



Elaboration d'un matériau composite à base d'un polymère organique conducteur (PAB) et d'un semi-conducteur (Si)

B. Khaniche^{#1}, A. Zouaoui^{#2}, H. benamrani^{#3}, A. Zegadi^{#4}

[#] Laboratoire de Croissance et Caractérisation de Nouveau Semi-conducteur (LCCNS)

U. F. A. Sétif, Algérie 19000

khbr77c@yahoo.fr

Résumé — La méthode de préparation de ce type de matériau est basée dans un premier temps, sur le dépôt électrochimique d'un film de poly (pyrrole-acide carboxylique), possédant des propriétés complexant à la surface d'une électrode de silicium de type -p-, et dans un deuxième temps, sur l'incorporation des particules de cuivre dans le film de polymère par complexation en solution sulfate puis la réduction direct de $-Cu^{+2}$ - en milieu aqueux.

Les méthodes électrochimiques utilisées et mises a notre disposition sont essentiellement la voltamétrie cyclique et la coulométrie de mode galvanostatique, plus la caractérisation par la spectroscopie d'impédance de p-Si/poly(PAB)-Cu-. les films de poly (PAB) ont été obtenue en milieu organique contient: le monomère l'acide 4-(pyrrol-1- yl- méthyl) benzoïque ou -PAB- + $LiClO_4 + CH_3CN$.

En suite la structure, la morphologie et la qualité des films incorporées est caractérisé par des méthodes physiques MEB et rayons X.

Mots-clés — Electrodes modifiées, poly(PAB), p-Si, complexation, Cuivre

I. INTRODUCTION

L'inclusion des petites particules de métaux dans des matrices organiques, en particulier des polymères, a donné lieu à de très nombreux travaux [1]. Les études relatives à l'incorporation par réduction électrochimique de particules métalliques à propriétés catalytiques dans des films de polymères ont été essentiellement consacrées à l'incorporation de métaux nobles (Pt, Pd, Rh) [2]. Peu d'exemples de la littérature concernent l'inclusion dans des films de polymères de particules de métaux de transition comme le nickel, le cuivre ou le cobalt [3].

Récemment, de nouveaux matériaux d'électrodes composites (carbone/polymère-métal) ont été élaborées [4, 5].

Le but de ce travail est de préparer des couches polymériques contenant des particules métalliques déposer sur une surface semi conductrice avec des meilleurs propriétés électriques dont les applications pourraient se trouver dans les nanotechnologies, notamment pour tenter d'offrir une

alternative aux processus existant impliqués lors de la conception de circuit électroniques.

II. EXPERIMENTALE

Les substrats utilisé comme une électrode de travail est de silicium de type-p-, d'une surface bien déterminer $0.32cm^2$, cette électrode est nettoyer avec l'acétone et l'éthanol respectivement pendant 10min et puis lavage soigneusement avec l'eau distillée. En suite, ces substrats doivent être traités dans une solution de 10%HF [6] pendant cinq minute pour éliminer la couche d'oxyde (SiO_2) et la création des pores et enfin l'activation dans une solution d'acide chlorhydrique.

Le processus de l'électrodéposition de poly (PAB) ont été réalisées dans une cellule en verre PYREX a double paroi et d'une capacité de 5 ml avec un couvercle en verre à 4 orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes. la Contre électrode est un fil de platine et l'électrode de référence c'est une électrode $Ag/Ag+(10^{-2}M)$ constituée d'un fil d'argent plonge dans une solution de nitrate d'argent $10^{-2}M$ dans l'acétonitrile avec électrolyte support.

Les dépôts de poly PAB sont obtenue dans une solution organique qui contient $4.10^{-3} M$ de l'acide 4-(pyrrol-1- yl- méthyl) benzoïque et $10^{-1}M LiClO_4 + xCH_3CN$.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

1) Electro polymérisation de PAB sur p-Si par V.C

La figure (1) montre l'enregistrement successif des voltampérogrammes (20cycles), relatif à une solution de $CH_3CN/LiClO_4 10^{-1} M$, contenant $4.10^{-3} M$ de l'acide 4-(pyrrol-1- yl- méthyl) benzoïque sur une électrode de p-silicium ($S = 0.32cm^2$), enregistré sur une gamme de potentiel compris entre -0.2 et 1 V/(Ag/Ag+), à une vitesse du balayage de 0.1 V/s. [7,8]

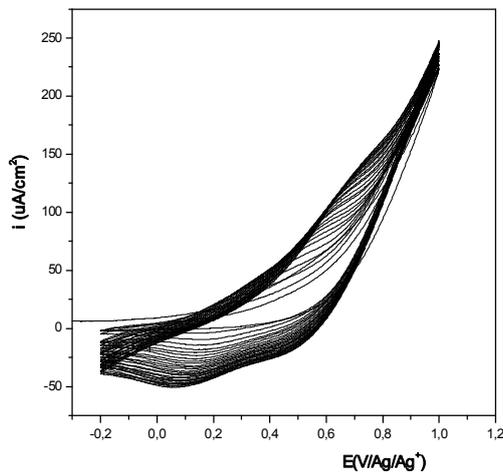


Fig. 1 Electropolymérisation du PAB/p-Si(--) par des balayages répétitifs, dans $\text{CH}_3\text{CN} / 10^{-1} \text{ M LiClO}_4$ et $4 \times 10^{-3} \text{ M PAB}$ à $v = 0.1 \text{ V/s}$.

Les voltammogrammes montre l'apparition de deux vagues, l'une cathodique vers $0,05 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$. correspondant à la réduction du polymère précédemment obtenu et l'autre anodique vers $0,7 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{Ag}^+)$ correspondant à son oxydation. Ces dernières augmentent d'une façon régulière, cela se traduit par la croissance d'un film de polymère déposé à la surface de notre électrode.

2) Electro polymérisation de PAB sur p-Si par C.G

Les propriétés électriques des polymères dépendent très fortement des conditions électriques de synthèse, dans cette point plutôt on a fait la variation des courants imposés I pour une étude systématique sur la polymérisation.

Les dépôts du film de polymère sur p-Si peut également être obtenu à différents valeurs des courants : $0.1, 0.2, 0.3 \text{ mA}$, à $t=70\text{s}$. La réponse électrochimique de l'électrode modifiée est montré sur la figure (2).

On remarque à $I = 0.3 \text{ mA}$, cette valeur de courant favorise une deuxième réaction et qui permis d'obtenir un film de poly PAB ayant des propriétés electroactive insuffisantes et gêné le système de polymérisation ce qui implique il ya un moins d'organisation lorsque la valeur de courant est trop importante

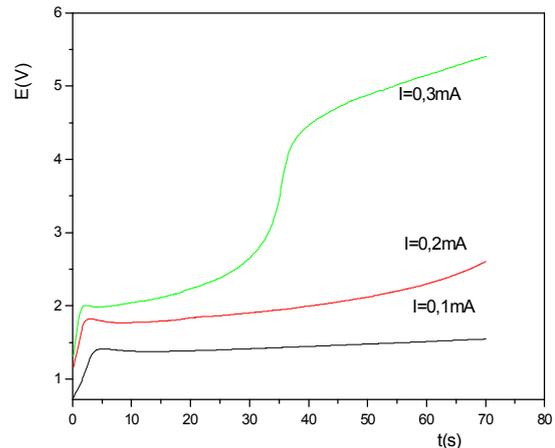


Fig.2 Electropolymérisation du PAB/p-Si par C.G

3) Technique de préparation d'une électrode modifiée par un film de polymère complexant avec des cations de cuivre

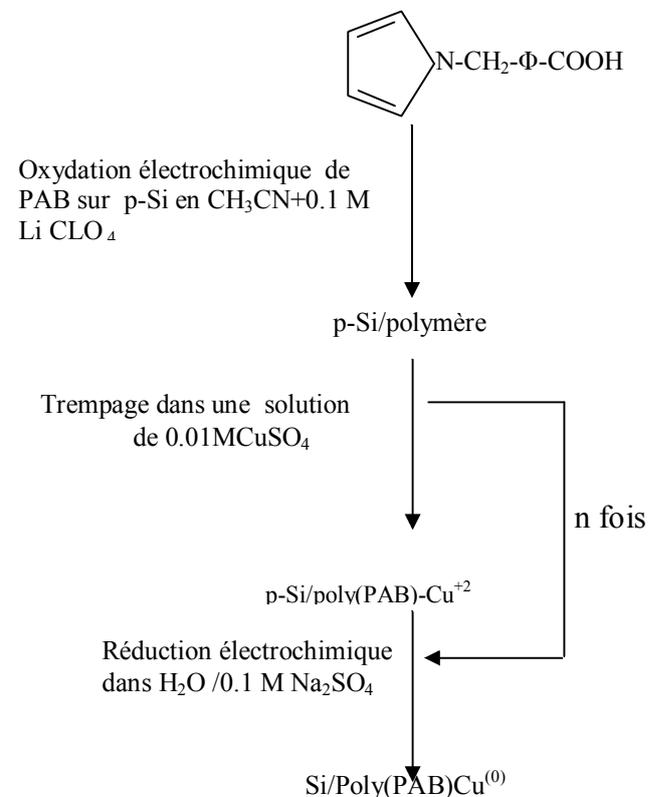


Fig. 3 Technique de préparation d'une EM par un film de polymère complexant contenant des microparticules de Cu.

Après le dépôt de polymère sur le silicium de type -p- par l'oxydation électrochimique du monomère (PAB) dans une



solution d'acetonitrile 10^{-1} M en LiClO_4 , l'électrode modifiée est immergée dans une solution aqueuse en sel métallique (0.01M CuSO_4), pendant quelques minutes, pour échanger les ions H^+ se trouvant dans le film du polymère et les cations Cu^{+2} de solution aqueuse. L'électrode est par la suite soigneusement lavée à l'eau distillé plusieurs fois pour éliminer l'excès des cations de cuivre non- associés au polymère, puis plongée dans une solution aqueuse 0.1 M Na_2SO_4 . Elle est alors réduite dans une gamme de potentiel entre: -1.7 à 0V/ECS pour électroréduction de métal dans le film de polymère.

Ce processus peut être répété plusieurs fois pour augmenter la quantité de métal incorporée dans le polymère. Si on prend, comme exemple le sel de cuivre CuSO_4 , le procédé de préparation de l'électrode modifiée peut être résumé au figure(3).

4) Effet du nombre d'incorporation sur la quantité du cuivre Déposé

Une électrode de silicium modifiée par le dépôt de film de poly(PAB) est plongée trois fois dans une solution de sulfate de cuivre 10^{-2} M, pour permettre l'incorporation du cuivre dans le film par complexation, puis la réduction électrochimique en gamme de potentiel entre: -1.7 à 0V/ESC , figure (4). Après chaque trempage dans une solution 10^{-1} M Na_2SO_4 exempte du cuivre pour décomposer les complexes formés dans les films de polymère et en même temps pour augmenter la quantité de cuivre électrodéposé. L'intégration des pics cathodiques permet de mesurer la quantité du cuivre incorporé, et cette dernière augmente suivant l'augmentation des nombres d'incorporation sur notre électrode p-Si/poly(PAB) utilisé.

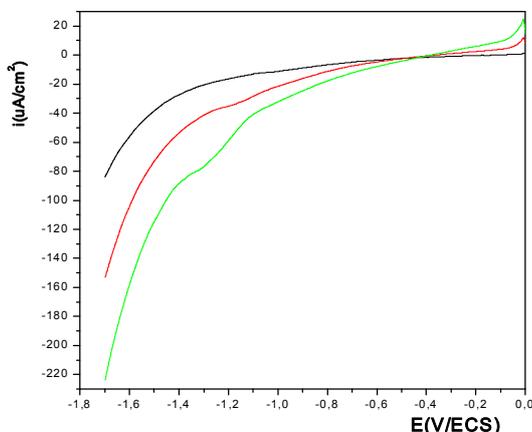


Fig.4 Electrodeposition de cuivre sur Si/poly(PAB), après 1^{er}, 2^{ème} et 3^{ème} réductions.

Après chaque trempage dans une solution 10^{-1} M Na_2SO_4 exempte du cuivre pour décomposer les complexes formés dans les films de polymère et en même temps pour augmenter la quantité de cuivre électrodéposé. L'intégration des pics cathodiques permet de mesurer la quantité du cuivre incorporé, et cette dernière augmente suivant l'augmentation des nombres d'incorporation sur notre électrode p-Si/poly(PAB) utilisé.

5) Caractérisation par spectroscopie d'impédance de p-Si/poly(PAB)-Cu

Les mesures d'impédance ont été réalisées sur les films de poly [acide 4-(pyrrol-1-yl méthyl) benzoïque] synthétisés par la coulométrie galvanostatique à un courant imposé de $0,2\text{mA}$, sur un substrat de silicium de type -p-, lors de la synthèse du polymère. L'étude est effectuée sur une gamme de fréquences compris entre 100 KHz et 100 mHz aux potentiels d'équilibres.

Les courbes correspondent respectivement à: (A) p-Si nue, B): p-Si/poly(PAB), C): p-Si/poly(PAB)/Cu – première incorporation – et D): p-Si/poly(PAB)/Cu – deuxième incorporation, obtenu dans une solution aqueuse $\text{H}_2\text{O}/0.1\text{MNa}_2\text{SO}_4$, Figure(5).

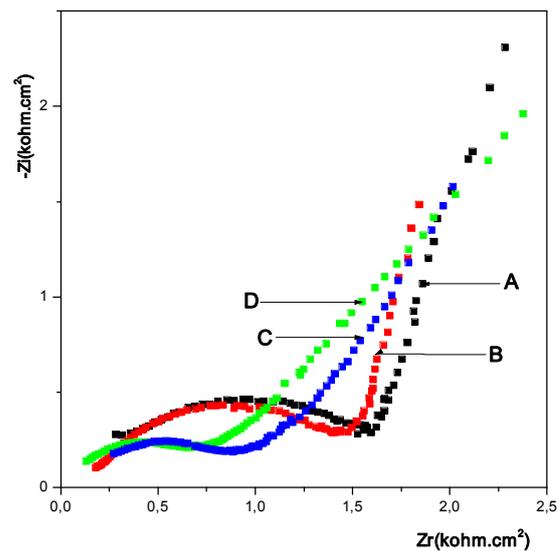


Fig.5 Diagramme de Nyquist relatifs, A):p-Si nue, B):p-Si/poly(PAB), C):p Si/poly(PAB)/Cu-1^{er} inc et D):p-Si/poly(PAB)/Cu-2^{ème} inc, obtenu dans $\text{H}_2\text{O}/0.1\text{MNa}_2\text{SO}_4$.

Les diagrammes de Nyquist obtenues après la réduction électrochimique 1 et 2, de cuivre sur le poly PAB montrent pratiquement une différence de l'allure, suggérant



**Le 2^{ème} Séminaire International sur les Energies Nouvelles et
Renouvelables**
**The 2nd International Seminar on New and Renewable
Energies**

**Unité de Recherche Appliquée en Energies Renouvelables,
Ghardaïa – Algérie 15, 16 et 17 Octobre 2012**



que le nombre de réduction influe sur le comportement électrochimique de l'électrode modifiée p-Si/poly(PAB). Aussi, toutes les diagrammes obtenues ne commencent pas à la même valeur sur l'axe des réels montrant que la résistance de l'électrolyte est changer totalement .

On constate aussi d'après les diagrammes quand le nombre d'incorporation de cuivre est croit la couche de notre matériau composite devient plus conducteur .

IV. CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons élaboré des films de Poly(PAB) par l'électrodéposition comme nous avons essayé d'élucider le comportement électrochimique semi-conducteur /électrolyte, et vérifié que ce nouveau matériau composite présente une conductivité électrique plus importante après l'incorporation du cuivre dans le film de polymère.

Ce travail nous a permis d'exprimer d'intéressantes conclusions sur les différentes propriétés électrochimique et spectroscopiques de nos dépôts [Poly(PAB)-Cu-] que nous utilisons pour les applications dans le domaine de cellules photovoltaïques.

REFERENCES

- [1] G. B. Srgeev et M. A. Peetrukhina, *Prog. Solid. St. Chem.*, 24, 183 ,1996.
- [2] J.-C. Moutet. *Org. Prep. Proc. Int.*, 24, 309 ,1992.
- [3] a) T. Yamada, T.Osa et T. Matsue, *Chem. Lett.* 1611,1987.
b) J. Y. Lee et T. -C. Tan, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 1402 ,1990.
c) L. M. Abrantes et J. P. Correira, *Surf. Coat. Tech.*, 107 , 142 ,1998.
- [4] L.Coche.Guerente, A. Deronzier, B. Galland, P. Labbe, J. -C. Moutet, *Langmuir*, 10, 602 ,1994.
- [5] S.Cosnier, A. Deronzier, J. -C. Moutet et J. F. Roland, *J. Electroanal. Chem.*, 271 , 69 ,1989.
- [6] S.Sam,G.Fortas.A.Guittoum,N.Gabouze,S.Djebbar, *J. Surf. Sci.* 601 ,4270 (2007)
- [7] V.Vrkoslav,I.Jelinek,G.Broncov,V.Kral , J.Dian; *j. Sc. Eng.* 26 ,1072 (2006).
- [8] C.M.Intelmann,V. Syritski, D. Tsancov, K. Hinrichs ,J. Rappich ,*J. Electrochimica .Acta.* 53, 4046, 2008.