

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche
scientifique

Faculté des sciences et de la technologie

Département d'électronique



Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master en
Electronique

Option

Microélectronique

Thème

*Caractérisation électrique des matériaux
composites PS/PANI destinés à des
applications semi-conductrices*

Présenté par :

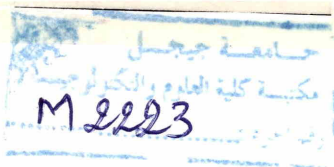
AMMARI RAMZI

NOUAR HAMZA

Proposé et dirigé par :

Dr. MEZDOUR DOUNIA ZAD

UNIVERSITÉ DE JIJEL
2014-2015



Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieuses conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Quisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes frères et sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

Et en fin pour tous ceux qui m'ont aidé et soutenu de près ou de loin



Hamza

Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Quisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes frères et sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

Et en fin pour tous ceux qui m'ont aidé et soutenu de près ou de loin



Ramz

Remerciements

Nous tenons à exprimer toute notre reconnaissance à notre directeur de mémoire m^{elle} Douniazad Mezdour. Nous remercions de nous avoir encadré, orienté, aidé et conseillé.

Nous adressons nous sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et ont accepté de nous rencontrer et répondre à nos questions durant nos recherches.

Nous remercions tous les membres du jury qui nous font l'honneur de juger notre travail.

Et enfin pour tous ceux qui nous ont aidé et soutenu de près ou de loin, merci infiniment.

Sommaire

Abréviations	
Liste des figures	
Introduction Générale	
Chapitre 1	PRESENTATION DES MATERIAUX ETUDIES
Introduction	01
I.1. Le polystyrène	01
I.1.1. Historique	01
I.1.2. Formule chimique	01
I.1.3. Types de polystyrène	02
I.1.4. Forme de polystyrène	03
I.1.4.1. Polystyrène standard (cristal)	03
I.1.4.2. Polystyrène expansé	03
I.1.4.3. Polystyrène choc	04
I.1.5. Quelques propriétés du polystyrène	04
I.1.5.1. Propriétés électrique et thermique	04
I.1.5.2. Comportement au feu	04
I.1.5.3. Vieillessement	04
I.1.5.4. Résistance aux produits chimiques (Corrosion)	05
I.1.5.5. Autre propriété	05
I.1.6. Utilisation du polystyrène	05
I.2. La Polyaniline	07
I.2.1. Historique	07
I.2.2. Définition	07
I.2.3. Etats d'oxydation de la polyaniline	08
I.2.4. Propriétés	09
I.2.4.1. Propriétés redox	09
I.2.4.2. Conductivité	10
I.2.4.3. Electrochromisme	10
I.2.5. Applications	11
I.2.6. Synthèse de la polyaniline	11

I.2.6.1. Synthèse chimique	11
I.2.6.2. Synthèse électrochimique	12
I.2.7. Applications des composites à base de PANI	12
I.2.7.1. Membranes	12
I.2.7.2. Adhésifs conducteurs	12
I.2.7.3. Revêtements	12
I.2.7.4. Capteurs	13
I.2.7.5. Anticorrosifs	13
I.2.7.6. Dispositifs optoélectroniques	14
Conclusion	
Chapitre 2	TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS
Introduction	15
II.1. Caractérisation électrique	15
II.1.1. Méthode des quatre pointes	16
II.1.2. Méthode de Van der Pauw	17
II.1.3. Technique de déclin de potentiel	19
II.2. Caractérisation optique	19
II.2.1. Spectroscopie UV-Visible	20
II.2.1.1. Absorption moléculaire, spectre de bandes	21
II.2.1.2. Appareillage	21
II.2.1.3. Spectre UV-Visible-Spectre de bande	22
II.2.1.4. Intérêts de la spectroscopie UV-Visible	22
II.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)	23
II.2.2.1. Le rayonnement infrarouge	23
II.2.2.2. Types de spectromètres	25
II.2.2.3. Fonctionnement du spectromètre FT-IR	26
II.3. Caractérisation structurale	26
II.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)	26
II.3.1.1. Principe	26
II.3.1.2. Diffractomètre RX	28
II.3.1.3. Exploitation des résultats	28
II.3.2. Microscopie à force atomique (AFM)	

II.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	29
II.3.3.1. Principe	29
II.3.3.2. Dispositif expérimentale	30
Conclusion	31
Chapitre 3	RESULTATS ET DISCUSSIONS
Introduction	33
III.1. Préparation des échantillons	33
III.1.1. Elaboration des poudres composite conductrices de PS/PANI	33
III.1.2. Elaboration des films de PS/PANI	33
III.2. Propriétés électriques	34
III.2.1. Technique du déclin de potentiel	34
III.2.2. Technique des quatre pointes	36
III.3. Propriétés optiques	38
III.3.1. Spectroscopie UV-visible	38
III.3.2. Spectroscopie infrarouge	42
Conclusion	45
Conclusion générale	
Référence	
Résumé	

Abréviations

<i>Abréviations</i>	
PS	Polystyrène
PANI	Polyaniline
ITO	Indium titanium oxyde
DELO	Diode électroluminescente organique
TCO	Oxyde transparent conducteur.
SPS	Polystyrène syndiotactique
PSE	Polystyrène expansé
HIPS	High impact polystyrène
PSE-M	Polystyrène expansé moulé
PSX	Polystyrène expansé extrudé
PMMA	Poly méthacrylate de méthyle
RPE	Résonance paramagnétique électronique
DBSA	Dodecyl Benzene Sulfonic Acid
APS	Ammonium persulfate
FEP	L'éthylène-propylène fluoré
DPS	Déclin de potentiel en surface
DC	Direct courant
PSR	Polystyrène rigide
GPPS	General purpose polystyrène
CFC	Chlorofluorocarbures
SACO	Substances appauvrissant la couche d'ozone
PSE-M	Polystyrène expansé moulé

PSX	Polystyrène expansé extrudé
LE	
EB	Leucoéméraldine
ES	L'éméraldine base
PG	L'éméraldine sel
FEP	Pernigraniline
CSA	L'éthylène-propylène fluoré
DPS	L'acidecamphre sulfonique
MCT	Déclin de potentiel en surface
DTGS	Mercure cadmium tellure
	Deuterated tri-glycine sulfate

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1

Figure I-1 : Formule chimique du polystyrène	1
Figure I-2 : les différents types de polystyrène	2
Figure I-3 : Types d'emballage de polystyrène post-consommation.....	6
Figure I-4 : Formule chimique de l'aniline.....	7
Figure I-5 : Formule chimique de la polyaniline.....	7
Figure I-6 : Formule chimique de : (a) l'amine, (b) l'imine.....	8
Figure I-7 : Les différentes formes de la PANI.....	9
Figure I-8 : Voltampérométrie cyclique de PANI sur ITO (verre conducteur) en milieu HCl 0,1 M (vitesse de balayage : 20 mV/s).....	10
Figure I-9 : Structure simple d'une DELO.....	13

Chapitre 2

Figure II-1 : Schéma de mesure de la méthode de Van der Pauw.....	15
Figure II-2 : Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes.....	16
Figure II-3 : Dispositif expérimental de mesure du déclin de potentiel de surface.....	18
Figure II-4 : L'absorption d'un rayonnement dans le domaine de l'UV-Visible cause l'excitation des électrons de valence.....	19
Figure II-5 : Etats électroniques : (a) cas d'un atome, (b, c) cas d'une molécule : Les différents états électroniques ont des domaines énergétiques larges, dus aux niveaux vibrationnels et rotationnels.....	20
Figure II-6 : Spectroscopie UV visible.....	21
Figure II-7 : Spectre UV-vis du Benzène a) en solution, b) à l'état de vapeur (structure fine).....	22

Figure II-8 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.....	23
Figure II-9 : Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif.....	24
Figure II-10 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.....	25
Figure II-11 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaire d'indice h, k et l.....	26
Figure II-12 Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.....	27
Figure II-13 : Microscopie à fore atomique (AFM).....	29
Figure II-14 : Schéma résumant les composants essentiels d'un microscope électronique à balayage.....	29
Figure II-15 : Schéma résumant les composants essentiels d'un microscope électronique à balayage.....	30

Chapitre 3

Figure III-1 : Evolution du potentiel de surface en fonction du temps d'un film de polystyrène contenant 0.5 % en masse de PANI.....	34
Figure III-2 : Courbes de déclin de potentiel pour des films de PS contenant différentes concentrations de PANI.....	35
Figure III-3 : Evolution de la conductivité des films de PS/PANI en fonction de la fréquence pour différentes concentrations de PANI.....	37
Figure III-4 : Transmittance UV-vis de films de PS contenant différentes concentrations de PANI.....	38
La figure III-5 : Absorbance UV-vis de films de PS contenant différentes concentrations de PANI.....	39
Figure III-6 : Spectre UV-vis de films de PS contenant différentes concentrations de PANI : (a) transmittance, (b) absorbance.....	40
Figure III-7 : Variation de la transmittance en fonction de l'énergie pour différentes concentrations de PANI: (a) le PS vierge, (b) p=0.5 %, (c) p=1 %, (d) p= 10 %.....	41

Figure III-8 : Spectres IR du PS contenant différentes concentrations du PANI.....42

Figure III-9 : Spectre IR de polystyrène.....43

Figure III-10 : Spectre FTIR de PANI-dopée $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_3$. La courbe a : $\text{Li}_3(\text{PO}_4)_3$; le contenu de PANI de courbe b, c et d c'est 5wt%, 7wt%, respectivement.....44

INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux composites sont vieux comme le monde. Il y a plusieurs millénaires, les artisans de l’Egypte ancienne augmentaient déjà les propriétés mécaniques des briques par une adjonction de paille courte à l’argile fraîche. Certains matériaux naturels comme le bois (fibre de cellulose dans une matrice de lignine) et l’os (mélange complexe de collagène et de phosphate de calcium) sont des matériaux composites. Depuis plusieurs années les applications des isolants solides, notamment les polymères ont connus un élargissement dans le domaine industriel à cause de leurs excellentes propriétés.

La spécificité des propriétés mécanique des polymères (grande flexibilité, résistance aux chocs, au vieillissement, à la fatigue ...) et chimiques (résistance à l’abrasion et aux agents chimiques) suscite un intérêt grandissant dans l’industrie pour répondre à des problèmes techniques de plus en plus complexes dans les domaines aussi exigeants que l’automobile, l’aéronautique, ou le médical. Parmi ces polymères on peut citer le polystyrène (PS) et la polyaniline(PANI).

Notre travail consiste à caractériser des matériaux composites de PS/PANI destinés à des applications semi-conductrices, plus précisément comme couche actives dans les dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques.

Dans le 1^{er} chapitre nous avons donné un aperçu général sur le polystyrène et la polyaniline, leurs propriétés et leurs applications. Dans le 2^{ème} chapitre nous avons décrit les différentes techniques de caractérisation des matériaux. Le 3^{ème} chapitre a porté sur les résultats expérimentaux et leurs interprétations suivis d’une conclusion générale.



CHAPITRE 1

***PRESENTATION DES
MATERIAUX ETUDIES***

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les matériaux constituant les films étudiés, à savoir le polystyrène et la polyaniline. Nous donnerons leurs formules chimiques et leurs propriétés respectives. Quelques applications potentielles seront abordées aussi bien pour les films composites que pour les matériaux les constituant.

I.1. Le polystyrène

I.1.1. Historique

La découverte du polystyrène (PS) remonte à 1839, mais son exploitation à grande échelle, en Allemagne et aux États-Unis, date des années 30, la première fabrication industrielle ayant eu lieu en 1933. Le premier procédé utilisé (suspension aqueuse) fonctionnait en "discontinu". Dès les années 40 apparaissent des procédés de polymérisation "en masse", continus ou discontinus. Le procédé "masse continu" triomphe dans les années 60, grâce notamment aux progrès technologiques permettant d'évacuer la chaleur produite par la polymérisation (environ 710 kJ/kg). Deux procédés de polymérisation sont actuellement utilisés pour la fabrication du PS: la polymérisation radicalaire en suspension et la polymérisation radicalaire en masse. Pour empêcher la polymérisation à basse température, lors du stockage et du transport du styrène liquide, le monomère est stabilisé avec des inhibiteurs tels que le 4-tert-butylcatéchol [1].

I.1.2. Formule chimique

Le PS est obtenu par la polymérisation du styrène (Figure I-1), un matériau issu de la pétrochimie. Plus de 90 % de la production du styrène provient de la déshydrogénation de l'éthylbenzène fabriqué à partir du benzène et de l'éthylène [1]. Sa formule chimique est $(C_8H_8)_n$, il ne contient que du carbone et de l'hydrogène comme éléments chimiques.

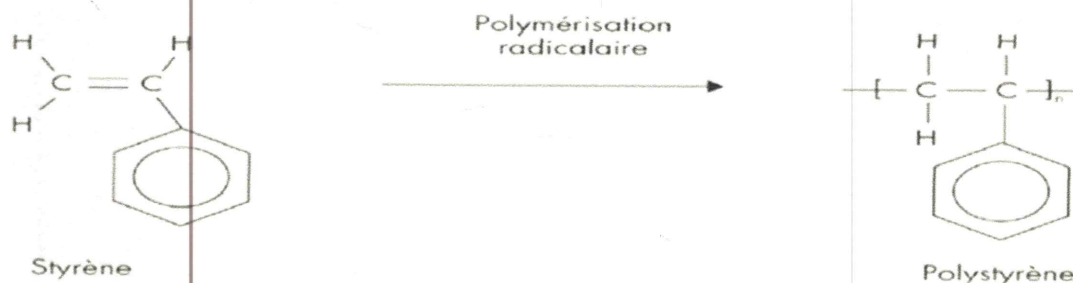


Figure I-1 : Formule chimique du polystyrène [1].

I.1.3. Types de polystyrène

Le polystyrène peut être atactique, syndiotactique ou isotactique (Figure I-2), mais seul le premier est produit en grandes quantités. Les deux autres sont obtenus par catalyse organométallique et seul le polystyrène syndiotactique (SPS) trouve des applications de niche. Une comparaison des caractéristiques est présentée au tableau I-1.

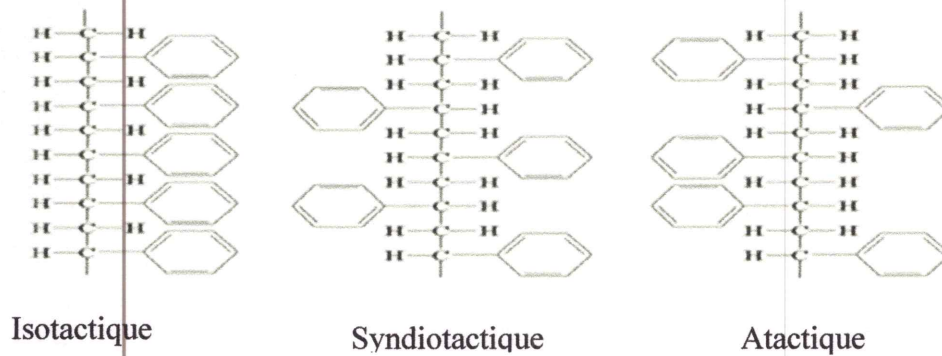


Figure I-2 : Les différents types de polystyrène.

	Atactique	Syndiotactique	Isotactique
Taux de cristallinité	Amorphe	Moyen	Elevé
Point de fusion	Non	270 °C	240°C
Produit commercial	Oui	Peu	Non
Première fabrication		1985 : N. isihara (Idemitsu Kosan)	1955 : Giulio Natta
Type de polymérisation		Coordinative, par cataylse avec un métalocène	Coordinative, par catalyse Ziegler- Natta

Tableaux I-1 : Comparaison des différents types de polystyrène [2].

Les produits commerciaux sont fabriqué à partir du PS atactique caractérisé par un arrangement irrégulier des atomes, il est amorphe et ne peut cristalliser.

I.1.4. Formes de polystyrène

Il existe trois formes de polystyrène : le PS standard (cristal), le PS choc (high impact polystyrène (HIPS)) et le PS expansé (PSE)

I.1.4.1. Polystyrène standard (cristal)

Ce PS est également appelé le polystyrène d'utilisation générale (General Purpose Polystyrène (GPPS)) ou bien le polystyrène rigide (PSR). C'est un polymère amorphe, transparent, brillant, rigide, cassant et pouvant être coloré. Il est souvent appelé PS cristal à cause de son aspect transparent. C'est le premier PS obtenu suite à la polymérisation. Toutes les autres formes du PS sont obtenues par modification de celui-ci. Le PS cristal peut également être façonné par injection et des pièces moulées, comme des gobelets transparents ou des boîtiers de (Digital Versatile Disc (DVD)), sont obtenues. Dans ce cas, il porte le nom de PS injecté.

I.1.4.2. Polystyrène expansé

Il existe deux types de PSE : le PS expansé moulé et le PS expansé extrudé.

Le polystyrène expansé moulé (PSE-M) est obtenu d'un PS expansible composé de perles de PS (billes sphériques) de type standard (cristal) contenant un agent d'expansion (un solvant à forte tension de vapeur, par exemple le pentane ajouté lors de la polymérisation du PS).

Ces perles subissent l'expansion par effet thermique (mélange avec de la vapeur d'eau), leur volume peut atteindre 60 fois le volume des perles préexpansion. Elles sont ensuite stabilisées puis soudées entre elles dans des moules, par un nouveau chauffage à vapeur.

Il est important de préciser qu'auparavant les chlorofluorocarbures (CFC) étaient utilisés comme agent d'expansion. Suite à leur identification comme substances appauvrissantes de la couche d'ozone (SACO), ces derniers ont été retirés du marché.

Le polystyrène expansé extrudé (PSX) est obtenu à partir d'un procédé d'extrusion. Le plus répandu est connu sous le nom de direct gazing ou expansion physique. Il consiste à faire fondre sous pression dans une extrudeuse des granulés de PS cristal, puis le mélange est maintenu sous pression et poussé à travers la filière. La plaque ou la feuille expansée obtenue est ensuite refroidie. Cette méthode permet la fabrication de matériaux faits de microbulles, des isolants de plus haute densité sont ainsi obtenus.

I.1.4.3. Polystyrène choc

Ce matériau résulte de la polymérisation du styrène en présence d'un élastomère renforçant généralement, le polystyrène y est inséré à cette fin. Le PS choc est également un polymère amorphe constitué de deux phases distinctes: l'une continue, composée de PS, appelée matrice et l'autre discontinu comprenant des nodules de polybutadiène dispersés dans la matrice. La couleur du PS choc va de translucide à opaque, car les deux phases n'ont pas le même indice de réfraction, sa résistance au choc est aussi une conséquence de cette structure à deux phases. Le niveau de résistance est lié à la teneur en polybutadiène. Les PS choc supportent des impacts plus importants que le PS normale [1].

I.1.5. Quelques propriétés du polystyrène

D'une manière pratique, on reconnaît le PS à son côté cassant avec un blanchissement sur les zones de contraintes. Le polystyrène, outre son côté cassant, souffre aussi d'une faible résistance chimique et d'une faible résistance à la fissuration sous contrainte.

I.1.5.1. Propriétés électriques et thermiques

Les polymères styréniques possèdent de bonnes propriétés d'isolation électrique. Ils peuvent recevoir des additifs pour devenir antistatiques ou conducteurs. Ils conduisent faiblement la chaleur.

I.1.5.2. Comportement au feu

Les polymères styréniques sont facilement combustibles et dégagent une odeur sucrée. Lors d'une combustion, ils se décomposent vers 300 °C en formant du dioxyde de carbone (CO₂) et de la vapeur d'eau, mais les combustions incomplètes ajoutent de l'oxyde de carbone (CO). Puisque toutes les combustions ouvertes utilisent l'air contenant 78 % d'azote en plus de l'oxygène, des oxydes d'azote sont toujours présents. La combustion ajoutera alors les produits de décomposition de ces ignifugeants.

I.1.5.3. Vieillessement

Une exposition prolongée à l'extérieur provoque l'oxydation des polymères styréniques. La couche superficielle des objets devient jaunâtre et s'effrite. L'incorporation d'agents protecteurs ou la coloration permet d'améliorer la résistance au vieillissement. Des produits de décomposition complémentaire résulteront de la combustion.

I.1.5.4. Résistance aux produits chimiques (Corrosion)

Les PS sont facilement attaqués par de nombreux solvants. Leur résistance aux produits inorganiques (comme des solutions aqueuses) et aux produits alimentaires est bonne. Ils ont une bonne résistance aux acides, bases, aux agents oxydants et réducteurs. Les PS gonflent ou se dissolvent au contact des acides concentrés et des hydrocarbures. L'acétone les dissout très facilement comme les hydrocarbures chlorés et aromatiques. Les corps gras les fragilisent rapidement. Leur stabilité dimensionnelle (capacité à maintenir ses dimensions face aux variations de température, d'humidité et à certaines charges physiques) est excellente.

I.1.5.5. Autre propriétés

Le PS possède un pouvoir calorifique élevé compris entre 31700 et 41200 kJ /kg. Il est imperméable et a une très faible absorption d'eau. Comme tous les polymères basés sur une chaîne d'hydrocarbure, le PS est classé comme non biodégradable dans un horizon séculaire [1].

I.1.6. Utilisations du polystyrène

Les propriétés du PS et son faible coût d'achat permettent son utilisation dans de nombreuses applications et dans différents secteurs.

Le PSE présente certaines caractéristiques qui favorisent son utilisation dans diverses applications : il est léger, composé de 98 % d'air et de 2 % de matière solide, ce qui limite d'autant l'impact sur le poids. Il est moins dispendieux que d'autres types d'emballages et confère une protection aux produits fragiles suremballés. Ses propriétés d'isolant thermique permettent de garder les aliments au chaud ou au froid. Le PSE est abondamment utilisé et très prisé pour des emballages alimentaires, des contenants, des plateaux, etc. Il est également utilisé pour la fabrication de vaisselles à usage unique. Sa constitution d'alvéoles remplies d'air procure au PSE d'exceptionnelles propriétés d'amortissement aux chocs. De ce fait, il est utilisé dans les emballages protecteurs pour l'expédition de matériel électronique et autres articles fragiles, pour l'emballage d'équipements électroniques comme les téléviseurs, les ordinateurs et les équipements stéréo.

Les propriétés de stabilité, de durabilité et d'insensibilité à l'action de l'humidité du PSE favorisent sa large utilisation dans l'isolation thermique, dans le secteur du bâtiment, de la construction et du froid (camions frigorifiques, glacières et chambre frigorifiques). Il est

également utilisé en milieu agricole (contenants de semis et bacs à fleurs) pour le peu de développement des bactéries et moisissures qu'il permet.

Le PS standard est utilisé pour des applications où la transparence et la rigidité sont nécessaires. Il est utilisé dans des produits tels que des couverts, des tasses, des récipients de yogourt, de boulangerie et de fruits et de légumes. Les boîtes de Petri et autres contenants de laboratoire tels que tubes à essai et microplaques sont également faits à base de PS.

Le PS est très utilisé dans les jouets, les équipements récréatifs et les articles ménagers. Il est utilisé dans le domaine de l'audiovidéo: boîtiers de Compact Disc (CD) et de DVD, parties de téléviseurs, parties de chaîne stéréo. La figure I-3 illustre différents produits selon le type de PS utilisé [1].



Figure I-3 : Types d'emballage de polystyrène post-consommation.

I.2. La Polyaniline

I.2.1. Historique

La synthèse des premiers oligomères de l'aniline (Figure I-1), appelés communément « noirs d'aniline », remonte au milieu du XIX^e siècle. Ces produits colorants furent caractérisés en vue de leur utilisation pour la teinture du coton. Ce n'est qu'au début du XX^e siècle que la structure de ces noirs d'aniline fut élucidée par Willstätter et Green [3]. De leurs travaux sur l'octamère de l'aniline est restée la terminologie désormais admise des différents produits d'oxydation de l'aniline.

Au début des années 60, Adams et Josefowicz [4], apportent de nouvelles précisions sur les processus d'oxydation et de protonation de la polyaniline. Ces travaux ont été repris dans les années 80 quand Volkov, Bard, Macdiarmid et Geniès [5], exploitent les propriétés de conduction électronique de la polyaniline. Ce fut le début d'un engouement nouveau pour l'étude de ce polymère qui, par le faible coût du monomère et la grande stabilité du matériau, est aujourd'hui le polymère conducteur dont les applications sont les plus prometteuses.

I.2.2. Définition

La polyaniline, souvent abrégée en PANI, est un polymère conducteur aux multiples applications en raison de sa stabilité chimique, de sa conductivité électrique élevée, et de la facilité de sa synthèse et de son dopage. Elle est obtenue par polymérisation de l'aniline (Figure II-4). Sa formule chimique est représentée par la Figure I-5.

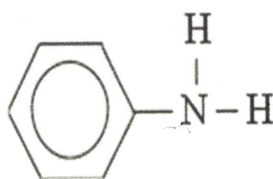


Figure I- 4 : Formule chimique de l'aniline.

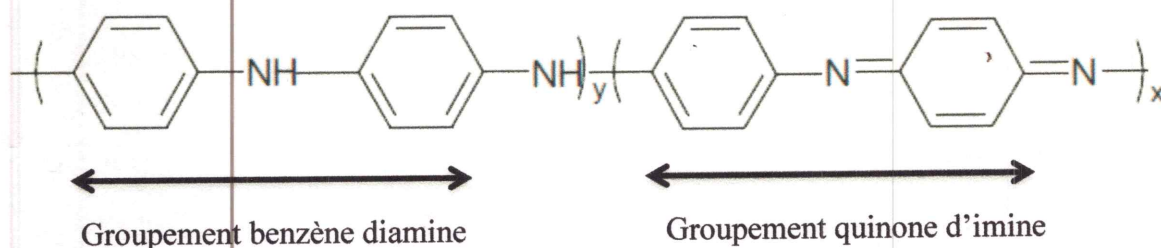


Figure I- 5 : Formule chimique de la polyaniline.

L'aniline peut polymériser en formant des liaisons amine C–NH–C ou des liaisons imine C=N–C (Figure I-6) dont la proportion respective détermine le degré d'oxydation du polymère final : les liaisons amine correspondent à l'état réduit tandis que les liaisons imine correspondent à l'état oxydé.

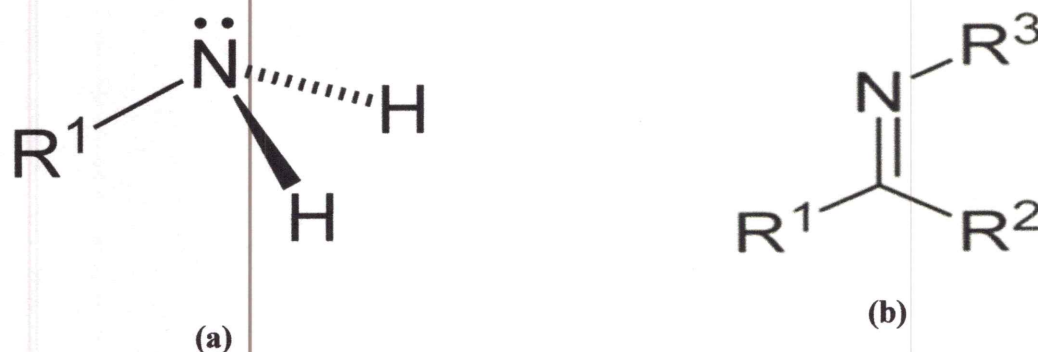


Figure I- 6 : Formule chimique de : (a) l'amine, (b) l'imine.

I.2.3. Etats d'oxydation de la polyaniline

Si l'on désigne par m la fraction de liaisons imine (état oxydé) et n la fraction de liaisons amine (état réduit) alors on distingue les trois états d'oxydation typiques suivants

Figure I-7 :

- $(m ; n) = (0 ; 1)$ correspond à la **leucoéméraldine** (abrévée LE, incolore ou de couleur jaune), avec 100 % de liaisons amine C–NH–C (état entièrement réduit) ;
- $(m ; n) = (0,5 ; 0,5)$ correspond à l'**éméraldine base** (abrévée EB, de couleur bleue), avec 50 % de liaisons amine C–NH–C et 50 % de liaisons imine C=N–C, son dopage avec un acide conduisant à l'**éméraldine sel** (abrévée ES, de couleur verte), dans laquelle une fraction des liaisons imine C=N–C est protonée C=N+H–C ;
- $(m ; n) = (1 ; 0)$ correspond à la **pernigraniline** (abrévée PG, de couleur violette), avec 100 % de liaisons imine C=N–C (état entièrement oxydé).

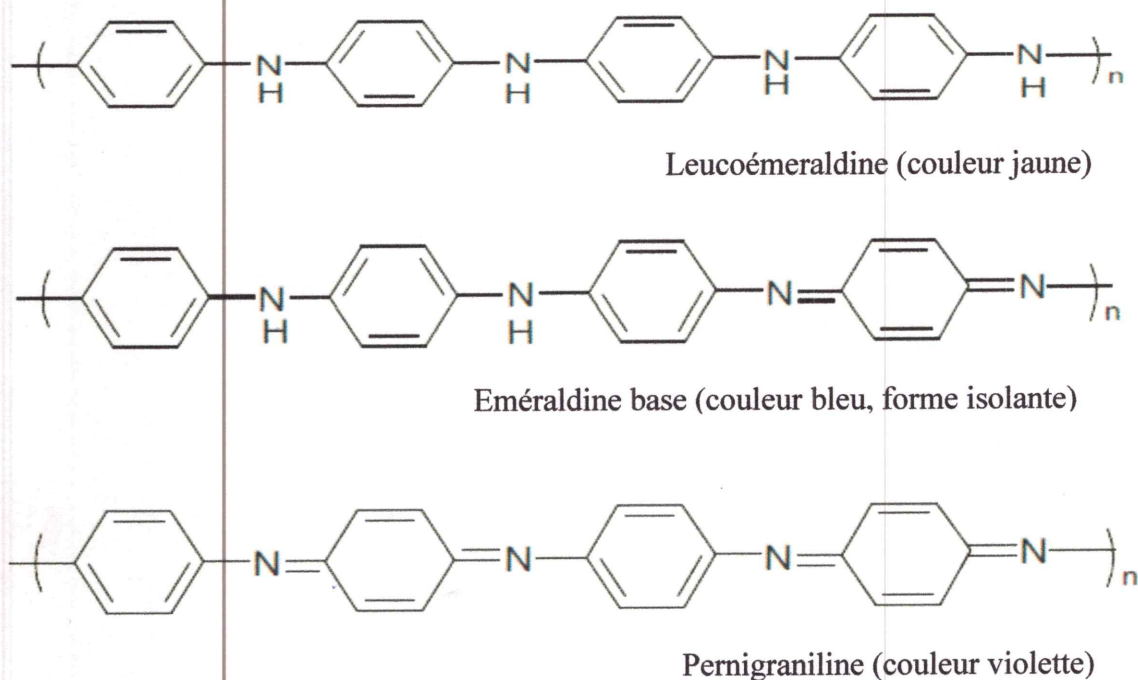


Figure I- 7 : Les différentes formes de la PANI.

Parmi toutes ces formes de polyaniline, c'est l'éméraldine qui présente le plus grand intérêt technologique en raison de sa stabilité à température ambiante et de sa conductivité électrique sous forme d'éméraldine sel par dopage avec un acide, tandis que la leucoéméraldine et la pernigraniline sont de mauvais conducteurs, même après dopage. Il en résulte que la conductivité électrique et la couleur de la polyaniline sont deux indicateurs variant fortement avec l'état d'oxydation du matériau et son niveau de dopage, ce qui peut être mis à profit pour réaliser des appareils de mesure. Mais, la polyaniline est dotée de très mauvaises propriétés mécaniques (elle est presque totalement amorphe) et se met difficilement en forme (infusible et insoluble dans les solvants classiques). Ces faits expliquent qu'elle soit tombée dans l'oubli [6].

I.2.4. Propriétés

I.2.4.1. Propriétés redox

Le mécanisme d'oxydoréduction de la polyaniline met en jeu deux étapes de transfert de charge, comme le montre la Figure I-7. La première étape d'oxydation de la polyaniline fait passer le polymère de l'état leucoéméraldine à l'état éméraldine protonée et correspond au premier pic d'oxydation sur le voltammogramme de la figure I-8 (+0,2 V/ECS). La deuxième

étape est l'oxydation progressive mais incomplète de la polyéméraldine en polypernigraniline ; elle est décrite par un deuxième pic anodique à + 0,55 V/ECS.

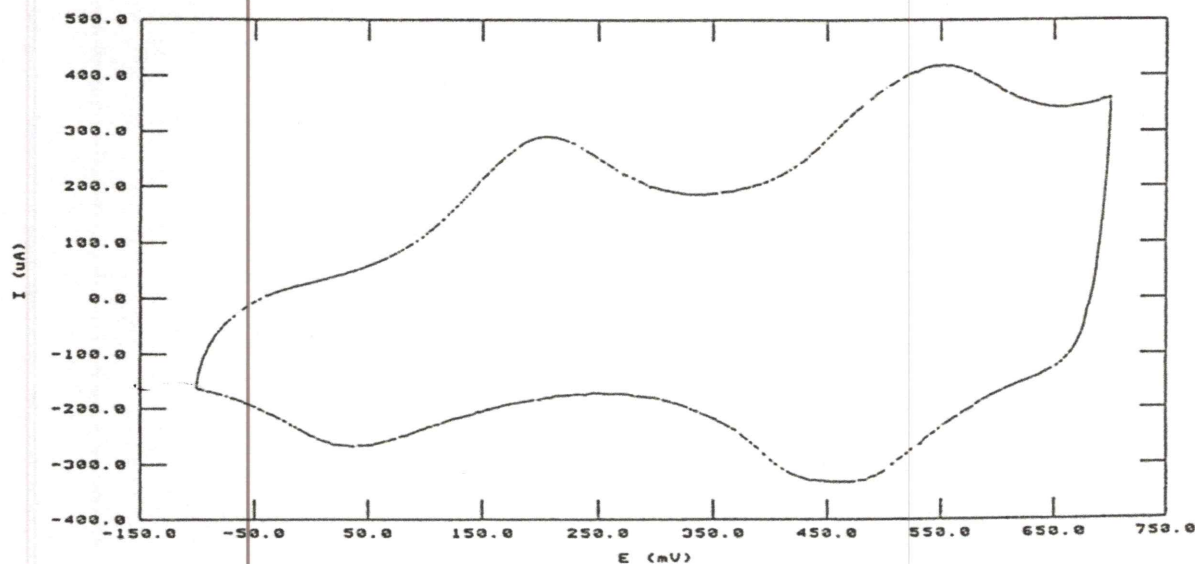


Figure I- 8 : Voltampérométrie cyclique de PANI sur ITO (verre conducteur) en milieu HCl 0,1 M (vitesse de balayage : 20 mV/s).

I.2.4.2. Conductivité

L'oxydation du polymère met en jeu la formation de polarons, c'est-à-dire de sites radical cations, couplés à une déformation locale de la chaîne macromoléculaire. Ces sites, de charge +e et de spin 1/2, ont pu être détectés par spectroscopie RPE [7]. Les polarons se combinent par la suite pour donner des dications nommés bipolarons [8]. Ce type de conduction est caractéristique des systèmes désordonnés, pour lesquels les porteurs de charges sont localisés et le transport des porteurs se fait grâce aux vibrations du réseau (mécanisme de « hopping »).

I.2.4.3. Electrochromisme

Le passage de la polyaniline de l'état réduit isolant (leucoéméraldine) à l'état oxydé conducteur (éméraldine protonée) s'accompagne d'un changement de couleur (de l'incolore au bleu), dû au déplacement des bandes d'absorption électronique. En effet, l'apparition des niveaux polaroniques et/ou bipolaroniques conduit à l'existence de transitions électroniques de moindre énergie, d'où un décalage vers le bleu de la couleur du matériau [9].

I.2.5. Applications [9]

Les domaines d'application des polymères conducteurs électroniques sont particulièrement variés: revêtements antistatiques, batteries, diodes électroluminescentes, transistors, capteurs Pour ne citer que les principaux.

Du fait de ses propriétés spécifiques, la polyaniline a connu des développements industriels principalement dans trois secteurs:

- le blindage électromagnétique, grâce à la réalisation de composites (fibres PANI-Kevlar, alliages PANI-PMMA, ...);
- les piles et accumulateurs (Bridgestone a commercialisé une batterie rechargeable PANI-lithium);
- les revêtements électrochromes pour la réalisation de «fenêtres intelligentes»: la polyaniline y est généralement associée à un matériau inorganique tel que WO_3 .

I.2.6. Synthèse de la Polyaniline

La méthode de synthèse influe énormément sur les propriétés des polymères conducteurs, notamment, sur le contrôle de la conductivité, de la taille des séquences conjuguées ou de la régularité de l'enchaînement des unités consécutives. Il existe deux méthodes principales pour la synthèse de la PANI. En premier lieu, l'oxydation directe de l'aniline par le biais d'oxydant chimique. En deuxième lieu, l'électro-oxydation à l'aide d'une électrode inerte.

I.2.6.1. Synthèse chimique

La polymérisation de l'aniline dans un milieu aqueux, en utilisant des agents oxydants tels que: Persulfate d'ammonium, iodure de potassium, peroxyde d'hydrogène, dichromate de potassium, etc [9], permet d'obtenir la PANI ES (sel d'émeraldine) ou EB (leucoemeraldine base) sous la forme d'une poudre verte. L'avantage de cette méthode réside dans la possibilité de produire de grosses quantités de PANI avec un rendement élevé. La réaction se déroule principalement dans des milieux acides à pH compris entre 0 et 2. La concentration du monomère utilisé varie entre 0.01 et 1 M. Généralement des équivalents des oxydants stœchiométriques sont utilisés pour éviter la dégradation du polymère [9]. La polymérisation chimique oxydative se fait souvent à de basses températures (-15 °C à 5 °C) pour avoir une PANI ayant une masse moléculaire élevée. La synthèse typique consiste à dissoudre 0,1 M d'aniline dans une solution 1 M d'acide protonique notamment HCl, H_2SO_4 , $HClO_4$, etc. Puis celle-ci est refroidie entre 0 et 5 °C. La solution des oxydants (0,1 M) avec ou sans acide

protonique est rajoutée doucement avec agitation durant 20-30 min. Après 10-15 min, la solution devient verte. Le précipité ES (vert/bleu) formé après 6 h est filtré. Il est ensuite lavé avec un excès d'acide dilué, puis avec des acides organiques et chauffé sous vide pendant 48 h. L'EB peut être obtenu en agitant la poudre d'ES dans une solution de NH_4OH (0,05 M) pendant environ 10-12 h. La poudre d'EB est lavée d'avantage avec NH_4OH et séchée sous vide. La PANI en solution sera obtenue en mélangeant l'EB avec le dopant et le solvant à l'Ultraturax.

I.2.6.2. Synthèse électrochimique

La polymérisation de l'aniline est faite dans une cellule électrochimique constituée de trois électrodes et d'une solution acide aqueuse de l'aniline. Généralement on utilise une électrode de travail inerte de platine pour l'oxydation anodique de l'aniline. Pourtant, d'autres électrodes comme le fer, le cuivre, le zinc etc. ont été utilisées. Les deux principales voies électrochimiques employées sont les modes potentiostatique et galvanostatique. L'oxydation anodique est réalisée dans une atmosphère inerte à température ambiante [9].

I.2.7. Applications des composites à base de PANI

I.2.7.1. Membranes

Les membranes à base de PANI présentent des propriétés de transport et de résistance comparable à la membrane Nafion 450 (membrane polymère utilisé dans des piles à combustible). Cela veut dire qu'on peut utiliser une membrane à base de polymères conjugués et c'est avantageux sur le plan coût et facilité de préparation.

I.2.7.2. Adhésifs conducteurs

Des travaux de recherche [9] rapportent que la PANI a été dispersée dans une résine époxyde avec différents taux afin de préparer un adhésif conducteur. Un maximum de conductivité électrique de 10^{-1} S/cm a été atteint avec 10 % en poids de PANI dopée dans la résine époxyde.

I.2.7.3. Revêtements

Une peinture à base de PMMA avec de la PANI conductrice dopée par le DBSA a été fabriquée industriellement pour la décharge électrostatique.

I.2.7.4. Capteurs

La capacité de la PANI change de conductivité électrique et de couleur lors de l'exposition à des vapeurs d'acide ou base ou à des liquides neutres trouve son application

dans le domaine des capteurs, détecteurs et indicateurs. Un détecteur de gaz a été réalisé en incorporant de la PANI dans de l'éthylène-propylène fluoré (FEP). De même, la PANI a été utilisée pour fabriquer des capteurs de gaz de pétrole liquéfié.

I.2.7.5. Anticorrosifs

Des produits anticorrosifs à base de PANI sont commercialisés (Ormeon) et utilisés dans le domaine de l'aéronautique, naval, etc [9].

I.2.7.6. Dispositifs optoélectroniques

Des nanocouches de mélanges de polystyrène et de polyaniline dopée avec l'acide camphre sulfonique (CSA) nécessaires à la réalisation d'une diode électroluminescente ont été [9] préparées par la technique de la tournette sur des substrats de Silicium de type p. Les caractéristiques courant-tension obtenues (loi de la forme $I \propto V^{m+1}$) font des nanocouches de polyaniline dopée, de bons candidats pour leur utilisation dans les composants optoélectroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (DELO). Actuellement, une grande partie des travaux est concentrée sur de simples diodes réalisées à partir de semi-conducteurs organiques.

- Principes de fonctionnement

Les DELO_s sont constituées d'une couche organique (400 nm) prise en sandwich entre deux électrodes. L'une d'elle, transparente, permet d'injecter les trous dans le matériau organique, l'autre permet l'injection des électrons. Les porteurs ainsi injectés peuvent se recombiner et émettre de la lumière [10].

- Structure

Une structure simple d'une DELO est représentée sur la figure I-9.

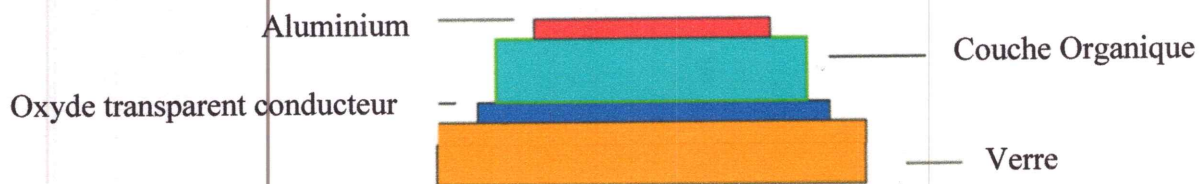
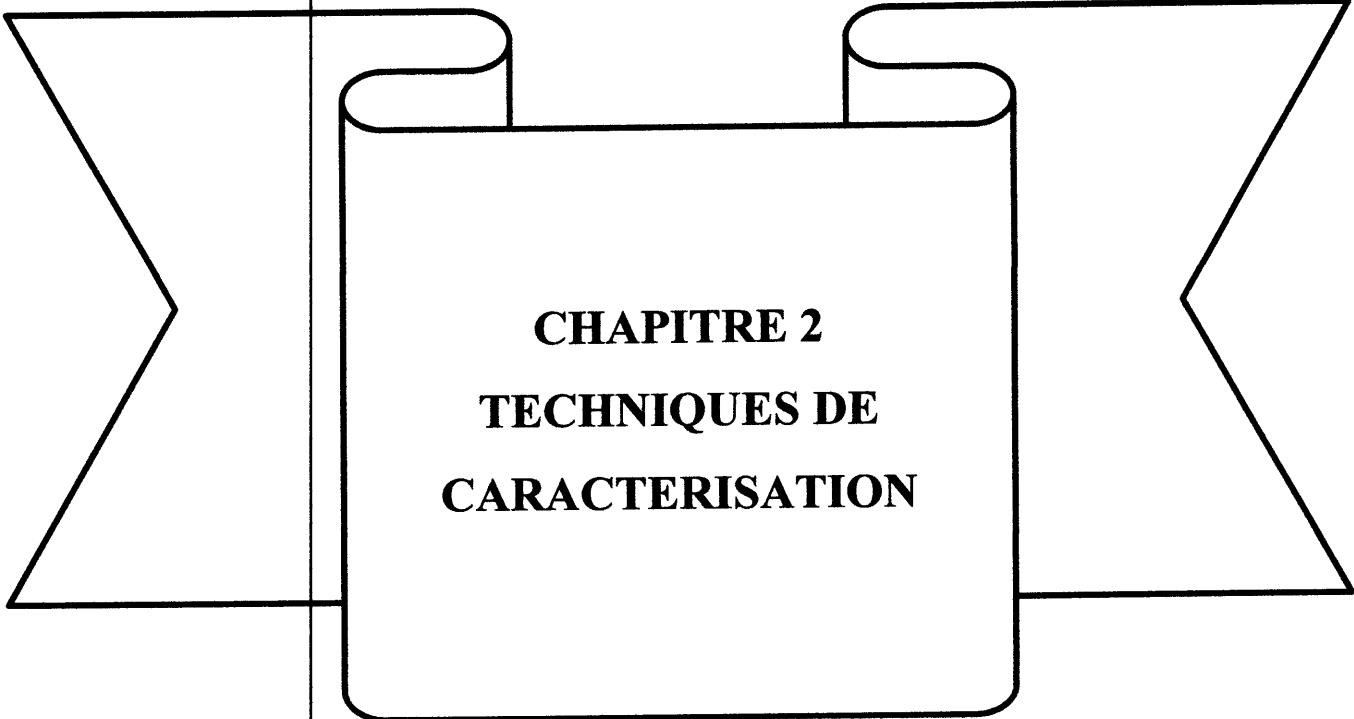


Figure I-9 : Structure simple d'une DELO.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les matériaux utilisés dans cette étude, notamment leurs propriétés et leurs applications. En se basant sur les résultats obtenus concernant leur application possible en optoélectronique, il semblerait que ces matériaux se prêteraient bien à des applications en photovoltaïque.



CHAPITRE 2
TECHNIQUES DE
CARACTERISATION

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les techniques de caractérisation les plus utilisées pour déterminer les propriétés électriques, optiques et structurales des matériaux.

II.1. Caractérisation électrique

II.1.1. Méthode des quatre pointes

Le montage de mesure quatre pointes est un système facile à utiliser pour évaluer la résistivité de surface de films minces ou de volume dans des substrats de silicium ou autres matériaux conducteurs minces. La technique de mesure fait appel à deux paires d'électrodes, une paire injectant le courant et la seconde paire mesurant le voltage.

Cette méthode permet de réduire l'erreur due aux résistances de contact entre les électrodes et le matériau [11], erreur présente dans la méthode traditionnelle à deux terminaux. Les contacts métalliques sont déposés soit en ligne soit en carré sur la surface de l'échantillon. Quatre pointes sont ensuite posées sur ces contacts. On applique un courant I entre les deux points les plus éloignés l'un de l'autre et on mesure la tension ΔV entre les deux autres points Figure II-1.

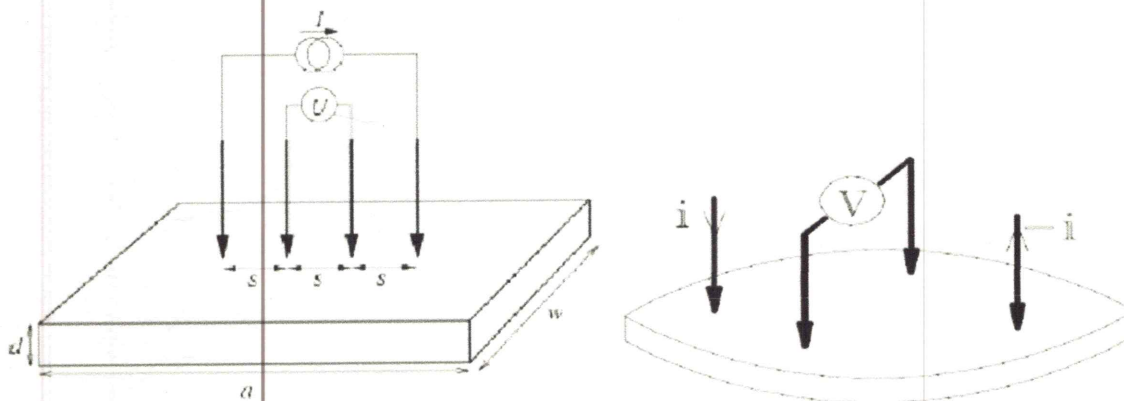


Figure II-1: Schéma représentatif de la méthode des quatre pointes

Cette méthode ne fonctionne que si le diamètre de contact entre pointe et échantillon est petit devant la distance entre pointes et si la vitesse de recombinaison à l'interface pointe-échantillon est élevée de sorte que les porteurs injectés se recombinent immédiatement et ont un effet négligeable sur la conductivité du matériau. Elle peut être utilisée pour des échantillons de toutes formes.

La résistivité est donnée par l'équation

$$\rho = R_{\square} \times d \quad (\text{II-1})$$

Avec : $R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I} \quad (\text{II-2})$

R_{\square} est la résistance carrée.

d est l'épaisseur de la couche.

II.1.2. Méthode de Van der Pauw :

La méthode de *Van der Pauw* s'applique à tout échantillon plat, homogène et compact de forme quelconque dont l'épaisseur d est petite par rapport aux dimensions latérales [11]. Un contact métallique est déposé aux quatre coins de l'échantillon, et impérativement au bord de ce dernier. Un courant est appliqué entre deux points consécutifs (I12) et la tension mesurée entre les deux autres points (V43) tel que le montre la Figure II-2.

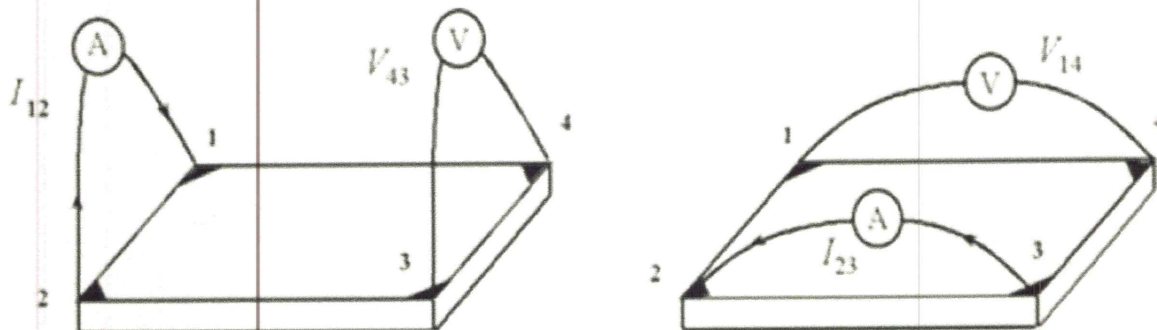


Figure II-2: Schéma de mesure de la méthode de Van der Pauw.

La résistance carrée R_{\square} est alors donnée par :

$$R_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} f \left(\frac{R_1}{R_2} \right) \quad (\text{II-3})$$

Où : $R_1 = V_{43}/I_{12}$ et $R_2 = V_{14}/I_{23}$ et $f(R_1/R_2)$ est un facteur de correction compris entre 0 et 1.

Il suffit ensuite d'utiliser l'équation (II-1) pour déterminer la résistivité.

II.1.3. Technique de déclin de potentiel

Le principe de la méthode du déclin de potentiel en surface (DPS) est de suivre en fonction du temps l'évolution du potentiel de surface d'un échantillon préalablement chargé par décharge couronne. La mesure du potentiel en surface de l'échantillon au cours du temps à partir d'une sonde de type Monroe (Figure II-3) permet de fournir des informations sur le mode d'écoulement (surfamique et/ou volumique) des charges déposées et sur la mobilité de ces charges [12].

La technique du déclin de potentiel en surface comprend pour son fonctionnement deux phases, une phase de charge par décharge couronne, en utilisant une configuration pointe-plan et l'autre de mesure de potentiel en surface sans avoir aucun contact avec le matériau. Une grille métallique positionnée entre l'aiguille et la surface de l'échantillon contrôle la quantité de charges déposées et a aussi pour rôle de répartir uniformément les ions sur la surface de l'échantillon. Le dispositif expérimental est constitué d'un plateau circulaire tournant. Il comporte un porte-échantillon permettant d'assurer un bon contact entre la face arrière de l'échantillon et la terre. L'ensemble du dispositif est installé dans une enceinte fermée.

L'échantillon à étudier, se trouve initialement sous le poste de mesure. Un moteur pas à pas fait tourner le porte-échantillon jusqu'à l'amener au poste de charge ou décharge couronne se produit pendant (30 s) afin de charger le matériau en surface. L'échantillon revient de nouveau au poste de mesure (3 s) pour mesurer le potentiel de surface. L'inconvénient majeur de ce dispositif est la perte d'informations sur les 30 premières secondes après la décharge couronne.

Dans le cadre de cette étude, nous avons appliqué des décharges couronnes continues négatives haute tension de 6 KV et de courte durée (30 seconde) de manière à ne pas dégrader physiquement en surface les échantillons.

Toutes les expériences ont été réalisées à l'air ambiant. L'humidité relative de l'atmosphère est de (45.4 %). Afin d'évacuer rapidement les charges superficielles, tous les échantillons ont été nettoyés et séchés avec un coton imbibé d'alcool. Le nettoyage doit être soigneux sur les surfaces lisses des échantillons. Pour chaque expérience nous avons utilisé un échantillon neuf afin d'éviter qu'une mesure influe sur l'autre.

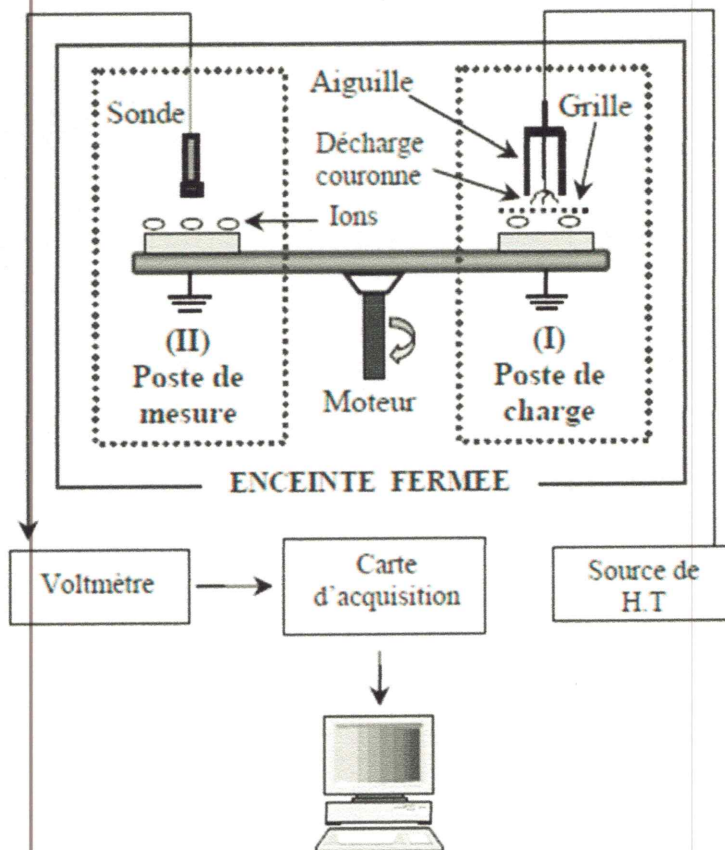


Figure II-3: Dispositif expérimental de mesure du déclin de potentiel de surface [12].

II.2. Caractérisation optique

La Spectroscopie est l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique dont le spectre est représenté sur la Figure II-4. Dans ce qui suit nous allons nous intéresser à la spectroscopie UV-vis et IR.

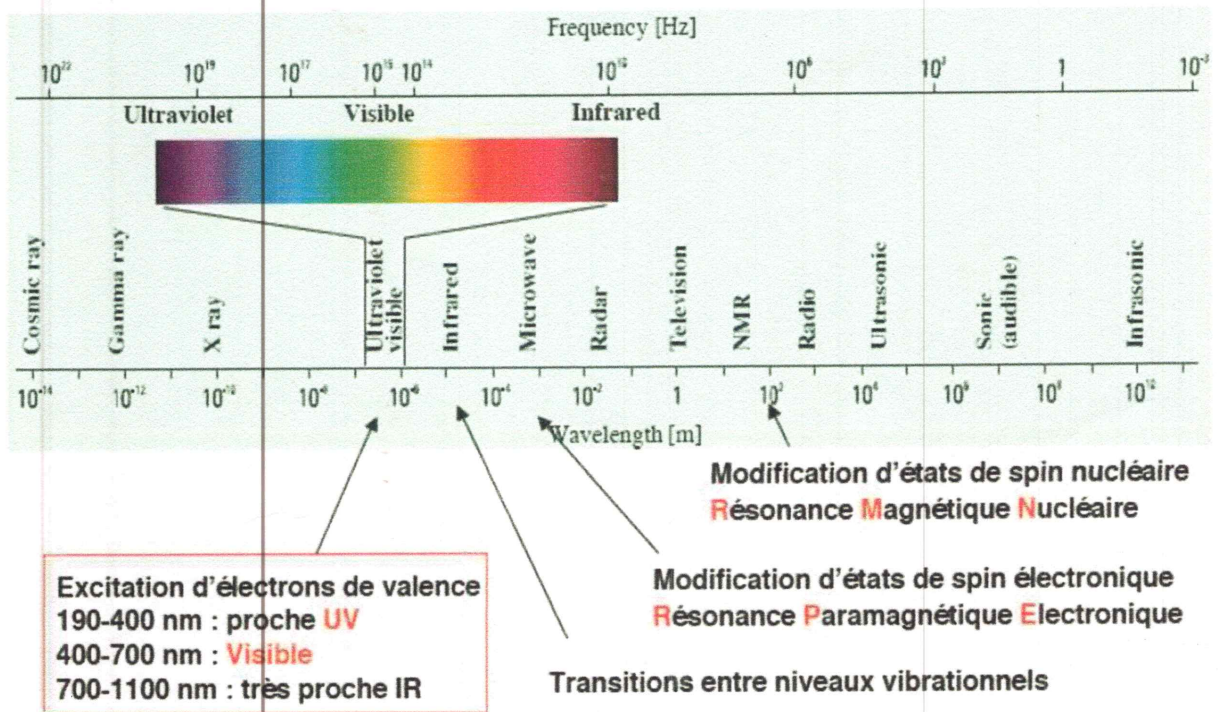


Figure II-4: Spectre électromagnétique

II.2.1. Spectroscopie UV-visible

Une molécule absorbera une radiation de fréquence ν (Figure II-5) s'il existe des transitions nécessitant une énergie $\Delta E = h\nu$ ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Js),

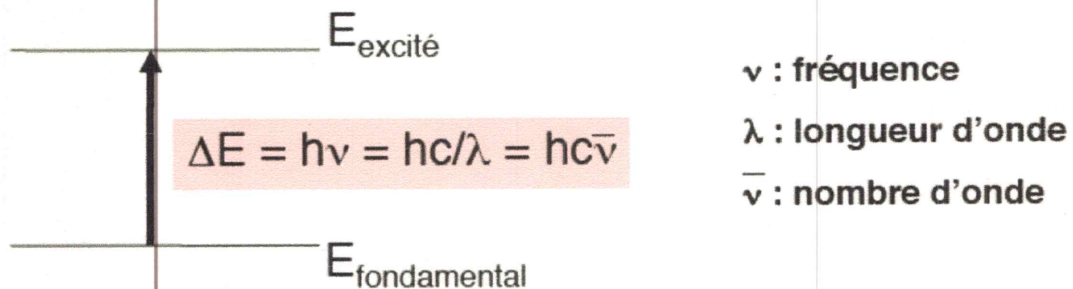


Figure II-5: L'absorption d'un rayonnement dans le domaine de l'UV-visible cause l'excitation des électrons de valence.

II.2.1.1. Absorption moléculaire, spectre de bandes

Dans un atome, l'absorption du rayonnement donne naissance à une seule raie (Figure II-6-a).

Dans une molécule, les états électroniques ont des domaines énergétiques larges et on observe la naissance de plusieurs raies (Figure II-6 b et c).

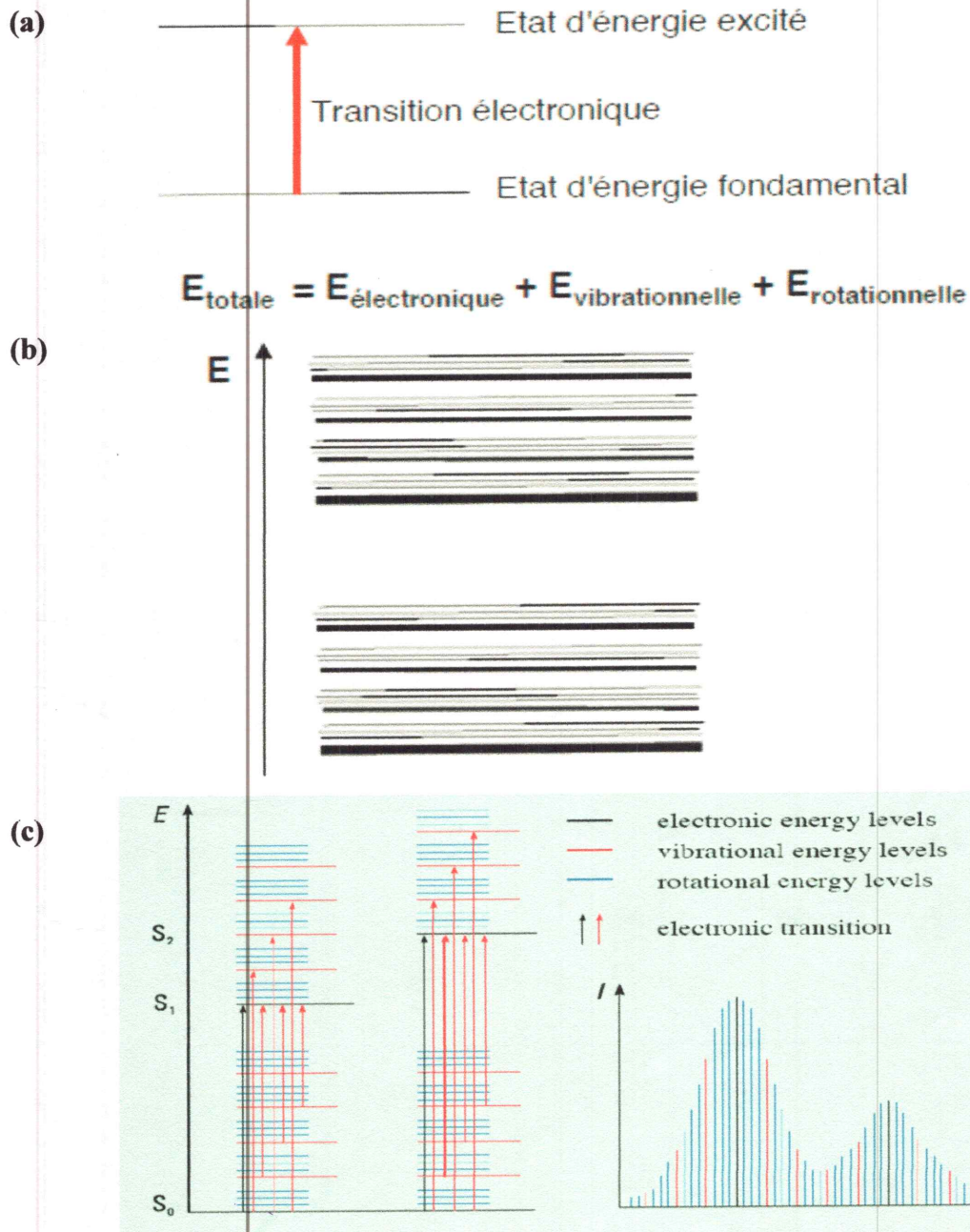


Figure II-6: Etats électroniques : (a) cas d'un atome, (b, c) cas d'une molécule : Les différents états électroniques ont des domaines énergétiques larges, dus aux niveaux vibrationnels et rotationnels [13].

II.2.1.2. Appareillage

La Figure II-7 représente le principe de la mesure UV-vis.

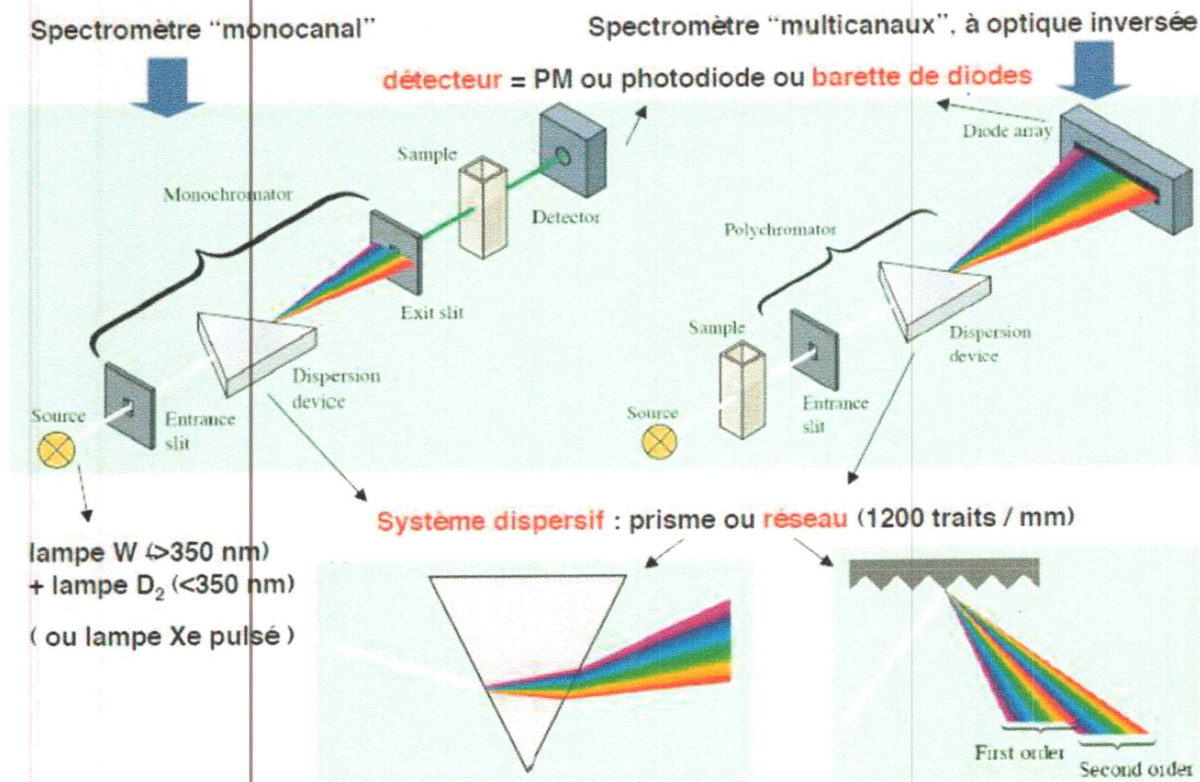


Figure II-7: Spectroscopie UV visible [14].

II.2.1.3. Spectre UV-visible-Spectre de bande

Le spectre UV-visible est le tracé de absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ (en nm). La bande d'absorption est caractérisée par sa position λ_{max} (nm) et son intensité ε_{max} (L.mol⁻¹.cm⁻¹) ou coefficient d'absorption molaire. Un exemple de spectre est illustré par la Figure II-8. L'absorbance (A) s'écrit par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon/C = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right) \quad (II-4)$$

I : Intensité incidente

I₀ : Intensité transmise

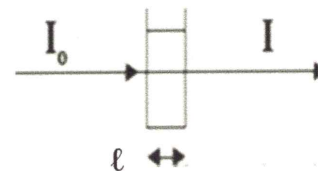
T : transmittance

ℓ : parcours optique (cm) échantillon

concentration c (mol.L⁻¹)

C: Concentration des espèces absorbantes

ε: Coefficient d'extinction molaire



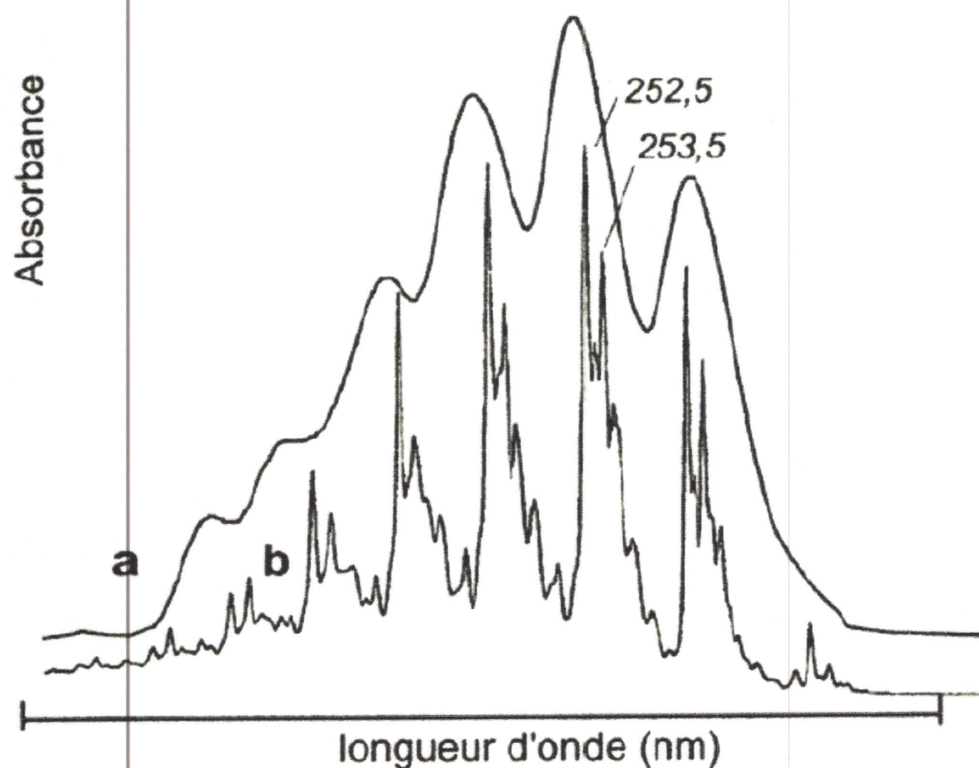


Figure II-8: Spectre UV-vis du Benzène a) en solution, b) à l'état de vapeur (structure fine) [13].

II.2.1.4. Intérêts de la spectroscopie UV-visible

Le domaine d'applications de la spectroscopie UV-visible est large (Chimie minérale, organique, biochimie), elle représente 90 % des analyses médicales.

Cette spectroscopie se caractérise par [13]:

- des analyses quantitatives (loi de Beer-Lambert)
- une grande sensibilité: la limite de détection $\approx 10^{-5}$ M
- une précision de 1–5 % d'erreur
- la simplicité, la rapidité.

II.2.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectrométrie infrarouge recouvre plusieurs méthodes d'identification et de dosage non-destructives basées sur l'absorption (ou la réflexion) par l'échantillon du rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 1 et 1000 μm . La partie la plus riche en information et la plus accessible expérimentalement est celle du moyen infrarouge (2,5–25 mm). Les absorptions dans ce domaine constituent une signature des composés examinés et permettent de déduire des particularités de structure.

Dans la gamme de longueur d'onde citée plus haut, le rayonnement électromagnétique interagit avec les niveaux d'énergie des molécules : il induit, à la résonance, des transitions entre niveaux de vibrations. On peut en déduire des informations sur la nature des liaisons chimiques présentes dans un composé. Chaque type de liaison (*e.g.* C=C ; C=O ; C-O) présente une absorption du rayonnement électromagnétique dans une bande de longueur d'onde relativement étroite. Cette dernière peut être légèrement modifiée par l'environnement de la liaison. La spectrométrie infrarouge est donc une méthode d'identification. Elle est aussi employée comme méthode de dosage lorsque l'analyse quantitative est possible.

II.2.2.1. Le rayonnement infrarouge

Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1}) (Figure II-9).

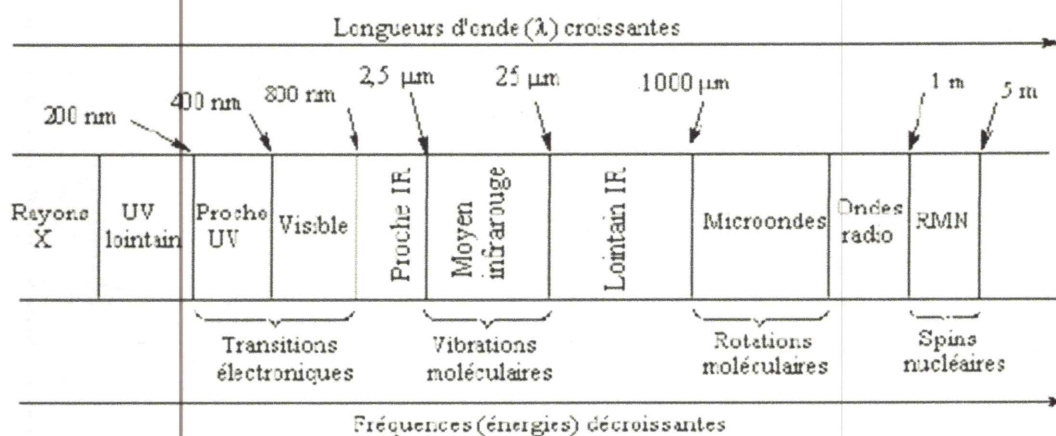


Figure II-9 : Domaines de l'IR dans le spectre électromagnétique.

II.2.2.2. Types de spectromètres

Il existe deux grands types d'appareils. Leurs différences résident essentiellement dans le système de sélecteurs de longueurs d'onde.

a- Spectromètres dispersifs

Les premiers spectromètres infrarouges sont de type dispersif. Ces appareils sont conçus selon le schéma de principe représenté sur la Figure II-10 :

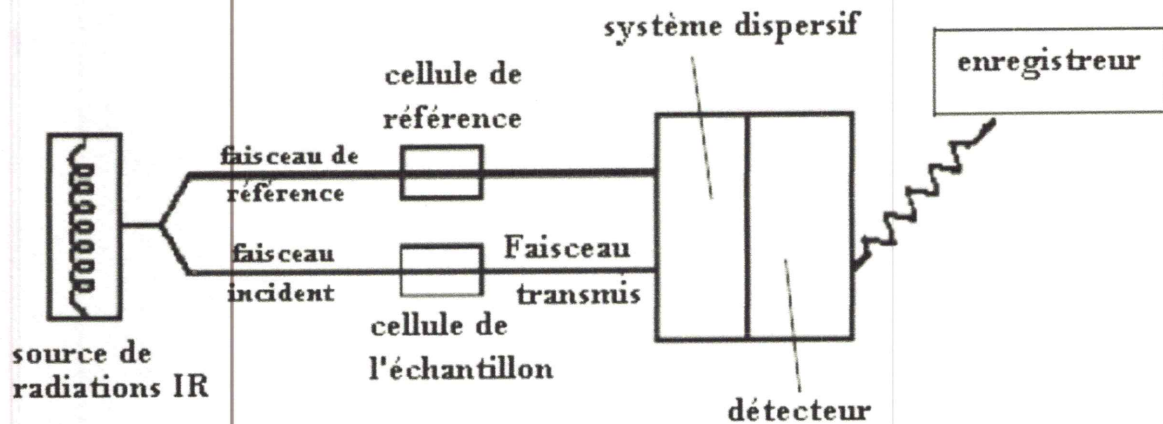


Figure II-10 : Schéma de principe d'un spectromètre IR dispersif.

Ces instruments séparent les fréquences de l'énergie émise à partir de la source infrarouge à l'aide d'un prisme (en chlorure de sodium utilisable jusqu'à 650 cm^{-1} ou en bromure de potassium utilisable jusqu'à 400 cm^{-1}) ou de réseaux, éléments dispersifs plus efficaces (bloc de silice sur lequel on a gravé des traits métalliques en surface).

Le détecteur mesure la quantité d'énergie pour chaque fréquence qui passe à travers l'échantillon. Il en résulte un spectre qui est le tracé de l'intensité en fonction du nombre d'onde $I = f(\bar{\nu})$. Les détecteurs utilisés antérieurement étaient de type thermique (thermocouples). Les inconvénients de ces appareils sont :

- la relative lenteur des mesures (étant donné que l'instrument mesure chaque fréquence individuellement, l'enregistrement d'un échantillon prend de 10 à 15 minutes),
- la relative insensibilité (la détection nécessite une quantité raisonnable de produit pour une analyse exploitable). Actuellement, il est nécessaire de détecter 0,01 % d'un composé dans une matrice ou 10 ppb d'une substance dans l'air.
- la complexité mécanique (existence de certaines parties mobiles toutes sujettes à des problèmes de casse mécanique) [15].

b- Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR) (non dispersifs)

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre était celle de la lenteur de l'acquisition.

II.2.2.3. Fonctionnement du spectromètre FT-IR

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Figure II-11) :

- Une source lumineuse
- Un dispositif permettant de générer les interférences.
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type :
 - pyroélectrique (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les deux faces du détecteur) comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate),
 - photoélectrique (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons) comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte [15].
- Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

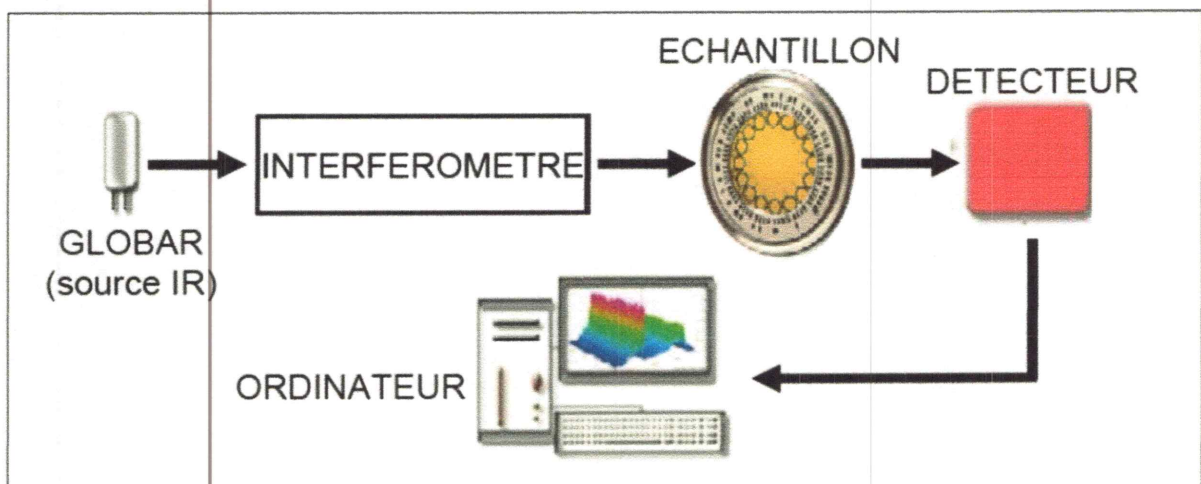


Figure II-11 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR [15]

II.3. Caractérisation structurale

II.3.1. Diffractométrie des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode de caractérisation structurale dans le domaine des matériaux [11]. Cette méthode de caractérisation ne s'applique qu'aux matériaux cristallisés (mono ou polycristallins).

II.3.1.1. Principe

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure II-12).

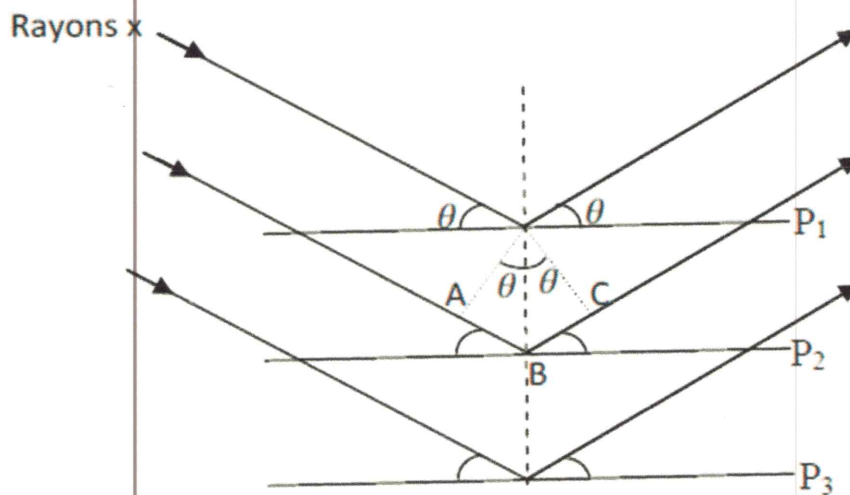


Figure II-12 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indice h, k et l.

II.3.1.2. Diffractomètre RX :

Le dispositif expérimental de la DRX est représenté sur la Figure II-13. Il comprend:

- Un tube à rayons X monochromatique, le porte échantillon et le détecteur des photons X.
- Un cercle goniométrique sur lequel se déplace le détecteur des rayons X et un cercle de focalisation sur lequel le rayonnement diffusé est concentré avant la détection [11].

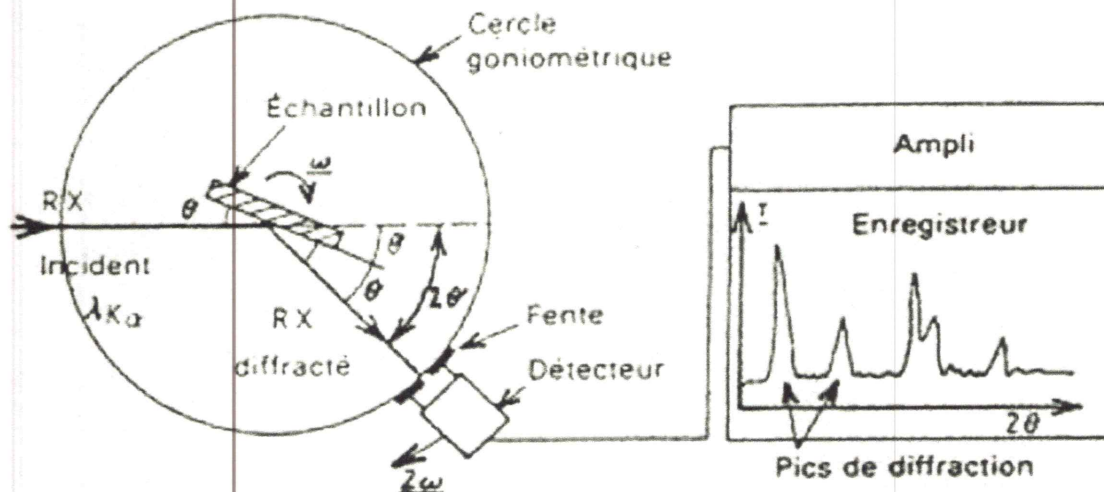


Figure II-13 Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X

Les rayons X incidents sont diffractés par l'échantillon et récoltés par le détecteur des photons X. Ce détecteur compte le nombre de photons reçus en fonction de l'angle 2θ formé entre le détecteur et le faisceau de rayons X incidents. On obtient ainsi des diagrammes de diffraction nous donnant l'intensité de photons diffractés (nombre de coups) en fonction de 2θ . La longueur d'onde des rayons X dépend de la nature de l'anticathode utilisée pour leur génération.

La source est fixée à une inclinaison très faible et le détecteur est animé d'un mouvement de rotation. Un balayage des angles est alors effectué. Lorsqu'un angle correspondant à une famille de plans (hkl) où la relation de Bragg est satisfaite, le détecteur enregistre une augmentation de l'intensité diffractée. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, puis ils sont amplifiés par un système électronique. Le signal électrique est envoyé vers un ordinateur qui donne l'allure du spectre avec les différents pics de diffraction. La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II-5})$$

Avec :

d : Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant deux plans consécutifs d'indice (hkl).

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

II.3.1.3. Exploitation des résultats

Les expériences de diffraction des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffraction. Chaque pic correspond à une famille de plans réticulaires d'indice (hkl). L'identification de la phase et de ces paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux.

Le calcul de la taille des grains se fait grâce à la méthode de Scherrer basée sur l'élargissement des pics de diffraction lié à la taille des cristallites :

$$D = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{II-6})$$

D : Diamètre moyen des cristallites.

λ : Longueur d'onde des rayons X.

β : Représente la largeur à mi-hauteur du pic.

θ : Angle de diffraction de la raie (hkl).

II.3.2. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM : Atomic Force Microscopy) fait partie de la famille des microscopies à champ proche (ou microscopies à sonde locale). Les images en trois dimensions sont obtenues par balayage d'une surface à l'aide d'une sonde. Le premier microscope à champ proche qui ait vu le jour est le microscope à effet de tunnel (STM) mis au point en 1982 par Binnig et Rohrer d'IBM Zurich (prix Nobel de physique en 1986). Dans ce cas, la sonde est une pointe conductrice placée à quelques angströms de la surface. Aussi, l'échantillon doit être conducteur. L'image s'obtient par détection du courant d'électrons qui s'établit entre la pointe et la surface, par effet tunnel. La résolution verticale est de 0.01. L'inconvénient majeur du microscope à effet tunnel, est qu'il n'est pas adapté à l'étude des matériaux non conducteurs tels que les polymères et les systèmes biologiques. En 1986, Binnig, Quate et Berger ont inventé le microscope à force atomique en mode contact pour remédier à cet inconvénient. L'échantillon peut être conducteur ou isolant et l'image est obtenue par détection des forces d'interactions interatomiques entre une pointe et la surface [16].

Le principe de l'AFM est de balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un levier muni d'une pointe pour en avoir une image en trois dimensions avec une résolution spatiale allant de quelques dizaines de microns au dixième de nanomètre (Figure II-14). La troisième dimension est égale au déplacement vertical (z) de la cale piézoélectrique, si la hauteur (h) entre le support fixe du levier et le point de contact M est constant. Or h dépend de la déflexion (f) mesurée par le système {photodiodes + laser}. La coopération de tous ces éléments permet de balayer la surface à h constant en asservissant z .

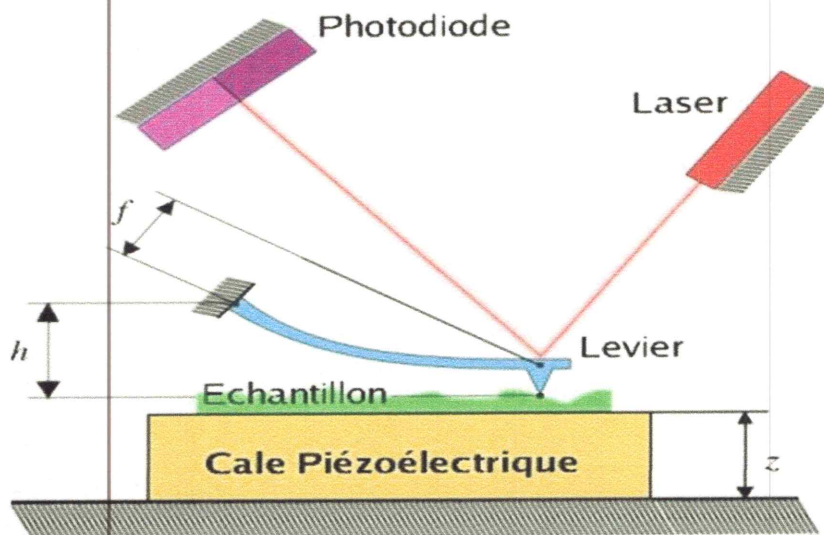


Figure II-14 : Microscopie à fore atomique (AFM).

La caractérisation par AFM constitue une méthode non destructive d'analyse de la topographie d'un échantillon donné. De là, on peut avoir des renseignements complémentaires au MEB comme la morphologie de la surface par une vue 3D et aussi la rugosité de la surface analysée [16].

II.3.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une des méthodes d'observation et d'analyse les plus usitées en géologie, science des matériaux et biologie. Cette technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

II.3.3.1. Principe

Le microscope électronique à balayage n'est pas proprement dit un microscope conventionnel dans le sens optique du terme. En effet, il n'y a pas formation d'une image par une lentille objectif comme cela est le cas en microscopie optique et en microscopie

électronique en transmission mais l'image est formée de manière séquentielle en balayant la surface de l'échantillon et en recueillant les particules émises [17].

II.3.3.2. Dispositif expérimentale

Le microscope électronique à balayage fournit des images différentes dont les informations peuvent être complémentaires.

La cathode est placée dans un vide plus ou moins poussé qui dépend de la nature du filament, 10^{-5} torr pour un filament de tungstène à 10^{-11} torr pour un canon à émission de champ [17].

Le microscope est constitué des étages suivants (Figure II-15) :

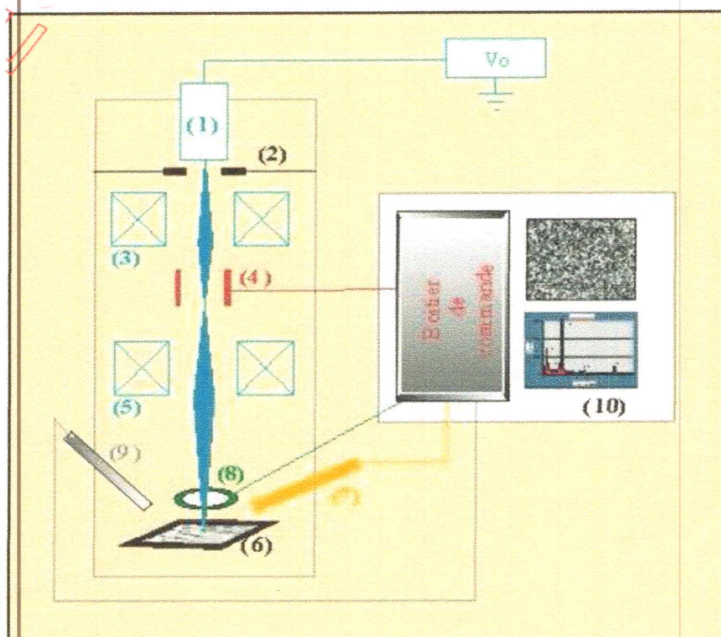


Figure II-15 : Schéma résumant les composants essentiels d'un microscope électronique à balayage.

- Le canon à électrons (1) qui produit le faisceau électronique
- L'anode est à la masse (2). Le filament est soit un filament de tungstène, de LaB_6 ou à effet de champ.
- Le système de condenseurs (3). Ces condenseurs permettent d'agir sur l'ouverture du faisceau et donc sur la taille de la sonde d'analyse (jusqu'à 0.5 nm).
- Le système de balayage (4) formé par les bobines de déflexion permet de déplacer la sonde sur l'objet.

- Une lentille objectif (5) qui projette le spot sur l'échantillon.
- Echantillon-Détecteur: L'échantillon qui peut être massif (6) est porté par une platine eucentrique permettant des mouvements en x, y, z, f et φ . Différents types de détecteurs servent à compter les particules émises :
 - (7) détecteurs d'électrons secondaires,
 - (8) détecteurs de rayons X.
 - (9) détecteurs d'électrons rétrodiffusés.
- Formation de l'image-Traitement de l'information: Les signaux provenant des détecteurs produisent sur un écran fluorescent une image en noir et blanc. On peut également numériser les images et traiter l'information (traitement du contraste, intégration, filtrage, ...)

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté les techniques de caractérisations les plus répandues dans le domaine des sciences des matériaux. Nous avons utilisé quelques une pour mettre en évidence le caractère conducteur de nos films, déterminer le gap optique et les domaines d'absorptions des échantillons étudiés.



CHAPITRE 3
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

Introduction

Après une brève description de la synthèse chimique des poudres composites polymères PS/PANI à partir desquelles les films étudiés ont été préparés, ce chapitre sera consacré à la présentation des résultats obtenus par la caractérisation électrique et optique, ainsi qu'à l'interprétation des mesures.

III.1. Préparation des échantillons

III.1.1. Elaboration des poudres composites conductrices de PS/PANI

Une série de matériaux composites conducteurs en volume ont été préparés en faisant réagir différents volumes du monomère d'aniline avec des particules de PS ayant une densité de 860000 Da. L'acide organique Dodecyl Benzene Sulfonique (DBSA) a été utilisé comme dopant. Le protocole adopté est le suivant: Pour la préparation du sel d'anilinium, la quantité d'aniline estimée a été dissoute dans le volume nécessaire de la solution acide. La solution résultante a été agitée vigoureusement grâce à un agitateur magnétique pendant 1 heure. Une quantité déterminée de particules de PS a été ensuite ajoutée à la solution. L'agitation de la dispersion obtenue a été maintenue pendant une heure supplémentaire jusqu'à obtention d'un mélange de dispersion homogène. A la fin, la solution d'oxydant (solution aqueuse de persulfate d'ammonium) a été ajoutée à la dispersion. A la fin du processus, la dispersion de couleur vert foncé obtenue a été rincée avec de l'eau distillée pour éliminer les résidus de réaction. Les particules de PS/PANI précipitées ont ensuite été filtrées à travers un Buchner. Après filtration, les particules ont été séchées sous vide pendant 48 h à une température de 60 °C [18].

III.1.2. Elaboration des films de PS/PANI

A partir des particules synthétisées, des films ont été élaborés par évaporation de solvant pour différentes concentrations de PANI. Les poudres composites de concentration de PANI variant entre 0.1 et 10 % en masse ont été dissoutes dans le solvant dichlorométhane dans une proportion de 5 % de poudre dans la solution. A la fin de l'agitation, la solution a été versée dans un bécher contenant une lame de verre de façon à immerger complètement la surface de la lame. Les béchers ont ensuite été placés sous une hotte pour évaporer le solvant [18].

III.2. Propriétés électriques

III.2.1. Technique du déclin de potentiel

La mesure du déclin de potentiel a été menée sous les conditions suivantes:

Tension de pointe : $V_P=6$ KV

Tension de grille : $V_G=500$ V

Temps de chargement : $t_c=30$ s

Distance entre la pointe et l'échantillon : $D=1$ cm

Distance entre la grille et l'échantillon : $d=5$

Taux d'humidité : $R_H=45,4\%$

Température : $T=74,5$ °F

Temps de mesure : $t=10$ min

Pas de mesure : $p=200$ ms.

La Figure III-1 Représente une courbe typique du déclin de potentiel à la surface d'un film de polystyrène contenant 0.5 % en masse de PANI.

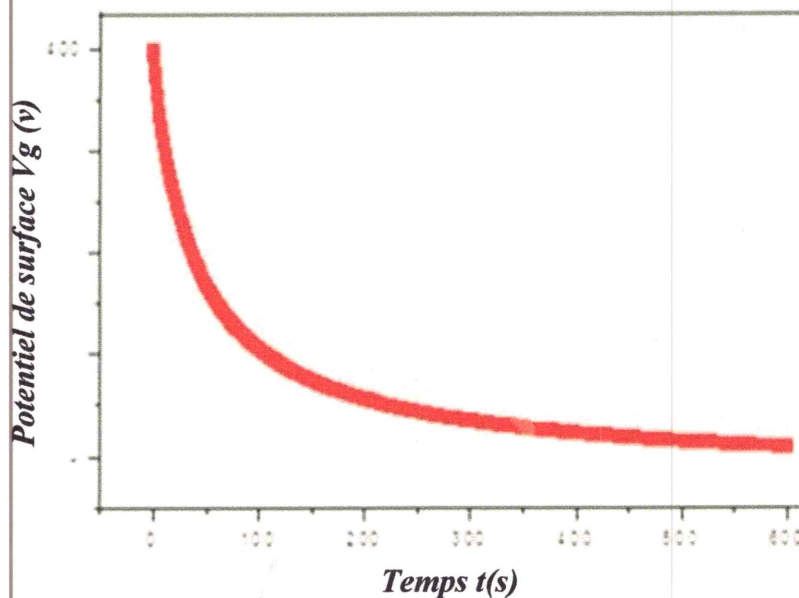


Figure III-1: Evolution du potentiel de surface en fonction du temps d'un film de polystyrène contenant 0.5 % en masse de PANI.

Nous remarquons une diminution rapide du potentiel de surface pendant les premières centaines de secondes ($\Delta t=150$ s), le déclin devient plus lent pour des temps supérieurs à Δt .

Ceci s'explique par le fait que le film à une certaine conductivité qui permet l'évacuation des charges accumulées vers la masse.

Nous remarquons toute fois la persistance d'une charge résiduelle liée à la valeur de la conductivité du film contrôlée par la quantité de PANI. Cette dernière est responsable de l'établissement de chemins conducteurs dans le film. En effet une comparaison pour différentes concentrations de PANI illustrée par la Figure III-2 montre une amélioration de la conductivité pour des concentrations croissantes de PANI.

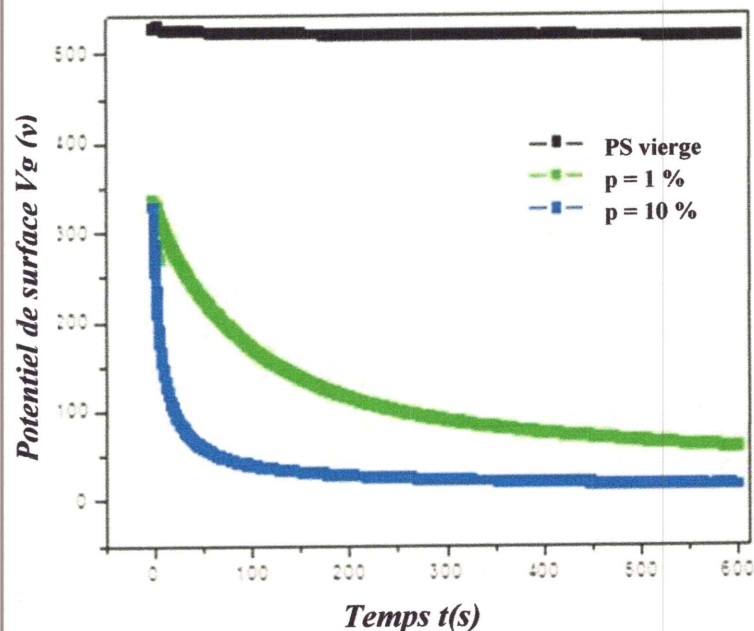


Figure III-2: Courbes de déclin de potentiel pour des films de PS contenant différentes concentrations P de PANI.

On remarque que le PS vierge accumule toutes les charges déposées car le potentiel de surface est pratiquement égal au potentiel appliqué à la grille (500 V). Ceci reflète bien le caractère isolant du film. En contrepartie, la concentration croissante de PANI dans les autres films entraîne un déclin plus rapide du potentiel de surface. L'évacuation des charges vers la masse survient plus rapidement et correspond à une conductivité croissante des films due à l'établissement de chemins conducteurs dans la matrice suite à la percolation des amas de PANI dispersés dans le PS. En effet, ces chemins conducteurs augmentent avec l'augmentation de la quantité de PANI incorporée dans le film en améliorant sa conductivité tout en prêtant leur couleur verte à la matrice. Le film contenant 10 % de PANI, évacue les charges dans un laps de temps inférieur à 100 s, alors que pour le film contenant 1 % de

PANI, on observe une charge résiduelle à la fin de la mesure dénotant une conductivité plus faible.

III.2.2. Technique des quatre pointes

Nous avons pu estimer la conductivité de nos films par la technique des quatre pointes. Une mesure de résistivité sur un échantillon test contenant 10 % de PANI a été effectuée en appliquant une tension V de 90 V et en mesurant le courant I traversant le film. Ce courant a été estimé à 3 μ A. On en déduit la résistance de l'échantillon en utilisant la loi d'ohm ($R=V/I$).

La longueur ℓ du film est de 2 cm et son épaisseur e est d'environ 1 mm. La surface S traversée par le courant sera donc $S= 1 \times 100 \text{ mm}^2$ (la largeur du film est de 1 cm).

D'autre part on sait que $R = \frac{\ell}{\sigma S}$ (III-1)

D'où: $\sigma = \frac{\ell \cdot I}{V \cdot S} = 0,666 \cdot 10^{-2} \text{ S/cm} \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$.

Cette valeur correspond à celle relevée sur des échantillons similaires [16]. D'après les courbes d'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence illustrées par la figure III-3, le film contenant 10 % de PANI présente une conductivité DC (identifiée par le plateau) de l'ordre de 10^{-3} . Les autres films à (0 %-1 %) ne présentent pas de conductivité DC décelable, Ceci est confirmé par les mesures quatre pointes effectuées sur les faibles concentrations. Aucun courant décelable n'a été enregistré permettant l'évaluation de la conductivité des films.

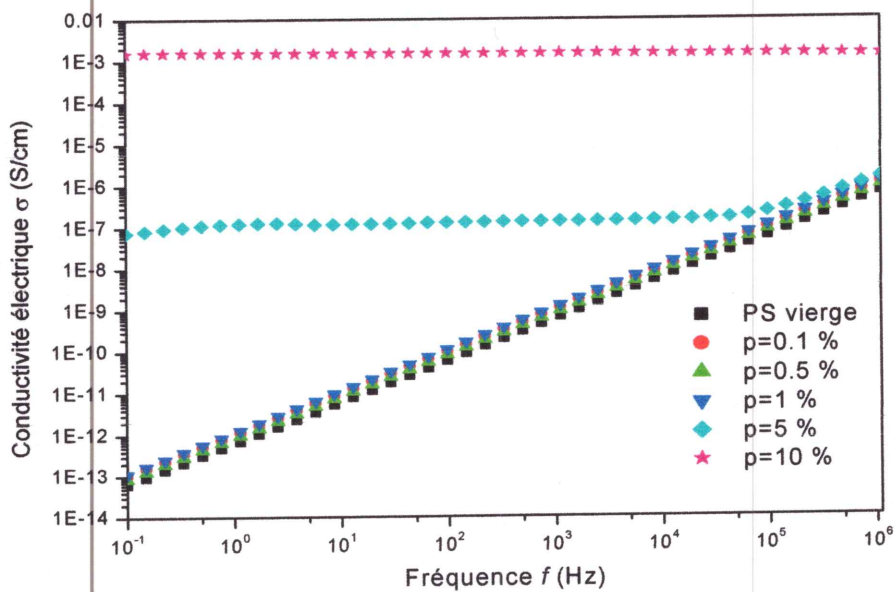


Figure III-3: Evolution de la conductivité des films de PS/PANI en fonction de la fréquence pour différentes concentrations P de PANI [18].



III.3. Propriétés optiques

III.3.1. Spectroscopie UV-visible

La figure III-4 montre un spectre de transmission dans la bande UV-visible obtenu pour l'ensemble des films de PS/PANI (PS vierge, p=0.5 % p= 1 % et p=10 %).

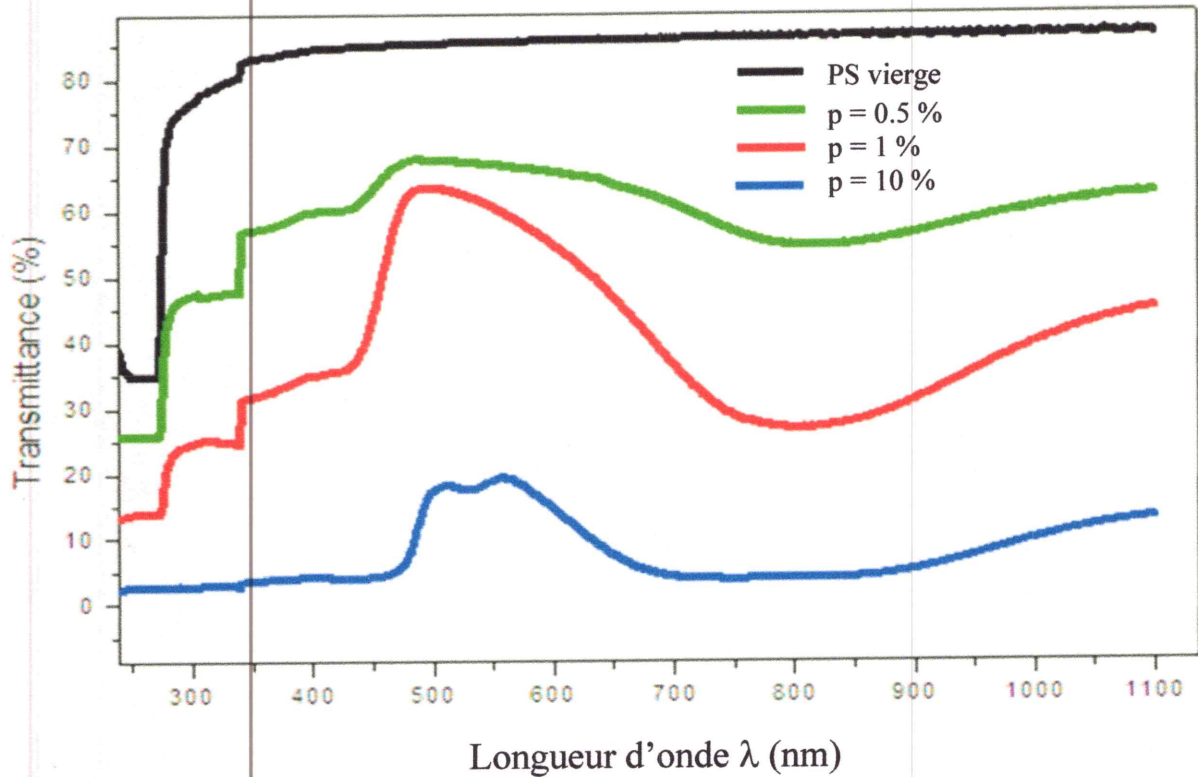
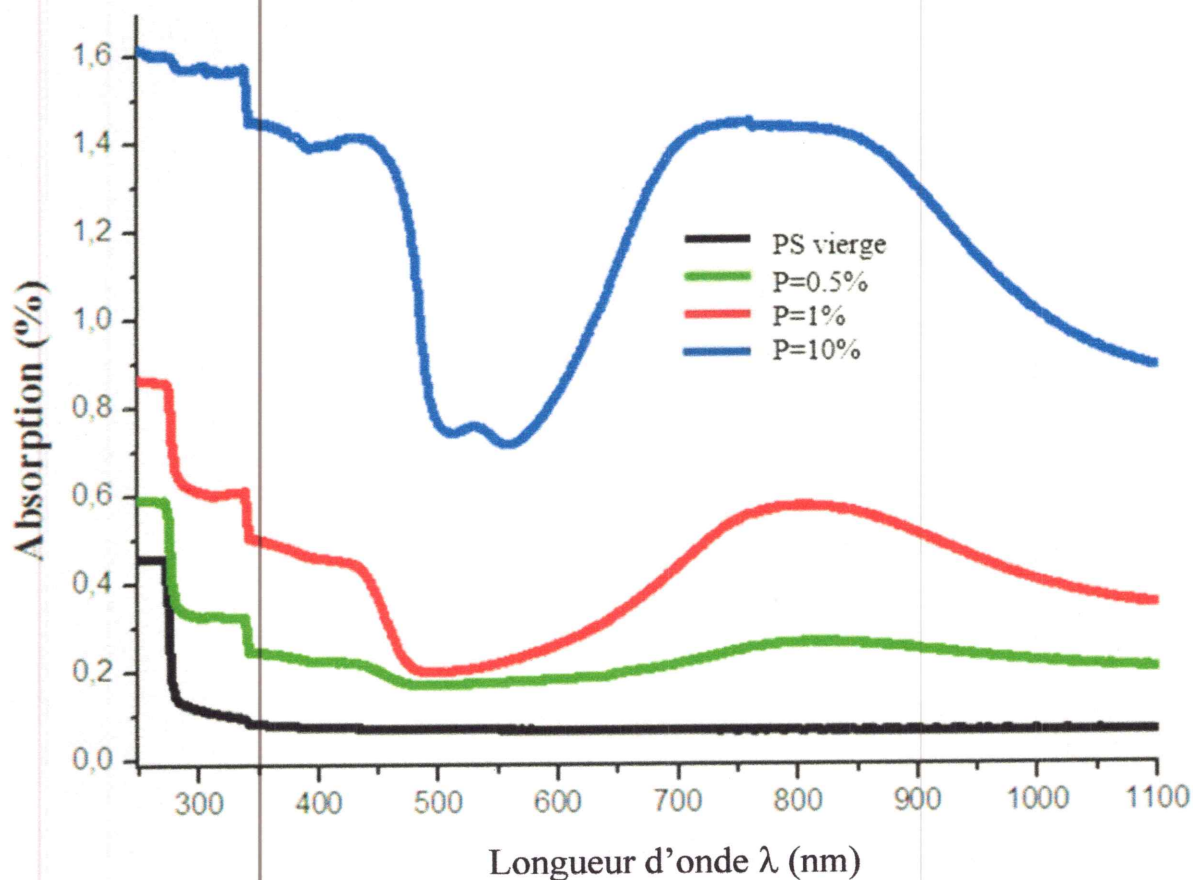


Figure III-4: Transmittance UV-vis de films de PS contenant différentes concentrations P de PANI.

On observe que la transmittance du PS vierge est supérieure à 80 % et stabilise entre 350-1100 nm. Ce qui se traduit par le fait que toute la lumière est transmise ce qui est bien prévisible vu que le film est transparent. Pour les autres films (0.5 %, 1 % et 10 %) la transmittance diminue dans la gamme des longueurs d'onde 300-450 nm et autour du 800 nm.

La Figure III-5 montre un spectre de l'absorbance dans la bande UV-Visible obtenu pour l'ensemble des films de PS/PANI (PS vierge, $p=0.5\%$, $p=1\%$ et $p=10\%$).



La figure III-5: Absorbance UV-vis de films de PS contenant différentes concentrations P de PANI.

On remarque que l'absorbance du PS vierge est presque nulle, ce qui correspond à une transmission totale de la lumière incidente. Pour les autres films, on voit que l'absorbance augmente proportionnellement avec le contenu de PANI ($p=0.5\%$, $p=1\%$ et $p=10\%$). On remarque ici aussi que la PANI absorbe entre (400-500 nm) et entre (750-850 nm) de longueur d'onde. Ce sont les mêmes observations faites sur la transmittance des films.

La figure III-6-a et b représentant respectivement la transmittance et l'absorbance du film de PS contenant 10 % de PANI montre clairement l'existence de deux zones d'absorption.

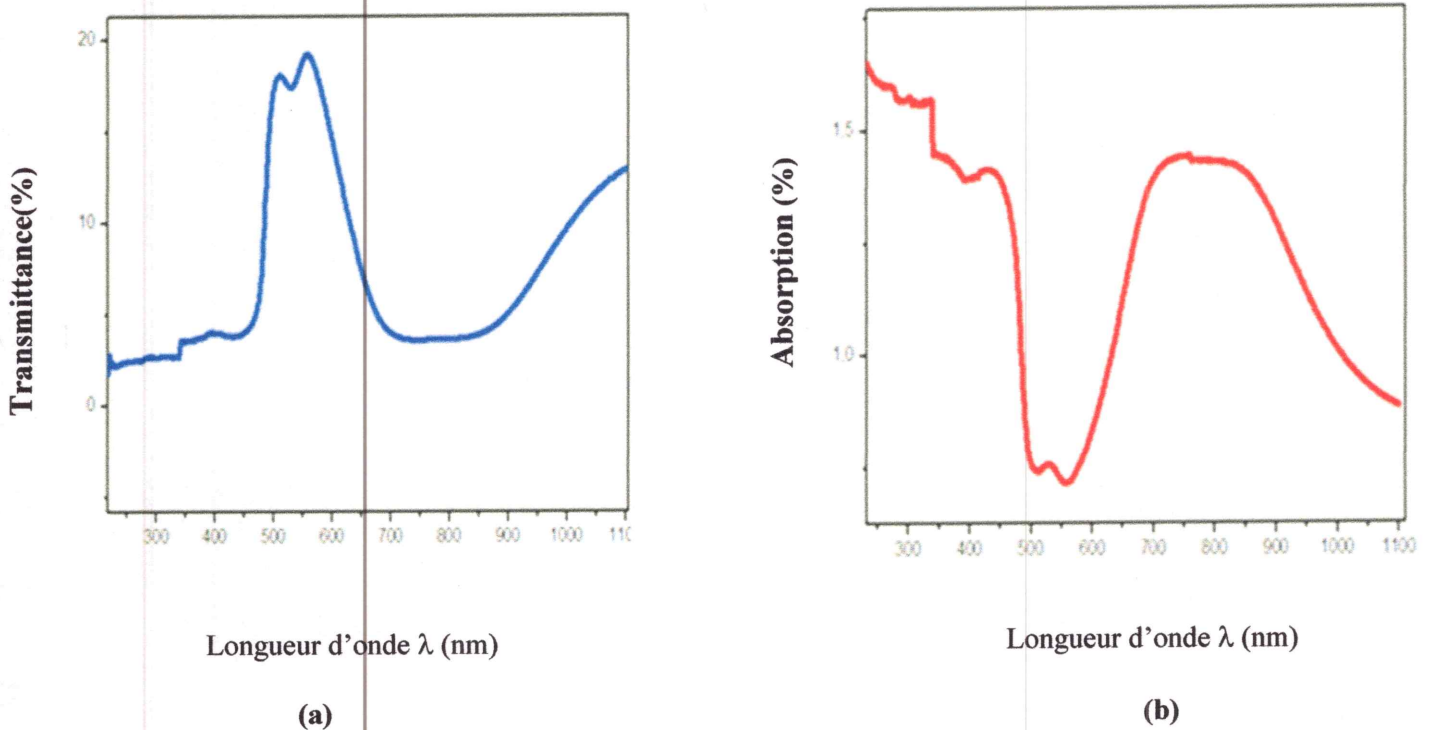


Figure III-6: Spectre UV-vis de films de PS contenant différentes concentrations de PANI : (a) transmittance, (b) absorbance.

On remarque que plus la concentration de PANI augmente plus la transmittance diminue particulièrement autour 800 nm. Ceci peut être expliqué par le fait que premièrement le film devient moins transparent et deuxièmement que la PANI absorbe dans le domaine infrarouge correspondant à cette longueur d'onde ($\lambda_{IR} > 700$ nm) [19]. En effet les films prennent une couleur vert clair aux faibles concentrations. Cette couleur devient plus foncée aux fortes concentrations. Ceci est bien illustré par les figures de transmittance (a) et d'absorbance (b) (Figure III-6) en fonction de la concentration de PANI.

Les spectre de transmittance sont exploitée pour déterminer la valeur des gap optique E_g des films en utilisant la loi de Tauc [20].

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \tag{III-2}$$

en traçant l'évolution de la variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ [20]. la Figure III-7 regroupe les courbes déduites pour les différents films.

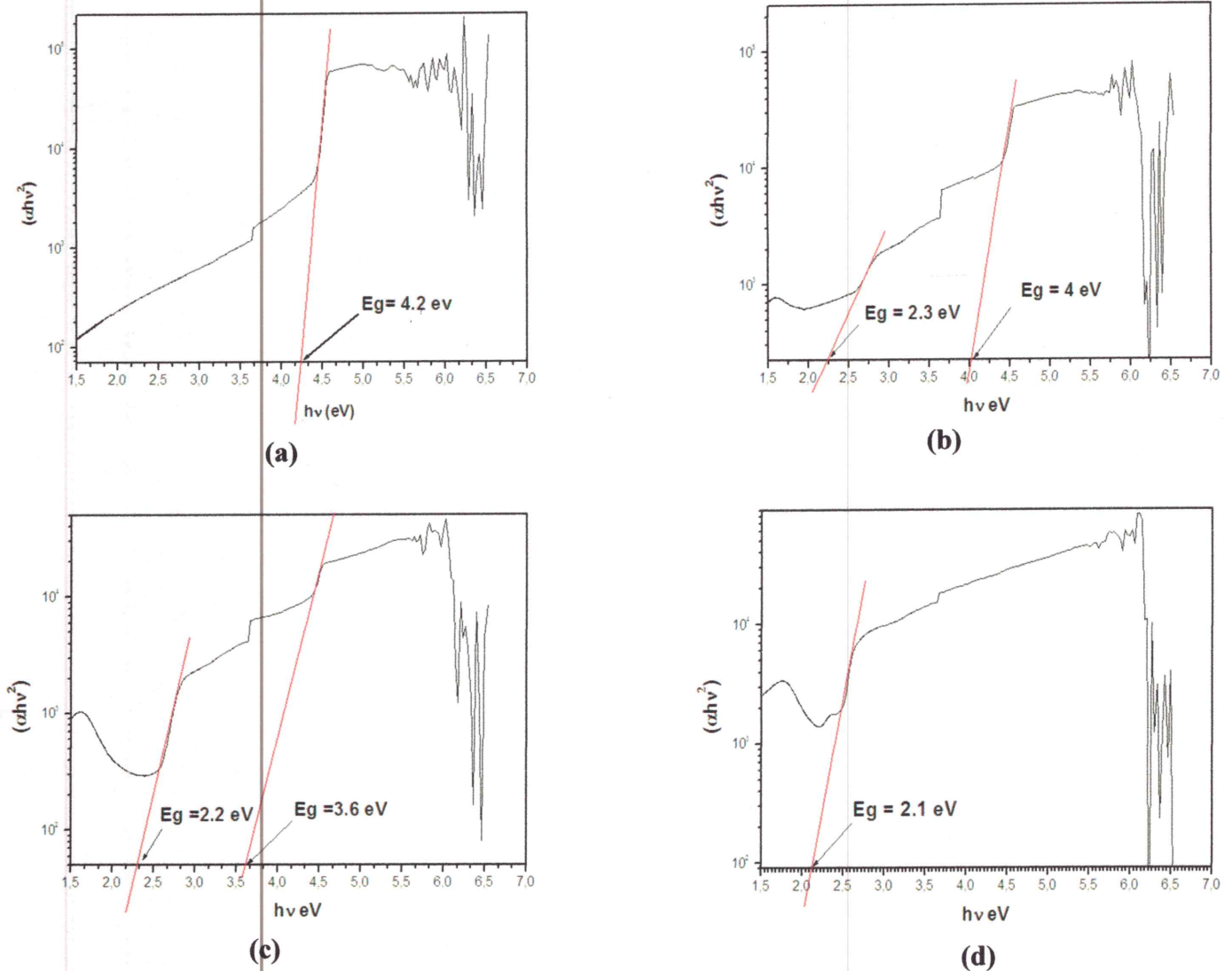


Figure III-7: Variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ pour différentes concentrations P de PANI: (a) le PS vierge, (b) p=0.5 %, (c) p=1 %, (d) p= 10 %.

Nous remarquons la présence de deux bandes d'absorption matérialisées par les zones linéaires correspondant à des gaps optiques de 4.2 (eV) et 2.1 (eV) pour le film vierge et le PS/PANI. Ces énergies d'absorption commencent à diminuer en fonction de la concentration croissante de PANI. Ceci peut être expliqué par le phénomène de percolation de la PANI dans les films. En effet pour le film vierge, le gap optique a été estimé à 4.2 (eV), valeur très élevée correspondant à l'état isolant du polystyrène transparent qui transmet tout le spectre visible. A 0.5 % de PANI, aucun changement perceptible n'est observé pour cette valeur mais nous avons décelé la présence d'une autre énergie d'absorption estimée à 2.3 (eV) introduite probablement par la PANI qui par son état conducteur contribue à l'absorption d'une partie du spectre donnant une couleur vert pale au film (absorption dans le rouge). Pour une

concentration plus importante (1 %), les deux énergies diminuent. Ceci est probablement dû à l'augmentation de la conductivité par le phénomène de percolation des grains de PANI qui contribuent à créer des chemins conducteur dans la matrice qui devient de ce fait semi-conductrice. Ceci est d'ailleurs confirmé par la couleur du film qui devient plus foncée. Le spectre (d) correspondant à 10 % de pani montre bien la disparation du gap du film isolant on déduit donc qu'à 10 % de pani, le film est complètement conducteurs.

III.3.2. Spectroscopie infrarouge

La Figure III-8 représente les spectres IR en transmission de nos films.

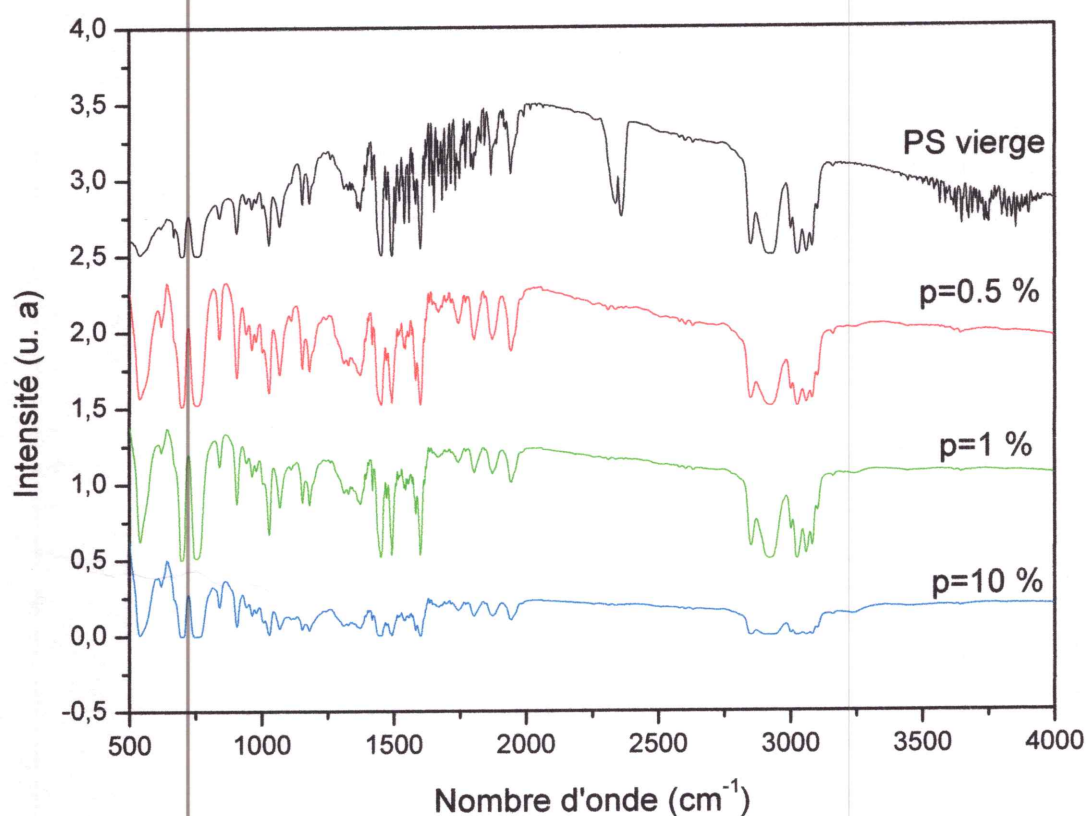


Figure III-8: Spectres IR du PS contenant différentes concentrations du PANI

Le spectre du PS vierge se caractérise par des pics de transmission situés respectivement à 530 cm^{-1} , $700\text{-}760\text{ cm}^{-1}$, 1450 cm^{-1} , $1750\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ et $2850\text{-}3050\text{ cm}^{-1}$. Les pics entre 3500 et 4000 cm^{-1} sont probablement des pics parasites. En effet, en comparant avec le spectre IR typique du PS (Figure III-9) existant dans la littérature [21], on a pu identifier certains pics relatifs au matériau.

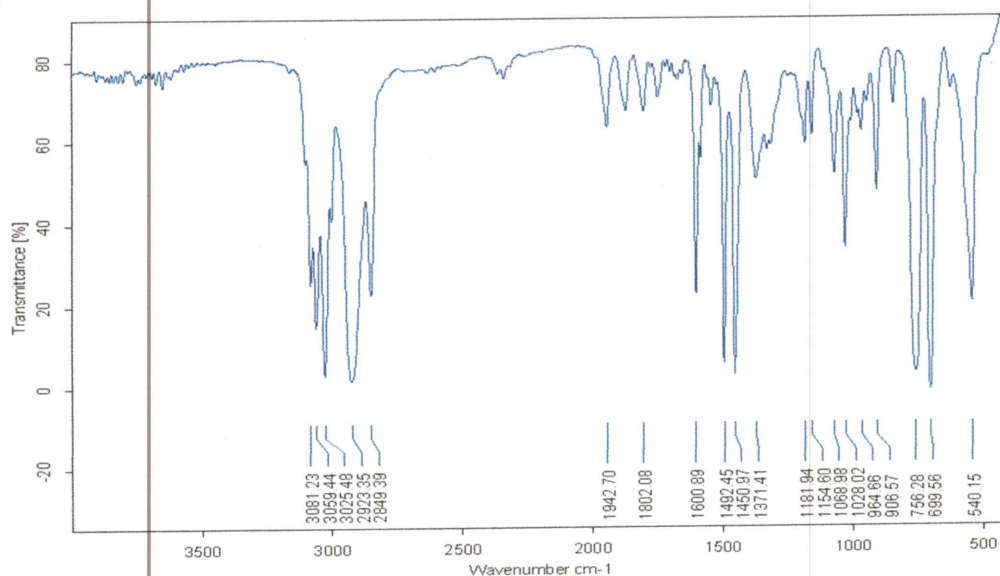


Figure III-9: Spectre IR du polystyrène [21].

Le tableau III-1 donne les positions et les affectations des bande de vibration IR du PS.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Assignations
3066 et 3026	Vibration d'élongation des C-H aromatiques
2922 et 2851	Vibration d'élongation des C-H aliphatiques
1666 –1945	Consensuelle et de combinaison des bandes monosubstitué aromatique
1491, 1449 et 1599	Vibration d'élongation des C= C aromatiques
1188 –1368	Vibration de flexion des C-H aliphatiques
1026	Vibration de flexion des C-H aliphatiques
698–756, 543	Vibration d'élongation des C-H aromatiques

Tableaux III-1: Positions et affectations des bandes de vibrations IR du PS.

Le pic à 2300 cm⁻¹ est probablement un bruit introduit par l'appareil, il disparaît pour les autres échantillons. Nous remarquons que les pics caractéristiques du polystyrène diminuent en intensité en fonction de la concentration croissante de PANI. Ceci est probablement dû aux contraintes induites par la présence de la PANI qui gênerait le mouvement des liaisons du PS, les liaisons rencontrant de plus en plus d'entraves dans leur mouvement vibratoire.

De la même manière, on aurait pu aussi identifier les liaisons chimiques de la PANI en comparant avec la Figure III-10 [22]. Généralement, le pic à 3410 cm⁻¹ peut être attribué au

groupement -OH des molécules d'eau absorbées. Les pics caractéristiques à 1580 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} correspondent à l'anneau quinoïde (Q) et le cycle benzénique, respectivement. Les bandes de la gamme $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux liaisons C-N. La bande à 1130 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de la liaison N=Q=N, caractéristique de la polyaniline base. Ces pics sont malheureusement confondus avec ceux du polystyrène et il n'a pas été possible de voir leur évolution en fonction de la concentration.

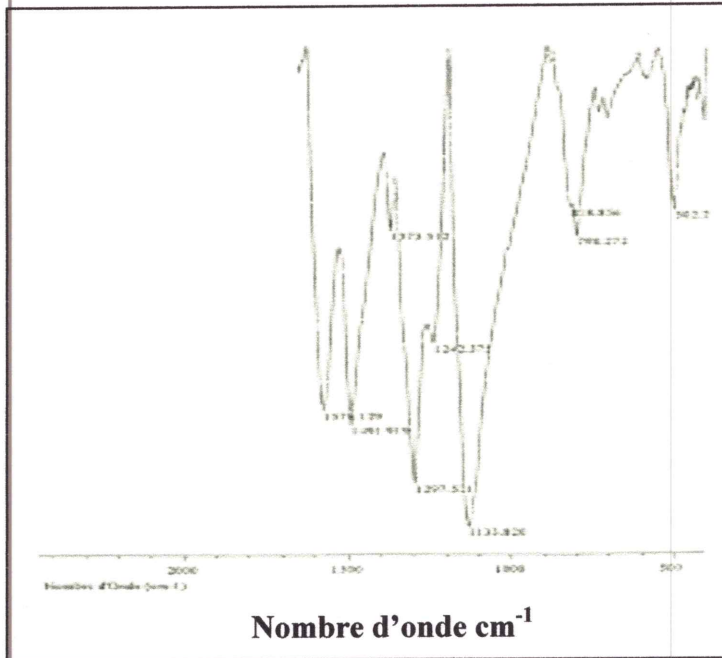


Figure III-10: Spectre IR de PANI-dopée [22].

Conclusion

L'étude du comportement des propriétés optiques et électriques des films de PS/PANI à différentes concentrations de PANI nous a menée aux observations suivantes :

- la conductivité des échantillons augmente avec la concentration croissante de PANI.
- les films absorbent dans le proche infra-rouge.
- le gap optique du PS diminue avec la concentration croissante de PANI.
- la diminution de certains pics de PS en IR confirme l'introduction de PANI dans la matrice.

Conclusion générale

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la caractérisation de films polymères conducteurs de polystyrène/polyaniline en vue de leur utilisation dans les dispositifs photovoltaïques et optoélectroniques.

Les mesures électriques par la technique du déclin de potentiel ont montré que les films sont conducteurs, leur conductivité augmentant avec la quantité croissante de polyaniline (PANI). La conductivité des films a été estimée à 10^{-3} S/cm pour un échantillon test contenant 10 % en masse de PANI. Cette valeur est comparable à celle des semi-conducteurs, d'où la possibilité d'utiliser ces films comme couches semi-conductrices.

La caractérisation optique par la technique UV-visible a montré que les films absorbent de plus en plus dans l'infra-rouge en fonction d'une concentration croissante de PANI. En effet les films deviennent plus foncés. Par ailleurs, on observe, une diminution du gap optique inversement proportionnelle à la concentration de PANI confirmant l'amélioration de la conductivité suite à la percolation des amas de PANI. Ces observations laissent envisager leur utilisation comme couches actives dans les cellules photovoltaïques ou dans les photo-détecteurs.

En perspective nous proposons de réaliser un prototype de cellule photovoltaïque constitué de notre couche organique prise en sandwich entre du verre conducteur (ITO) et une couche d'aluminium.

Références

- [1] S. Mahiout, "Mettre en valeur ou bannir le polystyrène-approches dans un cadre développement durable", Thèse de doctorat, Université de Sherbrooke, Mai 2014.
- [2] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polystyr%C3%A8ne>
- [3] H. Bejbouji, "Optimisation des matériaux d'électrode dans les diodes électroluminescentes organiques et les cellules solaires organiques", Thèse de doctorat, Université de Hassan Premier, Décembre 2009.
- [4] R. de Surville., M. Jozefowicz., L. Yut., J. Perichon et R. Buvet, "Electrochemical chains using protolytic organic semiconductors, " *Electrochimica Acta*, 1968, 13, p. 1451.
- [5] E. M. Geniès., M. Lapkowski., C. Tsintavis, "La polyaniline : préparations, propriétés et applications", *New J. Chem.*, 1988, 12, p. 181.
- [6] R. Baghi, "Émissions biogéniques de composés organiques volatils en région méditerranéenne, développement instrumental, mesures et modélisation", Thèse de Doctorat, L'Université Toulouse III, 2013
- [7] E. M. Geniès., M. J. Lapkowski, "Classification of electrochemically active polymère", *Electroanal. Chem.*, 1987, p. 236,199.
- [8] J. L. Brédas., G. B. Street, "Polarons and bipolarons and solitons in conducting polymers", *acc. chem. res.*, 1985, 18, p. 309-315.
- [9] C. Vanga Bouanga, "Elaboration et caractérisation de composites polymères Conducteurs", Thèse de doctorat, Université du Maine, Octobre (2010)
- [10] M. Zoeter., Y. Baalbaki ., C. Fakh, "Caractérisation des nanocouches de mélanges de polystyrène et de polyaniline dopée en vue de leur utilisation dans l'affichage lumineux", *Journal of Electron Devices*, 2003, 1, p. 10-16,
- [11] S. Chelouche, "propriétés des fenêtres optiques ZnO:Al pour cellules solaires en couches minces à base de CIGS", Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas-Setif , (2012).
- [12] M. Remadnia., M. Nemamcha., L. Herous, "Etude du déclin de potentiel d'une surface chargée par une décharge Electrique de type couronne", 4th International Conference on Computer Integrated Manufacturing, 2007, 11, p.03-04.
- [13] F. Rouessac., A. Rouessac, D. CruchéAnalyse, "Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes", 6^{ème} édition, Dunod, Paris (2004)
- [14] F. Rouessoc, A. Rouessoc, " Analyse chimique Méthodes. Techniques Instrumentales Modernes. Cours et Exercices résolus", 4^{ème} Ed, Dunod, Paris (1997).

- [15] <http://www.guyane.univ-ag.fr/l3ma/images/PDF/raman.pdf>
- [16] <http://fabrice.detrez.free.fr/Doc/AFM.pdf>
- [17] http://www.impmc.jussieu.fr/~menguy/PDFs/MET_MEB/Cours_MEB_1.pdf
- [18] D. Mezdour, M. Tabellout, J.-F. Bardeau, S. Sahli, "Dielectric and electrical properties of PANI composite films", North African Workshop on Dielectric Materials for Photovoltaic Systems (NAWDMPV) 2014, doi: 10.1109/NAWDMPV.2014.6997612, 2014, page(s): 1 – 4
- [19] <http://www.google.com/patents/DE69806164D1?hl=fr&cl=fr>
- [20] J.M. Navaro, "Cellule photovoltaïques organique transparentes dans le visible", Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Octobre 2008
- [21] http://plateforme-chimie.utinam.cnrs.fr/doku.php?id=exemples_de_spectres_ir&do=edit&rev=
- [22] S. Picart, F. Miomandre, V. Launay, « A la découverte de l'univers fabuleux de la polyaniline" Bulletin de l'union des physiciens, 95 (2001), p.581-592.

Résumé

Dans ce travail nous avons caractérisé des échantillons de polystyrène (PS) contenant différentes concentrations de polyaniline (PANI) allant de 0.5 à 10 % en masse. La caractérisation des échantillons a été faite par la technique de déclin de potentiel, la spectrophotométrie UV-visible et la spectroscopie infrarouge. Le déclin de potentiel a permis de donner une estimation qualitative de la conductivité des films. Cette dernière a été évaluée à 10^{-3} S/cm par la technique des quatre pointes, valeur compétitive à celle des semi-conducteurs. La caractérisation optique a montré l'existence de deux zones d'absorptions dont l'une dans le proche infra-rouge permettant leur utilisation dans les dispositifs photovoltaïques.