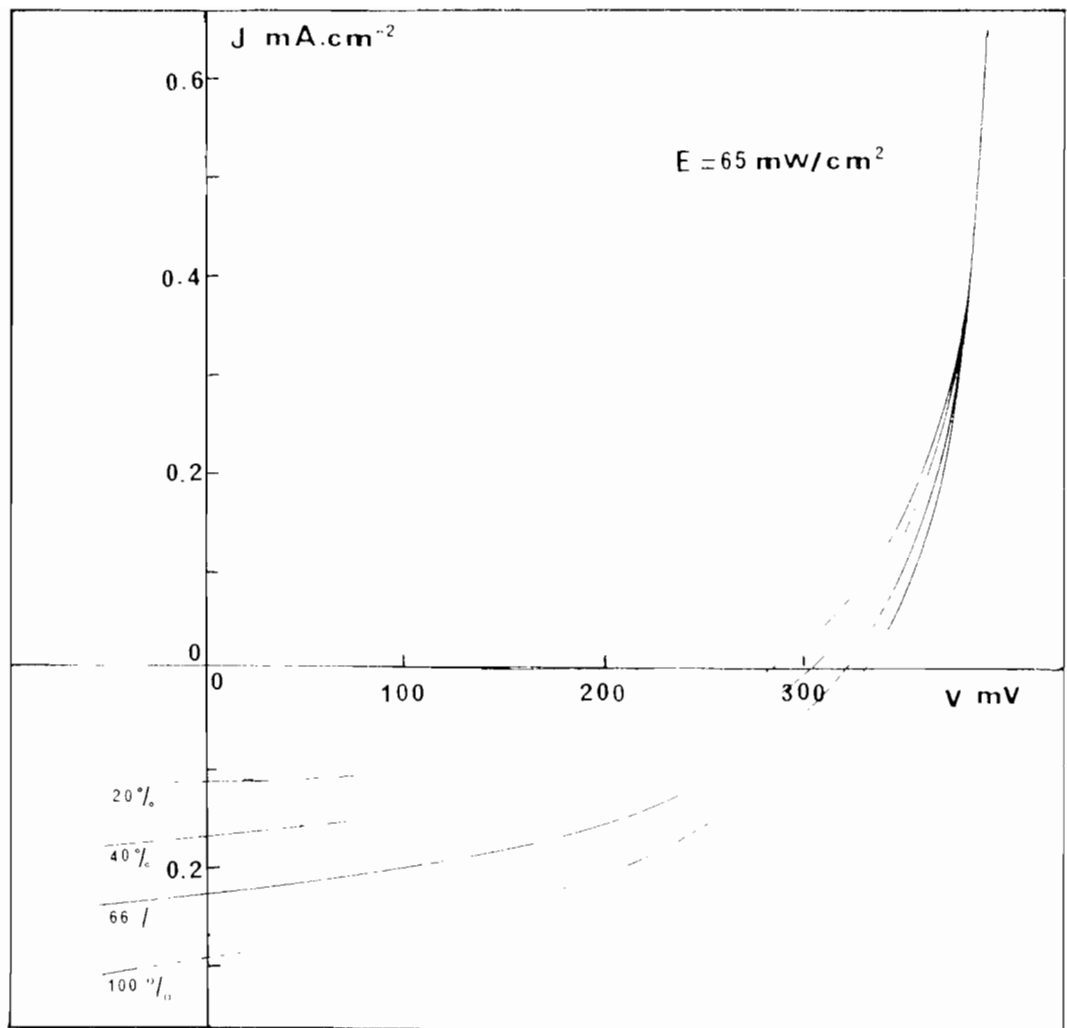


Figure 23 : Caractéristiques  $I = f(V)$  sous différents éclairagements d'une jonction  $\text{CdTe/Te}$ .

Echantillons	$J_{cc}$ ( mA / cm <sup>2</sup> )	$V_{co}$ ( mV )	FF
CT49A	0.5	300	0.48
CT49B	0.3	340	0.45
CT49C	0.4	225	0.44
LN01	0.4	420	0.54
LN0B	0.6	380	0.53
LN02	0.6	400	0.56
MK01	0.3	220	0.42
MKB	0.2	275	0.44
MK02	0.4	300	0.50

Tableau 1: Paramètres photovoltaïques de divers échantillons

### II .2 .2 Réponse spectrale

La réponse spectrale du dispositif éclairé côté Te est illustrée par la figure 24. On remarque que la réponse augmente graduellement des courtes longueur d'onde jusqu'à une longueur d'onde de coupure située vers 0.83  $\mu\text{m}$ . Cette longueur d'onde correspond à une énergie de 1.45 eV représentant la largeur de bande interdite du CdTe. La forte croissance observée pour des photons d'énergie proche de 1.45 eV est associée à la création de paires électron-trou dans la zone de charge d'espace du CdTe considéré comme le matériau actif. Dans cette hypothèse la couche de tellure sera considérée comme un filtre neutre d'épaisseur  $d$  qui atténue le flux de photons incidents selon la loi de Beer- Lambert :  $(1 - R) \exp(-\alpha_1 d)$  où  $\alpha_1$  est le coefficient d'absorption du Te et  $R$  son pouvoir réflecteur. Ainsi lorsque son épaisseur augmente, moins de photons atteignent le matériau actif. En réalisant des couches de tellure plus épaisse, on peut avoir des réponses moins importantes (fig. 25).

\*\*\*\*\*

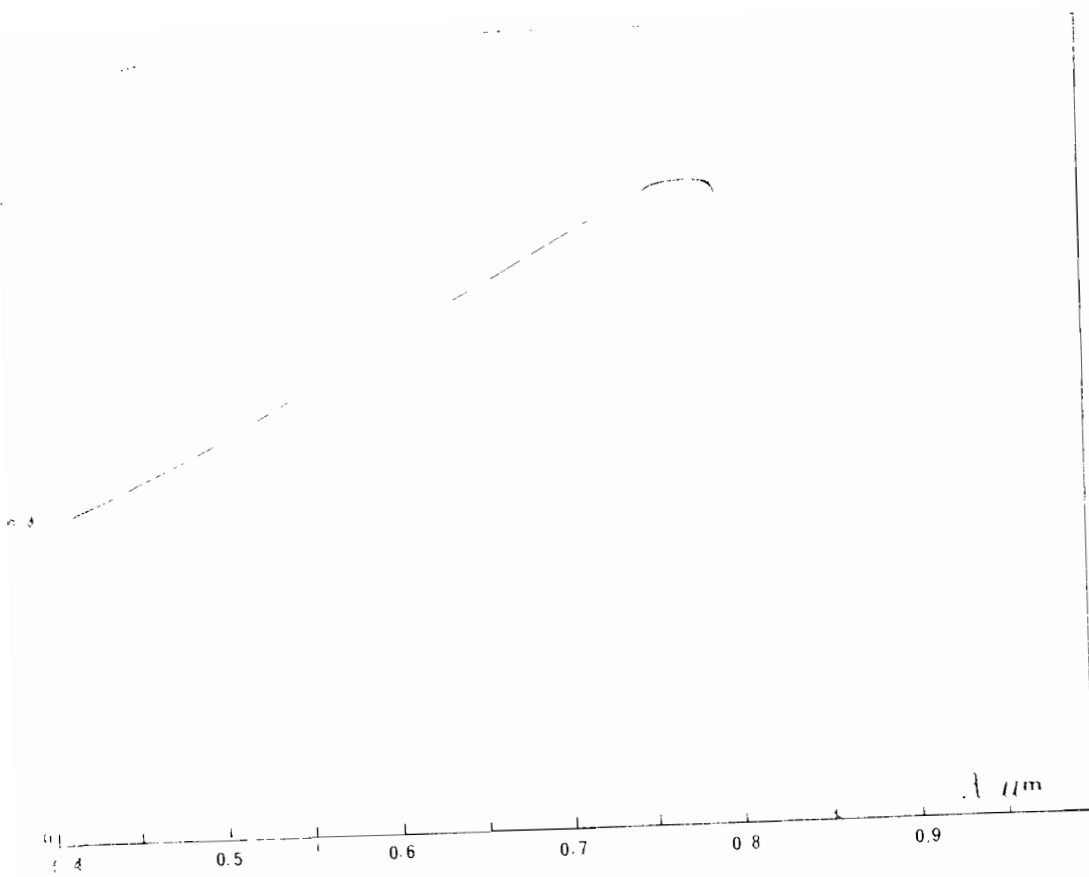


Figure 24 : Réponse Spectrale de la cellule CdTe /Te  
( épaisseur Te  $\approx$  0.6  $\mu\text{m}$ ).

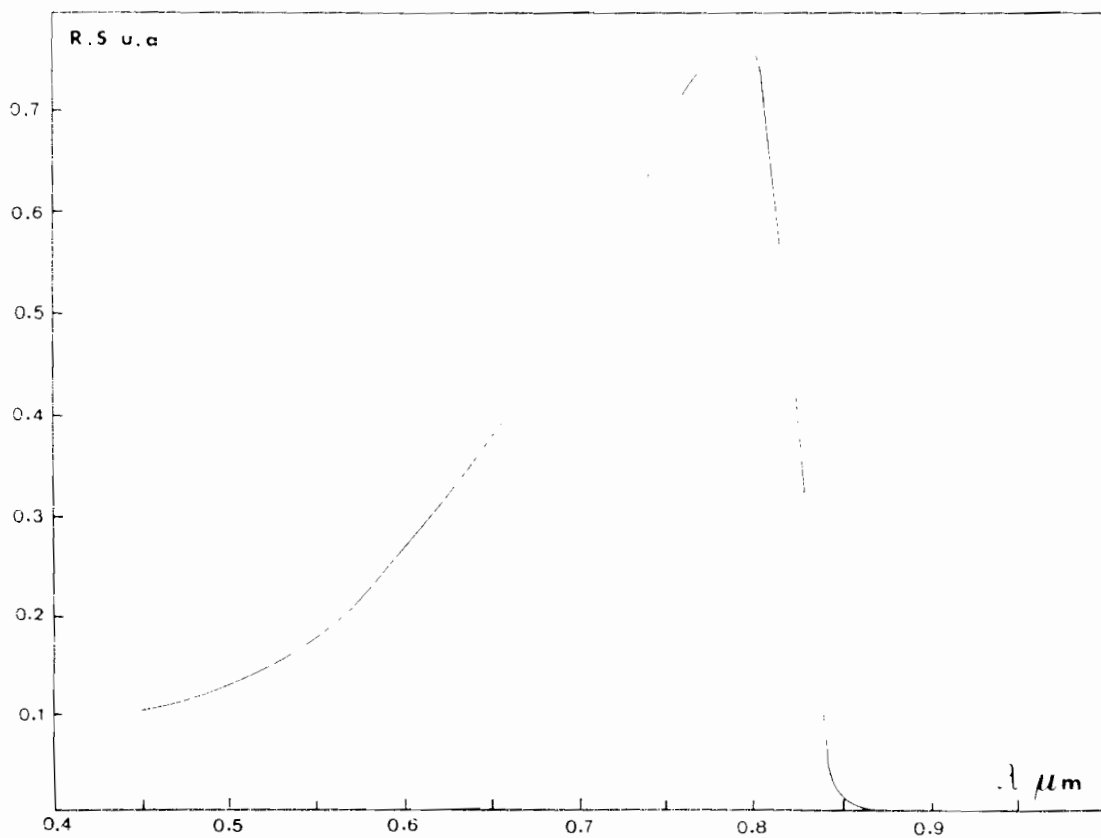


Figure25 : Réponse Spectrale de la cellule CdTe/Te  
( épaisseur Te  $\approx$  1.5  $\mu\text{m}$ ).

### III - JONCTION POLYMETHYL-3-THIOPHENE - CdZnS

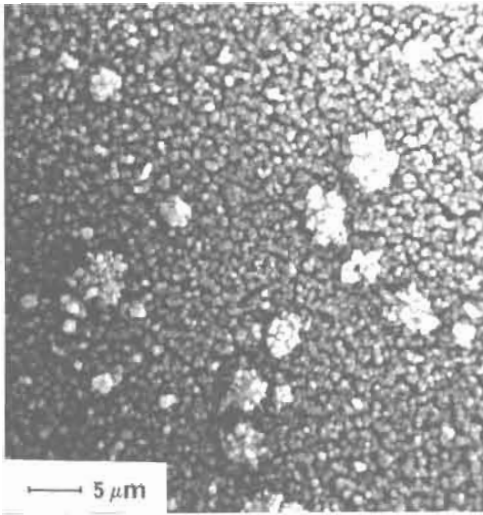
#### III - 1 Morphologie

Le sulfure de cadmium zinc, lorsqu'il est réalisé par "spray", présente en surface des boules qui peuvent atteindre des diamètres supérieurs à l'épaisseur même des couches.

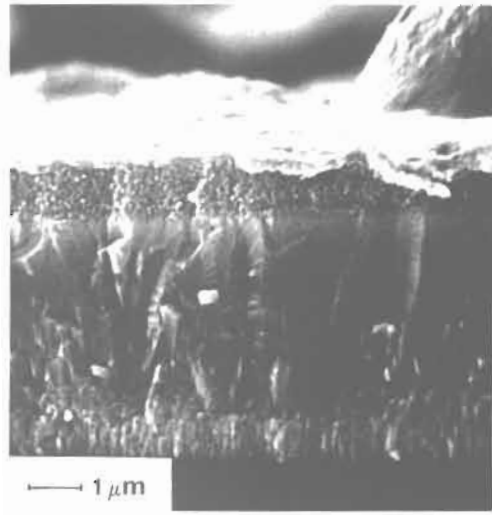
Le polyméthyl-3-thiophène se dépose très bien sur les couches minces polycristallines de CdZnS. La photo 2 (Planche I B) montre la tranche d'une cellule CdS / PMeT où l'on voit la bonne adhérence du polymère. La croissance du polymère épouse parfaitement les irrégularités de la surface du CdS, la photo 3 montre un enrobage d'une boule creuse de CdS déposé par "spray". Cette boule est constituée de cristallites orientés radialement par rapport à la surface, et prend naissance dès le début de la croissance du CdS. Une situation identique est observée sur une tranche de CdZnS ( photo 4 ) , même si l'on sait que l'introduction du zinc modifie le densité des boules [42].

La photo 5 montre la tranche d'une cellule CdS (évaporé) - PMeT. La tranche indique une orientation colonnaire du CdS par rapport au substrat d'I.T.O. Les cristallites se terminant en surface par des pyramides non tronquées, sur lesquelles se dépose le film de polyméthyl-3-thiophène

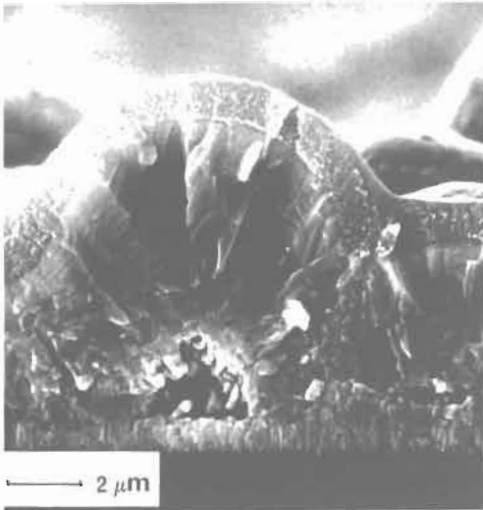
Les photos 6 et 7 montrent la surface d'un film de polyméthyl-3-thiophène déposé sur le CdZnS. La structure fibrillaire est bien indiquée par la photo 7 qui représente 5 fois le grossissement de la photo 6. A titre comparatif, nous avons montré la surface d'un film de PMeT ( photo 8 et 9 ) déposé sur l'I.T.O dans des conditions assez voisines (cellule à deux compartiments séparés,  $i = 5 \text{ mA} / \text{cm}^2$  ). On voit que le film a une structure plus compacte sur l'I.T.O. L'explication de cette différence pourrait faire intervenir là aussi, une différence d'efficacité de l'adsorption du monomère et la différence de résistivité des deux matériaux, modifiant ainsi les conditions électriques et la densité de sites initiaux de nucléation.



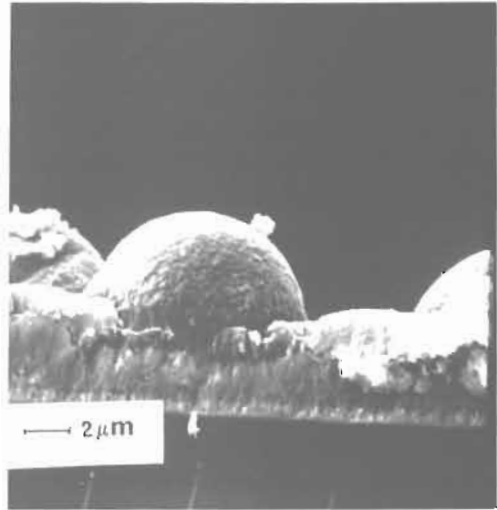
1 - Surface de l'hétérojonction CdTe / Te



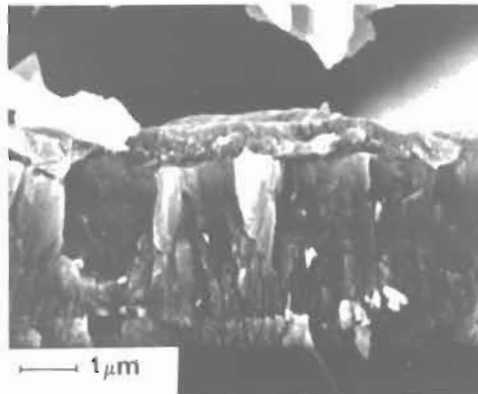
2 - Section transversale d'une hétérojonction CdS(spray) / PMeT



3 - Section transversale d'une hétérojonction CdS (spray) / PMeT montrant une boule creuse



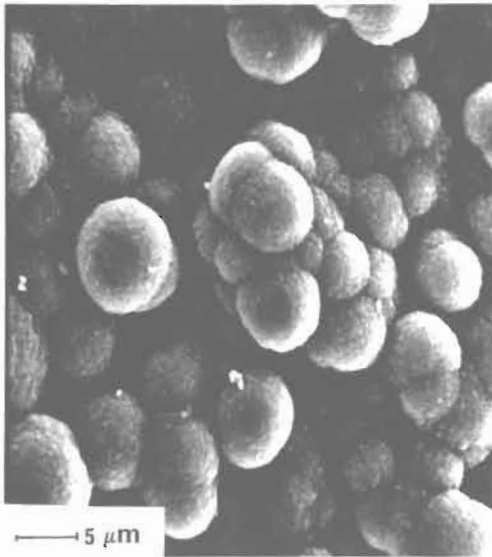
4 - Section transversale d'une hétérojonction Cd<sub>0.95</sub>Zn<sub>0.05</sub>S (spray) / PMeT



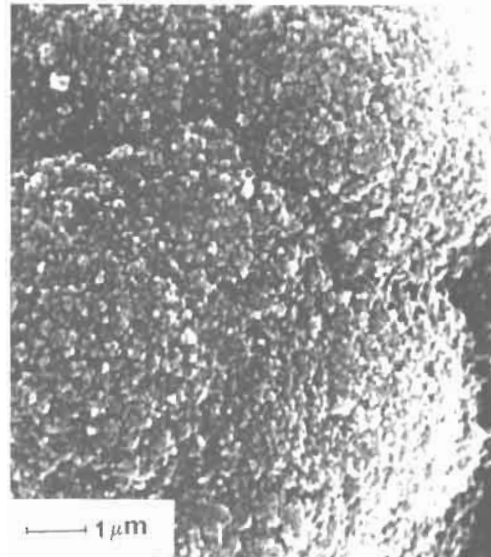
5 - Section transversale d'une hétérojonction CdS (éaporé) / PMeT

PLANCHE I B

Morphologie des dispositifs

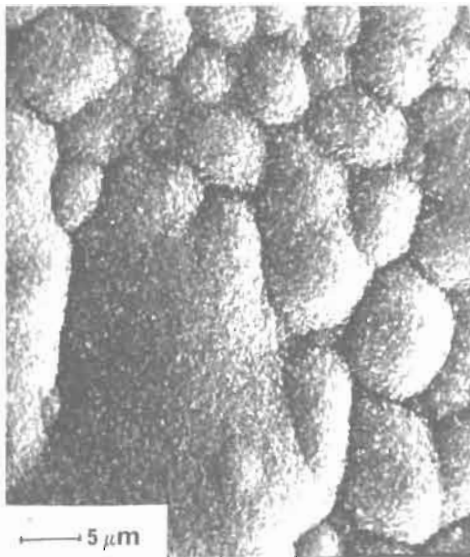


6 - Vue générale



7 - Vue détaillée

Surface du PMeT électrodéposé sur une électrode de  $\text{Cd}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{S}$  (spray)



8 - Vue générale



9 - Vue détaillée

Surface du PMeT électrodéposé sur une électrode d'ITO

### PLANCHE II B

Influence du substrat sur la morphologie des films de polyméthyl-3-thiophène.  
 Milieu de synthèse : P.C / méthyl-3-thiophène : 0.2 M ;  $\text{NBu}_4 \text{PF}_6^-$  : 0.05 M.  
 Densité de courant : 5 mA /  $\text{cm}^2$  (cellule à deux compartiments séparés)

### III - 2 Caractérisation à l'obscurité

#### III.2.1 Caractéristiques I - V

Rappelons que le polyméthyl-3-thiophène peut exister aussi bien dans un état quasi-métallique que dans un état semiconducteur. Il est alors possible théoriquement d'obtenir des contacts redresseurs lorsqu'on réalise la jonction entre le polymère et un semiconducteur en particulier, il est démontré dans certains cas que le contact polymère organique conducteur- semiconducteur peut donner une barrière Schottky, lorsque le polymère est fortement dopé / [52]. L'intérêt d'une telle étude est de savoir ce qui distingue une diode Schottky P. O. C. / semiconducteur d'une diode Schottky classique métal / semiconducteur.

Une fois le polyméthyl-3-thiophène déposé sur la couche de CdZnS, le contact électrique sur le polymère est réalisé par l'Electrodag + 502. La cellule est schématisée par la figure 26.

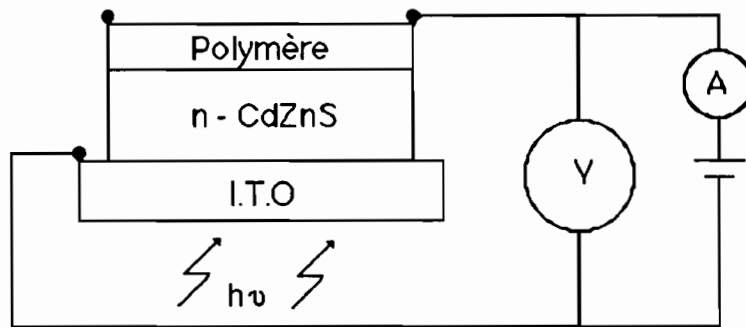


Figure 26 : Représentation schématique de cellule CdZnS-PMeT

La figure 27 représente la caractérisation I -V à l'obscurité d'un diode CdZnS-PMeT, indiquant que le contact est redresseur. A partir de 0.2 - 0.3 V, le courant croît exponentiellement. A 0.8 V le facteur de redressement est généralement de l'ordre de  $10^2$ .

La figure 28 montre une variation linéaire entre  $\log J$  et la tension de polarisation à des potentiels inférieurs à 0.8 V pour différentes température. A des potentiels supérieurs, la courbe s'écarte de la linéarité à cause des effets de la résistance série du dispositif.

En polarisation inverse, on observe une variation continue plus ou moins rapide du courant en fonction de la température (fig. 29).

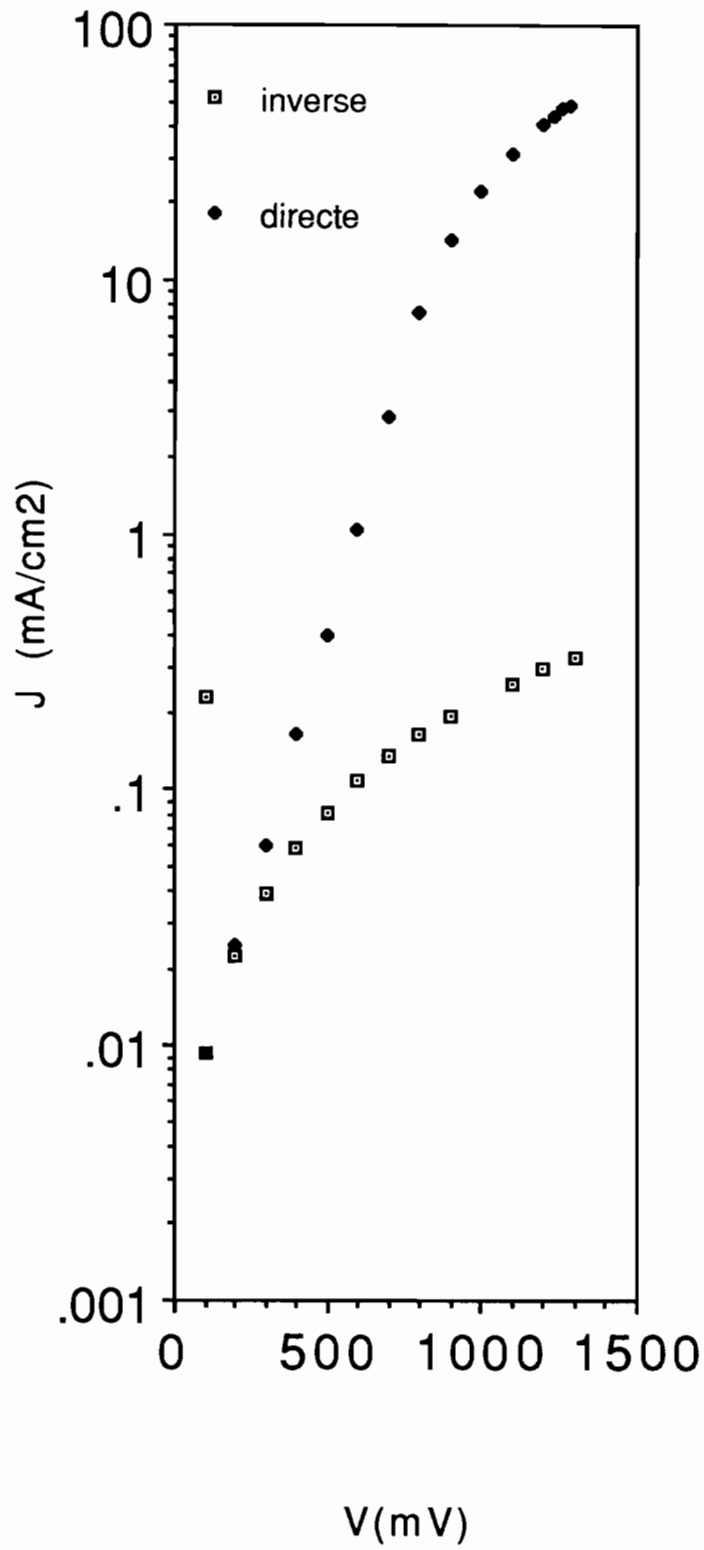


Figure 27 : Caractéristique directe I . V à l'obscurité d'une cellule CdS/PMeT.



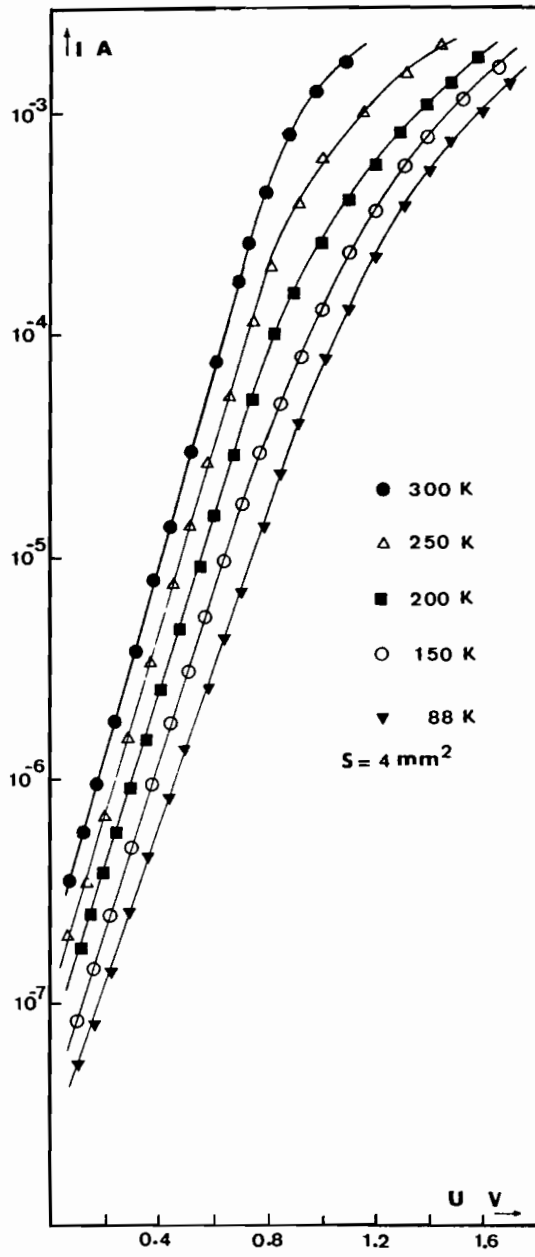


Figure 28 : Caractéristique directe  $I = f(V)$  à l'obscurité d'une cellule CdZnS/ PMeT à différentes températures.

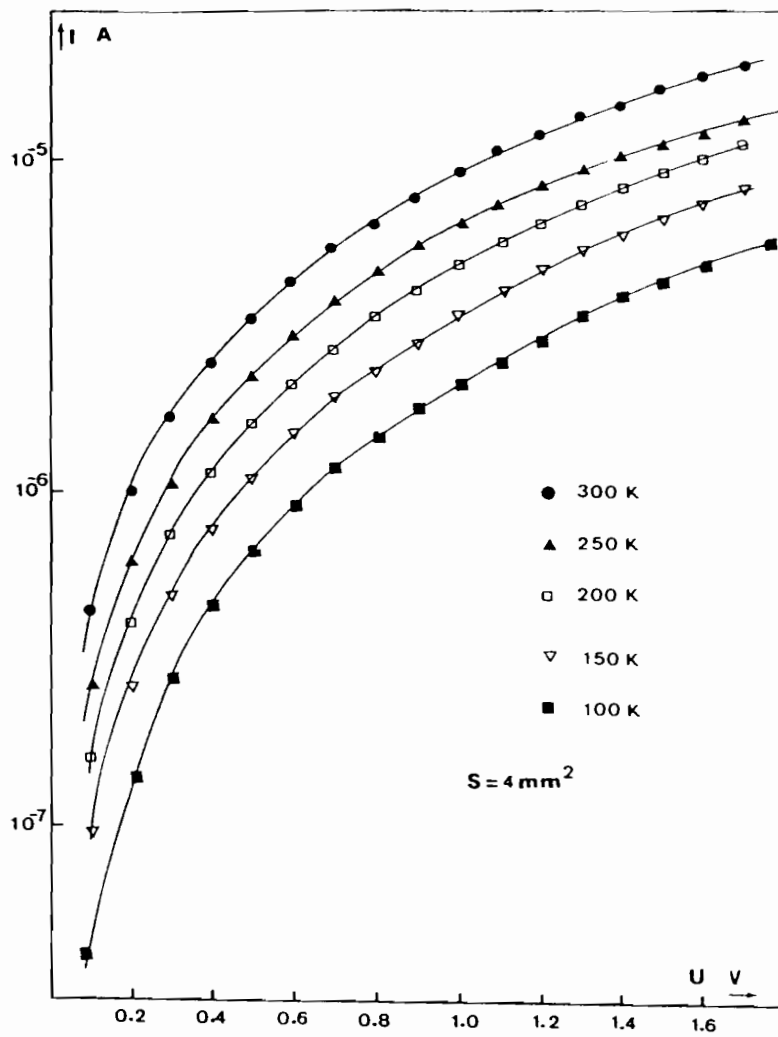


Figure 29 : Caractéristique inverse  $I = f(V)$  à l'obscurité d'une cellule CdZnS / PMeT à différentes températures.

### III .2 .2 Caractéristiques capacité - tension

La figure 30 représente les variations de  $1/C_2$  en fonction de la tension de polarisation de la jonction. On observe un réseau de droites. Pour des fréquences comprises entre 1 et 20 kHz ces droites ont deux pentes distinctes. Les droites de plus forte pente étant presque parallèles. Au fur et à mesure que la fréquence augmente, les pentes tendent à se rapprocher pour se confondre à la fréquence de 50 kHz . On remarque que les caractéristiques linéaires convergent vers une tension de l'ordre de 0.8 V.

### III - 3 Caractérisation sous éclairement

#### III .3 .1 Caractéristiques I - V

Les cellules CdZnS-PMeT sont éclairées par la face arrière ( côté CdZnS ). La figure 31 montre les caractéristiques I - V types des structures sous illumination en lumière blanche ( $60 \text{ mW. cm}^{-2}$ ) . Dans le tableau 2 nous avons regroupé les valeurs du courant de circuit et de la tension de circuit ouvert pour un certain nombre de cellules. On constate une légère augmentation de la tension de circuit ouvert avec le pourcentage de zinc et une baisse relativement importante du courant de court circuit. Cette observation est conforme à l'évolution de ces deux paramètres dans les cellules CdZnS-Cu<sub>2</sub>S [43].

Echantillons	Composition	$J_{cc}$ ( $\mu\text{A} / \text{cm}^2$ )	$V_{co}$ ( mV )	FF
I - 21 *	CdS	3.5	210	0.32
I - 22 *	"	9.0	280	0.32
I - 25 *	"	56.2	210	0.44
6C321 **	Cd <sub>0.95</sub> Zn <sub>0.05</sub>	270	340	0.43
8C321**	"	240	310	0.45
H - 25**	CdS	400	260	0.48
H - 38 **	"	400	280	0.46

\* évaporé

\*\* spray

Tableau 2 : Paramètres photovoltaïques des jonctions CdZnS-PMeT

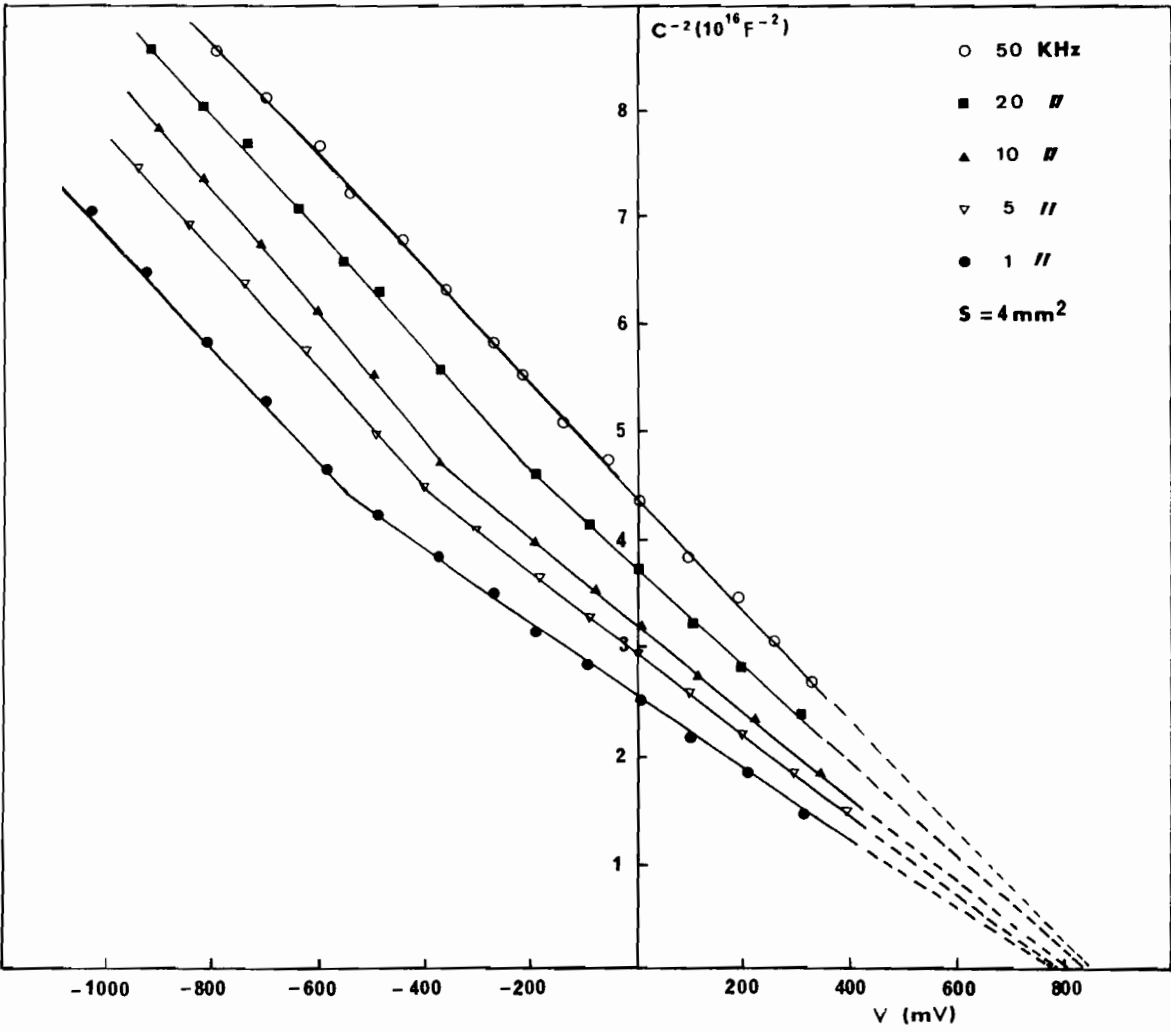


Figure 30 :  $C^{-2} = f(V)$  à différentes fréquences pour une jonction CdZnS/PMeT.

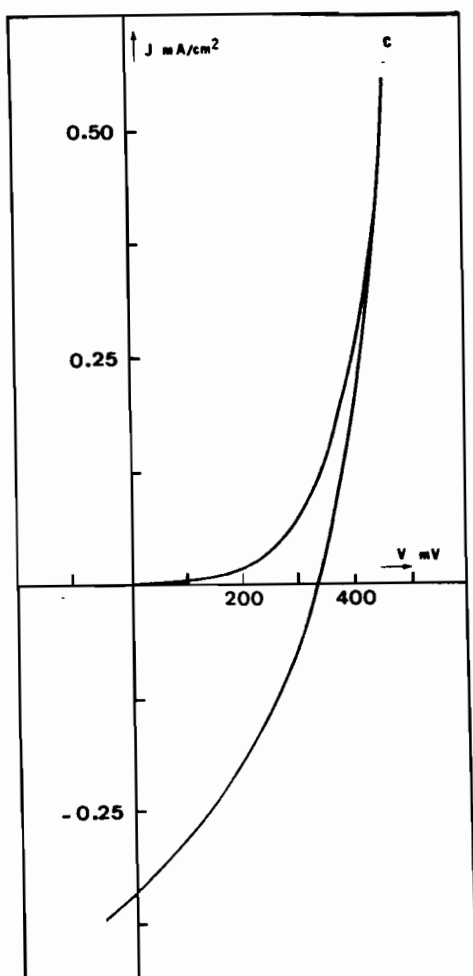
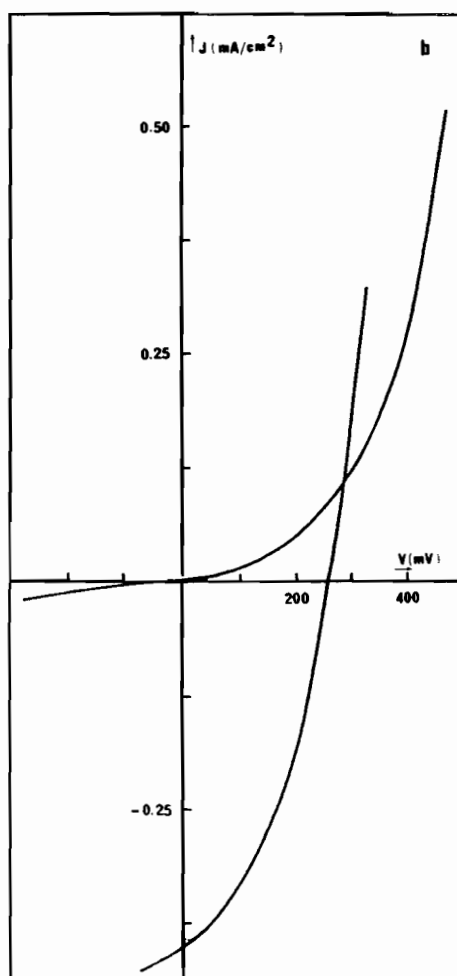
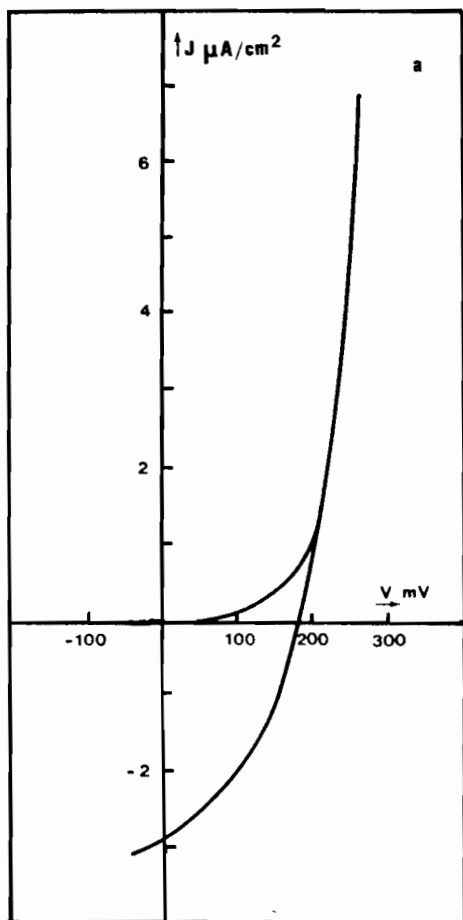


Figure 31 : Caractéristiques  $I = f(V)$  sous éclairciment  
 a) CdS (évap)/PMeT  
 b) CdS (spray)/PMeT  
 c) CdZnS (spray) PMeT

Les courants de court-circuit sont encore faibles. Il faut tout de même signaler que ces dispositifs n'ont pas fait l'objet d'optimisation. La figure 32 montre les résultats typiques obtenus pour les tracés (échelle semi-log et log-log) de la tension de circuit ouvert et du courant de court-circuit en fonction de la puissance lumineuse incidente. Une linéarisation satisfaisante est obtenue.

### *III .3 .2 Réponse spectrale*

La figure 33 représente la réponse spectrale de la jonction CdZnS-PMeT. On constate que la meilleure réponse de la cellule se situe entre 500 et 530 nm. Ce résultat montre que le matériau photoactif est le semiconducteur et non le polymère et que la séparation des charges intervient à l'interface CdZnS-PMeT. Le déplacement du pic de la réponse est conforme au déplacement de la largeur de bande interdite en fonction de la température.

\* \* \* \* \*

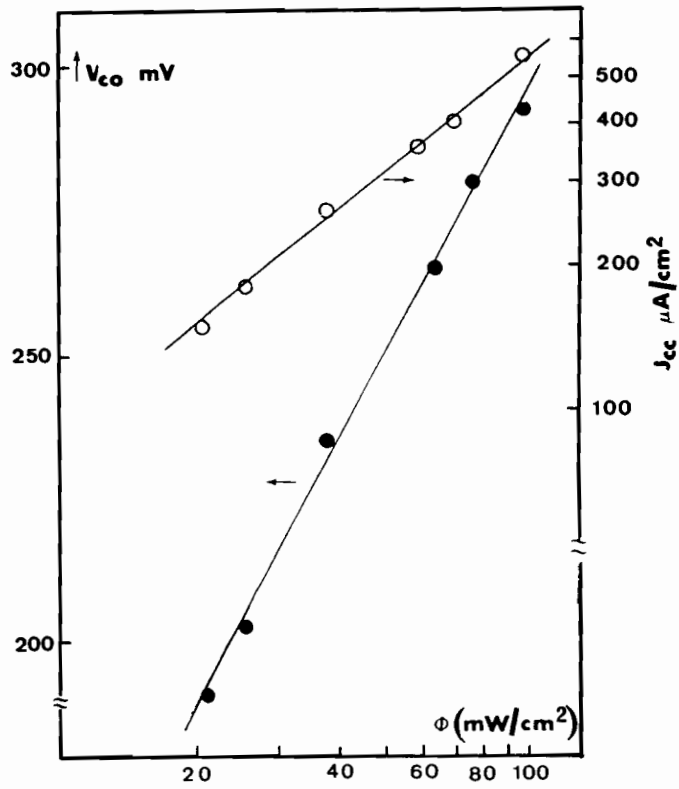


Figure 32 : Variation de  $J_{cc}$  et de  $V_{co}$  en fonction du flux lumineux de la jonction CdZnS/PMeT.

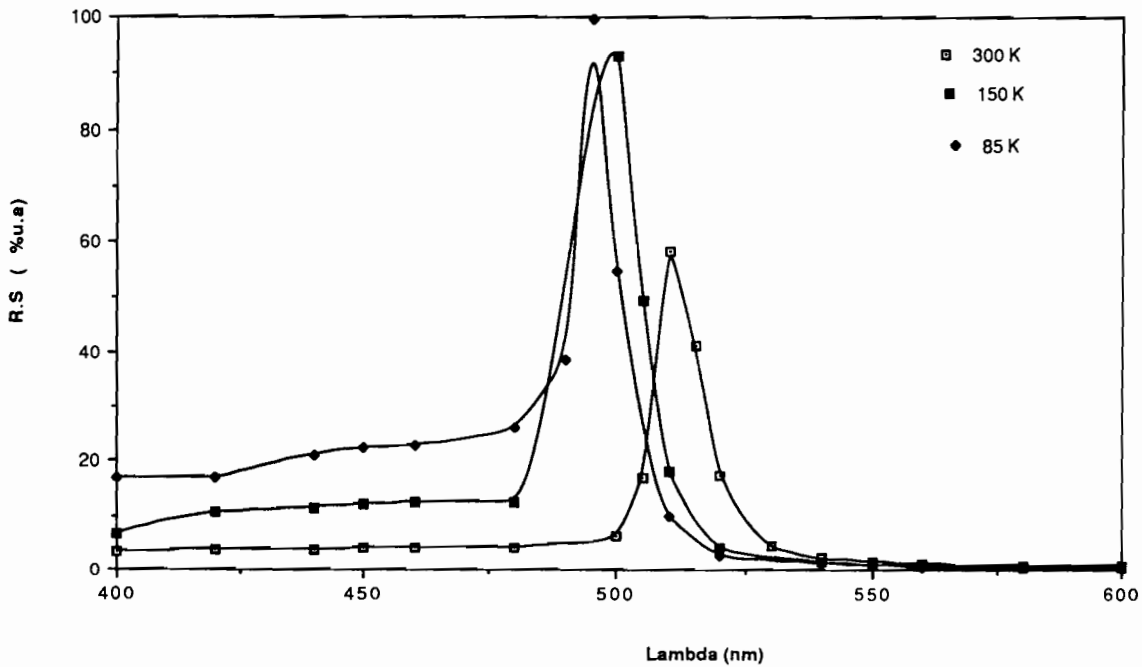


Figure 33 : Réponse Spectrale de la cellule CdZnS /PMeT à différentes températures.

## IV- JONCTION POLYMETHYL-3-THIOPHENE/ELECTROLYTE NON AQUEUX

### *IV - 1 Etude à l'obscurité*

Un film mince de PMeT (200-500 nm) est déposé sur une électrode d'ITO dans les conditions optimales décrites au chapitre A2 (§1.2.3). Ce film est ensuite dédopé électrochimiquement et rincé, avant d'être placé dans une autre cellule contenant un sel de fond (  $\text{LiBF}_4$  0.1 M ) et le carbonate de propylène comme solvant. Un montage potentiostatique à trois électrodes associé à un potentiostat a été utilisé pour toutes les études électrochimiques. Toutes les valeurs de potentiel se réfèrent à l'électrode au calomel saturé (ECS), sans correction du potentiel de jonction (l'électrode est séparée du milieu organique par un pont de carbonate de propylène).

La figure 34 montre les courants observés à l'obscurité et sous éclairage en l'absence d'espèces électrochimiquement actives. Les courants cathodiques demeurent très faibles dans le domaine de tension étudié, ce qui montre que le polyméthyl-3-thiophène dédopé se comporte comme un semiconducteur de type p.

Des mesures de capacité - tension sont réalisées à des fréquences comprises entre 20 - 40 KHz. Lorsqu'on trace les variations de  $1/C^2$  en fonction de la tension de polarisation de l'électrode, on obtient une droite qui décroît lorsque le potentiel augmente (fig. 35). Ce type de variation est similaire à celui d'un semiconducteur de type p homogènement dopé.

### *IV - 2 Etude sous éclairage*

Lorsqu'on éclaire l'échantillon du côté de la couche de polymère avec une source lumineuse au tungstène, on voit apparaître une phototension anodique et un photocourant cathodique. Le photocourant augmente avec la tension de polarisation cathodique (fig.34).

La réponse spectrale de la cellule est montrée par la figure 36. Le rendement quantique diminue fortement pour des longueurs d'onde supérieures à 600 nm et on retrouve le même type de variation que le coefficient d'absorption avec un maximum autour de 500 nm aux potentiels de polarisation les plus cathodiques. Le rendement quantique augmente quand le potentiel cathodique diminue. Au maximum d'absorption ( $\lambda = 500$  nm), le rendement quantique atteint 7 % pour une



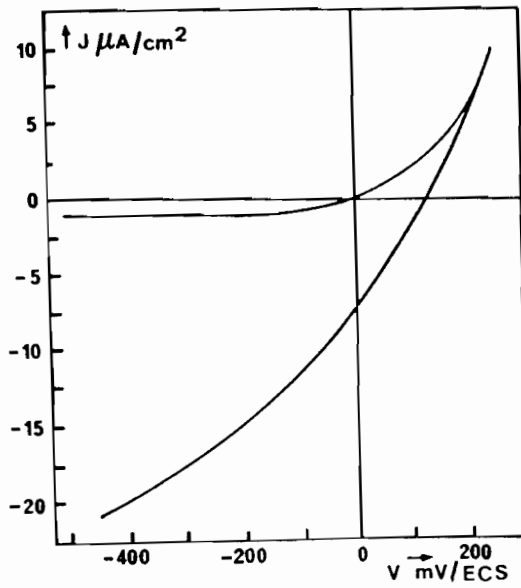


Figure 34 : Caractéristique  $I = f(V)$  à l'obscurité et sous éclaircissement de la jonction PMeT /électrolyte.

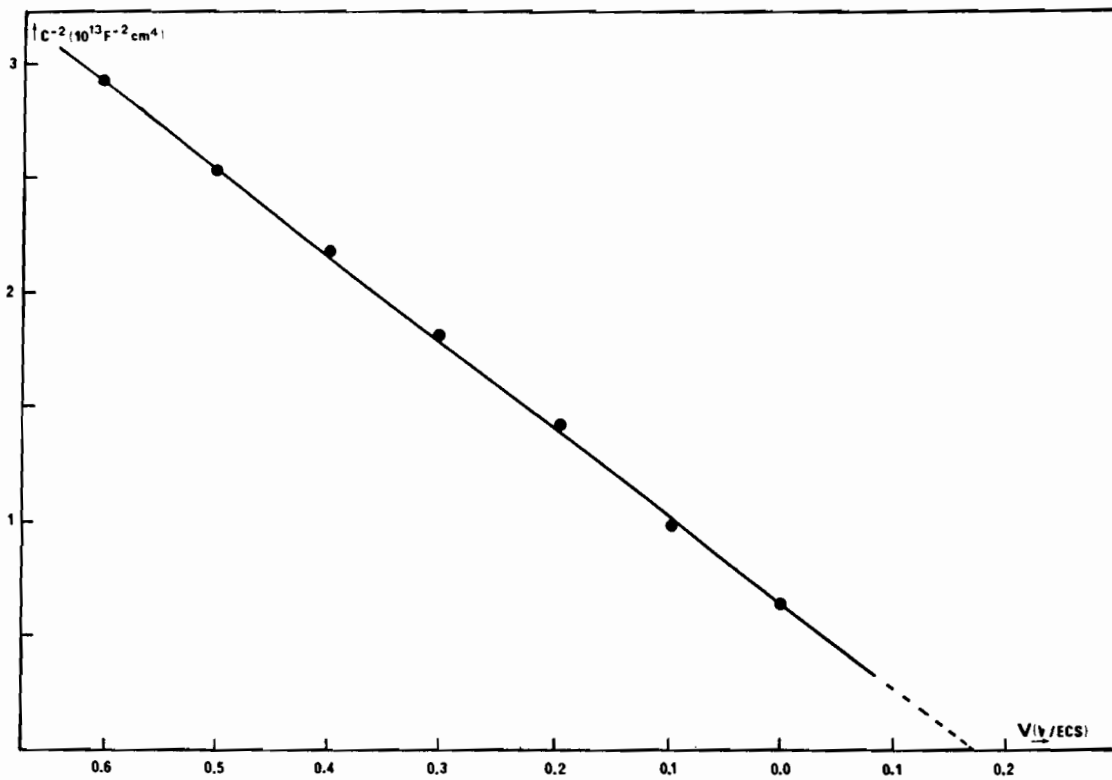


Figure 35 :  $C^{-2} = f(V)$  pour une jonction PMeT/électrolyte ( $f = 50$  kHz).

polarisation cathodique  $V = -0.9 \text{ V} / \text{ECS}$ . On constate l'absence de palier de la réponse spectrale et celle-ci varie peu avec le potentiel aux courtes longueurs d'onde.

\*\*\*\*\*

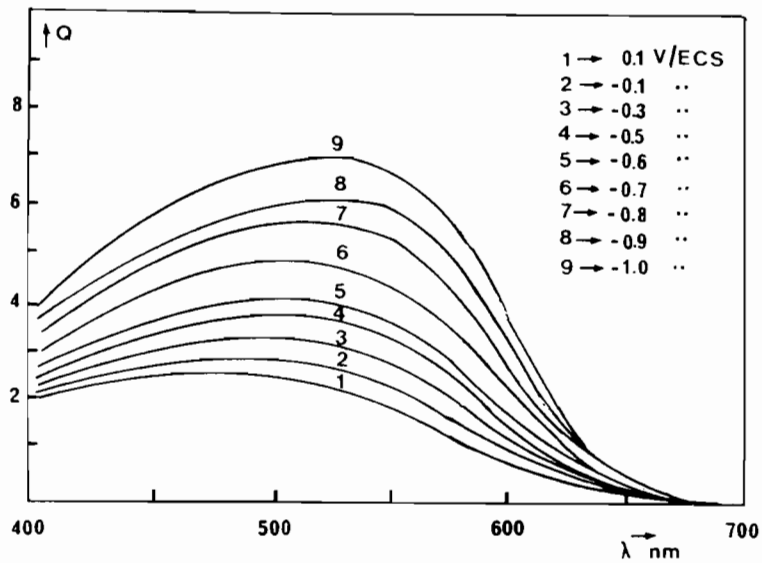


Figure 36 : Rendement quantique de la jonction PMeT /électrolyte à différentes polarisations.

## **Chapitre B3 : ANALYSE ET DISCUSSION DES RESULTATS**

## I - CARACTERISTIQUES I - V A L'OBSCURITE

### I - 1 Courants directs

#### 1.1.1 Jonction CdTe / Te

Sur les courbes expérimentales (fig15) on peut définir trois zones correspondant, semble-t-il, à des mécanismes de conduction différents :

- dans la zone de faible injection ( $\approx 0.3$  à  $0.6$  V dépendant de la température) plusieurs mécanismes de conduction certainement complexes sont en compétition avec cependant une prépondérance pour la conduction ohmique (effet de la résistance parallèle);

- dans la zone de moyenne injection, il existe une partie linéaire de la variation de  $\ln I = f(V)$ . Cette partie s'étend de  $0.25$  V à  $0.7$  V à  $300$  K et de  $0.6$  V à  $0.9$  V à  $85$  K. Le courant varie donc exponentiellement avec la tension de polarisation ;

- dans la zone de forte injection ( $\approx 0.7$  à  $0.9$  V selon la température), l'augmentation du courant est limitée par la résistance série.

Ainsi le courant direct (en dehors de la zone de faible injection) à l'obscurité obéit de façon satisfaisante à l'équation usuelle :

$$J = J_s [\exp (q(V - JR_s)/nkT) - 1] \quad (4)$$

où  $J_s$  est la densité de courant de saturation,  $n$  le facteur d'idéalité,  $R_s$  la résistance serie. Dans le tableau 3 ci-après, nous avons regroupé l'ensemble des paramètres  $n$ ,  $J_s$  et  $R_s$  des diodes étudiées. Les facteurs d'idéalité sont compris entre 1.5 et 1.9, les courants de saturation sont de l'ordre de  $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>. Les résistances series sont déterminées par la différence de potentiel  $\Delta V$  obtenue pour une même valeur de courant  $J$ , entre la courbe expérimentale et le prolongement de la partie linéaire ( $R_s = \Delta V / J_s$ ). On remarque que les valeurs obtenues de  $R_s$  sont assez grandes par rapport à celles relevées sur les dispositifs classiques. De plus elles semblent être liées à la variation de l'épaisseur du tellure. Les variations observées sur le facteur d'idéalité montrent une modification des phénomènes de conduction liés à la qualité de la base de CdTe [47].

Echantillons	n	$R_s$ ( $\Omega / \text{cm}^2$ )	$J_s$ ( $\text{mA} / \text{cm}^2$ )
M K 01	1.67	62	$7.8 \cdot 10^{-9}$
C T 49 A	1.81	60	$1.2 \cdot 10^{-8}$
L N 01	1.51	35	$4.2 \cdot 10^{-8}$
M K 02	1.59	75	$8.6 \cdot 10^{-9}$
C T 49 B	1.90	70	$9.1 \cdot 10^{-8}$
L N 0 B	1.57	77	$1.1 \cdot 10^{-8}$

Tableau 3: Paramètres à l'obscurité et à 300 K

Dans la théorie classique de Schottky, les valeurs du facteur d'idéalité sont faibles et voisines de un, mais elles peuvent être supérieures à deux, notamment en présence de mécanisme de conduction par courants tunnels, ou de recombinaison dans la zone de charge d'espace [55]. Dans ce cas les courants d'obscurité sont réduits. En ce qui concerne, nos dispositifs, les valeurs du facteur d'idéalité n calculées par la relation :

$$n = \frac{q}{kT} \frac{\Delta V}{\Delta (\ln J)} \quad (5)$$

sont voisines de 2. On peut donc s'attendre à un mécanisme de conduction par génération-recombinaison dans la zone de charge d'espace.

La variation du facteur d'idéalité avec la température est donnée par la figure 37. Le facteur d'idéalité augmente de manière continue, lorsque la température décroît. Aux environs de 300K, il est de l'ordre de 1.5 et atteint une valeur de l'ordre de 5 à 86K. Sa variation est très rapide à basse température. A partir de 200K, le facteur d'idéalité varie très peu. La variation continue de n avec la température, montre que le mécanisme du type émission par dessus la barrière et du type recombinaison ne sont pas prépondérant. Deux possibilités se présentent :

- passage des électrons du CdTe au Te par effet tunnel,
- l'effet tunnel peut se faire par l'intermédiaire d'états d'interface situés dans la bande interdite.

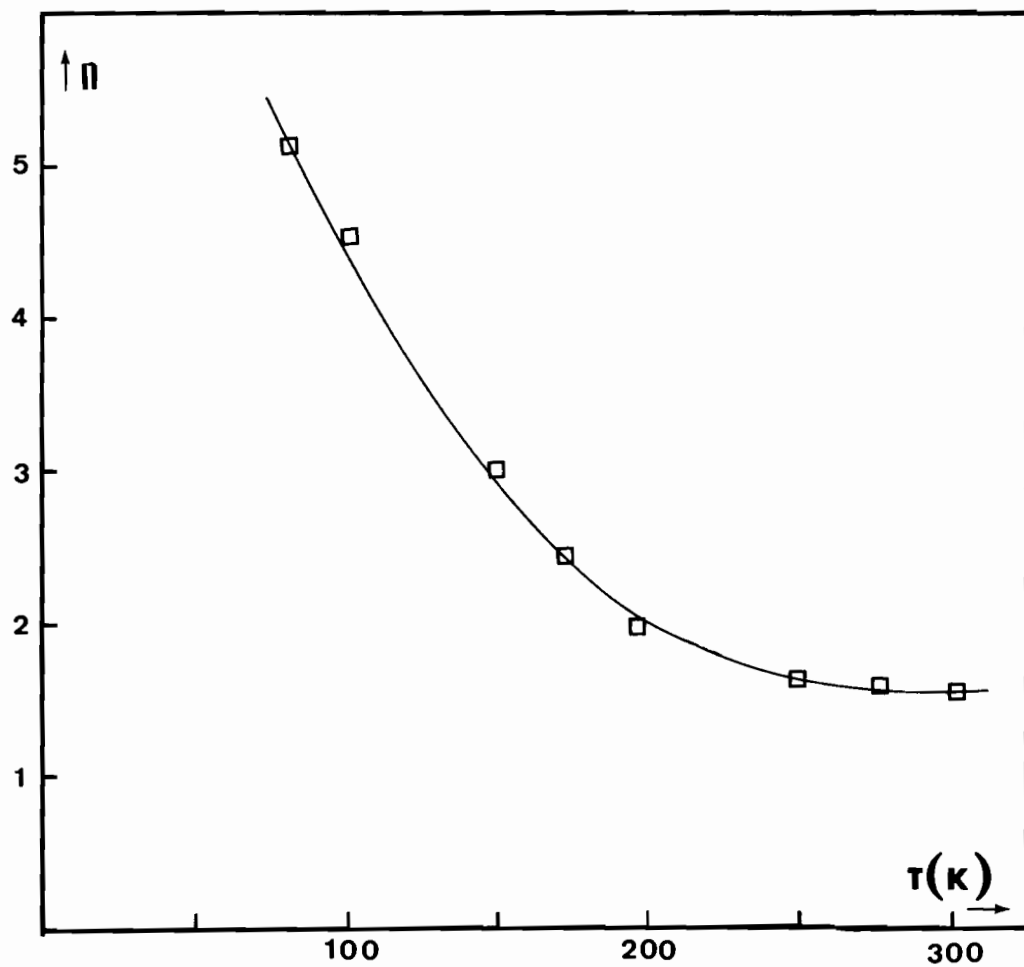


Figure 37 : Variation de facteur d'idéalité ( $n$ ) en fonction de la température de la jonction CdTe/Te.

Nous pouvons considérer le contact CdTe / Te comme une hétérojonction ou une diode Schottky. L'évolution du courant de saturation  $J_s$  en fonction de l'inverse de la température, permet en principe de déterminer la nature de la structure. Pour une diode Schottky,  $\ln (J_s / T^2) = f (1/T)$  est une droite, tandis que pour une hétérojonction,  $\ln (J_s)$  doit varier linéairement en fonction  $1/T$ . Lorsqu'on utilise les résultats des mesures I - V - T, on constate que  $\ln (J_s)$ ,  $\ln (J_s / T)$  et  $\ln (J_s / T^2)$  varient linéairement avec  $1/T$  ; on note un changement de pente à une température de l'ordre de 200 K ( fig. 38 )

Compte-tenu de ces observations, nous interprétons les caractéristiques I - V en distinguant deux domaines de température, chacun correspondant à des processus de conduction que nous nous proposons de décrire.

a) Domaine des basses températures (  $T < 200$  K )

Dans ce domaine de température, nous avons vu que le facteur d'idéalité augment très rapidement et que sa valeur supérieure à 2, ne permet plus d'interpréter les phénomènes de conduction à l'aide des modèles simples du type émission thermoionique ou du type diffusion. Dans ce domaine, nous avons également observé une variation lente du courant de saturation  $J_s$  avec la température. Nous pensons donc que le mécanisme dominant est soit l'effet de champ (effet tunnel), soit l'émission thermoionique par effet de champ (effet tunnel accru thermiquement ).

Dans la zone d'injection moyenne où le courant est une fonction exponentielle de la tension de polarisation, on peut réécrire la densité de courant sous la forme :

$$J = J_s ( T ) \exp ( aV ) \quad (6)$$

où  $a$  est quasi-indépendant de la température. Il apparaît convenable d'appliquer la théorie de l'effet tunnel assisté par des états d'interface. Selon cette théorie, le courant s'écrit [56,57] :

$$J = BN_t \exp \left[ - \alpha R^{1/2} ( V_D - V ) \right] \quad (7)$$

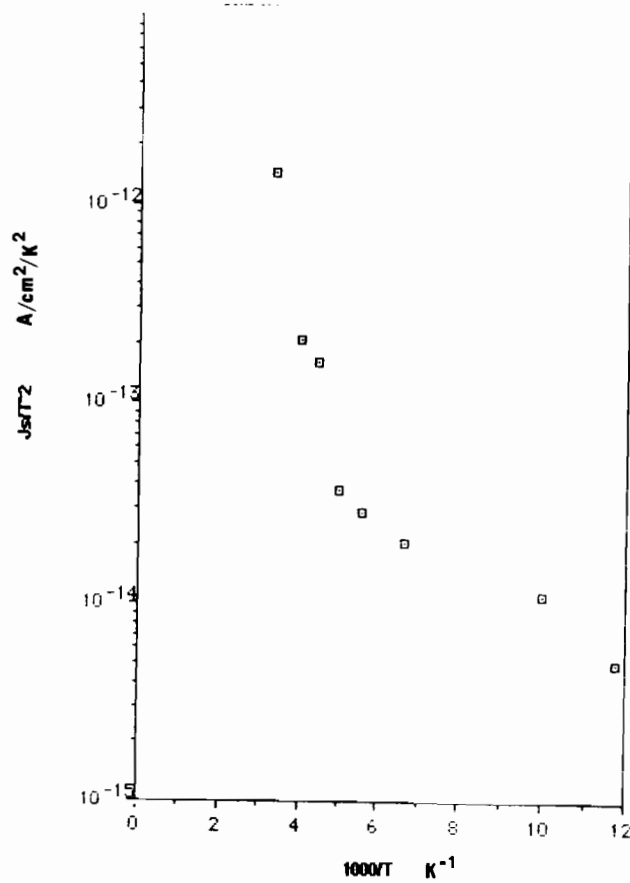
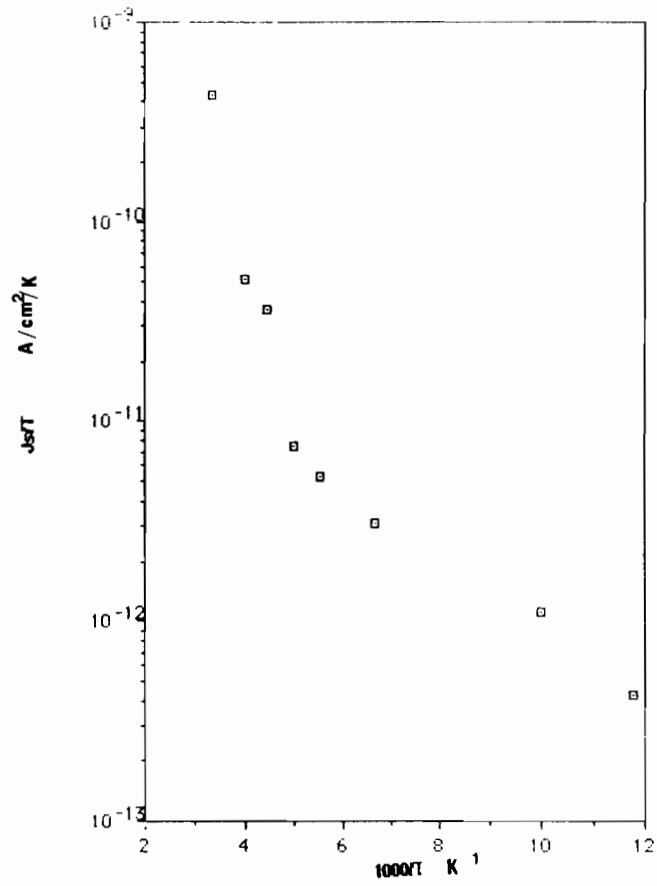


Figure 38 : Variation de  $J_s/T$  ;  $J_s/T^2$  en fonction de  $1/T$  (jonction CdTe/Te).



$$\text{où} \quad \alpha = \frac{4}{3} \frac{1}{h} \left( \frac{m_n^* \epsilon_s}{N_D} \right)^{1/2} \quad (8)$$

$N_t$  : densité de piège dans la bande interdite

B : une constante

$m_n^*$  : masse effective des électrons dans le CdTe = 0.096  $m_0$

$\epsilon_s$  : constante diélectrique du CdTe = 10.9  $\epsilon_0$

$N_D$  : la densité de porteurs du CdTe = 1.6  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$

On obtient alors  $\alpha = 120.0 \text{ V}^{-1}$

Le nombre de sauts nécessaires est tel que  $R = (\alpha / a)^2$ . pour  $a = 25 \text{ V}^{-1}$  on obtient  $R = 23$ . Pour des cellules CdS-Cu<sub>2</sub>S, Martinnuzzi et Col [58], ont donné des valeurs de R comprises entre 50 et 80. La faible valeur de R dans notre cas peut s'expliquer par le taux de dopage élevé.

#### b) Domaines des hautes températures (T > 200K )

Dans ce domaine, on sait que n varie très peu avec la température et est compris entre 1.5 et 2, de plus le courant de saturation inverse varie très fortement avec 1/T. Le courant peut toujours s'écrire  $J = J_s \exp ( aV )$ .

Dans ces conditions, on constate également que a varie très fortement avec la température (fig. 39 ), on peut donc être en présence d'un modèle émission-recombinaison sur des états d'interface, tel que décrit par Doléga [59] ou d'un modèle thermoionique par effet de champ décrit par Padovani et Stratton [60].

Le modèle de Doléga suppose l'existence d'une fine couche interfaciale où les électrons et les trous émis thermiquement se recombinent très vite. L'existence de cette couche peut provenir des désaccords de réseau entre les deux matériaux ou de dislocations. Le courant de saturation inverse obéit à une relation de la forme :

$$J_s = A^{**} T^2 \exp \left( - \frac{E_a}{kT} \right) \quad (9)$$

où  $E_a$  est l'énergie d'activation du mécanisme de conduction. L'énergie d'activation  $E_a$  calculée à partir de la pente de la courbe  $\ln ( J_s / T^2 ) = f ( 1 / T )$  est égale à 0.28 eV

Dans le cas d'une émission thermoionique, la constante  $A^{**}$  s'identifierait avec la constante de Richardson. L'extrapolation de la courbe  $\ln ( J_s/T^2 ) = f (1/T )$  donne une valeur de  $A^{**}$  qui est très faible par rapport à la valeur espérée pour le CdTe ( $A^{**} = 12 \text{ A cm}^{-2} \text{ K}^{-2}$ ). Cette faible valeur s'explique par le fait que dans ce domaine de température, la conduction n'est pas purement thermoionique, mais qu'elle est due à un mécanisme thermoionique par effet de champ. Une autre interprétation possible est donnée par un mécanisme d'émission-recombinaison à l'interface décrit par Donnelly et Milnes [61], combiné en série à un effet tunnel. Ces processus simultanés se déroulent comme suit :

i) un type de charges (électrons ou trous) passe la barrière par effet tunnel assisté vers l'autre côté de la jonction ;

ii) le type de charge opposé est émis au dessus de la barrière avec possibilité de recombinaison. Dans ce cas le courant est donné par la relation [61] :

$$J_e = C T^p \exp\left(-\frac{q V_{D2}}{k T}\right) \exp\left(\frac{q V_2}{k T}\right) \quad (10)$$

où  $V_{D2}$  est la tension de diffusion du côté de la jonction correspondant à ce mécanisme de conduction.

La combinaison de ces deux processus conduit à une relation de la forme [62]

$$J = \left[ \alpha \exp(\gamma T) \right]^{1/\eta} \left[ C T^p \exp\left(-\frac{q V_{D2}}{k T}\right) \right]^{1/\eta} \exp\left(\frac{q V}{\frac{q}{\beta} + k T}\right) \quad (11)$$

$p, C$  sont des constantes. Cette relation peut s'écrire sous la forme condensée :

$$J = I_0 \exp(aV) \quad (12)$$

$$\text{avec } \eta = \frac{\left(\frac{q}{\beta}\right) + kT}{kT} \quad \text{et} \quad a = \frac{q}{\left(\frac{q}{\beta}\right) + kT} \quad (13)$$

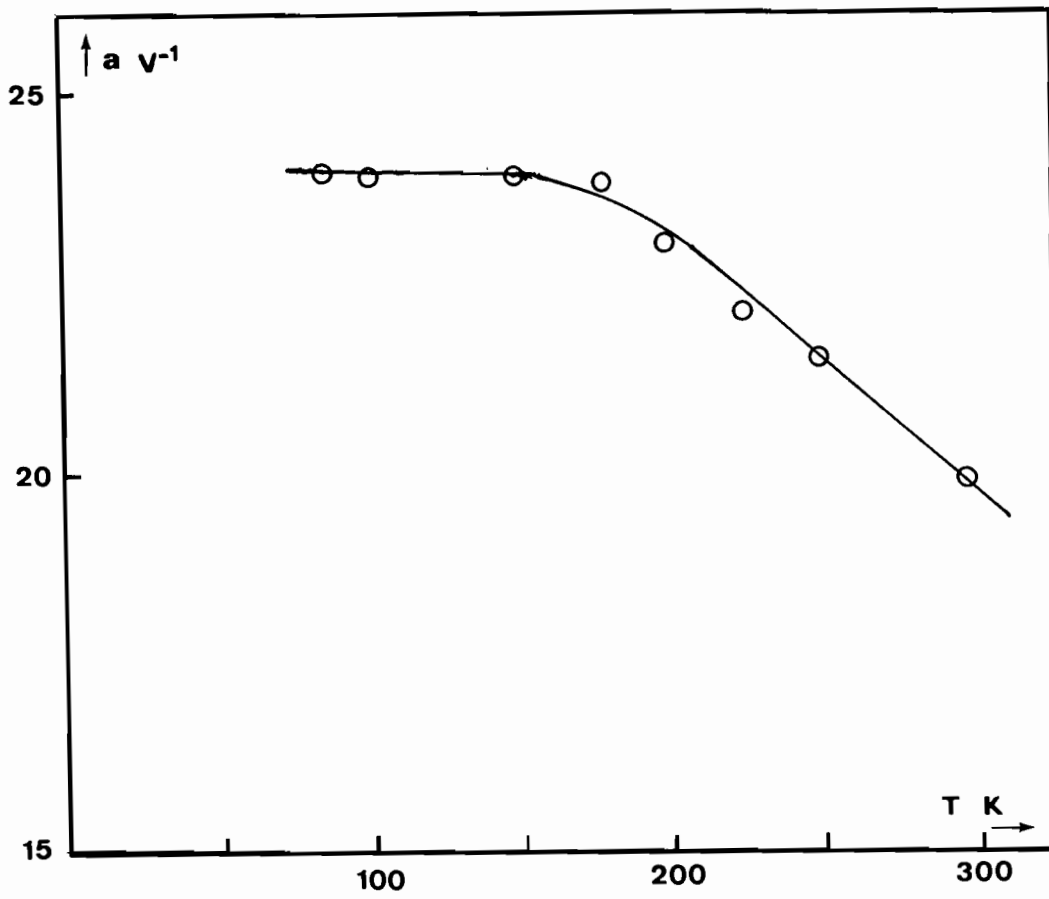


Figure 39 : Variation du coefficient ( $a$ ) en fonction de  $T$  (jonction CdTe/Te).

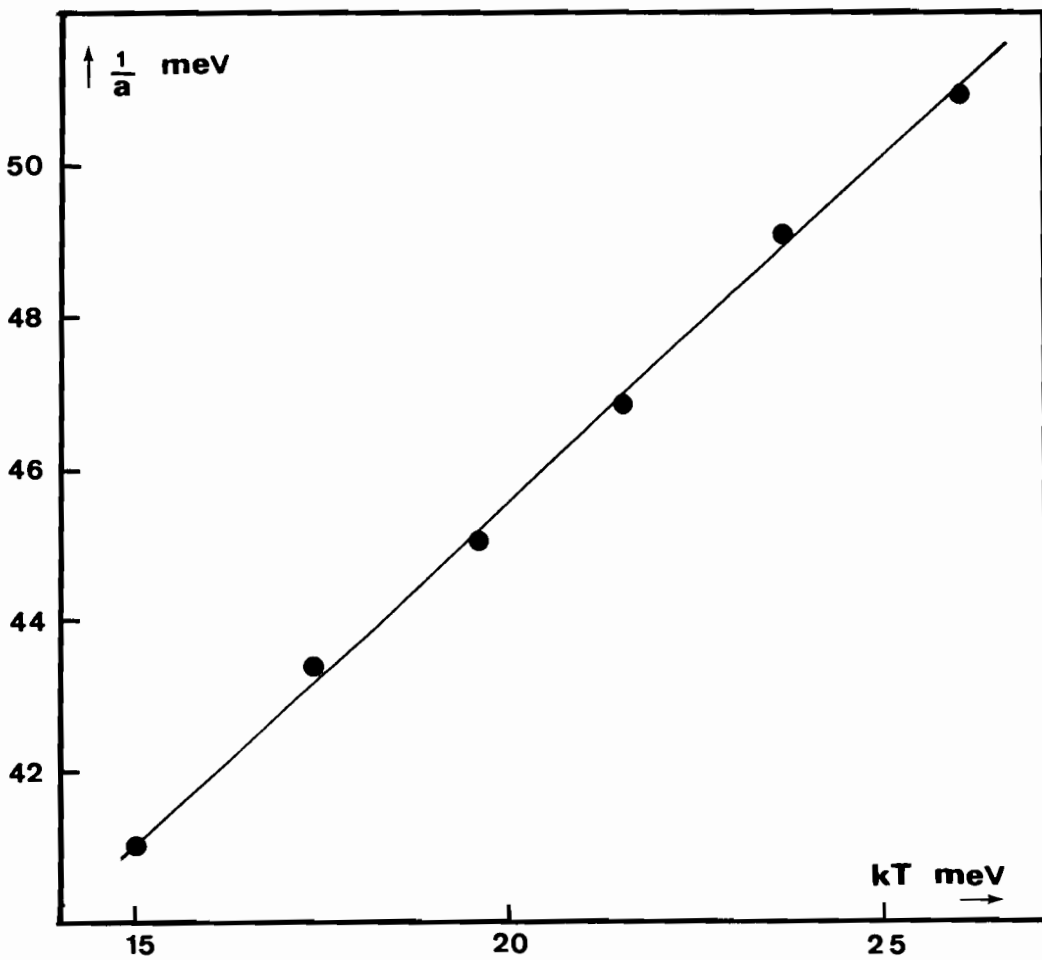


Figure 40 : Variation de  $(1/a)$  en fonction de  $T$  (jonction CdTe/Te).

Les symboles  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  sont des constantes qui proviennent de l'expression des courants tunnel sous la forme [58] :

$$J_t = \alpha \exp(\gamma T) \exp(\beta V_1) \quad (14)$$

De l'expression de  $a$ , on voit bien que ce paramètre croît lorsque la température baisse. En traçant  $1/a$  en fonction  $T$  et en comparant avec l'expression théorique (relation 13), on trouve une valeur de  $\beta \approx 25 \text{ V}^{-1}$  et une pente de l'ordre  $0.9 \text{ k/q}$  (fig. 40). La valeur de  $\beta$  est du même ordre de grandeur que celle que nous avons calculé à partir des pentes de  $\text{Log } J = f(V)$ .

### 1.1.2 Jonction CdZnS / PMT

Pour les diodes CdZnS-polyméthyl-3-thiophène, les facteurs d'idéalité sont toujours très supérieurs à deux. En général, dans les polymères organiques, le dopage crée des défauts dans la bande interdite, qui agissent comme des centres de recombinaison, on a alors des facteurs d'idéalité très élevés [53].

En fonction de la température, le facteur d'idéalité diminue de façon continue à mesure que la température augmente (fig. 41). Une telle évolution a été en généralement observée dans des dispositifs incluant le  $(\text{CH})_x$  [63]. Le modèle de l'émission thermoionique assistée par l'effet de champ ou le modèle tunnel assisté par les états dans la bande interdite peut expliquer éventuellement cette observation. Mais les variations du courant de saturation  $J_s$  en fonction de l'inverse de la température (fig. 42) indique une énergie d'activation de l'ordre de  $0.2 \text{ eV}$ . Apparemment celle-ci ne reflète pas du tout la hauteur de la barrière et elle est plutôt associée aux états localisés dans la bande interdite. Les variations de  $J_s / T$  et de  $J_s / T^2$  en fonction de  $1000 / T$  ne sont pas linéaires (fig. 43). On voit que  $J_s / T$  est presque constant, alors que  $J_s / T^2$  croît légèrement lorsque la température décroît. Ces évolutions ne sont pas compatibles avec la variation classique du courant de saturation avec la température pour une diode Schottky ou une hétérojonction. Par contre lorsque nous représentons la variation de  $J_s$  en fonction de la température, en échelle semi-logarithmique, (fig. 44) nous constatons que  $\log J_s$  varie linéairement avec la température.

On peut alors écrire  $J_s = A \exp(\gamma T)$ , comme  $J = J_s \exp(aV)$  on a alors:

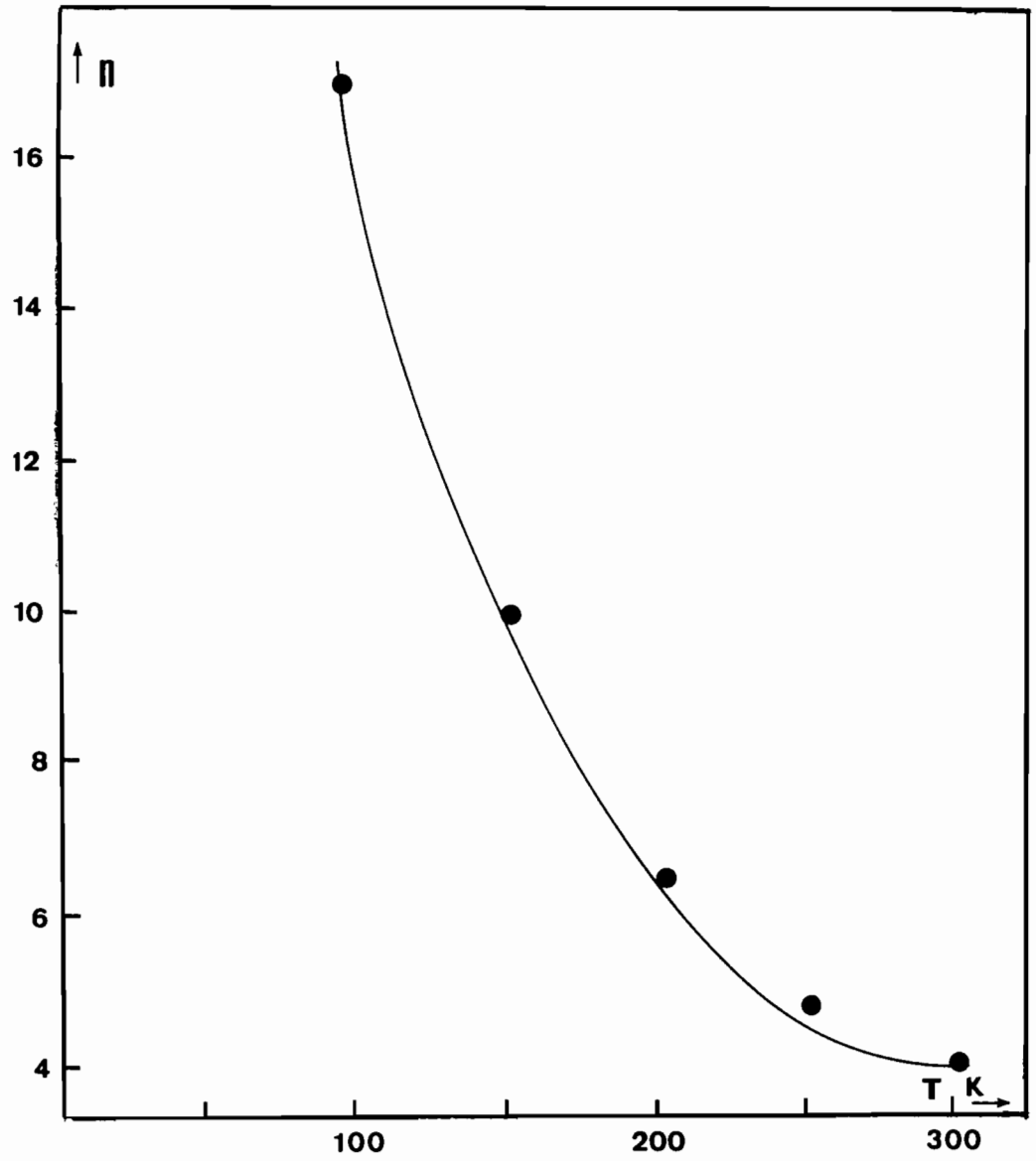


Figure 41 : Variation du coefficient d'idéalité ( $n$ ) en fonction de la température de la jonction CdZnS / PMeT.

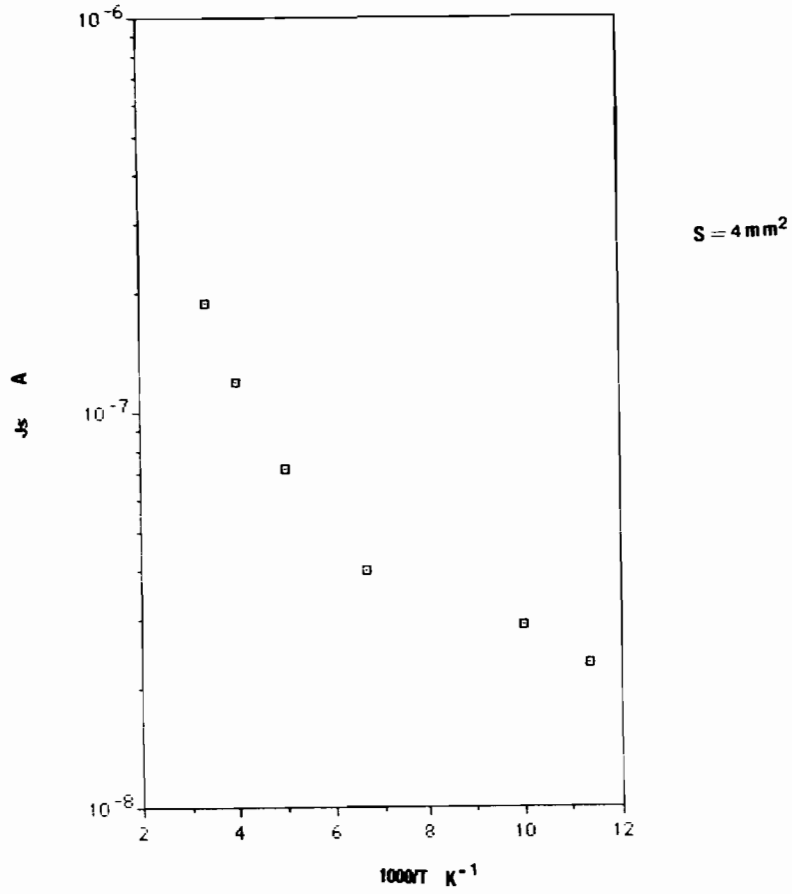


Figure 42 : Variation de  $J_s$  en fonction  $1/T$  (jonction CdZnS/PMeT).

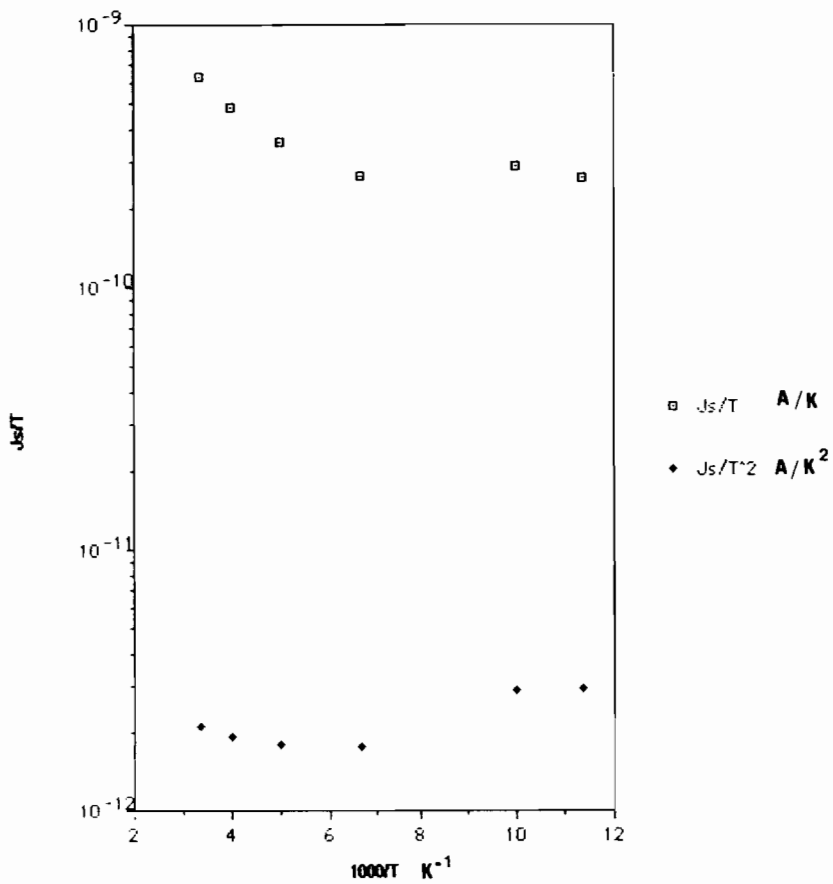


Figure 43 : Variation de  $J_s/T$  et de  $J_s/T^2$  en fonction  $1/T$  (jonction CdZnS/PMeT).

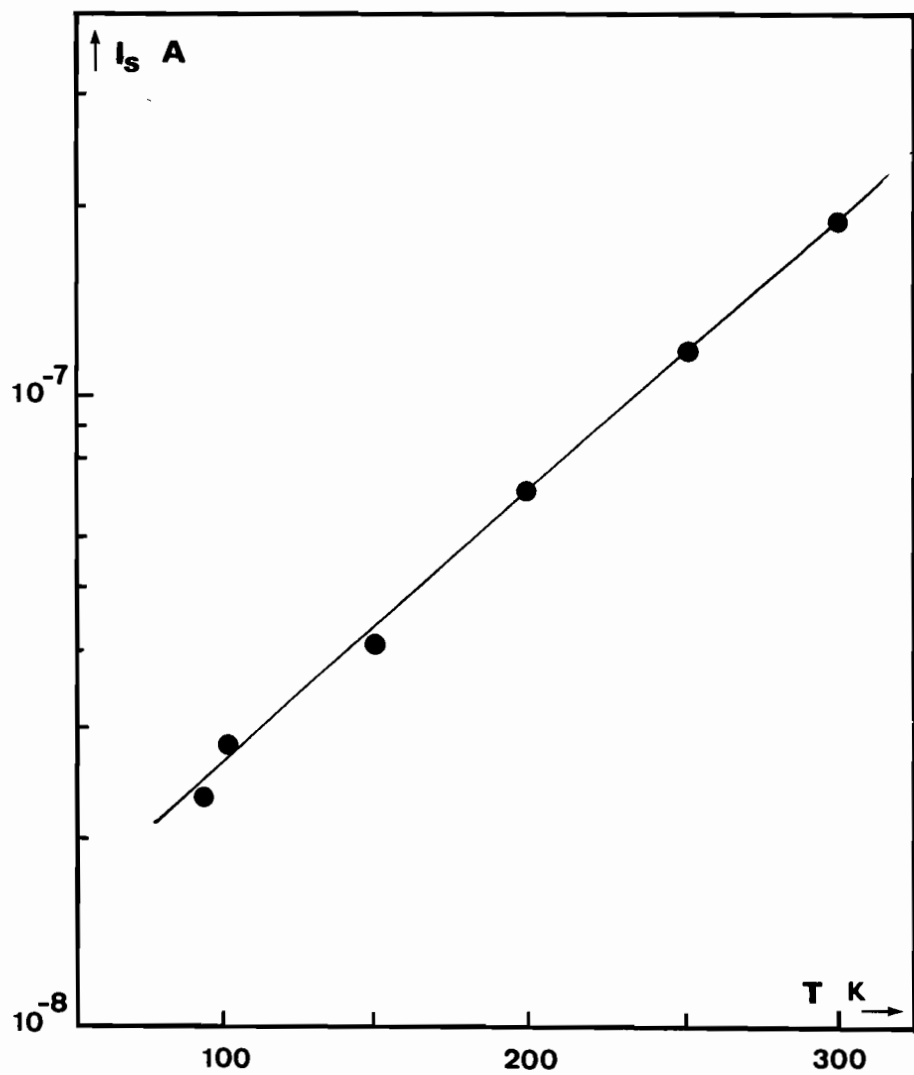


Figure 44 : Variation de  $J_s$  en fonction de  $T$  (jonction CdZnS/PMeT).

$$J = A \exp (\gamma T + aV) \quad (15)$$

$\gamma$  et  $a$  sont des constantes représentant respectivement les pentes de  $\ln J_s = f(T)$  et  $\ln J = f(V)$ .

A partir de la figure 44 nous avons déduit  $\gamma = 9.8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Avec des cellules CdS -  $(\text{CH})_x$  dopé, Abdlefdil a obtenu une valeur de  $\gamma$  de l'ordre  $10.7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  [64]. Les valeurs de  $a$  calculées à partir des courbes  $I - V$  en fonction de la température varient légèrement de 8 à  $10 \text{ V}^{-1}$ . Il semble donc convenable, dans ce cas, d'appliquer la théorie de l'effet tunnel multiniveaux. Ces valeurs de  $a$  sont inférieures à celle observées sur les jonctions CdZnS -  $\text{Cu}_2\text{S}$  [42], mais sont compatibles avec les valeurs trouvées pour les jonctions CdS -  $(\text{CH})_x$  [65]. Dans le modèle des courants tunnels, l'expression du courant en fonction de la tension appliquée est donnée par la relation (7) indiquée précédemment. La valeur de  $\alpha$  peut-être calculée avec les paramètres suivant du CdS :

$$\begin{aligned} m_n^* &= 0.17 m_0 \\ \epsilon_s &= 8.64 \epsilon_0 \\ N_D &= 1.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3} \end{aligned}$$

Le nombre de pas nécessaires donnés par  $R = (\alpha / a)^2 = 155$ . Ce nombre de saut relativement élevé est comparable à celui donné pour des diodes CdS -  $(\text{CH})_x$  [66].

La variation du courant  $J_s$  en fonction de la température peut s'expliquer par celle du potentiel de diffusion avec la température. Le potentiel de diffusion s'écrit :

$$V_D = \phi_m - \chi_{\text{SC}} - \delta_n \quad \text{avec} \quad \delta_n = kT \ln (N_C / N_D)$$

En supposant que  $\phi_m$  et  $\chi_{\text{SC}}$  sont des variables indépendantes de la température [81] et que  $\ln (N_C / N_D)$  est indépendant de  $T$ , on peut alors écrire:

$$V_D = V_{D0} - hT \quad (16)$$

en remplaçant cette valeur dans l'expression du courant on obtient :

$$J = C \exp [ - \alpha R^{-1/2} (V_{D0} - hT - V) ] = A \exp (\gamma T + aV) \quad (17)$$



nous en déduisons que :

$$A = C \exp(-\alpha R^{-1/2} V_{D0})$$

$$\gamma = \alpha R^{-1/2} h$$

$$\text{or } (\alpha / a)^2 = R \text{ d'où } \gamma = h a$$

D'où une valeur de  $h$  de l'ordre de  $1.1 \cdot 10^{-3} \text{ V.K}^{-1}$ , très proche de celle des cellules CdS - (CH)<sub>x</sub> [64, 66].

Nous avons vu que le coefficient  $(a)$  varie très légèrement avec la température, cette légère variation de  $(a)$  a été observée sur des cellules CdZnS - Cu<sub>2</sub>S [42]. Il peut s'expliquer par le fait qu'à mesure que la température croît, les électrons sont excités à des énergies plus élevées, ce qui accroît leur température, le courant provient essentiellement de l'effet tunnel. Ce processus progresse, au fur et à mesure que la température augmente, vers une émission thermoionique par effet de champ (effet tunnel accru thermiquement).

## **I - 2 Courants inverses**

### *1.2.1 Jonction CdTe / Te*

Les courants inverses de cette jonction présentent une variation continue, alors que le comportement classique indique une saturation du courant inverse. Le comportement idéal en polarisation inverse peut être modifié par la présence de la force image qui provoque une variation de la barrière de potentiel en fonction de la tension appliquée [48,49]. Dans ce cas, la variation de  $\ln J_R$  en fonction de  $(V_D - V_R)^{1/4}$  est linéaire [48]. Un tel comportement n'est pas observé, comme le montre la figure 45. Ainsi l'effet de la force image n'est pas suffisant pour justifier l'évolution des caractéristiques en polarisation inverse.

La variation du courant inverse en fonction de la température est linéaire, pour différentes polarisations ( fig. 46). Les pentes de ces droites sont à peu près identiques et sont de l'ordre  $8.4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Ce comportement suggère une conduction par effet tunnel. Dans ce cas le courant inverse est donné par une loi de la forme [ 58 ] :

$$J_R = - C V_R \exp[-\lambda (V_D - V)^{-1/2}] \quad (18)$$

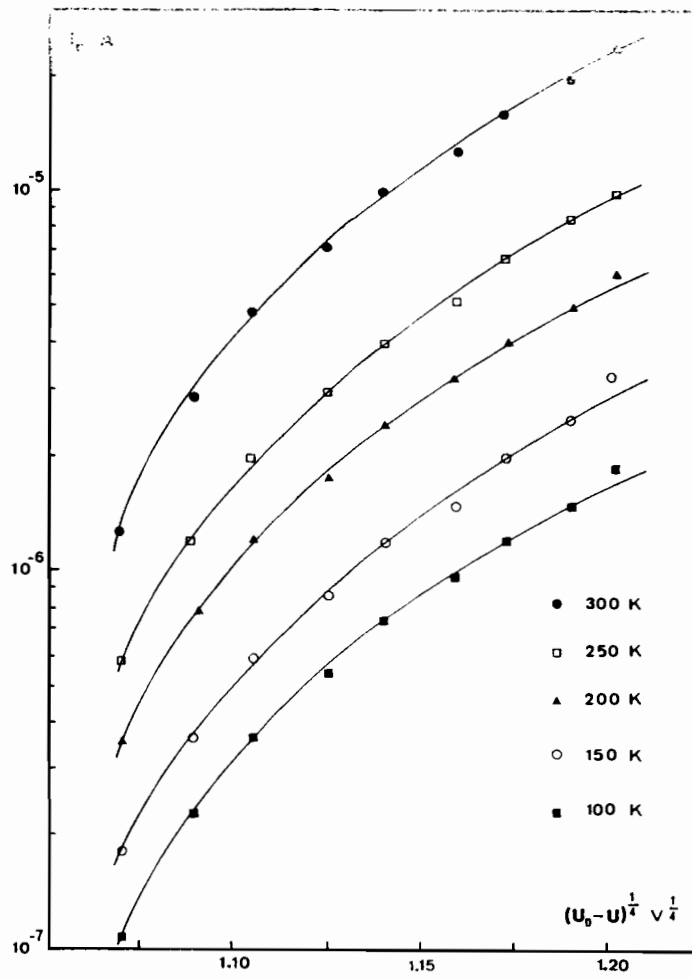


Figure 45 : Variation du courant inverse en fonction de  $(V_D - V_R)^{0.25}$  d'une jonction CdTe/Te.

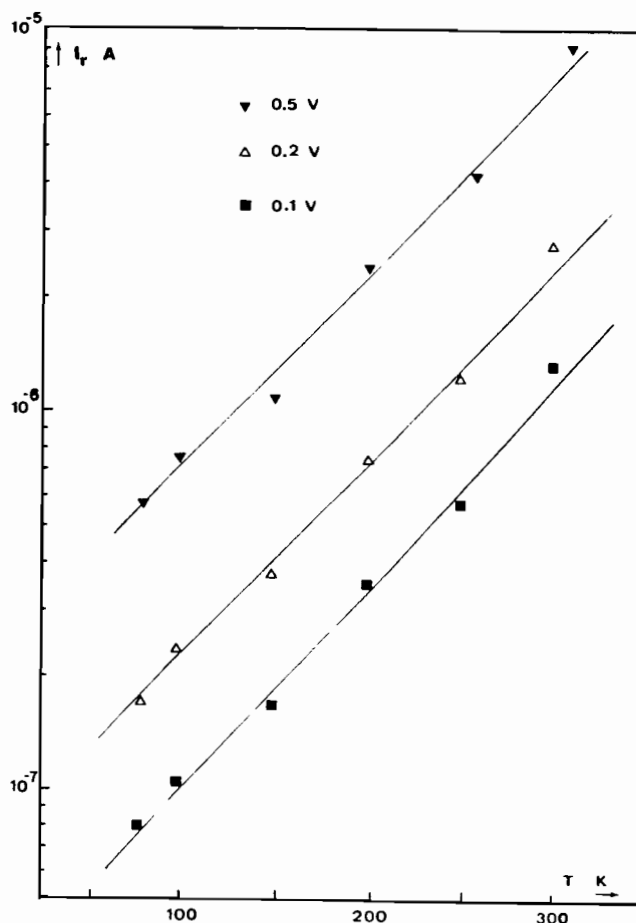


Figure 46 : Variation du courant inverse en fonction de la température pour différents polarisations inverses (jonction CdTe/Te).

où  $\lambda$  est une fonction de la température. La figure 47 donne une représentation semi-logarithmique de  $J_R V^{-1}$  en fonction  $(V_D - V)^{-1/2}$ . La théorie donne  $\lambda$  sous la forme :

$$\lambda = \alpha E_{gn} E_t^{1/2} \quad (19)$$

où  $E_t$  est la barrière pour chaque passage par effet tunnel et telle que  $E_t.R \approx E_{gn}$  où  $R$  est le nombre de sauts nécessaires.

A partir de nos valeurs expérimentales de  $\lambda$  on trouve que le nombre de sauts est de l'ordre de  $10^3$ , avec des énergies entre les sauts de l'ordre de 0.6 meV. Ce grand nombre de sauts indique une importante densité d'états d'interface. La variation linéaire de  $\ln J_R = f(T)$  peut s'expliquer par la variation linéaire de la largeur de bande interdite du CdTe. En supposant, une relation de la forme  $E_g = E_{g0} - cT$  ; on a alors :

$$\frac{d(\ln J_R)}{dT} = -(V_D - V)^{-1/2} \alpha E_t^{1/2} c \quad (20)$$

ainsi  $d(\ln J_R) / dT$  est une fonction de la tension appliquée et diminue légèrement lorsque  $V_R$  augmente. Avec  $c = 5.6 \cdot 10^{-4}$  eV/K pour le CdTe [ 67 ], on trouve des valeurs théoriques comparables avec les valeurs déduites des pentes de la figure 47.

### 1.2.2 Jonction CdZnS / PMeT

L'évolution des caractéristiques inverses  $I - V$  pour les diodes Cd ZnS - PMeT a montré un comportement identique à celle des jonctions CdTe / Te. Nous avons une variation continue du courant avec la tension de polarisation et la température. L'effet des forces images, n'est pas suffisant pour interpréter le comportement des diodes en polarisation inverse (fig. 48 ). Quoique Kanicki [68] ait observé, une variation linéaire de  $J_R$  avec  $(V_D - V)^{1/4}$  avec des diodes Schottky à base de  $(CH)_x$ . Toute fois, il a remarqué que cette linéarité diminue sensiblement avec la tension de diffusion. La représentation du courant en fonction de la tension de polarisation en échelle log-log montre un comportement linéaire dans toute la gamme de tension. La pente se modifie légèrement lorsque la température varie. Ainsi le courant inverse peut être modélisé par une expression de la forme :

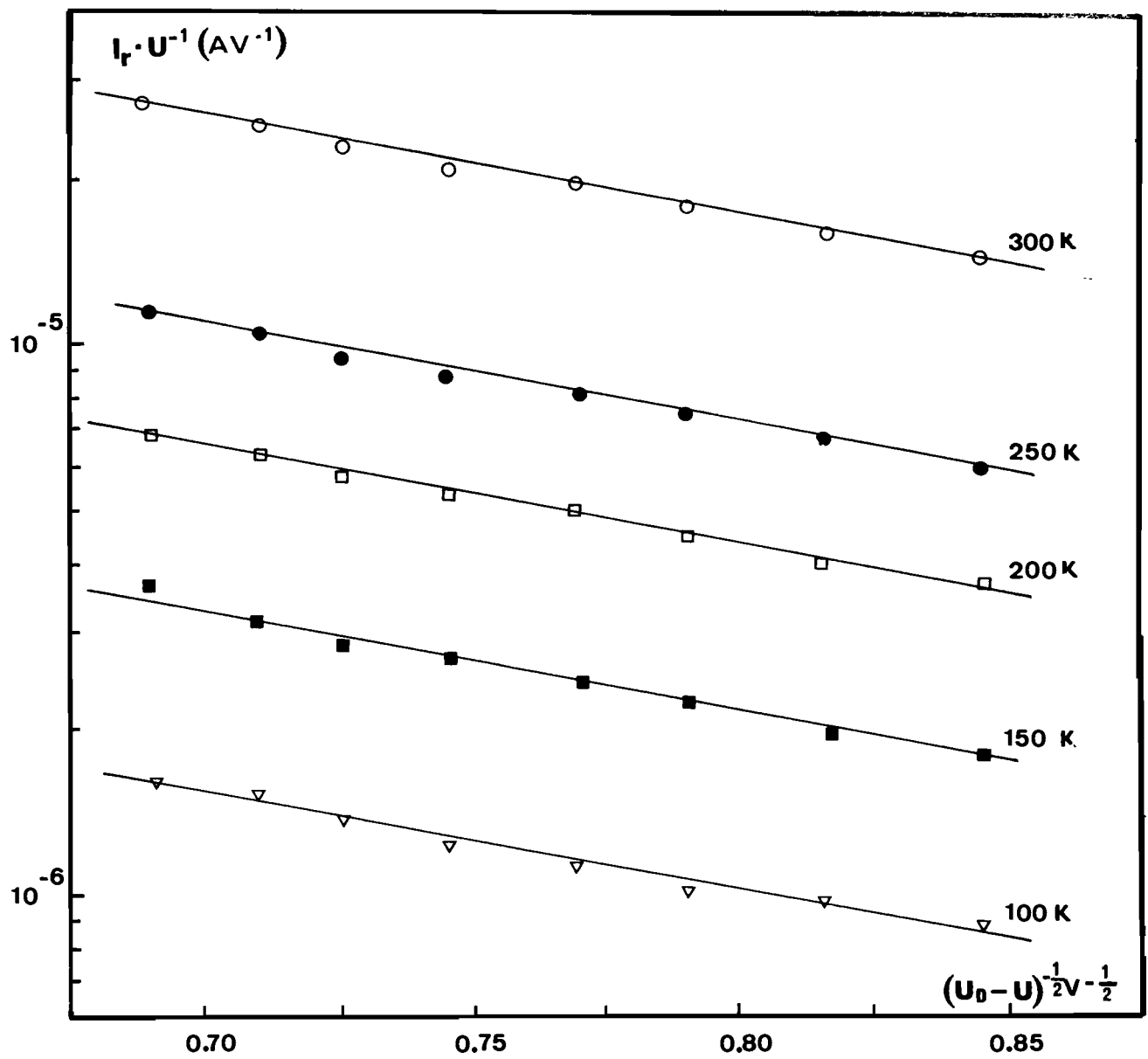


Figure 47 :  $J_R V^{-1} = f(V_D - V_R)^{0.5}$  pour une jonction CdTe/Te.

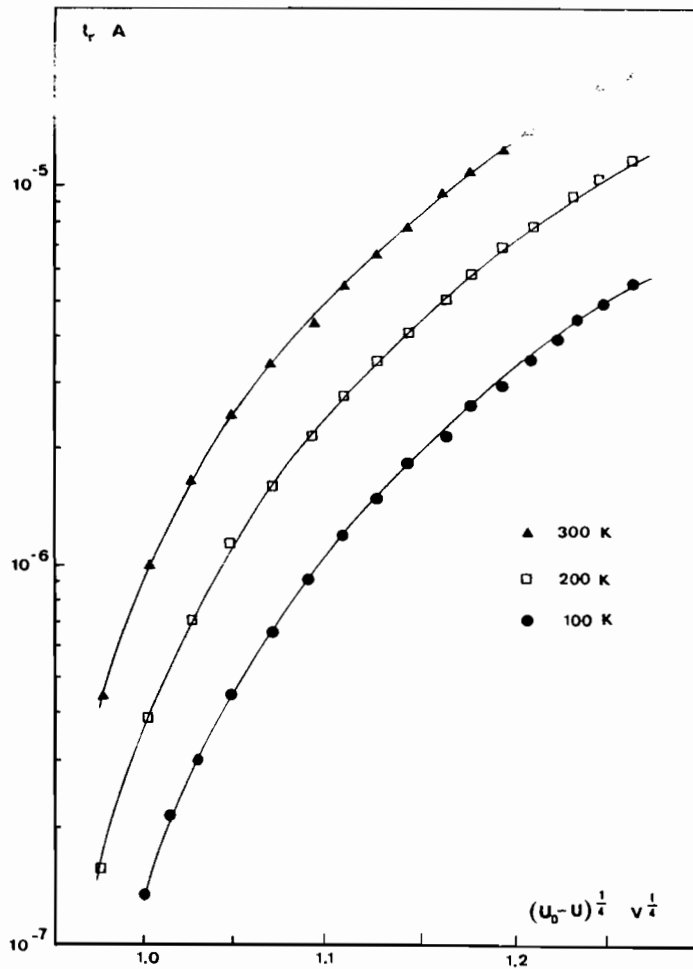


Figure 48 : Variation du courant inverse en fonction de  $(V_D - V_R)^{0.25}$  d'une jonction CdZnS/PMeT.

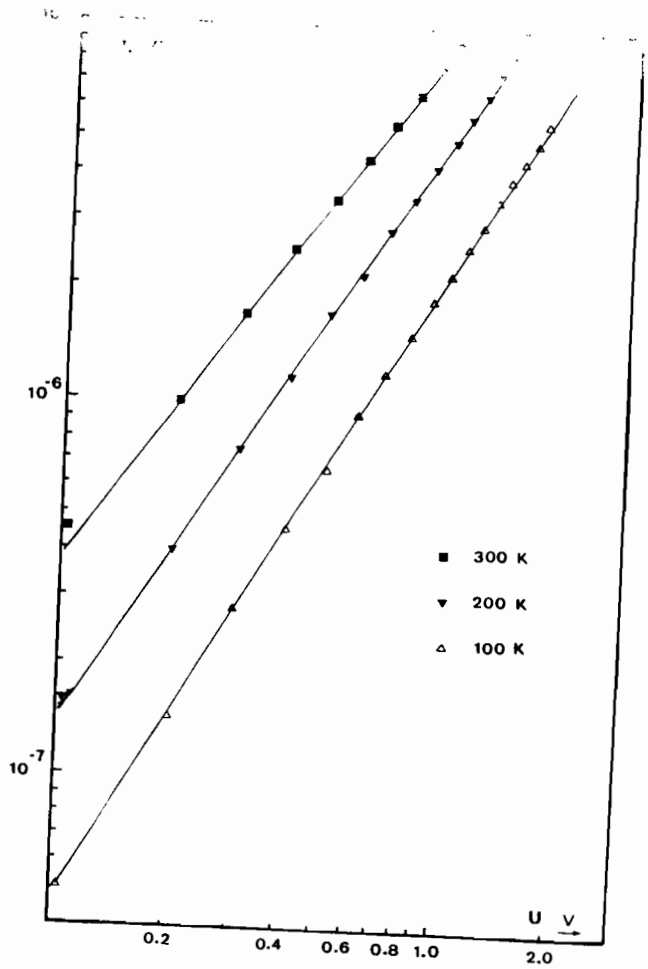


Figure 49 : Caractéristiques inverses I-V à différentes températures ;  $\text{Log } I = \text{Log } V$  (jonction CdZnS/PMeT).

$$J_R = \lambda (T) V^m \quad (21)$$

Une relation de ce type a été mise en évidence dans plusieurs structures [ 47, 64, 69 ]. La pente des droites ( fig. 49 ) diminue quand la température augmente de 1.7 pour  $T = 100$  K à 1.4 pour  $T = 300$ K. Le domaine de tension applicable étant faible, on a alors un très faible claquage de la diode, ce qui exclut toute interprétation basée sur le modèle tunnel Zener de Riben et Feucht [ 56 ]. Cependant les valeurs de  $m$  et leur faible variation avec la température suggèrent que le processus dominant est l'effet tunnel, auquel s'adjoint un processus thermique du type génération-recombinaison ou émission thermoionique. Enfin, on ne peut pas totalement exclure les effets de la résistance parallèle représentant les courants superficiels le long des parois latérales de la jonction et la diffusion des porteurs le long des joints de grain.

### ***1 - 3 Conclusion***

Pour les jonctions CdTe / Te, à polarisation directe, il y a compétition entre les courants thermiques conventionnels qui sont prédominants à haute température et les courants tunnel qui apparaissent à basse température :

- pour  $85 \leq T \leq 200$ K, un mécanisme tunnel assisté par des états d'interface prévaut. Les électrons passent par effet tunnel de la bande de conduction du CdTe à des états d'interface localisés dans la bande interdite du CdTe;

- pour  $T > 200$ K, le mécanisme prépondérant est l'émission-recombinaison par les états d'interfaces. Electrons et trous parviennent par émission thermoionique au niveau de l'interface où ils ont une forte probabilité de recombinaison.

En polarisation inverse, les courants proviennent d'une conduction par effet tunnel assisté par des recombinaisons sur des niveaux localisés dans la bande interdite du CdTe.

Les jonctions Cd ZnS - PMeT ont montré quant à elles que le mécanisme prédominant dans toute la gamme de température, est l'effet tunnel assisté par des recombinaisons sur les niveaux localisés dans la bande interdite du CdZnS. En polarisation inverse on a un mécanisme de conduction complexe résultant d'une combinaison de processus tunnel et d'émission et des courants de fuite en surface.

\*\*\*\*\*

## II - MESURES DE CAPACITE

### II - 1 Jonction CdTe / Te

Afin d'interpréter les résultats expérimentaux, nous supposons un modèle selon lequel la zone de charge d'espace est essentiellement contenue dans le CdTe. En fait le contact CdTe / Te peut être considéré comme une hétérojonction ou comme une diode Schottky, selon qu'on suppose le tellure comme un semiconducteur à faible largeur de bande interdite ou un semi-métal. En se plaçant dans le modèle d'une jonction abrupte où la densité de charge à l'intérieur de la zone de charge d'espace est supposée uniforme, on a la relation [48] :

$$C^{-2} = \frac{2(V_D - V)}{q \epsilon_s N_D} \quad (22)$$

où  $q$  est la charge de l'électron,  $\epsilon_s$  est la permittivité du CdTe,  $N_D$  la densité de porteurs et  $V_D$  la tension de diffusion. Ainsi la pente de la droite  $C^{-2} = f(V)$  permet d'atteindre la densité de porteurs du CdTe. Le tableau 4 donne les valeurs de  $N_D$  pour différentes fréquences. Pour une fréquence de 10 kHz, la densité de porteurs est en bon accord avec la valeur déduite des mesures électrochimiques [71].

F ( kHz )	$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	W ( $\text{\AA}$ )
10	$8.4 \cdot 10^{16}$	1275
20	$7.3 \cdot 10^{16}$	1410
50	$5.7 \cdot 10^{16}$	1595
100	$4.8 \cdot 10^{16}$	1740

Tableau 4: Evolution de la densité de porteurs en fonction de la fréquence de mesure

Le tableau 5 indique la variation de la densité de porteur en fonction de la température pour une fréquence de 1kHz. Ainsi à basse température très peu d'impuretés donnatrices sont ionisées et la capacité de la jonction est la capacité géométrique du système.

T (K)	$N_D$ (cm <sup>-3</sup> )	W (Å)
150	$4.8 \cdot 10^{16}$	1330
200	$7.7 \cdot 10^{16}$	1085
250	$1.1 \cdot 10^{17}$	950
300	$1.5 \cdot 10^{17}$	885

Tableau 5 : Evolution de la densité de porteurs avec la température

Les mesures capacitives ont montré une évolution linéaire et un changement de pente avec la fréquence. Cette évolution suggère l'existence de pièges que l'on peut plus ou moins vider selon la fréquence de mesure. Dans ces conditions la pente de la courbe  $1/C^2 = f(V)$  donne  $N_D + N_t$ , plutôt que la densité de porteurs ionisés  $N_D$  ;  $N_t$  étant la densité de pièges à des niveaux dont leur énergie coïncide avec le niveau de Fermi dans la zone de charge d'espace [70]. En polarisation directe, le niveau de Fermi peut se placer au dessus des niveaux pièges, dans ces conditions l'approximation d'une barrière Schottky, donnant une densité uniforme de charges positives égale au taux de donneurs non compensés est valable.

L'extrapolation à  $V = 0$  de la courbe linéaire donne une indication de la tension de diffusion à condition que ces points ne soient pas trop fortement dispersés [75,76]. Tel n'est pas le cas d'après nos résultats expérimentaux. Ainsi, la tension de diffusion déduite de ces mesures est de l'ordre de 1.2 V. Cette valeur élevée est très proche de celle obtenue pour des homojonctions p-n CdTe [72,73]. Or selon la théorie de Schottky, une jonction idéale CdTe/Te doit avoir une hauteur de barrière de l'ordre de 0.5 eV ( $\phi_{Te} = 4.76$  eV et  $\chi_{CdTe} = 4.28$  eV). Mais en général, la formation d'une barrière Schottky entre un métal et un semiconducteur est influencée par divers facteurs tels que la réactivité chimique entre les matériaux, la présence d'alliages à l'interface, le blocage du niveau de Fermi à la surface et les effets d'interdiffusion [49]. La valeur élevée de la hauteur de barrière suggère la formation d'une couche interfaciale p ou p<sup>+</sup> CdTe. En effet, nous supposons que durant la formation de la couche de Te, la migration des ions Cd<sup>2+</sup> et des impuretés donneuses, permettent la formation de cette couche interfaciale. Une telle transformation a été mise en évidence par des mesures d'électroréflexion [80].



La représentation de la jonction par le circuit électrique équivalent de la figure 50 permet de mieux comprendre ce qui se passe. Dans ce schéma nous avons considéré que la zone de charge d'espace est essentiellement contenue dans le CdTe. La zone de charge d'espace est représentée par une capacité  $C_{CE}$  en parallèle avec une résistance  $R_{CE}$ . Ces deux éléments varient avec la tension. La zone quasi-neutre du semiconducteur est schématisée par une capacité  $C_B$  invariable et une résistance en parallèle  $R_B$  qui dépend du nombre de charge thermiquement excités à partir des centres donneurs.

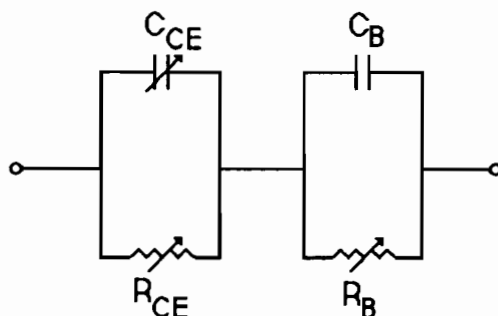


Figure 50: Circuit électrique équivalent de la jonction

A haute température beaucoup d'impuretés sont ionisées et la résistance  $R_B$  est suffisamment faible pour court-circuiter la capacité géométrique  $C_B$ . La capacité du dispositif est la capacité de la zone de charge d'espace. A basse température peu d'impuretés sont ionisées et on a peu de porteurs libres. La résistance  $R_B$  est élevée et la capacité  $C_B$  n'est plus négligeable dans la capacité totale du dispositif. Sur la figure 18, nous avons vu qu'à 85 K la capacité est quasi-invariable. A haute fréquence la capacité sature à la capacité géométrique quelque soit la température (fig. 20). A basse fréquence, la température à laquelle la capacité varie est liée à l'énergie d'activation des porteurs.

En conclusion on peut dire qu'à haute température ou à basse fréquence la capacité  $C_B$  est en court-circuit et la capacité du dispositif est la capacité  $C_{CE}$  de la zone de charge d'espace qui dépend de la tension appliquée (loi de Mott-Schottky). Tandis qu'à basse température ou à haute fréquence la capacité se réduit à la capacité géométrique. Tous les résultats obtenus et en particulier la hauteur de barrière montre que l'interface CdTe/Te est très perturbée.

## II - 2 Jonction CdZnS / PMeT

Le tableau 6 présente les valeurs de  $N_D$  à différentes fréquences. Ces valeurs sont calculées à partir de la pente des courbes (fig.30) en utilisant  $\epsilon_s = 8.64 \epsilon_0$ .

F ( kHz )	$N_D$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	W ( Å )
1	$2.0 \cdot 10^{17}$	420
5	$1.9 \cdot 10^{17}$	440
10	$1.8 \cdot 10^{17}$	460
20	$1.6 \cdot 10^{17}$	490
50	$1.5 \cdot 10^{17}$	510

Tableau 6 : Variation de la densité de porteurs en fonction de la fréquence de mesure

Les valeurs de la densité de porteurs du CdZnS sont du même ordre de grandeur que celles déterminées à partir de diodes Schottky Au - CdZnS par *Moussalli* [53] et *Duchemin* [54].

Les couches polycristallines de CdZnS sont connues pour avoir une grande densité d'états d'interface et plusieurs niveaux pièges quelque soit leur méthode de préparation [77]. Les mesures de capacité sont plus ou moins influencées par ces effets. Nos résultats font apparaître que le phénomène de piégeage intervient plus fortement à basse fréquence, car la fluctuation de densités de porteurs y est plus importante, ceci est certainement lié à la durée de vie des pièges. On constate qu'il faut opérer à des fréquences supérieures ou égales à 50 kHz.

On peut déterminer la barrière de potentiel à partir des mesures capacitives qui donne la tension de diffusion à condition d'être sûr de la validité des hypothèses émises. Il faut faire la différence entre surface réelle de la jonction  $A_j$  et la surface projetée  $A$  et être à même de déterminer l'influence des pièges profonds, d'une couche interfaciale et des états d'interface. Or dans nos structures, la couche de CdZnS est constituée de la juxtaposition de pyramides plus ou moins tronqués, par conséquent le rapport  $A_j/A$  est supérieur à 1. Dans ce cas les résultats sont faussés notamment la densité de porteurs est certainement plus faible que celle mesurée, la tension de diffusion au contraire est plus grande.

La tension de diffusion  $V_D$  est reliée à la hauteur de barrière par l'expression:

$$\phi_b = V_D + \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{N_C}{N_D} \right) \quad (24)$$

où  $N_D$  est la densité de donneurs ionisés et  $N_C$  la densité effective d'états dans la bande de conducteur. La densité effective d'états dans la bande de conduction est de l'ordre  $2.4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . On trouve ainsi une hauteur de barrière  $\phi_b = 0.91 \text{ V}$ . Si l'on considère le polyméthyl-3-thiophène comme " métal organique ", en tenant compte de l'affinité électronique des deux matériaux et si on néglige l'effet de la couche interfaciale, on a :

$$\phi_b = (\phi_m - \chi_{SC}) \quad (25)$$

où  $\phi_m$  est le travail de sortie du métal et  $\chi_{SC}$  l'affinité électronique du semiconducteur. Avec  $\chi(\text{CdS}) \approx 4.5 \text{ eV}$ , on obtient un travail d'extraction  $\phi_m$  de l'ordre de  $5.3 \text{ eV}$ . Cette valeur est comparable à la valeur du potentiel d'ionisation  $\approx 4.95 \text{ eV}$  déduite des mesures UPS [ 74 ] .

### **II - 3 Cellule électrolytique**

Les résultats des mesures de la capacité différentielle d'interface  $C_D$  sont largement influencés par l'état de surface du semiconducteur. Dans le modèle de Mott-Schottky, en l'absence d'états de surface, la polarisation de l'interface se retrouve intégralement dans la zone de charge d'espace à l'intérieur du semiconducteur. La capacité mesuré correspond alors directement à la capacité différentielle de la zone de charge d'espace  $C_D$ . Selon ce modèle, pour un semiconducteur à large bande interdite, la variation de  $1/C^2$  est donnée par la relation [48] :

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2 \left( V - V_{fb} \right) \frac{kT}{q}}{q \epsilon \epsilon_0 N_A} \quad (26)$$

où  $V_{fb}$  est le potentiel de bande plate, et  $\epsilon = 15$  [2,10] est la constante diélectrique relative du semiconducteur. Le potentiel de bande plate est déterminé par

extrapolation, il correspond au potentiel du niveau de Fermi donné par rapport à l'électrode de référence ; sa connaissance permet donc de situer les énergies  $E_c$  et  $E_v$  par rapport à cette référence. L'extrapolation de la caractéristique linéaire conduit à la valeur du potentiel de bande plate  $V_{fb} = 0.17 \pm 0.02$  V /ECS. La pente de la droite correspond à une densité d'impuretés acceptrices  $N_A \approx 2.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ . Cette valeur élevée indique que le polymère n'est pas complètement dédopé. Une densité de porteurs de  $3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  a été mise en évidence pour un polymère dopé à 5% [2]. La connaissance de  $V_{fb}$  nous permet de dresser la position énergétique relative des bandes du semiconducteur dans le milieu (fig. 51).

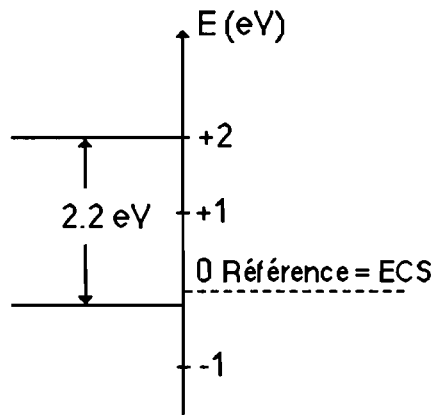


Figure 51 : Diagramme des positions énergétiques relatives des bandes du PMeT dans le milieu CP ; LiBF4 0.1 M

\*\*\*\*\*

### III - PROPRIETES PHOTOVOLTAIQUES

#### III - 1 Cellules CdTe / Te

Des tensions de circuit ouvert aussi élevées que 400 mV ont été obtenues, par contre des courants de court-circuit relativement faibles ont été observés. Cette faible valeur du courant de court-circuit affecte les performances photovoltaïques de ces structures. Des valeurs du courant de court-circuit du même ordre de grandeur ont été signalées sur des structures p SnTe - n CdTe [47]. Si l'on tient compte de l'absorption et de la réflexion de la couche de tellure, on peut raisonnablement dire que le flux de photons atteignant le matériau actif est environ 30 fois inférieure au flux incident, ce qui permet, en jouant sur l'épaisseur de la couche de tellure, de prévoir des courants de court-circuit de l'ordre de ceux obtenus avec les homojonctions p-n CdTe, c'est à dire de l'ordre de 15 à 20 mA/cm<sup>2</sup> [72,73]. Sous illumination, la jonction est en polarisation inverse pour toute tension inférieure à la tension de circuit ouvert. Donc le nombre élevée de sauts et la faible barrière  $E_t$  ( calculés en polarisation inverse et à l'obscurité ) sont également significatifs pour expliquer le faible photocourant obtenu dans les cellules CdTe / Te.

Les tensions de circuit ouvert sont en général inférieures à 400 mV . Ces faibles valeurs de  $V_{co}$  résultent probablement d'un blocage du niveau de Fermi en surface. Une forte densité d'états interfaciaux est souvent à l'origine de ce phénomène [56]. La formation de défauts en surface résulte du processus de formation de la couche de tellure qui détruit le réseau cristallin du CdTe.

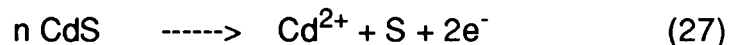
La partie de la réponse correspondant aux courtes longueurs d'onde est un comportement classique des diodes Schottky pour lesquelles le rendement de collecte dans la zone de charge d'espace est inférieur à l'unité [50,51].

#### III - 2 Cellules CdZnS / PMeT

Les paramètres photovoltaïques sont comparables à ceux relevés sur des diodes Schottky CdS-( CH )<sub>x</sub> dopé [ 63 ], cependant les courants de court-circuit que nous avons mesurés sont nettement supérieurs. Seules les cellules où le ( CH )<sub>x</sub> est dopé par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont donné des courants de court-circuit supérieurs à nos valeurs.

D' une façon générale l'amélioration des courants de court-circuit par rapport au  $(CH)_x$  peut s'expliquer par une meilleure régularité structurale du PMeT et la synthèse par électrochimie qui permet de contrôler de manière assez précise l'épaisseur du film. A l'opposé la synthèse du  $(CH)_x$  par la méthode de Ziegler-Natta, ne permet pas un contrôle de l'épaisseur et de plus, il est impossible d'enlever toutes les traces des catalyseurs qui forment autant de défauts et de pièges qui détériorent les propriétés photovoltaïques. Récemment *Frank et Col* [8,9] sur un monocristal de CdS ont obtenus des courants de court-circuit de l'ordre de  $1\text{mA/cm}^2$ , deux fois plus élevés que nos meilleures valeurs. On peut avancer une hypothèse en tenant compte de la structure polycristalline du Cd ZnS. En effet les couches de Cd ZnS " spray " ont une surface "tourmentée" couvertes de boules. Nous devons alors considérer que la conduction est assurée par de multiples microdiodes fonctionnant en parallèle et ayant des propriétés différentes. Et les joints de grain présents sont une source de recombinaison. En effet , c'est dans le CdZnS que les charges sont photocrées et collectées, car la zone de charge d'espace y est contenue. Ce sont les propriétés photoélectriques de ce matériau dans lequel existe des pièges profonds, qui gouvernent le comportement sous obscurité et sous éclaircissement de la cellule.

Photocourant et phototension sont fortement liés à la densité d'états interfaciaux. Tous deux diminuent avec une augmentation de la vitesse de recombinaison interfaciale. Le dépôt du polymère par voie électrochimique introduit des états de surface supplémentaires et des niveaux pièges dans la bande interdite du semiconducteur. Ces états sont associés à la réaction de corrosion :



Des études électrochimiques ont montré que le soufre en surface résultant de la photooxydation agit comme des pièges [78].

Le courant de court-circuit varie en fonction de l'éclaircissement selon la loi :

$$J_{cc} = \Phi^m \quad (28)$$

Nous avons obtenu une valeur  $m = 0.8$ . Cette valeur de  $m < 1$  est liée aux recombinaisons et aux piégeages des porteurs libres au sein de la cellule. Le piégeage des porteurs libres peut résulter des défauts de structure du polyméthyl-3-

thiophène, de la présence des anions dopants susceptibles de piéger les trous, de la répartition non uniforme du dopant ou des distances de transport interchaîne. La présence des pièges favorise la recombinaison et la décroissance de la durée de vie des porteurs lorsque le photocourant augmente avec l'intensité lumineuse. La probabilité de recombinaison est généralement élevée dans les polymères conducteurs. Cela résulte i) du caractère amorphe et de la complexité des mécanismes de conduction qui en découle, ii) des pièges se trouvant dans le polymère par suite de la localisation des charges, iii) des défauts de structure du polymère par suite des réticulations, des couplages  $\alpha$  -  $\beta$  et des bouts de chaînes. De tels défauts ont été identifiés dans le polyméthyl-3-thiophène par analyse XPS [79].

La réponse spectrale peut être modélisée en se plaçant dans la théorie d'une diode Schottky. Le photocourant se compose de deux termes. Le premier est identique à celui d'une homojonction p-n profonde : c'est le photocourant provenant de la base. [55]. Le second terme est le photocourant généré dans la région de charge d'espace, en considérant un rendement de collecte égal à l'unité, ce terme s'écrit :

$$J_2 = \Phi_0 T \exp [-\alpha (t-W)] [1 - \exp (-\alpha W)] \quad (29)$$

$\Phi_0$  : flux incident

T : coefficient de transmission de l'ITO

$\alpha$  : coefficient d'absorption du CdZnS

W : largeur de la zone de charge d'espace

t : épaisseur de la couche de CdZnS

Le programme effectue une simulation de la réponse spectrale en calculant le photocourant total ( $J_{ph} = J_1 + J_2$ ). La réponse obtenue avec les paramètres du CdZnS déterminés expérimentalement à partir des mesures de capacité est représentée (fig. 52). La réponse spectrale est essentiellement due à la région de charge d'espace. Pour les longueurs d'onde supérieures à 530 nm, la contribution due à la transition interbande du CdS est faible puisque ce dernier est transparent. Par contre le polymère absorbe dans cette région. L'absence de photocourant résulterait d'une localisation des porteurs de charges et (ou) de pièges à l'interface polymère-semiconducteur. Près de 530 nm, le CdZnS absorbe, le fort champ électrique présent dans la R.C.E dissocie les paires électrons-trous, d'où le pic observé sur les réponses spectrales. En dessous de 500 nm, très peu de photocourant est généré par le

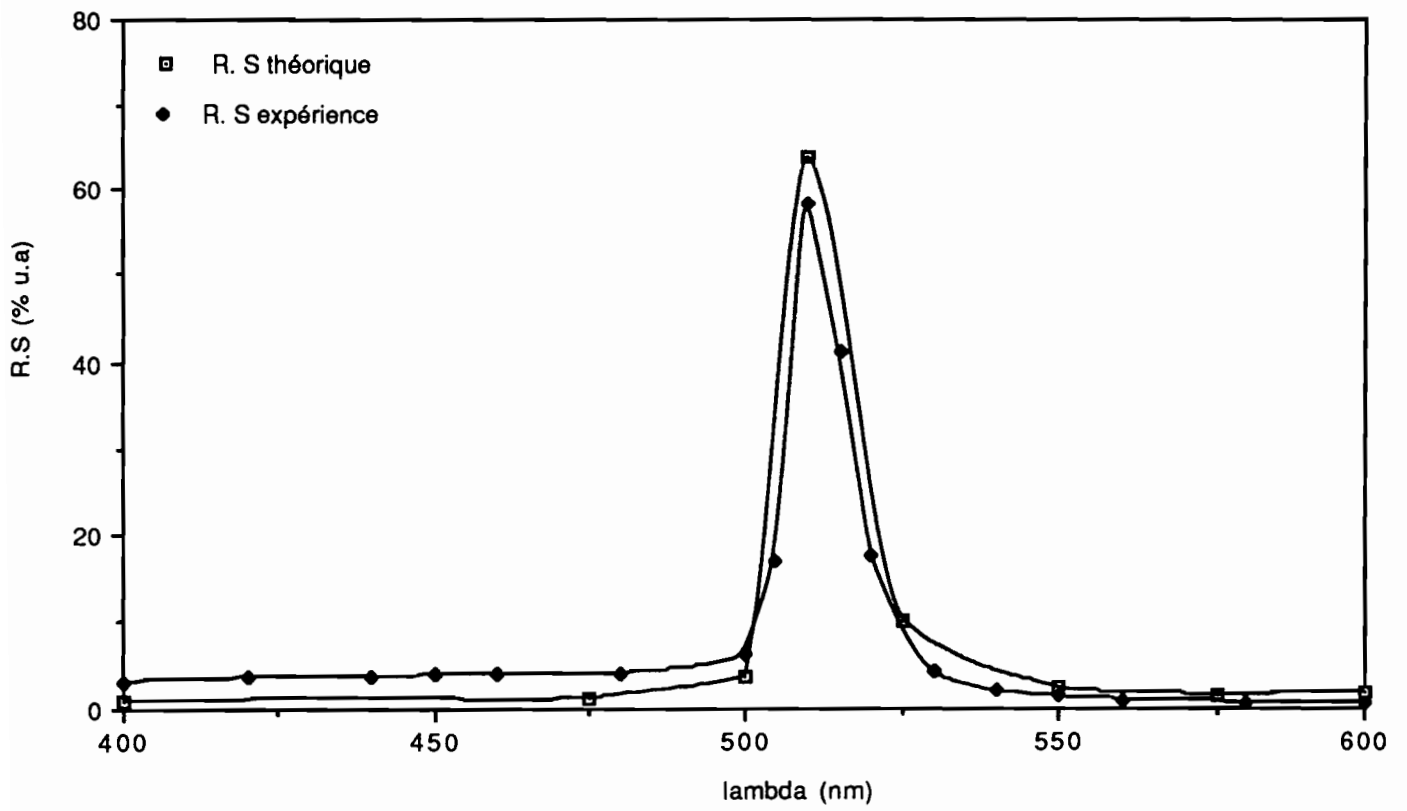


Figure 52 : Réponses Spectrales théorique et expérimentale de la cellule CdZns /PMET.



dispositif. Ce qui résulte probablement de la combinaison d'une faible durée de vie et d'une forte vitesse de recombinaison. En général, la réponse spectrale est plate et relativement élevée lorsqu'on a de faible vitesse de recombinaison en surface dans toute la région où le semiconducteur absorbe [55]. Par contre, lorsqu'on a des vitesses de recombinaison rapides, une durée de vie des porteurs faibles et une faible longueur de diffusion, on s'attend à une forte diminution de la réponse spectrale. Ce phénomène résulte du fait que les charges sont créées de plus en plus près de la surface lorsque l'énergie des photons augmentent, en conséquence de l'augmentation du coefficient d'absorption du CdZnS avec l'énergie des photons.

En conclusion, on est dans le cas d'une jonction profonde. Seules les longueurs d'onde correspondant au voisinage de la bande interdite, moins absorbées, peuvent atteindre la jonction et donner du photocourant.

### **III - 3 Cellule électrolytique**

Dans une cellule classique (p-n inorganique Si par exemple) le processus de génération des charges est simple. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure au gap conduit à la formation d'une paire électron-trou. Le courant photovoltaïque est le résultat du transport des porteurs libres créés. Dans les matériaux organiques, la génération des porteurs est plus complexe. L'absorption d'un photon dans ces matériaux peut conduire à la formation d'excitons qui diffusent jusqu'à leur dissociation pour produire des paires électron-trou au niveau de la barrière Schottky [63,82]. On sait par ailleurs que les spectres de photoluminescence du PT et du PMeT sont dominés au voisinage de l'absorption fondamentale par des états excitoniques [83,84].

Les mesures de réponse spectrale indiquent un faible rendement quantique de la jonction PMeT - électrolyte, à polarisation nulle, le maximum du rendement quantique est de l'ordre de 2%. Ce faible rendement quantique traduit une grande vitesse de recombinaison aussi bien à l'interface polymère / électrolyte qu'au sein du film. En effet avant d'être collectés, les porteurs voient leur durée de vie réduite parce qu'ils peuvent être piégés par les états présents dans la bande interdite. Ces états résultent soit des résidus de dopage, soit des défauts de structure du matériau. Ils peuvent également se recombiner avant de pouvoir échapper à leur interaction coulombienne : c'est la recombinaison géminée gouvernée par la théorie d'*Onsager* [87].

La réponse spectrale a montré une forte dépendance en fonction de la polarisation. Un comportement similaire a été observé sur des diodes Schottky à base de trans- (CH)<sub>x</sub> [63,85]. On peut analyser ce phénomène en partant de l'expression simple du photocourant que l'on supposera dû essentiellement à la région de charge d'espace, il est donné par une relation identique à la relation (29) :

$$J_{ph} = \eta_c q N_{phi} [1 - \exp(-\alpha W)] \quad (30)$$

$\eta_c$  : rendement de collecte

$N_{phi}$  : nombre de photons incidents

$q$ ,  $\alpha$  et  $W$  ont leur signification habituelle.

Si  $\alpha W \ll 1$ , cette équation se réduit à :

$$J_{ph} = \eta_c q N_{phi} \alpha W \quad (31)$$

Ainsi la réponse spectrale est proportionnelle au coefficient d'absorption, comme nous l'avons observé aux polarisations les plus cathodiques. La largeur de la zone de charge d'espace est reliée à la polarisation par :

$$W = \left[ \frac{2 \epsilon_s (V - V_{fb})}{q N_A} \right]^{1/2} \quad (32)$$

Lorsque la polarisation passe de 0 à -0.9 V/ECS, cette relation indique que la largeur de la zone de charge d'espace est multipliée par deux. Le photocourant augmente d'un ordre de grandeur par exemple à 580 nm pour une polarisation de -0.9 V/ ECS, alors que pour une longueur d'onde de 460 nm, il sature à près de 5 fois sa valeur à polarisation nulle. La figure 53 montre la variation relative du photocourant en fonction de la polarisation . Pour les grandes longueurs d'onde, le photocourant augmente continuellement quand la polarisation diminue. Ce comportement indique que le photocourant est en grande majorité généré dans la région de charge d'espace. On peut expliquer cette évolution par les équations (31) et (32). La combinaison de ces équations montrent que le photocourant doit être proportionnel à la racine carrée de la polarisation. La figure 54 indique bien que cette variation

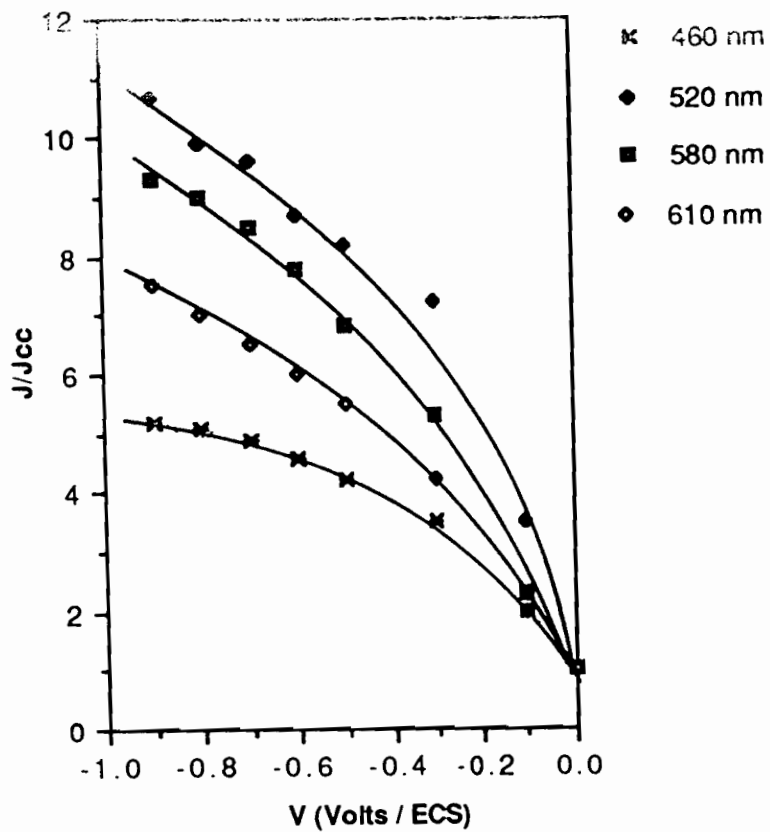


Figure 53 : Variation relative du photocourant en fonction de la polarisation (cellule PMeT/électrolyte).

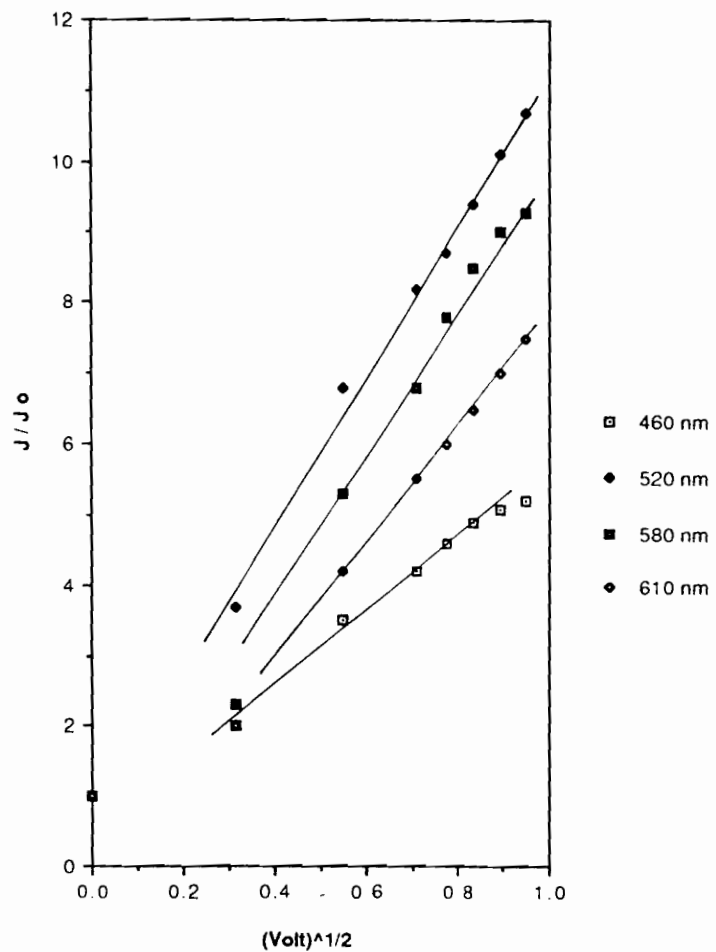


Figure 54 : Variation relative du photocourant en fonction de la racine carrée de la polarisation (cellule PMeT/électrolyte).

linéaire. Une grande vitesse de recombinaison en surface, des durées de vie courtes et une faible longueur de diffusion peuvent être à l'origine de la décroissance de la réponse spectrale lorsque l'énergie des photons augmentent (fig. 36).

Nous avons vu que le rendement quantique de la jonction superficielle est proportionnel au coefficient d'absorption du matériau, ce qui permet de calculer la largeur de bande interdite à partir de la relation :

$$[Q(\lambda) h\nu]^2 = f(h\nu) \quad (33)$$

La représentation de cette relation (fig. 55) permet de déduire la largeur de la bande interdite par extrapolation de la partie linéaire de la courbe. La valeur trouvée de  $E_g = 2.1$  eV est proche de la valeur couramment admise pour ce polymère. Ce résultat peut s'expliquer par la théorie de *Cade* [86], qui indique que la singularité  $(h\nu)^{-1/2}$  au seuil d'absorption pour un semiconducteur à 1D peut se transformer en  $(h\nu)^{1/2}$  lorsqu'on est en présence d'excitons.

En conclusion, la jonction PMeT / électrolyte non aqueux éclairée du côté de l'électrolyte se comporte comme une jonction superficielle. Les charges sont générées au niveau de la barrière Schottky, près de la surface où la majeure partie de la lumière est absorbée ; la collection des charges se fait principalement dans la zone de charge d'espace. L'augmentation de la largeur de cette zone de charge d'espace sous polarisation cathodique est accompagnée de l'augmentation du photocourant. Par ailleurs un mécanisme excitonique peut aussi rationaliser une telle évolution. En effet la modélisation de la réponse spectrale par la relation (30) indique que l'accord théorie - expérience n'est pas parfait (fig. 56).

\*\*\*\*\*

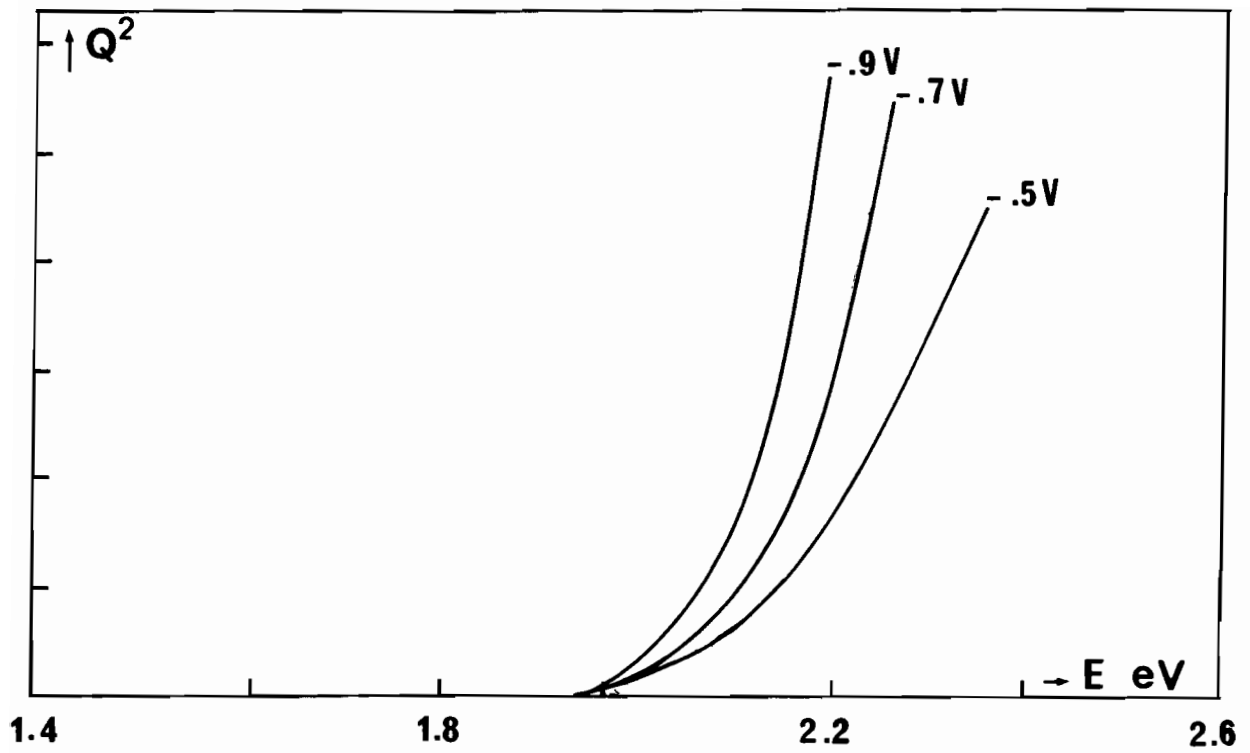


Figure 55 : Variation du carré du rendement quantique en fonction de l'énergie des photons.

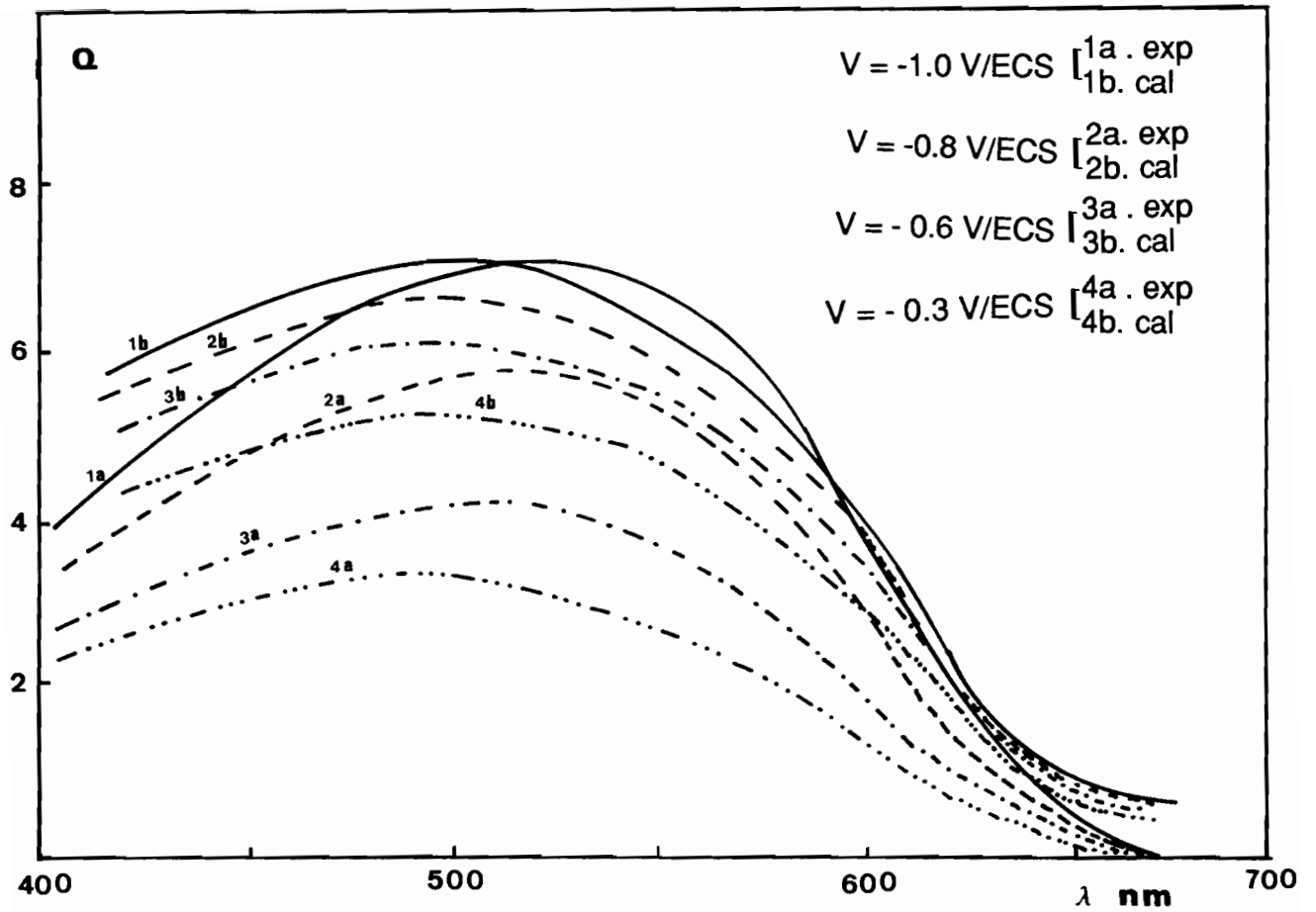


Figure 56 : Réponses Spectrales théorique et expérimentale de la cellule PMeT/électrolyte.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - S. Glenis , G. Horowitz , G. Tourillon , F. Garnier ;  
Thin Solid Films, 111 , 93 (1984)
- 2 - S. Glenis , G. Tourillon , F. Garnier ; Thin Solid Films, 139 , 221 (1986)
- 3 - G. Horowitz , F. Garnier ; a) Solar Energy Mater., 13 , 47 (1986)  
b) Chemtronics, 1,80 (1986)
- 4 - F. Garnier , G. Horowitz ; Synth. Met., 18 , 693 (1987)
- 5 - K. Kaneto , S. Takeda , K. Yoshino ; Jpn. J. Appl. Phys., 24 , L553 (1985)
- 6 - M. Aizawa , H. Shinohara , T. Yamada , K. Akagi , H. Shirakawa ;  
Synth. Met., 18 , 711 (1987)
- 7 - K. Uehara , A. Maekawa , Y. Kobatake , M. Tanaka ;  
Denki Kagaku, 57,1121 (1989)
- 8 - S. Glenis , A. J. Frank ; Synth. Met., 28 , C681 (1989)
- 9 - A. J. Frank , S. Glenis , A. J. Nelson ; J. Phys. Chem., 93,3818 (1989)
- 10 - S. Glenis , G. Tourillon , F. Garnier ; Thin Solid Films, 122 , 9 (1984)
- 11 - K. Kaneto , G. Ishii , K. Yoshino ; Jpn. J. Appl. Phys., 24,L320 (1985)
- 12 - G. Tourillon , F. Garnier ; J. Phys. Chem., 87 , 2289 (1983)
- 13 - G. Tourillon , F. Garnier ; J. Electroanal., 161,51 (1984)
- 14 - G. Horowitz , G. Tourillon , F. Garnier ; J. Electrochem.Soc., 131,151 (1984)
- 15 - G. Horowitz , F. Garnier ; J. Electrochem. Soc., 132 , 634 (1985)
- 16 - G. Tourillon in " Handbook of Conducting Polymers " edited by T. A. Skotheim  
(Dekker Inc New York , 1986 ) vol.1 , p.293
- 17 - D. Gningue ; Thèse de Doctorat de l'Université de Paris 6 ( 1988 )
- 18 - K. Yoshino , K. Kaneto , Y. Inuishi ; Jpn. J. Appl. Phys., 22 , L157 (1983)
- 19 - K. Kaneto , K. Yoshino , Y. Inuishi ; Jpn. J. Appl. Phys., 22 , L412 (1983)
- 20 - K. Kaneto , H. Agawa , K. Yoshino ; J. Appl. Phys., 61,1197 (1987)
- 21 - F. Garnier , G. Tourillon , M. Gazard , J. C. Dubois ;  
J. Electroanal. Chem., 148 ,299 (1983)
- 22 - M. Gazard ; in "Handbook of Conducting Polymers " edited by T. A. Skotheim  
(Dekker Inc New York ,1986 ) vol. 1 , p. 673
- 23 - K. Kaneto , K. Yoshino , Y. Inuishi ; Jpn. J. Appl.Phys.,22,L567 (1983)
- 24 - R. J. Waltman , A. F. Diaz , J. Bargon ; J. Electrochem. Soc., 131,1452 (1984)
- 25 - T. Nagatomo , O. Omoto ; J. Electrochem. Soc., 135 , 2124 (1988)
- 26 - K. Yoshino , S. Hayashi , G. Ishii , Y. Inuishi ;  
Jpn. J. Appl.Phys.,23 , L198 (1984)
- 27 - K. Yoshino , K. Kaneto ; Mol.Cryst. Liq. Cryst., 121 , 247 (1985)
- 28 - J. G. Rabe , W. F. Schmidt ; Jpn. J. Appl.Phys.,24,L583 (1985)
- 29 - R. L. Blankespoor , L. L. Miller ; J. Chem. Soc. Chem. Comm., 90 , (1985)
- 30 - P. Kirev ; "La Physique des Semiconducteurs." ( MIR Moscou ,1975 )
- 31 - C. Kittel ; "Introduction à la Physique de l'Etat Solide." ( Dunod Paris , 1972 )
- 32 - H. Gerischer in "Advances in Electrochemistry and Electrochemical  
Engineering." edited by P. Delahay and C. W. Tobias (Interscience  
Publishers New York , 1961) vol. 1 , p. 139
- 33 - H. Gerischer in "Physical Chemistry : an Advanced Treatise." edited by H.  
Eyring (Academic Press New York , 1970 ) vol; IXA , p. 463
- 34 - D. Guyomard ; J. Chim. Phys.,83 , 355 (1986)
- 35 - H. O. Finklea in " Semiconductor Electrodes." edited by H.O.Finklea (Elsevier  
Amsterdam ,1988 ) p.1
- 36 - A. J. Bard ,L.R. Faulkner ; "Electrochimie : Principes et Méthodes." (Masson &  
Cie Paris ,1983 )
- 37 - H. Gerischer ; J. Electroanal. Chem.,82 ,133 (1977)

- 38 - J. J. Loferski ; J. Appl. Phys., 27 , 777 (1956)
- 39 - A. L. Ndiaye ; Thèse de Doctorat d'Etat , Dakar (1990)
- 40 - P. Domens , M. Cadène , G. W. Cohen-Solal , S. Martinuzzi , C. Brouty ;  
Phys. Stat. Sol., (a) 59 , 201 (1980)
- 41 - S. Duchemin , J. Bougnot , M. Kaka , M. Cadène ;  
Thin Solid Film , 136 , 289 (1986)
- 42 - M. Kaka ; Thèse de 3<sup>e</sup> cycle , Montpellier (1982)
- 43 - I. Youm ; Thèse de 3<sup>e</sup> cycle , Dakar (1983)
- 44 - J. S. Curran ; J. Electrochem. Soc., 127 , 2063 (1980)
- 45 - G. Horowitz ; Ann. Phys., C1 , 11 , 31 (1986)
- 46 - J.P. Ponpon ; Sol. Stat. Electron., 28 , 689 (1985)
- 47 - M. M. Kane ; Thèse de Doctorat d'Etat , Dakar (1982)
- 48 - S. M. Sze ; "Physics of Semiconductor Device." (John Wiley New York , 1981)
- 49 - E. H. Rhoderick ; " Metal Semiconductor Contacts." (Clarendon Oxford , 1980)
- 50 - M. A. Green ; J. Appl. Phys., 50 , 1116 (1979)
- 51 - M. Kane , G. W. Cohen-Solal , D. Laplaze , G. Cohen-Solal ;  
Solar Cells , 15 , 171 (1985)
- 52 - M. Ozaki , D. Pebbles , B. R. Weineberger , A. J. Heeger , A. G. MacDiarmid ;  
J. Appl. Phys., 51 , 1116 (1980)
- 53 - G. M. Moussali ; Thèse de Docteur Ingénieur , Montpellier (1976)
- 54 - S. Duchemin ; Thèse de Doctorat d'Etat , Montpellier (1984)
- 55 - H. J. Hovel ; in "Semiconductors and Semimetals." edited by R. K. Willardson  
and A. C. Beer (Academic Press New York , 1975) vol. 11
- 56 - A. R. Riben , D. L. Feucht ; Sol. Stat. Electron., 9 , 1055 (1966)
- 57 - A. R. Riben , D. L. Feucht ; Int. J. Electron., 20 , 583 (1966)
- 58 - S. Martinuzzi , O. Mallen ; Phys. Stat. Sol., (a) 16 , 339 (1973)
- 59 - U. Dolega ; Z. Naturf., 18a , 653 (1963)
- 60 - F. A. Padovanni , R. Stratton ; Sol. Stat. Electron., 9 , 695 (1966)
- 61 - J. P. Donnelly , A. G. Milnes ; Proc. IEE., 113 , 1468 (1966)
- 62 - J. Tuskova , D. Kindel , J. Tousek , E. Klier ;  
Phys. Stat. Sol., (a) 76 , 365 (1983)
- 63 - J. Kanicki ; in "Handbook of Conducting Polymers " edited by T. A. Skotheim  
(Dekker Inc New York , 1986 ) vol. 1 , p. 543
- 64 - M. Abdlefdil ; Thèse de 3<sup>e</sup> cycle , Montpellier (1984)
- 65 - M. Cadène , M. Rolland , M. Aldissi , J. M. Abadie ; in Proc. 4<sup>th</sup> E. C.  
Photovoltaic Solar Energy Conf., edited by W. H. Bloss and G. Grassi  
(Reidel , Dordrecht , 1982 ) p. 848
- 66 - M. Abdlefdil , M. Cadène , M. Rolland ; Solar Energy Mater., 13 , 307 (1986)
- 67 - P. W. Davis , T. S. Shilliday ; Phys. Rev., 118 , 1020 (1960)
- 68 - J. Kanicki , P. Federko ; J. Phys. D : Appl. Phys., 17 , 805 (1984)
- 69 - N. A. Vlasenko , A. N. Gergel ; Phys. Stat. Sol., 26 , K77 (1968)
- 70 - E. H. Rhoderick ; Proc. IEE., Part. I , 129 , 1 (1982)
- 71 - D. Lincot ; Communication personnelle
- 72 - D. Lincot ; Thèse de 3<sup>e</sup> cycle , Paris (1986)
- 73 - G. Cohen-Solal , D. Lincot , M. Barbe ; in Proc. 4<sup>th</sup> E. C. Photovoltaic Solar  
Energy Conf., edited by W. H. Bloss and G. Grassi (Reidel , Dordrecht ,  
1982 ) p. 621
- 74 - K. Yoshino , M. Onoda , Y. Manda , M. Yokoyama ;  
Jpn. J. Appl. Phys., 27 , L1606 (1988)
- 75 - A. L. Fahrenbruch , R. H. Bube ; Fundamentals of Solar Cells. (Academic Press  
New York , 1983 )
- 76 - D. L. Losee ; J. Appl. Phys., 46 , 2204 (1975)



- 77 - *S. Martinnuzzi* ; Solar Cells, 5 , 243 (1982)  
78 - *J. H. Reves , J. J. Cocinera* ; J. Electrochem. Soc., 131 , 2042 (1984)  
79 - *A. J. Nelson , S. Glenis , A. J. Frank* ; J. Phys. Chem., 87 , 5002 (1987)  
80 - *F. Vasquez-Lopez, J. S. Sanchez-Sinencio, J. L. Helman, A. Pena, T. M. Lastras-Martinez, M. Raccah, R. J. TRiboulet* ; J. Appl. Phys., 50, 91 (1979)  
81 - *W. M. R. Divigalpitiya* ; Solar Energy Mater., 18,253 (1989)  
82 - *A. K. Ghosh, T. Feng* ; J. Appl. Phys., 49,5982 (1978)  
83 - *K. Kaneto, Y. Kohno, K. Yoshino* ; Solid State Commun., 81, 267 (1984)  
84 - *Z. Vardeny , E. Ehrenfreund, O. Brafman, M. Nowak, H. Schaffer, A. J. Heeger, F. Wuld* ; Phys. Rev. Lett., 56, 671 (1986)  
85 - *J. Tsukamoto, H. Ohigashi, M. Matsumara, A. Takahashi* ; Synth. Met., 4, 177 (1982)  
86 - *N. A. Cade* ; Chem. Phys. Lett., 53, 45 (1978)  
87 - *L. Onsager* ; Phys. Rev., 54, 544 (1938)

## CONCLUSION

Dans la première partie de ce travail, nous avons procédé à une étude systématique des conditions d'électropolymérisation des thiophènes sur l'électrode d'ITO et de platine. Nous avons montré que l'électropolymérisation est plus difficile à réaliser sur l'ITO. Cependant par le contrôle des conditions de synthèse, il est possible d'obtenir de façon reproductible des films homogènes de polythiophènes ayant une bonne conductivité. Par ailleurs, le mécanisme de nucléation sur cette est conforme à une nucléation bidimensionnelle, suivie d'une nucléation tridimensionnelle. La morphologie des couches du polymère est intimement liée au processus de nucléation ; une haute densité de sites de nucléation est souhaitable pour obtenir une meilleure conductivité. Grâce à l'étude des propriétés optiques, nous pouvons, semble-t-il, confirmer le modèle des bipolarons créés par le dopage. Peu de travaux ont été relatifs à l'étude des mécanisme de transport basée sur l'analyse quantitative de l'évolution de la conductivité des polythiophènes en fonction de la température. Nos mesures de conductivité électrique en fonction de la température, ont montré que le mécanisme de conduction dans ces matériaux bien que complexe est dominé par le mécanisme de saut des charges à portée variable (VRH). Cependant la dimension de ce mécanisme est fonction de la structure du polymère. Nous avons également montré que la stabilité de ces matériaux dépend de la nature des anions dopants. Par des mesures d'impédance complexe, que nous avons complété par des mesures de capacité à une fréquence donnée, nous avons montré que le dopage du polymère s'effectue dans le régime d'accumulation et nous avons assimilé la capacité de double couche à la capacité différentielle. Dans la région anodique, la réaction d'oxydation est précédée d'une adsorption des anions avant leur entrée dans le matériau pour en assurer l'électroneutralité. La réaction d'oxydoréduction est donc du type adsorption - réaction - diffusion.

La deuxième partie de ce travail consacrée à l'étude des propriétés de contact entre semiconducteurs (organique et inorganique) a permis de réaliser diverses cellules photovoltaïques : CdZnS/PMeT ; CdTe/Te ; PMeT/électrolyte. Nous avons montré que l'électropolymérisation des thiophènes peut se faire sur des électrodes polycristallines de CdZnS, par contre cette méthode est inopérante sur les électrodes de CdTe. Pour ces électrodes, des méthodes par courant pulsé devraient être envisagées. Les études effectuées sur les dispositifs photovoltaïques portent essentiellement sur les propriétés à l'obscurité et sous illumination à différentes températures.

• Pour le CdTe/Te : Les mesures de capacité ont montré que la jonction n'est pas modélisable par la théorie de Schottky. En effet la valeur de la hauteur de barrière obtenue semble être associée à l'existence d'une couche interfaciale de CdTe de type p ou p<sup>+</sup>. De plus, les valeurs élevées du facteur d'idéalité et le comportement en polarisation inverse peuvent s'expliquer en termes d'existence d'une couche interfaciale. Par l'étude des caractéristiques I-V-T, nous avons pu mettre en évidence les divers mécanismes intervenant dans le processus de conduction. On a eu à distinguer deux domaines de température :

i) aux basses températures ( $85 \leq T \leq 200$ ), nous avons un mécanisme tunnel à plusieurs sauts ;

ii) aux hautes températures ( $200 \leq T \leq 300$  K), au mécanisme tunnel s'adjoint un mécanisme d'émission-recombinaison par les états d'interface.

La réponse spectrale du dispositif s'étend dans tout le domaine du visible et montre que le tellure agit comme un filtre optique et explique les faibles performances photovoltaïques du dispositif. L'optimisation des paramètres de fabrication doit permettre la réalisation de structure bien adaptée à la conversion photovoltaïque de l'Energie Solaire.

• La jonction CdZnS - PMeT a montré l'existence d'une barrière Schottky ayant une hauteur de barrière importante. Les performances photovoltaïques de ce dispositif sont limitées par une faible valeur du courant de court-circuit qui est due à plusieurs facteurs dont principalement :

i) la forte résistance série provenant essentiellement du polymère

ii) l'aspect macroscopique fibrillaire du PMeT et des états de gap dûs à la présence de défauts et des impuretés. Il en résulte un mécanisme complexe de conduction et de recombinaison.

iii) les joints de grains, présents dans les couches du CdZnS et qui ont un électronique dans la mesure où ils constituent une source de recombinaison. Une amélioration des performances nécessite une meilleure maîtrise du processus de dépôt, une diminution de l'épaisseur de la couche de CdZnS, (par exemple en réduisant les boules par polissage). En effet la qualité de la barrière Schottky et la nature de son interface influenceront le plus les propriétés électriques et photovoltaïques.

• En fin l'étude de la jonction électrolytique PMeT/ électrolyte non aqueux a permis d'atteindre des propriétés intrinsèques du matériaux ( taux de dopage, mobilités des porteurs, etc... ). Les limites photovoltaïques de ce dispositif résultent d'un mécanisme complexe de photogénération, de conduction et de recombinaison où la nature des porteurs reste encore discutable.

# ANNEXES

## ANNEXE I : APPAREILLAGE

### I - DESCRIPTION DES CELLULES ELECTROCHIMIQUES

Trois types de cellules ont été réalisées pour la synthèse du polythiophène.

#### Cellule I

Cette cellule de grande capacité ( $60 \text{ cm}^3$ ) est représentée par la figure 1. Elle est constituée de :

- Une tête de cellule comprenant :

- un passage de courant (passages de thermocouples raccordés pyrex)
- un tube muni d'un robinet Rotaflo permettant l'évacuation de l'azote
- un raccord Torion.

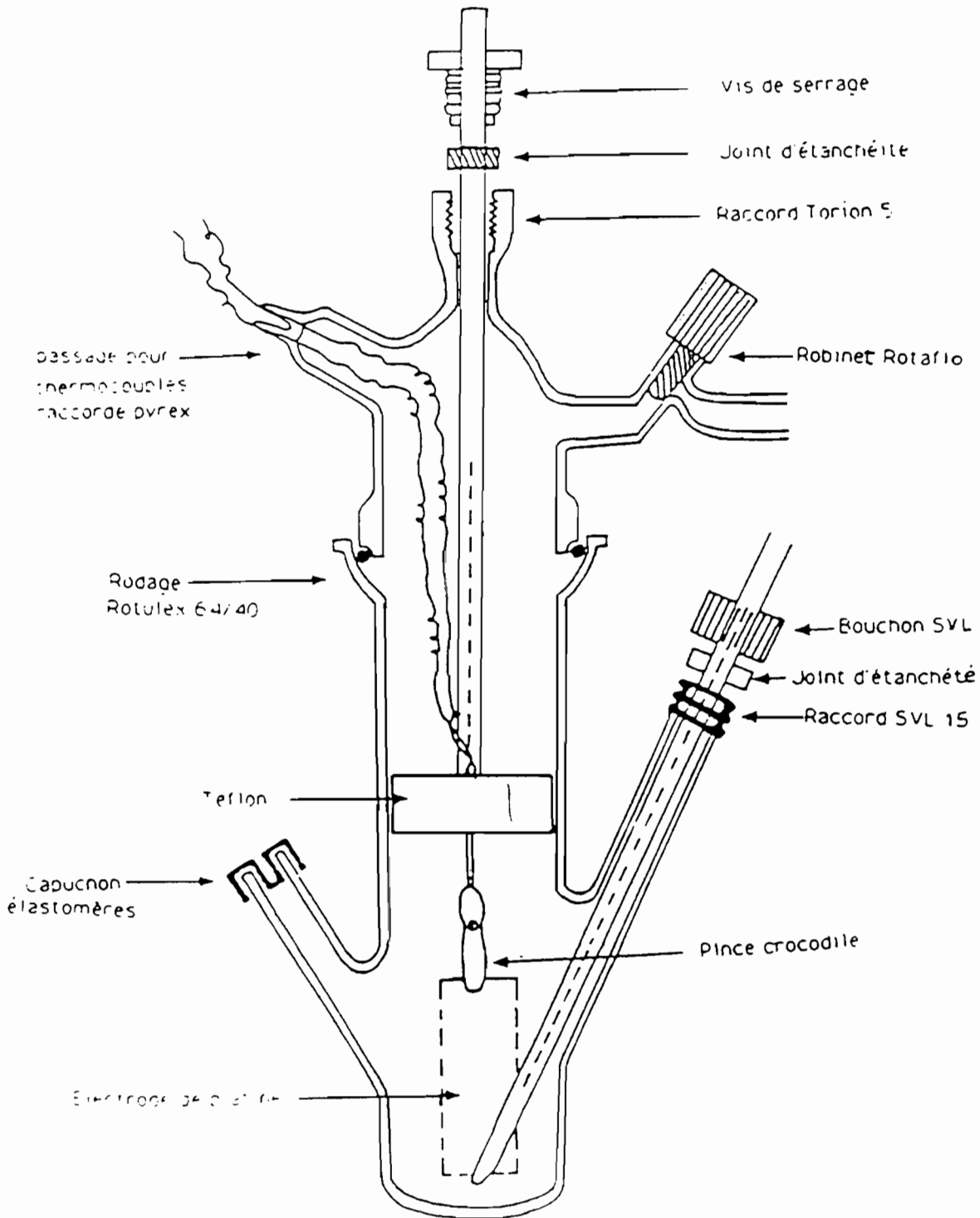
- Un corps de cellule muni de trois orifices permettant l'introduction des solutions, la mise en place de l'électrode de référence (fig.2), l'arrivée de l'azote. Un rodage Rotulex assure l'étanchéité de la cellule.

- Une tige en laiton, portant à son extrémité un cylindre de teflon muni de pinces crocodiles pour fixer les électrodes de travail et auxiliaire. Le joint d'étanchéité et la vis de serrage du raccord Torion assure le blocage de la tige.

#### Cellule II

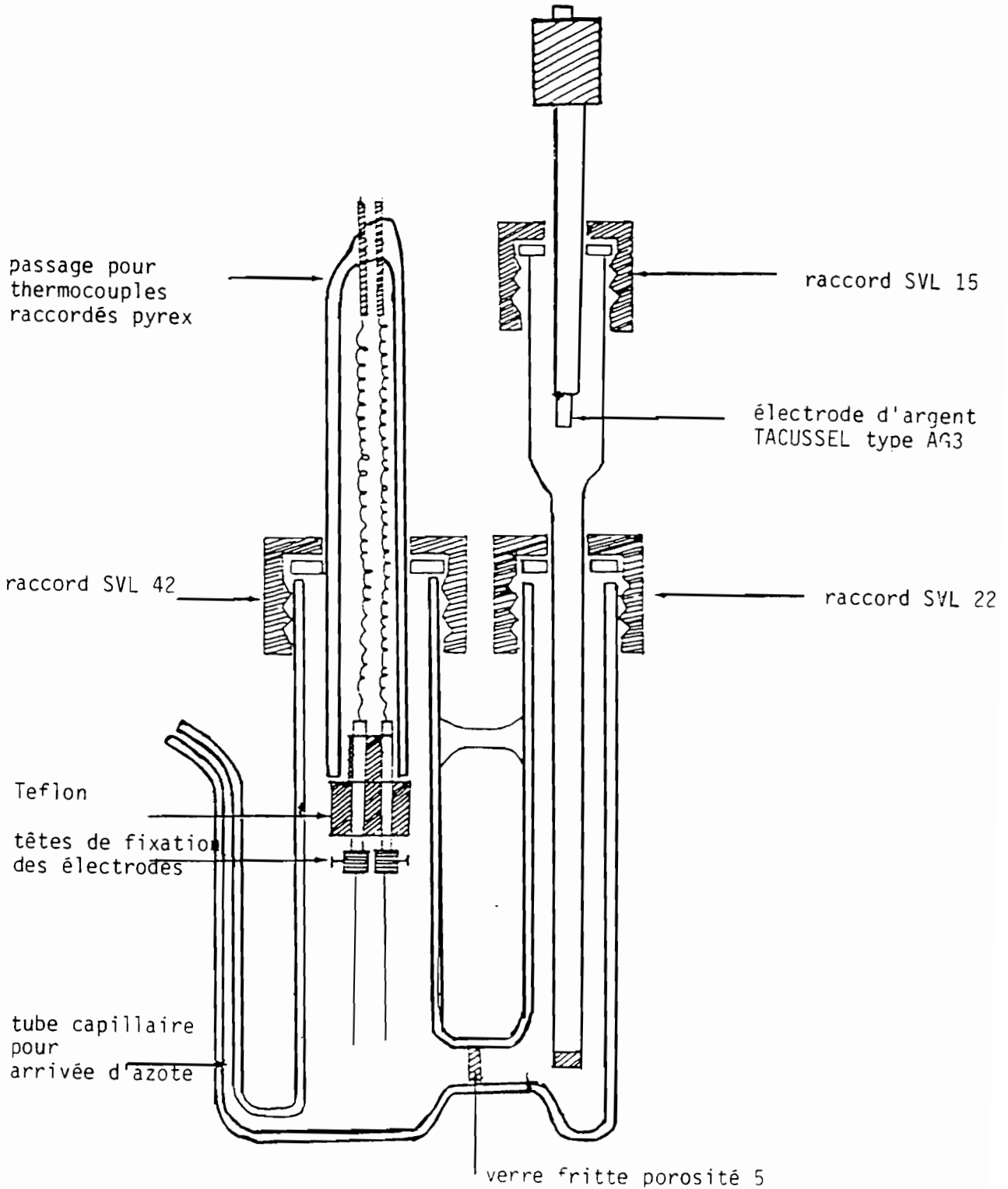
C'est une cellule de petites dimensions ( $20 \text{ cm}^3$ ) conçues pour minimiser la quantité de solution nécessaire à la synthèse. Elle est représentée par la figure 3. Elle est constituée par un tube en U dont les deux parties sont séparées par un fritté. L'un des compartiments est muni de trois orifices pour l'introduction de la solution et le balayage d'azote ; il reçoit les électrodes de travail et auxiliaire. L'autre compartiment reçoit l'électrode de référence. Il joue le rôle de deuxième garde, pour empêcher la diffusion du nitrate d'argent lorsque l'électrode d'argent est utilisée ou rendre négligeable la diffusion de l'eau dans le cas d'une référence au calomel saturé (E.C.S).

**Fig 1**



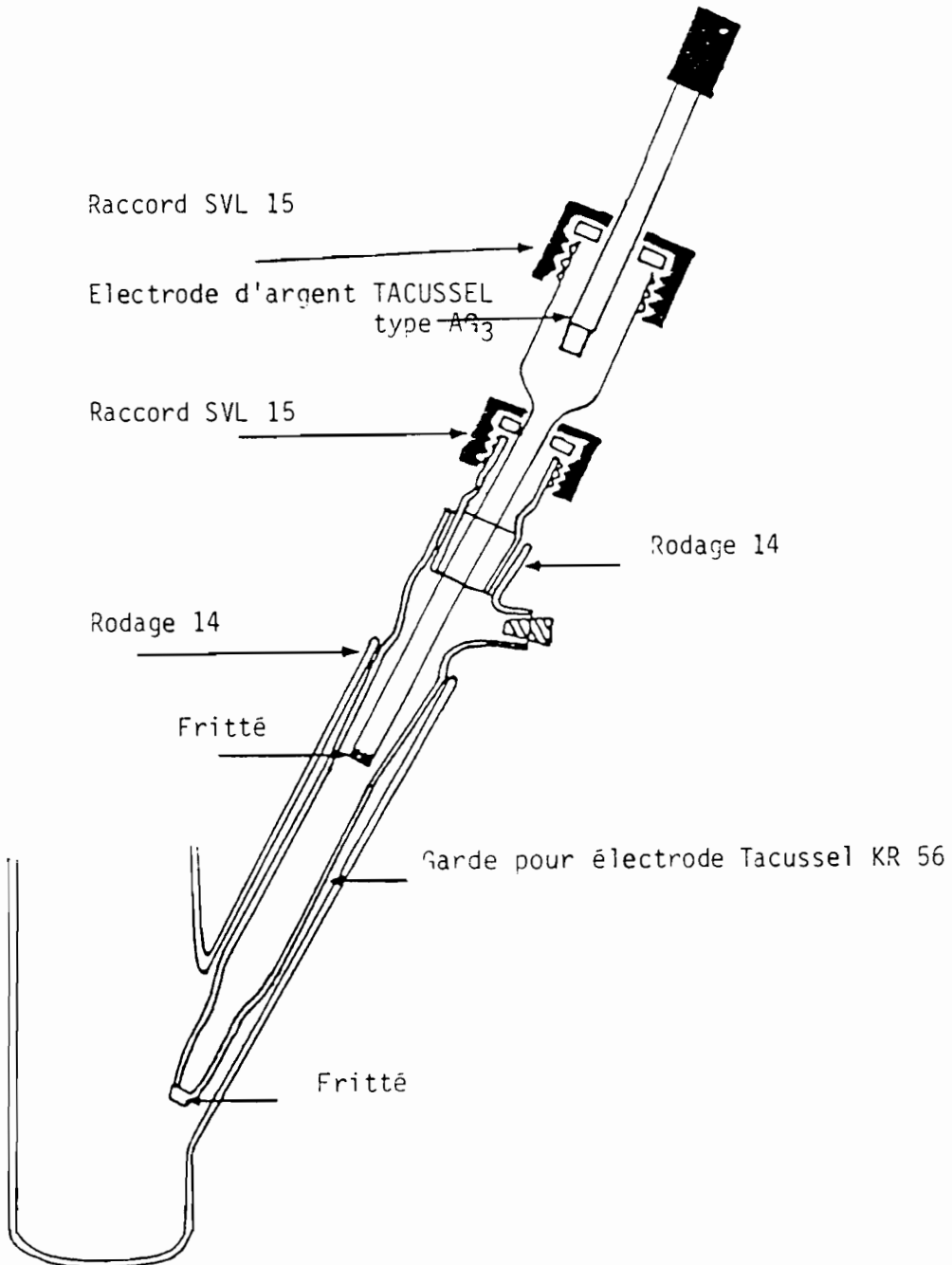
Schema de fonctionnement de  
la cellule de polymerisation ( 50 cc )

**Fig 3**



Schema de fonctionnement de  
la Cellule de Polymerisation ( 20 cc )

**Fig 2**



Schema de fonctionnement de  
l'électrode de Référence



### Cellule III

C'est une cellule à deux compartiments séparés (fig 4). L'un des compartiments reçoit l'électrode de travail et l'électrode de référence placée dans sa garde ; l'autre compartiment reçoit l'électrode auxiliaire. Les deux compartiments sont séparés par un disque de verre fritté. La séparation du compartiment de travail avec celui de l'électrode auxiliaire, permet d'éviter que les produits formés à l'électrode auxiliaire, s'ils sont solubles puissent réagir à l'électrode de travail.

## **II - POTENTIOSTAT - GALVANOSTAT**

Nous avons utilisé un potentiostat E G & G Princetone Applied Research modèle 362, pouvant être relié aux trois électrodes. Il permet d'imposer ou de mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Il permet aussi de mesurer le potentiel d'équilibre de la cellule lorsque l'interrupteur est à l'état ouvert.

On peut également mesurer avec le potentiostat le courant qui traverse la cellule (courant positif) lorsqu'il passe de la contre électrode (électrode auxiliaire) vers l'électrode de travail.

On peut choisir d'imposer le courant (mode galvanostatique) et mesurer le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence. L'intérêt de cette méthode réside dans le fait que le passage d'un courant s'accompagne toujours d'une erreur sur le potentiel à cause de la partie non compensée de la résistance. C'est une raison pour éviter le contrôle potentiostatique en synthèse électrochimique [1]. La commande de la densité de courant donne généralement des résultats plus significatifs. Des précautions doivent être prises dans ce cas pour éviter l'oxydation du solvant ou de l'électrolyte.

Le potentiostat possède aussi une rampe de tension, permettant d'effectuer de la voltammétrie cyclique. De plus on peut atteindre la tension de polymérisation progressivement à une vitesse constante, ce qui améliore l'adhérence des films polymériques sur l'électrode de travail [2]. La rampe peut aussi s'utiliser en mode galvanostatique.

---

[1] A. J. Bard , L. R. Faulkner ; Electrochimie : Principe et Méthode. (Masson & Cie , Paris 1983)

[2] J. R. Reynolds , H. Hsu , H. J. Arnott ; J. Polym. Sci : Polm. Phys., 27, 2081 (1989)

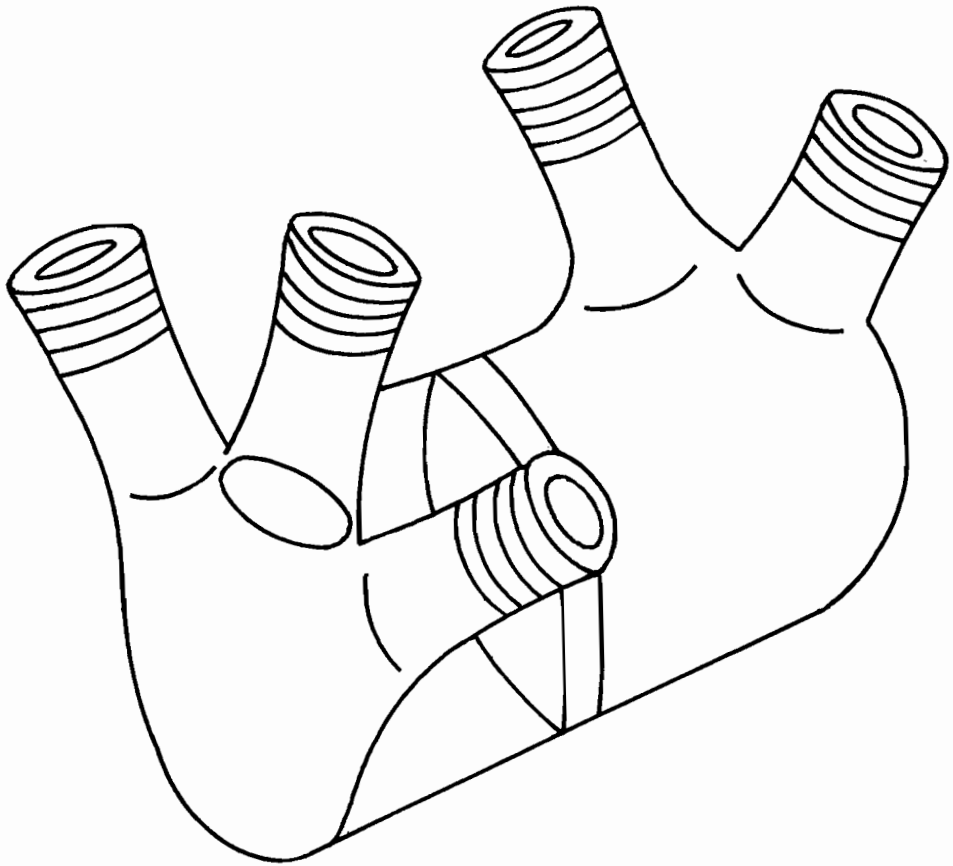


Figure 4 : Cellule à deux compartiments.

Enfin, le potentiostat dispose de deux sorties analogiques : l'une pour le courant et l'autre pour la tension. Ces sorties reliées à un convertisseur analogique - numérique, permettant le stockage des valeurs numérisées dans la mémoire d'un microordinateur, puis les transcrire sur disque souple.

### **III - CONVERTISSEUR ANALOGIQUE - NUMERIQUE**

C'est une carte Digimetrix GS-LAB elle se compose d'un module de conversion numérique - analogique associé à une interface d'entrée-sortie simple. Elle permet de:

- mesurer des signaux en tension ou courant rapides. Ces signaux sont convertis en mots numériques sur 12 bits et interfacés sur le bus d'entrée-sortie du microordinateur (Apple II G.S). On peut mesurer jusqu'à 16 entrées (voies simples) ou 8 entrées (voies différentielles) ;

- convertir une valeur numérique sur 12 bits en tension. Deux sorties indépendantes sont disponibles ;

- connecter l'ordinateur sur un périphérique nécessitant une commande logique du type tout ou rien.

Pour exécuter et commander l'électrosynthèse, nous utilisons uniquement les deux premières possibilités. Ainsi nous pouvons représenter les signaux électrochimiques tels que les courants et / ou les charges comme des listes de valeurs numériques implantées en mémoire à l'aide d'un programme approprié. L'organigramme général (fig. 5) montre l'architecture du programme. Ainsi nous avons une connaissance directe de l'évolution de l'intensité du courant et de la quantité d'électricité consommée pendant la polymérisation. A la fin de la synthèse les données sont transférées sur un disque souple dans un fichier à accès direct.

### **IV - MESURES D'IMPEDANCE**

Les mesures d'impédance faradique sont réalisées avec un dispositif expérimental comprenant un amplificateur à détection synchrone (Lock In Amplifier) E G & G modèle 5206 muni d'un oscillateur interne, pouvant délivrer des tensions sinusoïdales efficaces de 0 à 5V. L'amplificateur à détection synchrone est couplé à un potentiostat E G & G modèle 378. Ces deux appareils sont programmables. Un microordinateur commande les mesures, effectue les calculs d'impédance et gère les fichiers.

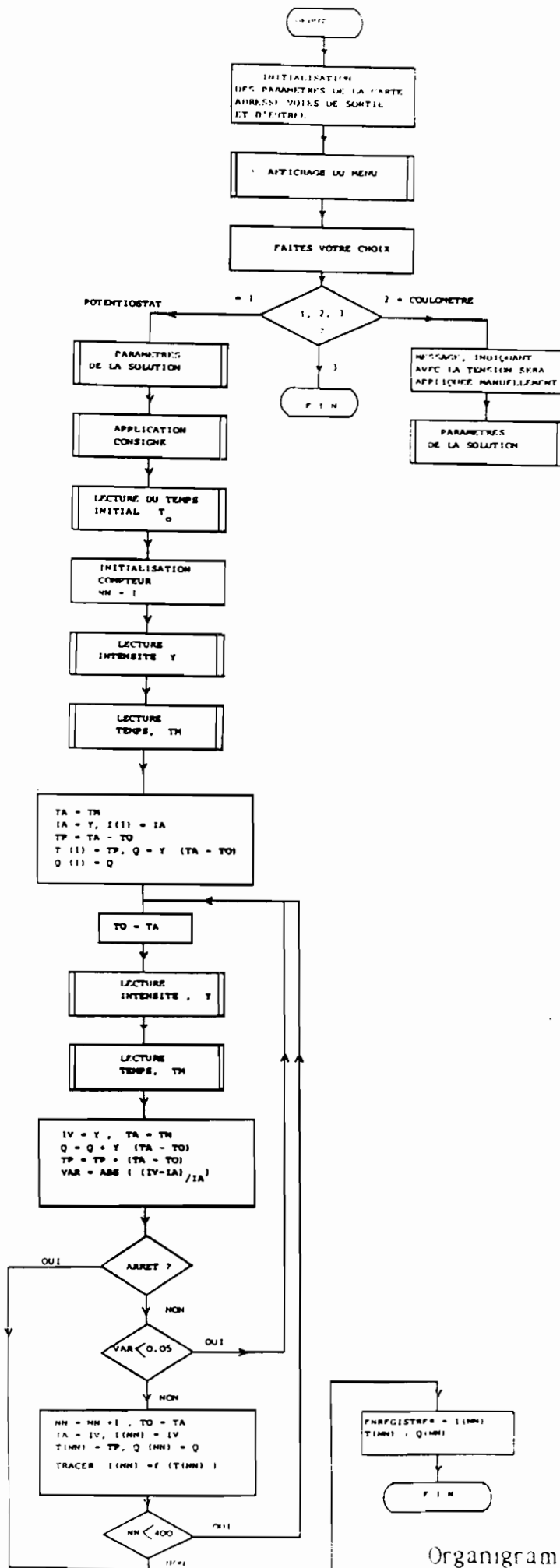


Fig 5

Organigramme du Programme  
de Pilotage

## ANNEXE II : PREPARATION DES PRODUITS

### I - MONOMERES

Les monomères utilisés sont le thiophène et le 3,méthyl thiophène commercialisés par Aldrich. Ils sont purifiés par distillation sur une colonne à bande tournante et contrôlés au Laboratoire de Chimie Générale de l'Université de Montpellier II. Pour le thiophène les conditions de purification sont les suivantes:

- température de passage des vapeurs 84.2 ° C (coeur)
- température du manteau 60 ° C
- vitesse de collecte ( 1 goutte / 45 s)
- intensité de chauffe du bouilleur 0.17 A.

Pour le méthyl-3-thiophène la température de passage des vapeurs est de 114 ° C.

Le contrôle de la pureté a été effectuer par chromatographie en phase vapeur (varian autoprep 705) en utilisant une colonne dont les caractéristiques sont les suivantes: L=5 m,  $\Phi=3 / 8$ , support = chromosorb W, phase stationnaire : XF1150, taux d'imprégnation 10 %.

La pureté du thiophène est après distillation supérieur à 99.5 %. Son indice de refraction mesuré à 25 °C est de 1.5260 valeur voisine de celle relevée sur le "Handbook of Chemistry and Physics" (  $n_D^{25} = 1.5256$  ).

Puis le thiophène est stocké sur un tamis moléculaire de 5 Å (le tamis moléculaire est séché sous vide secondaire à 250 °C.

### II - SOLVANTS ET SELS D'ELECTROLYSE

Comme nous avons utilisé l'acétonitrile commercialisé par Merck sous la référence ART 17 (pour analyse). Il est distillé préalablement à tout emploi et desséché sur de l'hydrure de calcium.

Nous avons également eu à utiliser le benzonitrile (Aldrich) et le nitrobenzène (Fluka). Ils sont purifiés par distillation sous vide puis stockés sur tapis moléculaire de 5Å.

Le carbonate de propylène (Merck) quant à lui est utilisé sans purification, il est cependant desséché sur tapis moléculaire 5Å.

Les sels ( $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  ... ) tous de chez Fluka sont séchés sous vide pendant 48 H à une température comprise entre 100 et 150 °C. Ils sont conservés dans un dessiccateur sous vide.

### III - PREPARATION DES ELECTRODES

L'électrode de travail (platine) et la contre électrode (platine) nécessitent avant tout un traitement pour éliminer les traces de produits organiques et les gaz adsorbés comme l'oxygène par exemple. Ces électrodes sont donc brûlées à l'aide d'un chalumeau et refroidies à la température ambiante. Une bonne surface de l'électrode de travail est nécessaire pour faciliter la formation et le contact entre le film et l'électrode. Le traitement de l'électrode se poursuit par pressage et polissage à l'aide d'un abrasif à l'alumine 1  $\mu\text{m}$  pour obtenir une surface plane et lisse.

Les électrodes en verre conducteur sont des plaques Pyrex recouvertes d'oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) ou d'oxyde mixte d'étain et d'indium (ITO). Ces plaques sont fabriquées au laboratoire par pulvérisation réactive ("spray") d'une solution de méthanol, de chlorure d'étain et de fluorure d'ammonium ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) ou de chlorure d'indium (ITO). La température des plaques est fixée à 490 °C. Au contact du verre chaud, il y'a hydrolyse des chlorures et formations des oxydes. Le produit obtenu a un aspect très lisse uniforme. Il présente une bonne transparence (80 à 90 %) qui permet de caractériser facilement les films obtenus dans le domaine des longueurs d'onde entre 0.35 et 1.9  $\mu\text{m}$ .

L'électrode en verre conducteur est lavé dans une solution détergente pour puis décapé ("etching") dans une solution d'acide chlorhydrique diluée et enfin rincée avec de l'eau distillée pure, puis séchée sous atmosphère, dégraissée et neutre.

### IV - DEROULEMENT DE L'ELECTROLYSE

Il s'agit d'indiquer ici le détail des opérations utilisées pour l'électrosynthèse. Le schéma de principe du montage expérimental est donné par la figure 1. L'électrosynthèse est réalisée dans une cellule électrochimique à un ou deux compartiments permettant les montages à deux ou trois électrodes. La description

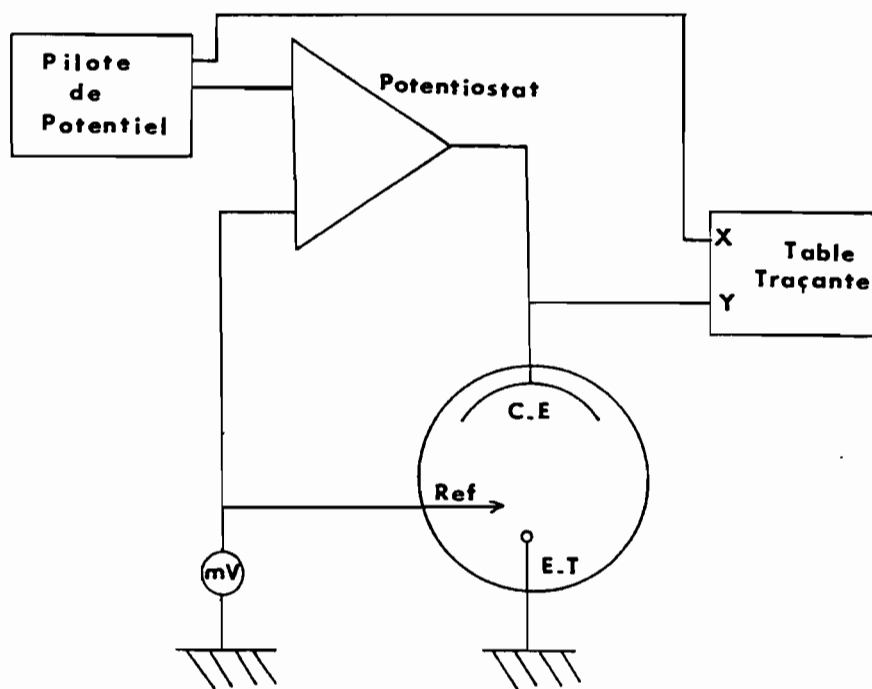


Figure 1 : Schéma de principe du dispositif expérimental d'électropolymérisation.

des cellules est donnée dans l'annexe I.

Au préalable les produits employés (sel support, solvant et monomère) sont purifiés (Voir § précédents), il en est de même pour l'électrode de travail et la contre électrode.

Une fois ces opérations terminées, on prépare une solution contenant le sel support et le solvant. Cette solution est introduite dans la cellule sous un balayage d'azote sec. La garde de l'électrode de référence est remplie avec la même solution. Avec une microseringue, on injecte le volume nécessaire de monomère ; puis le mélange est homogénéisé. Enfin l'électrode de référence est placée dans la garde. Si on choisit l'électrode  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  comme référence, on ajoutera la quantité ad hoc d'ions  $\text{Ag}^+$  (en général 0.01 M de  $\text{Ag NO}_3$ ).

Lors de la mise en place des électrodes de travail et auxiliaire, on doit veiller à les disposer de manière telle que la distribution des lignes de courant soit uniforme au voisinage de l'électrode de travail. En effet une densité de courant non uniforme conduirait à une chute de potentiel entre la solution et certains points de l'électrode de travail avec comme conséquence des réactions parasites ou une mauvaise utilisation de la surface totale de l'électrode<sup>[1]</sup>.

Après avoir laissé le flux d'azote barboter dans la solution pendant une vingtaine de minutes, on démarre l'électropolymérisation. On applique selon le mode de polarisation choisie une tension (progressive ou instantannée) ou un courant à l'électrode de travail. L'électrosynthèse se poursuit jusqu'à l'obtention de l'épaisseur désirée, le film est rincé dans le solvant et séché sous atmosphère d'azote.

---

[1] A. J. Bard, L.R. Faulkner , *Electrochimie : Principes et Méthodes.* (Masson & Cie, Paris 1983)