



*Faculté des sciences Appliquées*  
**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES**



## **Mémoire de Master Académique**

**Domaine :** Sciences et Technologie

**Filière :** Génie des procédés

**Option :** Génie chimique

### ***Elaboration d'un matériau d'électrode à base de silicium/polymère/métal***

Présenté par :

**BENTRIA A.Djebbar**

**DJEDIDI A.Hakim**

Soutenu le : 26/06/ 2018

Devant le Jury :

Dr .GUERDOUH Amel

Président

UKM-Ouargla

Dr .BAKA Widad

Examineur

UKM-Ouargla

Dr. SELLOUM Djamel

Encadreur

UKM-Ouargla

Année Universitaire : 2017/2018

# Remerciements

*Nos remerciements vont d'abord à Allah, le tout puissant, clément et miséricordieux pour nous avoir donné la volonté et le courage pour accomplir notre études.*

*Nos remerciements vont particulièrement à notre encadreur Dr. SELLOUM Djamel pour la confiance et l'intérêt qu'il nous a témoignés tout au long de l'élaboration de ce travail, pour son aide précieuse et ses conseils pertinents.*

*Nous tient à remercier également les membres du jury qui ont bien voulu accepter de juger notre travail, trouvent ici, l'expression de notre reconnaissance et de nos remerciements anticipés.*

*Nos parents sont la source de notre réussite et de notre fierté. Qu'ils trouvent ici, l'expression de nos reconnaissances et de notre grand amour !*

*On souhaite aussi adresser nos remerciements les plus sincères aux personnes qui nous ont apportés leurs aide et qui ont contribués à l'élaboration de ce mémoire*

*Enfin, on adresse nos plus sincères remerciements à tous nos amis, qui nous ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.*

# *Dédicaces*

*À mes parents, mes frères, mes sœurs,*

*À mes amies et tous ceux qui me sont  
chers*

*Je dédie ce modeste travail*

***A. HAKIM***

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail*

*À mes parents, mes frères, mes sœurs,*

*Aux personnes dont j'ai bien aimé*

*la présence dans ce jour,*

*À mes amies et tous ceux qui me sont chers*

***A.DJEBBAR***

# SOMMAIRE

Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
INTRODUCTION GENERALE	1
<b>Chapitre I : GENERALITES ET DEFINITIONS</b>	
Introduction	2
I. Généralité sur les semi-conducteurs	2
I.1. La notion des semi-conducteurs	2
I.2. Bandes d'énergie et les semi-conducteurs	2
I.3. Types des semi-conducteurs	3
I.3.1. Semi-conducteurs intrinsèques	3
I.3.2. Semi-conducteurs extrinsèques	3
I.3.2.1. Semi-conducteurs extrinsèques de type N	4
I.3.2.2. Semi-conducteurs extrinsèques de type P	4
I.4. Quelques applications des semi-conducteurs	4
I.4.1. Les applications en électronique	4
I.4.2. Les applications optoélectroniques	4
I.4.2.1. Détecteurs de radiation électromagnétique	4
I.4.2.2. Les émetteurs de radiation électromagnétique	5
II. Généralité sur les polymères organiques conducteurs	5
II.1. Historique sur les polymères organiques conducteurs	5
II.2. Définition	5
II.3. Structure des polymères conducteurs	6
II.3.1. Structure chimique	6
II.3.2. Structure électronique	6
II.4. Types de polymères conducteurs :	7
II.4.1. Polymère conducteur électronique	7
II.4.1.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)	7
II.4.1.2 Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)	7
II.4.2. Polymères conducteurs ioniques	7
II.5. Application des polymères conducteurs	7
III. Polyaniline	8
III.1. Généralités	8
III.2. Structure de polyaniline	8
III.3. Applications	10
IV. Généralité sur le cuivre	11
IV.1. Introduction	11
IV.2. Propriétés physico-chimiques du cuivre	11
IV.3. Les alliages de cuivre	12

V. Généralité sur l'étain	13
V.1. Introduction	13
V.2. Propriétés physicochimique de l'étain	13
V.3. Les alliages de l'étain	13
VI. Généralités sur les électrodes modifiées	14
VI.1. Introduction	14
VI.2. Définition	15
VI.3. Type des électrodes modifiées	15
VI.3.1. Electrodes modifiées par un film métallique	15
VI.3.2. Electrodes modifiées par un film de polymères	15
VI.3.3. Electrode modifiées par un film de polymères contenant des microparticules métalliques	15
VI.3.3.1. Méthode A: Réduction directe de l'EM dans une solution de sel métallique	15
VI.3.3.2. Méthode B: Echange d'ions, puis réduction électrochimique	15
VI.4. L'électrodéposition	16
VI.4.1. Principe de l'électrodéposition	16
VI.4.1.1. Transfert de masse	16
VI.4.1.2. Transfert de charge	16
VI.4.1.3. Cristallisation (formation de dépôt)	16
VI.4.2. Electro polymérisation d'un film de polymère	17
VI.4.2.1 Electro polymérisation d'un film de polyaniline	17
VI.4.2.1.1. Mécanisme de polymérisation de l'aniline	17
VI.5. Application des électrodes modifiées	18
VII. Généralité sur les cellules photovoltaïques	18
VII.1. Historique	18
VII.2. Principe	18
VII.3. Principaux types de cellules solaires	19
VII.3.1. Cellules photovoltaïques inorganiques	19
VII.3.1.1. Les cellules à base de silicium	19
VII.3.1.2. Les cellules à base d'arséniure de gallium	19
VII.3.1.3. Les cellules CIS ou CIGS	19
VII.3.1.4. Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe)	19
VII.3.2. Cellules photovoltaïques organiques	19
VII.3.2.1. Les cellules de type Schottky	19
VII.3.2.2. Les cellules hétérojonction de type bicouche	19
VII.3.2.3. Les cellules hétérojonction de type réseaux interpénétrés	20
VII.3.2.4. Les cellules hybrides sensibilisées par un colorant	20
VIII. Etudes en relation avec ce travail	20
Conclusion	21
Références bibliographiques de chapitre I	22

<b>Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	
Introduction	25
I. Produits chimiques	25
II. Montage et appareillage électrochimique	25
II.1. Les électrodes	25
II.1.a. Electrode de référence	25
II.1.b. Electrode auxiliaire	26
II.1.c. Electrode de travail	26
III. Techniques électrochimiques	26
III.1 Voltammétrie cyclique	26
III.1.1. Introduction	26
III.1.2. Principe de la méthode	26
i) Expression mathématique du courant et du potentiel de pic	28
ii) Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques	28
III.1.3. Avantages de la méthode	29
III.2. Chronoampérométrie	29
III.3. Chronopotentiométrie	30
III.4. Impédance	30
III.4.1. Principe de la méthode	31
III.4.2. Avantages de la méthode	32
Conclusion	33
Références bibliographiques de chapitre II	34
<b>Chapitre III : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION</b>	
Introduction	35
III. Electrodéposition des métaux (Cu, Sn) sur silicium	35
III.1. Electrodéposition de Cuivre sur Si	35
III.1.1. Essai à blanc	35
III.1.2. Voltammétrie cyclique de Cu sur Si	36
III.1.2.1. Influence de pH sur le dépôt de cuivre	37
III.1.2.2. Influence de vitesse de balayage	37
III.1.2.3. Effet de concentration	40
III.1.3. Chronoampérométrie de Cu sur Si	41
III.2. Electrodéposition de Sn sur Si	42
III.2.1. Voltammétrie cyclique de Sn sur silicium	42
III.2.1.1. Influence de pH	43
III.2.1.2. Influence de vitesse de balayage	44
III.2.2. Chronoampérométrie de Sn sur Si	46
III.3. Electrodéposition de l'alliage (Cu/Sn) sur Si	47
III.3.1. Voltammétrie cyclique de l'alliage (Cu/Sn) sur silicium	47
IV. Electro polymérisation de poly aniline sur le silicium	48

IV.1. Voltammétrie cyclique de l'aniline sur silicium	48
IV.2. Chronoampérométrie de l'aniline sur Si	49
IV.3. dépôt du cuivre dans la poly aniline	49
IV.4. dépôt du l'étain dans la poly aniline	50
IV.5. dépôt du l'alliage Cuivre-Etain dans le PANI	51
V. Caractérisation par spectroscopie impédance du matériau composite	52
V.1. Caractérisation du matériau composite Si/PANI	52
V.2. Caractérisation du matériau composite Si/PANI-Cu	53
V.3. Caractérisation du matériau composite silicium/étain	54
V.4. Caractérisation du matériau composite Silicium/PANI-alliage(Cu-Sn)	55
V.5. comparaison entre les matériaux composites	56
Conclusion	57
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	58

<b>Liste des figures</b>	
<b>Figure I.1</b> : les bandes d'énergie.	2
<b>Figure I.2</b> : La conductivité électrique à température ambiante de quelques types de matériaux.	3
<b>Figure I.3</b> : Le principe de la photoconduction dans les semi-conducteurs.	5
<b>Figure I.4</b> : Structure de quelques polymères organiques conducteurs.	6
<b>Figure I.5</b> : Schéma d'une cellule typique de l'OLED .	8
<b>Figure I.6</b> : Molécule d'aniline	9
<b>Figure I.7</b> : Formule générale pour différentes formes de base de polyaniline	9
<b>Figure I.8</b> : Les principales formes de la polyaniline	9
<b>Figure I.9</b> : Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI lors d'un cycle voltamétrique (électrochromisme)	10
<b>Figure I.10</b> : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système cuivre-eau, à 25°C [37].	12
<b>Figure I.11</b> : Diagramme de Pourbaix de l'étain à 25 °C [39,40].	14
<b>Figure II.1</b> : Dispositif expérimental (la cellule et le Voltalab)	25
<b>Figure II.2</b> :L'allure générale de la courbe voltammétrie cyclique et ses grandeurs Caractéristiques	27
<b>Figure II.3</b> : Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.	30
<b>Figure II.4</b> : Circuit électrique équivalent de Randles.	31
<b>Figure II.5</b> : Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.	32
<b>Figure III.1</b> : Voltammétrie Cyclique de l'essai à blanc dans une solution de KCl 0.1M sur une électrode de silicium.	35
<b>Figure III.2</b> : a <sub>1</sub> : Essai à blanc en KCl 0.1M sur Si, a <sub>2</sub> : Dépôt de Cu 10 <sup>-2</sup> M sur Si, pH=3, v=100mV b : Balayage répétitif Cu 10 <sup>-2</sup> M sur Si, v =100 mV, pH=3.	36
<b>Figure III.3</b> : Voltammétrie Cyclique qui présente l'influence de pH sur l'électrodéposition de Cu sur Si à V=100mV/s.	37



<b>Figure III.4</b> : Influence de la vitesse de balayage sur l'électrodéposition de $10^{-2}$ M de Cu sur n-Si à pH 3	38
<b>Figure III.5</b> : Variation des valeurs absolues du courants de pics (Cu) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.	39
<b>Figure III.6</b> : Variation de potentiel de pics (Cu) en fonction de Logarithme des valeurs de la vitesse de balayage.	39
<b>Figure III.7</b> : Voltammétrie Cyclique qui présente l'influence de concentration sur l'électrodéposition de Cu sur Si à $V=100$ mV/s.	40
<b>Figure III.8</b> : Chronoampérométrie de l'électrodéposition de cuivre sur Si, $E=-1000$ mV/ECS, à pH 4	41
<b>Figure III.9</b> : Voltammétrie Cyclique d'une solution de $\text{SnCl}_2$ ( $10^{-2}$ M), KCl (0.1M), $v=30$ mV/s pH=4, a : un seul cycle, b : balayage répétitifs.	42
<b>Figure III.10</b> : Voltammétrie Cyclique qui présente l'influence de pH sur l'électrodéposition de Sn sur Si à $V=100$ mV/s.	43
<b>Figure III.11</b> : Effet de la vitesse de balayage sur l'électrodéposition de Sn ( $10^{-2}$ M) sur Si, pH= 4.	44
<b>Figure III.12</b> : Variation des valeurs absolues du courants de pics (Sn) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage	45
<b>Figure III.13</b> : Variation de potentiel de pics (Sn) en fonction de Logarithme des valeurs de la vitesse de balayage	45
<b>Figure III.14</b> : Chronoampérométrie de l'électrodéposition de l'étain sur Si, $E=-1000$ mV/ECS, à pH 4.	46
<b>Figure III.15</b> : Voltammétrie Cyclique d'une solution de l'alliage (Cu/Sn 50/50) KCl (0.1M), $v=100$ mV/s, pH=4, a : un seul cycle, b : balayage répétitifs (30 cycles)	47
<b>Figure III.16</b> : Electro-polymérisation d'aniline par balayages répétitifs (20 cycles) sur une électrode de silicium, $\text{H}_2\text{SO}_4$ (0.5M) à $v=50$ mV/s.	48
<b>Figure III.17</b> : Chronoampérométrie de électrodéposition de l'aniline sur Si $\text{H}_2\text{SO}_4$ (0.5M), $t=325$ s.	49
<b>Figure III.18</b> : Electrodéposition de Cu sur Si/polyaniline à $v = 100$ mV/s après un trempage dans $\text{CuCl}_2$ $10^{-2}$ M, pendant 5 min.	50
<b>Figure III.19</b> : Electrodéposition de Sn sur Si/PANI à $v = 100$ mV/s après un trempage dans $\text{SnCl}_2$ $10^{-2}$ M, pendant 5 min.	51
<b>Figure III.20</b> : Electrodéposition de l'alliage Sn-Cu sur Si/PANI à $v = 100$ mV/s après un trempage dans $\text{SnCl}_2, \text{CuCl}_2$ $10^{-2}$ M (50/50), pendant 5 min.	52
<b>Figure III.21</b> : Diagramme de Nyquist d'une solution aqueuse 0.1 M en KCl, sur une électrode : (a) Silicium et (b) silicium/PANI.	53
<b>Figure III.22</b> : Diagramme de Nyquist d'une solution aqueuse 0.1 M en KCl, sur une électrode : (a) Silicium et (b) silicium/PANI-cuivre.	54
<b>Figure III.23</b> : Diagramme de Nyquist d'une solution aqueuse 0.1 M en KCl, sur une électrode : (a) Silicium et (b) Si/PANI-Sn.	55

<b>Figure III.24</b> : Diagramme de Nyquist d'une solution aqueuse 0.1 M en KCl, sur une électrode : (a) Silicium et (b) Si/PANI-alliage(Cu-Sn).	56
<b>Figure III.25</b> : Diagramme de Nyquist d'une solution aqueuse 0.1 M en KCl, sur une électrode : (a) Si, (b) Si/PANI, (c) Si/PANI-Cu, (d) Si/PANI-Sn, (e) Si/PANI-alliage(Cu/Sn)	57

<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Tableau I.1</b> : propriétés physico-chimiques de cuivre	11
<b>Tableau I.2</b> : propriétés physico-chimiques de l'étain	13
<b>Tableau III.1</b> : Valeurs des courants et des potentiels des pics de réduction(Cu) obtenus pour différentes vitesses de balayages	38
<b>Tableau III.2</b> : Logarithme des valeurs de vitesse de balayage et des potentiels des pics(Cu)	39
<b>Tableau III.3</b> : Valeurs des courants et des potentiels des pics de réduction d'étain obtenus pour différentes vitesses de balayages	44
<b>Tableau III.4</b> : Logarithme des valeurs de vitesse de balayage et des potentiels des pics(Sn)	45

## *Liste des abréviations*

<b>E</b>	Potentiel électrique
<b>ECS</b>	Électrode calomel saturée
<b>eV</b>	Électronvolt
<b>HOMO</b>	Highest Occupied Molecular Orbital
<b>LUMO</b>	Lowest unoccupied Molecular Orbital
<b>PANI</b>	Polyaniline
<b>PCE</b>	Polymères conducteurs extrinsèques
<b>PCI</b>	Polymères conducteurs intrinsèques
<b>PPy</b>	Polypyrrole
<b>S</b>	Siemens
<b>Ω</b>	Ohm
<b>δ</b>	Conductivité électrique

***INTRODUCTION  
GENERALE***

### **Introduction générale :**

On distingue actuellement plusieurs types des sources d'énergie renouvelables dont: l'hydroélectrique, la géothermique, l'éolienne et enfin l'énergie solaire. Durant ces deux dernières décennies, des grands efforts de recherche et de développement ont été accomplis dans le domaine de la conversion photonique de l'énergie solaire, c'est la technique la plus connue qui consiste à transformer directement la lumière en électricité effectuée à l'aide des semi-conducteurs tels que le silicium, le germanium ou l'arséniure de gallium.

Ainsi que les matériaux composites à base des particules métalliques présentent un intérêt important dans la technique de conversion photonique avec le développement des cellules photovoltaïques.

En tant que tel, notre projet de recherche proposé concerne les études fondamentales dans le domaine d'élaboration d'un matériau d'électrode à base de silicium/polymère/métal.

Notre travail se décline en trois chapitres, dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur: les semi-conducteurs, les polymères organique conducteurs, et leurs applications, la polyaniline, le cuivre et l'étain, puis des notions générales sur les électrodes modifiées et les cellules photovoltaïques. Nous clôturons ce chapitre par des résumés de quelques articles qui ont une relation avec notre travail.

Dans le deuxième chapitre nous présenterons les différentes méthodes et techniques expérimentales (méthodes électrochimique : voltammétrie cyclique, chronoampérométrie, chronopotentiométrie, impédance) utilisées dans le domaine des électrodes modifiées.

Quant à le troisième chapitre, nous présentons l'électrodéposition des métaux (Cu, Sn et l'alliage Cu-Sn) sur l'électrode de silicium(Si) par la Voltammétrie Cyclique et Chronoampérométrie en variant plusieurs conditions (concentration, pH, vitesse de balayage) et enfin, on termine par une caractérisation par impédance. Pour finir, une conclusion résumant tout le travail et exposant les perspectives possibles dans cet axe de recherche a été évoquée.

# ***CHAPITRE I***

## ***GENERALITES ET DEFINITIONS***

**Introduction :**

Dans ce chapitre, nous présentons des généralités sur : les semi-conducteurs, les polymères organiques conducteurs et leurs applications, la poly aniline, le cuivre et l'étain, et enfin des notions générales sur les électrodes modifiées et les cellules photovoltaïques.

**I. Généralité sur les semi-conducteurs :****I.1. La notion des semi-conducteurs :**

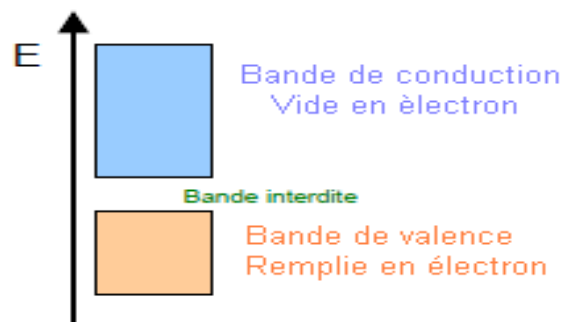
Un semi-conducteur est un matériau caractérisé par des propriétés physicochimiques bien déterminées obéissant à des lois typiques évoquant l'ensemble des composants et dispositifs dont le fonctionnement est étroitement lié à l'utilisation de ces semi-conducteurs.

**I.2. Bandes d'énergie et les semi-conducteurs :**

Le comportement des semi-conducteurs, comme celui des métaux et des isolants est décrit via la théorie des bandes. Ce modèle stipule qu'un électron dans un solide ne peut que prendre des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles que l'on nomme « bandes », plus spécifiquement bandes permises, lesquelles sont séparées par d'autres « bandes » appelées bandes d'énergie interdites ou bandes interdites.

Deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier:

- bande de valence
- bande de conduction



*Figure I.1 : les bandes d'énergie.*

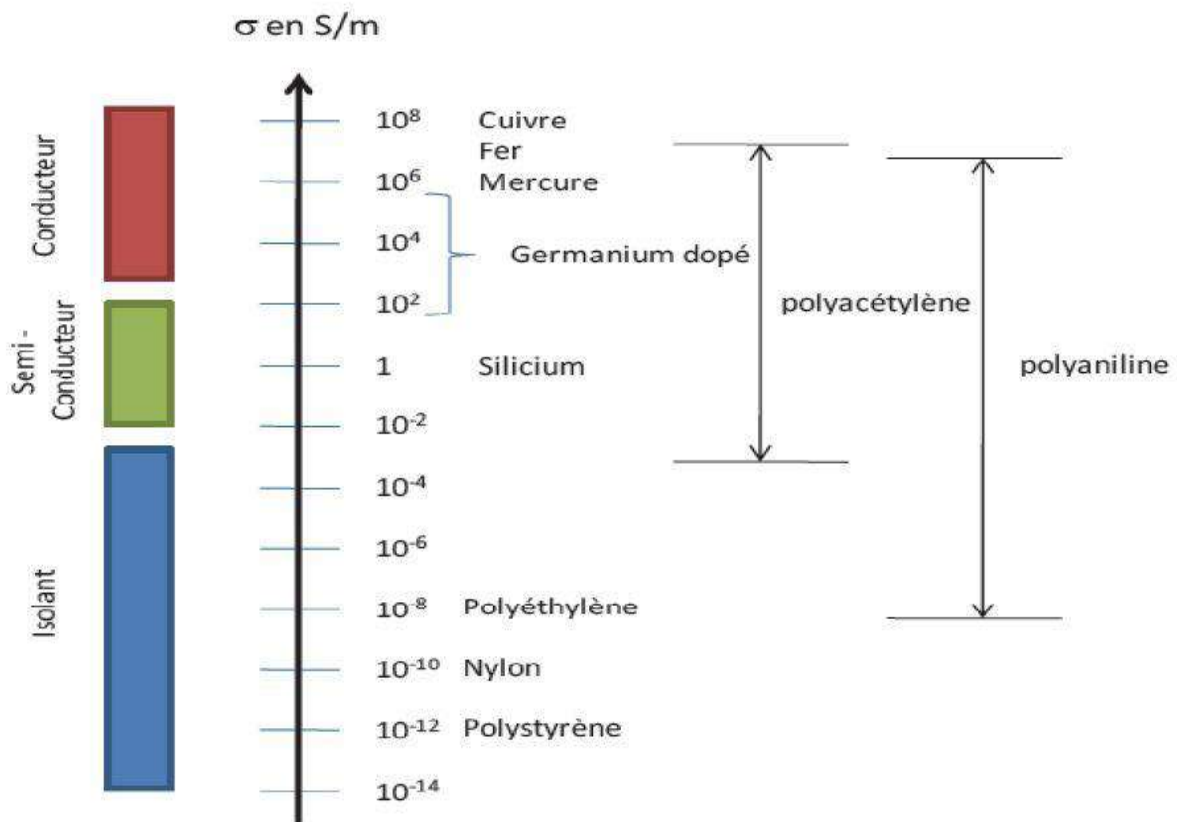
Dans les conducteurs (métaux), la bande de conduction et la bande de valence se chevauchent. Les électrons peuvent donc passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circuler dans tout le solide.

Dans un semi-conducteur, comme dans un isolant, ces deux bandes sont séparées par une bande interdite, appelée couramment par son équivalent anglais plus court « gap ».

L'unique différence entre un semi-conducteur et un isolant est la largeur de cette bande interdite, largeur qui donne à chacun ses propriétés respectives.

Dans un isolant, cette valeur est si grande (aux alentours de 6 eV pour le diamant par exemple) que les électrons ne peuvent pas passer de la bande de valence à la bande de conduction : les

électrons ne circulent pas dans le solide. Dans les semi-conducteurs, cette valeur est plus petite (1,12 eV pour le silicium, 0,66 eV pour le germanium, 2,26 eV pour le phosphore de gallium) [1].



**Figure I.2 :** La conductivité électrique à température ambiante de quelques types de matériaux.

### I.3. Types des semi-conducteurs :

#### I.3.1. Semi-conducteurs intrinsèques :

Ce sont des semi-conducteurs très purs et très bien cristallisés présentant un réseau cristallin parfaitement périodique tout en ayant un taux d'impuretés très faible (moins de 1 atome d'impureté pour 10<sup>13</sup> atomes de l'élément semi-conducteur).

Ils se comportent comme des isolants à très basse température et leur conductivité augmente avec la température [2].

#### I.3.2. Semi-conducteurs extrinsèques :

L'introduction de certaines impuretés dans un matériau semi-conducteur permet d'y modifier le nombre de porteurs libres, de choisir le type de conduction (par électrons ou par trous) et de contrôler la conductivité.

**I.3.2.1. Semi-conducteurs extrinsèques de type N :**

L'insertion d'atomes pentavalents dans la structure cristalline d'un semi-conducteur permet d'introduire artificiellement des électrons libres. En effet un des cinq électrons de la couche périphérique des atomes pentavalent ne participe pas aux liaisons de valence. Dans un Semi-conducteurs extrinsèques de type N, les électrons libres sont majoritaires alors que les trous sont minoritaires.

Les atomes donneurs sont les atomes pentavalents que l'on introduit dans le semi-conducteur pour le rendre extrinsèque de type N, ces atomes sont susceptibles de donner un électron libre. On parle de dopage de type N.

**I.3.2.2. Semi-conducteurs extrinsèques de type P :**

Dans le semi-conducteur, il est également possible d'introduire artificiellement des trous plus tôt que des électrons libres ; il suffit d'insérer des atomes trivalents dans la structure cristalline. Les électrons de la couche périphérique de ces atomes prennent part à trois liaisons de valences, laissant un trou dans la quatrième. Un électron quelconque peut quitter la liaison qu'il occupe, laissant à son tour un trou derrière lui et venir occuper la place vacante. Tout se passe alors comme si le trou introduisant était libre de se déplacer dans un réseau cristalline.

On appelle atomes accepteurs, les atomes trivalent qui introduits dans le semi-conducteur pour le rendre extrinsèque de type P, sont susceptible d'accepter un électron de valence. On parle de dopage de type P.

**I.4. Quelques applications des semi-conducteurs :**

L'avènement de l'ère du semi-conducteur a révolutionné le développement technologique, ils sont utilisés dans un large éventail d'appareillages.

Le rythme vertigineux des percées technologiques survenues dans le domaine des semi-conducteurs a donné lieu à des systèmes électroniques de plus en plus complexes.

Comprendre les concepts de base des semi-conducteurs et leurs comportements microscopiques et l'utiliser à l'échelle macroscopique pour donner naissance à des dispositifs électroniques avec des performances compétitives [3].

**I.4.1. Les applications en électronique**

Utiliser la propriété majeure des semi-conducteurs qui est le contrôle de la conductivité pour réaliser soit des diodes, en tant qu'interrupteurs, régulateurs, soit des transistors, en tant qu'amplificateurs, switches, suiveurs, ou soit des varistances en tant que résistance réglable. [4]

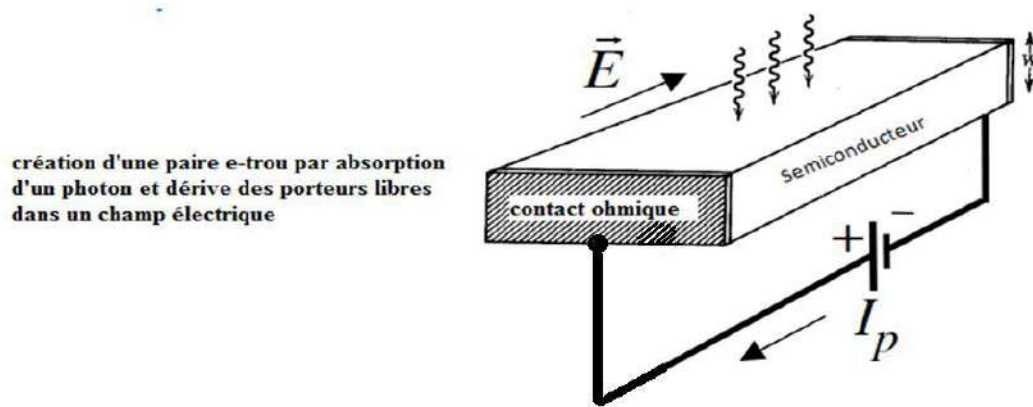
**I.4.2. Les applications optoélectroniques****I.4.2.1. Détecteurs de radiation électromagnétique**

- Détecteurs d'ultra violet
- Les détecteurs photovoltaïques [5].



### I.4.2.2. Les émetteurs de radiation électromagnétique

- Les diodes électroluminescentes
- Les lasers



*Figure I.3 : Le principe de la photoconduction dans les semi-conducteurs.*

## II. Généralité sur les polymères organiques conducteurs :

### II.1. Historique sur les polymères organiques conducteurs :

La synthèse de polymères organiques remonte au début du 19<sup>ème</sup> siècle. En 1862, Letheby a reporté que l'oxydation anodique de l'aniline dans une solution diluée d'acide sulfurique conduit à la formation d'une poudre brillante de couleur bleu nuit déposée sur l'électrode de platine, Celle-ci est insoluble dans l'eau, l'alcool, et les autres solvants organiques [6,7] . Des expériences antérieures ont démontré que l'oxydation de l'aniline conduit à des oligomères [8].

En 1979 Diaz et ses collaborateurs [9], ont produit le premier film flexible et stable, il s'agit du polypyrrole (PPy) ayant une grande conductivité (100 S/cm).

En 1977, Heeger et Mac Diarmid [10, 11], ont montré que le dopage de la polyaniline par l'iode donne un polymère ayant des propriétés métalliques, conduisant ainsi à une augmentation de la conductivité d'un ordre de grandeur de 10.

### II.2. Définition :

Les polymères sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'un ou de plusieurs unités de base. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé on parle de hauts polymères, lorsqu'il est faible, le composé est un oligomère.

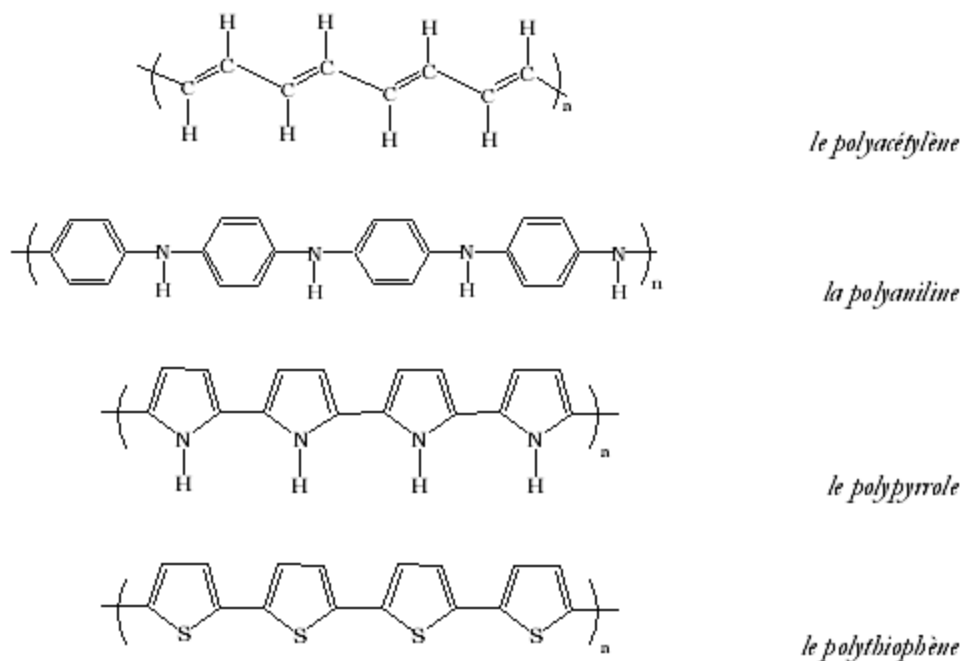


Figure I.4 : Structure de quelques polymères organiques conducteurs.

## II.3. Structure des polymères conducteurs

### II.3.1. Structure chimique

Les polymères conjugués se caractérisent par une alternance de simples et de doubles liaisons entre atomes de carbone le long de la chaîne macromoléculaire. Cette structure chimique est énergétiquement plus favorable, à cause du fort couplage électrons/phonons, qu'une délocalisation complète des électrons formant les doubles liaisons (électrons  $\pi$ ). Le non rigidité de la chaîne macromoléculaire qui porte les électrons  $\pi$  est à l'origine de ce fort couplage. Ainsi, les polymères conjugués ne sont pas des systèmes intrinsèquement conducteurs mais semi-conducteurs.

### II.3.2. Structure électronique

La structure électronique des polymères conjugués peut être décrite par un modèle de bandes, analogue à celui des semi-conducteurs inorganiques. En effet, les polymères sont constitués d'un grand nombre de motifs (monomères). Chaque motif possède des niveaux d'énergies discrets. L'ajout d'un grand nombre de ces motifs entraîne une hybridation des niveaux d'énergie conduisant à des états plus nombreux puis à des bandes d'énergie continues pour un nombre infini de motifs [12]. Dans le cas des polymères conjugués, l'état occupé de plus haute énergie est appelé HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) plutôt que haut de la bande de valence. Le premier état permis au-delà de la bande interdite est appelé LUMO (Lowest unoccupied Molecular Orbital) plutôt que bas de la bande de conduction, Comme dans les semi-conducteurs inorganiques, la bande interdite est appelée plus communément le gap. Dans le cas des polymères conjugués, la valeur du gap varie de 1 eV à 4 eV environ.

**II.4. Types de polymères conducteurs :**

Suivant la nature et de la conductivité, il existe deux types de polymère conducteurs :

- Polymère conducteur électronique.
- Polymère conducteur ionique.

**II.4.1. Polymère conducteur électronique**

En raison du déplacement d'électrons dans une partie plus ou moins étendue de la substance, il existe deux types de polymères conducteurs :

**II.4.1.1. Polymères conducteurs extrinsèques (PCE)**

Ils sont constitués d'une matrice de polymères isolants mélangés à des charges conductrices telles que les poudres métalliques ou du carbone. On obtient alors un polymère dit "chargé", la conduction étant assurée par le perchlorate des particules introduites [13,14].

**II.4.1.2 Polymères conducteurs intrinsèques (PCI)**

Ce sont des polymères conjugués dont le squelette est constitué d'une succession de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés. Ils peuvent être oxydés ou réduits, c'est-à-dire dopés sous une forme qui est conductrice de façon relativement réversible, en même temps un anion ou cation (dopant) s'insère dans le polymère pour assurer la neutralité électrique.

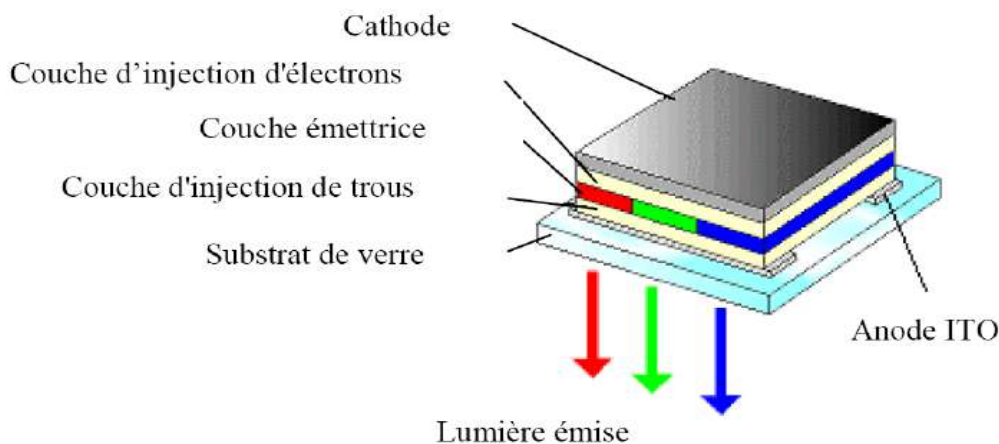
**II.4.2. Polymères conducteurs ioniques**

Les polymères conducteurs ioniques sont des complexes du type polymères/sels. La conduction est assurée par des ions nobles.

La présence d'hétéroatomes tels que O, S, P, N dans une macromolécule permet des interactions avec des cations. La mobilité de la chaîne favorise le mouvement des porteurs de charge. Pour réaliser un système bon conducteur ionique, il faut une bonne solvataion du sel et une bonne mobilité des macromolécules [13].

**II.5. Application des polymères conducteurs**

Le champ d'application possible des polymères organiques conducteurs est extrêmement vaste, principalement à cause de la grande variété de caractéristiques que l'on peut obtenir avec ces systèmes : couches minces, matériaux poreux, élastiques, systèmes semi-conducteurs ou métalliques. Les applications sur lesquelles se concentrent actuellement la recherche au niveau mondial sont : les batteries à électrodes en polymères conducteurs, le transport électrique, l'électrochromisme, la microélectronique, le photovoltaïque.



**Figure I.5 :** Schéma d'une cellule typique de l'OLED .

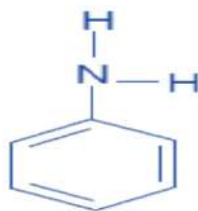
### III. Polyaniline

#### III.1. Généralités

La polyaniline (PANI) est sans aucun doute l'un des polymères conjugués les plus étudiés. Néanmoins, ce n'est pas un matériau très récent. En effet, son existence remonte à plus de 175 ans, au moment où elle a été «accidentellement» obtenue par Runge et décrite comme un dépôt noir indésirable formé sur l'anode pendant une électrolyse impliquant de l'aniline. Quelques années plus tard, en 1862, Letheby rapporte la première vraie oxydation électrochimique de l'aniline en sel d'éméraldine dans des conditions aqueuses acides [15]. En 1910, Green et Woodhead s'imposent comme les pionniers dans le domaine de la recherche concernant la polyaniline. On leur doit la première tentative réussie de synthèse chimique contrôlée et la différenciation des différents états redox et protonés ainsi que l'interconversion entre tous ces états [16]. Néanmoins, ce n'est qu'en 1986 que MacDiarmid a décrit la polyaniline comme un polymère conducteur électronique [17]. Sous l'effet d'un dopage, la polyaniline présente des transitions conducteur-isolant réversibles ainsi que des effets électrochromes pouvant être d'une grande utilité dans le développement de dispositifs d'affichage, de capteurs, de diodes et de transistors. Toutefois, la polyaniline est infusible et insoluble dans la plupart des solvants organiques usuels, rendant sa mise en oeuvre à grande échelle difficile.

#### III.2. Structure de polyaniline

Green et Woodhead [18] [19], sont les premiers qui ont découvert que la PANI est une chaîne de molécules d'aniline (Figure I.6) couplées tête-à-queue à la position *para* du noyau aromatique. Ils ont proposé une structure octamérique linéaire pour la PANI. La PANI est constituée d'unités amines ( $-NH-$ ) et imines ( $=N-$ ), elle est le polymère unique contenant un hétéroatome d'azote incorporé entre les anneaux phényles sur la longueur de la chaîne [19] [20] (Figure I.7).

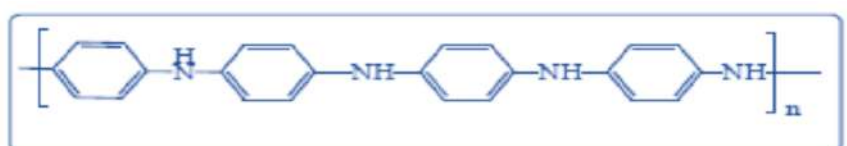


**Figure I.6 :** Molécule d'aniline

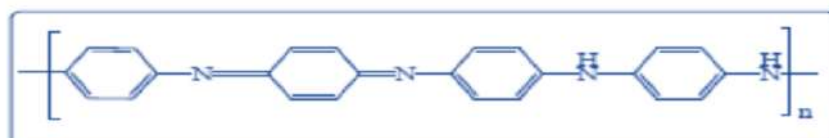


**Figure I.7 :** Formule générale pour différentes formes de base de polyaniline.

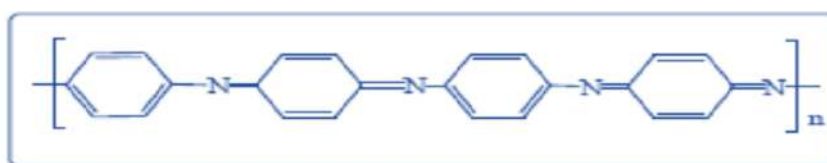
La diversité des propriétés physicochimiques de la PANI est due au groupe  $-NH-$ . La différence dans la composition d'amine et d'imine de la PANI génère plusieurs états d'oxydation de ce matériau ; de l'état complètement réduit « Leucoéméraldine » à l'état complètement oxydé « Perni-graniline » (Figure I.8). On peut passer d'un état de PANI à l'autre par des méthodes simples de réduction. Parmi toutes états d'oxydation, l'éméraldine oxydé à 50% (50% de motifs réduits benzène, diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone diimine) est la forme la plus stable de la PANI. Sous sa forme éméraldine base, la PANI est un semi-conducteur dont le gap théorique est estimé à 1,4 eV par Vignolo et al [21], valeur qui est légèrement inférieure à celles mesurées expérimentalement, de l'ordre de 2,0 eV [22].



Leucoéméraldine



Eméraldine base



Pernigraniline

**Figure I.8 :** Les principales formes de la polyaniline

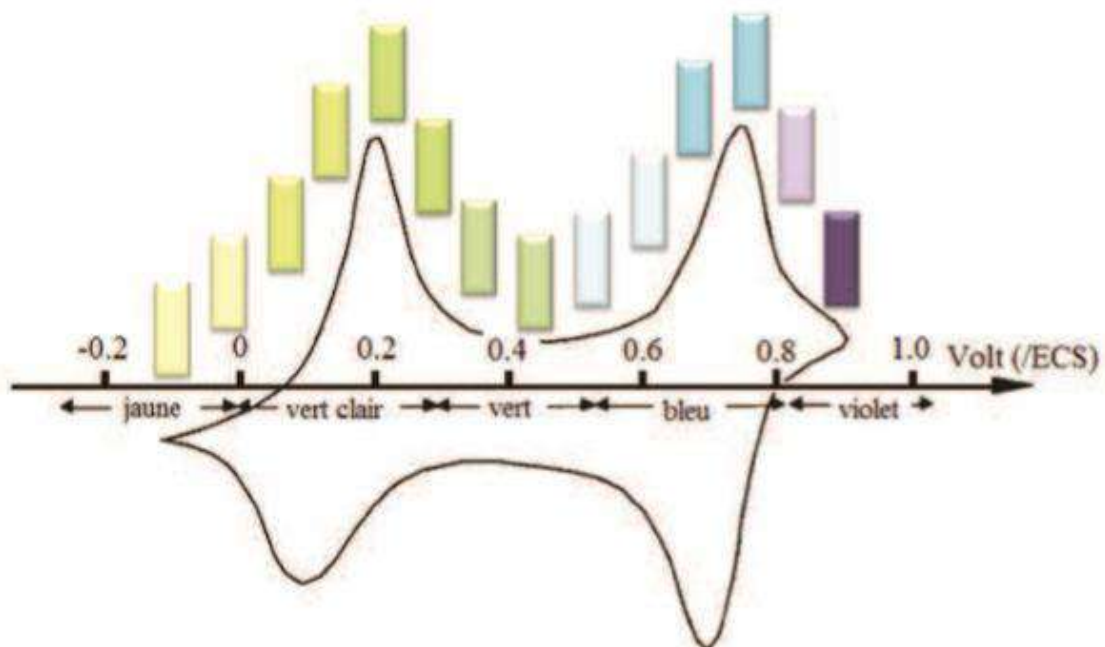
### III.3. Applications

Au cours des dernières années, les polymères conjugués ont montré leurs utilités dans le domaine émergent de l'électronique plastique et présentent des avantages non négligeables vis-à-vis leurs analogues inorganiques.

Parmi la gamme des polymères conjugués, la polyaniline est sans doute celui qui offre le plus de potentialité pour les applications industrielles dû à ses propriétés uniques et à son excellente stabilité sous sa forme emeraldine. On note plusieurs applications de la PANI à l'état conducteur, semi-conducteur ou encore des applications utilisant le dopage/dédopage.

À l'état conducteur, la polyaniline peut être utilisée pour le blindage électromagnétique [25]. Cette fonction, ordinairement assurée par des métaux tels que le cuivre, se voit remplacer dû à la miniaturisation des dispositifs qui nécessitent des matériaux moins denses et plus flexibles. Elle existe plusieurs autres applications de la polyaniline sous sa forme conductrice, telles que pour le revêtement antistatique [26] et anticorrosion [27] ou encore comme encre conductrice. Elle peut également être utilisée en électronique plastique comme circuits [28] ou électrodes. À l'état semi-conducteur, la polyaniline peut être utilisée entre autre pour l'isolation des câbles à haute tension [29] et comme composantes dans les dispositifs d'affichage OLED [30].

Finalement, plusieurs applications de la PANI utilisent les propriétés de cette dernière rattachées à son dopage/dédopage réversible. Elle est utilisée par exemple comme matériau électrochrome dans les vitres «intelligentes» [31].



**Figure 1.9** : Changement de la couleur d'un dépôt de la PANI lors d'un cycle voltamétrique (électrochromisme)

#### IV. Généralité sur le cuivre :

##### IV.1. Introduction :

Le cuivre est un métal très courant car il est utilisé dans de nombreuses applications industrielles et dans la vie courante. Dans l'environnement, il est généralement présent autour des sites sidérurgiques ou métallurgiques [32]. Il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante, Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif [33].

Les deux isotopes naturels sont le  $^{63}\text{Cu}$  (69%) et le  $^{65}\text{Cu}$  (31%) [34], il est présent dans la nature sous forme sulfurés comme la covellite ( $\text{CuS}$ ), le chalcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), la chalcopyrite ( $\text{CuFeS}_2$ ) et la bornite ( $\text{Cu}_3\text{FeS}_3$ ) ou oxydé sous forme malchite [ $\text{CuCO}_3(\text{OH})_2$ ], le chrysocolle [ $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] et la chalcantile [ $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ].

##### IV.2. Propriétés physico-chimiques du cuivre :

<b>Nom, Symbole</b>	<b>Cuivre , Cu</b>
<b>Série chimique</b>	<b>Métaux de transition</b>
<b>Groupe, Période, Bloc</b>	<b>11, 4, d</b>
<b>Masse atomique</b>	<b>63,536 g/mole</b>
<b>Numéro atomique</b>	<b>29</b>
<b>Rayon atomique</b>	<b>135(145) pm</b>
<b>Configuration électronique</b>	<b>[Ar]3d104s1</b>
<b>Etats d'oxydation (oxyde)</b>	<b>2, 1(faiblement basique)</b>
<b>Structure cristalline</b>	<b>Cubique face centrée</b>
<b>Masse volumique, Dureté</b>	<b>8920 kg/m<sup>3</sup>, 3</b>
<b>Volume molaire</b>	<b>7,11.10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>/mol</b>
<b>Température de fusion</b>	<b>1357.6 K</b>
<b>Température de vaporisation</b>	<b>2840 K</b>
<b>Potentiel standard (V/ENH)</b>	<b>+0.34</b>

*Tableau I.1 : propriétés physico-chimiques de cuivre [35]*

### IV.3. Les alliages de cuivre :

Les alliages de cuivre désignent un ensemble d'alliages où le cuivre est majoritaire. Les grandes familles de ces alliages sont [36] :

- **les cuivres faiblement alliés** : ces alliages de cuivre contiennent des éléments d'addition en faible quantité (2% maximum) ;
- **les laitons** : ce sont des alliages à base de cuivre et de zinc, contenant entre 5 et 45 % de ce dernier, avec d'autres éléments d'addition dont le plus courant est le plomb ;
- **les bronzes** : ce sont des alliages à base de cuivre et d'étain, contenant entre 3 et 20 % de ce dernier ;
- **les cupro-aluminiums** : ces alliages de cuivre contiennent de 4 à 15 % environ d'aluminium avec addition simultanée ou non de fer, nickel ou manganèse, à des teneurs maximales pour chacun de ces éléments de l'ordre de 5 % ;
- **les cupro-nickels** : le cuivre et le nickel sont mutuellement solubles en toutes proportions ;
- **les maillechorts** : ce sont des alliages de cuivre, de nickel et de zinc.

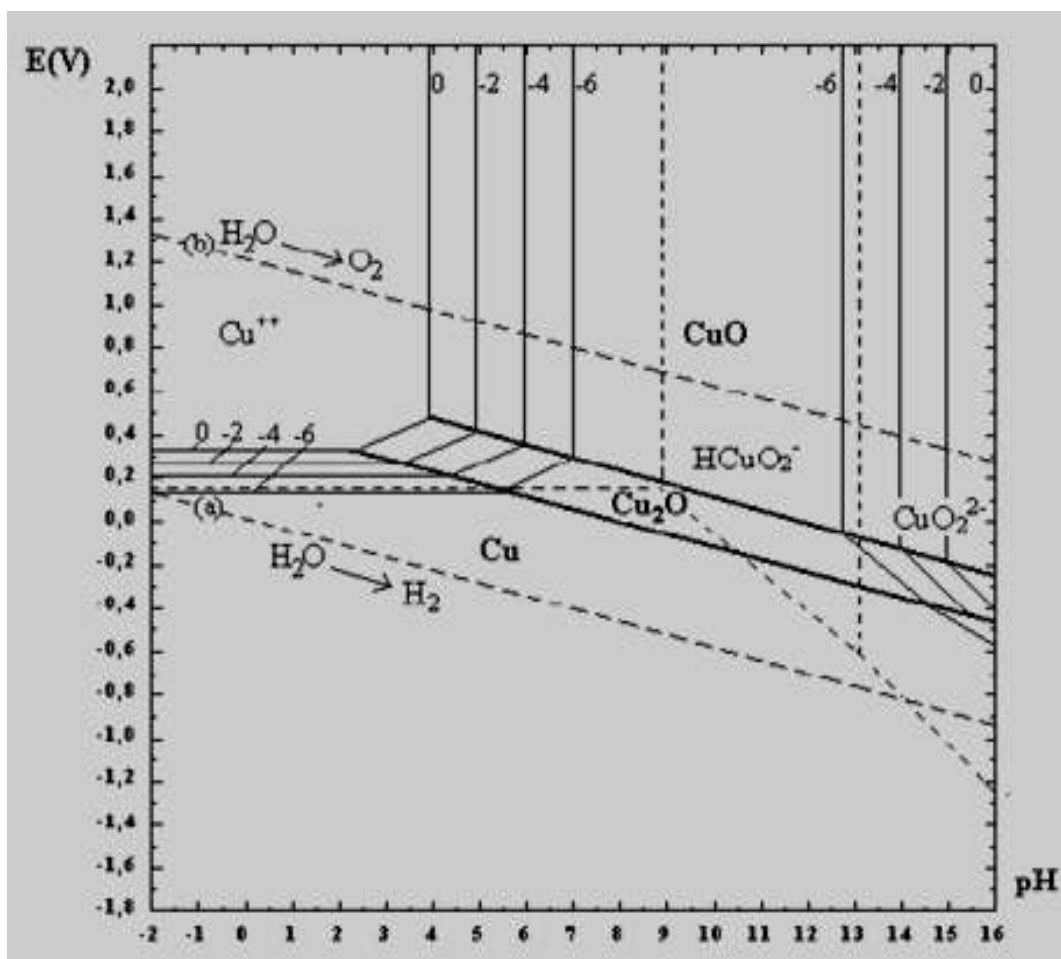


Figure I.10 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système cuivre-eau, à 25°C [37].



## V. Généralité sur l'étain :

### V.1. Introduction :

L'étain est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Sn et de numéro atomique 50. C'est un métal gris-argent, malléable, moyennement ductile à température ambiante [38]. Le nom d'origine latine *stannum* ou *stagnum* fut d'abord utilisé pour un mélange d'argent et de plomb. L'étain est un métal hautement cristallisé qui « crie » ou « pleure » lorsqu'on en plie une barre par la rupture des liaisons cristallines.

### V.2. Propriétés physicochimique de l'étain :

<b>Numéro atomique</b>	<b>50</b>
<b>Série chimique</b>	Métaux pauvres
<b>Masse atomique</b>	118,69 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Masse volumique</b>	7,3 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
<b>Température de Fusion</b>	232 °C
<b>Température d'ébullition</b>	2270 °C
<b>Rayon atomique (Van der Waals)</b>	0,162 nm
<b>Rayon ionique</b>	0,112 nm (Sn <sup>+2</sup> ) ; 0,070 nm (Sn <sup>+4</sup> )
<b>Isotopes</b>	10
<b>Configuration électronique</b>	[ Kr ] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>
<b>Potentiel standard</b>	- 0,136 V ( Sn <sup>2+</sup> / Sn )

*Tableau I.2 : propriétés physico-chimiques de l'étain*

### V.3. Les alliages de l'étain :

On peut classer les alliages de l'étain en quatre groupes :

- les bronzes sont des alliages de cuivre et d'étain, jusqu'à 25 % ;
- les alliages antifrictions contiennent de 60 à 90 % d'étain, de l'antimoine (de 5 à 15 %), du cuivre (de 5 à 10 %) et du plomb (jusqu'à 15 %) ;
- les soudures sont constituées par des alliages de métaux à bas point de fusion (étain et plomb en général). La soudure des plombiers contient 25 % d'étain, la soudure des

chaudronniers et celle des zingueurs contient de 30 à 40 % d'étain. La soudure des ferblantiers contient de 45 à 65 % d'étain ;

➤ les alliages d'ustensiles domestiques contiennent de l'étain et de l'antimoine (de 15 à 20 %), qui les rend plus durs mais qui est toxique ! Le métal anglais contient 10 % d'antimoine et environ 2 % de cuivre et de plomb.

Les caractères d'imprimerie étaient fabriqués avec 65 % de plomb, 25 % d'antimoine, 10 % d'étain. Les alliages très fusibles contiennent du bismuth, du cadmium, de l'indium, en plus de l'étain et du plomb.

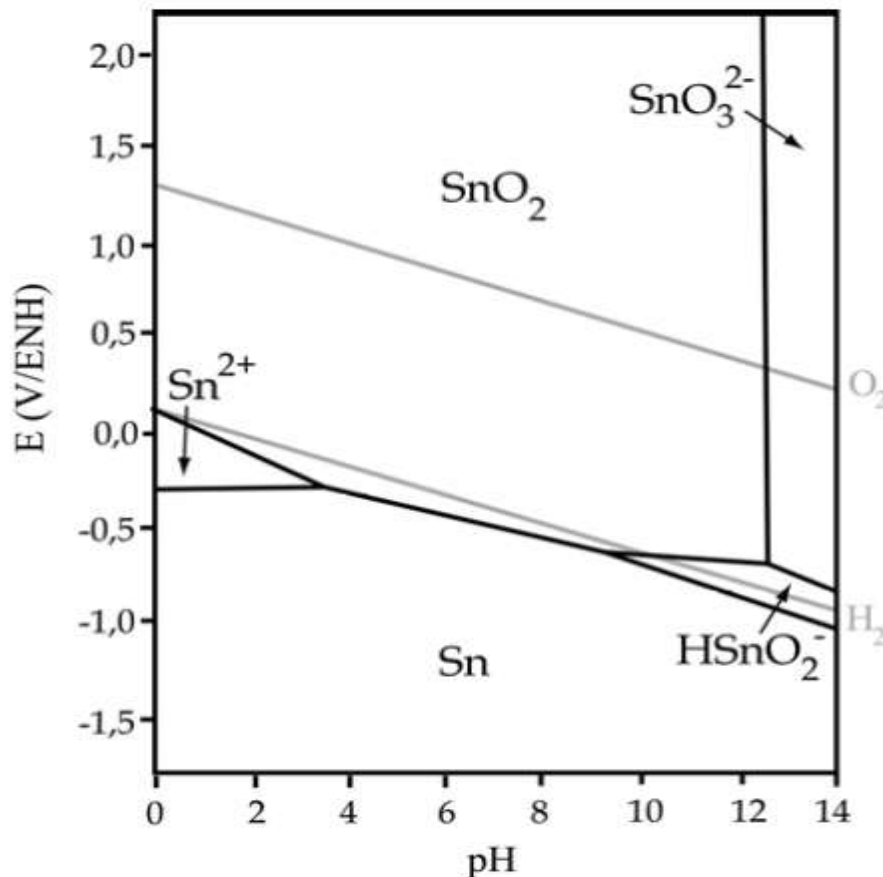


Figure I.11 : Diagramme de Pourbaix de l'étain à 25 °C [39,40].

## VI. Généralités sur les électrodes modifiées :

### VI.1. Introduction :

Au cours des premières décennies du vingtième siècle, l'étude des réactions électrochimiques était limitée à l'utilisation de surfaces métalliques ou d'oxydes métalliques. Dès le début des années 70, une nouvelle approche concernant la conception des électrodes fut proposée par Lane et Hubbard.

Cette méthode consiste en la fixation d'une substance à la surface de l'électrode.

Ces nouvelles interfaces connues sous le nom d'électrodes modifiées ont pour objet d'améliorer la réactivité et la sélectivité des réactions électrochimiques [41].

**VI.2. Définition :**

Les électrodes modifiées sont des matériaux d'électrodes ayant subi un dépôt d'une substance à sa surface. Cette substance confère à cette nouvelle électrode toutes ses propriétés chimiques, physiques et optiques (propriétés électrochimiques, catalytiques, photochimiques, etc....) des espèces adsorbées ou fixées à leur surface et donnant ainsi naissance au concept de l'électrode modifiée.

**VI.3. Type des électrodes modifiées :****VI.3.1. Electrodes modifiées par un film métallique :**

En 1986, Pletcher et collaborateurs ont utilisé une électrode de carbone vitreux sur laquelle est déposée électrochimiquement du nickel métallique, il est à noter que la couche du nickel se renouvelle constamment et en même temps que l'évolution de la réaction d'hydrogénation.

Cette nouvelle électrode présente un avantage considérable qui réside dans la reproductibilité de la surface active et qui se fait par dépôt uniforme du nickel [42,43].

**VI.3.2. Electrodes modifiées par un film de polymères :**

La formation électrochimique de polymères semi-conducteurs est un processus bien particulier qui présente cependant des similitudes avec l'électrodéposition des métaux comme le passage par une nucléation suivie d'une étape de croissance de phase.

Le premier stade électrochimique (E) de l'électro-synthèse consiste à oxyder le monomère en un radical cation.

La seconde étape est moins bien connue. Pour certains auteurs le dimère est formé par couplage de deux radicaux cations, alors que d'autres proposent une attaque électrophile d'un radical cation sur une unité monomérique [44].

**VI.3.3. Electrodes modifiées par un film de polymères contenant des microparticules métalliques :****VI.3.3.1. Méthode A: Réduction directe de l'EM dans une solution de sel métallique :**

Dans cette technique, l'incorporation du métal dans le film de polymère s'effectue par réduction directe de l'électrode modifiée à potentiel imposé dans une solution aqueuse de sel métallique, sans passer par une étape indépendante d'échange d'ions [45].

**VI.3.3.2. Méthode B: Echange d'ions, puis réduction électrochimique :**

Ce cas, consiste en une simple immersion de l'électrode modifiée dans une solution aqueuse de sel métallique. Les ions s'échangent avec les contre-ions initialement présents dans le film de polymère, après rinçage à l'eau pour éliminer l'excès des ions non retenus dans le film, puis une réduction électrochimique en milieu aqueux exempte des ions métalliques permet de précipiter le métal dans le film de polymère [45].

## VI.4. L'électrodéposition :

### VI.4.1. Principe de l'électrodéposition :

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques  $X^{n+}$  de charge positive.

La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal X.

Les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électro cristallisation, se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation [45,46].

#### VI.4.1.1. Transfert de masse :

La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent:

**La migration:** les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

**La diffusion :** les ions se déplacent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électro active, à la cathode.

**La convection :** elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique [45,46].

#### VI.4.1.2. Transfert de charge :

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode) subissent des interactions de type Van Der Waals (longue portée) conduisant à une physisorption ou bien des interactions de plus courte portée menant à une chimisorption. Ces ions, solvates, situés proches de l'interface électrode électrolyte sont alors adsorbés [45,46].

#### VI.4.1.3. Cristallisation (formation de dépôt) :

Les cristaux existants grossissent par addition des nouveaux atomes de métal en respectant la structure cristalline c'est-à-dire en prenant place dans des sites définis (croissance), soit donner naissance à de nouvelles cristallites ,à partir des germes produits spontanément sur la surface.

Si la vitesse de croissance des germes est inférieure à celle de germination, le dépôt se sera constitué de petits cristaux [45,46].

### VI.4.2. Electro polymérisation d'un film de polymère :

La formation électrochimique de polymères semi-conducteurs est un processus bien particulier qui présente cependant des similitudes avec l'électrodéposition des métaux comme le passage par une nucléation suivie d'une étape de croissance de phase [47]. La différence majeure réside dans le fait que les espèces chargées, précurseurs du polymère, sont produites initialement par l'oxydation du monomère à la surface de l'électrode pour l'obtention d'un film de polymère.

Ceci implique la possibilité de nombreuses réactions chimiques et électrochimiques qui compliquent le mécanisme d'électro polymérisation. Si celui-ci laisse encore plusieurs questions en suspens concernant le rôle exact des oligomères dans le stade initial de dépôt, les méthodes électrochimiques ont néanmoins permis de définir les grandes étapes de la polymérisation.

#### VI.4.2.1. Electro polymérisation d'un film de polyaniline:

Les premiers articles traitant de l'électro polymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante [48]. Les méthodes électrochimiques généralement employées pour la polymérisation de l'aniline sont :

- La méthode à courant constant ou galvanostatique,
- La méthode à potentiel constant ou potentiostatique,
- La méthode potentiodynamique où le courant et le potentiel varient dans le temps.

Elles permettent un contrôle précis de la réaction et donc des propriétés du polymère obtenu. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques en milieu acide. Les cellules électrochimiques généralement utilisées sont composées de trois électrodes (travail, référence, contre-électrode).

##### VI.4.2.1.1. Mécanisme de polymérisation de l'aniline

Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par différents auteurs [49,50] sont très proches. La polymérisation se fait par étapes, c'est une polycondensation.

- La première étape de la polymérisation est l'oxydation du monomère en un cation-radical stabilisé par résonance.

- Pour la seconde étape, deux mécanismes sont proposés :

- Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule de monomère, l'aniline.

-Soit le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance.

Le deuxième mécanisme est plus largement accepté par la communauté scientifique.

- L'étape suivante correspond à la propagation de la chaîne, le dimère est oxydé pour former un cation-radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (cation-radical), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).

la polyaniline obtenue est dans sa forme totalement réduite (leucoéméraldine). Mais en réalité, pendant la propagation, elle s'oxyde pour donner la forme pernigraniline.

➤ Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé est réduit à son état semi-oxydé (éméraldine) par réaction avec le monomère.

Mais, lors de la synthèse, des réactions secondaires peuvent survenir comme des couplages en ortho ou encore la formation de liaisons N=N (groupement azo).

### **VI.5. Application des électrodes modifiées**

Les domaines d'application des électrodes modifiées par des films de polymères contenant des particules métalliques sont larges et nombreux, on peut citer à titre d'exemples, l'électrosynthèse [51,52], les batteries rechargeable [53,54], les cellules photovoltaïques organiques [55,56], conversion d'énergie, protection contre la corrosion, les dispositifs électrochromiques...etc

## **VII. Généralité sur les cellules photovoltaïques :**

### **VII.1. Historique**

La naissance de technologie photovoltaïque résulte bien souvent de la combinaison des résultats des travaux connexes menés par nombre de chercheurs.

E. Becquerel, père d'Henri Becquerel qui découvrit en 1896 la radioactivité, il découvrit l'effet photovoltaïque en 1839. Il mit en évidence pour la première fois la propriété qu'ont certains matériaux de convertir directement la lumière en courant électrique. Pratiquement un siècle plus tard, les bases théoriques du photovoltaïque furent posées par Albert Einstein, en 1912. Il postula que la lumière entrant dans ce type de matériaux était à l'origine de collisions entre les photons et les atomes, provoquant ainsi l'expulsion des électrons de leur orbite et créant ainsi un courant électrique. Mais ce n'est qu'en 1954 que la première cellule photovoltaïque en semi-conducteur a été mise au point par des chercheurs du laboratoire Bell aux USA permettant d'obtenir un rendement de 4,5% [57].

### **VII.2. Principe :**

Le rayonnement solaire, est composé de particules énergétiques appelées photons. Un photon, caractérisé par sa longueur d'onde et donc son énergie, peut être, soit transmis, soit réfléchi, soit absorbé, lorsqu'il rencontre un matériau.

#### **- L'absorption de la lumière dans le matériau**

Pour l'absorption de la lumière, une caractéristique importante du matériau est son gap. C'est l'écart entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction d'un matériau. La bande de valence est présumée être entièrement occupée par des électrons et la bande de conduction entièrement vide.

#### **- Le transfert de l'énergie des photons aux charges électriques**

Les photons absorbés vont transférer leur énergie aux électrons périphériques des atomes. si l'énergie apportée par le photon est supérieure à celle du gap du matériau, libérés de l'attraction de l'atome. Il y aura, par conséquent, création d'un électron libre et d'un trou. Un

trou correspond au comportement d'une bande entièrement pleine privée d'un électron. Pour simplifier, on assimile ce comportement à celui d'une charge positive dans une bande entièrement occupée. La circulation des électrons dans un sens et des trous dans l'autre formeront un courant électrique, lorsqu'une charge sera branchée.

### **VII.3. Principaux types de cellules solaires [58]**

#### **VII.3.1. Cellules photovoltaïques inorganiques**

À l'heure actuelle, les cellules photovoltaïques présentant les meilleurs rendements de photo conversion reposent sur l'utilisation de matériaux inorganiques. Il convient d'en distinguer plusieurs types :

##### **VII.3.1.1. Les cellules à base de silicium**

On distingue au sein même de cette famille, plusieurs types de cellules utilisant des qualités de silicium différentes : les cellules à base de Si monocristallin, les cellules à base de Si polycristallin et les cellules à base de Si amorphe.

##### **VII.3.1.2. Les cellules à base d'arséniure de gallium**

Il convient de distinguer deux types de cellules incorporant l'arséniure de gallium. D'un côté, les cellules dont le composant principal est l'arséniure de gallium. De l'autre côté, les cellules multi jonctions qui constituent les cellules les plus efficaces mais présentent un coût de mise en forme très élevé.

##### **VII.3.1.3. Les cellules CIS ou CIGS**

Les premières sont composées de diséléniure de cuivre et d'indium ( $CuInSe_2$ ) alors que les deuxièmes font intervenir en plus, du gallium. Ce type de cellules présente un faible coût de fabrication.

##### **VII.3.1.4. Les cellules à base de tellure de cadmium (CdTe)**

L'avantage de ces cellules réside dans la forte absorption du tellure de cadmium, cependant la toxicité du matériau freine le développement de cette technologie.

#### **VII.3.2. Cellules photovoltaïques organiques**

Face à la technologie utilisant les matériaux inorganiques, les cellules solaires à base de composés organiques connaissent un développement considérable.

Les cellules organiques peuvent être de plusieurs types :

##### **VII.3.2.1. Les cellules de type Schottky**

Ce type de cellule utilise un semi-conducteur de type p (ou n) pris en sandwich entre deux électrodes de métal. La zone active pour la conversion photovoltaïque se situe entre une des électrodes métalliques et le semi-conducteur.

##### **VII.3.2.2. Les cellules hétérojonction de type bicouche**

Deux semi-conducteurs, un de type p et l'autre de type n, sont en contact formant une jonction p-n. La zone active se trouve à l'interface entre les deux semi-conducteurs.

### VII.3.2.3. Les cellules hétérojonction de type réseaux interpénétrés

Dans ce type de cellule, des semi-conducteurs p et n sont mélangés intimement au sein d'une même couche. La surface de contact entre les semi-conducteurs p et n est multipliée par plusieurs ordres de grandeur par rapport aux cellules bicouches, ce qui permet d'augmenter le nombre d'excitons dissociés.

### VII.3.2.4. Les cellules hybrides sensibilisées par un colorant

Ils sont communément appelées DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells) ou cellules Graetzel. Dans ces cellules, une couche de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>, semi-conducteur de type n, recouverte d'un colorant organique qui absorbe la lumière, est mise en contact avec un électrolyte (solution aqueuse contenant un couple redox).

## VIII. Etudes en relation avec ce travail :

**Article 1:** Préparation et propriétés du matériau composite silicium / polypyrrole-cuivre pour les applications de dispositifs électroniques, B. Khaniche et al. / Science des matériaux dans le développement des semi-conducteurs 27 (2014) 689–694, Elsevier Ltd.

### Résumé :

L'article présente les résultats de l'élaboration de nouveaux matériaux composites (Si / PPy-Cu) par incorporation de cuivre dans des films de polypyrrole. Des films polymères ont été déposés sur des surfaces d'électrode en silicium par oxydation électrochimique du monomère dans une solution organique. L'incorporation de particules de cuivre dans le film polymère a d'abord été réalisée par immersion de l'électrode modifiée dans une solution de cuivre; il a été réduit électrochimiquement dans une solution aqueuse pour disperser les particules métalliques dans le film de polymère. Les résultats obtenus de la voltampérométrie cyclique et de la spectroscopie d'impédance des films avant et après incorporation de cuivre montrent des différences dans le comportement électrochimique des films modifiés qui suggèrent que des particules de Cu ont été incorporées dans le polymère. Cela a également été confirmé par les mesures de résistivité électrique, XRD, SEM et EDX. Pour une application possible, les caractéristiques courant-tension des dispositifs à hétéro-structure (Si / PPy-Cu) ont indiqué un comportement de diode similaire à celui des diodes semi-conductrices de puissance.

Mots clés: Polypyrrole, Silicium, dispositif Hétéro-structure, Polymère conducteur.

**Article 2:** ÉLECTRODEPOSITION DE CUIVRE SUR DES FILMS POLYPYRROLÉS: APPLICATION À LA RÉDUCTION DE PROTON , I. Chikouche et al. University Ferhat Abbas Setif 1, Setif 19000, Algeria. Publié 10 September 2015, World Scientific Publishing Company.

### Résumé :

Dans cet article, nous avons électrodéposé le cuivre sur la surface du polypyrrole. Les résultats montrent qu'à un fort potentiel cathodique appliqué ( $> -1,8$  V), l'électrodéposition du cuivre se produit avec des difficultés. La quantité de cuivre électrodéposé est faible (1,32%) et elle est limitée par la faible conductivité du polypyrrole. A ce potentiel, une faible conductivité est provoquée par son état isolant. Cependant, à un potentiel cathodique appliqué



de - 1,2 V, le polypyrrole présente une conductivité relativement élevée et les particules de cuivre sont électrodéposées avec de grandes quantités (12,44%) sur le système polypyrrole / silicium. A un fort potentiel cathodique appliqué, les images MEB montrent des grains de cuivre nettement dispersés, mais la surface du polypyrrole est moins occupée. À un potentiel cathodique appliqué de -1,2 V, l'image MEB montre que la surface du polypyrrole est plus occupée de façon homogène par le cuivre. Après le dépôt de cuivre, le système Cu / PPy / Si est utilisé pour catalyser la réaction de l'hydrogène. Il a été constaté que, une fois que le cuivre déposé est présent avec des quantités considérables, la réduction du proton se produit facilement. En ce qui concerne la conductivité du polypyrrole, il a été constaté que le cuivre électrodéposé sur la surface PPy / Si affecte la conductivité totale.

Mots-clés: Semi-conducteurs; polymères; réduction des protons; l'électropolymérisation; interface.

**Conclusion :**

Dans ce chapitre, on a rappelé quelques généralités et donné quelques définitions sur les polymères et les semi-conducteurs, en général, et sur les polymères conducteurs et les électrodes modifiées, en particulier. Dans le prochain chapitre nous présentons la partie expérimentale de notre travail.

**Références bibliographiques de chapitre I :**

- [1] B. Tremillon, Electrochimie analytique et réaction en solution, Edit. Masson, Tome 2 (1993).
- [2] Frederic P Miller, Agnes F Vandome, John McBrewster , " Semiconducteurs ", VDM Publishing House Ltd., 2010
- [3] H. Mathieu, " Physique des Semiconducteurs et des Composants Electroniques ", 4Ed , Masson, 1998.
- [4] André Moliton, " Electronique Et Optoelectronique Organiques ", collection télécom springer, 2011.
- [5] Pierre-André, Paratte et Philippe Robert , " Traité d'électricité , systèmes de mesures ", 1996.
- [6] Heinz Gerischer, Charles w Tobias, Vladimir Brusic, Advances in Electrochemical science and Engineering, Edit weinheim; New York (1990)
- [7] J. Heinze; Topics in Current Chemistry **152** (1990) 1.
- [8] F. Goppelsroeder, Compte Rendu, J. Springer Link. **331** (1976) 1392.
- [9] A.F. Diaz, K.K. Nanazawa et G.P. Gardini, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1979) 635.
- [10] H. Shirakawa, E. J. Louis, A.G. Mac Diarmid, C.K. Chiang et A.F. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1977) 578.
- [11] C.K. Chiang, A.F. Heeger, Y.W. Park, H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Mac Diarmid, J. Chem. Phys. **69** (1978) 5098.
- [12] U. Salzner, J. B. Lagowski, P. G. Pickup, and R. A. Poirier, Synth. Met; 96 (1998) 177.
- [13] S.M. Sze and K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3 éd., New Jersey Wiley, 2007.
- [14] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7 éd., Paris, Dunod, 1998.
- [13] S.M. Sze and K.K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3 éd., New Jersey, Wiley, 2007.
- [15] Heinz Gerischer, Charles w Tobias, Vladimir Brusic, Advances in Electrochemical science and Engineering, Edit weinheim; New York (1990)
- [16] A. G. Green, A. E. Woodhead, J. Chem. Soc Trans., **1910**, 97, 2388.
- [17] 22. W. S. Huang, B. D. Humphrey, A. G. MacDiarmid, J. Chem. Soc, Faraday Trans. 1, **1986**, 82, 2385.
- [18] E. Woodhead, *J. Chem. Soc.*, vol. 97, p. 2388, 1910.
- [19] G. Woodhead, *J. Chem. Soc*, vol. 101, p. 1117, 1912.
- [20] M. Scully, *Synth. Met*, vol. 55, n° 1183, 1993.

- [21] K. Bienkowski, *Synthetic Metals*, Vols. %1 sur %2135-136, pp. 159-160, 2003.
- [22] C. Chiang, *Synthetic Metals*, vol. 13, pp. 193-205, 1986.
- [23] A.G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, W. S. Huang, S. L. Mu, N.L.D. Somasiri, W. Wu and S. I. Yaniger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 173; E. M. Genies, A. A. Syed and C. Tsintavis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 181; W. R. Salaneck, B. Liedberg, O. Inganas, R. Erlandsson, I. Lundström, A. G. MacDiarmid, M. Halpern and N.L.D. Somasiri, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 121 (1985) 191.
- [24] M.C. Bernard, A. Hugot-Le Goff, W. Zeng, *Synth. Met.*, 85 (1997) 1347
- [25] J. Joo, A. J. Epstein, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, 65, 2278.
- [26] M. Angelopoulos, J. M. Shaw, M. A. Lecorre, M. Tissier, *Microelect. Eng.* 1991,13,515.
- [27] D. W. DeBerry, *J. Electrochem. Soc.*, 1985, 132, 1022.
- [28] T. Mäkelä, S. Jussila, M. Vilkmann, H. Kosonen, R. Korhonen, *Synth. Met.*, 2003, 135,41.
- [29] D. Cotteville, A. Le Méhauté, C. Challiou, *J. Chim. Phys.*, 1998, 95, 1502.
- [30] G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature*, 1992, 353, 477.
- [31] E. Kim, Y. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2006, 447, 173.
- [32] Olivier A. (2005). *Chimie et pollution des eaux souterraines* », Tec et Doc Lavoisier.
- [33] Hurlbut Jr., C.S. et Klein, C., 1982. *Manual de Mineralogía de Dana*. Editorial Reverté, Barcelona, 564 pp.
- [34] Emsley J. (1993). *Les éléments chimiques* », Édition polytechnica, Paris.
- [35] J.W. Hill, R.H. Petrucci, M. Dion et M. Lamoureux, *Chimie Generale*, Edition de nouveau pedagogiqueInc, Paris (2002).
- [36] Centre d'Information du Cuivre. *Laitons et Alliages. Propriétés des alliages de cuivre*. Paris : Edition 1992.
- [37] POURBAIX M. *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*. Paris : Gauthier Villars, 1963, 644 p.
- [38] Mahan, B.H., 1987. *Química. Curso Universitario*. Fondo Educativo Interamericano S.A.
- [39] House C.I. et Kelsall G.H., *Potential-pH diagrams for the Sn-H<sub>2</sub>O-Cl system*, *Electrochimica Acta*, Vol. 29, 1459-64, (1984).
- [40] Brook P.A., *Potential-pH diagrams at elevated temperatures*, *Corrosion Science*, Vol. 12, 297-306, (1972).
- [41] R.F. Lane et A.T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, 77 (1973) 1401.

- [42] L. Coche, B. Ehuis, D. Limosin et J.-C. Moutet, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 5905.
- [43] A. Zouaoui, Electrodes modifiées par des films de polymères fonctionnalisés contenant des microparticules métalliques. Application en hydrogénations électrocatalytiques de composés organiques, Thèse de Doctorat d'état, Université Ferhat Abbas - Sétif, (2001).
- [44] J.P. Evan, *Adv. Electrochemical Sci. Eng.* 1 (1990)75.
- [45] J. Bockris, B.E. Conway, *ElectrochimicaActa*, 3 (1961), p. 340
- [46] J. Mallet, thèse de doctorat, Université de Reims, 2004
- [47] Evan, J.P., the electrochemistry of conducting polymers. *Advances in electrochemical science and engineering*, 1(1990)75.
- [48] Mohilner, D.M., Adams, R.N., and Argersinger, W.J., Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, 1962. 84(19): p. 3618-3622.
- [49] L. J. Duic, Z. Mandic, and F. J. Kovacecek, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 32, 1, 105–111 (1994).
- [50] K. Aoki, J. Chen, Q. Ke, S.P. Armes, D.P. Randall, *Langmuir*, 19, 5511–5516 (2003).
- [51] S. Sarangapani, P. Lessner, J. Forchione, A. Griffith, et A. B. Laconti, « Advanced double layer capacitors », *Journal of power sources*, vol. 29, no. 3\_4, p. 355–364, 1990.
- [52] K. Kinoshita et K. Zaghib, « Negative electrodes for Li-ion batteries », *Journal of power sources*, vol. 110, no. 2, p. 416–423, 2002.
- [53] A. Rudge, J. Davey, I. Raistrick, S. Gottesfeld, et J. P. Ferraris, « Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors », *Journal of power sources*, vol. 47, no. 1, p. 89–107, 1994.
- [54] C. Wandrey, A. Bartkowiak, et D. Hunkeler, « Partial molar and specific volumes of polyelectrolytes: comparison of experimental and predicted values in salt-free solutions », *Langmuir*, vol. 15, no. 12, p. 4062–4068, 1999.
- [55] M. Ue, « Double-Layer Capacitors », *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, p. 243–269, 2011.
- [56] S. Trasatti et P. Kurzweil, « Electrochemical supercapacitors as versatile energy stores », *Platinum Metals Review*, vol. 38, no. 2, p. 46–56, 1994.
- [57] CHAPIN D.M., FULLER C.S., PEARSON G.L. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *J. Appl. Phys.*, 1954, vol. 25, pp. 676-677.
- [58] Q. Bricaud, « Nouveaux polymères  $\pi$ -conjugués pour la conversion photovoltaïque de l'énergie solaire » Thèse de doctorat, Université d'Angers, 2008.

# ***CHAPITRE II***

# ***TECHNIQUES EXPERIMENTALES***

## Introduction

Dans ce chapitre, nous allons décrire successivement le matériel et les techniques d'élaboration des électrodes modifiées, puis la technique expérimentale utilisée pour leurs caractérisations.

### I. Produits chimiques :

Les produits chimiques utilisés sont :

- ✓ Chlorure de cuivre (CuCl<sub>2</sub>)
- ✓ Chlorure d'étain (SnCl<sub>2</sub>)
- ✓ Chlorure de potassium (KCl)
- ✓ Sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- ✓ Polyaniline
- ✓ Acide fluorhydrique (HF)
- ✓ Acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)
- ✓ Eau distillée.

### II. Appareillage électrochimique :

Les expériences électrochimiques sont réalisées avec un appareil potentiostat Voltalab PGZ 301 piloté par un ordinateur qui enregistre les données expérimentales.

La cellule est en verre PYREX d'une capacité de 50 ml à trois électrodes, le montage du potentiostat est représenté sur la Figure (II.1).

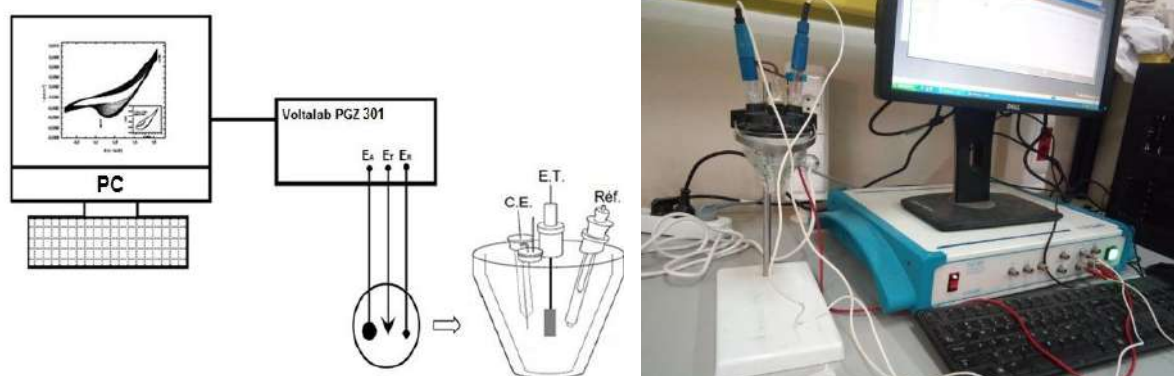


Figure II.1: Dispositif expérimental (la cellule et le Voltalab)

#### II.1. Les électrodes :

##### II.1.a. Electrode de référence :

L'électrode de référence est une électrode au calomel, saturée en KCl (ECS) à qui permet de mesurer le potentiel de l'électrode de travail, par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Dans ce travail, toutes les valeurs des potentiels sont exprimées par rapport à cette électrode de référence.

**II.1.b. Electrode auxiliaire :**

La contre électrode permet le passage du courant qui passe dans la cellule électrochimique. Elle constituée d'un fil de platine, disposée parallèlement à l'électrode de travail afin d'obtenir une homogénéité du champ électrique.

**II.1.c. Electrode de travail :**

Dans notre cas, l'électrode de travail qui sert comme support de dépôt est une plaque plane rectangulaire de silicium dopé par l'indium.

Notre électrode de travail doit subir un traitement préalable avant d'être introduite dans la cellule électrochimique par l'acétone puis avec l'acide fluorhydrique (5 min) pour créer des pores. Ainsi, avant chaque synthèse électrochimique on traitait notre électrode avec l'acide nitrique et enfin un rinçage final avec l'eau. Le contacte électrique est assuré par une pince d'acier liée avec un fil électrique connectant au potentiostat.

**III. Techniques électrochimiques :**

Nous allons au cours de cette section présenter un certain nombre de techniques électrochimiques. Elles peuvent être utilisées autant pour l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu lors d'un processus d'électrodéposition que pour la formation du dépôt lui-même.

Les méthodes principalement utilisées sont la voltammétrie cyclique, la chronoampérométrie, la chronopotentiométrie et l'impédance électrochimique.

**III.1 Voltammétrie cyclique****III.1.1. Introduction :**

La voltampérométrie cyclique est sans doute la plus universelle des méthodes électrochimiques pour étudier les réactions électrochimiques.

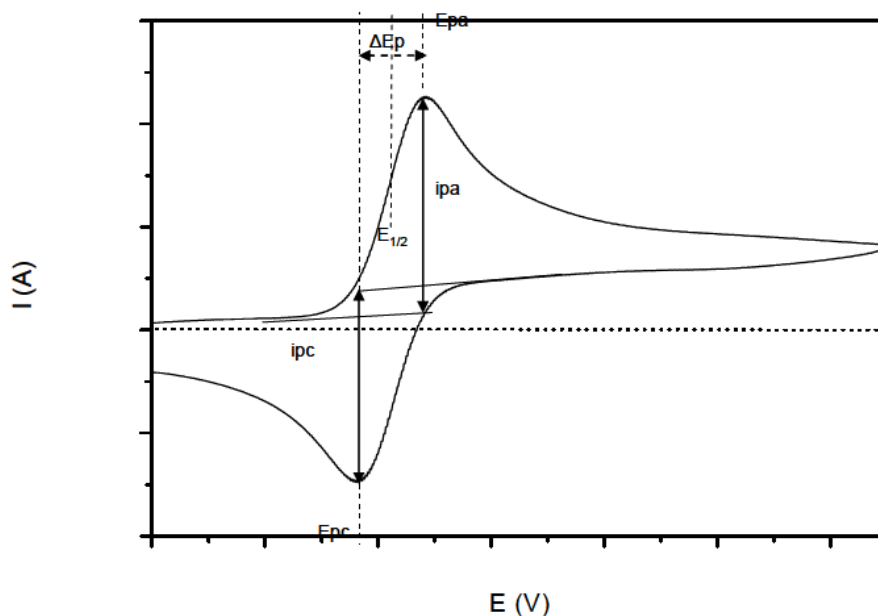
**III.1.2. Principe de la méthode :**

La voltammétrie cyclique est une technique d'électro-analyse basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de mesurer quantitativement un grand nombre de composés et également d'étudier les réactions chimiques incluant ces composés [1]. Le voltamètre cyclique est une méthode de choix pour l'étude de la réversibilité d'un transfert électronique puisque l'on trace sur la même courbe volt- ampérométrique (voltampérogramme) les courbes d'oxydation et de réduction.

Le courant mesuré reflète le mécanisme et le taux des différentes réactions associées à un processus d'électrode, et permet une détermination qualitative ou quantitative des paramètres caractéristiques (thermodynamiques et cinétiques) associés lorsqu'un modèle théorique du processus est disponible. En Voltammétrie cyclique (CV), le potentiel imposé est une fonction linéaire du temps à taux constant (vitesse de balayage), et dans une même expérience, il est varié d'abord dans une direction (généralement vers les potentiels négatifs), et ensuite dans la direction inverse. Le balayage permet d'observer facilement le comportement du système à

différents potentiels et ainsi d'identifier les différentes espèces électro-actives. L'inversion de la direction de variation du potentiel permet d'observer à la fois le comportement électrochimique des réactifs et des produits, et donc la réversibilité des réactions. De plus, la vitesse de balayage offre un moyen direct de contrôle du régime cinétique des réactions (régime réversible, quasi-réversible, irréversible) et sa variation permet d'observer les réactions sous différents régimes et de diagnostiquer leur mécanistique.

La technique de voltammétrie cyclique est généralement applicable à tous types d'électrodes et électrolytes. La Figure (II.2) montre la forme générale du potentiel et du courant dans une expérience de Voltammétrie cyclique .



**Figure II.2** : L'allure générale de la courbe voltammétrie cyclique et ses grandeurs Caractéristiques

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \quad (1)$$

$$E^{1/2} = \frac{1}{2}(E_{pa} + E_{pc}) \quad (2)$$

Sur la courbe de la figure (II.2), il est possible de mesurer plusieurs paramètres caractéristiques du système redox mis en jeu. Au potentiel du pic d'oxydation (anodique)  $E_{pa}$ , on mesure le courant faradique anodique d'oxydation  $i_{pa}$ . Au potentiel du pic de réduction (cathodique)  $E_{pc}$ , on mesure le courant faradique  $i_{pc}$ . Le courant faradique est relié à la quantité d'espèce redox mesurée. Pour déterminer la nature d'une espèce redox, on mesure le potentiel  $E^{1/2}$  (relation (2)) car il est caractéristique de chaque espèce redox. En mesurant la différence de potentiel,  $\Delta E_p$  (relation (1)), il est possible de déterminer la réversibilité du système électronique étudié. Pour un système redox réversible,  $\Delta E_p = 0,058/n$  ( $n$  étant le nombre d'électrons échangés lors de la réaction électrochimique mise en jeu).



**i) Expression mathématique du courant et du potentiel de pic :**

Les expressions mathématiques du courant et du potentiel du pic ont été développées initialement pour un balayage allé par Randels et Sevcik [2] pour des systèmes rapides et par Delahay [3] pour des systèmes lents. Les travaux de Nicholson et Shain [4] ont permis la mise au point des relations dérivantes les courbes expérimentales des balayages cycliques.

**Système rapide**

Lorsque le transfert d'électron est rapide, la cinétique est sous contrôle de la diffusion de l'espèce électroactive, le courant du pic est donné par l'expression:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot v^{1/2}$$

**Système lent**

Lorsque la cinétique du transfert électronique est lente, la cinétique totale est contrôlée par le transfert de charge, le courant du pic est donné par l'expression:

$$I_p = 2,99 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n (\alpha n)^{1/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_R$$

**Système quasi-rapide**

Dans ce cas, la forme du voltampérogramme est intermédiaire entre les deux situations précédentes. Elle dépend en même temps de la réaction de transfert de charge et de la diffusion, l'expression du courant devient :

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot A \cdot n^{3/2} \cdot D_R^{1/2} \cdot C_R \cdot K_S \cdot v^{1/2}$$

$K_S$  : Constante de vitesse

$\alpha$  : Coefficient de transfert

$D_R$  : Coefficient de diffusion en  $\text{cm}^2/\text{s}$

$C_R$  : Concentration de l'espèce réagissant au sein de l'électrolyte en  $\text{mole}/\text{cm}^3$

$v$  : Vitesse de balayage  $\text{mV}/\text{s}$

$A$  : Surface d'électrode en  $\text{cm}^2$

$n$  : Nombre total d'électrons transférés

**ii) Critères de discrimination entre les différents systèmes et mécanismes électrochimiques:**

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

-Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une droite passant par l'origine, la réaction est un transfert de charge contrôlée par la diffusion.

-Si  $I_p = f(v^{1/2})$  est une courbe de concavité tournée vers l'axe des courants, le processus à l'électrode comporte un transfert de charge accompagné d'une adsorption.

Dans le cas où la concavité est tournée vers l'axe des vitesses de balayage, cela signifie qu'une réaction chimique est associée au transfert de charge.

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

a - de pente nulle : la réaction à l'électrode est rapide.

b - de pente différente de zéro et égale à  $30/nF$  : il s'agit d'un transfert de charge lent.

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

On note que pour un processus régi par la diffusion, le courant du pic est proportionnel à la concentration analytique des espèces électro actives [5,6].

### III.1.3. Avantages de la méthode :

On peut citer :

- la rapidité de la mesure et la possibilité de limiter le nombre de réaction jouant sur l'étendue du potentiel balayé.
- l'étude de l'oxydation des produits formés à l'électrode.
- la possibilité d'étudier des réactions inverses.
- l'analyse des solutions et la détermination des conditions d'oxydation ou de réduction (Nature, concentration.....).

### III.2. Chronoampérométrie :

La Chronoampérométrie est une méthode électrochimique qui consiste à imposer ou fixer un potentiel et faire varier le courant en fonction du temps. Cette méthode présente un intérêt principal dans le cas des processus avec formation d'une phase nouvelle, et notamment dans le cas des dépôts métalliques, Elle permet alors de mettre clairement en évidence quantitativement (à l'aide des modèles théoriques) les phénomènes (transitoires) de nucléation, puis de croissance cristalline [6]. Dans le cas d'un système rapide contrôlé par la diffusion, l'expression du courant en fonction du temps est donnée par l'équation de Cottrell comme suit:

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

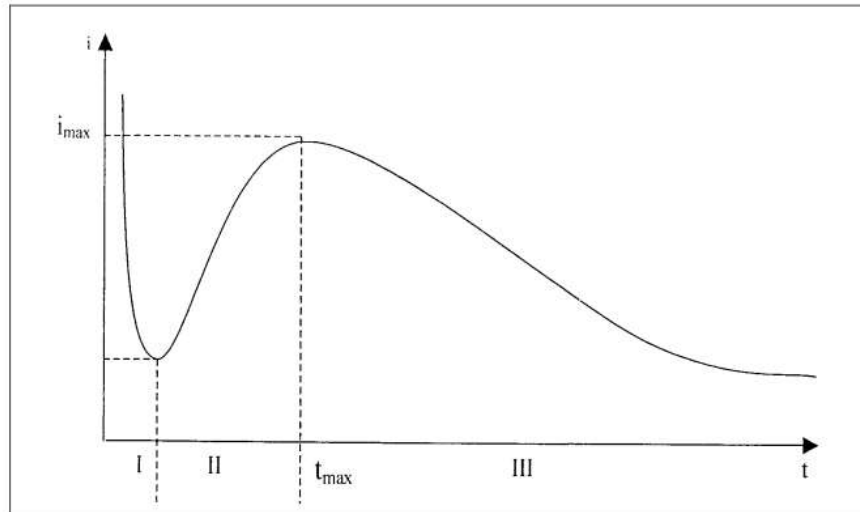
Où:

$i$  : densité du courant,  $n$  : nombre d'électrons échangés,  $F$  : constante de Faraday.  $D$  : coefficient de diffusion,  $C$  : concentration,  $t$  : temps.

Le schéma théorique (figure II.3) de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle comprend trois zones distinctes :

- Zone I : Correspond à la zone de la double couche et au temps nécessaire pour former les germes.

- Zone II: Correspond à la croissance des germes donc à l'augmentation de la surface active sur l'électrode.
- Zone III : Traduit le fait que la diffusion des ions dans la solution devient l'étape limitant pour la réaction de croissance du film déposé.



**Figure II.3 :** Schéma théorique de la courbe courant-temps pour la germination tridimensionnelle.

### III.3. Chronopotentiométrie :

La Chronopotentiométrie consiste à mesurer la variation du potentiel en fonction du temps à un courant imposé. Lorsque le courant global imposé est nul, la courbe obtenue représente l'évolution du potentiel de corrosion spontané en fonction du temps. Le potentiel comporte, dans ce cas, plusieurs dénominations selon les auteurs : potentiel de corrosion ( $E_{\text{corr}}$ ), potentiel d'abandon ( $E_{\text{ab}}$ ) ou encore potentiel en circuit ouvert ( $E_{\text{co}}$ ). En Chronopotentiométrie, le suivi de l'évolution du potentiel permet d'identifier les phénomènes de dissolution/passivation qui se produisent à l'électrode. En effet, si la réaction de dissolution de l'électrode conduit à la formation d'un film superficiel qui entrave la réaction de dissolution plus que la réaction cathodique,  $E_{\text{corr}}$  deviendra plus positif. En revanche, un film peu stable dans le milieu, qui se dissout, entraînera une baisse du potentiel de corrosion.

### III.4. Impédance :

La méthode d'impédance est une des puissantes techniques utilisées dans le domaine de l'électrochimie et des matériaux, elle donne des renseignements sur les propriétés de transport de charge au sein des matériaux et des phénomènes électrochimiques se produisant aux interfaces électrode solution qui y prennent place en terme de circuits électriques équivalents. Ces «circuits » ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode. Les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) sont symbolisés par des éléments électriques équivalents (résistance, capacité,...) qui sont placés en parallèle ou en série dans un circuit dont on tire la

fonction de transfert. À partir de cette fonction on simule des courbes d'impédance que l'on cherche à faire correspondre avec les courbes expérimentales en faisant varier les paramètres des éléments électriques équivalents.

### III.4.1. Principe de la méthode :

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

$$e = E \cdot \sin(\omega t)$$

Et on obtient un signal de réponse qui correspond à un courant purement sinusoïdal sous la forme:

$$i = I \cdot \sin(\omega t + \varphi)$$

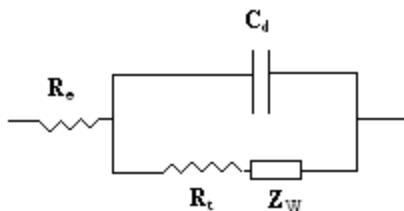
Où:

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

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

$$Z = e / i$$

Le modèle de Randles [7,8] permet de décrire l'impédance électrochimique d'une interface et s'applique particulièrement aux phénomènes physicochimiques tels que l'adsorption et la formation de film à la surface d'une électrode.



**Figure II.4 :** Circuit électrique équivalent de Randles.

Ce circuit comprend :

$R_e$  : résistance de l'électrolyte.

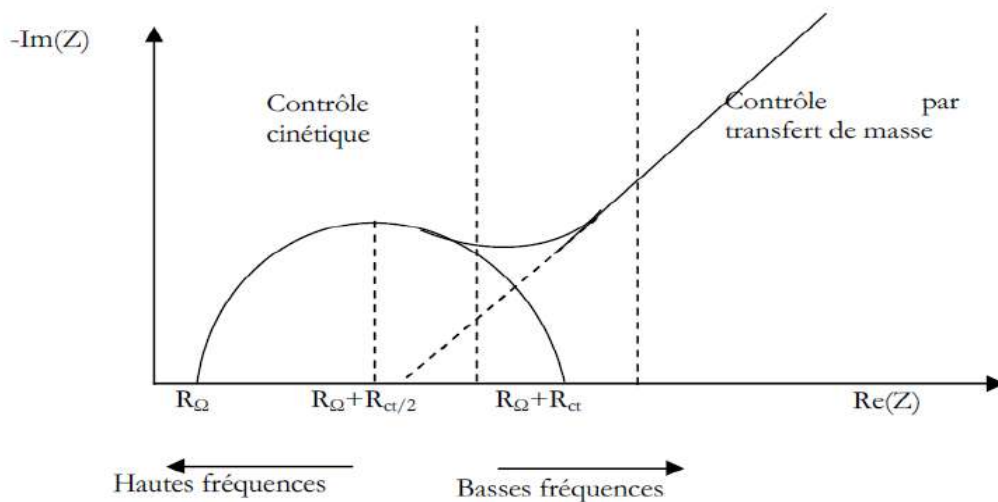
$R_t$  : résistance de transfert de charge.

$C_d$  : capacité de la double couche.

$Z_W$  : impédance de diffusion de Warburg.

Cette technique permet de déterminer la résistance de transfert de charge de l'interface solution/électrode. En général, le potentiel est fixé au potentiel d'équilibre du système redox et la fréquence est variée. Le graphe, partie imaginaire en fonction de la partie réelle de cette

impédance est le plus utilisée afin d'extraire la résistance de transfert de charge comme présenté à la figure (II.5).



**Figure II.5 :** Diagramme de Nyquist pour une cellule de Randles.

La situation intermédiaire à un modèle purement capacitif ou résistif va conduire à l'obtention d'un demi-cercle. À partir de ce demi-cercle, il est possible de déduire plusieurs paramètres intéressants. Aux hautes fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses permettra d'avoir accès à la résistance ohmique du système ( $R_{\Omega}$ ). Aux basses fréquences, l'intersection du demi-cercle avec l'axe des abscisses donne une bonne approximation de la résistance pure du système étudié ( $R_{\Omega} + R_t$ ). Pour un système de type de Randles, cette résistance correspond à la somme de la résistance non compensée du système (résistance de l'électrolyte  $R_{\Omega}$ ) à laquelle s'ajoute la résistance due à la polarisation (résistance de transfert de charge  $R_t$ ) [9].

La résistance de transfert de charge augmente lorsqu'il y a absorption de molécules sur la surface conductrice. Plus la surface est bloquée, et de manière générale lorsque la concentration de surface des molécules est grande, plus cette résistance augmente.

### III.4.2. Avantages de la méthode

Parmi les avantages de cette méthode d'analyse on peut citer:

- La possibilité d'effectuer des mesures expérimentales de grande précision car la réponse peut être stable et être moyenne sur une longue période du temps.
- Au moyen de cette méthode, on peut aussi identifier aisément à partir de la réponse du système, les contributions liées à l'électrolyte et celle liées à l'électrode.

Ces avantages ouvrent un champ d'application vaste tel que:

- a) La mesure de la conductivité des électrolytes, dans les liquides ou dans des matériaux solides (polymères organiques conducteurs conjugués).

b) L'étude de la cinétique des réactions électrochimiques aux électrodes, (application à la corrosion, accumulateurs....) où les mécanismes réactionnels sont composés d'une séquence d'étapes, chimiques et électrochimiques et chacune est caractérisée par ses propres paramètres électriques.

**Conclusion :**

On a vu dans ce chapitre, les techniques d'élaboration des électrodes modifiées (voltammétrie cyclique, chronoampérométrie, chronopotentiométrie) et la technique expérimentale de caractérisation (impédance), avec le principe de travail de chacune, en plus on a mentionné quelques avantages. Dans le prochain chapitre nous présentons les résultats expérimentaux en utilisant les techniques précédentes.

**Références bibliographiques de chapitre II :**

- [1] L. Kavan, J. Koryta, J. Dvorák, principles of electrochemistry, 2ème edition, Edit. J. Wiley and Sons, (1993).
- [2] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie: Principes, methods et applications, Edit. Masson, (1983).
- [3] P. Delahay, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Interscience, New York, (1954).
- [4] R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 36(1964)706.
- [5] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochimie: Principes, methods et applications, Edit. Masson, (1983).
- [6] B. Trémillon, Electrochimie Analytique et Réaction en Solution, Tome 2, édition Masson, Paris (1993).
- [7] Princeton Appielied Research. Basic of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Note AC-1, p.1-13.
- [8] M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters dans: A.J. Bard (Ed.). Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, New York; 15 (1989).
- [9] E. Sabatini, I. Rubinstein, Journal of Physical Chemistry; 91(1987) 6663.

***CHAPITRE III***  
***RESULTATS EXPERIMENTAUX***  
***ET DISCUSSION***



## Introduction

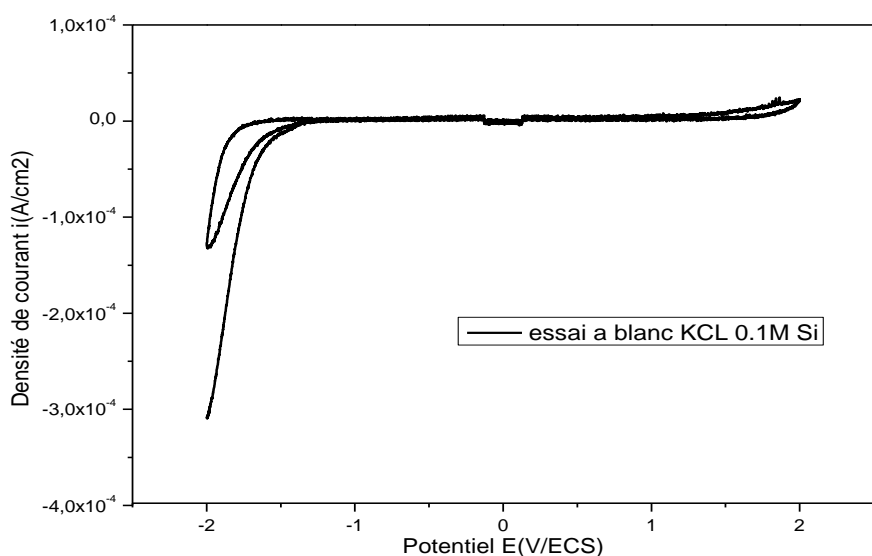
Dans ce chapitre nous présentons l'électrodéposition des métaux (Cu, Sn, alliage Cu-Sn) et l'électropolymérisation de monomère (aniline) sur un semi-conducteur qu'est le silicium (Si). Ce travail a été fait en utilisant deux différentes méthodes électrochimiques comme nous avons mentionné dans le chapitre précédant (Voltammétrie Cyclique et Chronoampérométrie) en variant plusieurs conditions (concentration, pH et vitesse de balayage), puis nous caractérisons nos échantillons par impédance avec une comparaison entre eux.

## III. Electrodeposition des métaux (Cu, Sn) sur silicium :

### III.1. Electrodeposition de Cuivre sur Si :

#### III.1.1. Essai à blanc :

Avant de commencer l'étude d'électrodéposition des métaux sur le substrat, nous avons tout d'abord fait une étude par voltammétrie cyclique dans le KCl (0.1M), sans espèce électro active ( $\text{CuCl}_2$  ou  $\text{SnCl}_2$ ) qui s'appelle « un essai à blanc ». Cela pour confirmer que la réponse électrochimique obtenue vient de l'espèce électro active. On plonge l'électrode de travail (silicium) dans une cellule à trois électrodes qui contient juste le sel support (KCl) et on fait une étude par voltammétrie cyclique. La courbe obtenue est représentée sur la figure(III.1).

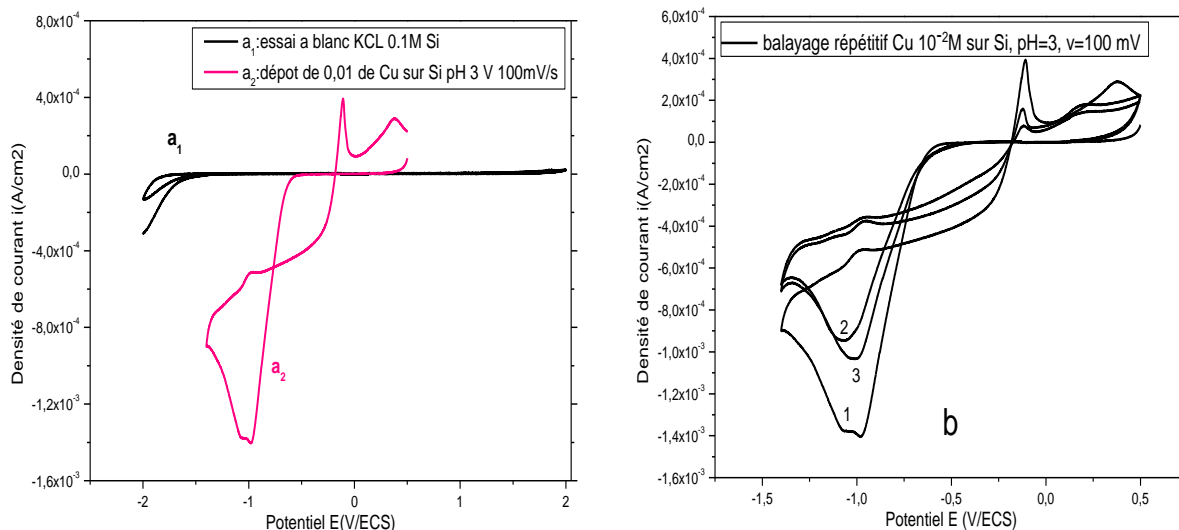


*Figure III.1 : Voltammétrie Cyclique de l'essai à blanc dans une solution de KCl 0.1M sur une électrode de silicium*

D'après la courbe présentée ci-dessus, nous remarquons un domaine de stabilité de potentiel entre -1,5 et 2V/ECS.

### III.1.2. Voltammétrie cyclique de Cu sur Si :

Dans le but d'étudier le comportement électrochimique de notre espèce électro-active sur Si nous avons réalisé une étude de voltammétrie cyclique de  $\text{CuCl}_2$  ( $10^{-2}$  M) avec KCl (0.1M) dans une solution aqueuse (pH=3). La surface de silicium émergée est  $0.21\text{cm}^2$ . La figure(III.2) présente la voltammétrie cyclique de cuivre avec un balayage un seul cycle et répétitif.



**Figure III.2 :**  $a_1$ : Essai à blanc en KCl 0.1M sur Si,  $a_2$ : Dépôt de Cu  $10^{-2}$ M sur Si, pH=3,  $v = 100$  mV  
 b : Balayage répétitif Cu  $10^{-2}$ M sur Si,  $v = 100$  mV, pH=3

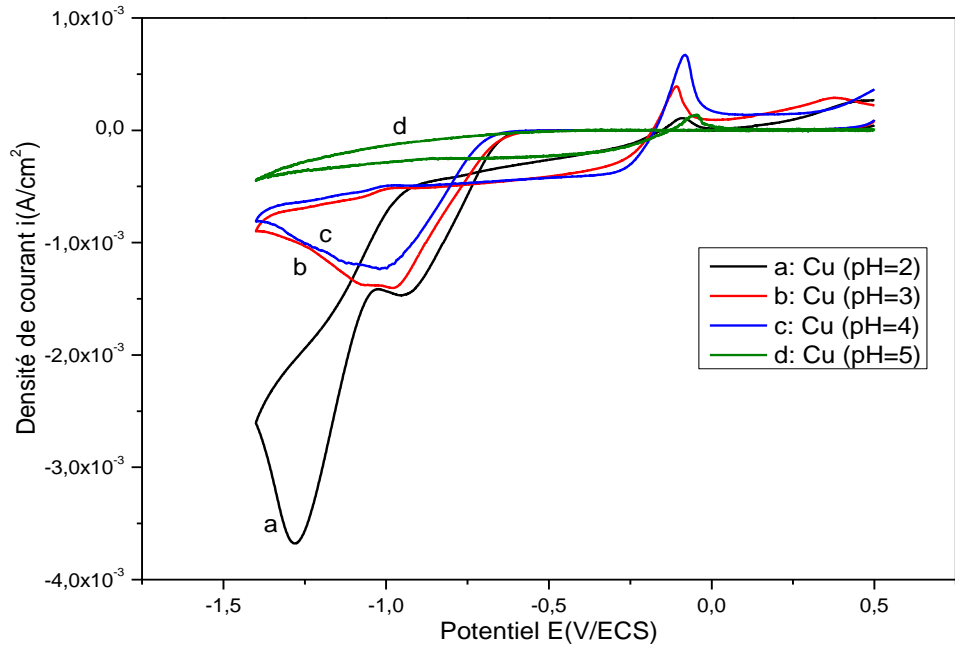
D'après le voltamogramme montré sur la figure (III.2) Qui correspond à la variation du potentiel en fonction du courant, dans un intervalle de potentiel allant de 0.6 V/ESC à -1.6 V/ESC avec une vitesse de balayage de 100 mV/s. Sur la figure (III.2.a<sub>2</sub>) on constate un pic de réduction vers -1 V/ECS qui correspond à la réduction de cuivre bivalent au cuivre métallique. On voit ainsi un pic d'oxydation vers -0.1 V/ECS qui est attribué à l'oxydation de cuivre métallique déposé sur l'électrode de Si au cuivre bivalent.

D'après la figure (III.2.b) montrée à droite, nous voyons clairement une diminution et un déplacement des pics de réductions, puis une diminution de pic d'oxydation après le premier cycle ; à titre d'exemple, dans le premier cycle, le potentiel de réduction est -1.064 V/ECS et dans le 2<sup>ème</sup> cycle le potentiel est -1.067V/ECS.

La diminution des pics de réduction est due à la déposition d'une couche passivante qui est moins conductrice que le substrat, alors que le déplacement de potentiel vers le sens le plus électro-négatif est expliqué par la nécessité d'augmentation (vers le sens négatif) de potentiel pour réduire le cuivre (couche passivante). Puis dès le deuxième cycle, nous voyons une augmentation claire de pic de réduction qui due à la formation du cuivre métallique. Cela est confirmé par la présence d'un pic d'oxydation de cuivre métallique observé vers - 0.1V/ECS.

### III.1.2.1. Influence de pH sur le dépôt de cuivre :

Il est bien connu que le pH du milieu a une grande influence sur l'électrodéposition du cuivre. Nous avons donc préparé des solutions de chlorure de cuivre à différents pH par addition de l'acide sulfurique puis nous avons étudié par voltammétrie cyclique l'effet du pH sur le comportement électrochimique d'une solution de chlorure de cuivre sur une électrode de silicium. Les courbes obtenues sont rassemblées dans la figure (III.4).



**Figure III.3 :** Voltammétrie Cyclique qui présente l'influence de pH sur l'électrodéposition de Cu sur Si à  $V=100\text{mV/s}$

En interprétant ces courbes, on peut immédiatement constater la présence des pics de réduction du cuivre à différents pH. On constate aussi un déplacement du potentiel de réduction vers les potentiels les plus électropositifs en passant d'un milieu acide ( $\text{pH} = 2$ ) à un milieu faiblement acide ( $\text{pH}=5$ ). Auparavant on constate un fort pic de réduction à pH 2 par rapport aux autres pH (3, 4 et 5) qui du probablement au dégagement d'hydrogène.

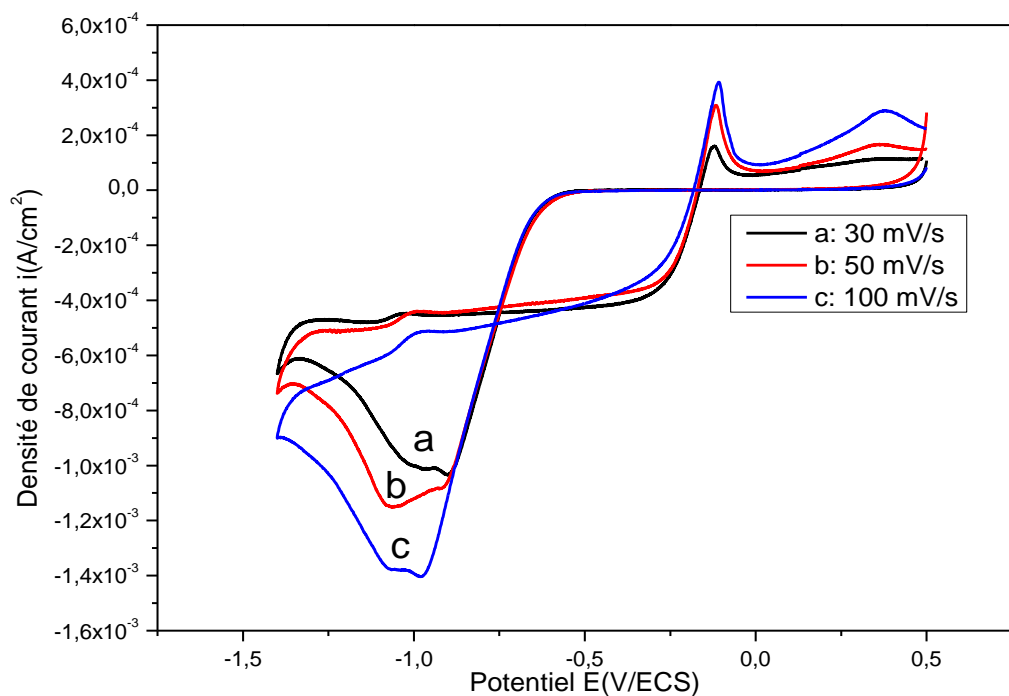
On constate ainsi que le pic d'oxydation ( $-0.097 \text{ V/ECS}$ ) le plus intense est attribué à l'oxydation du cuivre métallique à pH 4 ce qui nous a conduit à choisir le pH 4.

Ces résultats montrent clairement que la réduction du cuivre s'effectue en milieu acide, ce qui est en accord avec la théorie.

### III.1.2.2. Influence de vitesse de balayage :

Pour voir l'influence de la vitesse de balayage sur la réduction des ions cuivriques sur le silicium, nous avons réalisé une étude par voltammétrie à différentes vitesses de balayage, à savoir: 30, 50 et 100 mV/s.

Les courbes de voltammétrie cyclique obtenues sont présentées dans la figure (III.4)



**Figure III.4 :** Influence de la vitesse de balayage sur l'électrodéposition de  $10^{-2}$  M de Cu sur Si à pH 3

L'ensemble des courbes sont caractérisées par des pics de réductions et d'oxydations du cuivre. On constate un déplacement des pics de réduction vers les potentiels les plus électro-négatifs avec l'augmentation de la vitesse de balayage. A titre d'exemple, à 50 mV/s le pic de réduction du cuivre est observé à -1.058 V/ECS. Alors qu'à 100 mV/s, le pic s'est déplacé à -1.064 V/ECS.

Afin d'étudier la cinétique des réactions de cuivre nous allons tracer les courbes d'intensité de courant en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage. Les valeurs des différents potentiels des pics ( $E_{pc}$ ) ainsi que les valeurs des courants des pics cathodiques ( $I_{pc}$ ) analysés sont portées dans le tableau (III.1).

Vitesse de balayage (mV/s)	30	50	100
$ I_{pc} $ (mA/cm <sup>2</sup> )	1.02	1.15	1.375
$E_{pc}$ (V/ECS)	-0.9731	-1.058	-1.064
$V^{1/2}$ (mV/s)	5.477225	7.071067	10

**Tableau III.1 :** Valeurs des courants et des potentiels des pics de réduction(Cu) obtenus pour différentes vitesses de balayages.

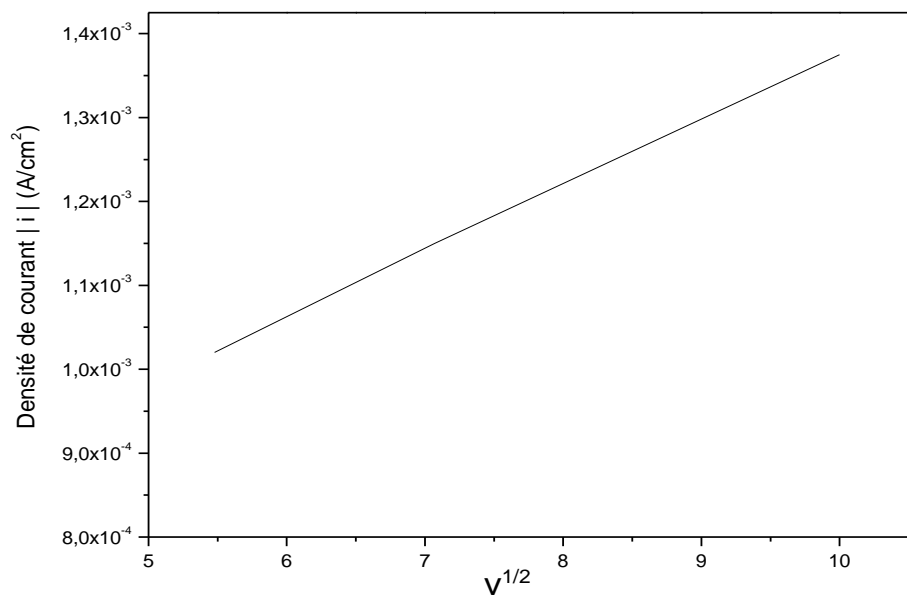


Figure III.5 : Variation des valeurs absolues du courants de pics (Cu) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Vitesse de balayage (mV/s)	30	50	100
Log (v)	1,47712	1,698	2
Epc (V/ECS)	-0,9731	-1,058	-1,064

Tableau III.2 : Logarithme des valeurs de vitesse de balayage et des potentiels des pics(Cu)

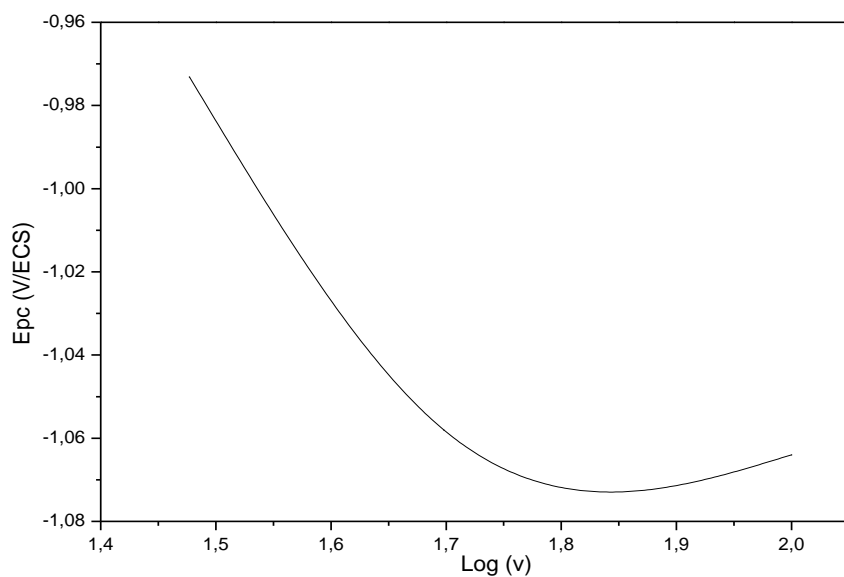
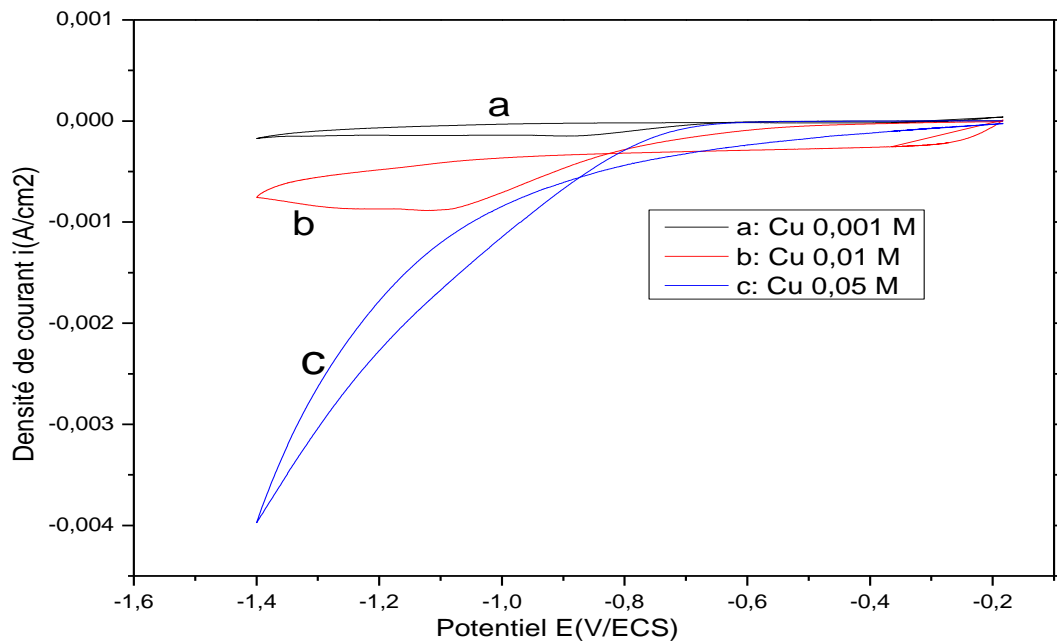


Figure III.6 : Variation de potentiel de pics (Cu) en fonction de Logarithme des valeurs de la vitesse de balayage

D'après les figures précédentes, On voit une droite qui ne passe pas à l'origine (figure III.5), et on a le potentiel en fonction de logarithme de vitesse de balayage  $E_p = f(\log(v))$  est une courbe (pas une droite), donc on peut dire qu'on a un processus semi-rapide, ce qui signifie que la cinétique totale est contrôlée par le transfert de charge et en même temps par la diffusion.

### III.1.2.3. Effet de concentration :

Afin de voir l'influence de la concentration de la solution électrolytique sur le comportement électrochimique du cuivre sur une électrode de silicium, nous avons préparé différentes solutions de chlorure de cuivre avec différentes concentrations ( $10^{-3}$  M,  $10^{-2}$  M,  $5 \cdot 10^{-2}$  M) puis nous les avons étudiés par voltammétrie cyclique sur une électrode de silicium avec une vitesse de balayage de 100mV/s est un pH 3. Les courbes obtenues sont regroupées dans la Figure (III.7).



**Figure III.7 :** Voltammétrie Cyclique qui présente l'influence de concentration sur l'électrodéposition de Cu sur Si à  $V=100\text{mV/s}$

D'après les courbes de voltammétrie cycliques, on constate que l'intensité du pic de réduction des ions de cuivre augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution électrolytique. On remarque aussi un léger déplacement du potentiel de réduction vers les potentiels les plus électronégatifs avec l'augmentation de la concentration. Ce résultat confirme l'attribution de la concentration de cuivre sur la réduction de cuivre bivalent.

Néanmoins la forte augmentation (ou diminution) de la concentration agisse négativement sur la déposition de cuivre métallique, c'est pourquoi nous avons choisi une concentration intermédiaire du cuivre.

### III.1.3. Chronoampérométrie de Cu sur Si :

L'étude électrochimique précédente menée par voltammétrie cyclique nous a permis de choisir les différents potentiels applicables à l'électrode de Silicium pour l'électrodéposition du cuivre. Puisque nous n'avons pas vu une grande différence entre les courbes tracées en variant différents potentiels (-900, -1000 et -1100mV) nous avons choisi un potentiel intermédiaire qui est proche du pic de réduction de cuivre -1000 mV.

Notons aussi que toutes les expériences de Chronoampérométrie ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires qu'en voltammétrie cyclique. La solution est composée du chlorure de cuivre  $10^{-2}$  M et du chlorure de potassium 0.1M comme électrolyte, le pH de la solution est égal à 4.

La durée du dépôt est fixée à 300 secondes, et la réponse en courant-temps est enregistrée dans la figure (III.8).

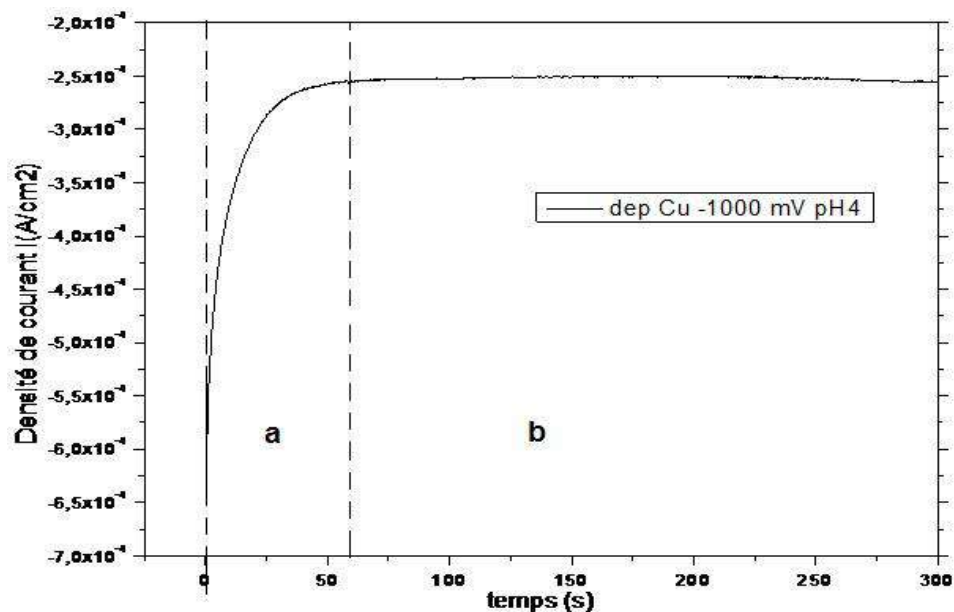


Figure III.8 : Chronoampérométrie de l'électrodéposition de cuivre sur Si,  $E = -1000 \text{ mV/ECS}$ , à pH 4

D'après la courbe montrée sur la figure (III.8) On peut distinguer deux grandes zones :

**La Zone a :** dans celui-ci on constate une forte augmentation du courant qui se traduit par la germination des grains de cuivre sur la surface de silicium.

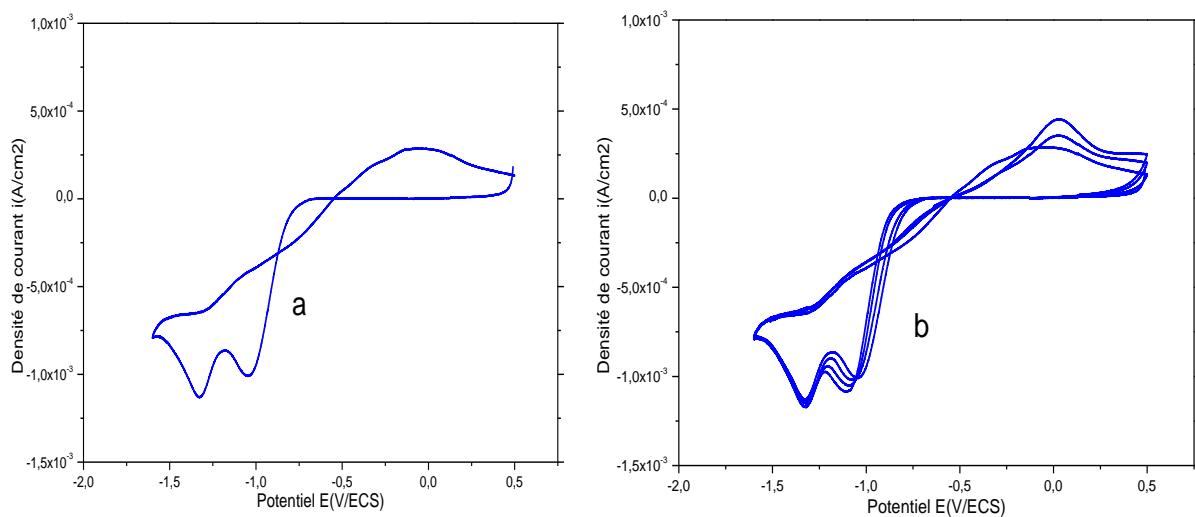
**La Zone b :** on voit une stabilisation du courant qui montre que le cuivre à former une couche épaisse de cuivre métallique par conséquence une saturation de substrat.

### III.2. Electrodeposition de Sn sur Si :

#### III.2.1. Voltammétrie cyclique de Sn sur silicium :

Dans cette partie nous avons remplacé l'espèce électro active ( $\text{CuCl}_2$ ) par ( $\text{SnCl}_2$ ) dans la solution électrolyte afin d'étudier le comportement électrochimique de ( $\text{SnCl}_2$ ) sur n-Si(111). Nous avons fait une étude préliminaire de voltammétrie cyclique de l'électrodeposition de  $\text{SnCl}_2$  0.01M, dans une solution aqueuse de KCl 0.1M à pH=3.

La surface de silicium émergée dans la solution est  $0.21 \text{ cm}^2$ . La réponse électrochimique trouvée est représentée sur la figure (III.9).



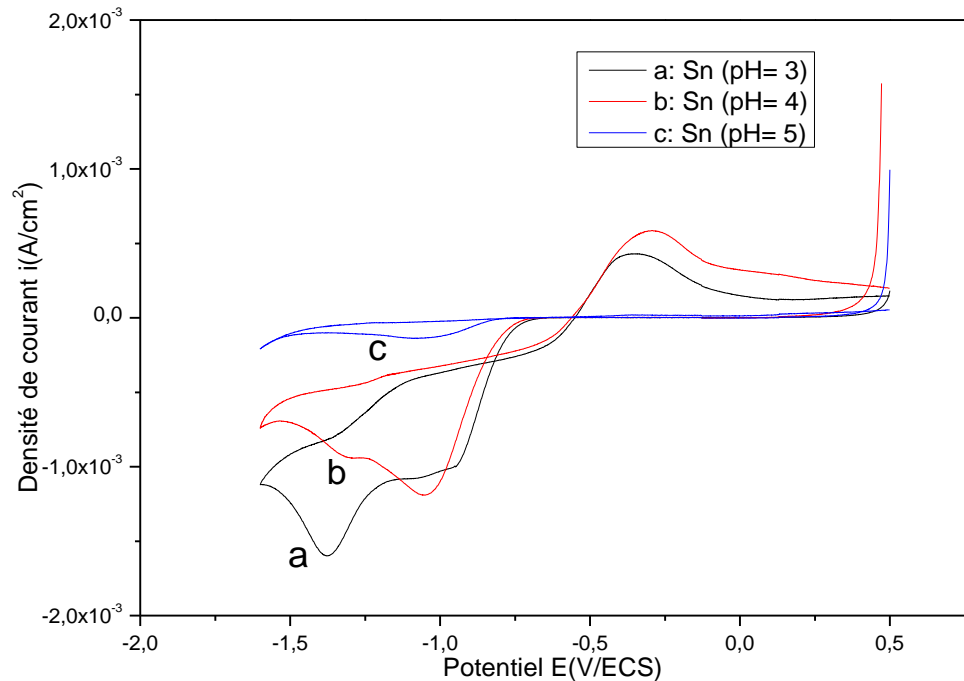
**Figure III.9 :** Voltammétrie Cyclique d'une solution de  $\text{SnCl}_2$  ( $10^{-2}\text{M}$ ), KCl (0.1M),  $v=30\text{mV/s}$  pH=3, a : un seul cycle, b : balayage répétitifs

D'après la figure (III.9.a, b) qui représente le tracer de densité de courant en fonction de potentiel, dans un intervalle allant de -1.6 V/ESC à 0.5 V/ESC avec une vitesse de balayage de 30mV/s. Sur la figure (III-9-a) on observe un pic d'oxydation vers 0V/ECS qui est attribué à l'oxydation de l'étain qui est déposé sur l'électrode de Silicium, on constate un pic de réduction vers -1.317 V/ECS qui correspond à la réduction des ions de l'étain au étain métallique. Puis on observe dans la figure (III.9.b) une diminution des pics de réductions qui due probablement à la déposition d'une couche passivante qu'est moins conductrice que le substrat.



### III.2.1.1. Influence de pH:

Nous avons préparé des solutions de chlorure de l'étain à différents pH (3, 4 et 5) puis nous avons étudié par voltammétrie cyclique l'effet du pH sur le comportement électrochimique d'une solution de chlorure d'étain sur une électrode de silicium. Les courbes obtenues sont rassemblées dans la Figure (III.10).

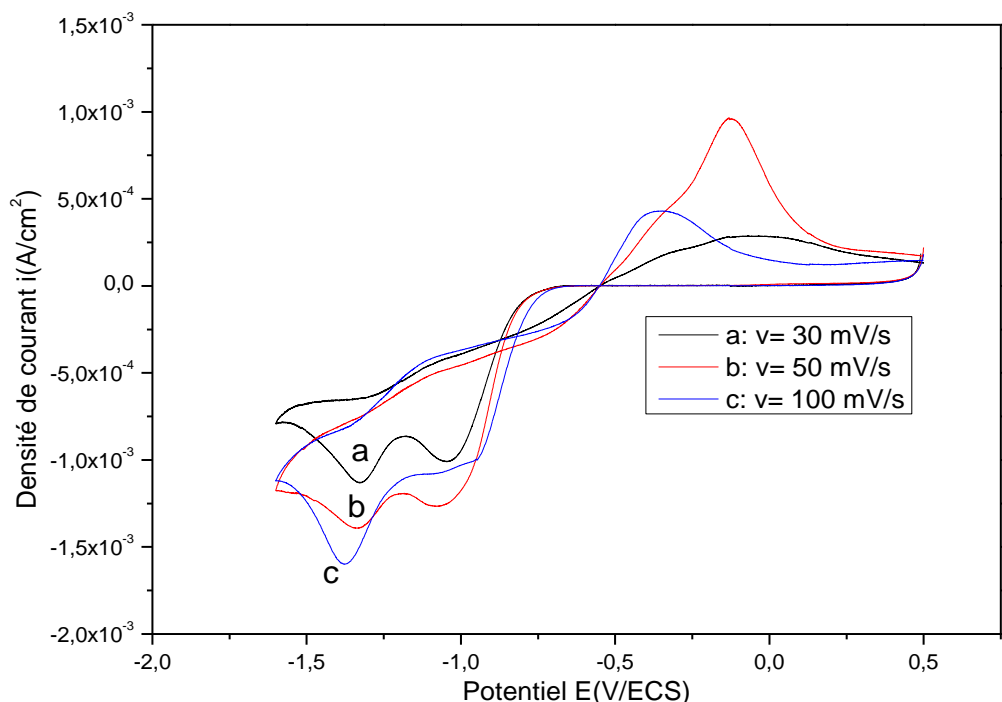


**Figure III.10** : Voltammétrie Cyclique qui présente l'influence de pH sur l'électrodéposition de Sn sur Si à  $V=100\text{mV/s}$

D'après la figure (III.10), On constate une augmentation des pics de réduction en passant d'un milieu faiblement acide ( $\text{pH} = 5$ ) à un milieu acide ( $\text{pH}=3$ ), alors qu'au niveau de l'oxydation le meilleur résultat est vu avec un pH 4. Ce résultat nous a conduits à choisir un pH 4 pour l'électrodéposition de l'étain sur Si qui est en accord avec la littérature. On constate aussi un léger déplacement du potentiel d'oxydation vers les potentiels les plus électropositifs avec la diminution de pH.

### III.2.1.2. Influence de vitesse de balayage :

La Figure (III.11) représente les voltammétrie cycliques pour l'électro déposition de l'étain sur Si pour différentes vitesses de balayages (30 mV/s, 50mV/s, 100mV/s).



**Figure III.11 :** Effet de la vitesse de balayage sur l'électrodeposition de Sn ( $10^{-2}M$ ) sur Si, pH= 3

On constate un déplacement des pics de réduction vers les potentiels les plus électronégatifs et nous avons remarqué que l'intensité des pics de réduction augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Afin d'étudier la cinétique des réactions d'étain nous allons tracer les courbes d'intensité de courant en fonction de la racine carrer de la vitesse de balayage. Les valeurs des potentiels ( $E_{pc}$ ) et des courants ( $I_{pc}$ ) analysés sont présentées dans le tableau (III.3).

Vitesse de balayage (mV/s)	30	50	100
$ I_{pc} $ (mA/cm <sup>2</sup> )	1.125	1.375	1.62
$E_{pc}$ (V/ECS)	-1.319	-1.344	-1.361
$V^{1/2}$ (mV/s)	5.477225	7.071067	10

**Tableau III.3 :** Valeurs des courants et des potentiels des pics de réduction d'étain obtenus pour différentes vitesses de balayages.

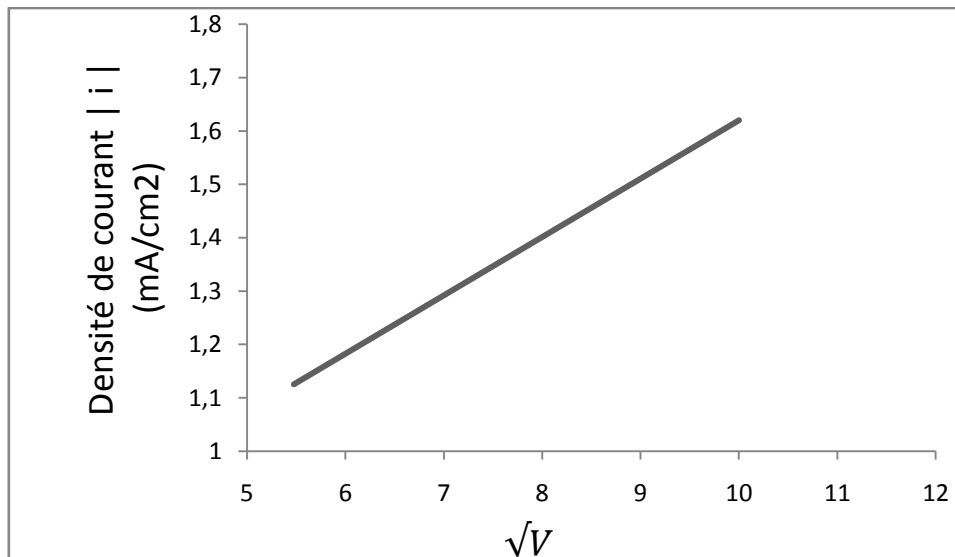


Figure III.12 : Variation des valeurs absolues du courants de pics (Sn) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage.

Vitesse de balayage (mV/s)	30	50	100
Log (v)	1,47712	1,698	2
Epc (V/ECS)	-1.319	-1.344	-1.361

Tableau III.4 : Logarithme des valeurs de vitesse de balayage et des potentiels des pics(Sn)

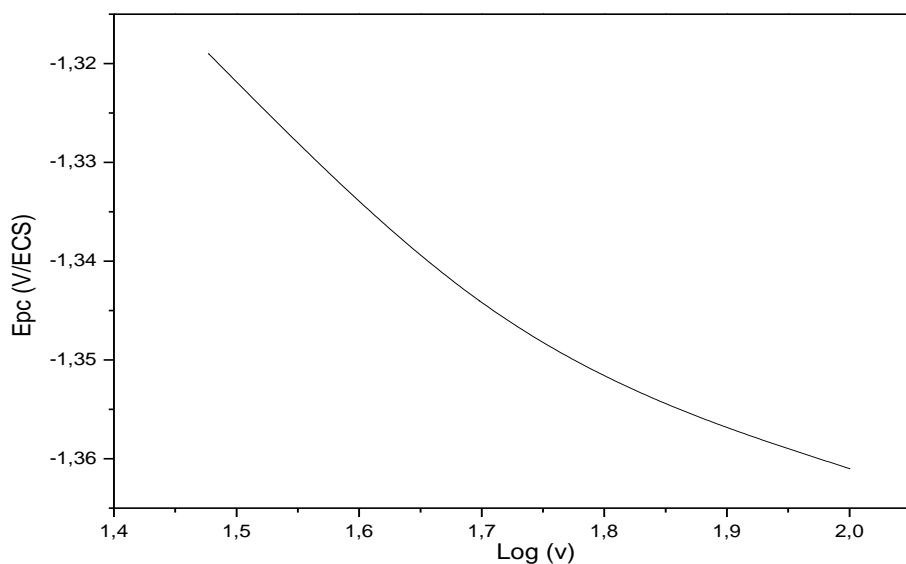


Figure III.13 : Variation de potentiel de pics (Sn) en fonction de Logarithme des valeurs de la vitesse de balayage

D'après les figures précédentes, On voit une droite qui ne passe pas à l'origine (figure III.12), et on a le potentiel en fonction de logarithme de vitesse de balayage est une courbe, donc on

peut dire qu'on a un processus semi-rapide, ce qui signifie que la cinétique totale est contrôlée par le transfert de charge et en même temps par la diffusion.

### III.1.3. Chronoampérométrie de Sn sur Si :

L'étude électrochimique précédente menée par voltammétrie cyclique nous a permis de choisir les différents potentiels applicables à l'électrode de Silicium pour l'électrodéposition de l'étain. Puisque nous n'avons pas vu une grande différence entre les courbes tracées en variant différents potentiels (-1350, -1400mV) nous avons choisi un potentiel intermédiaire qui est proche du pic de réduction de l'étain -1350 mV.

Notons aussi que toutes les expériences de Chronoampérométrie ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires qu'en voltammétrie cyclique. La solution est composée du chlorure de cuivre  $10^{-2}$  M et du chlorure de potassium 0.1M comme électrolyte, le pH de la solution est égal à 4.

La durée du dépôt est fixée à 300secondes, et la réponse en courant-temps est enregistrée dans la figure (III.14).

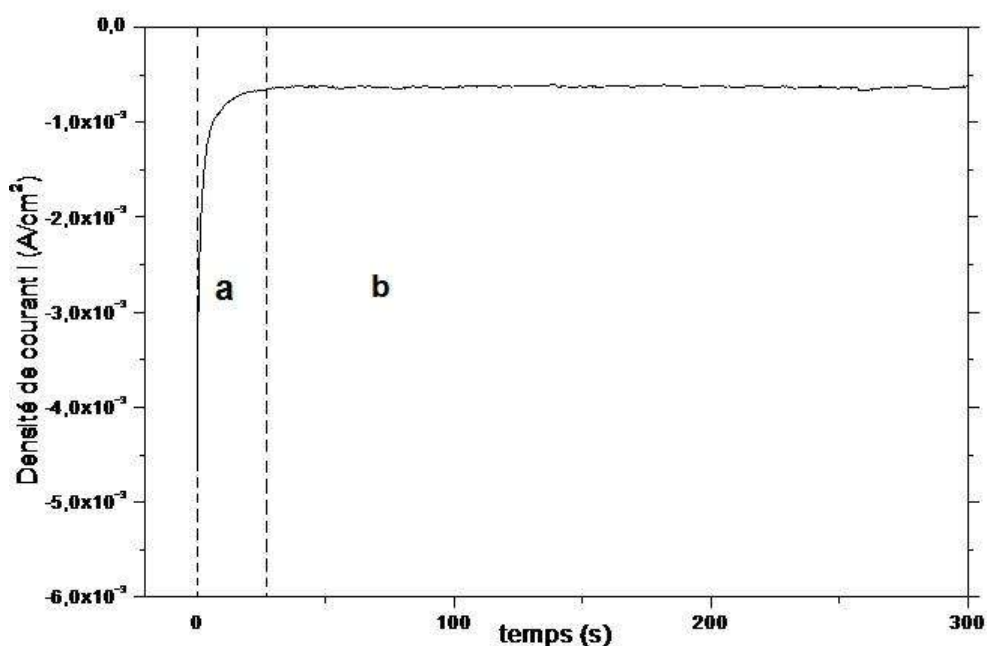


Figure III.14 : Chronoampérométrie de l'électrodéposition de l'étain sur Si,  $E=-1000\text{mV/ECS}$ , à pH 4

D'après la courbe montrée sur la figure (III.14) On peut distinguer deux grandes zones :

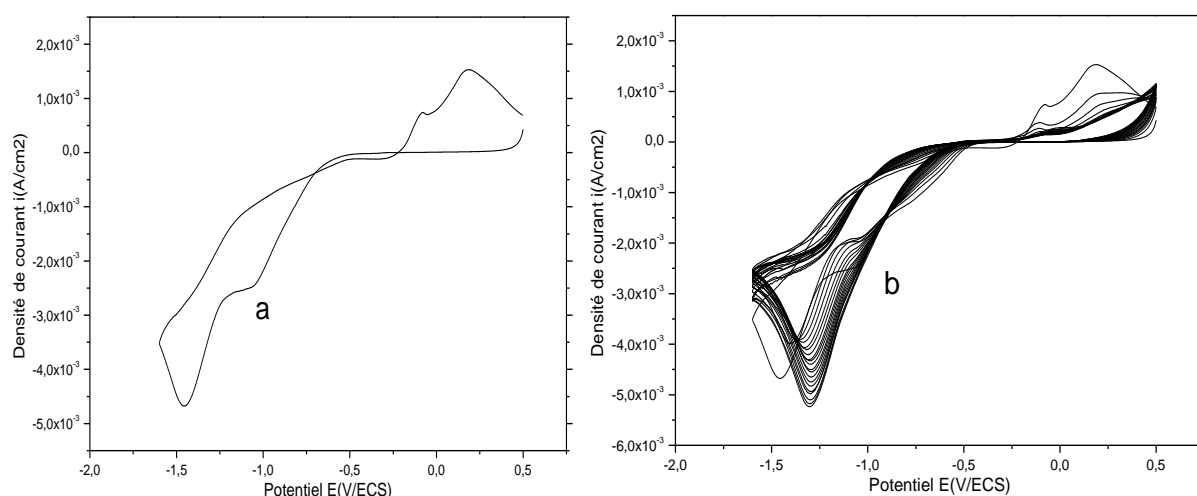
**La Zone a :** dans celui-ci on constate une forte augmentation du courant qui se traduit par la germination des grains de l'étain sur la surface de silicium.

**La Zone b :** on voit une stabilisation du courant qui montre que l'étain à former une couche épaisse de l'étain métallique par conséquent une saturation de substrat.

### III.3. Electrodeposition de l'alliage (Cu/Sn) sur Si :

#### III.3.1. Voltammétrie cyclique de l'alliage (Cu/Sn) sur silicium :

Dans cette étude nous voulons déposer l'alliage Cuivre/Etain sur Si, nous avons donc préparé une solution contenant les deux espèces électro active en même temps avec un pourcentage molaire (Cu/Sn, 50/50). Ensuite nous avons étudié le comportement électrochimique de l'alliage (Cu, Sn) sur silicium par voltammétrie cyclique. La surface de silicium émergée dans la solution électrolytique est  $0.21\text{cm}^2$ , le voltamogramme obtenu est représenté sur la figure (III.15) .



**Figure III.15 :** Voltammétrie Cyclique d'une solution de l'alliage (Cu/Sn 50/50) KCl (0.1M),  $\nu=100\text{ mV/s}$ ,  $\text{pH}=4$ , a : un seul cycle, b : balayage répétitifs (30 cycles)

D'après les courbes de voltammétrie cycliques montrées sur la figure (III.15) qui correspond à la variation du potentiel en fonction du courant, dans un intervalle de potentiel allant de -1.6 V/ECS à 0.6 V/ECS avec une vitesse de balayage de  $100\text{mV/s}$ . Sur la figure (III-15-a) on voit deux pics de réductions vers -1.4 et -1.03V/ECS qui sont attribués probablement à la réduction de l'étain et de cuivre successivement. On voit ainsi deux pics d'oxydation vers 0.078V/ECS qui est attribué probablement à l'oxydation de Cu et vers 0.1876 V/ECS qui est attribué probablement à l'oxydation de Sn.

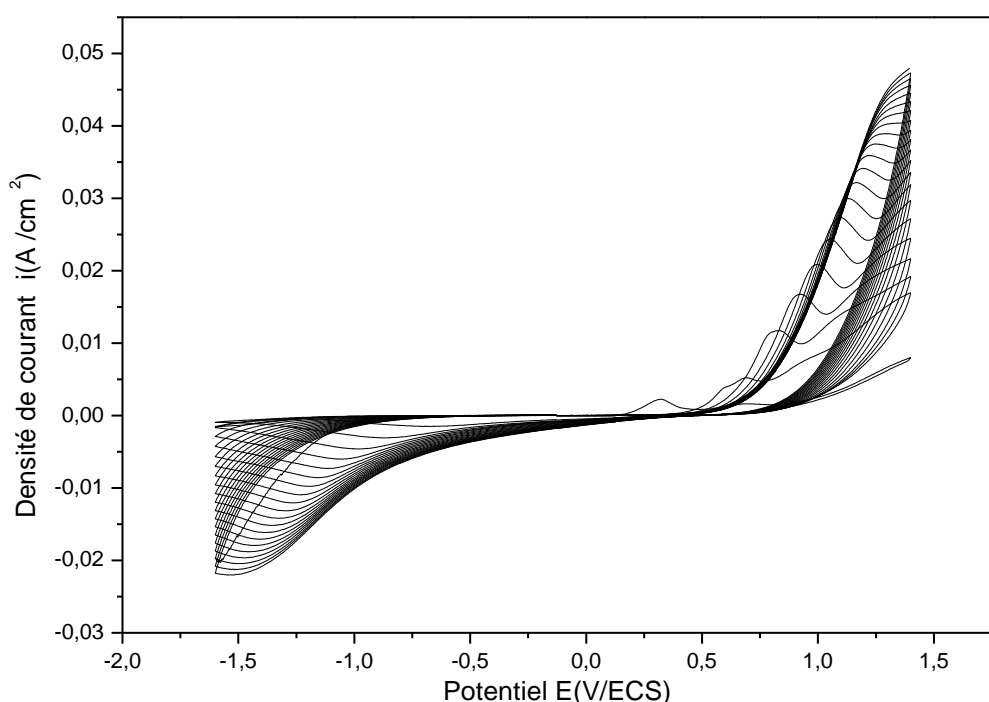
D'après la figure (III.15.b), nous voyons une disparition du pic de réduction de cuivre et une diminution et un déplacement des pics de réduction de l'étain vers les potentiels les plus électropositifs qui est du à la formation d'une couche passivante. On constate ainsi une augmentation des pics de réduction de l'étain après le 4<sup>ème</sup> cycle qui due probablement à la formation de l'alliage Cuivre/Etain qui va augmenter la conductivité de Silicium.

#### IV Electro polymérisation de poly aniline sur le silicium :

##### IV.1. Voltammétrie cyclique de l'aniline sur silicium :

Dans cette partie nous voulons déposer le polymère (poly aniline) sur notre substrat de Si par Voltammétrie cyclique. Nous avons étudié par cette méthode le comportement électrochimique de notre monomère (aniline) en milieu aqueux.

La figure (III-16) montre le voltampérogramme relatif à une solution aqueuse qui contenant 2mL de monomère (aniline) et quelque gouttes de l'acide sulfurique sur une électrode de Si ( $S=0.21 \text{ cm}^2$ ), enregistré sur une gamme de potentiel comprise entre -1,6 et 1,5 V/ECS, à une vitesse du balayage de 50 mV/s.



**Figure III.16 :** Electro-polymérisation d'aniline par balayages répétitifs (20 cycles) sur une électrode de silicium,  $H_2SO_4$  (0.5M) à  $v=50\text{mV/s}$

En regardant le voltamogramme (figure III.16), on observe des pics d'oxydation à partir de 0.3V et qui correspond à l'oxydation du monomère en son radical cation, avec un déplacement de potentiel vers le sens le plus électropositif qui est expliqué par la difficulté d'oxyder un dimère que d'oxyder un monomère. Lors du balayage retours, on observe des vagues de réduction à partir -0.7 qui dû à l'electropolymérisation des monomères pour former le polymère.

Au cours du balayage successif, on remarque une augmentation de l'intensité de courant des pics de réduction, confirmant la croissance du film de polymère déposé à la surface de l'électrode de silicium.

#### IV.2. Chronoampérométrie de l'aniline sur Si :

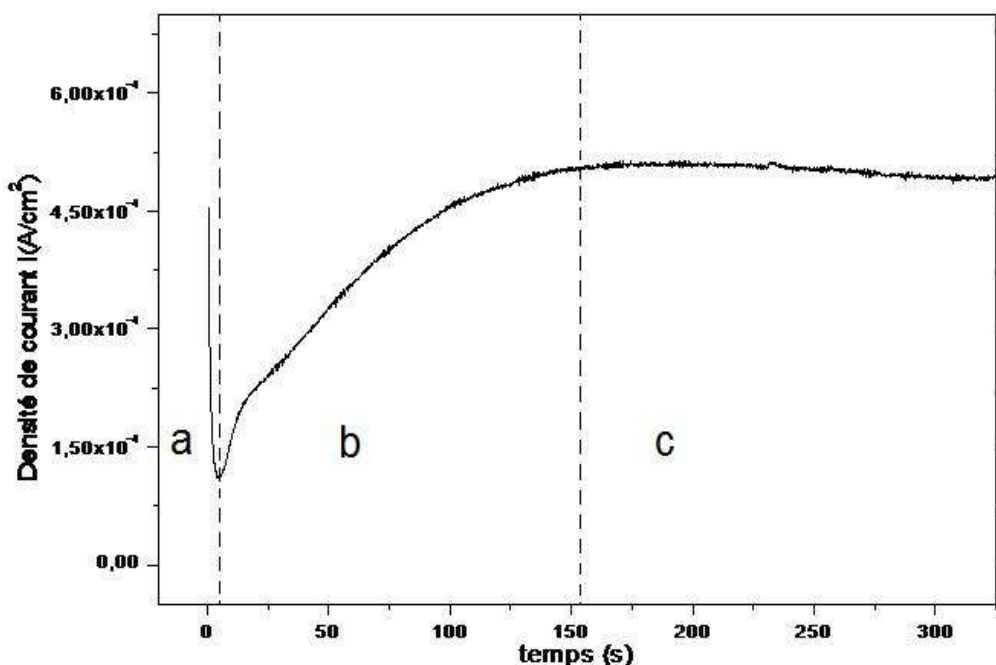


Figure III.17 : Chronoampérométrie de électrodéposition de l'aniline sur Si  
 $H_2SO_4$  (0.5M),  $t=325s$ .

En regardant la courbe montrée sur la figure (III.17), on peut tout de suite distinguer trois grandes zones :

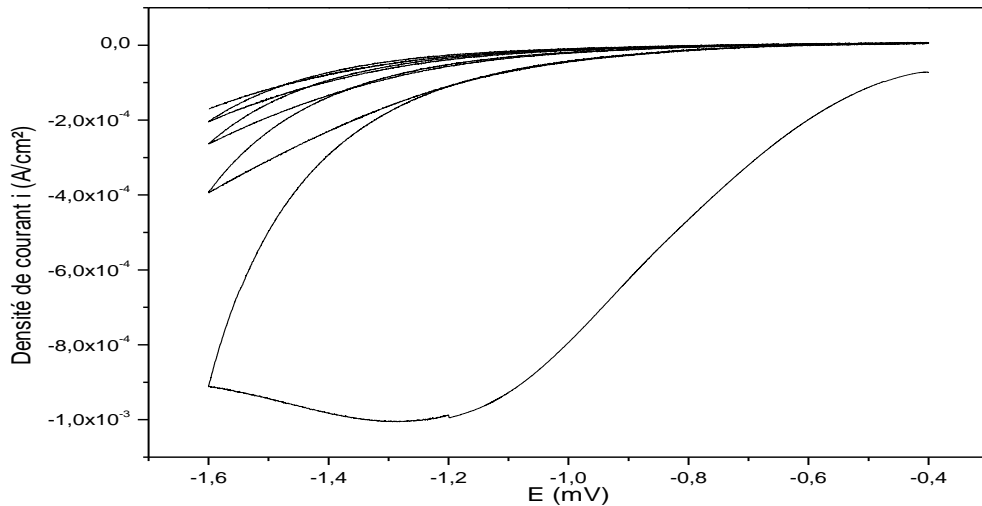
**La Zone a** : dans ce domaine on voit une diminution du courant qui due à l'oxydation de Silicium et à la nucléation du monomère.

**La Zone b** : dans celui-ci on constate une forte augmentation du courant et potentiel commence à se déposer sur les nano pores de silicium.

**La Zone c** : dans cette zone on voit presque une stabilisation du courant, ce qui implique que tous les nano pores de n-silicium ont été remplis par le polymère, et la diminution après correspondre à la formation de polymère sur la surface de Silicium.

#### IV.3. dépôt du cuivre dans la poly aniline :

Un électrode de Si modifiée par le dépôt de film de polymère est plongée dans une solution de chlorure de cuivre  $10^{-2}$  M pendant 5 minutes pour permettre l'incorporation du cuivre dans le film par interaction physique, puis réduite électro chimiquement dans une solution aqueuse de chlorure de potassium exempte de cation  $Cu^{2+}$  par balayage de potentiel entre -1.6V et -0.4 V/ECS, le pH de la solution égale à 4 (figure III.18).



**Figure III.18 :** Electrodeposition de Cu sur Si/polyaniline à  $v = 100 \text{ mV/s}$  après un trempage dans  $\text{CuCl}_2 10^{-2} \text{ M}$ , pendant 5 min.

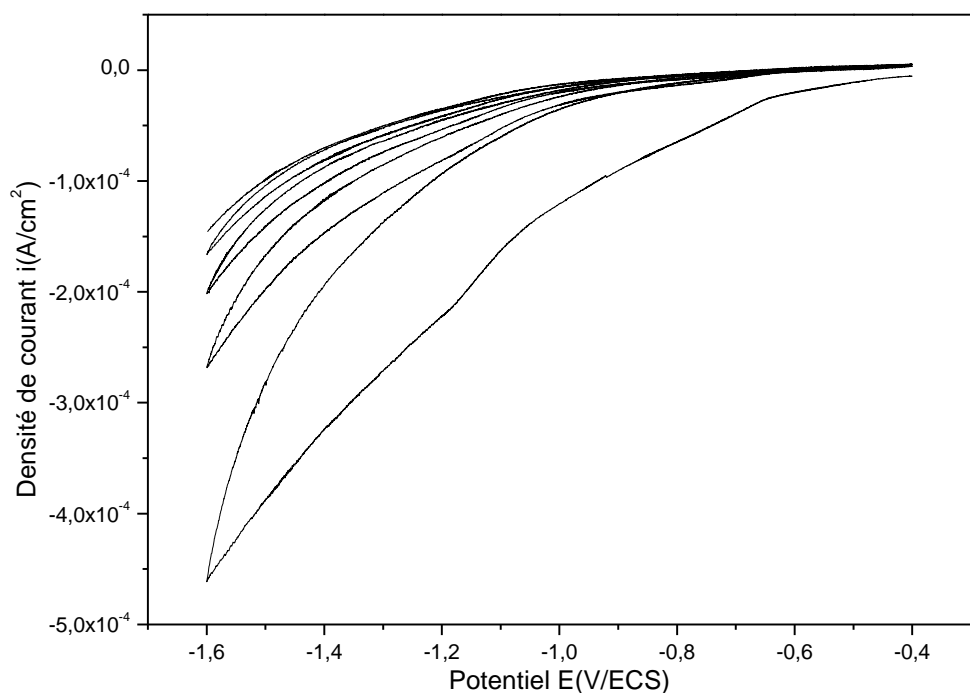
La courbe de réduction du cuivre présente un large pic intense vers  $-1,3 \text{ V}$  attribué au réduction du cuivre sur l'électrode de silicium modifiée par le film de poly aniline. En effet, la majorité des ions de cuivre retenu par le film de polymère est réduite au cours du premier cycle.

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

#### **IV.3. dépôt du l'étain dans la poly aniline :**

L'électrode modifiée Si/PANI est plongée dans une solution de chlorure d'étain de concentration  $10^{-2} \text{ M}$  pendant 5 minutes pour incorporer les ions d'étain dans la matrice PANI, puis réduite électrochimiquement dans une cellule contient une solution aqueuse de chlorure de potassium (KCl), par balayage de potentiel entre  $-1.6 \text{ V}$  et  $-0.4 \text{ V/ECS}$ , le pH du milieu égale à 4 (figure III.19).



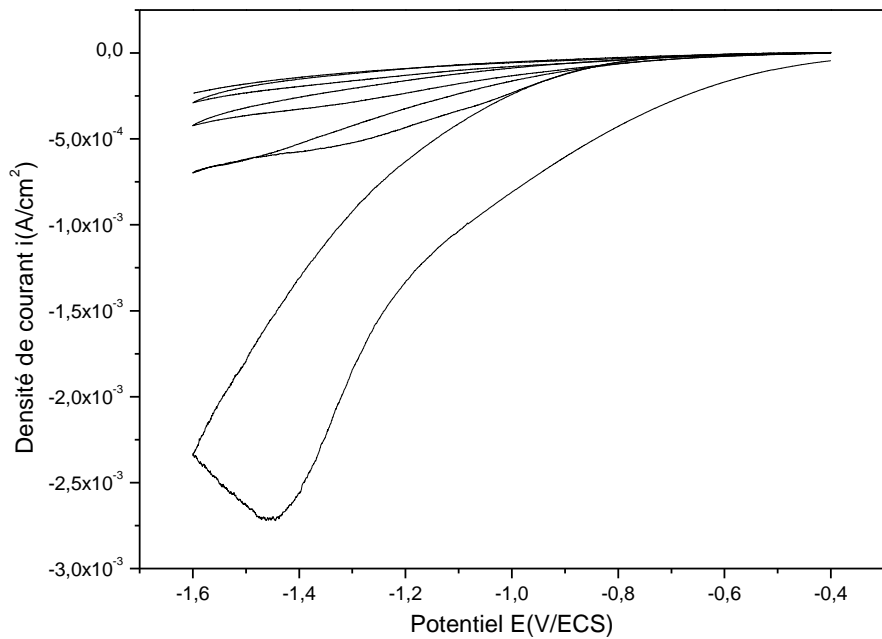


**Figure III.19 :** Electrodeposition de Sn sur Si/PANI à  $v = 100 \text{ mV/s}$  après un trempage dans  $\text{SnCl}_2 10^{-2}\text{M}$ , pendant 5 min.

D'après la figure III.19 qui présente la courbe de réduction de l'étain, on a un pic vers  $-1,2 \text{ V}$  correspond à une réduction d'étain, où la plupart des ions d'étain réduits au cours du premier cycle; ce qui confirme l'incorporation des particules d'étain dans la matrice PANI.

#### **IV.3. dépôt de l'alliage Cuivre-Etain dans le PANI :**

Dans ce cas notre électrode modifiée (Si/PANI) est plongée dans une solution contenant les deux espèces électroactives en même temps ( $\text{CuCl}_2 10^{-2}\text{M}$ ,  $\text{SnCl}_2 10^{-2}\text{M}$ ) avec un pourcentage molaire (50/50) pendant 5 minutes pour permettre l'incorporation des ions de Cu et Sn dans la matrice PANI par interactions physiques, puis réduite électrochimiquement dans une solution aqueuse de chlorure de potassium par balayage de potentiel entre  $-1.6\text{V}$  et  $-0.4 \text{ V/ECS}$  (figure III.20).



**Figure III.20 :** Electrodeposition de l'alliage Sn-Cu sur Si/PANI à  $v = 100 \text{ mV/s}$  après un trempage dans  $\text{SnCl}_2, \text{CuCl}_2 10^{-2} \text{M} (50/50)$ , pendant 5 min.

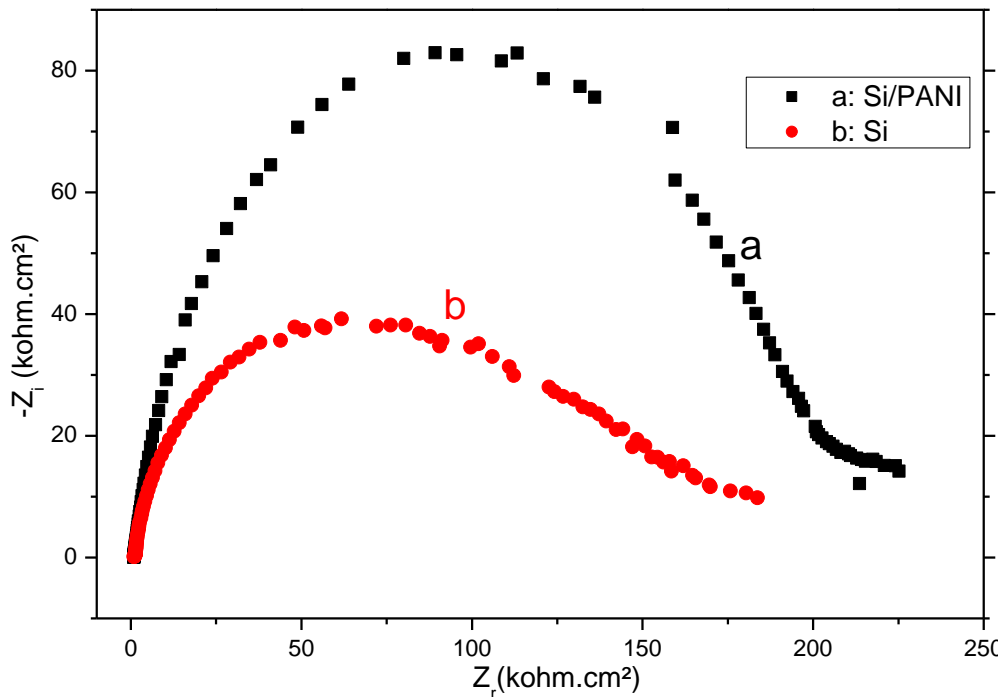
La courbe de réduction du cuivre et de l'étain présente un pic intense vers  $-1,45 \text{ V}$  attribué à la réduction de l'alliage sur l'électrode de silicium modifiée par le film de PANI. En effet, la majorité des ions de l'alliage retenus dans le film de polymère est réduite au cours du premier cycle, qui signifie clairement l'incorporation des particules de l'alliage dans la matrice PANI.

#### V. Caractérisation par spectroscopie d'impédance du matériau composite:

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude, dans cette partie on va caractériser par cette technique à chaque fois nos électrodes modifiées, puis on va faire une comparaison entre eux à base de la résistance et de la conductivité électrique.

##### V.1. Caractérisation du matériau composite Si/PANI :

Dans la Figure (III.21), nous avons représenté les diagrammes d'impédances relatifs à l'électrode de silicium nue (b) et au matériau composite Si/PANI (a).



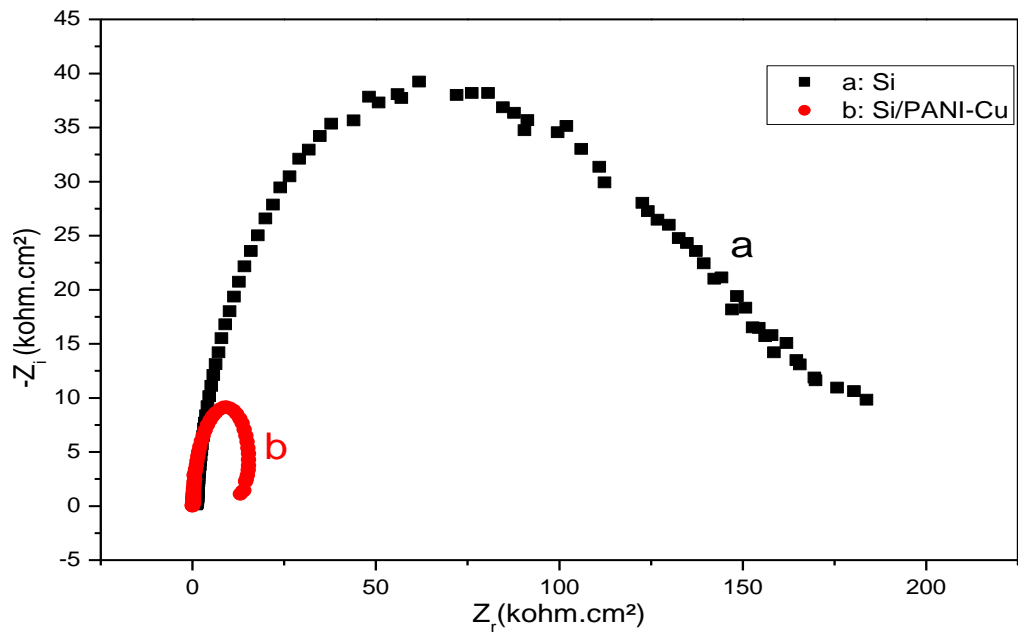
**Figure III.21 :** Diagramme de Nyquist d'une solution aqueuse 0.1 M en KCl, sur une électrode : (a) Silicium et (b) silicium/PANI.

D'après la figure (III.21), on constate une augmentation de la résistance de l'électrode silicium/PANI par rapport à celle de l'électrode silicium, elle dépasse  $200 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ .

Cette augmentation influe sur la conductivité de l'électrode modifiée, mais l'importance d'utiliser le polymère est pour augmenter la surface spécifique afin de l'incorporation des particules métalliques dans le film de PANI.

## V.2. Caractérisation du matériau composite Si/PANI-Cu :

Dans le but d'étudier la conductivité du notre matériau composite Silicium/PANI-Cuivre qu'on obtient après un trempage de l'électrode Silicium/PAN pendant 5min dans une solution  $\text{CuCl}_2$  ( $10^{-2}\text{M}$ ) puis une réduction dans une solution de KCl 0.1 M, nous avons représenté les diagrammes d'impédances relatifs au substrat de silicium (Figure III.22.a) et au matériau composite Silicium/PANI-Cuivre (Figure III.22.b). Les fréquences fixées sont de 100 KHz à 10 mHz.

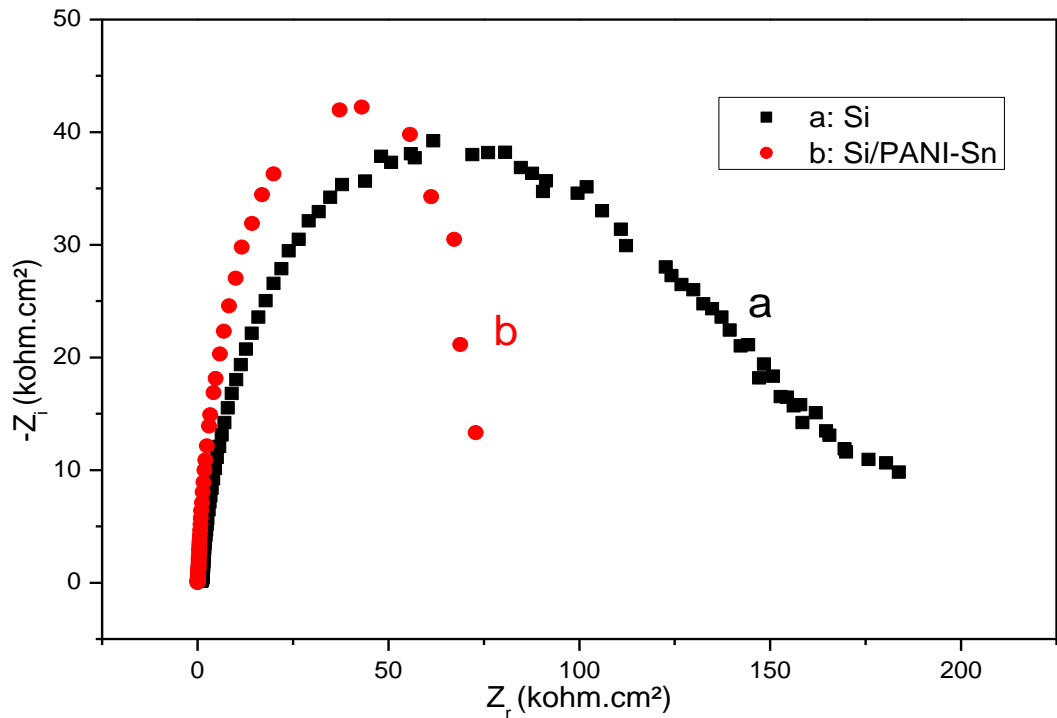


**Figure III.22 :** Diagramme de Nyquist d'une solution aqueuse 0.1 M en KCl, sur une électrode : (a) Silicium et (b) silicium/PANI-cuivre.

La comparaison entre les deux courbes correspondantes à l'électrode non couvertes (a) et l'électrode modifiée (b) montre une modification de l'allure du diagramme d'impédance. En effet, une diminution de la résistance est observée (de 170 à 15,5 kOhm.cm<sup>2</sup>), démontrant ainsi une meilleure conductivité après la modification (de  $5,88 \cdot 10^{-6}$  à  $6,45 \cdot 10^{-5}$  S.cm<sup>-2</sup>).

### V.3. Caractérisation du matériau composite silicium/étain :

Dans cette partie nous avons étudié la réponse d'autre électrode modifiée (Silicium/PANI-Etain) en suivant les mêmes conditions.

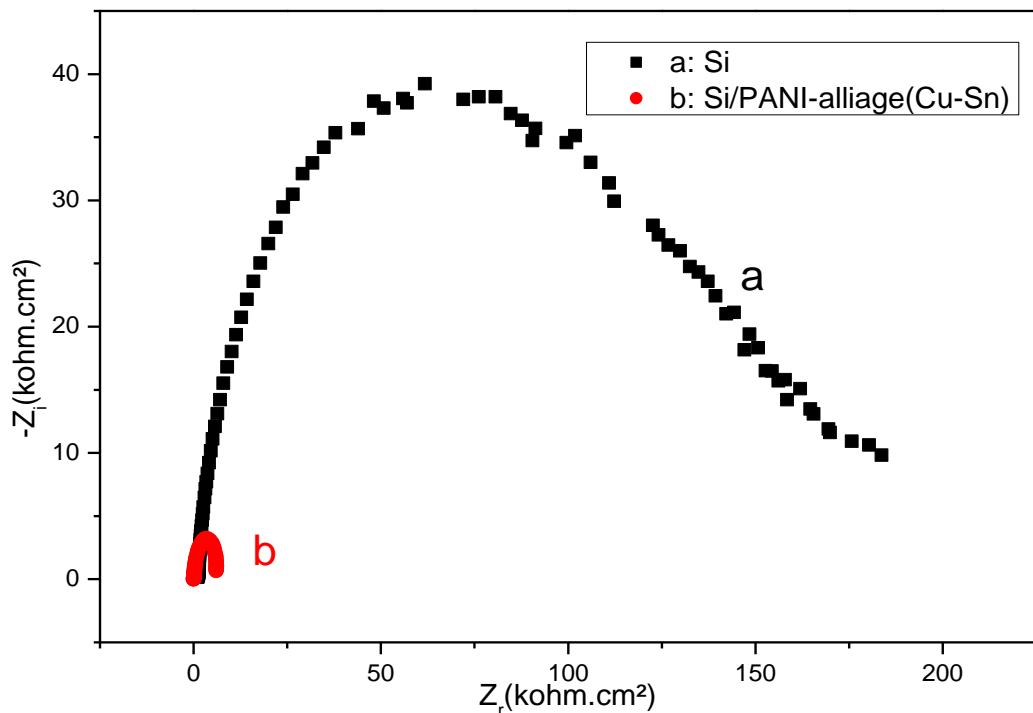


**Figure III.23 :** Diagramme de Nyquist d'une solution aqueuse 0.1 M en KCl, sur une électrode : (a) Silicium et (b) Si/PANI-Sn

D'après le diagramme d'impédance qui est représenté dans la figure (III.23), on constate une grande différence entre les deux courbes, la résistance de l'électrode composite Si/PANI-Sn (b) est diminuée par rapport à la résistance de silicium nue (a) de 170 à 75 kOhm.cm<sup>2</sup>, on peut conclure que la conductivité augmente une fois qu'on ajoute l'étain de  $5,88.10^{-6}$  à  $1,33.10^{-5}$  S.m<sup>-2</sup>.

#### V.4. Caractérisation du matériau composite Silicium/PANI-alliage (Cu-Sn) :

Cette fois-ci nous avons caractérisé l'électrode Silicium/PANI-alliage (Cu, Sn), afin d'identifier la modification au niveau de la conductivité de notre électrode modifiée. Les mesures d'impédance présentées dans cette partie sont réalisées par un trempage dans une solution d'alliage (Cu, Sn ; 50/50) suivie d'une réduction. Les spectres d'impédance sont représentés sur la figure (III.24.a et b).



**Figure III.24 :** Diagramme de Nyquist d'une solution aqueuse 0.1 M en KCl, sur une électrode : (a) Silicium et (b) Si/PANI-alliage(Cu-Sn)

On remarque d'après cette figure que l'utilisation de l'alliage de (étain/cuivre) a un effet similaire que les autres études, la résistance diminue significativement dans le cas de l'électrode modifiée Silicium/PANI-alliage (Cu-Sn) par rapport à la résistance de l'électrode silicium nue (a) (de 170 à 6  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), qui signifie que la conductivité électrique augmente de ( $5,88 \cdot 10^{-6}$  à  $1,67 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

On effet, l'utilisation de l'alliage (Cu-Sn) permet d'augmenter la conductivité électrique au niveau de l'électrode silicium/PANI plus qu'on utilise le cuivre ou l'étain .

#### V.5. comparaison des matériaux composites :

Dans cette partie nous voulons comparer l'allure des différentes courbes d'impédances des matériaux composites étudiés précédemment : Si nue, Si/PANI, Si/PANI-Cu, Si/PANI-Sn, Si/PANI-alliage (Cu-Sn) ; afin de voir l'influence de l'électrode modifiée sur la conductivité électrique.

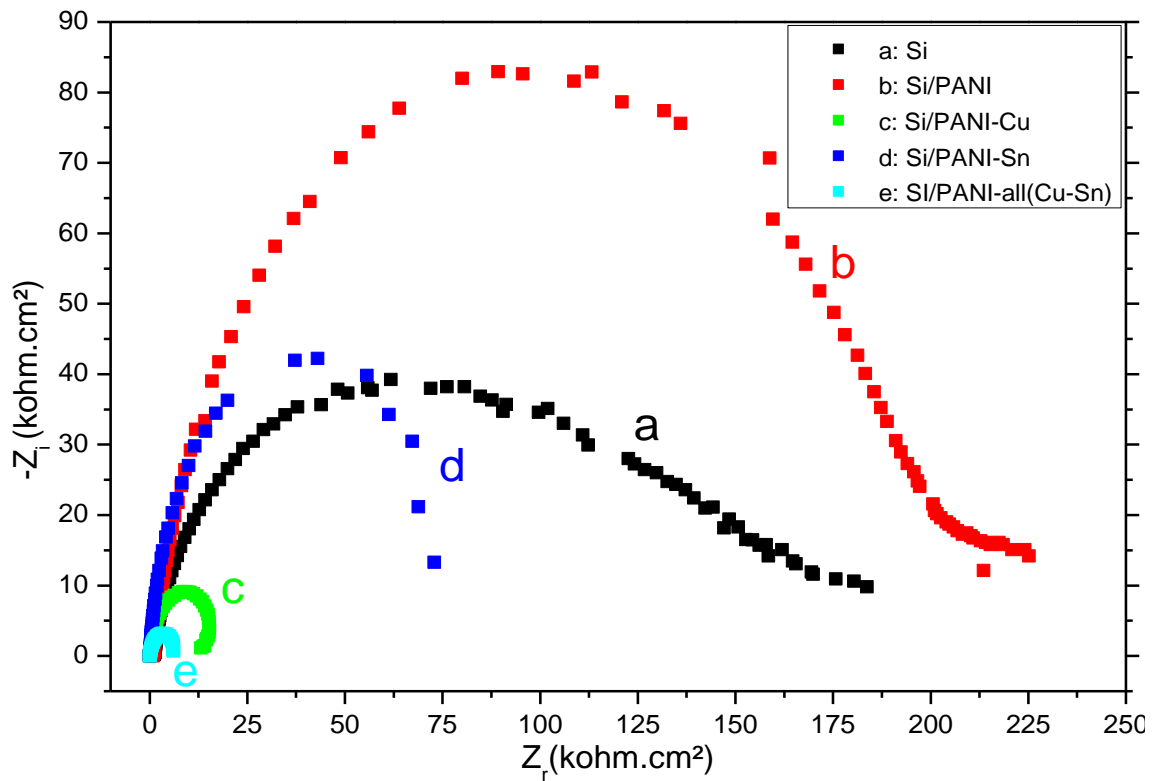


Figure III.25 : Diagramme de Nyquist d'une solution aqueuse 0.1 M en KCl, sur une électrode : (a) Si, (b) Si/PANI, (c) Si/PANI-Cu, (d) Si/PANI-Sn, (e) Si/PANI-alliage (Cu/Sn)

D'après les courbes d'impédances montrées sur la figure (III.25), nous remarquons que la résistance diminue avec ce sens :  $R_{Si/PANI-alliage (Cu-Sn)} < R_{Si/PANI-Cu} < R_{Si/PANI-Sn} < R_{Si nu} < R_{Si/PANI}$  donc par conséquent la conductivité augmente par le sens inverse (conductivité c'est l'inverse de la résistance)  $\delta_{Si/PANI-alliage (Cu-Sn)} > \delta_{Si/PANI-Cu} > \delta_{Si/PANI-Sn} > \delta_{Si nu} > \delta_{Si/PANI}$

Donc on peut conclure que l'incorporation des métaux (Cu, Sn, alliage Cu-Sn) a une grande influence sur l'augmentation de la conductivité du matériau composite.

**Conclusion :**

Le travail réalisé dans ce chapitre nous a permis de connaître les conditions optimales (concentration, pH et vitesse de balayage) qui sont utilisées pour l'électrodéposition de cuivre et l'étain, comme nous avons également vu l'influence de l'incorporation des métaux (Cu, Sn, alliage Cu-Sn) sur l'augmentation de la conductivité du matériau composite (Si-PANI).

***CONCLUSION  
GENERALE  
ET PERSPECTIVES***



**Conclusion générale et perspectives :**

Cette étude nous a permis de démontrer la possibilité de réaliser des électrodes de Silicium modifié par un dépôt métallique de cuivre et de l'étain et ainsi un dépôt de polymère polyaniline.

L'électrodéposition de cuivre et l'étain à la surface de silicium est réalisée par la réduction électrochimique des ions de chlorure de cuivre et d'étain en milieu aqueux. La vitesse de balayage, la concentration du milieu réactionnel et le pH du milieu électrolytique ont un effet très important sur la quantité de cuivre et d'étain déposée à la surface de silicium .

Cette étude nous a permis de trouver les conditions optimales d'électrodéposition (concentration, pH et vitesse de balayage) de cuivre, étain, alliage cuivre-étain. Nous avons ainsi réussi à faire une électro polymérisation de polyaniline incorporée par des particules métalliques (Cu, Sn, alliage Cu-Sn) .

Les films de polymère déposés par électro polymérisation sont stables et adhérents à la surface de l'électrode de silicium. Il a été montré aussi la possibilité de déposer les films par Voltammétrie cyclique et par courant imposé.

L'incorporation des particules métalliques a été effectuée par un trempage de l'électrode de silicium modifiée par le film de polyaniline dans une solution aqueuse de chlorure de cuivre, et d'étain et l'alliage, les cations métalliques sont retenus dans la matrice polymérique par des interactions physiques. La réduction électrochimique des cations a permis la précipitation du métal sous la forme de particules métalliques dans le film de polymère. Les propriétés électriques du matériau ont été surement améliorées après l'inclusion des particules du métal.

La caractérisation par impédance des électrodes modifiées (Si/PANI, Si/PANI-Cu, Si/PANI-Sn, Si/PANI/all Cu-Sn) a permis de conclure que cette étude électrochimique améliore quelques propriétés tels que les propriétés électroniques.

Comme perspective, nous avons trois propositions :

- Nous proposons de faire des caractérisations par MEB et DRX des électrodes composites de Si/métal et Si/polymère/métal, afin de confirmer l'amélioration des propriétés électriques des matériaux composites.
- Travailler sur un outil de simulation est devenu primordial pour prédire le développement des recherches notamment en photovoltaïque, gagnant du temps et de l'argent.
- Travailler sur l'expérimentation des autres métaux et alliages, en particulier, jouer sur les proportions des métaux qui forment l'alliage.

Ce travail ouvre également la voie à des études similaires pour l'élaboration et amélioration des matériaux d'électrode à base de silicium et leurs applications.

## Résumé :

L'énergie solaire est la source d'énergie la plus prometteuse et la plus puissante parmi les énergies renouvelables. L'électricité photovoltaïque (PV) est obtenue par transformation directe de la lumière du soleil au moyen des cellules photovoltaïques.

L'objectif de ce travail est d'améliorer et augmenter la conductivité électrique de silicium ce qui représente le matériau semi-conducteur le plus utilisé commercialement dans la production des cellules photovoltaïques, du fait de ses bonnes propriétés, et de son abondance naturelle.

Expérimentalement nous travaillons à l'électrodéposition des métaux (Cu, Sn) et leurs alliages, et l'électro polymérisation de monomère (aniline) sur un électrode de silicium (Si), tout ça a été fait en utilisant deux différentes méthodes électrochimiques (Voltammétrie Cyclique et Chronoampérométrie) en variant plusieurs conditions (concentration, pH et vitesse de balayage). Et enfin, nous avons caractérisé nos échantillons par impédance. Cette étude a été réalisée à l'aide d'un appareil voltalab PGZ 301.

Mots clés : semi conducteur, Electrodeposition, Electro polymérisation, électrodes modifiées, cellules photovoltaïques, silicium

## Abstract :

Solar energy is the most promising and powerful energy source among renewable energies. Photovoltaic electricity is obtained by direct transformation of the sunlight into electricity by means of photovoltaic cells. The objective of this work is to improve and increase the electrical conductivity of silicon, which represents the most semiconductor material used commercially in the photovoltaic cells production, because of its good properties, and its natural abundance.

Experimentally we work on the electrodeposition of metals (Cu, Sn) and their alloy, and electro polymerization of monomer (aniline) on a silicon electrode Si, all this was done using two different electrochemical methods (Cyclic Voltammetry and Chronoamperometry) by varying several conditions (concentration, pH and scanning speed). And finally, we characterized our samples by impedance. This study was carried out using a device voltalab PGZ 301.

Keywords: Semiconductor, electro deposition, electro polymerization, modified electrodes, photovoltaic cells. silicon.

## المخلص :

تعتبر الطاقة الشمسية المصدر الواعد والأكثر أهمية في حقل الطاقات المتجددة. يتم الحصول على الكهرباء الضوئية بالتحويل المباشر لأشعة الشمس عن طريق الخلايا الضوئية. حيث يهدف هذا العمل إلى تحسين وزيادة التوصيل الكهربائي لمادة السيليكون الذي يعتبر الشبه موصل الأكثر استخداما تجاريا في إنتاج الخلايا الضوئية، وذلك بسبب خصائصه الجيدة ووفرته الطبيعية.

من الناحية التجريبية نعمل على الترسيب الكهربائي لمعادن وسبائكها، والتبلور الكهربائي للأنيولين على الكترود من السيليكون. كل ذلك باستخدام طريقتين كهروكيميائيتين مختلفتين (فولط متري سيكلية، كرونو امبيرومتر)، مع تغيير شروط التجارب (التركيز، ودرجة الحموضة وسرعة المسح الضوئي). في الأخير، نقوم بالكشف عن خصائص العينات بواسطة طريقة المقاومة. أجريت الدراسة باستخدام جهاز Voltalab PGZ 301.

الكلمات المفتاحية : شبه موصل، الترسيب الكهربائي، التبلور الكهربائي، الاقطاب الكهربائية المعدلة، الخلايا الضوئية، السيليكون