

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère d'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj



Faculté des sciences et des technologies

Domaine des sciences de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : chimie des matériaux

Mémoire de master

Thème



Préparation d'un matériau hybride à base de matrice polymère
 π conjuguées

Présenté par:

NOUIRI Mbarka

Devant les jurys :

Président : Salima TABTI	MCA	(Univ. M. El Bachir El Ibrahimi -BBA)
Rapporteur 1: M. Redha KHALADI	Pr	(Univ. M. El Bachir El Ibrahimi -BBA)
Rapporteur 2: Leila LAMIRI	MRA	(Unité de Recherche URFA- Sétif)
Examineur: Samiha LAIDOUDI	MCB	(Univ. M. El Bachir El Ibrahimi -BBA)

2021-2022

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier Allah le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

*Ce travail a été réalisé au laboratoire d'électrochimie et matériaux (LEM) de l'université Ferhat Abbas Sétif 1 et laboratoire de l'unité de recherche en fabrication additive (U.R.F.A) -Sétif sous la direction du docteur **Leïla LAMIRI** et professeur **Mohamed Redha KHALADI***

*Je remercie tout d'abord mon encadreur **Dr. Leïla LAMIRI** Maître de recherche 'A' à U.R.F.A-CRII pour sa patience, sa disponibilité, sa sagesse, qui m'ont aidés à avancer de manière efficace.*

*Je voudrais également exprimer mes remerciements à mon encadreur **Pr. Mohamed Redha KHALADI** qui m'a soutenu tout au long de mon parcours pour réaliser ce travail, son aide et son écoute permanent.*

Nous tenons à remercier chacun des membres du jury pour nous avoir fait l'honneur d'examiner et d'évaluer notre travail.

*Je tiens également à remercier **Dr. Assia Tounsi** pour leurs aides, et patience et ses encouragements durant tout le long de notre travail.*

Nos remerciements vont également à tous ceux qui nous ont aidés soit de près soit de loin

Merci à vous tous...

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à tous ceux qui m'ont un
jour aimée et qui ont cru en moi*

*A mon cher père **Mohamed** qui m'a toujours encouragée
et qui a tout fait pour me voir réussir, il a toujours été la source de ma
force, que Dieu le protège*

*Au meilleure Mère du monde ma chère maman **Djamila**, je suis là, grâce
à Dieu, et grâce à vous, je te souhaite bonne santé et bonheur*

*A l'amour de ma vie et mon fiancé, **Ramzi Attia**, pour tout
l'encouragement, le respect et l'amour que tu m'as offert, Je te dédis ce
travail, qui n'aurait pas pu être achevé sans ton éternel soutien et
optimisme. Tu es un modèle d'honnêteté, de loyauté et de force de
caractère. J'espère te combler et te rendre toujours heureux.*

*A mes chères frères **Lahcen** et **Tarek***

*A mes chères sœurs **Bassema** et **Ahlam***

*Toute la famille **Nouiriet Messaoudi***

*A tous mes amis et à tous ceux qui j'ai rencontré pendant mes années
d'école*

*A mes amis de la promo **Chimie des matériaux 2021***

*A tous les professeurs du département **SM***

Liste des abréviations

POC : Polymères organiques conducteurs

CPV : cellule photovoltaïque

PTh : polythiophène

PBTh : polybithiophène

PANI : Polyaniline

PPy : Polypyrrole

PCE : Polymères conducteurs extrinsèques

PCI : Polymères conducteurs intrinsèques

Li : Lithium

HOMO : Highest Occupied Molecular Orbital (Orbitale moléculaire occupée la plus élevée)

LUMO : Lowest Unoccupied Molecular Orbital (orbite moléculaire inoccupée la plus basse)

BC : bande de conduction

BV : bande de valence

FeCl₃ : chlorure ferrique

ECEC : (E : réaction électrochimique, C : réaction chimique).

OLED: Organic Light Emitting Device (dispositif électroluminescent organique)

TCO : oxydes conducteurs transparents

CuO: Oxyde de cuivre

CH₃CN : Acétonitrile

ITO : Oxyde d'étain dopé en indium

VC : voltampérométrie cyclique

ECS : électrode au calomel saturé

i : densité de courant

E : Potentiel

ET : Électrode de travail

ER : Électrode de référence

t : Temps (s)

I_{pa} : Courants de pic anodique

I_{pc} : courant de pic cathodique

IR: Infrarouge

MEB: Microscopie électronique à balayage

DRX: Diffraction des Rayons X

Introduction.....	1
Chapitre I	
I.1. Historique.....	5
I.2. Les photovoltaïques organiques.....	5
I.3. Définition.....	6
I.4. Principaux polymères conducteurs.....	7
I.5. Structure de bandes.....	8
I.6. Polybithiophène.....	9
I.6.1. Mécanismes d'électropolymérisation de bithiophène.....	10
I.6.2. Applications.....	11
I.6.3 Synthèse des polythiophènes.....	11
a) Polymérisation par voie chimique.....	11
b) Polymérisation par voie électrochimique.....	12
I.7. Les oxydes métalliques.....	14
I.7.1. Utilisation.....	14
I.7.2. L'élément de cuivre.....	14
I.7.3. Oxyde de cuivre.....	15
I.7.4. Propriétés.....	15
I.7.5. Propriétés structurales.....	16
I.7.6. Formation du l'oxyde cuivrique	16
I.7.8. Application.....	17
I.8 Les matériaux composites hybrides.....	18
I.8.1. Les matériaux hybrids.....	19
I.8.2. Les matériaux composites.....	19
Références bibliographique	21

Chapitre II

II.1. Produits chimiques.....	24
II.1.1. Solvants et électrolyte support.....	24
II.1.2. Réactifs : monomère et semi-conducteurs dopants.....	24
II.2. Méthode expérimentale.....	25
II.2.1. Cellule électrochimique.....	25
II.3. Méthodes électrochimiques de déposition utilisées.....	26
II.3.1 Voltampérométrie cyclique (VC).....	26
II.3.2 Chronoampérométrie (CA).....	28
II.4. Techniques de caractérisation.....	28
II.4.1. Mesures de photo-courant (pc).....	28
II.4.2. Spectroscopie UV Visible.....	30
II.4.3. Spectroscopie Infrarouge (IR).....	32
II.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	34
II.4.5. Microscopie à force atomique (AFM).....	36
II.4.6. Diffraction des Rayons X (DRX)	37
Référence bibliographiques.....	40

Chapitre III

III.1. Polymérisation de bithiophène (BTh).....	42
III.2. Synthèse des films composites hybrides organique-inorganique.....	44
III.3. Mesure de photo-électrochimique.....	46
III.4. Mesures de Mott-Schottky (M-S).....	47
III.4.1. Polybithiophène (PBTh).....	47

III.4.2. Matériau hybride (CuO-PBTh/ITO).....	48
III.5. Techniques de caractérisations.....	50
III. 5.1. Caractérisation par spectroscopie UV- visible.....	50
III. 5.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR).....	53
III. 5.3. Caractérisation morphologique par MEB	54
III. 5. 4. Analyse par énergie dispersive X-ray (EDX).....	55
III. 5.5. Analyse par microscope à force atomique (AFM).....	57
III. 5.6. Caractérisations structurales par DRX (AFM).....	58
Références bibliographiques.....	60
Conclusion.....	62

Introduction

Introduction

Dans les dernières années, la protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure des sociétés. De nombreux axes de recherches ont donc été orientés vers l'utilisation des énergies propres dites renouvelables, l'énergie photovoltaïque est produite par un dispositif, la cellule photovoltaïque, qui transforme l'énergie lumineuse en courant électrique. Cependant les énergies solaire photovoltaïque restent limitées à cause des méthodes de production à base de silicium mais l'énergie photovoltaïque à base de silicium est coûteuses, et l'une des moins utilisées plus chère sur le marché [1-3].

Pour résoudre ce problème, les recherches portant sur les dispositifs photovoltaïques organiques, à base des polymères organiques offrent une alternative intéressante en raison de leur faible coût de production, moins chère et facile à élaborer [4-6].

Parmi les nombreux matériaux organiques conducteurs, le polybithiophène (PBTh) et le polypyrrole (PPy) sont apparus comme de bons modèles pour des études fines intéressantes. Ils constituent en principe de bons candidats dans diverses applications telles que les transistors organiques à effet de champ (OFET) [7], les diodes électroluminescentes polymères (PLED) [8] et les cellules solaires [9].

D'autre part, les matériaux composites polymères organiques/inorganiques présentent un potentiel élevé pour introduire une conception structurelle originale dans les sciences des matériaux et pour développer des fonctions dérivées innovantes pour les applications d'appareils. En particulier, l'association hybride d'un polymère conducteur électronique et d'un oxyde métallique semi-conducteur est l'une des combinaisons les plus avantageuses pour les appareils photo-électroniques, y compris le photovoltaïque [10].

Les matériaux composites sont basés sur l'oxyde de cuivre CuO présente des propriétés très intéressantes, CuO matériaux semi-conducteur est anti ferromagnétique, présente des propriétés ferroélectrique. Ces propriétés ont permis d'introduire le CuO dans différents domaines d'application tels que les capteurs des gaz, les revêtements électrochimique, les cellules photovoltaïque, les électrodes conducteurs transparents de type p [11-13], et aussi dans des différents secteurs industriels, médicaux, pharmaceutiques, chimiques et biologiquesetc.

L'objectif de notre travail portant sur l'électrosynthèse et la caractérisation physicochimique de matériaux composites organique-inorganiques (CuO-PBTh/FTO) à base de polymère organique conducteur (polybithiophène) et d'oxyde de cuivre (CuO) déposé sur

un substrat semi-conducteur FTO, par voie électrochimique, en vue, de son utilisation dans les cellules photovoltaïques.

Ce mémoire est structuré selon la manière suivante :

Le premier chapitre dans lequel on présente une revue bibliographique liée à notre étude expérimentale. On présente quelques idées sur les cellules photovoltaïque, par la suite quelques notions de base des principales propriétés des polymères organiques semi-conducteurs, ensuite on parle sur les oxydes métalliques (CuO) leurs propriétés et applications et la dernière partie dans ce chapitre revue concerne les matériaux composites hybrides.

Le deuxième chapitre, est dédié entièrement à la description des différentes méthodes de caractérisation physicochimiques utilisées dans cette, Voltampérométrie cyclique (VC), DRX, UV-visible, FTIR, MEB, AFM, Mott-Shottky, photocourant.

Dans le troisième chapitre, nous regroupons et discutons les résultats expérimentaux concernant les modifications morphologiques et optiques de matériaux composite CuO-PBTh/FTO.

Enfin, cette étude s'achève par une conclusion générale qui récapitule l'essentiel des résultats obtenus.

Références

- [1] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa and Wilhelm Warta, Solar cell efficiency table, *Progress in Photovoltaic: Research and Application*, 17 (2009), p. 320-326
- [2] O Regan B, Schwartz D T, Zakeeruddin S M and Grätzel M Electrodeposited nanocomposite n-p heterojunctions for solid-state dye-sensitized photovoltaic *Adv. Mater.* 12 (2000)1263-1267
- [3] T. Kitamura, et al, S., *Chem. Lett.*, 30, (2001) 1054-1055.
- [4] F.Deng, Li.Yuexiang, Lu.Xubiao, Y.L, Xinman, *Physicochem. Eng. Aspects* 395 (2012)183-189
- [5] J. Zhi, G. Natu, Y. A. Wu, *Mater. Intra*.5 (2013) 8641-8648.
- [6] H. S. Nalwa, L. R. Dalton, W. F. Schmidt, J. G. Rabe, *Polymer Communications* 26, (1985) 240-242.
- [7] A.G. Mac Diarmid, *Angew, Chem. Int.Ed.*40 (2001)2581.
- [8] B.Rosenberg, *J. Chem. Phys.* 3(1959) 238.
- [9] A.Moliton, P.Smith, C.Weder, *Synth.Met.* 97(1998) 123-126
- [10] M R Andersson, O Thomas, W Mammo, M Svensson, M, Theander, *Mater J Chem.* 9 (1999) 1933-44.
- [11] M. F. Al-Kuhaili, S. H. A. Ahmad, S. M.A. Durrani, M. M.Faiz, A. Ui-Hamid, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 39 (2015) 84.
- [12] P. Mallick, N. C. Mishra, *American journal of Materials Science*, (2) (2012) 66.
- [13] S. Wang, H. Hu, R. Zong, Y.Tang, Z. Chen, W.Fan, *Appl. Clay, Scien.* 25 (2004) 49-55.

Chapitre I

*E*tude bibliographique

L'objectif de ce chapitre est de présenter les polymères organiques conducteurs conjugués, les semi-conducteurs inorganiques et les matériaux composites étudiés au cours de ce travail.

I.1. Historique

La notion de macromolécules n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie. C'est dans les années 20 qu'Hermann Staudinger [1] démontre l'existence des macromolécules (polymères) bien que la compréhension de la structure moléculaire et des liaisons chimiques d'un polymère demeure encore incomplète. A l'époque, la mesure de masses molaires élevées étaient interprétée comme étant due à l'agrégation de petites molécules en particules colloïdales. Depuis lors la science des polymères n'a cessé de se développer grâce à des hommes comme Wallace et coll. qui a synthétisé le néoprène (le premier élastomère synthétique) en 1930 et le nylon en 1937. Karl Ziegler et Giulio Natta furent les premiers à synthétiser le polyacétylène en 1958.

Durant plusieurs décennies, les polymères n'étaient connus que pour leurs propriétés isolantes. Ils étaient utilisés comme matériaux d'emballage. L'idée qu'ils puissent conduire l'électricité aurait été considérée comme absurde jusqu'à une découverte majeure dans les années 70. En dépit de la parution de plusieurs articles de l'équipe australienne de Weiss [2-3] en 1963 sur la conductivité du polypyrrole de l'ordre de 1 S.cm^{-1} et sur les conséquences du dopage à l'iode, la découverte des polymères conducteurs est habituellement attribuée à Shirakawa, Mac Diarmid et Heeger récompensés par le prix Nobel en 2000 pour la découverte et le développement des polymères conducteurs [4].

I.2. Les photovoltaïques organiques

Dans les dernières années, la demande accrue de sources d'énergie renouvelables a retenu toute l'attention, en raison de la disponibilité limitée de combustibles fossiles. Afin de résoudre ce problème, les recherches portant sur les dispositifs photovoltaïques organiques semblent être l'un des problèmes susceptibles de remplacer les sources d'énergie classiques. Outre leur taux de conversion élevé, les cellules photovoltaïques organiques sont faciles à fabriquer, économiques, légers et respectueux de l'environnement par rapport aux sources classiques d'énergie.

Une cellule PhotoVoltaïque Organique (OPV) est généralement fabriquée sur un substrat de verre recouvert d'ITO (couche mince– 150 nm – d'oxyde d'indium et d'étain possédant des

bonnes propriétés de transparence dans le visible et de conductivité électrique). Ce substrat constitue l'anode du dispositif. Parfois, on remplace le verre par une feuille plastique souple recouverte également d'ITO. Les cellules ont des dimensions de quelques cm², ce qui est suffisant pour les caractériser [5].

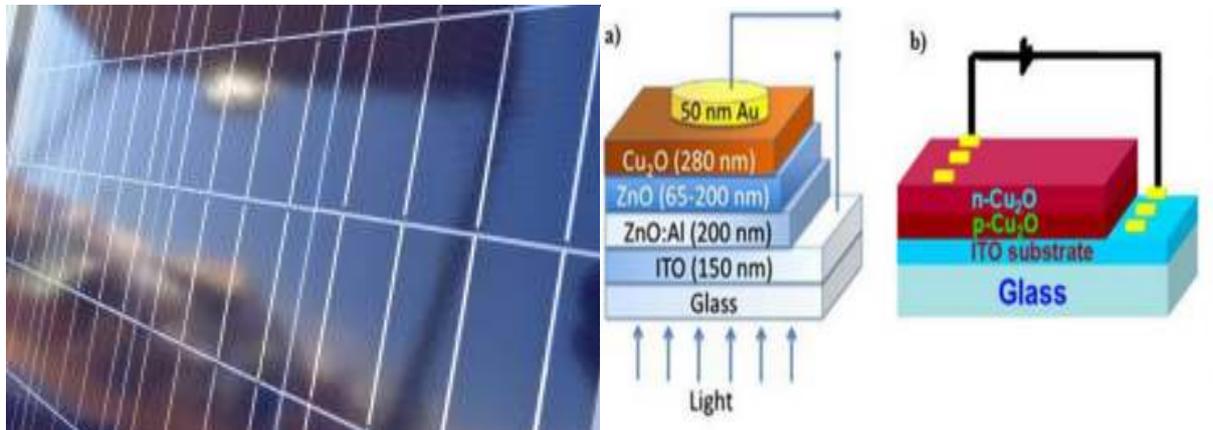


Figure I.1: Schéma de la structure d'une cellule solaire : a) Hétérojonction et b) Homojonction.

I.3. Définition

Le polymère est une macromolécule, organique ou non organique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif appelé monomère, tous reliés entre eux par des liaisons dites «covalentes». Ces chaînes sont principalement constituées d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène, d'autres éléments peuvent intervenir dans la composition de la chaîne (le chlore l'azote ou le fluor). Il existe deux types de polymères : les homopolymères et les copolymères. Les homopolymères sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité de répétition contrairement aux copolymères qui sont constitués par plusieurs unités différentes. Tout monomère comporte au minimum deux sites réactifs (Figure I.2) [6], un exemple : cas de l'éthylène :

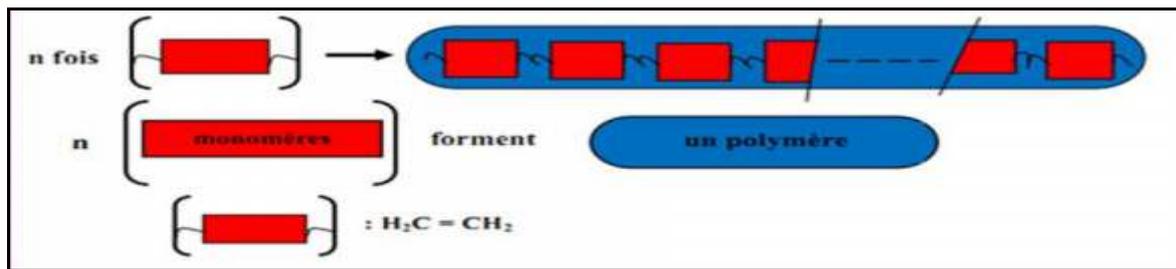


Figure I.2: Formation d'un polymère à partir d'un monomère.

I.4. Principaux polymères conducteurs:

Il existe trois principaux types de matériaux conducteurs à base de polymères conjugués: Le premier entre dans la classe des polymères conducteurs composites ou encore appelés polymères conducteurs extrinsèques (PEC). Il est composé d'une matrice constituée d'un polymère isolant dans laquelle est dispersée une poudre conductrice constituée soit de particules métalliques [7], soit de polymères conducteurs intrinsèques (PIC) [8], afin d'augmenter la conductivité électrique. Ce type de composite trouve des applications dans les encres conductrices pour circuits imprimés, les protections anticorrosion, l'emballage ou encore les supports antistatiques.

Le second groupe est constitué par les polymères dits conducteurs ioniques. Dans ces polymères organiques, par ailleurs isolants électroniques, les charges sont transportées par des ions. Les oxydes de polyéthylène, dans lesquels est dissout un sel de lithium, et est utilisé comme électrolyte solide pour la première fois par Michel Armand dès les années 80 pour les applications batteries Li-polymère et Li-ion, en sont un exemple [9].

La dernière classe sont les polymères conducteurs électroniques intrinsèques (**PIC**). Ils sont composés de chaînes carbonées le long desquelles il y a alternance de simples et doubles liaisons. Cette conjugaison permet l'établissement d'un réseau π délocalisé, responsable de la conductivité électrique. La conductivité étant de type polaronique, la mobilité des porteurs majoritaires (électrons ou trous suivant le type de conductivité n ou p). Les principales classes de polymères conducteurs organiques sont les polyacétylènes, les polypyrroles, les Polythiophènes, les polyanilines, et les polyvinyles de para-phénylène (pvpp) illustrés sur la figure I 3.

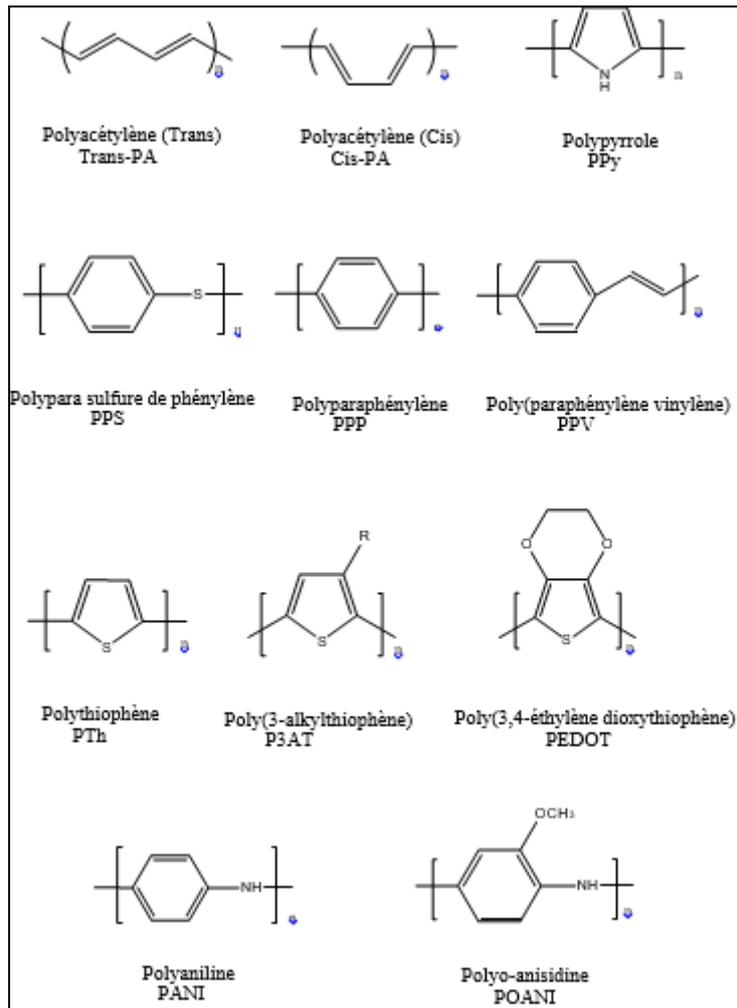


Figure 1.3 : Structure des polymères conducteurs intrinsèques les plus utilisés.

I.5 Structure de bandes

La théorie des bandes est un modèle quantique en physique des solides qui détermine les énergies possibles des électrons dans un solide et permet de comprendre la notion de conductivité électrique. Il est issu de la théorie des orbitales moléculaires. Dans un solide, les niveaux d'énergie permis sont confinés dans une bande dont la largeur, de l'ordre de l'électronvolt, dépend du cristal et du recouvrement des orbitales atomiques.

Les solides ont une structure de bandes ; on distingue les bandes d'énergie permises, et les bandes d'énergie interdites. Les bandes d'énergie se remplissent selon la loi statistique de Fermi : on montre qu'à 0 K, les électrons occupent tous les niveaux d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi, ou niveau de Fermi. Sa valeur est caractéristique du cristal considéré. On met alors en évidence la bande de valence et la bande de conduction [10].

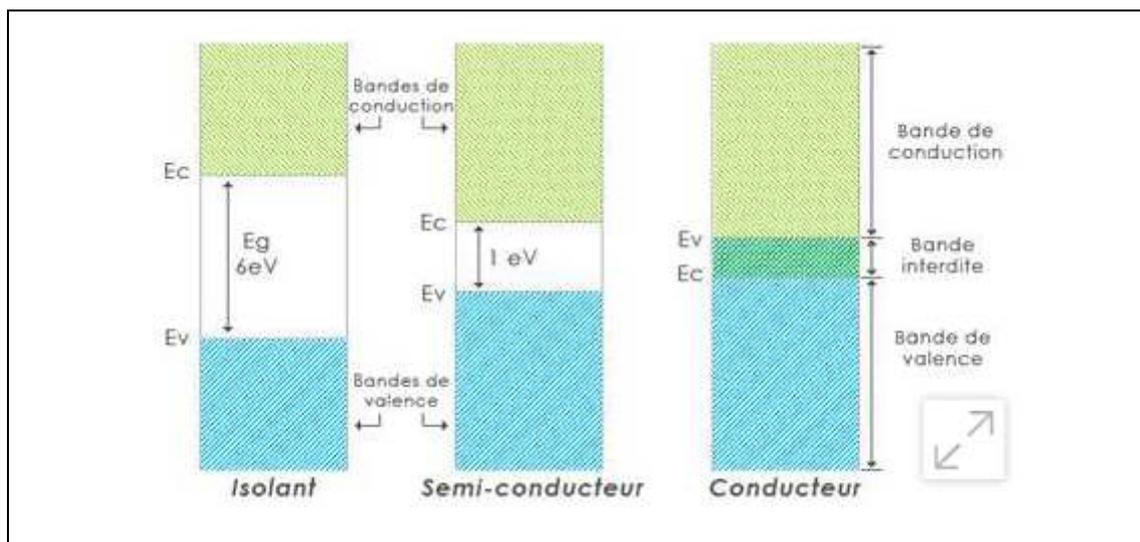


Figure I.4 : Structure en bande dans un isolant, un semi-conducteur et un conducteur

I.6. Polybithiophène

Le polybithiophène et ses dérivés se sont progressivement imposés au sein des polymères conjugués grâce à une combinaison unique de propriétés, une bonne conductivité à l'état dopé, une bonne stabilité et les nombreuses possibilités de fonctionnalisation [11].

Le polythiophène (PTH) a été particulièrement le plus étudié en raison de sa stabilité à l'air et sur tout pour la possibilité de moduler ses propriétés chimiques, électrochimiques et spectrales en le substituant par des groupements divers. Ce polymère possède en outre deux états conducteurs: oxydé (dopé positivement) et réduit (dopé négativement).

Depuis la découverte des propriétés semi-conductrices associées à la conjonction $\pi - \pi^*$ électrons au début des années 80, les polythiophènes ont été largement étudiés, en raison de la possibilité de combiner les caractéristiques typiques des polymères organiques le faible poids spécifique et la résistance à la corrosion, et ceux typiques d'un semi-conducteur inorganique, c'est-à-dire de la conductivité électrique. Les propriétés électroniques du polythiophène proviennent de la délocalisation élevée des π -électrons, grâce à la conjugaison de plusieurs unités de thiophène liées aux positions α (2,5) (figure I.4) [12].

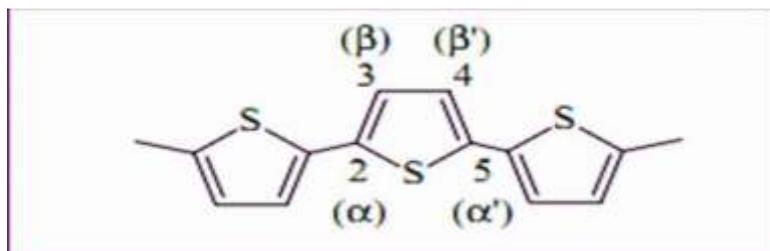


Figure I.5: Cycles de thiophène conjugués à travers les positions 2,5.

I.6.1 Mécanismes d'électropolymérisation de bithiophène

Le mécanisme d'électropolymérisation basé sur un couplage radical cation – radical cationique ou un couplage radical cation – monomère neutre qui produit un dihydrodimère neutre et l'allongement de la chaîne s'effectue par l'ajout d'autre substrat radical cation ou monomère neutre pour former un polymère organique conducteur (figure I.6). Dans la terminologie des mécanismes de réactions électrochimiques, ce processus de propagation de la chaîne correspond à une réaction en cascade ECEC ou ECCE (E : réaction électrochimique, C : réaction chimique) [13].

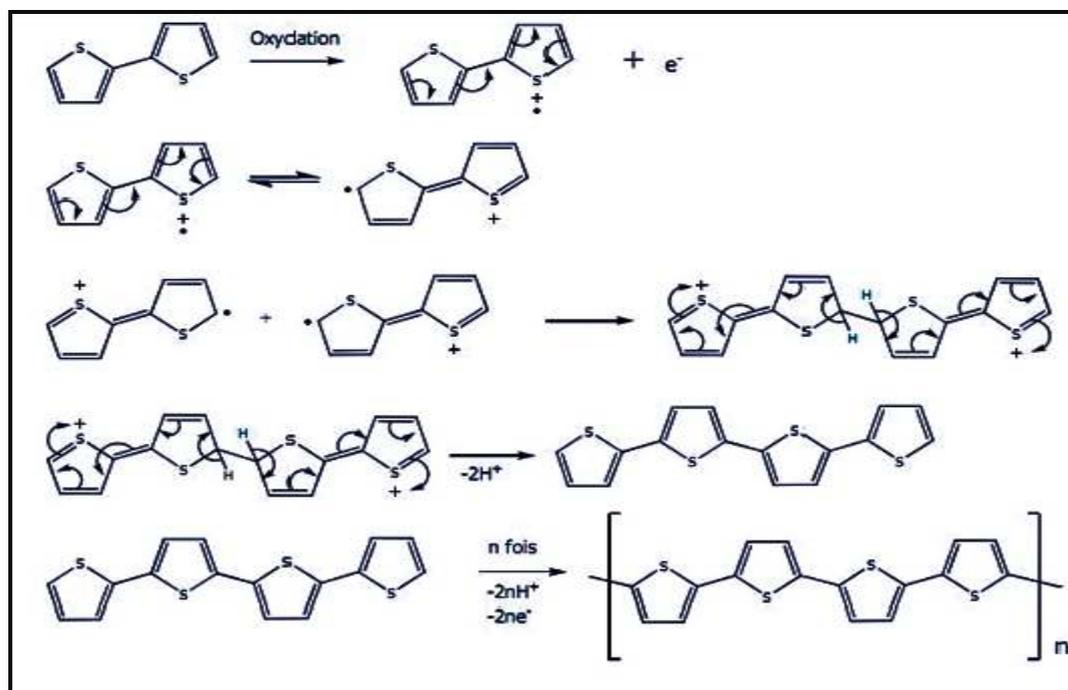


Figure I.6 : Mécanisme d'électropolymérisation

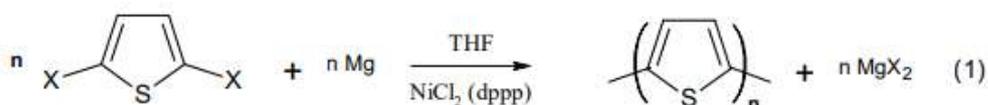
I.6.2. Applications

Le bithiophène est utilisé comme précurseur dans la préparation de 5,5' -bis (triméthylstannyl)-2,2'-bithiophène , qui est utilisé pour la synthèse de petites molécules et de semi-conducteurs de polymères pour les applications de transistor à effet de terrain organique (OFETS), de diode électroluminescente organique (OLED), de diode à émission de lumière plastique (PLEADED) et de photovoltaïque organique (OPV) [13].

I.6.3 Synthèse des polythiophènes

a) Polymérisation par voie chimique.

Les premières publications de synthèses chimiques de polythiophènes datent du début des années 80 [14,15]. Le principe de la synthèse est une polycondensation par couplage organométallique de 2,5-dihalogénothiophène (principalement di-iodé ou di-bromé) en présence de magnésium et catalysée par un métal de transition.

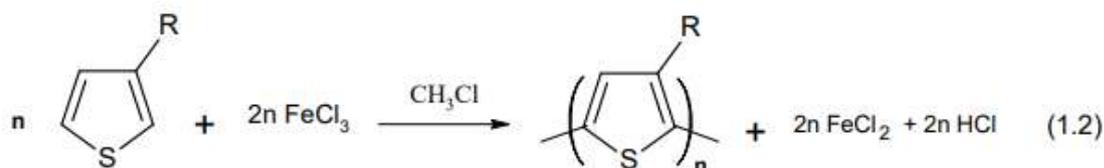


La réaction (1) se passe sous atmosphère inerte dans un solvant anhydre. Les rendements peuvent atteindre 90% lorsque les conditions sont bien contrôlées. Les polymères obtenus atteignent des conductivités de l'ordre de 1 à 10 S/cm lorsqu'ils sont dopés.

De plus, cette méthode permet d'obtenir des polymères uniquement couplés en α, α . Cependant, l'étape d'insertion du magnésium dans la liaison carbone-halogène est incontrôlable.

Elle conduit ainsi à des réactifs de Grignards possédant aléatoirement un ou deux groupements organomagnésiens (X-Th-Mg-X ou X-Mg-Th-Mg-X) [17]. Une autre méthode très utilisée dans la synthèse des polythiophènes pour sa simplicité et son efficacité est l'oxydation directe du monomère par le chlorure ferrique (FeCl₃) [16].

Les rendements massiques de polymérisation atteignent souvent plus de 80% [17-18].



La réaction (1.2) doit être effectuée sous atmosphère inerte (argon ou azote) et dans un solvant rigoureusement anhydre. En effet, le chlorure ferrique est un oxydant très puissant et donc très sensible [19]; les principaux solvants utilisés sont le tétrachlorométhane, le chloroforme, ou le dichlorométhane [20].

La réaction nécessite l'emploi de FeCl_3 solide. Les solvants dans lesquels il est totalement dissous ne permettent pas la polymérisation. L'étude de Niemi et al. [21] montre que la partie soluble du FeCl_3 (0,1M dans le CHCl_3) se trouve sous forme de dimères [22-23].

Cependant, le mécanisme le plus généralement admis est l'oxydation des monomères par le FeCl_3 conduisant à la formation de radicaux cationiques qui se couplent et donnent des dimères après déportation. Le potentiel d'oxydation des dimères étant inférieur à celui des monomères, ils sont favorablement réoxydés en radicaux cationiques et peuvent se coupler de nouveau avec d'autres radicaux. Plus la chaîne formée est longue et plus son potentiel d'oxydation est faible, ce qui favorise la réoxydation de celle-ci [24].

Les polymères synthétisés par cette voie sont obtenus à l'état dopé, le potentiel d'oxydation du monomère étant supérieur au potentiel de dopage du polymère [25]. Les anions dopants sont principalement sous forme FeCl_4 ou Cl^- [26]. Il faut donc procéder à un lavage avec différents solvants comme le méthanol ou l'acétonitrile pour extraire les ions dopants et obtenir le polymère à l'état neutre.

Généralement, après lavage il reste des quantités en fer et en chlore inférieures à 1 % en masse [27,28]. D'autres méthodes chimiques de polymérisation ont été rapportées, telles que l'oxydation par le CuClO_4 en milieu organique [29] ou encore par le AsF_5 en phase gazeuse [30].

b) Polymérisation par voie électrochimique

Les méthodes électrochimiques de synthèse des polythiophènes sont intensivement utilisées [31,32], car elles permettent une grande précision dans le contrôle de la réaction et donc des propriétés des polymères obtenus. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques, en utilisant des montages à trois électrodes : une électrode de travail qui sert à oxyder le polymère, une électrode de référence pour contrôler le potentiel de l'électrode de travail et une contre électrode qui permet le passage du courant. La Fig. 1.8 montre les voltampérogrammes cycliques d'électropolymérisation de quelques dérivés de thiophène par voltampérométrie cyclique thiophène (a), 3'méthylthienyl (b) et di (3,4-dioxaheptyl) sexithienyl (c).

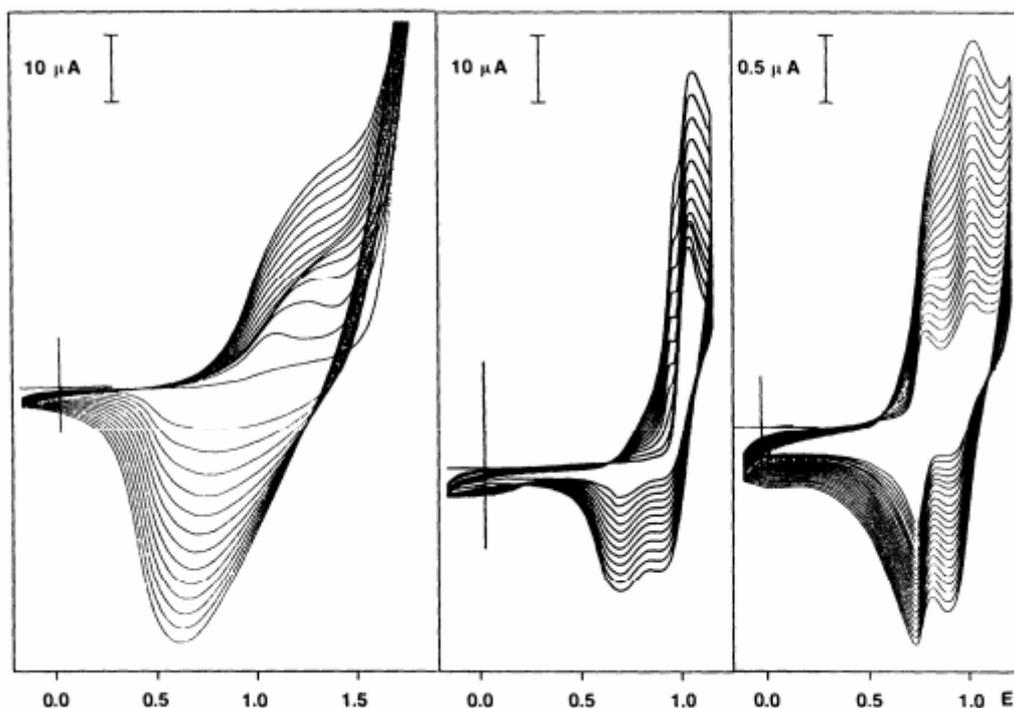


Figure 1.8 : Electropolymérisation des dérivés de thiophène par voltampérométrie cyclique à $v=100\text{ mV/s}$, de gauche à droite $0,1\text{M}$ thiophène dans $0,1\text{M}$ $\text{Bu}_4\text{NPF}_6 / \text{CH}_3\text{CN}$; $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ 3-méthylthienyl in $0,1\text{M}$ $\text{Bu}_4\text{NPF}_6 / \text{CH}_3\text{CN}$; $2 \cdot 10^{-3}\text{ M}$ 3,3' di (3,4-dioxaheptyl) sexithienyl dans $0,1\text{M}$ $\text{Bu}_4\text{NPF}_6 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ [28, 30].

Le mécanisme des synthèses électrochimiques n'est pas sélectif au niveau des couplages structuraux et les polythiophènes synthétisés par électro-oxydation présentent 20 à 30% de couplages défectueux avec une proportion importante de couplages ($\alpha\alpha'$) [35]. Ils possèdent des degrés de cristallinité inférieurs aux polythiophènes synthétisés chimiquement [33-36].

II. Les oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont des matériaux composés d'anions oxyde et de cations métalliques. Le dioxyde d'étain, le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc sont des exemples. La plupart des métaux sont sous forme oxydée à l'état natif (minerai), et souvent sous forme d'oxydes (mais aussi d'hydroxydes, de sulfures et de chlorures). Les oxydes sont la forme « naturelle » des métaux, celle vers laquelle ils tendent « spontanément » à revenir (corrosion) [37].

II.1. Utilisation

- Les oxydes métalliques, présents dans les minerais, sont la matière première de la métallurgie : c'est à partir d'oxydes que sont élaborés les métaux.
- Les oxydes métalliques donnent de la couleur aux poteries, le verre, aux fusées de feu d'artifice ou aux émaux.
- Les oxydes métalliques « purs » sont des céramiques.
- Ils ont un comportement semi-conducteur à haute température (de 400 à 800 °C) et ils sont très utilisés pour les capteurs de gaz.
- Ce sont des matériaux autonettoyants (photocatalyse) et électrochromes.
- Ce sont des agents de vulcanisation des élastomères halogénés : un système de vulcanisation à base d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de magnésium (MgO) est généralement utilisé[37].

I.7.2. L'élément de cuivre

Le cuivre est un élément de transition de numéro atomique $Z = 29$, de symbole Cu. Le corps simple cuivre est un métal caractérisé par deux degrés d'oxydation stables +I et +II, il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages, les cupro-alliages. Le cuivre présente deux oxydes : l'oxyde cuivreux (Cu_2O) et l'oxyde cuivrique (CuO). Ils ont des propriétés physiques différentes, des couleurs différentes et des structures cristallines aussi différentes [38].

I.7.3 Oxyde de cuivre

L'oxyde de cuivre(II) ou oxyde cuivrique est un composé du cuivre et de l'oxygène, de formule CuO (le cuivre y est à son état d'oxydation +2). C'est un solide noir de structure ionique, qui fond vers 1 200 °C en dégageant un peu d'oxygène, l'oxyde cuivrique existe sous forme naturelle: la ténorite [39].

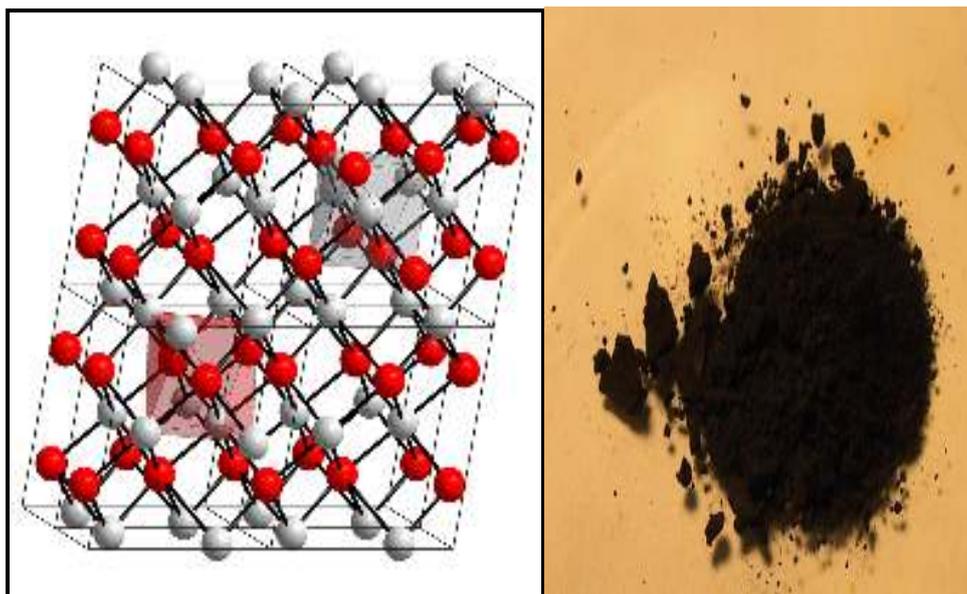


Figure I.9 la poudre de l'Oxyde Cuivrique

I.7.4 Propriétés

Ce tableau illustre les propriétés chimiques de l'oxyde de cuivre

Nom UICPA	Oxyde de cuivre(II)
Formule	CuO
Masse molaire	0,003 ± 79,545g/mol
T° fusion	1 326 °C
T° ébullition	2 000 °C
Masse volumique	6,315 g·cm⁻³
Bande interdite	1,2 eV
Constante diélectrique	18,1 à 15 °C
Indice de réfraction	n 2,63

A) Propriétés structurales

CuO est désigné sous le nom de ténorite, il présente une structure cristalline monoclinique de groupe d'espace $C2/c$, la maille monoclinique contient quatre molécules CuO, ses constantes de réseau sont : $a = 0,47$ nm, $b = 0,34$ nm, $c = 0,51$ nm et $\beta = 99,54^\circ$. Chaque atome de cuivre (ou bien d'oxygène) possède quatre proches voisins d'oxygène (ou bien de cuivre) : les atomes de cuivre sont au centre d'un rectangle d'oxygène, tandis que les atomes d'oxygène sont au centre d'un tétraèdre de cuivre déformé (Figure I.9) [39].

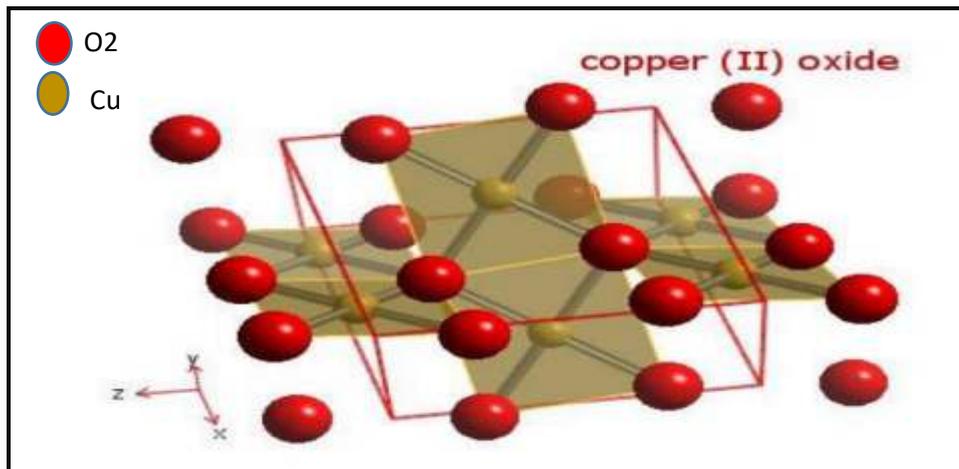
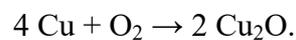
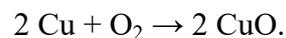


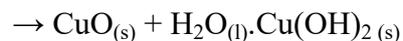
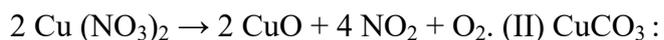
Figure I.9. Schéma montrant la Structure cristalline du CuO.

I.7.5. Formation du l'oxyde cuivrique

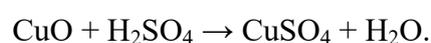
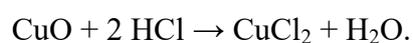
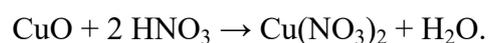
On peut former de l'oxyde cuivrique en chauffant du cuivre à l'air libre, mais il se forme alors également de l'oxyde cuivreux Cu_2O :



L'oxyde cuivrique peut être obtenu avec un meilleur degré de pureté en chauffant du nitrate de cuivre(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, de l'hydroxyde de cuivre(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ou du carbonate de cuivre



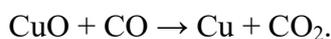
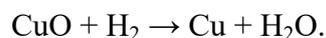
L'oxyde cuivrique est basique et réagit avec les acides minéraux tels que l'acide chlorhydrique HCl , l'acide sulfurique H_2SO_4 ou l'acide nitrique HNO_3 en donnant le sel de cuivre(II) correspondant :



Il réagit avec les bases concentrées pour former les sels de cuprates correspondants :



Il peut également être réduit en cuivre métallique à l'aide d'hydrogène H_2 ou de monoxyde de carbone CO :



Une méthode de préparation de l'oxyde cuivrique en laboratoire consiste à électrolyser une solution aqueuse de bicarbonate de sodium NaHCO_3 avec une anode en cuivre sous faible différence de potentiel: il suffit alors de chauffer le mélange d'hydroxyde de cuivre(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et de carbonate de cuivre(II) CuCO_3 obtenu [39].

I.7.6 Application

L'oxyde cuivrique est utilisé comme pigment pour produire des lumières bleues en pyrotechnie.

Il intervient dans la production de solutions de réactif de Schweitzer $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2$, utilisé notamment dans la fabrication de la viscosse.

Il trouve des applications comme matériau semi-conducteur de type p en raison de sa faible largeur de bande interdite (1,2 eV).

Il est également utilisé comme abrasif en optique, et dans la fabrication de certaines piles électriques. Il est parfois utilisé à la place de l'oxyde de fer dans la thermitte pour en faire un explosif de faible puissance plutôt qu'un matériau incendiaire [40].

III. Les matériaux composites hybrides

Les utilisateurs de matériaux doivent en connaître les propriétés et les performances majeures. Celles-ci couvrent aussi bien le domaine économique et environnemental que scientifique, la physique et la chimie décrivent les grands principes qui assurent la très forte cohésion de l'état le plus condensé de la matière [41].

II.1. Les matériaux hybrides

Les matériaux hybrides sont constitués de plusieurs matériaux « élémentaires » différents (organique-inorganique), qui conjuguent leurs propriétés pour améliorer les performances d'un objet.

Cette conjugaison peut se faire dans la masse du matériau, le plus souvent à l'échelle de la microstructure (quelques dizaines de microns) et conduit aux matériaux composites.

Elle peut aussi uniquement affecter la surface d'une pièce et provenir d'un revêtement ou d'un traitement de surface [41].

I.8.2 Les matériaux composites

Les matériaux composites ne forment pas une classe de matériaux à part. Ils sont obtenus par mélange de matériaux provenant chacun de l'une des trois classes précédentes. Leurs propriétés se trouvent modifiées de façon continue par la proportion de chaque composant, en voici quelques exemples [41]:

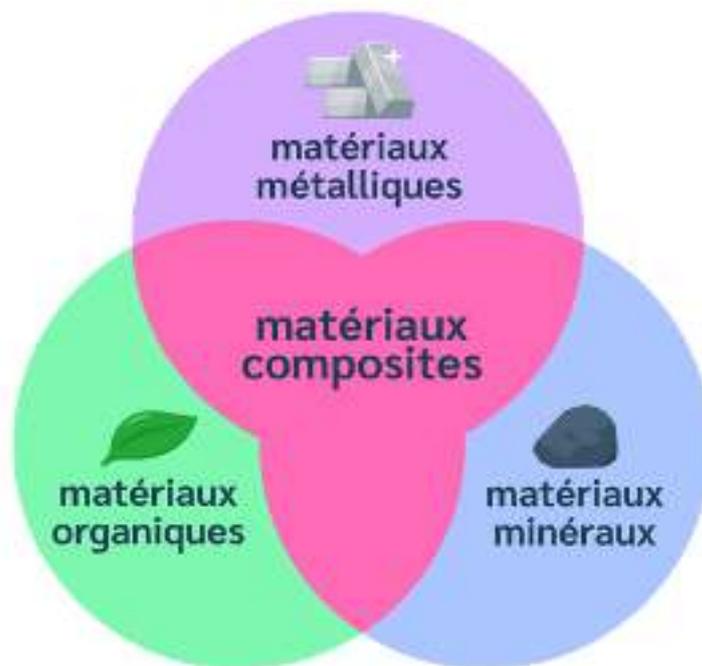


Figure I.10: Exemples de matériaux composites.

Ces matériaux forment donc un compromis de comportement mécanique entre des composants de propriétés opposées. Par exemple, l'un est très dur et l'autre mou. Mais le

premier est fragile, le second très tenace. On compense donc les défauts de chacun avec les avantages de l'autre [41].

Références

- [1] H. A. Bruson, H. Staudinger, *Ind. Eng. Chem.* 18 (4) (1926) 381-383.
- [2] R. McNeill et al., *Australian Journal of Chemistry* 16 (663) (1963) 1056-1075.
- [3] H. Shirakawa, *Synthetic Metals* 125 (1) (2002) 3-10.
- [4] B. A. Bolto, R. Mc Neill, D. E. Weiss, *Australian Journal of Chemistry* 16 (6) (1963) 1090-1103.
- [5] Wise, D.L. ; Wnek, G.E. ; Trantolo, D.J. ; Cooper, T.M. ; Gresser, J.D. ; Marcel Dekker, NY (158) (1997) 167.
- [6] Aradilla, D., Azambuja, D., Estrany, F., Iribarren, J.I., Ferreira, C.A., and Aleman, C., *Polymer.Chem.*, 2,2011, 2548–2556.
- [7] Pinto, G.; Maaroufi, A.K.; *J.Appl.Polym.Science*, 96 (6), **2005**, 2011-2015.
- [8] Del Rio, C.; Acosta, J.L.; *J.Appl.Polym.Science*, 60 (3) ,**1996**,399-405.
- [9] Lima Pacheco, Ana P.; Araujo, Elmo.S.; de Azevedo, Walter M.; *Materials Characterization*, **2003**,50(2/3) ,245-248.
- [10] Seymour, R.B. ;(éd) *Conductive Polymers*.Plenum Press: New York, 13(9),**2002**.,615-625.
- [11] J.C. Dubois, P. Michel "Polymères Conducteurs" *Techniques de l'Ingénieurs*, 1(13), 1860, (1993)
- [12] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers* Second Edition. 365(1-2), 2002, 117-121.
- [13] Verma, D., Rao, A.R., and Dutta, V., *Sol. Energy Mater*, 93(9), 2009, 1482-1487.
- [14] N. Bohli. Thèse, Université de Bordeaux, France.(2009), 25-50.
- [15] T. Yamamoto, K. Saneshika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Letters Ed.*33(5) (2013), 3936–3962.
- [16] T. Yamamoto, K. Saneshika, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 , (1983) , 1497.
- [17] J. W. Lin, *Polym. Sci., Polym.Chem. Ed.* (1980) ,18,2869.
- [18] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chemistry Express*. 1 ,(1986),635.
- [19] N. Sato, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, *Synth. Met.*101 (1999) 132.
- [20] S. H. Jin, H. J. Lee, Y. K. Sun, H. D. Kim, K.N.Koh, Y.S. Gal, D.K. Park, *Eur. Polym.*
- [21] A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin, J. F. Fauvarque, *Journal of Power Sources* 80 (1999) 142.
- [22] L. Kreja, W. Czervinski, J. Kurzawa, M. Kurzawa, *Synth. Met.* 72 (1995) 153.
- [23] F. Andreani, E. Salatelli, M. Lanzi, F. Bertinelli, A. M. Fichera, M. Gazzano, *Polymer* 41 (2000) 3147.

- [24] T. Olinga, B. François, *Synth. Met.* 69 (1995) 297.
- [25] V.M. Niemi, P. Knuuttila, J.E. Österholm, J. Korvola, *Polymer*. 33 (1992) 1559.
- [26] M. R. Andersson, W. Mammo, T. Olinga, M. Svensson, M. Theander, O. Inganäs, *Synth. Met.* 101 (1999) 11.
- [27] S. Masubuchi, R. Imai, K. Yamazaki, S. Kazama, J. Takada, T. Matsuyama, *Synth. Met.* 101 (1999) 594.
- [28] S. Kitao, T. Matsuyama, M. Seto, Y. Maeda, S. Masubushi, S. Kazama, *Synth. Met.* 69 (1995) 371.
- [29] M.B. Inoue, E.F. Velasquez, M. Inoue, *Synth. Met.* 24 (1988) 223-229.
- [30] G. Kobmehl, G. Chatzitheodorou, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 2 (1981) 551.
- [31] J. Roncali, *Chemical Reviews* 92 (1992) 711-781.
- [32] C. Arbizzani, M. Catellani, M. Mastragostino, M. G. Cerroni, *J. Electroanal. Chem.* 423 (1997) 23-28.
- [33] O. A. Semenikhin, L. Jiang, T. Iyoda, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Synthetic Metals* 110 (2000) 195-201.
- [34] M. Leclerc, F. M. Diaz, G. Wegner, *Makromol. Chem.* 190 (1989) 3105-3116.
- [35] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers Second Edition*, 1998, by Marcel Dekker, INC.
- [36] F. Garnier, G. Tourillon, J. Y. Barraud, H. Dexpert, *J. Mat. Science* 20 (1985) 2687-2694.
- [37] *J. Chim. Phys.* 93 (1996), pp. 1332–1363
- [38] A.S. Zoolfakar, A. Rani, A. J. Morfa, S. Balendhran, A. P. O. Mullane, and K. K. Zadeh, *J. Mater. Chem*, 22 (2012) 21767.
- [39] *J. Chim. Phys.*, Vol. 94 (1997), pp. 503–521
- [40] *J. Chim. Phys.*, Vol. 75 (1978), pp. 324–328
- [41] S. Toll and J. Manson, An analysis of the compressibility of fiber assemblies, *Proceedings of the Sixth International Conference on Fiber-Reinforced Composites*, Institute of Materials, 32(5), 2001, 701-707.

Chapitre II

*P*rocédure expérimentale et
techniques de caractérisations

Chapitre II

Procédure expérimentale et techniques de caractérisations

Ce chapitre contient trois parties structurées comme suit:

- La première partie de ce chapitre passe en revue la méthode expérimentale et les différentes conditions utilisées dans ce travail.
- La deuxième partie est consacrée à une brève explication des différentes méthodes électrochimiques de dépôt utilisées.
- Dans la troisième partie on décrit les différentes Techniques de caractérisations.

II.1. Produits chimiques

II.1.1. Solvants et électrolyte support

Les solutions ont été préparées avec l'acétonitrile (CH_3CN). L'électrolyte support utilisé est le perchlorate de lithium (LiClO_4), ces composés (Aldrich) sont des produits purs pour analyse. L'électrolyte est choisi en raison de sa solubilité dans les solutions organiques et aqueuses et pour sa stabilité électrochimique sur un large domaine de potentiel.

II.1.2. Réactifs : monomère et semi-conducteurs dopants

Les réactifs utilisés sont : le bithiophène, comme des monomères avec une pureté de 99,99 % (produit Aldrich) et l'oxyde de cuivre (CuO) sous forme de poudre avec une pureté de 99 % (taille des particules ≈ 40 nm), comme semi-conducteur dopant.

Leurs structures chimiques moléculaires sont représentées à la (figure II.1) :

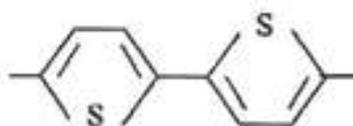


Figure II.1 : Structure moléculaire de bithiophène

II.2. Méthode expérimentale

Le montage expérimental que nous avons utilisé (Figure II.2) est constitué d'une cellule électrochimique à trois électrodes connectée à un Potentiostat/ Galvanostat de type Voltalab PGZ 301, piloté par un ordinateur qui enregistre les données. On utilise un agitateur magnétique pour éviter la précipitation à une température ambiante.

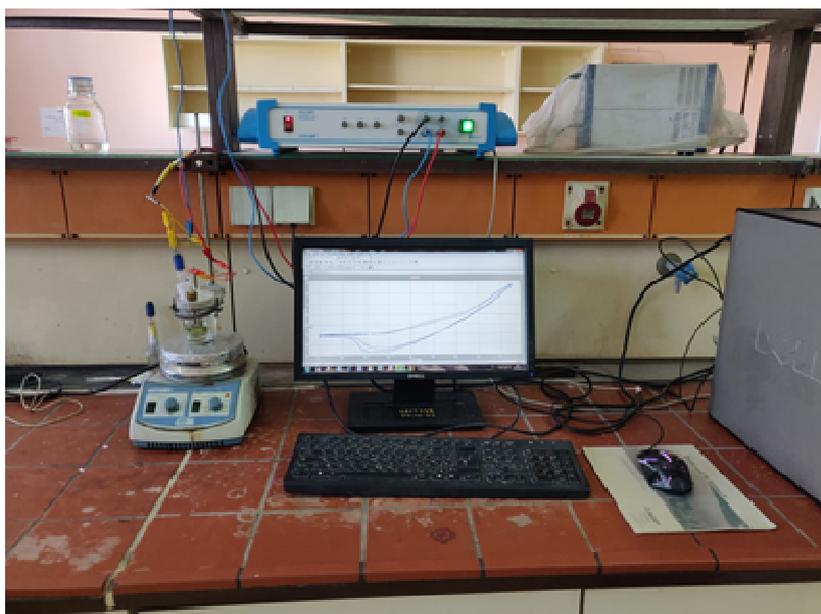


Figure II.2. Montage expérimental utilisé.

II.2.1 Cellule électrochimique

L'étude par voltampérométrie cyclique a été effectuée dans une cellule électrochimique à trois électrodes : L'électrode de référence est au calomel saturée (ECS), dont le potentiel par rapport à une électrode normale à hydrogène (ENH) est de + 0,242 V. L'électrode auxiliaire (contre électrode) est un fil de platine 1 mm de diamètre, l'électrode de travail c'est une lame FTO.

Avant chaque manipulation, les électrodes sont traitées sur un tissu avec la patte diamantée, elles sont ensuite rincées avec de l'eau distillée puis avec de l'acétone.

La (figure II.3) représente la cellule, l'électrode et le dispositif utilisé pour l'étude électrochimique.

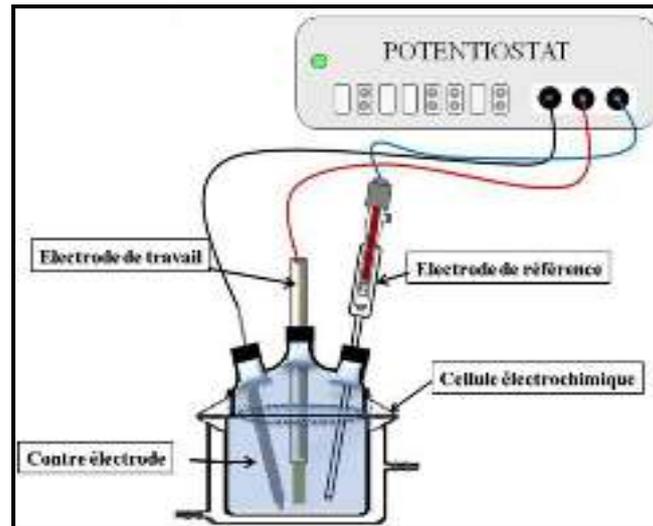


Figure II.3: Schéma présentatif de la cellule électrochimique utilisé.

II.3 Méthodes électrochimiques de déposition utilisées

II.3.1 Voltampérométrie cyclique (VC)

La voltampérométrie cyclique est la méthode électrochimique d'analyse la plus utilisée pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique. La voltamétrie cyclique ou la voltampérométrie cyclique est une méthode transitoire dans laquelle on applique à l'électrode de travail une tension (potentiel) qui varie linéairement en fonction de temps avec une vitesse (V) appelé vitesse de balayage [1]. Le potentiel appliqué à l'électrode est un signal triangulaire et symétrique ; il exprime par : $E = E_i \pm v(t)$ Ou:

E_i : Potentiel initial (volts)

V : Vitesse de balayage (v/s)

t : Temps (s)

Le principe général de la voltampérométrie est donc l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié à l'excitation (le potentiel) qui est responsable de la réaction électrochimique désirée. Cette opération est réalisée en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode (balayage de potentiel). Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées sous la forme intensité en fonction du potentiel comme si donnée dans la (figure II.4) [1].

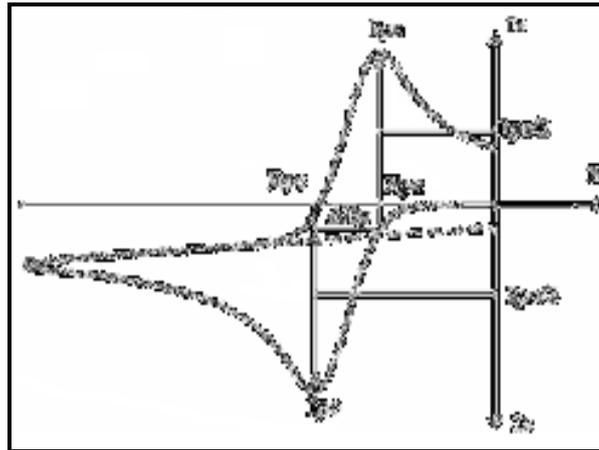


Figure II.4: Allure générale d'un voltampérogramme cyclique.

- ✓ I_{pa} , I_{pc} : Courants de pic anodique et cathodique.
- ✓ E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique.
- ✓ $E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: Les potentiels à mi-hauteur des pics anodiques et cathodiques.
- ✓ ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

- **Avantages de la voltampérométrie**

Parmi les principaux avantages de la voltampérométrie cyclique on peut citer :

- ✓ La rapidité des mesures.
 - ✓ La possibilité de stopper une suite de réaction en jouant sur le domaine de balayage du potentiel.
 - ✓ L'étude de la ré-oxydation des produits formés aux électrodes.
 - ✓ L'analyse des solutions et la détermination de la concentration des espèces présentes.
- La possibilité d'étudier des réactions inverses [2].

II.3.2 Chronoampérométrie (CA)

La chronoampérométrie est une technique électrochimique qui consiste à appliquer un potentiel choisi à partir de la voltamétrie cyclique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et de tracer la variation de la densité du courant circulant entre l'électrode de travail

et la contre électrode en fonction du temps [2]. Le tracé de la courbe chronoampérométrique appelée aussi transitoire courant-temps est caractérisé par trois étapes essentielles (Figure II.5)

Zone1: (Germination ou nucléation) : Correspond à la formation des premiers germes sur la surface de l'électrode de travail.

Zone2: (Croissance) : Correspond à la croissance de ces germes.

Zone3: (Diffusion) : Correspond au fait que la diffusion des ions devient l'étape limitante pour la croissance du film déposé.

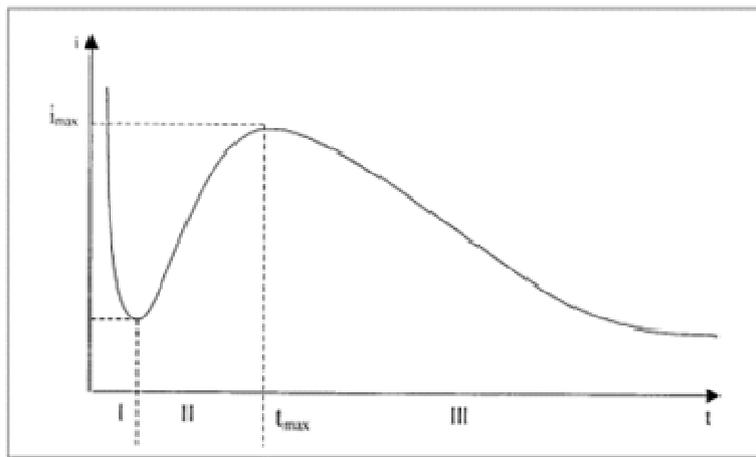


Figure II.5: Schéma théorique de la courbe courant-temps.

II.4 Techniques de caractérisation

II.4.1 Mesures de photo-courant (pc)

Cette technique permet de connaître le type du semi-conducteur ainsi que sa photoactivité. Elle ne peut être effectuée qu'à l'aide d'un système contenant une source lumineuse, un cumulateur d'éclairage (hacheur de lumière manuel avec certains intervalles de temps), une cellule à trois électrodes, et un Potentiostat/Galvano-stat (pour contrôler le potentiel appliqué et la vitesse de balayage) comme le montre la (figure II.6) [3].

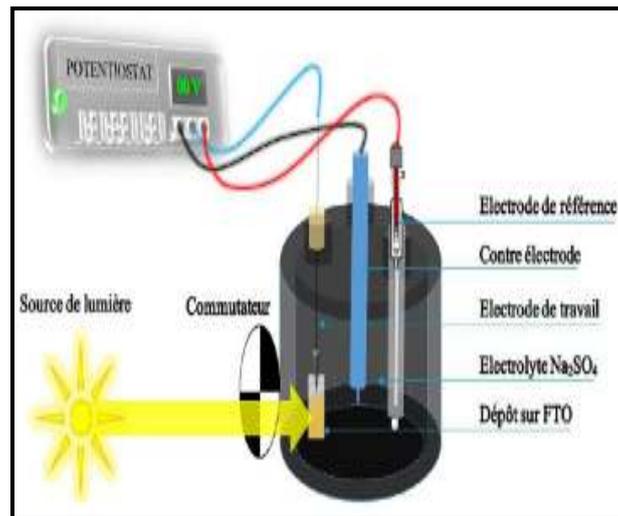


Figure II.6: Principe du système de mesure de photo-courant.

Une zone de déplétion est formée à la surface de l'électrode lors du contact de la couche semi-conductrice avec l'électrolyte. Comme il y a peu de transports disponibles, le courant est très faible. Lorsque l'électrode est éclairée, des paires électron-trou sont générées et séparées dans la zone de charge d'espace, ce qui génèrera un photo-courant. Son amplitude dépend des propriétés, des conditions de déposition : potentiel appliqué, et composition de l'électrolyte. Dans un semi-conducteur de type-n à circuit ouvert, le niveau de Fermi est généralement plus élevé que le potentiel d'oxydo-réduction de l'électrolyte (Figure II.7.a), les électrons seront transférés du semi-conducteur vers l'électrolyte. Par conséquent, une zone de déplétion positive est formée à la surface du semi-conducteur (Figure II.7.b).

Lorsque l'interface est éclairée avec une lumière d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite, les photons seront absorbés et des paires électrons-trous seront créées. Ces paires formées au-delà de la zone de déplétion se recombinent rapidement avec un dégagement de chaleur.

Cependant, des paires électron-trou formées dans la zone de déplétion seront séparées. Les trous se déplacent vers l'électrolyte et les électrons vers le semi-conducteur (Figure II.7.c). Par conséquent, le semi-conducteur de type-n va générer un photo-courant anodique. Le comportement du semi-conducteur de type-p est différent du semi-conducteur de type-n, la zone de déplétion est chargée négativement, de sorte que sous éclairage, les trous se déplacent vers le semi-conducteur et les électrons vers l'électrolyte, ce qui génèrera un photo-courant cathodique (Figure II.7.d. f) [4].

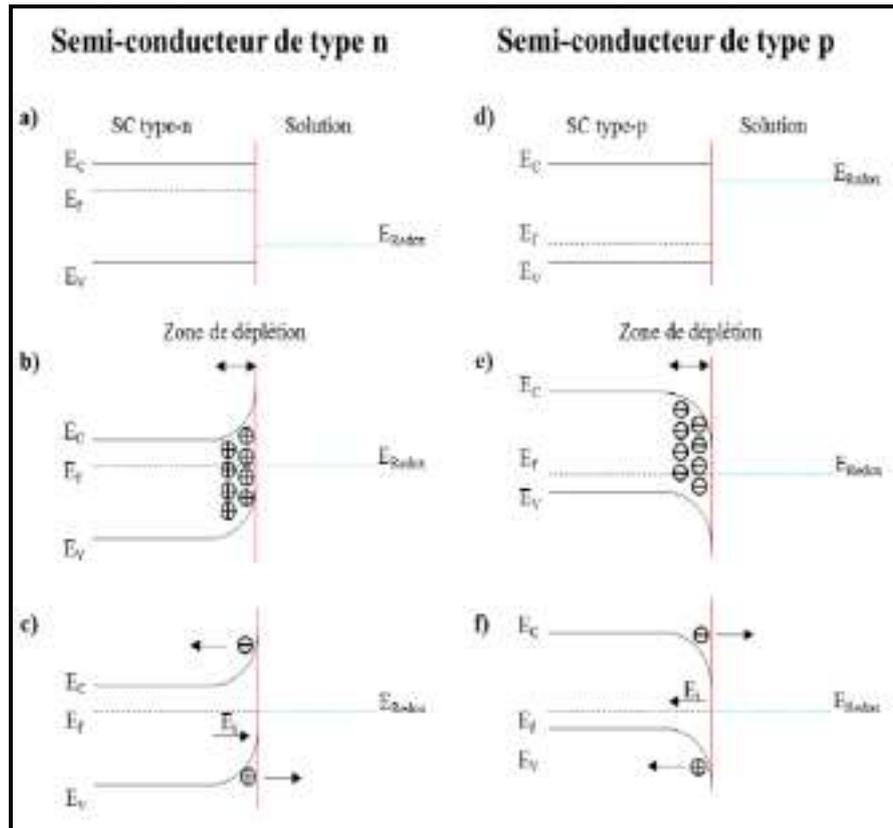


Figure II.7: Interface semi-conducteur/électrolyte (type-n à gauche et type-p à droite). Type n : (a) avant contact, (b) après contact, et (c) Sous éclairage Type p : (d) avant contact, (e) après contact et (f) Sous éclairage [4].

II.4.2 Spectroscopie UV Visible

- **Définition**

La Spectroscopie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'UV-lointain (10-200 nm), du proche-UV (200-400 nm), du visible (400-800 nm) ou du proche infrarouge (750-1400 nm).

Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Elle est basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde déterminée. Dans une molécule, les transitions électroniques ont lieu dans la région de l'ultraviolet et du visible [5].

La spectroscopie UV-Visible se réalise à l'aide d'un spectrophotomètre. Lorsque la cuve contenant la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Une partie de cette lumière incidente notée I_0 est absorbée par le milieu et le reste, noté I , est transmis. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0). La fraction de la lumière incidente absorbée par une substance de concentration C contenue dans une cuve de longueur l est donnée par la loi de Beer-Lambert : $A = \log(I_0/I) = \epsilon l C$. Avec :

- A : L'absorbance, c'est la capacité d'une espèce chimique à absorber une lumière (comprise entre 0 et 2)
- ϵ : Le coefficient d'extinction molaire (coefficient d'absorption molaire); c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). ϵ est le coefficient d'absorption spécifique si C en g/L ($L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$).
- l : La largeur (épaisseur) de la cuve en cm^{-1}
- C : La concentration de la solution ($mol \cdot L^{-1}$). [6]

- **Application**

A partir des spectres UV-Visible il est possible de déterminer la valeur de la largeur de la bande interdite (Gap) et les indices optiques. Les courbes expérimentales de transmission et d'absorption sont enregistrées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau sur la gamme de longueur d'onde allant de 200 jusqu'à 800 nm. Les cellules utilisées sont en quartz. Le spectrophotomètre est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel [6].

- **Appareillage**

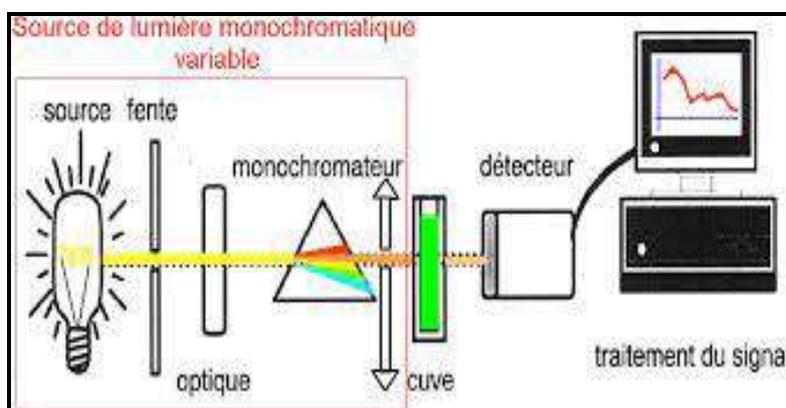


Figure II.8: Schéma de principe d'un spectrophotomètre.

- **Avantage de la méthode**

La spectroscopie UV-visible est un des outils les plus utilisés en analyse quantitative, les caractéristiques les plus importantes sont les suivantes:

- Un vaste champ d'application: un très grand nombre d'espèces absorbent le rayonnement UV-visible.
- Une grande sensibilité: les limites de détection sont comprises entre 10^{-4} à 10^{-6} M.
- Une bonne exactitude : les erreurs relatives sur la concentration sont de l'ordre de 1 à 5 %, et peuvent être réduites à quelque dixième de pourcent.
- La facilité de mise en œuvre : les mesures s'effectuent aisément et rapidement avec des appareils modernes [6].

II.4.3 Spectroscopie Infrarouge (IR)

Un spectromètre infrarouge est un dispositif qui permet de connaître les longueurs d'onde (ou les fréquences) infrarouges absorbées par un échantillon et de mesurer quantitativement cette absorption. L'analyse spectrochimique infrarouge fournit au chimiste des renseignements sur la nature de la structure des molécules (arrangement des atomes, distance entre atomes,...). [7]

- **Principe de fonctionnement**

La spectroscopie IR est basée sur l'interaction de la lumière IR avec le nuage électronique des liaisons chimiques. Généralement dans la majorité des spectroscopies optiques comme la spectroscopie de fluorescence, l'absorption d'énergie permet à un électron d'une liaison chimique de passer d'un état fondamental à un état excité. Dans le cas de la spectroscopie d'absorption IR, le rayonnement émis par la source polychromatique n'est généralement pas assez énergétique pour provoquer des transitions électroniques, mais il induit des transitions entre les niveaux d'énergie vibrationnelle [7].

- **Appareillage**

Il existe deux sortes de spectromètre IR: le spectromètre à balayage et le spectromètre à transformée de Fourier. * Un spectromètre IR à balayage s'agit du modèle le plus classique, semblable aux spectrophotomètres utilisés en spectroscopie UV-visible.

Un spectromètre IR à transformée de Fourier (FTIR) est identique à un spectromètre à balayage le système dispersif est remplacé par un interféromètre (de Michelson) dont la position est ajustée par laser. Ils sont composés des éléments suivants : source, échantillon, système dispersif et détecteur. Globalement, pour les deux types de spectromètres, les sources et les détecteurs peuvent être les mêmes [7]

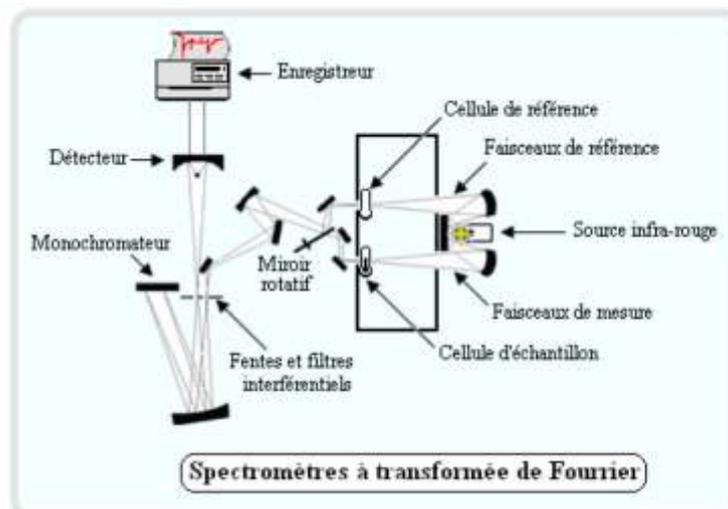


Figure II.9: Schéma du principe du spectromètre Infra-Rouge.

- **Application**

Les applications des rayonnements infrarouges sont très diverses et recouvrent tout le domaine de la thermique à basse température

L'infrarouge s'utilise essentiellement pour trois grands types d'applications :

- cuisson et polymérisation de revêtements sur divers supports.
- déshydratation et séchage.
- Chauffage

- **Avantage de la méthode**

Les bandes d'absorption des fonctions étaient relativement fixées du fait que la constante de raideur d'une liaison est peu modifiée par son environnement. Il est donc normal que la spectrométrie infrarouge serve en premier lieu à l'analyse fonctionnelle des composés. Par exemple, toutes les cétones ont dans leur spectre, une bande intense entre 1760 et 1650 cm^{-1} de même que les aldéhydes et les esters. Cette bande a été évidemment attribuée au groupe

C=O. Les domaines ont été progressivement précisés:

- ✓ 1725 - 1705 cm^{-1} cétones saturées;
- ✓ 1685 - 1665 cm^{-1} cétones insaturées.

On peut consulter les tableaux pour connaître les bandes d'absorption des principales liaisons et fonctions de différents composés [7]

II.4.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

- **Définition**

La microscopie électronique à balayage (MEB pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon [8].

- **Principe de fonctionnement**

Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent

distinguer des détails de 0.1 à 0.2 μm . Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles [9].

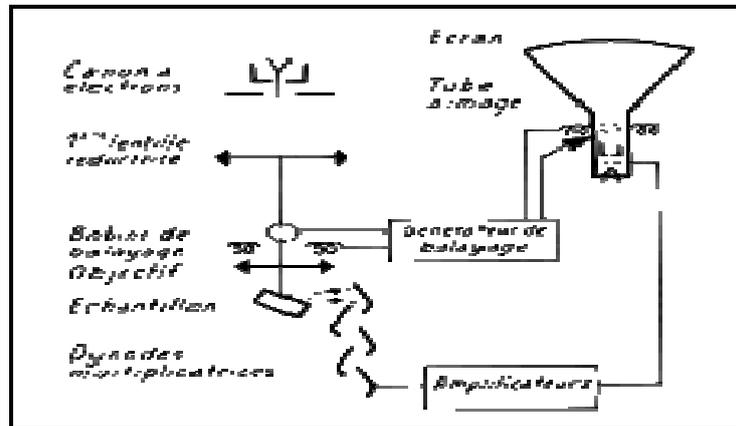


Figure II.10: schéma d'un microscope électronique à balayage.

- **Application**

Très populaire dans les laboratoires de recherche et développement, le MEB est également devenu un outil très répandu dans les unités de production fabrication, en tant qu'outil de contrôle industriel.

Une autre application des MEB dans les unités de production de semiconducteurs est la caractérisation de microparticules qui contaminent la surface des tranches : le but final est d'identifier la cause de la contamination afin de la supprimer. La particule dont la taille peut varier de 100 nm à 1 μm a été détectée par une machine d'inspection spécialisée qui communique les coordonnées des particules au MEB d'analyse. La sonde électronique d'un MEB peut être utilisée non pas pour observer, mais pour écrire et fabriquer. Il s'agit alors de lithographie à faisceau d'électrons [9].

II.4.5 Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique permettant d'étudier la topographie de surface, et permet de calculer la rugosité de dépôt. Il s'agit d'une technique qui consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un levier muni d'une pointe qui se déplace à l'aide d'un tube piézo-électrique en se basant sur les interactions (répulsives ou

attractives) entre les atomes de la pointe et ceux de la surface de l'échantillon. Un rayon laser envoyé sur l'extrémité du levier est réfléchi vers une photodiode qui détecte la variation de flexion du levier. La position verticale de l'échantillon est changée de façon à ce que les forces restent constantes pendant la mesure. La topographie de l'échantillon peut ainsi être déterminée [10].

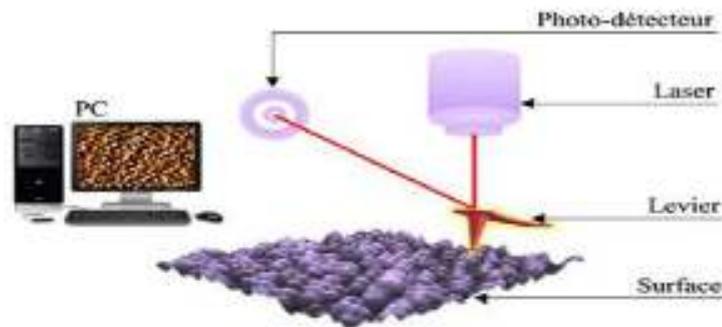


Figure II.11: Schéma de principe d'un microscope à force atomique (AFM).

Il existe trois modes d'utilisation [10] :

- **Mode contact** : La pointe effectue un balayage en (x, y) au contact de l'échantillon. La force de contact est maintenue constante en réajustant continuellement la position en z de la pointe pour tenir compte de la rugosité. Enfin, le fichier des positions en z permet de reconstruire la topographie et donner une image de la surface de l'échantillon.

- **Mode contact intermittent (tapping)** : Le levier est mis en oscillation à une fréquence donnée et à une amplitude fixe. L'échantillon exerce une force d'attraction de courte portée sur la pointe. L'amplitude de l'oscillation change. Elle est maintenue constante par déplacement de la hauteur z de l'échantillon. L'analyse de l'amplitude d'oscillation du levier permet de remonter à la topographie de la surface de l'échantillon.

- **Mode non-contact** : Ce mode est analogue au mode contact, mais en fixant la distance pointe-échantillon en utilisant aussi les forces attractives exercées par l'échantillon sur l'ensemble levier-pointe.

Les photos AFM obtenus pour les échantillons relatifs à cette analyse, sont obtenus à l'aide d'un appareil de microscopie à force atomique de type: **BRUKER, Model : ICON DIMENSION**), au Centre de Recherche en Technologies Industrielles (CRTI) à Chérag-Alger.



Figure II.12: Images photographiques de dispositifs utilisés par AFM (Marque : BRUKER Model : ICON DIMENSION).

II.4.6 Diffraction des Rayons X (DRX)

- **Définition**

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion.

L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme [11].

Les spectres DRX obtenus pour les échantillons relatifs à cette analyse, sont obtenus à l'aide d'un diffractométrie de rayons X de type: **BRUCKER Model: D8 DISCOVER**, au Centre de Recherche en Technologies Industrielles (CRTI) à Chéraga-Alger, relié à un micro-ordinateur par lequel nous avons pu tracer des courbes.

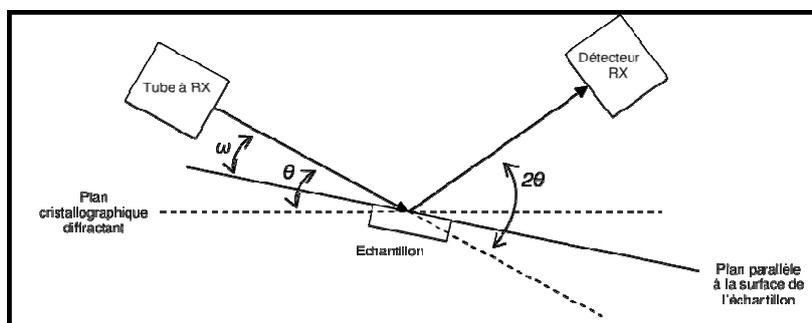


Figure II.13: schéma explicatif de la DRX.



Figure II.14: Images photographiques de dispositifs utilisés par DRX. Principe de fonctionnement

Le principe de la DRX consiste à faire diffracter les rayons X sur un échantillon solide plat ou une poudre. La diffraction se fait suivant la loi de Bragg lorsqu'il existe une organisation des atomes dans le solide suivant des plans cristallins [11].

- **Application**

On présente ici des exemples d'utilisation assez courants de la diffraction X sur poudre:

- Mise en évidence du caractère cristallisé (structure périodique) ou amorphe (structure désordonnée)
- Identification d'une phase cristallisée
- Mise en évidence de distorsions cristallographiques
- Effets de taille des ions
- Effet de la température
- Etude d'un phénomène (cinétique de réaction): exemple de la déshydratation du gypse [11].

Références:

- [1] H. H. Kausch, N. Heymans, C. J. Plumer, P. Decroly; Matériaux Polymères: propriétés mécaniques et physiques, Traité des matériaux, Tome 14, presses Polytechniques et Universitaires Romandes. (2001) 275.
- [2] B. Trémillon, électrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2, édition Masson, Paris. 1 (1993) 632.
- [3] Matériaux Polymères: propriétés mécaniques et physiques, Traité des matériaux, Tome 14, presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2001).
- [4] M. S-Rehbach, J. H. Sluyters dans: A.J. Bard (Ed.). Electroanalytical Chemistry. Marcel Dekker, New York, 15 (1989).
- [5] I. Y. Bouderbala, A. Herbadji, L. Mentar, A. Beniaiche, A. Azizi. J.Elec, Mater. 47 (2018) 2000.
- [6] F. Kermiche " Elaboration de couches minces ZnO par ablation laser et caractérisation physique ", Thèse de Doctorat, Université Frères Mentouri -Constantine (2015).
- [7] Edmond Becquerel, La lumière, ses causes et ses effets. Sources de lumière, Paris, 1,1867, 141.
- [8] H. Busch, "Berechnung der Bahn von Kathodenstrahlen im axialsymmetrischen elektromagnetischen Felde ", Annalen der Physik. 386(25) (1926) 973.
- [9] M. Knoll et E. Ruska, "Das Elektronenmikroskop ", Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. 78(1932) 318.
- [10] O. Baka, " Dopage électrochimique des oxydes métalliques: Applications aux photovoltaïques ", Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, (2015)
- [11] P. Caussin, J. Nusinovici, D. W. Beard, *Adv. X-Ray Anal.* 31(1988) 423.

Chapitre III

Résultats et discussions

Chapitre III

Synthèse et caractérisation de matériaux composites hybride : polymère organique conducteur + semi-conducteur inorganique (CuO-PBTh)

Dans ce chapitre, tous les résultats expérimentaux obtenus sont présentés et discutés. la première partie est consacrée à la caractérisation électrochimique des films élaborée par voltampérométrie cyclique; caractérisations structurales (DRX), morphologiques (MEB, AFM), optique (UV-visible), spectrométrie (IR) et photoélectrochimiques des films de polymères organiques conducteurs polybithiophène (PBTh), et du matériau hybride (CuO-PBTh).

III.1 Polymérisation de bithiophène (BTh)

La polymérisation du bithiophène sur une électrode de FTO a été étudiée par voltampérométrie cyclique en milieu organique (CH_3CN) contenant 10^{-1}M de perchlorate de lithium (LiClO_4) et 10^{-2}M de bithiophène (BTh). L'enregistrement des courbes est fait sur une gamme de potentiel comprise entre 0 et 1700 V/ECS à une vitesse de balayage de 25 mV/s.

La figure III.1 représente l'enregistrement successif de voltammogrammes cycliques correspondant au monomère, nous remarquons lors du balayage de potentiel positif une vague d'oxydation qui est observée à 1.1V/ECS, la vague est clairement observée que lors du premier cycle ceci est attribué à l'oxydation du bithiophène.

Lors de balayage retour de potentiel, on observe un large pic cathodique aux environs de 0.36 V/ECS attribué à la réduction de film de polymère formé sur l'électrode FTO, une augmentation de l'intensité de courant des vagues d'oxydation et des pics de réduction, est aussi observée au fur et à mesure qu'un film se dépose sur l'électrode. [1].

La formation du film de polymère est accompagné par un changement réversible de couleur qui vire du rouge brique lors de l'oxydation, au bleu nuit lors de la réduction.

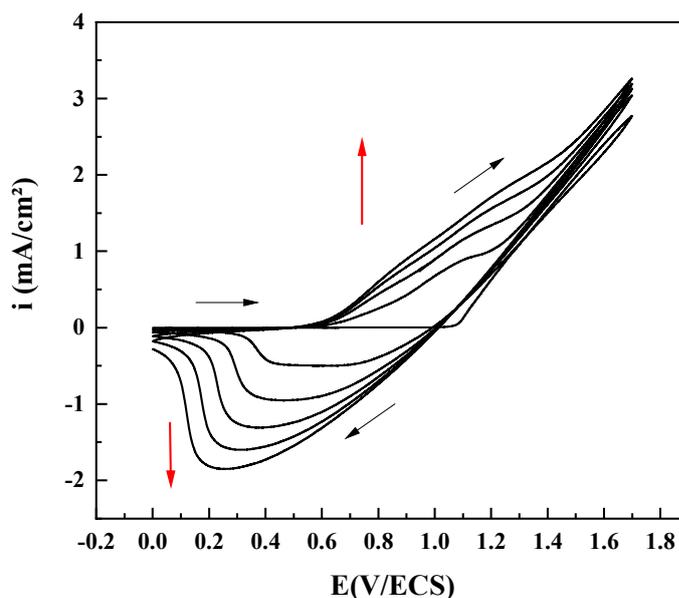


Figure III.1. Voltampérogrammes cyclique, relatif à une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) sur une électrode de PBTh obtenus dans un domaine de balayage de potentiel compris entre 0 et 1700 V/ECS à $v = 25 \text{ mV/s}$.

Le film ainsi formé sur l'électrode de FTO a été analysé dans une solution de perchlorate de lithium (LiClO_4) contenant uniquement l'électrolyte support

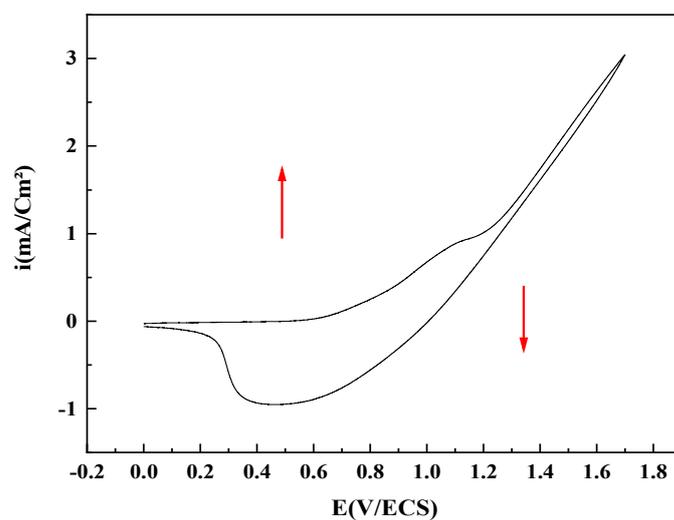


Figure III.2. Voltampérogrammes d'Analyse du film de PBTh dans ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4 10^{-1} \text{ M}$) obtenus dans un domaine de potentiel compris entre 0 et 1700 V/ECS, $V_b = 25 \text{ mV/s}$

Comme le montre la figure III.2 le Voltampérogramme montrent lors de balayage de potentiel anodique un large vague à 1.1V/ECS correspondant à l'oxydation du polymère et lors du balayage retour un courant cathodique au environ de 0.5 V/ECS correspondant à la réduction du polybithiophène, ce qui suggère que les propriétés électrochimiques du film de polymère obtenu sont ce qui suggère que les propriétés électrochimiques du film de polymère obtenu sont électrochimiquement stable.

III.2 Synthèse des films composites hybrides organique-inorganique

La même étude que celle fait précédemment avec le bithiophène a été effectuée également en présence de CuO pour différentes concentration (5 et 10%), le comportement électrochimique a été étudié dans une solution ($\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ 10^{-1}M), sur un domaine de potentiel compris entre 0 et 1700 V/ECS, à $v = 25$ mV/s, avec une légère agitation est effectuée, pour réhomogénéiser la solution.

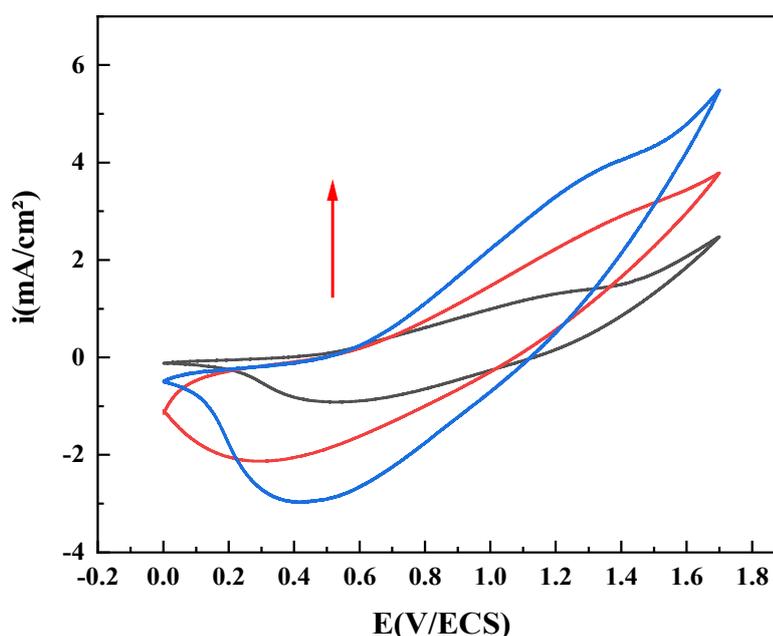


Figure III.3: Voltampérogramme cycliques relatifs à une solution de BTh 10^{-1}M , obtenus pour différentes concentrations de CuO enregistrées à $v = 25$ mV/s, entre 0 et 1700 V/ECS

L'ensemble des vagues d'oxydation augmenté au fur et à mesure que l'oxyde de cuivre est ajouté à la solution a potentiel située a 1.3V/ECS et lors de retours on remarque une vague de réduction à 0.4 V/ECS donc on a une relation parallèle quand la concentration augmenté

l'intensité des vagues est augmenté, ce qui suggère l'activité du film qui se forme est améliorée avec l'ajout l'oxyde [2]. Ainsi comme la montre les courbes dans la figure III.3, nous remarquons lors du balayage de potentiel les valeurs de l'intensité sont augmentées proportionnellement avec l'augmentation de la concentration de l'oxyde de cuivre CuO.

Le schéma si dessus représente le mécanisme de formation de matériau composite PBTh-CuO.

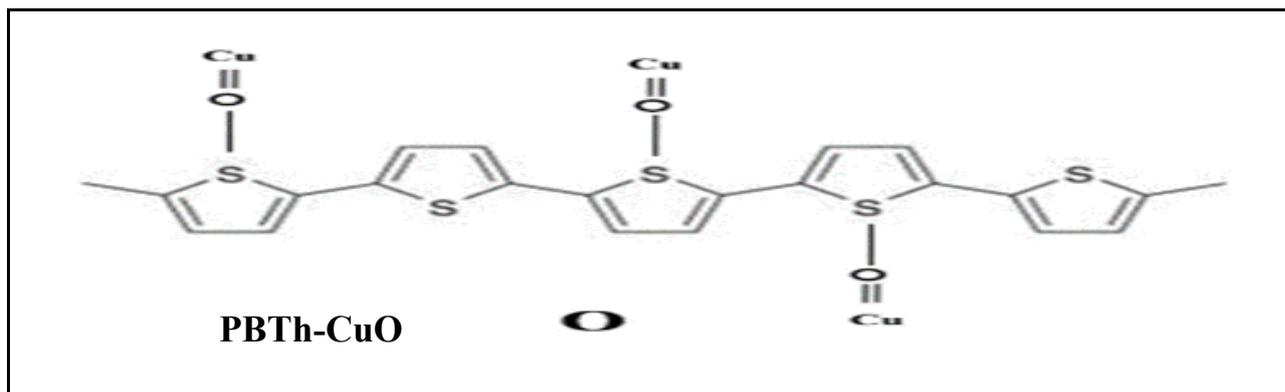


Figure III.4. Mécanisme de formation de matériau composite CuO- PBTh.



Figure III.5. Photographie des différents dépôts de matériaux, PBTh, CuO-PBTh sur le substrat FTO.

D'après ces images on observe que le film de CuO-PBTh change sa couleur par rapport à le PBTh seul (rouge brik → bleu nuit) ce changement de couleur a été confirmé par les méthodes de caractérisation.

III.3 Mesure de photo-électrochimique

La figure III.6 montre la variation de la densité de courant en fonction du temps réalisés en absence et en présence de la lumière chaque 20 second dans la solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$, à un potentiel imposé de -400 mV/ECS .

On remarque que lorsque le film de polymère (PBTh) et de matériau composite hybride (CuO-PBTh) est exposé à la lumière la densité de charge est diminué ce qui signifie un courant cathodique (vers les valeurs négatives) puis après quelque seconde il se stabilise est reviennent à leur état initial, ce qui montre que le film de polybithiophène et le matériau CuO-PBTh sont des semi-conducteur de type **P** [3-4].

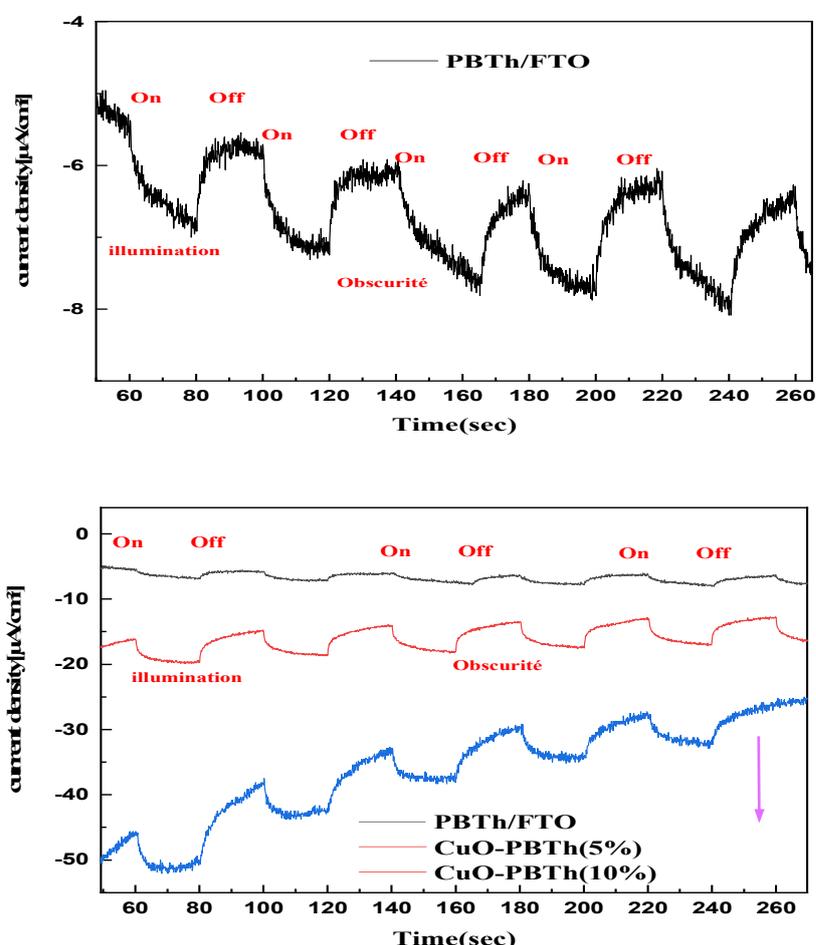


Figure III.6. Chronoampérométrie de film de PBTh et du CuO-PBTh/FTO dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) /ITO, en absence (off) et en présence (on) de la lumière blanche, d'une intensité de 100 mW.cm^{-1}

III.4. Mesures de Mott-Schottky (M-S)

III.4.1. Polybithiophène (PBTh)

L'analyse de Mott-Schottky est l'une des méthodes utilisées pour étudier l'interface électrolytique des semi-conducteurs, elle fournit des informations sur la densité des donneurs ou d'accepteurs (ND, NA) ainsi que le potentiel de la bande plate (Ebp). Elle est basée sur la mesure de la capacité de la charge d'espace de la couche semi-conductrice en fonction du potentiel ($f(E) = 1/C^2$).

La technique implique la mesure de la capacité de la région de charge d'espace en fonction du potentiel imposé suivant l'équation de Mott-Schottky [5, 6].

$$C_{sc} \text{ type-p : } \frac{1}{C^2} + \frac{-2}{\epsilon \epsilon_0 A^2 N^d} \times \left((E - E_{bp}) + \frac{kT}{q} \right)$$

Où C_{sc} est la capacité différentielle de la couche de charge espace, q est la charge élémentaire (1.6×10^{-19} C), ND et NA sont respectivement densités des porteurs pour les donneurs et les accepteurs (cm^{-3}) ϵ la constante diélectrique de semi-conducteur (pour PBTh $\epsilon = 3.5$ [7] et pour le CuO $\epsilon = 12$ [8] ϵ_0 la permittivité du vide 8.85×10^{-12} F m⁻¹ K la constante de Boltzmann (1.38×10^{-3} J K⁻¹), Ebp le potentiel de bande plate E est le potentiel appliqué à travers la région de charge d'espace, $\frac{kT}{q}$ est le terme qui est égale à 0.0257 V à 298 K et A est la surface d'électrode ($\approx 1 \text{ cm}^2$).

La figure présente la courbe de Mott-Schottky de PBTh/ITO obtenues dans un électrolyte CH₃CN/LiClO₄ (10^{-1} M), la fréquence et l'amplitude sont fixées à 200 Hz et 10mV/ECS. Il est clair que la pente de la partie linéaire de courbe de la capacitance en fonction du potentiel appliqué dans la zone de déplétion est négatif, Ceci indique bien que ces échantillons sont des semi-conducteurs est de type P [9].

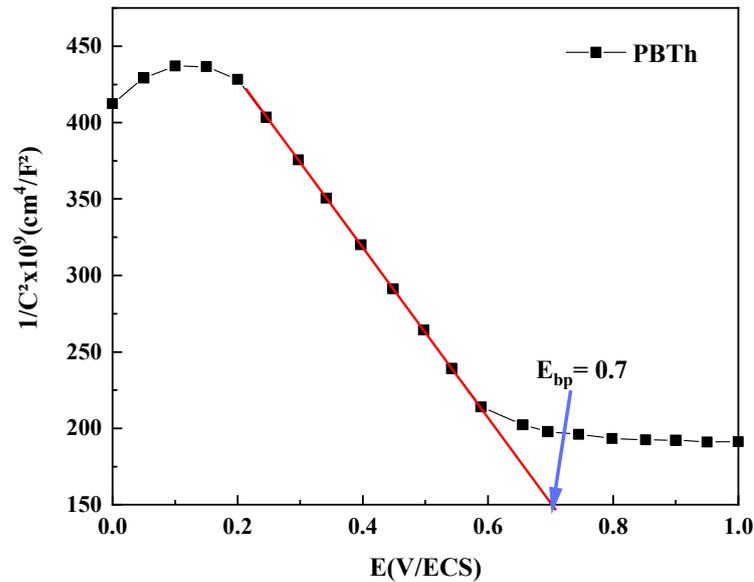


Figure III.7. Courbes de Mott-Schottky de PBTh/FTO dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1} M) pour une fréquence de 0.2 kHz.

III.4.2. Matériau hybride (CuO-PBTh/ITO)

La figure III.18 présente les courbes de Mott-Schottky de matériau composite hybride (CuO-PBTh/ITO) obtenues dans un électrolyte support de $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-1}M); la fréquence et l'amplitude sont fixées à 0.2 KHz et 10 mV/ECS.

Il est clair que la pente de la partie linéaire de courbe de la capacitance en fonction du potentiel appliqué dans la zone de déplétion est **négalif**, Ceci indique bien que cet échantillon est un semi-conducteurs de type **P** [9].

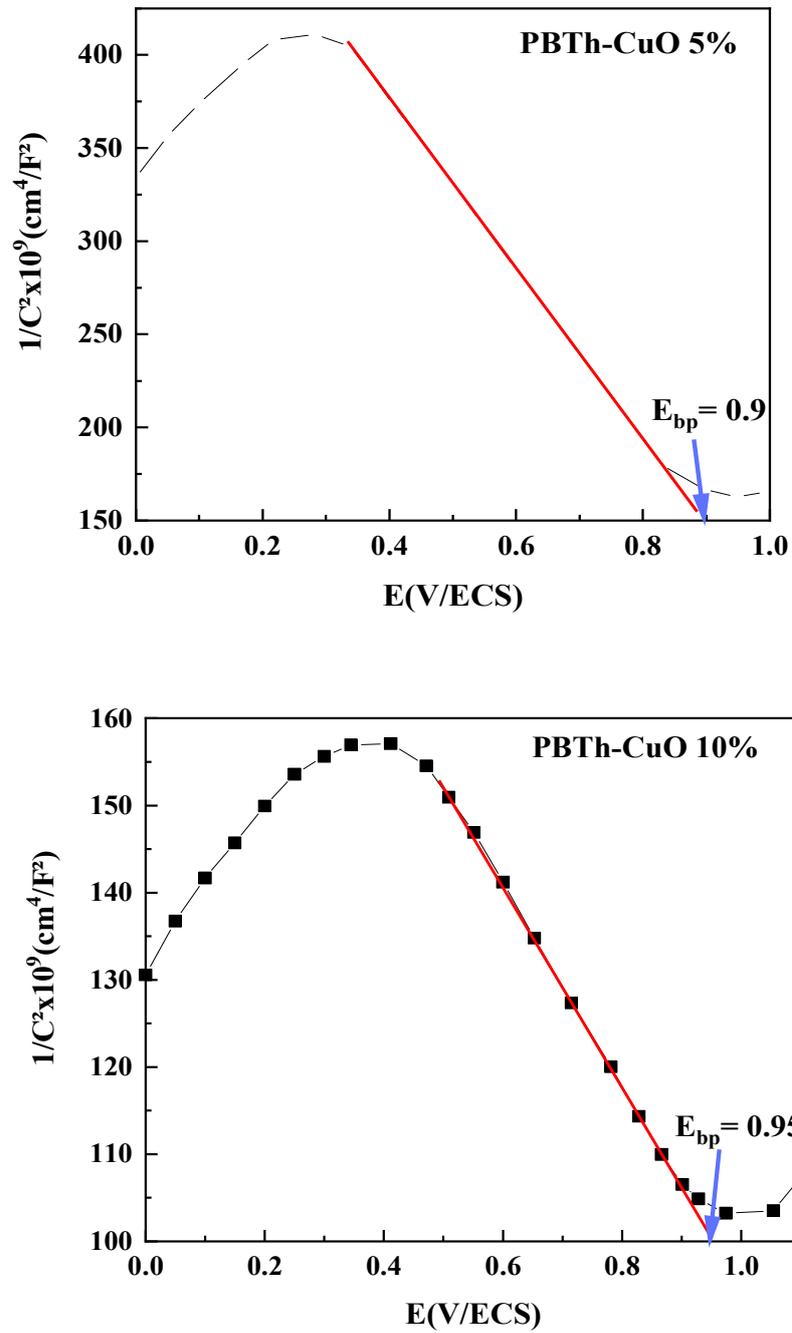


Figure III.8. Courbes de Mott-Schottky de CuO-PBTh/FTO dans une solution de $\text{CH}_3\text{CN/LiClO}_4$ (10^{-1} M) pour une fréquence de 0.2 kHz.

Tableau III.1. Valeurs expérimentales d'Ebp et de NA, obtenue

Echantillon	Type	N_A (cm ⁻³)	Ebp (V/ECS)
PBTh/FTO	P	2.12×10^{19}	0.7
PBTh-CuO (5%)	P	9.03×10^{19}	0.89
PBTh-CuO (10%)	P	3.4×10^{20}	0.94

D'après le **tableau III.1**, il est clair que l'échantillon (PBTh/FTO) de type **p** présentent une densité de porteurs de charge (NA) diminue de l'ordre 10^{19} cm⁻³ et la densité de porteurs de charge pour l'échantillon (CuO-PBTh) augmente par coïncidant avec l'augmentation de la concentration de l'oxyde CuO est à l'ordre de 10^{20} cm⁻³. On peut constater que la meilleure conductivité électrique est obtenue pour la microstructure CuO-PBTh grasse à la grande concentration de porteur de charge.

III.5 Techniques de caractérisations

III. 5. 1 Caractérisation par spectroscopie UV- visible

Dans le but d'étudier les propriétés optiques du matériau examiné, en utilisant la spectroscopie UV-Vis. Les spectres d'absorption UV-visible des films de PBTh et de matériau composite CuO-PBTh obtenus et enregistrés dans le domaine compris entre 350 et 1100 nm sont présentés sur la figure III.9.

On observe dans le cas de PBTh une seule bande, située à $\lambda_{\max} = 464$ nm et Abs=2.207. La bande est dans le domaine du visible, la bande d'absorption est caractérisé est attribué à la transition des électrons de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HUMO) à la plus basse orbitale non occupée (LUMO) qui est liée à la transition électronique $\pi \rightarrow \pi$ du polymère (polybithiophène) qui à indiquer la formation des langues chaines de polymères conjuguées [10].

Dans le cas de matériaux composite CuO-PBTh se trouve déplacer vers une grande valeur de l'Absorbance à différents concentration (5% Abs=2.768, 10% Abs=3.794) qui se traduit par un décalage bathochrome [11].

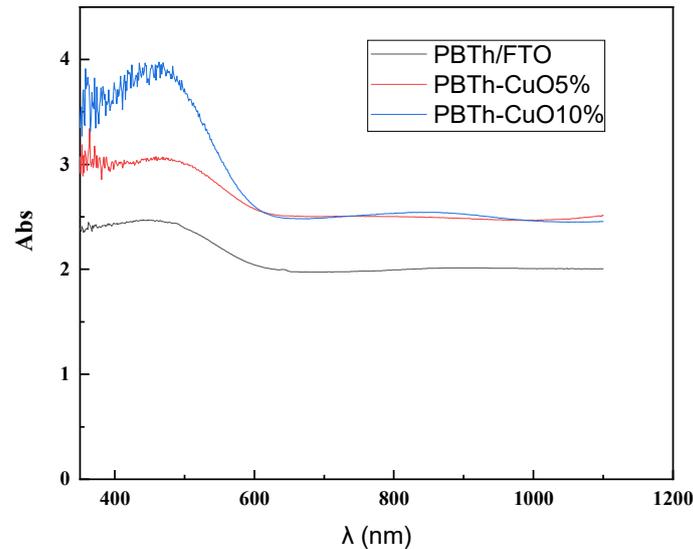


Figure III.9. Spectre UV-visible des films de polybithiophène et de matériau composite CuO-PBTh déposés sur l'FTO.

Tableau III.2 : Principaux paramètres de spectroscopie Uv-vis

Matériaux	Abs	λ max (nm)
PBTh/FTO	2.207	464
PBTh-CuO (5%)	2.768	464
PBTh-CuO (10%)	3.794	464

La bande interdite peut être calculée à partir du spectre de transmission, en balayant tout le domaine d'énergie on trace $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie d'un photon $E = h\nu$ (sachant que $E = h\nu$, et que l'on extrapole la partie linéaire de $(\alpha h\nu)^2$ jusqu'à l'axe des abscisses, on obtient la valeur de E_g de PBTh et de CuO-PBTh à différentes concentrations [11] Les énergies de gap du CuO déposé à différentes concentrations sont représentées sur la Figure III.10.

A partir de ces courbes, on constate que la valeur des énergies du gap optique de PBTh est 1.88 eV et de PBTh à différentes concentrations (5%, 10%) déposées à 1.83 eV et 1.81 eV respectivement. La Figure III.10 présente la variation de l'énergie du gap optique E_g de PBTh et de PBTh-CuO à différentes concentrations.

On constate une diminution du gap optique quand la concentration de CuO croît de 5% à 10%.

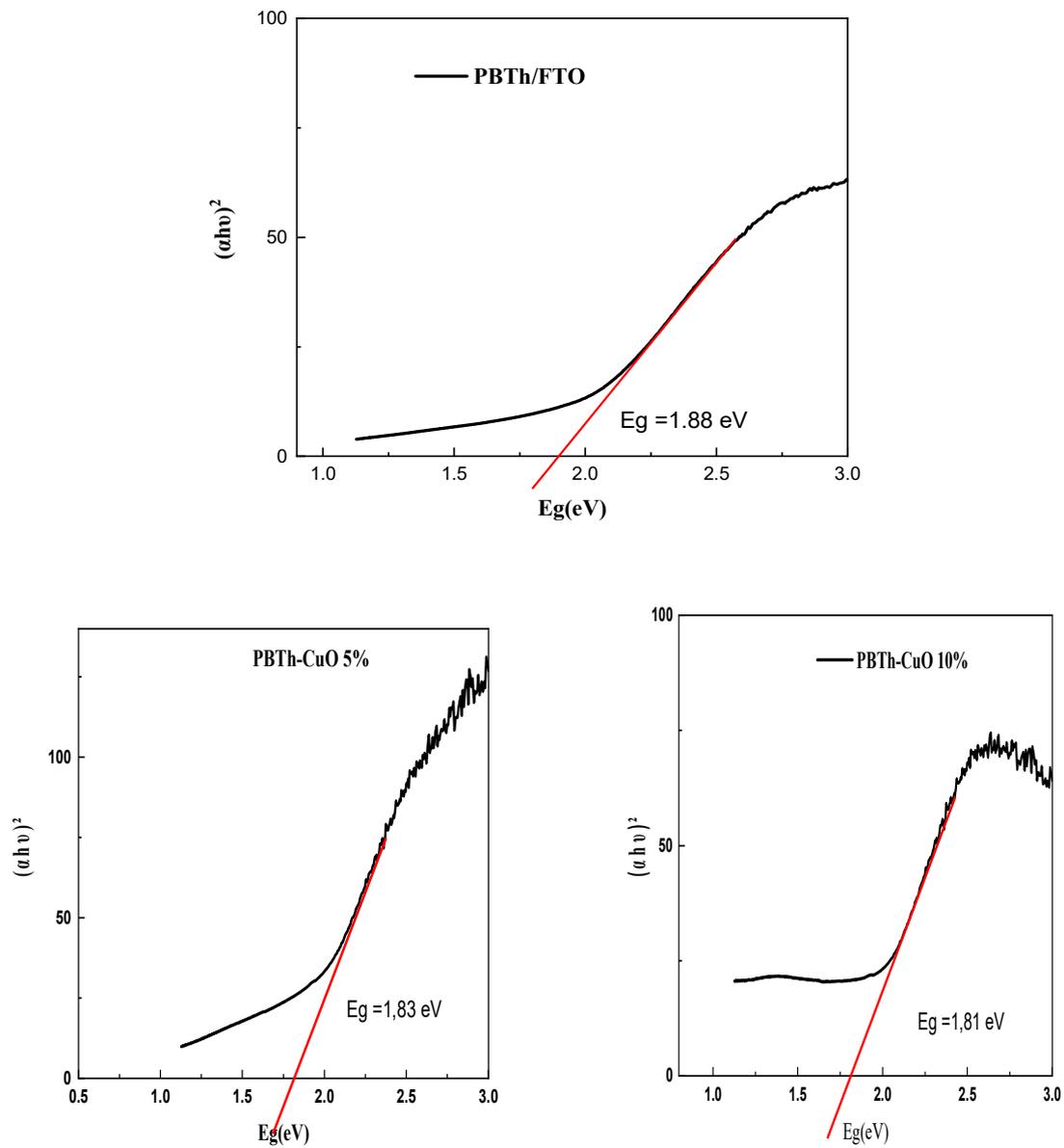


Figure III.10. Tracé de T_{auc} de PBTh et de matériau composite hybride CuO-PBTh à différentes concentrations.

Tableau III.3 : Estimation des énergies du gap optique E_g des films de polybithiophène (PBTh), et de matériau composite CuO-PBTh.

Echantillon	PBTh	CuO-PBTh 5%	CuO-PBTh 10%
Energie de gap (eV)	1.88	1.83	1.81

III. 5. 2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres infrarouges (FTIR) des films de polybithiophène (PBTh) et de matériau composite CuO-PBTh sont présentés à la figure III.8, les spectres enregistrés dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 4000 et 500 cm^{-1} .

Le spectre infrarouge de film PBTh/FTO montre une bande d'absorption à 777 cm^{-1} . Due à la vibration d'élongation de la liaison C-S [11].

La bande d'absorption à 1628 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C=C du cycle du thiophène. e. 2330-2400 cm^{-1} attribuée à la poly conjugaison dans la molécule PBTh [11].

La bande d'absorption à 2341 cm^{-1} attribuée à l'élongation =C-H (délocalisation des électrons π pour former un radicale cation) [11], la bande d'absorption à 1050 cm^{-1} attribuée à l'élongation =C-O, et la bande d'absorption 1202 cm^{-1} attribuée à l'élongation C=O, une bande d'absorption à 1341 cm^{-1} attribuée à l'élongation C-H.

On observe une large bande à 3569 cm^{-1} attribuée à la bande de vibration de groupement =C-H. Le spectre infrarouge de film CuO-PBTh/FTO montre une bande d'absorptions attribuées à la présence des petits pics entre 400-470 cm^{-1} correspondent à la vibration Cu-O [12-13] et les autre bande sont les même avec le spectre de PBTh/FTO.

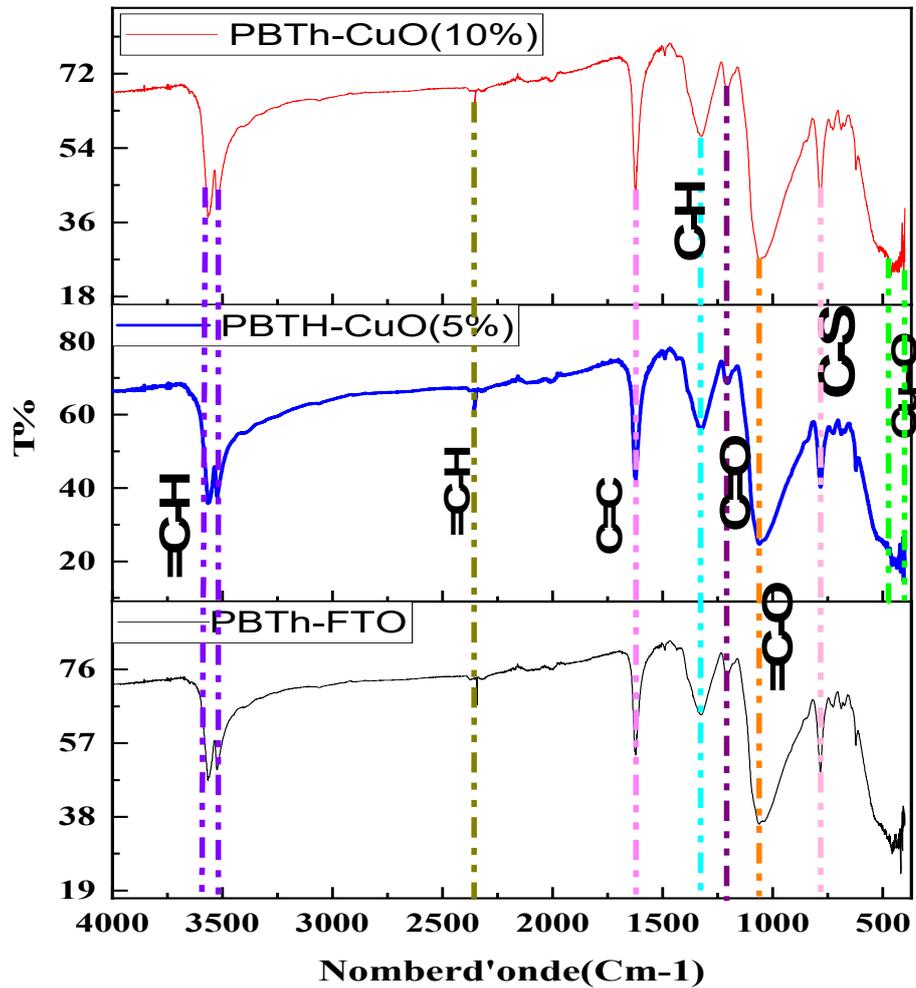


Figure III.11. Spectre FTIR de PBTh et de matériau composite hybride CuO-PBTh.

III. 5. 3 Caractérisation morphologique par MEB

Les films de polybithiophène obtenu sur FTO ont été caractérisés par MEB (figure III.12). La photo MEB de PBTh (a) présente par un dépôt pulvérulent, épais avec une structure poreuse et amorphe et de forme sphérique homogène. Ceci a été montré dans d'autres travaux [14], les photos MEB de de matériau CuO-PBTh suggère que les particules de semi-conducteurs inorganiques (cuO) ont été incorporées dans le polymère conducteur organique (PBTh), l'observation de ces photos MEB montre que le CuO possède une surface cubique ceci a été observés par J. Roncali et al [15].

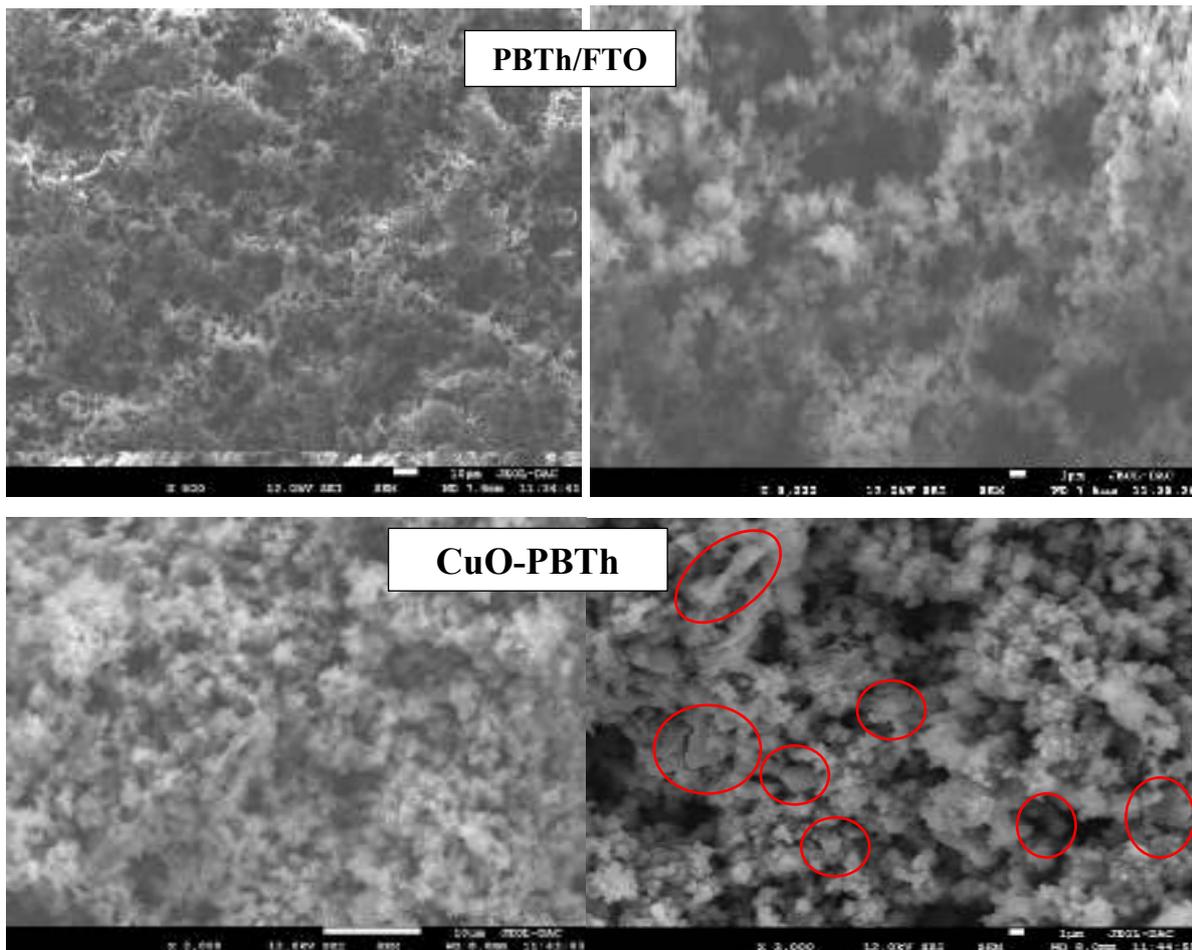


Figure III.12: Image MEB de la surface des couches minces PBTh, et de composite CuO-PBTh sur le substrat ITO

III. 5. 4 Analyse par énergie dispersive X-ray (EDX)

L'analyse par la spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X (EDX) de PBTh et de matériaux composite PBTh-ZnO/ITO à été présenté dans la Figure III.13

On remarque que le matériau composite CuO-PBTh contenant un fort taux de soufre (S) à 2.3 KeV due aux l'élément du PBTh et d'oxygène (O) à 0.5 KeV et l'existence de métal Cuivre (Cu) à (0.9 ; 8;8.9) KeV montre que la surface de PBTh est incorporée par des grains de CuO, la présence d'oxygène(O) et Chlore(Cl) montre par le spectre EDX correspondant aux l'électrolyte support (LiClO₄) dopés sur la surface composite. Les autres éléments (Sn, S, Cl,) sont caractéristiques de la présence de traces de substrat et le solvant.

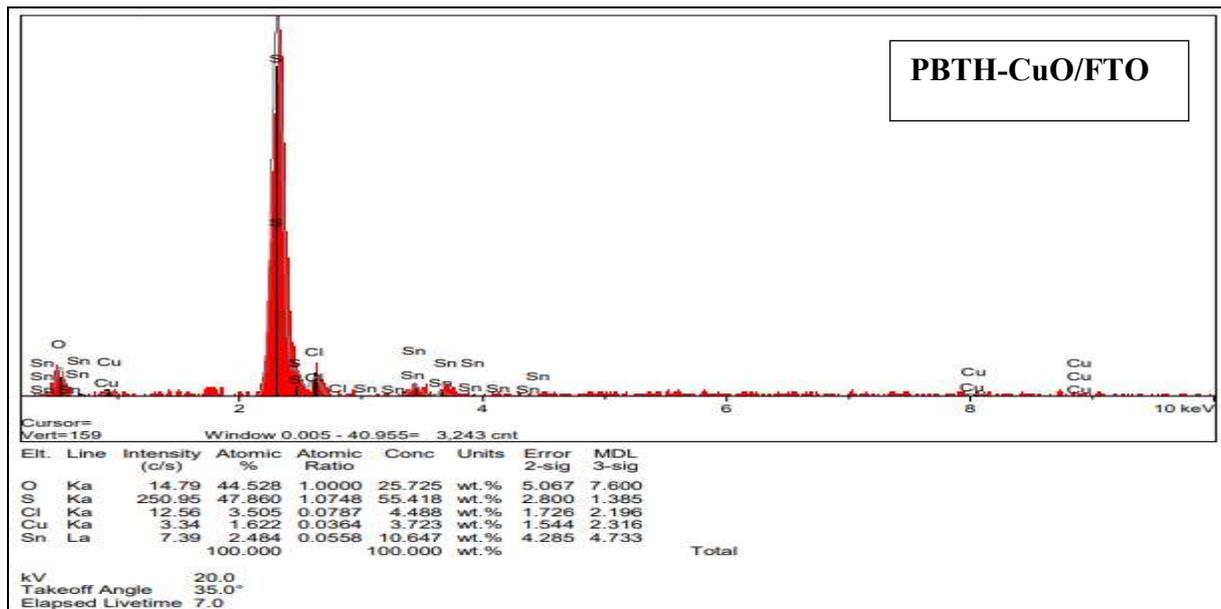
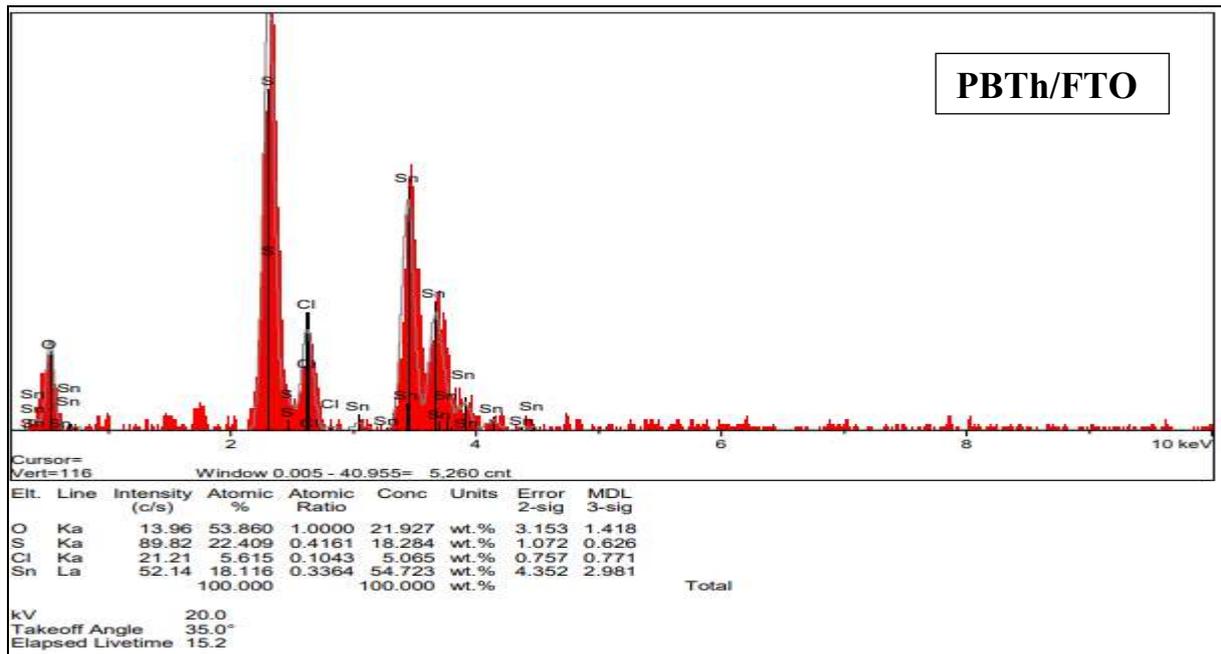


Figure III.12 Spectres d'énergies (EDX) pour les films minces des couches minces PBTh, et de composite CuO-PBTh.

Le tableau III.4 représente les différentes compositions de chaque échantillon.

Tableau III.4 Composition chimique des échantillons de PBTh et CuO-PBTh

Echantillon %	S	O	Cu
PBTh/FTO	22.4	53.8	/
PBTh-CuO	47.8	44.5	1.62

III. 5. 5 Analyse par microscope à force atomique (AFM)

La topographie de PBTh et du CuO-PBTh synthétisés ont été analysées par microscopie à force atomique (AFM), qui permet de rendre compte des paramètres importants concernant les dépôts tel que la hauteur et la rugosité du film.

La figure III.14 montre des images AFM en 2D et 3D des couches déposées sur des lames de FTO, la topographie du film de PBTh montre que la surface du polymère obtenue est lisse et homogène, cependant, la topographie du film de CuO- PBTh montre que ces films sont étroitement emballés sous forme d'aiguille [16], ce qui suggère que l'ajout de CuO conduit à la modification de la morphologie du film de polymère.

On remarque que la rugosité du film du polymère augmente, en raison de l'incorporation de nanoparticules d'oxyde de cuivre, cette rugosité dépend des conditions d'électrodépositions et de l'épaisseur des films, le tableau (III.5) présente les différentes valeurs de la rugosité.

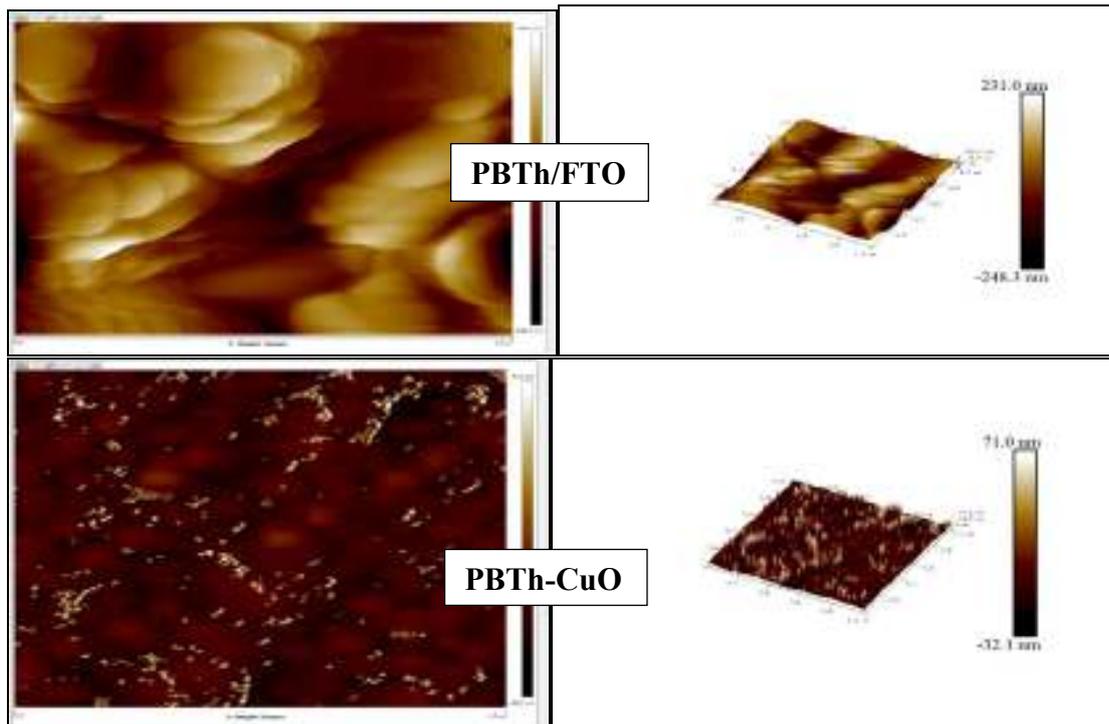


Figure III.14. AFM : 3D et 2D topographie de PBTh/FTO et CuO- PBTh.

Tableau III. 5. Les différents valeurs de la rugosité des des échantillons de PBTh/FTO et CuO-PBTh

Echantillon %	La rugosité (nm)
PBTh/FTO	134
PBTh-CuO	619

III. 5. 6 caractérisations structurales par DRX (AFM)

La figure III. 15. représente un diffractogramme de rayons X pour CuO incorporée sur la matrice de polymère PBTh préparé par la VC sur le substrat de FTO il indique des pics a des faibles orientations à $2\theta = 36.06^\circ$, 54.89° , 83.69° et 89.19° , l'indexation de ces pics correspondant respectivement aux plans (022), (033), (051) et (053) de la structure cubique de CuO comme il a été observé par MEB, avec la carte standard (JCPDS 41-1049)

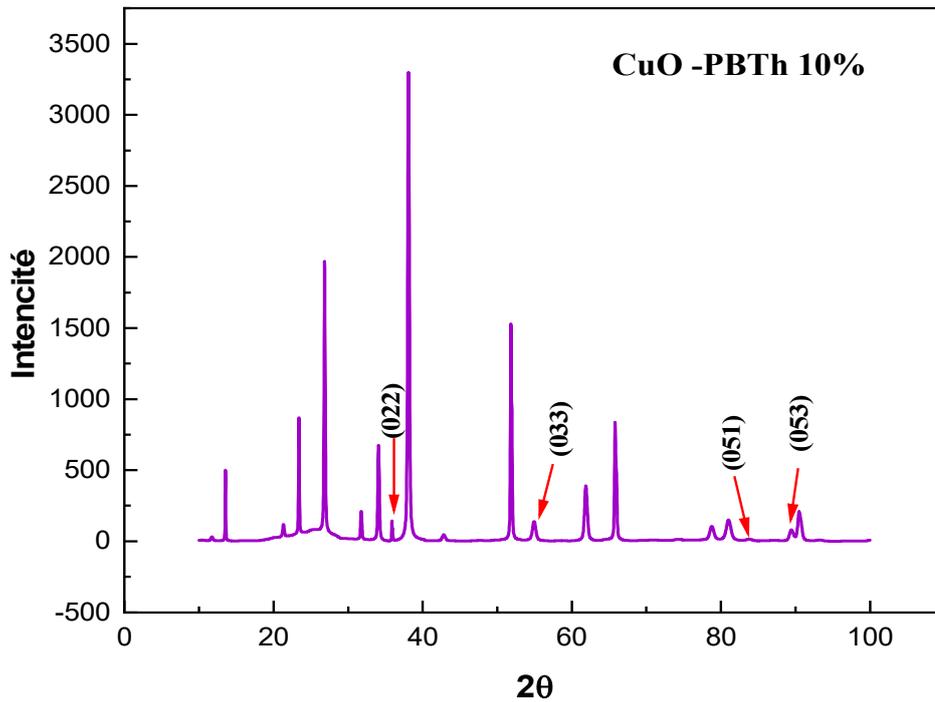


Figure III.13 : Spectre de rayons X des échantillons de matériau CuO-PBTh.

En utilisant la formule de Scherrer donnée par l'équation ci-dessus et à partir du spectre de diffraction des rayons X sur la poudre des cristallites de CuO on a estimé la taille de particule:

$$D=0.94\lambda/\beta \cos \theta$$

Où

D : le diamètre moyen des cristallites ;

λ : la longueur d'onde des rayons X utilisés ;

β : la largeur à mi-hauteur mesurée pour chaque pic de diffraction ;

θ : L'angle de diffraction de Bragg de chaque pic de diffraction.

$$D= 128.8 \text{ nm}$$

Références

- [1] L. Lamiri, B. Nessark, F. Habelhames, L. Sibous, *J. Mol. Struct.* 1143 (2017) 282.
- [2] Z. Xu, M. Wang, J. Zhao, C. Cui, W. Fan, J. Liu, *Electrochimica Acta*; 125 (2014) 241.
- [3] H. Wang, Y. Huang, Z. Tan, X. Hu, *Analyt. Chim. Acta.* 526 (2004) 13.
- [4] Q. Lei, G. Qiang, S. Yonghai, L. Zhuang, Y. Xiurong, *Sens. Actuators B.* 107 (2005)303.
- [5] C. H. Ahn, Y. Y. Kim, D. C. Kim, S. K. Mohanta, and H. K. Cho, *J. Appl. Phys.*105(1) (2009) .
- [6] O. Lupan, V. M. Guerin, I. M. Tiginyanu, V. V. Ursaki, L. Chow, H. Heinrich Pauporte, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 211 (2010) 65.
- [7] F. Habelhames, L. Lamiri, Z. Wided, B. Nessark, *Advanced Materials Research*; 428 (2012) 78.
- [8] R. V. Kummar, Y. Diamant, A. Gedanken, *Chem. Mater.* 12 (2000) 2301.
- [9] W. Wang, D. Wu, Q. Zhang, L. Wang, M. Tao, *J. Appl. Phys.*, 107 (2010) 123717.
- [10] N. Benmerabet. " Elaboration et caractérisation des matériaux hybrides (organique-inorganique)", UNIVERSITE FERHAT ABBAS - SETIF 1 (2021)
- [11] M. Ak, E. Şahmetlioğlu, L. Toppare. *J. Electroanal. Chem*; 621 (2008) 55.
- [12] J.M. Xu, H.S.O. Chan, S.C. Chung, Ng.T.S, *Synth. Met*; 132 (2002) 63.
- [13] H. Li,R. Liu, Y.Liu, H.Huang, H.Yu, H.Ming, S.Lian,S.Tong and Z. Kang“Carbon quantum dots/Cu₂O composites with protruding nanostructures andtheir highly efficient (near) infrared photocatalytic behavior”*Mater. Chem* 22 (2012) 17470.
- [14] X. An, K. Li, and J.Tang“Cu₂O/Reduced Graphene Oxide Composites for the Photocatalytic Conversion of CO₂”*ChemSusChem.* 7 (2014) 1086.
- [15] J. Roncali, F. Garnier, M. Lemaire, R. Garreau, *Synth. Met*; 15, (1986) 323- 331.
- [16] Sajad Pirsā, Mohsen Zandi, Hadi Almasi, siyamak Hasanlu Department of Food Science and Technology, Faculty of Agriculture, University of Urmia, Urmia, Iran.13 (2015) 1.
- [17] M.M. Aqil, M.A. Azam, M.F. Aziz, R. Latif, *J. Nanotechnol.* 9 (1) (2019) 114.

Conclusion

Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé électrochimiquement un nouveau matériau hybride à base de polymère organique-inorganique (PBTh) incorporer par un semi-conducteur inorganique (CuO), l'étude a été menée en milieu organique $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-2}M) par voltampérométrie cyclique, sur une lame FTO

Le matériau composite hybride (CuO-PBh) à différentes concentration (5 et 20%) a été électrodéposé avec succès sur l'électrode et analysé par voltampérométrie cyclique et par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) dans un milieu organique $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-2}M).

L'analyse par voltampérométrie cyclique montre une vague du potentiel anodique lors du balayage allé et une vague du potentiel cathodique lors le balayage retour qui sont caractéristique respectivement de l'oxydation et de la réduction de polymère (PBTh) et du matériau composite hybride (CuO-PBTh). L'intensité des courants du vague s d'oxydation et de réduction augment au cours du cyclage, indique que le film de polymère ou de matériau composite est entrain de se faire sur la surface de l'électrode FTO.

La morphologie des dépôts du film composite (CuO-PBTh) a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) et révélé que il y'a des modifications significatifs dans le film de polymère leurs de l'ajout de CuO à différent masses (5 et 10%), les résultats obtenus ont confirmé encore par microscope à force atomique (AFM).

La formation de polymère (PBTh) et du matériau composite hybride (CuO-PBTh) ont été confirmé par les Spectres d'énergies (EDX), le spectre diffraction des Rayons X (DRX) indique que les films PBTh est amorphe. Cependant le matériau composite hybride (CuO-PBTh) la présence du CuO sous forme des cristaux de structure cubique et détermine les orientations de ces cristaux par les indices de Miller (hkl) telle que les plans (022), (033) et (051) et (022).

Les courbes de Mott-Schottky de polymère organique conducteur (polybithiophène) et le matériau composite révèlent un comportement d'un semi- conducteur de type **P**.

Enfin les tests photoélectrochimiques à potentiel imposé, nous ont confirmé la nature photoélectroactive des films PBTh et (CuO-PBTh). L'intensité des photocourants a été diminuée avec l'augmentation de la concentration de l'oxyde de cuivre, ces résultats nous a permet de possibilités d'application de ces matériaux dans les cellules photovoltaïques hybrides.

Résumé

Au cœur de ce travail, on a synthétisé par voie électrochimique un matériau composite hybride à base de polymères organiques conducteurs le polybithiophène (PBTh), modifiés par l'incorporation d'un semi-conducteur CuO, la polymérisation a été faite par voie électrochimique dans un milieu organique $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-2}M) sur un électrode oxyde (FTO), les films obtenus sont caractérisés par voltampérométrie cyclique (VC), MEB, FTIR, UV-visible AFM, , DRX, l'étude photoélectrochimie et de Mott-schottky.

L'analyse des films obtenus par voltampérométrie cyclique montre des pics anodiques et cathodiques caractéristiques de l'oxydation et de la réduction des films formés.

La présence des particules de CuO dans le film de polymère améliore les propriétés électrochimiques, optiques et électroniques de polymère, ces résultats ont été confirmés par les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail.

Mot clé: Polybithiophène, matériau composite hybride, oxyde de zinc, gap optique photoélectrochimie.

Abstract

In this work, a hybrid composite material based on conductive organic polymers polybithiophène (PBTh), modified by the incorporation of a semiconductor ZnO, was synthesized by electrochemical method in an organic medium $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-2}M) on (FTO) electrode, the obtained films are characterized by cyclic voltammetry (VC), FTIR, UV-visible AFM, EDX, DRX, photoelectrochemistry and Mott Schottky study.

The analysis of the films obtained by cyclic voltammetry shows anodic and cathodic peaks characteristic of the oxidation and reduction of the films formed.

The presence of ZnO particles in the polymer film improves the electrochemical, optical and electronic properties of the polymer. These results were confirmed by the different characterization techniques used during this work.

Keywords: Polybithiophen, hybrid composite material, photoelectrochemistry, copper oxide, optical gap

ملخص:

في قلب هذا العمل، قمنا بتركيب مادة مركبة هجينة تعتمد على بوليمرات عضوية موصلة بوبيبثيوفين (PBTh) وتم تعديلها عن طريق دمج أشباه موصلات CuO، وتم إجراء بلمرة كهروكيميائية في $\text{CH}_3\text{CN}/\text{LiClO}_4$ (10^{-2}M) وسط عضوي على قطب كهربائي (FTO)، تتميز الأفلام التي تم الحصول عليها بمقياس فوق-تمتر دوري (، SEM، FTIR، AFM، مرئي الأشعة فوق البنفسجية، XRD، وكيمياء كهروضوئية ودراسة شوتكي Mott- يظهر تحليل الأفلام التي تم الحصول عليها عن طريق قياس فوق-تمتر دوري قمم انوديك وكاثودية مميزة للأكسدة والآنزال الأغشية متكونة تظهر مخططات معاوقة قوساً دائرة عند ترددات عالية متبوعاً بخط مستقيم عند ترددات منخفضة والتي هي على التوالي مميزة عملية نقل شحنة وعملية انتشار بحت. إن وجود جسيمات أكسيد زنك في فيلم بوليمر يحسن خصائص كهروكيميائية وبصرية والإلكترونية لبوليمر، وقد تم تأكيد هذه النتائج من خلال تقنيات توصيف مختلفة المستخدمة لال هذا العمل.

كلمات رئيسية: بوبيبثيوفين، مادة مركبة هجينة، أكسيد زنك، فجوة ضوئية كهروضوئية