



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID-TLEMEN

Faculté du Sciences – Département de Physique

## Mémoire

Pour obtenir

LE DIPLOME DE MAGISTERE PHYSIQUE

**Option : Energies Renouvelables**

Par

DJELLOULI Abdelkader

**Thème :**

**Contribution à l'étude des propriétés thermiques  
et électriques des matériaux composites à base  
de polymères**

*Soutenu le :02 /07/2012 Devant le jury composé par:*

<b>Président</b>	Professeur, BENYOUCEF Boumediene.	Université de Tlemcen
<b>Examineur</b>	Professeur, GHAF FOUR Khaireddine.	Université de Tlemcen
<b>Examineur</b>	Professeur, BIBI-TRIKI Nacereddine.	Université de Tlemcen
<b>Examineur</b>	Maitre de Conférences A, SAIM Rachid.	Université de Tlemcen
<b>Encadreur</b>	Maitre de Conférences A, BENMOUNA Réda.	Université de Tlemcen

AU : 2011/2012

# DEDICACES

*À*

*Mes parents*

*mon frère et mes sœurs,*

*toute ma famille,*

*mes fidèles amies,*

*et mes très chers amis.*

*et tous ceux qui me sont chers.*

*À tous ceux qui ont sacrifié leur temps pour la science*

*et à tous ceux qui utilisent la science pour le bien et la*

*prospérité de l'humanité.*

*À tous ceux qui militent pour une humanité solidaire et prospère.*

*A\_Djellouli*

## **REMERCIEMENTS**

## REMERCIEMENTS

*Je remercie ALLAH le Tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.*

*Ce travail de thèse a été effectué au sein de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables de l'Université de Tlemcen.*

*J'exprime mes sincères remerciements à monsieur **B. BENYOUCEF**, Professeur à l'Université Abou-bekr Belkaïd Tlemcen, d'avoir accepté de présider le Jury de ce mémoire.*

*Je remercie sincèrement messieurs **K. GHAF FOUR** et **N. BIBI-TRIKI** Professeurs à l'Université Abou Bekr Belkaïd-Tlemcen et monsieur **R. SAIM** Maîtres de conférences A à l'Université Abou Bekr Belkaïd-Tlemcen d'avoir accepté de faire partie du Jury.*

*Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à Monsieur **R. BENMOUNA**, Maître de Conférences A à l'Université de Tlemcen, pour son aide efficace et son soutien ainsi que pour son appui inconditionnel, sa patience, ses précieuses directives et la gentillesse qu'il m'a témoignée tout au long de ce travail.*

*Au terme de ce travail, je tiens à exprimer toute mon estime et ma profonde gratitude à l'égard des personnes qui m'ont soutenu et aidée tout au long de ce mémoire, et en particulière **A. BENSEDDIK** et **Y. MEBREK**, sans oublier mes collègues de la formation professionnelle à l'IFP de Médea.*

*Avec toute mon affection que j'exprime ma profonde reconnaissance envers mes parents, mes frères et mes proches qui m'ont supporté tout au long de ce travail et m'ont soutenu dans les moments les plus difficiles.*

*Enfin, je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

## **SOMMAIRE GENERALE**

Sommaire générale

Dédicaces.....	i
Remerciements .....	ii
Sommaire générale.....	iii
Liste des figures.....	vi
Liste des Tableaux.....	ix

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale .....	1
-----------------------------	---

CHAPITRE 1

POLYMERES SEMI-CONDUCTEURS : PRESENTATION, APPLICATIONS ET PRINCIPES DE CONDUCTION

Sommaire .....	4
1.1. Introduction.....	5
1.2. Semi-conducteurs organiques .....	7
1.2.1. Petites molécules organiques .....	7
1.2.2. Les polymères conjugués .....	9
1.3. Applications .....	11
1.3.1. Batteries organiques .....	11
1.3.2. Diodes électroluminescentes organiques .....	11
1.3.3. Transistor organique.....	13
1.3.4. Cellule photovoltaïque .....	13
1.4. Principe de conduction dans les polymères et composites .....	14
1.4.1. Liaisons $\pi$ et $\sigma$ .....	14
1.4.2. Structure de bandes d'énergie dans les matériaux organiques conducteurs.....	15
1.4.3. Dopage des polymères .....	17
a) <i>Processus de dopage des polymères</i> .....	17
b) <i>Génération et transport des charges dans le polymère</i> .....	19
c) <i>Transport de charges</i> .....	21
Références.....	23

CHAPITRE 2

CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DANS LES POLYMERES ET LEURS  
COMPOSITES : EFFETS DE LA TEMPERATURE ET DE LA COMPOSITION

<b>Sommaire .....</b>	<b>26</b>
<b>2.1. Introduction.....</b>	<b>27</b>
<b>2.2. Les matériaux composites à base de polymères .....</b>	<b>28</b>
<b>2.3. Effets de la température sur la conductivité des polymères .....</b>	<b>29</b>
<b>2.4. Mécanisme de transport de charges dans les chaînes de polymère.....</b>	<b>31</b>
<b>2.5. Effets de la composition sur la conductivité et phénomène de percolation .....</b>	<b>34</b>
<b>2.6. Paramètres affectant le seuil de percolation dans les matériaux composites .....</b>	<b>36</b>
2.6.1. Influence de la nature des charges.....	36
2.6.2. Influence de la nature de la matrice .....	37
2.6.3. Influence de la taille des particules chargées .....	37
2.6.4. Influence de la forme de la charge .....	37
2.6.5. Influence de l'orientation des charges.....	38
<b>2.7. Modèles de composition de la conductivité électrique dans les composites à base de polymères .....</b>	<b>38</b>
2.7.1. Modèle linéaire.....	38
2.7.2. Modèles du milieu effectif .....	39
2.7.3. Modèles basés sur la thermodynamique de percolation.....	40
<b>Références.....</b>	<b>42</b>

### CHAPITRE 3

#### CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE POLYMERES

<b>Sommaire .....</b>	<b>44</b>
<b>3.1. Introduction.....</b>	<b>45</b>
<b>3.2. Phénomène de création et de dissociation des excitons .....</b>	<b>45</b>
3.2.1. Absorption des photons et création d'excitons .....	46
3.2.2. Diffusion des excitons photogénérés.....	46
3.2.3. Dissociation des excitons .....	46
3.2.4. Transport des charges et collection des charges aux électrodes.....	46
<b>3.3. Cellules photovoltaïques à base de polymères.....</b>	<b>47</b>
3.3.1. Cellule monocouche (ou de type Schottky) .....	47
3.3.2. Cellule bicouche (cellule hétérojonction bicouche ou PN).....	48
3.3.3. Cellule à hétérojonction en volume (réseau interpénétré).....	49
<b>3.4. Courbes caractéristiques courant / tension .....</b>	<b>50</b>
3.4.1. Courbes idéales en obscurité et avec éclaircissement .....	50
3.4.2. Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque .....	51
<b>3.5. Avantages et inconvénients des cellules photovoltaïques à base de polymères .....</b>	<b>53</b>
<b>Références.....</b>	<b>56</b>

### CHAPITRE 4

#### PROPRIETES ELECTRIQUES ET THERMOPHYSIQUES DE MATERIAUX COMPOSITES A BASE DE POLYMERES

<b>Sommaire .....</b>	<b>57</b>
<b>4.1. Propriétés électriques .....</b>	<b>58</b>
<b>4.2. Propriétés thermo-physiques .....</b>	<b>69</b>
4.2.1. Conductivité et diffusivité thermique.....	70
4.2.2. Masse volumique et capacité calorifique .....	73
4.2.3. Conductivité électrique .....	75
<b>Références.....</b>	<b>77</b>

### CONCLUSION GENERALE

<b>Conclusion générale.....</b>	<b>79</b>
---------------------------------	-----------



## **LISTE DES FIGURES**

---

---

Liste des figures

---

Chapitre 1

Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

---

<b>Figure 1.1:</b>	Exemples de petites molécules conjuguées couramment utilisées dans les cellules photovoltaïques organiques.....	09
<b>Figure 1.2:</b>	Exemples de polymères conjugués couramment utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques (à droite les dérivés).....	10
<b>Figure 1.3:</b>	Schéma d'une diode organique monocouche.....	12
<b>Figure 1.4:</b>	Schéma d'une cellule photovoltaïque organique.....	14
<b>Figure 1.5:</b>	Représentation en case quantique de la couche externe de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamental à l'état excité.....	14
<b>Figure 1.6:</b>	Représentation des orbitales $\pi$ et $\sigma$ de la molécule d'éthylène.....	15
<b>Figure 1.7:</b>	Bandes d'énergie d'un semi-conducteur organique; $\chi$ représente l'affinité électronique, $\Phi$ le travail de sortie et $I_p$ le potentiel d'ionisation.....	16
<b>Figure 1.8:</b>	Bandes d'énergie des polymères conjugués (accepteurs) utilisés dans les cellules photovoltaïques [22, 23].....	17
<b>Figure 1.9:</b>	Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé (b) polymère conjugué dopé ( $A^-$ : contre ion).....	18
<b>Figure 1.10:</b>	(a) Chaîne de polythiophène non dopé à l'état neutre (forme aromatique) et structure de bandes associée, (b) représentations schématiques d'un polaron et (c) d'un bipolaron.....	20
<b>Figure 1.11:</b>	Schéma décrivant l'effet de la structure du polymère conducteur sur la conduction électrique, (a) conduction intra-chaîne (b) conduction inter-chaînes (c) conduction inter-fibres.....	22

---

---

**Chapitre 2**

**Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites :  
effets de la température et de la composition**

---

**Figure 2.1:** Variation de la conductivité des principales familles de polymères conducteurs. [1]..... 28

**Figure 2.2:** Schéma du désordre dans un polymère conducteur..... 30

**Figure 2.3:** Forme qualitative de la percolation électrique d'un matériau hybride polymère / particules conductrices..... 35

---

**Chapitre 3**

**Cellules photovoltaïques à base de polymères**

---

**Figure 3.1 :** Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique... 45

**Figure 3.2 :** Schéma constituant une cellule monocouche..... 47

**Figure 3.3 :** Schéma d'une cellule bicouche..... 48

**Figure 3.4 :** Schéma d'un réseau interpénétré Donneur/Accepteur..... 49

**Figure 3.5 :** Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque..... 50

**Figure 3.6 :** Circuit équivalent de la cellule photovoltaïque..... 52

**Figure 3.7 :** Résistances série et shunt..... 53

---

**Chapitre 4**

**Propriétés électriques et thermophysiques  
de matériaux composites a base de polymères**

---

**Figure 4.1 :** Caractéristiques électriques de différents matériaux..... 59

**Figure 4.2(a) :** Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration en particules chargées dans la matrice polymère de type aminoplaste. (o) noir de carbone (●) graphite [7]..... 61

**Figure 4.2(b) :** Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration en particules chargées dans une matrice polymère de type aminoplaste. (o) étain, (■) cuivre, (●) zinc. [6,8,9]..... 61

## Liste des figures

---

<b>Figure 4.3 :</b>	Modélisation des données expérimentales de la figure 4.2 (Les symboles représentent les résultats expérimentaux. Les lignes continues représentent les courbes théoriques pour différents modèles : modèle sigmoïdale (ligne continue), modèle Kirkpatrick (ligne tirets), modèle Mamunya (ligne points-tirets))..	65
<b>Figure 4.4 :</b>	Conductivité en fonction de la concentration des charges dans le composite. (a) Polyaniline / Polyamide (intrinsèque) (b) carbone / Polyéthylène téréphtalate (extrinsèque).[10].....	66
<b>Figure 4.5 :</b>	Variation du seuil de percolation pour différentes formes des charges conductrices, $\phi$ représente la fraction volumique des charges.....	68
<b>Figure 4.6 :</b>	Conductivité thermique du système 1 [16].....	71
<b>Figure 4.7 :</b>	Diffusivité thermique du système 1 [16].....	71
<b>Figure 4.8 :</b>	Conductivité thermique des systèmes 2(o), 3( $\square$ ) et 4( $\Delta$ ) normalisée à celle du polymère.....	72
<b>Figure 4.9 :</b>	Diffusivité thermique des systèmes 2(o), 3( $\square$ ) et 4( $\Delta$ ) normalisée à celle du polymère.....	72
<b>Figure 4.10 :</b>	Masse volumique du système 1.....	73
<b>Figure 4.11 :</b>	Masse volumique des systèmes 2(o), 3( $\square$ ) et 4( $\Delta$ ).....	74
<b>Figure 4.12 :</b>	Capacité calorifique des systèmes 2(o), 3( $\square$ ) et 4( $\Delta$ ) normalisée à celle du polymère.....	74
<b>Figure 4.13 :</b>	Conductivité électrique des systèmes 2(o), 3( $\square$ ) et 4( $\Delta$ ), la ligne continue représente la courbe théorique modélisée par le modèle de Mamunya et al. [5].....	75

## **LISTE DES TABLEAUX**

## Liste des Tableaux

---

### Liste des Tableaux

<b>Tableau 4.1 :</b> Quelques propriétés des charges métalliques [6-9].....	<b>60</b>
<b>Tableau 4.2 :</b> Paramètres caractérisant la conductivité électrique pour les différentes charges conductrices. [6-9].....	<b>62</b>
<b>Tableau 4.3 :</b> Systèmes considérés à titre d'exemples.....	<b>70</b>
<b>Tableau 4.4 :</b> Seuils de percolation pour les 3 systèmes considérés [16].....	<b>76</b>

## **INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs décennies, les matériaux semi-conducteurs comme le silicium et l'arséniure de gallium, les isolants comme l'oxyde de silicium et les métaux comme l'aluminium ou le cuivre constituent les éléments de base de la microélectronique et de l'industrie des semi-conducteurs. L'objet de ce travail est de répondre à la question suivante :

Existe-t-il une alternative à ces matériaux et aux matériaux en général en microélectronique ?

On constate à l'observation de l'évolution de la microélectronique que l'augmentation considérable de ses performances est liée étroitement aux matériaux organiques ou polymères.

En effet, l'amélioration des résines photosensibles est un des facteurs principaux dans la diminution des dimensions des circuits intégrés. De plus l'encapsulation par des résines époxy a contribué à une meilleure durée de vie et une meilleure résistance des composants électroniques.

Cependant les matériaux organiques sont souvent utilisés comme isolants passifs et ils ne possèdent pas de rôle actif dans ces composants. Ils ne conduisent pas de courant et n'émettent pas de lumière. D'autre part, il est clair que les tendances de la recherche et des applications industrielles s'orientent vers une utilisation accrue des polymères.

Ainsi depuis une vingtaine d'années de nombreuses entreprises et de nombreux centres de recherche fournissent un effort important dans le domaine de l'électronique à base de matériaux composites de polymères pour améliorer les propriétés semi-conductrices, conductrices et électroluminescentes des matériaux organiques en général et des polymères en particulier. Cette amélioration des propriétés se fait par la synthèse de nouveaux matériaux et par le développement de nouvelles méthodes de préparations.



En 1977 Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ont découvert la propriété de conduction électronique dans les films de polyacétylène et ceci a ouvert la voie à de nouveaux domaines de recherche qui n'ont réellement commencé à être exploités qu'au début des années 1990. Ceci explique pourquoi Heeger, MacDiarmid et Shirakawa ne furent récompensés pour leurs travaux par le prix Nobel de chimie qu'en 2000.

Le développement de la recherche dans le secteur des matériaux composites à base de polymères a rapidement intéressé les industriels. Kodak a été parmi les premières entreprises à ouvrir ces activités de recherche à ce domaine et commercialise actuellement des appareils photo numériques avec les écrans organiques électroluminescents. D'autres entreprises ont investi dans cette voie comme par exemple Pioneer qui commercialise des autoradios dont l'affichage est fait à base de diodes électroluminescentes organiques (OLED – Organic Light Emitting Diode). IBM, Xerox, Siemens, Hewlett-Packard et Philips ont emboîté le pas à Kodak et mènent des programmes importants dans ce domaine. L'entreprise STMicroelectronics a lancé un large programme de recherche dans le domaine des cellules solaires organiques.

Cependant si le développement des matériaux organiques dans les cellules photovoltaïques et en particulier dans les OLED, donne déjà lieu à l'existence de plusieurs produits commerciaux (téléphones, autoradios, écrans), la compréhension des mécanismes de conduction, le vieillissement et la fiabilité des composants organiques constituent un champ de recherche actif et non encore totalement exploré. Les mécanismes de photo et d'électroluminescence, la mobilité des porteurs de charges constituent toujours un domaine d'intérêt particulier.

L'objectif de ce travail est d'étudier les matériaux à base de polymères susceptibles d'être utilisés dans les dispositifs pour la conversion photovoltaïque et les diodes électroluminescentes. Les polymères considérés possèdent des propriétés thermiques, optiques, et électroniques uniques ce qui leur confère un grand intérêt du point de vue fondamental et dans le domaine industriel.

L'accroissement de la conductivité électrique dans des conditions particulières sera également étudié. Une comparaison avec les matériaux classiques à base de composés métalliques sera faite. Ceci permettra d'envisager des solutions à apporter pour améliorer l'efficacité des polymères conducteurs de chaleur et d'électricité dans une perspective de développement de l'énergie solaire.

## Introduction générale

---

Ce travail comprend essentiellement 4 chapitres. Le premier chapitre porte sur la présentation des matériaux composites polymères et leurs applications dans les différentes technologies. Nous présentons plus particulièrement les notions de conjugaison, de dopage et le principe de conduction dans les matériaux à base de polymère.

Au deuxième chapitre, nous exposerons les différentes théories et les modèles qui décrivent les propriétés électriques des matériaux composites à base de polymère, ainsi que l'influence de la température et de la composition sur la variation de la conductivité électrique.

Le troisième chapitre présente les différentes structures des cellules photovoltaïques organiques à base de polymères et les différents paramètres entrant dans le circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque. Ensuite, nous passons en revue les avantages et les inconvénients de ce type de cellule.

Le quatrième chapitre se compose en deux parties. La première partie présente les résultats de simulation théorique des courbes expérimentales de la conductivité électrique de matériaux composites intrinsèques et extrinsèques à base de polymères. Différents modèles seront étudiés avec une interprétation selon les discussions présentées au chapitre 2. Dans la deuxième partie nous présentons les propriétés thermo-physiques. Cette étude a pour objectif de comprendre l'influence de la taille et de la surface des particules. Il s'agit notamment de la détermination des propriétés structurales, morphologiques et de conduction électrique. Cette étude a pour finalité de comprendre l'influence de l'état de la dispersion sur la conductivité électrique finale des cellules photovoltaïques à base de polymères. Elle permet aussi de définir les paramètres permettant d'avoir des cellules de conductivité électrique maximale.

A l'issue de cette étude, plusieurs résultats ont été obtenus et seront résumés dans une conclusion.

## **CHAPITRE 1**

# **POLYMERES SEMI-CONDUCTEURS : PRESENTATION, APPLICATIONS ET PRINCIPES DE CONDUCTION**

## Chapitre 1 :

Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

---

### Sommaire

<b>Sommaire .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1. Introduction.....</b>	<b>5</b>
<b>1.2. Semi-conducteurs organiques .....</b>	<b>7</b>
1.2.1. Petites molécules organiques.....	7
1.2.2. Les polymères conjugués .....	9
<b>1.3. Applications.....</b>	<b>11</b>
1.3.1. Batteries organiques.....	11
1.3.2. Diodes électroluminescentes organiques .....	11
1.3.3. Transistor organique .....	13
1.3.4. Cellule photovoltaïque .....	13
<b>1.4. Principe de conduction dans les polymères et composites .....</b>	<b>14</b>
1.4.1. Liaisons $\pi$ et $\sigma$ .....	14
1.4.2. Structure de bandes d'énergie dans les matériaux organiques conducteurs .....	15
1.4.3. Dopage des polymères .....	17
<i>a) Processus de dopage des polymères.....</i>	<i>17</i>
<i>b) Génération et transport des charges dans le polymère .....</i>	<i>19</i>
<i>c) Transport de charges .....</i>	<i>21</i>
<b>Références .....</b>	<b>23</b>

## **CHAPITRE 1**

### **POLYMERES SEMI-CONDUCTEURS : PRESENTATION, APPLICATIONS ET PRINCIPES DE CONDUCTION**

#### **1.1. Introduction**

Les polymères sont des macromolécules formées par un grand nombre d'unités monomères identiques ou différentes. Ils sont présents dans notre vie quotidienne et se sont imposés dans tous les domaines de nos activités. Ils font l'objet de nombreux travaux de recherche dans des laboratoires à travers le monde. Pour cette raison, des recherches sont effectuées depuis des décennies sur les plastiques capables de conduire l'électricité aussi bien que les métaux, ou d'émettre de la lumière de différentes couleurs. Les avantages des polymères de type organique, par rapport aux métaux comme l'acier, le cuivre, l'aluminium, le zinc ou le silicium, résident dans leur faible poids à volume donné et leurs bonnes propriétés mécaniques (élasticité, ductilité, résistance à la rupture). Cependant, le principal inconvénient de beaucoup de ces polymères est la grande sensibilité à certains agents extérieurs comme le rayonnement visible et l'ultraviolet, les milieux acides ou basiques, la chaleur et le contact mécanique avec des corps durs qui détériorent leurs propriétés et limitent leur durée de vie. Parmi les matériaux connus, il y a les polymères saturés comme le polyéthylène, le polystyrène, le polychlorure de vinyle et le polypropylène. Toutefois, pour certains polymères, généralement des polymères insaturés, la sensibilité vis-à-vis d'un agent chimique extérieur peut être mise à profit pour améliorer les performances du matériau. Par conséquent, une évolution logique et attendue des recherches sur les polymères organiques a été la mise au point de systèmes ayant une conductivité électrique non négligeable faisant de ces matériaux soit des semi-conducteurs,

## Chapitre 1 :

### Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

---

soit des conducteurs et essayant de combiner de bonnes propriétés mécaniques avec des propriétés électriques contrôlables qui permettent, pour des résines époxy/fibres de carbone, d'atteindre des propriétés mécaniques proches de celles des métaux classiques comme l'acier.

Vers la fin des années 1970, Heeger, MacDiarmid et Shirakawa, lauréats du prix Nobel de physique ont montré que par un simple dopage du polyacétylène, un plastique peut devenir conducteur d'électricité, avec une très bonne conductivité électrique de l'ordre de  $10^3$  S/cm [1].

Les matières plastiques, issues de la chimie sont généralement des isolants et non conducteurs. Il existe néanmoins 3 familles de polymères conducteurs : les polymères conducteurs ioniques, les polymères conducteurs électroniques et les polymères conducteurs extrinsèques [2]. Les deux premiers types de polymères conducteurs font partie des polymères intrinsèques, puisqu'ils sont directement rendus conducteurs grâce à un dopage électronique ou ionique des chaînes. Les polymères extrinsèques ou polymères chargés sont des polymères classiques auxquels l'adjonction de particules métalliques ou de carbone donne un caractère conducteur [2].

Les polymères conducteurs ioniques sont des matériaux dont la matrice est porteuse de charges ioniques liées à la chaîne de polymère par liaison covalente. Leur conductivité se situe entre  $10^{-9}$  et  $10^{-2}$  S/cm et sont largement employés en électrolyse, en électrodialyse et dans le dessalement d'eau [3].

Les polymères conducteurs électroniques ont commencé à faire l'objet de travaux à partir de l'année 1977 suite à la découverte de la conductivité électrique élevée du polyacétylène dopé à l'iode [1,4]. Leur conductivité électrique résulte de l'alternance des liaisons simples et doubles sur la même chaîne de carbone, d'où l'appellation de polymères conjugués et de leur dopage soit de type P ou de type N. Parmi les raisons qui limitent actuellement leur domaine d'application, leur instabilité à l'humidité et à l'oxygène et leur prix élevé.

A l'opposé des polymères conducteurs intrinsèques, la famille des polymères conducteurs chargés est constituée de particules conductrices incluses dans une matrice polymère. Dans de tels matériaux, le régime de conduction passe brusquement de l'état isolant (faible conductivité électrique) à l'état conducteur (haute conductivité électrique) à une

## Chapitre 1 :

### Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

---

concentration critique en grains conducteurs. Cette transition est reconnue comme étant due à un phénomène de percolation. Ce type de matériau sera discuté dans le 2<sup>ème</sup> chapitre.

#### 1.2. Semi-conducteurs organiques

Les semi-conducteurs classiques comme le germanium ou le silicium, sont caractérisés par de fortes liaisons entre atomes et une structure cristalline. Ceci entraîne une délocalisation des états électroniques sur tout le cristal et la formation de bandes de valence et de conduction séparées par une bande interdite. Dans les matériaux organiques, les forces intermoléculaires de type van der Waals sont beaucoup plus faibles et leur confèrent des propriétés d'élasticité intéressantes. Ceci implique que leur structure de bandes d'énergie est localisée sur la molécule et non dans tout le cristal comme pour les matériaux inorganiques.

Les matériaux semi-conducteurs organiques se classent en deux catégories : les petites molécules et les polymères conjugués [5]. Les propriétés optiques et électriques de ces matériaux sont proches et c'est la technique de dépôt qui différenciera les petites molécules organiques des polymères conjugués.

##### 1.2.1. Petites molécules organiques

Les petites molécules se caractérisent par leur faible masse moléculaire inférieure à 1000 g/mol. Elles sont généralement déposées par évaporation thermique. Il existe peu de matériaux accepteurs d'électrons utilisables dans les cellules photovoltaïques organiques. Cela s'explique par le fait que ces matériaux contribuent à la fois à la dissociation des excitons et au transport des charges électriques. Les semi-conducteurs accepteurs d'électrons doivent donc posséder à la fois :

- une mobilité élevée des électrons
- une affinité électronique plus élevée que celle des semi-conducteurs donneurs

$$\chi_{\text{accepteur}} > \chi_{\text{donneur}}$$

- une affinité électronique très proche du travail de sortie de la cathode

Les matériaux qui répondent positivement à ces critères sont les suivants :

- La molécule de C60 appelée fullerène qui est composée de 60 atomes de carbone et dont la forme sphérique est proche de celle d'un ballon de football. Le C60 a été découvert par H. Kroto, R. Smalley et R. Curl ce qui leur a valu le prix Nobel de chimie en 1996 [6,7].

## Chapitre 1 :

### Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

---

La recherche sur le C60 est également à l'origine de la découverte des nanotubes de carbone.

- Le 1-[3-(méthoxycarbonyl)propyl]-1-phényl-[6,6]C61 (PCBM) qui est un dérivé du fullerène dont la structure chimique a été modifiée pour le rendre soluble.

- Le pérylène qui est un noyau aromatique d'hydrocarbures de formule chimique C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>. Les dérivés les plus utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques sont le N,N'-Diméthyl-3,4,9,10 perylenete-tracarboxylic diimide (PTCDI) qui est un dérivé du pérylène avec deux atomes d'azote, deux atomes d'oxygène et deux groupes méthyles (CH<sub>3</sub>) et le perylene-3,4,9,10- tetracarboxylic- dianhydride (PTCDA) qui est un dérivé du pérylène avec six atomes d'oxygène.

Le PCBM et le C60 sont les matériaux accepteurs d'électrons les plus utilisés en électronique organique.

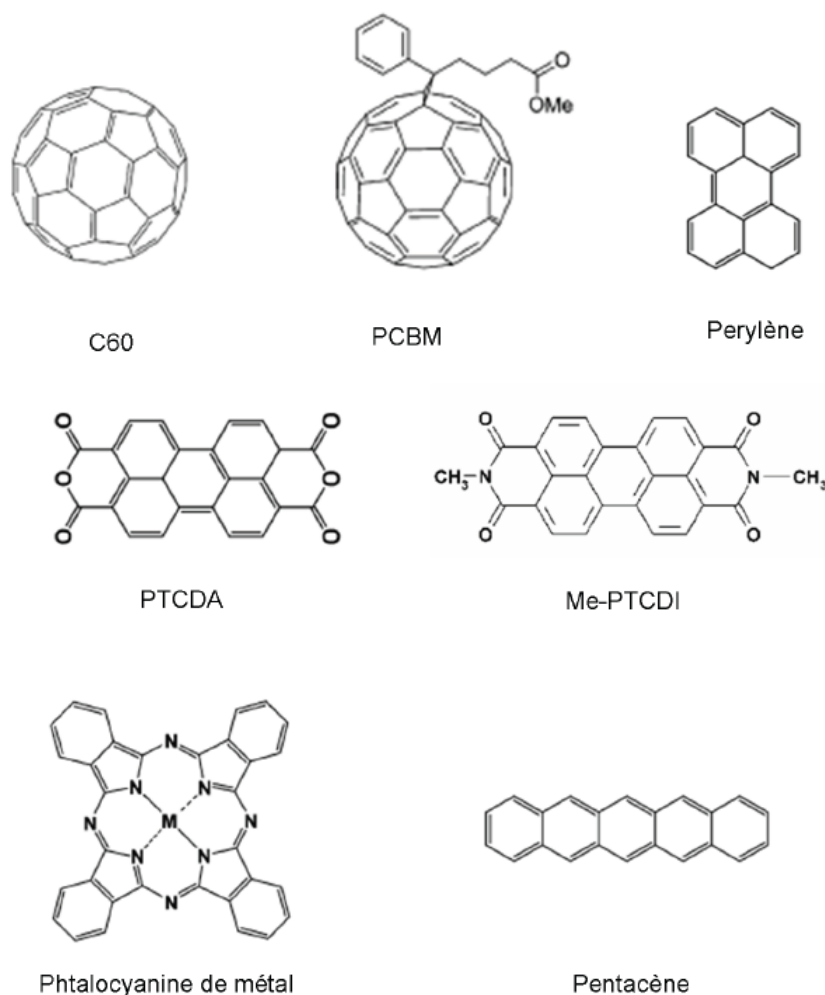
Les petites molécules donneuses d'électrons sont beaucoup plus nombreuses que les molécules accepteuses d'électrons. On distingue le pentacène (P5) qui est une chaîne aromatique d'hydrocarbure composée de cinq noyaux benzéniques et les phtalocyanines de métal (MPc) qui sont composées de quatre groupes isoindoles (C<sub>8</sub>-H<sub>7</sub>) liés par huit atomes d'azote qui forment une chaîne conjuguée avec un atome de métal au centre.

La structure moléculaire des petites molécules les plus utilisées dans les cellules photovoltaïques est donnée sur la figure 1.1.



## Chapitre 1 :

### Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction



**Figure 1.1:** Exemples de petites molécules conjuguées couramment utilisées dans les cellules photovoltaïques organiques

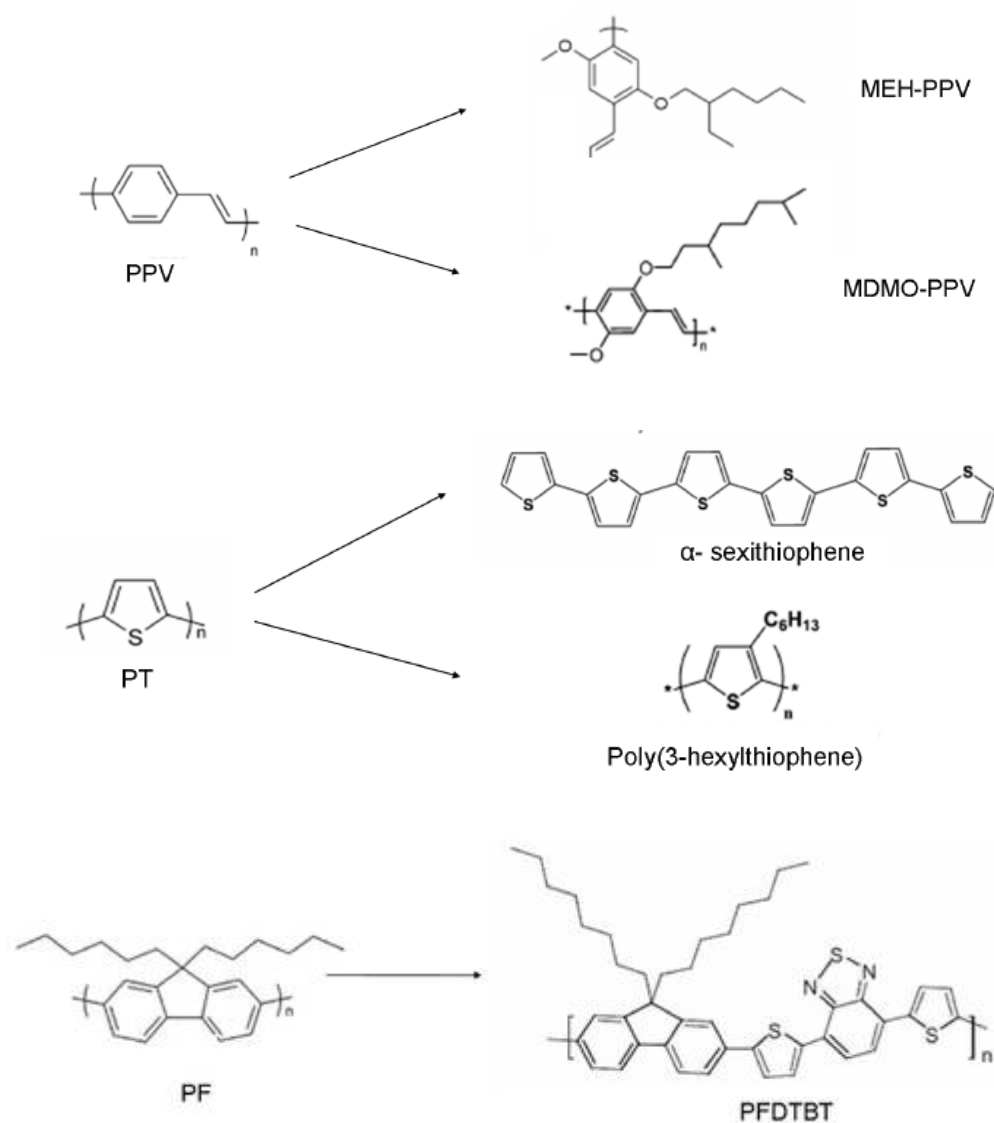
#### 1.2.2. Les polymères conjugués

La majorité des polymères conjugués sont des donneurs d'électrons. On distingue 3 familles principales de polymères conjugués:

- Le polyparaphénylène vinylène (PPV) dont les dérivés les plus connus sont le poly[2-methoxy-5-(2'-ethyl-hexyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (MEH-PPV) et le poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyloctyloxy)-1-4-phenylene vinylene] (MDMO-PPV).
- Le polythiophène (PT) résultant de la polymérisation des thiophènes et qui sont des hétérocycles de soufre. Les dérivés les plus connus sont le poly(3-hexylthiophene) (P3HT) et le poly( $\alpha$ -sexithiophene).
- Le polyfluorène (PF) dont le poly[2,7-(9,9-dioctyl-fluorene)-alt-5,5-(4,8,7,8-di-2-thienyl-2,8,18,38-benzothiadiazole)] (PFDTBT) est un dérivé.

## Chapitre 1 :

### Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction



**Figure 1.2:** Exemples de polymères conjugués couramment utilisés dans les cellules photovoltaïques organiques (à droite les dérivés)

## Chapitre 1 :

### Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

---

#### 1.3. Applications

##### 1.3.1. Batteries organiques

C'est dans le domaine des batteries organiques que les polymères conducteurs ont trouvé leurs premières applications. Le caractère réversible du dopage permet de charger et décharger l'anode réalisée en polymère conducteur intrinsèque. Ainsi, Brigestone a commercialisé dans les années 80 des accumulateurs rechargeables fonctionnant avec du polypyrrole ou de la polyaniline du fait de leur niveau élevé de conductivité (jusqu'à  $500 \text{ S.cm}^{-1}$ ) et de leur constante diélectrique "modérée" (inférieure à celle des métaux).

Les polymères conducteurs intrinsèques absorbent les radiations électromagnétiques et sont par conséquent de bons candidats pour le blindage électromagnétique. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour le secteur militaire, notamment dans le domaine de la furtivité.

Enfin, c'est dans le secteur des composants électroniques que les polymères conjugués connaissent le plus grand intérêt. Leur facilité de mise en œuvre, leur faible coût en font de bons candidats pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes ou les transistors. [8]

##### 1.3.2. Diodes électroluminescentes organiques

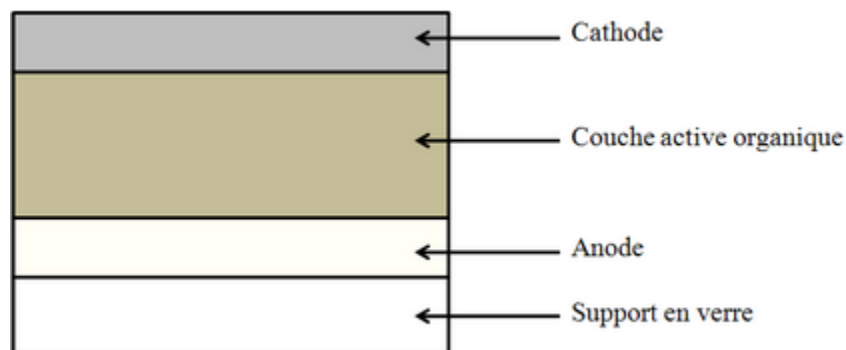
Les avantages inhérents à l'utilisation des polymères organiques semi-conducteurs pour la réalisation de dispositifs électroluminescents sont doubles. D'une part, la facilité et la rapidité du processus de fabrication rendent le procédé simple et peu coûteux et permettent d'envisager l'élaboration d'écrans d'affichage flexibles de grande surface. D'autre part, les propriétés optiques et électroniques des polymères organiques peuvent être facilement modulées, ouvrant la voie à l'élaboration de dispositifs couvrant toute la gamme de longueurs d'ondes du spectre visible. Les matériaux utilisés sont des polymères conjugués, présentant une alternance de liaisons simples et doubles engendrant un système d'électrons fortement délocalisés, à l'origine des propriétés de luminescence.

Dans les dispositifs électroluminescents, la couche active de polymère (<100nm), déposée par spin-coating sur l'anode, est prise en sandwich entre deux électrodes: une anode transparente, permettant d'observer l'émission lumineuse, constituée d'une plaque de verre recouverte d'une couche d'oxyde d'indium (ITO: Indium Tin Oxide) et une cathode métallique, classiquement une couche d'aluminium évaporée sous vide (100nm).

## Chapitre 1 :

### Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

---



**Figure 1.3 :** Schéma d'une diode organique monocouche

Il faut néanmoins distinguer deux types de dispositifs: les diodes sèches (OLEDs : Organic Light-Emitting Diodes) et les cellules organiques électrochimiques (OLECs : Organic Light-Emitting Electrochemical Cells).

Pour les OLEDs, le polymère est dans son état semi-conducteur intrinsèque (non dopé) et lorsque l'on applique une tension entre les deux électrodes, des électrons et des trous sont injectés par effet tunnel respectivement à la cathode et à l'anode. La recombinaison de ces deux porteurs au sein du polymère est à l'origine du phénomène de luminescence. L'injection des porteurs est limitée par la hauteur de la barrière de potentiel à l'interface polymère / électrode. Ainsi les tensions de fonctionnement peuvent atteindre quelques dizaines de volts.

Dans les cellules électrochimiques électroluminescentes (OLECs), un polymère solvatant est associé au polymère conducteur électronique, permettant d'adjoindre un sel dans la couche active. Lorsqu'on applique une tension, une jonction à semi-conducteur P/N est créée au sein du polymère. L'oxydation (dopage P) et la réduction (dopage N) du polymère conducteur s'accompagnent de la migration de cations (respectivement d'anions) vers la cathode (respectivement l'anode) permettant d'assurer localement l'électro-neutralité au sein de la couche active. Par ailleurs, l'accumulation non compensée d'ions à chaque interface permet de supprimer les barrières énergétiques qui limitent l'injection d'électrons et de trous. Les tensions de fonctionnement sont voisines du gap de polymère (LUMO-HOMO) et la principale limitation de ce type de dispositif concerne le temps requis pour atteindre un régime permanent, souvent voisin de quelques minutes lorsqu'on désire travailler à bas voltage (3,5V par exemple) et une absence de stabilité en fonctionnement au cours du temps. [9-11].

## **Chapitre 1 :**

### **Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction**

---

#### **1.3.3. Transistor organique**

L'idée de réaliser des transistors organiques est née à la fin des années 80 [12,13]. Depuis, les transistors élaborés à partir de polymères ou de petites molécules organiques sont envisagés comme une alternative aux transistors inorganiques classiques pour certaines applications telles que les matrices actives d'écrans. Bien évidemment, à cause des faibles mobilités des matériaux organiques, ce type de transistors ne peut rivaliser avec les performances des transistors à effet de champ à base de Si ou de Ge qui possèdent des mobilités 1000 fois plus importantes. Les transistors à effet de champ organiques ne sont pas adaptés pour un usage à hautes fréquences. Toutefois, ils se placent comme de très bons candidats pour des applications peu coûteuses à faible complexité technologique, avec de basses températures de réalisation et sur de grandes surfaces. La souplesse de ces matériaux est aussi exploitable. On pense à des matrices actives d'écrans à cristaux liquides [14,15] ou à base de diodes organiques mais on peut aussi évoquer la réalisation de capteurs [16], de circuits intégrés [17], de papiers électroniques [18-21], de badges d'identification électronique.

#### **1.3.4. Cellule photovoltaïque**

L'effet photovoltaïque est un phénomène qui consiste à générer de l'électricité par absorption et conversion de rayonnement solaire en énergie électrique. Le dispositif d'une cellule photovoltaïque organique est identique à celui d'une diode électroluminescente (figure 1.4). La couche active est constituée de molécules organiques respectivement donneurs d'électrons (possèdent un faible potentiel d'ionisation et permettant le transport des trous) et accepteurs d'électrons (possédant une forte affinité électronique et permettant le transport des électrons). Ce système fera l'objet d'une attention particulière au chapitre 3.

## Chapitre 1 :

### Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

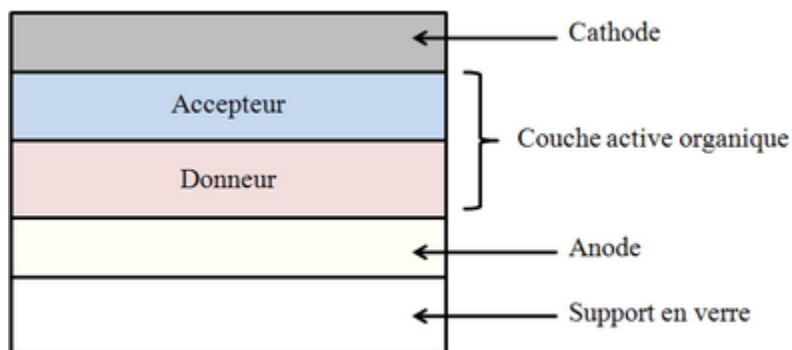


Figure 1.4 : Schéma d'une cellule photovoltaïque organique

## 1.4. Principe de conduction dans les polymères et composites

### 1.4.1. Liaisons $\pi$ et $\sigma$

L'élément principal de l'ossature des matériaux organiques conjugués est le carbone. Il convient donc de détailler ses caractéristiques et son rôle dans un système conjugué conducteur. Le carbone est un élément du tableau périodique qui appartient à la classe des semi-conducteurs. Il possède 4 électrons de valence. La configuration électronique de la couche externe de l'atome de carbone ( $2s^2 2p^2$ ) avec 2 électrons non appariés dans les deux orbitales atomiques  $2p^2$ , la troisième orbitale  $2p$  étant non occupée, est très instable. Ainsi à l'état excité un électron de la couche externe va passer de l'orbitale  $2s$  à l'orbitale  $2p$  (figure 1.5).

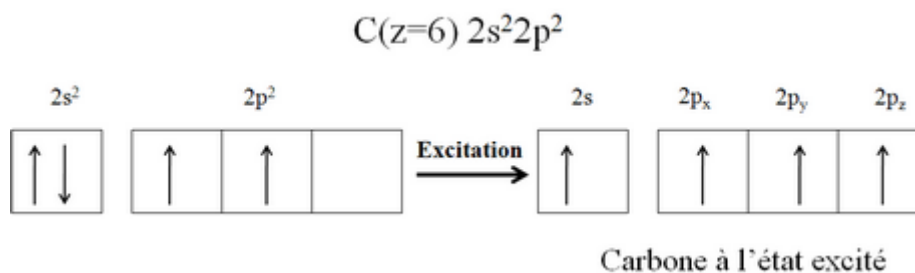


Figure 1.5: Représentation en case quantique de la couche externe de l'atome de carbone lors de son passage de l'état fondamental à l'état excité.

La création de liaisons covalentes avec d'autres atomes, entraîne pour l'atome de carbone la fusion des orbitales atomiques  $2s$  avec les orbitales atomiques  $2p$  (hybridation) pour former de nouveaux systèmes hybrides. En résumé l'hybridation donnant lieu à la double liaison entre atomes de carbone entraîne la formation de deux types d'orbitales comme le montre la figure 1.6.

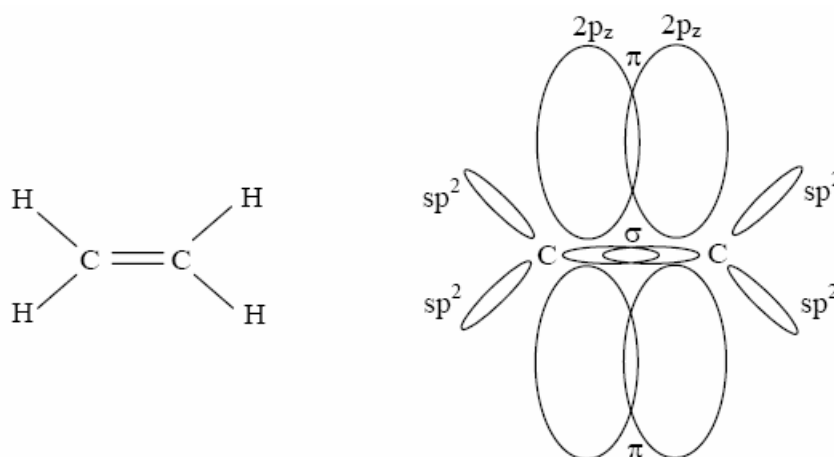
## Chapitre 1 :

### Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

---

Les orbitales hybrides  $sp^2$ , forment par recouvrement axial les liaisons  $\sigma$  entre atomes de carbone. Les électrons  $\sigma$  sont peu mobiles et les liaisons qui en résultent sont rigides et constituent le squelette plan saturé de la molécule. Par conséquent, les électrons formant cette liaison ne peuvent pas se déplacer et participer à la conduction.

L'orbitale  $2p_z$  est perpendiculaire au plan des orbitales  $sp^2$  qui contient un électron. Le recouvrement latéral de ces orbitales forme la liaison  $\pi$ . Les électrons  $\pi$  sont à l'origine de la conduction dans les matériaux organiques. Les polymères qui offrent un système d'orbitales  $\pi$  délocalisées et constitués d'un ensemble alterné de liaisons carbone simples et doubles sont appelés polymères conjugués.



**Figure 1.6 :** Représentation des orbitales  $\pi$  et  $\sigma$  de la molécule d'éthylène.

#### 1.4.2. Structure de bandes d'énergie dans les matériaux organiques conducteurs

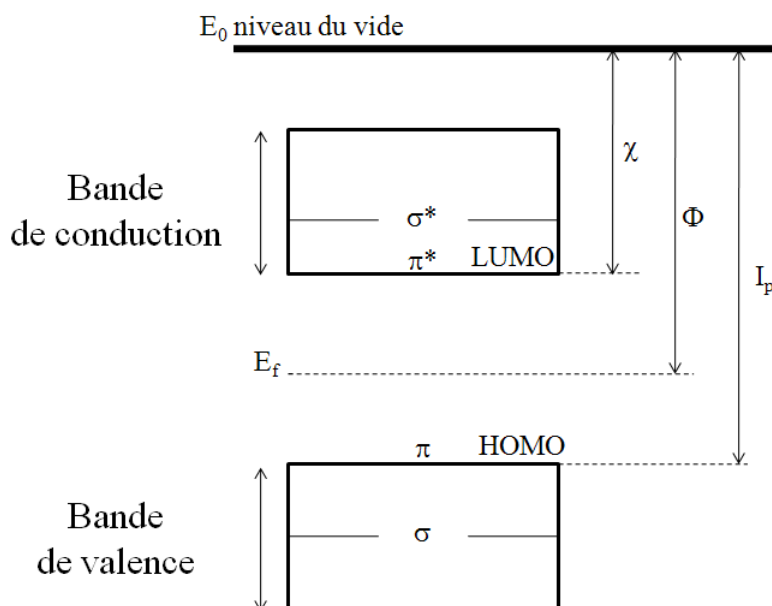
Les liaisons  $\pi$  (et  $\sigma$ ) peuvent être liantes notées  $\pi$  ( $\sigma$ ) ou anti-liantes notées  $\pi^*$  ( $\sigma^*$ ). La liaison  $\pi$  nécessite la plus forte énergie d'extraction et correspond à l'orbitale la plus haute occupée ou niveau HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). La liaison anti-liante  $\pi^*$  nécessite une énergie d'extraction plus faible et correspond à la plus basse orbitale atomique inoccupée ou niveau LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). L'écart entre les niveaux HOMO et LUMO correspond à la bande d'énergie interdite ou gap. Notons que dans le cas des liaisons  $\sigma$  et compte tenu du fort recouvrement axial, l'écart énergétique entre les deux niveaux d'énergies de liaisons liantes ( $\sigma$ ) et anti-liantes ( $\sigma^*$ ) est très important et ne correspond pas à des niveaux d'énergie permettant la conduction. Au contraire, du fait du moins bon recouvrement latéral, l'écart énergétique entre les orbitales  $\pi$  et  $\pi^*$  est plus faible. Ainsi les composés ayant ce type de liaisons possèdent des gaps

## Chapitre 1 :

### Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

---

plus réduits et entrent dans la classe des semi-conducteurs. A l'état non dopé les polymères conducteurs présentent un gap de l'ordre de 1 à 4eV et leur conductivité varie entre  $10^{-10}$  et  $10^{-16}$  S.cm<sup>-1</sup>.



**Figure 1.7 :** Bandes d'énergie d'un semi-conducteur organique;  $\chi$  représente l'affinité électronique,  $\Phi$  le travail de sortie et  $I_p$  le potentiel d'ionisation

La position par rapport au vide du niveau haut de la bande de valence (HOMO) de la molécule correspond à l'énergie d'oxydation ou potentiel d'ionisation. La position du niveau LUMO, bas de la bande de conduction correspond à l'énergie nécessaire pour que la molécule accepte un électron, c'est à dire, l'affinité électronique. Une représentation simplifiée de la structure de bandes d'un semi conducteur organique est donnée sur la figure 1.7.

Dans les semi-conducteurs organiques on parle de matériau de type donneur (ou P) s'il possède une grande valeur d'affinité électronique ( $\sim 4$ eV) et de type accepteur  $\sim$ (ou N) si son potentiel d'ionisation est faible ( $\sim 5$ eV). Un matériau accepteur conduit mieux les électrons que les trous et inversement pour un donneur.

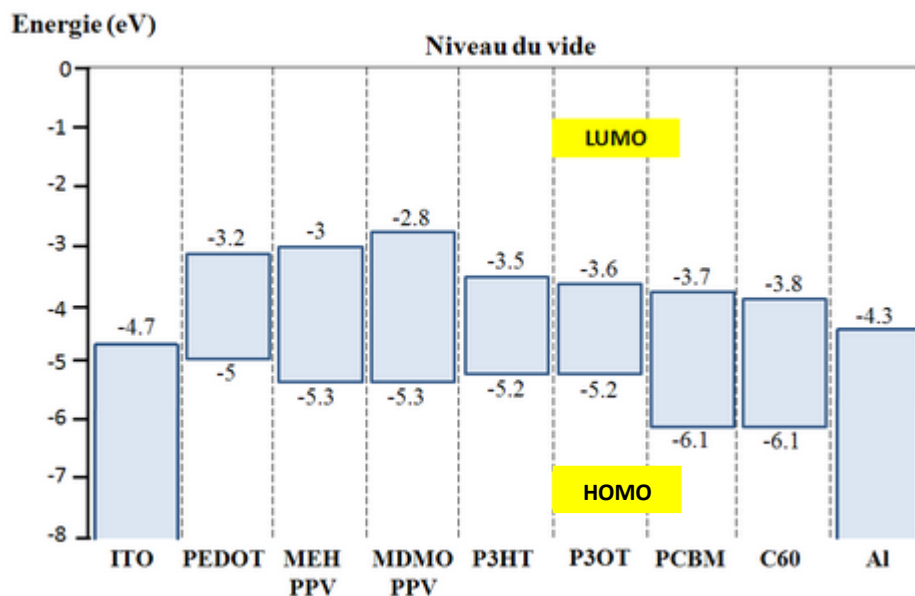
Rappelons encore, que ce sont les liaisons  $\pi$  qui permettent la conduction dans un matériau organique conjugués possédant une alternance de simples et doubles liaisons de carbone. Les propriétés électriques et optiques, les mécanismes de transport de charges de ces matériaux sont étroitement liés à leur structure de bandes.



## Chapitre 1 :

### Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

La figure 1.8 compare les niveaux d'orbitales LUMO et HOMO des principaux matériaux organiques conjugués utilisés dans les cellules photovoltaïques. Notons que la bande interdite du P3OT est 1,6 eV l'une des plus faibles des polymères conjugués.



**Figure 1.8:** Bandes d'énergie des polymères conjugués utilisés dans les cellules photovoltaïques [22, 23]

#### 1.4.3. Dopage des polymères

Après avoir défini la structure de bandes des matériaux organiques d'un semi-conducteur, nous allons voir comment s'effectuent la production et la conduction des charges dans ces matériaux.

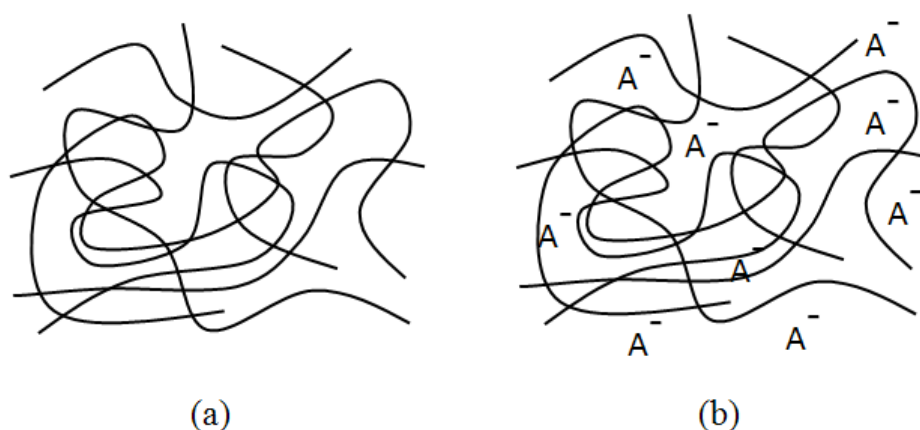
##### *a) Processus de dopage des polymères*

Le dopage des polymères conducteurs relève d'un processus différent de celui des semi-conducteurs inorganiques. Les impuretés dopantes appelées dopants ou contre ions, sont introduites à proximité des chaînes de polymères et non insérées dans le réseau cristallin comme pour les semi-conducteurs classiques (figure 1.9).

## Chapitre 1 :

### Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

---



**Figure 1.9 :** Processus de dopage d'un polymère conducteur (a) polymère conjugué non dopé (b) polymère conjugué dopé ( $A^-$  : contre ion).

Les valeurs de dopage des polymères conducteurs peuvent aller jusqu'à une impureté dopante pour 3 unités monomères. Un tel dopage permet d'augmenter considérablement la conductivité pour atteindre des valeurs comparables à celles des métaux. L'augmentation du taux de dopage peut donner lieu à une transition métal isolant. [24,25] Le processus de dopage des polymères conducteurs est réversible puisque les impuretés dopantes ne sont pas liées à la chaîne. Ceci peut conduire à un dé-dopage du polymère et réduire la stabilité de la conductivité dans le temps.

Le dopage de type N a lieu lorsque les impuretés dopantes sont donneuses d'électrons comme les contre-ions de  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ . Le dopage est de type P pour les halogènes ( $I_2$ ,  $Br_2$ ) ou les sels des métaux de transition ( $FeCl_3$ ). Les polymères dopés P sont généralement plus stables à l'air que ceux dont le dopage est de type N [26-28].

Il existe différentes méthodes de dopage : le dopage chimique, le dopage électrochimique ou encore le dopage par implantation ionique. Le Dopage chimique peut se faire en phase gazeuse, les agents dopants et le polymère sont alors introduits dans une enceinte sous vide primaire. Ce type de dopage est difficilement contrôlable. Le dopage peut être réalisé en phase liquide en mélangeant en solution le polymère conducteur et les agents dopants. Il peut aussi se faire en trempant un dépôt de polymère dans une solution de dopants, comme cela se fait pour le poly(3-octyl)thiophène [29]. Dans le cas du dopage électrochimique le polymère à doper est placé sur une électrode métallique et plongé dans une solution organique. L'application d'une tension entre cette électrode et une

## Chapitre 1 :

### Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

---

électrode de référence (Li, Pt) entraîne par passage du courant, l'ionisation du polymère et par conséquent, son dopage. Ce type de dopage est plus homogène et plus facilement contrôlable que le dopage chimique. De plus, il peut permettre le dépôt d'un film mince de polymère dopé ou non sur une électrode métallique [30]. Dans le dopage par implantation ionique il s'agit de bombarder un film de polymère par des ions alcalins ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ...) et de générer des défauts par rupture de liaisons chimiques. Cette technique peu utilisée car elle est coûteuse et destructive et a été employée dans le cas de films de polyparaphénylène [31,32].

#### *b) Génération et transport des charges dans le polymère*

La différence fondamentale entre les matériaux organiques et les semi-conducteurs classiques (inorganiques) réside dans la grande faculté de déformation des molécules organiques, alors que les réseaux cristallins tridimensionnels sont bien décrits par des modèles de bandes rigides. Contrairement aux semi-conducteurs inorganiques, l'introduction d'une charge dans un matériau organique ne se traduit pas nécessairement par l'apparition d'un trou dans la bande de valence ou d'un électron dans la bande de conduction mais entraîne une déformation locale de la molécule.

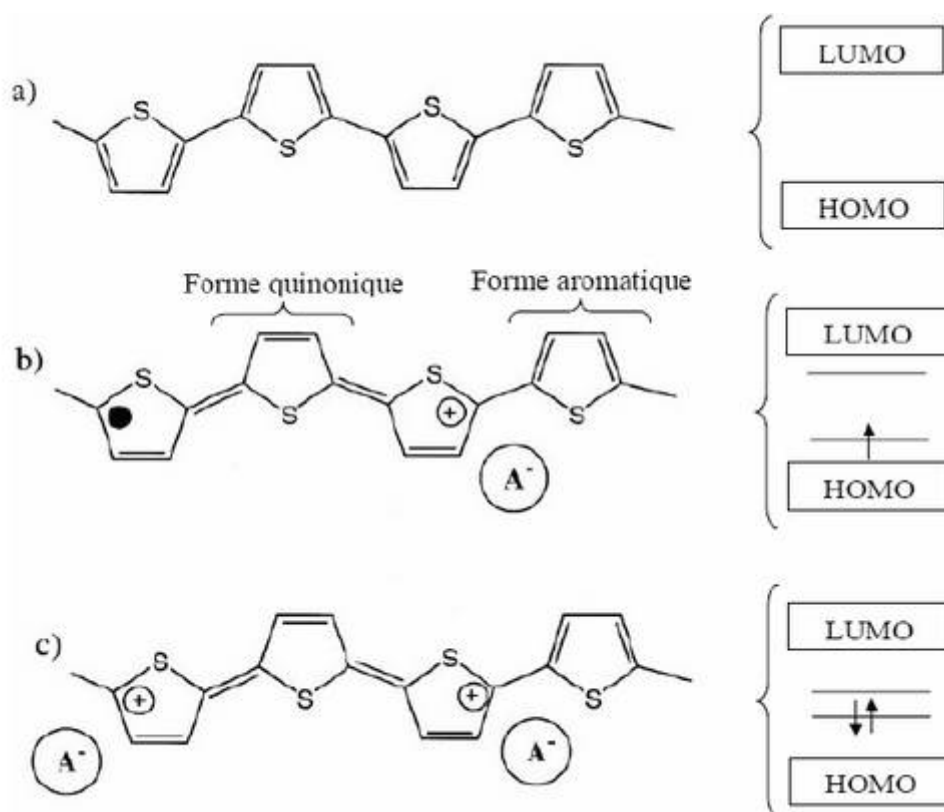
Lorsqu'un polymère organique conjugué interagit avec la lumière visible, l'énergie de l'onde électromagnétique est parfois suffisante pour faire passer un électron d'un niveau occupé de la bande de valence du polymère vers un niveau inoccupé de la bande de conduction, nous sommes en présence d'un processus de photoexcitation. Ce processus conduit à la création d'un exciton. Les niveaux d'énergie des excitons sont à l'intérieur du gap du polymère et peuvent migrer dans le film sur des sites énergétiques plus faibles. Leur durée de vie est inférieure à des centaines de picosecondes, après quoi, ils peuvent se recombiner radiativement ou non-radiativement. La longueur de diffusion typique est de l'ordre de 10 à 20nm.

Une autre quasiparticule peut être créée lors d'une photoexcitation dans un polymère conjugué si, dans la femtoseconde qui suit l'absorption du photon, l'électron (ou le trou) de l'exciton est piégé par un défaut ou une impureté. L'association de cette charge et de la déformation locale qui lui est associée est appelée polaron. Il peut être positif ou négatif selon le signe de la charge introduite dans la chaîne polymérique (voir figure 1.10b). Si une seconde charge est introduite, soit un deuxième polaron peut naître sur un autre niveau d'énergie, soit la charge se place sur le défaut déjà existant, formant ainsi un

## Chapitre 1 :

### Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

bipolaron (figure 1.10c). En réalité, du point de vue énergétique, la formation de bipolarons est plus favorable [33] que celle de deux polarons mais les répulsions coulombiennes [34] peuvent favoriser la création de polarons à partir de la dissociation d'un bipolaron. Les deux phénomènes sont en compétition et il est difficile de prédire la configuration la plus stable. La formation de polarons ou de bipolarons a pu être mise en évidence à partir de mesure RPE (Résonance Paramagnétique Électrique) [35] et par des mesures optiques [36]. L'augmentation du nombre de bipolarons peut entraîner le recouvrement des niveaux d'énergie et créer des bandes polaroniques.



**Figure 1.10 :** (a) Chaîne de polythiophène non dopé à l'état neutre (forme aromatique) et structure de bandes associée, (b) représentations schématiques d'un polaron et (c) d'un bipolaron.

## Chapitre 1 :

### Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

---

#### *c) Transport de charges*

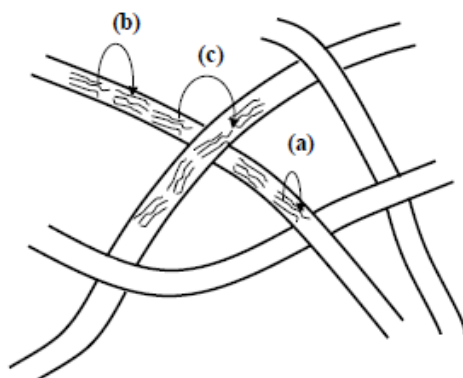
Il faut souligner que la physique des semi-conducteurs n'est pas transportable aux semi-conducteurs organiques. Dans les semi-conducteurs inorganiques où les porteurs se déplacent librement dans une bande à travers des états délocalisés, les polarons dans les matériaux organiques, sont localisés sur la chaîne. Ainsi, le transport de ces charges se fait par sauts successifs entre états localisés. Ce processus de transport est complexe et constitue l'explication de la mobilité plus faible des matériaux organiques comparés aux semi-conducteurs classiques. On peut distinguer deux types de conduction [37,38].

La conduction le long de la chaîne conjuguée est dite **conduction intra-chaîne**. Si la conjugaison des électrons  $\pi$  est suffisamment étendue, alors la mobilité des porteurs est grande. Cependant, l'existence quasi systématique de défauts structuraux entraîne une rupture de la conjugaison et la mobilité peut être considérablement réduite. La longueur de conjugaison le long d'une chaîne de polymère n'est pas suffisante pour assurer à elle seule le transport des charges le long d'une chaîne dans un film de polymère. Par conséquent, la conductivité électrique nécessite la contribution d'un transport entre les chaînes de polymère dite **conduction inter-chaîne**. Le transport inter-chaîne est issu du chevauchement des orbitales  $p_z$  de deux chaînes voisines, offrant la possibilité aux charges de passer d'une chaîne à une autre. Ce type de sauts (hopping) demande une énergie d'activation plus importante. La conduction inter-chaîne n'est donc possible que si la structure du polymère permet un bon empilement. Or, les polymères ne sont jamais à l'état cristallin et les valeurs de mobilité atteintes pour les polymères sont encore loin de celles des semi-conducteurs inorganiques.

## Chapitre 1 :

### Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

---



**Figure 1.11** : Schéma décrivant l'effet de la structure du polymère conducteur sur la conduction électrique, (a) conduction intra-chaîne (b) conduction inter-chaînes (c) conduction inter-fibres.

## Chapitre 1 :

Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

---

### Références

- [1] : C.K. Chiang, C.R. Fincher, Jr., Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, , A. S.C. Gau G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 39, 1098, (1977).
- [2] : J.-C. Dubois, P. Michel, *Polymères conducteurs, Techniques de l'Ingénieur, Traité Electronique E1860*, 1-13, (1993)
- [3] : R.E. KESTING, *Synthetic polymer membranes, Membranes polymères synthétiques*, 2<sup>e</sup> éd., J. Wiley, New York (1985).
- [4] : A.G. MacDiarmid, A. J.Epstein, *Synth. Met.*, 69, 85, (1995)
- [5] : A.G. Green, A.E. Woodhead, *Aniline-black and allied compounds, Part I*, *J. Chem. Soc. Trans.*, 97, 2388-2403, (1910)
- [6] : R.F. Curl, R.E. Smalley, H.W. Kroto, et al. How the news that we were not the first to conceive of soccer ball C60 got to us. *J Mol Graph Model.*19:185–6, (2001)
- [7] : R.F. Curl, H.W. Kroto, R.E. Smalley, Nobel prize in chemistry for 1996. *South African Journal of Chemistry-Suid-Afrikaanse Tydskrif Vir Chemie.* 50:102–5, (1997)
- [8] : C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, *Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics*, *Adv. Mater.* 2002, 14, No. 2, January 16.
- [9] : A. Miller, E. Abrahams, *Phys. Rev.*, **120** (1960), 745
- [10] : N.F. Mott and E.A. David, *Electronic in Non Crystallin Materials*, Oxford University Press, Oxford (1979)
- [11] : B.I. Shklovskii and A.L. Efros, *Electronic Properties of doped Semiconductors*, Springer, Heidelberg (1984)
- [12] : A. Tsumura, H. Koezuka, S. Tsunoda and T. Ando, *Chem. Lett.* (1986), 863.
- [13] : G. Horowitz, D. Fichou, X. Z. Peng, Z. Xu and F. Garnier, *Solid State Commun.* 72, 381 (1989)
- [14] : Y. H. Kim, S. K. Park, D. G. Moon, W. K. Kim, J. I. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 43 (6A), pp 3605-3608, (2004)
- [15] : R. Benmouna, B. Benyoucef, *Comptes*, 36B, 14, 2007
- [16] : B. Crone, A. Dodabalapur, A. Gelperin, L. Torsi, H. E. Katz, A. J. Lovinger, Z. Bao, *Appl. phys. Lett.*, 2001, 78, 2229.
- [17] : C. J. Drury, C. M. J. Mutsaers, C. M. Hart, M. Matters, D. M. de Leeuw, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73, 108.
- [18] : R. Wisnieff, *Nature* **394**, 225 (1998).

## Chapitre 1 :

Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

---

- [19] : B. Comiskey, J. D. Albert, H. Yoshizawa, and J. Jacobson, *Nature* **394**, 253 (1998).
- [20] : N. K. Sheridon, U.S. Patent 4,126,854, 1978.
- [21] : I. Séguy, *Diodes électroluminescentes organiques*, thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, (2001)
- [22] : S. Sensfuss, M. Al-Ibrahim. Optoelectronic Properties of Conjugated Polymer/Fullerene Binary Pairs with Variety of LUMO Level Differences, page 529. Edited by Sam-Shajing Sun et Niyazi Serdar Sariciftci, CRC Press, 2004.
- [23] : S. Sensfuss, M. Al-Ibrahim, A. Konkin, G. Nazmutdinova, U. Zhokhavets, D.A.M. Gobsch, Egbe, H.-K. Klemm, E. Roth. Characterization of potential donor acceptor pairs for polymer solar cells by esr, optical, and electrochemical investigations. Proceedings of the SPIE, 129:5215, 2004.
- [24]: F. Arnaud, Mesure de bruit en 1/f sur des composites polyaniline / polyméthacrylate de méthyle, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, (juillet 2003).
- [25] : N. Bohli, Etude physique de la formation de films à base de polymères conducteurs et applications en micro-électronique, Thèse de l'Université de Bordeaux 1, (décembre 2009).
- [26] : R.S. Kholman, J. Joo, Y.Z. Wang, J.P. Pouget, H. Kaneto, T. Ishiguro, A.J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, 74 (1995), 773
- [27] : J.P. Pouget, Z. Oblakowski, Y. Nogami, P.A. Albouy, M. Laridjani, E.J. Oh, Y. Min, A.G. MacDiarmid, J. Tsukamoto, T. Ishiguro A.J Epstein, *Synth. Met.*, **65** (1994), 131
- [28] : J.P. Pouget, C.H. Hsu, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, **69** (1995), 119
- [29] : J.-L. Ciprelli, C. Clarisse, D. Delabouglise, *Synth. Met.*, 217-222, (1995)
- [30] : N. Embale, Thèse de Doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, «Poly(N-alkyl3,6carbazolène): Electrosynthèse, caractérisation et propriétés à l'état neutre et à l'état dopé», Université Paris- Nord (1992).
- [31] : C. Le Hue, C. Moreau, A. Moliton, B. Guille et G. Froyer, *Synth. Met.*, Vol 55-57 (1993), 4906-4911.
- [32] : A. Moliton, B. Lucas, C. Moreau, R. H. Friend et B. François, *Phyl. Mag. B*, 69, (1994), 1155-1171
- [33] : J.L. Brédas, G. B. Street, *Acc. Chem. Res.*, 18 (1985), 309



## Chapitre 1 :

Polymères semi-conducteurs : présentation, applications et principes de conduction

---

- [34] : D. Betho, A. Laghdir and C. Jouanin, Phys. Rev B, Vol 38-17 (1988), 12531 – 12539
- [35] : ]: F. Genoud, M. Guglielmi, N. Nechtschein, E. Genies, M. Salmon, Phys. Rev. Lett., 55 (1985), 118
- [36] : J.L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, G. B. Street, Phys. Rev. B, 30 (1984), 1023
- [37] : S. Roth, H. Bleier and W. Pukacki, Chem Soc., Vol 88 (1989), 223-233
- [38] : K. Lee, A.J. Heeger, Synth. Met., 9191, 2002, 1-4

## **CHAPITRE 2**

# **CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DANS LES POLYMERES ET LEURS COMPOSITES : EFFETS DE LA TEMPERATURE ET DE LA COMPOSITION**

## **Chapitre 2 :**

Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition

---

### **Sommaire**

<b>Sommaire .....</b>	<b>26</b>
<b>2.1. Introduction.....</b>	<b>27</b>
<b>2.2. Les matériaux composites à base de polymères .....</b>	<b>28</b>
<b>2.3. Effets de la température sur la conductivité des polymères .....</b>	<b>29</b>
<b>2.4. Mécanisme de transport de charges dans les chaînes de polymère .....</b>	<b>31</b>
<b>2.5. Effets de la composition sur la conductivité et phénomène de percolation .....</b>	<b>34</b>
<b>2.6. Paramètres affectant le seuil de percolation dans les matériaux composites .....</b>	<b>36</b>
2.6.1. Influence de la nature des charges .....	36
2.6.2. Influence de la nature de la matrice .....	37
2.6.3. Influence de la taille des particules chargées .....	37
2.6.4. Influence de la forme de la charge.....	37
2.6.5. Influence de l'orientation des charges .....	38
<b>2.7. Modèles de composition de la conductivité électrique dans les composites à base de polymères.....</b>	<b>38</b>
2.7.1. Modèle linéaire .....	38
2.7.2. Modèles du milieu effectif .....	39
2.7.3. Modèles basés sur la thermodynamique de percolation .....	40
<b>Références .....</b>	<b>42</b>

**Chapitre 2 :**

Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition

---

## CHAPITRE 2

# CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DANS LES POLYMERES ET LEURS COMPOSITES : EFFETS DE LA TEMPERATURE ET DE LA COMPOSITION

### 2.1. Introduction

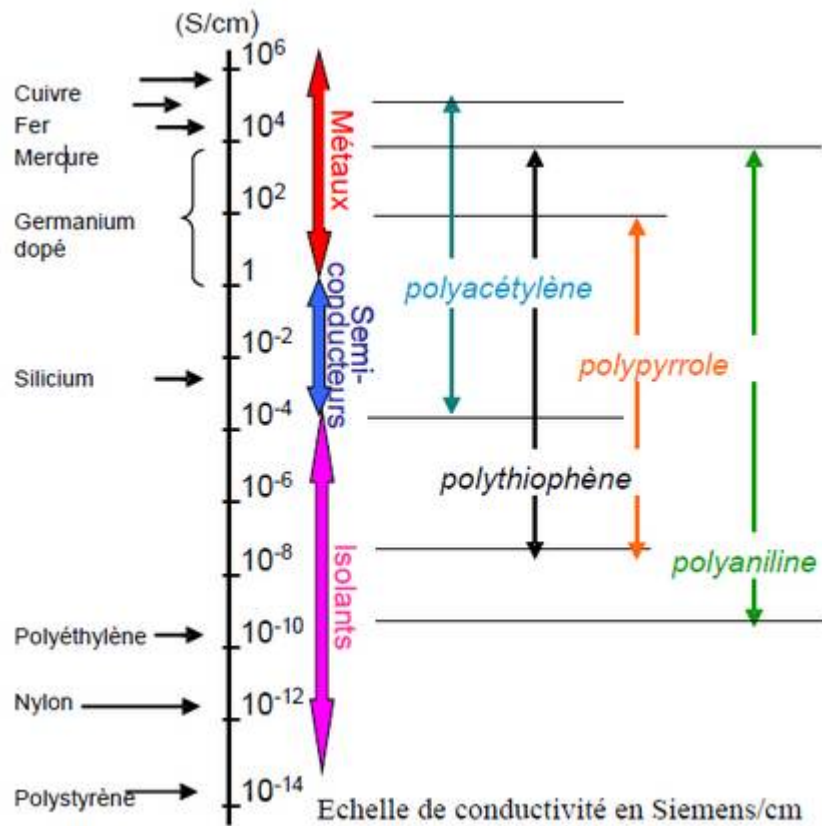
Les matériaux composites à base de polymères conducteurs possèdent de nombreuses applications dans différents domaines comme l'électronique et les transports. Ces matériaux peuvent atteindre des conductivités électriques proches de celles des métaux (figure 2.1), tout en gardant une masse volumique beaucoup plus faible, des propriétés de transfert thermique améliorées par rapport à celles de la matière plastique. Les additifs utilisés généralement sont constitués de fibres ou de poudres métalliques de formes variées (billes, agrégats) et de dimensions micro- ou même nano-métriques.

Dans les polymères intrinsèques la conduction s'effectue par les porteurs de charge qui sont transportés à travers le polymère lui-même. Par contre, dans les polymères extrinsèques la conduction provient de la percolation de la phase conductrice.

Le comportement électrique de ces matériaux est décrit par différents modèles théoriques qui permettent de prédire la variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration des particules conductrices. Dans ce chapitre, nous présenterons quelques modèles théoriques permettant de décrire les propriétés électriques et nous exposerons les différents paramètres pouvant aider à minimiser le seuil de percolation.

## Chapitre 2 :

Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition



**Figure 2.1:** Variation de la conductivité des principales familles de polymères conducteurs.

[1]

### 2.2. Les matériaux composites à base de polymères

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux constituants non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion). Le nouveau matériau ainsi constitué possède des propriétés que les éléments seuls ne possèdent pas. Ce phénomène, qui permet de perfectionner la qualité de la matière face à une certaine utilisation (légèreté, rigidité, etc.) explique le recours croissant aux matériaux composites dans différents secteurs industriels. Néanmoins, une description fine de ce composite reste complexe du point de vue mécanique. Un matériau composite est constitué d'une ossature nommée renfort qui assure la tenue mécanique et d'une protection nommée matrice qui est le plus souvent constituée de polymère et qui assure la cohésion de la structure et la retransmission des efforts vers le

## Chapitre 2 :

### Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition

---

renfort. On classe le plus souvent ces matériaux en trois familles selon la nature de la matrice :

- les composites à matrice organique qui forment de loin les volumes principaux à l'échelle industrielle.
- les composites à matrice céramique réservés aux applications de haute technicité et œuvrant à haute température comme le spatial, le nucléaire, le militaire, et le freinage (freins céramiques).
- les composites à matrice métallique.

### 2.3. Effets de la température sur la conductivité des polymères

La conductivité  $\sigma$  d'un matériau est donnée par la relation suivante

$$\sigma = ne\mu \quad (2.1)$$

où  $n$  est le nombre de porteurs de charges (électrons de conduction) par unité de volume,  $e$  la charge de l'électron et  $\mu$  sa mobilité. Dans le cas d'un métal,  $n$  est constant (de l'ordre de  $10^{23} \text{ e}^-/\text{cm}^3$ ) et la mobilité  $\mu$ , résultant de l'interaction électron-phonons, est reliée à la température  $T$  par une relation du type

$$\mu = T^{-a} \quad (2.2)$$

Expérimentalement, l'exposant  $a$  varie entre 1,6 et 2,8.

Du fait de l'augmentation de l'agitation thermique avec la température,  $\sigma$  est une fonction décroissante de la température.

Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque,  $n$  est thermiquement activé. Quand la température s'élève, la conductivité  $\sigma$  croît. Elle est donnée par une relation du type Arrhenius

$$\sigma \propto \exp\left[-\frac{E_g}{2k_B T}\right] \quad (2.3)$$

où  $E_g$  est la largeur de la bande interdite et  $k_B$  la constante de Boltzmann. Dans un semi-conducteur extrinsèque, la conductivité est essentiellement contrôlée par la densité  $n$  de porteurs de charge ( $n = 10^{14}$  à  $10^{21}$ ), c'est-à-dire le dopage. Pour un polymère conjugué, la

## Chapitre 2 :

### Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition

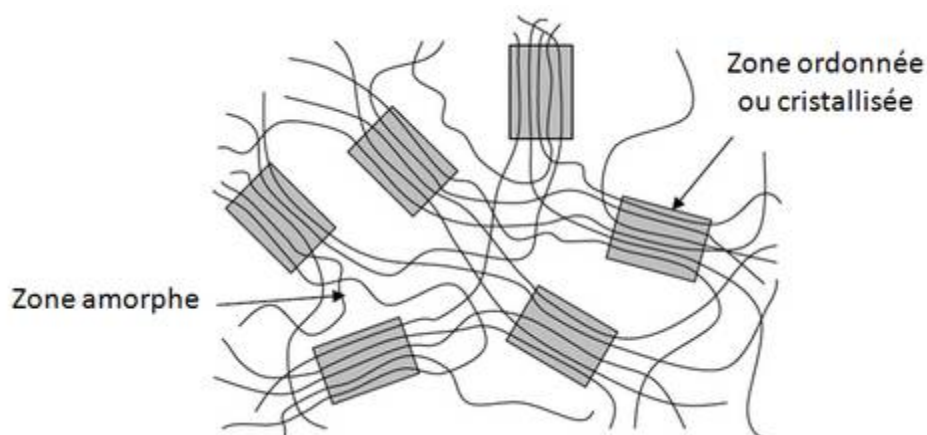
---

conductivité est influencée par la densité de porteurs de charge  $n$  et leur mobilité  $\mu$ . Elle est régie par deux mécanismes de transport. Le transport intra-chaîne avec une mobilité qui dépend de l'extension des états polaroniques localisés. Ceci donne lieu à une conduction unidimensionnelle. Le transport inter-chaîne caractérisé par des énergies d'activation dépendant de la structure microscopique des chaînes voisines. La conductivité est de type métallique et le transport est à caractère tridimensionnel.

L'ordre ou le désordre dans les polymères conducteurs est un concept fondamental dans l'étude des propriétés de transport électronique. Il peut être présent à différentes échelles, de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique en passant par l'échelle mésoscopique.

A l'échelle moléculaire, le désordre est dit **homogène**, il englobe le désordre chimique (défaut de polymérisation, défaut de conjugaison, bout de chaîne, réticulation,...) et le désordre de conformation (rotation des cycles autour des liaisons inter-cycles). Le désordre a pour effet d'induire une localisation des états électroniques, compatible avec un mécanisme de conduction par sauts entre états localisés [2].

A l'échelle mésoscopique et macroscopique le désordre est dit **hétérogène** (figure 2.1), le modèle de transport fait intervenir dans ce cas la notion de grains ou îlots conducteurs séparés par des zones isolantes. Les îlots conducteurs peuvent être constitués par des zones fortement dopées et/ou bien ordonnées, alors que les zones isolantes sont les régions faiblement dopées et/ou amorphes.[3]



**Figure 2.2** : Schéma du désordre dans un polymère conducteur

## Chapitre 2 :

### Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition

---

En général, pour des polymères conducteurs intrinsèques, la conductivité croît quand la température augmente, reflétant la conduction par sauts caractéristique des matériaux désordonnés à états localisés. A l'inverse, certains modes de préparation conduisant à une structure plus ordonnée du matériau permettent d'obtenir des polymères qui présentent certaines caractéristiques de l'état métallique [4].

#### 2.4. Mécanisme de transport de charges dans les chaînes de polymère

L'étude des phénomènes de transport dans les polymères est toujours une source de travaux importants. Il n'existe pas à ce jour de théories générales sur les propriétés de conduction dans les polymères conducteurs mais on peut essayer de dégager un certain nombre d'éléments essentiels à la compréhension des phénomènes de transport dans les polymères.

Dans le cas du désordre homogène, plusieurs modèles de conduction peuvent être considérés. Le plus connu d'entre eux est le modèle de Mott. Le modèle de Mott ou de saut à portée variable entre états localisés (Variable Range Hopping - VRH) est applicable aux systèmes fortement désordonnés. Le processus de saut est assisté par les phonons (vibrations du réseau). Dans ces systèmes, le porteur de charge saute d'un site  $i$  (en dessous du niveau de Fermi) à un site  $j$  (au dessus du niveau de Fermi) seulement lorsque ces sites sont proches énergétiquement et pas nécessairement proches voisins. En négligeant les interactions entre porteurs de charges, la dépendance thermique de la conductivité s'écrit [5]

$$\sigma(T) = B \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{2}{d+1}} \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{d+1}} \right] \quad (2.4)$$

où  $B$  est une constante qui dépend de la distribution des états localisés autour du niveau de Fermi, de la dimension du processus de transport de charge et de la localisation,  $d$  est la dimension du mécanisme de transport des charges ( $d=1$  pour le transport à 1D,  $d=2$  pour le transport à 2D et  $d=3$  pour le transport 3D) et  $T_0$  est la température caractéristique de Mott.

$T_0$  correspond à la plus haute barrière énergétique rencontrée par une charge lors du transport par sauts. Elle permet de donner aussi une estimation du degré de désordre dans le matériau étudié. Elle est donnée par: [5]



## Chapitre 2 :

Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition

---

$$T_0 = \frac{\alpha}{(L_c)^d k_B N(E_F)} \quad (2.5)$$

$\alpha$  est une constante sans dimension,  $L_c$  est la longueur de localisation des porteurs,  $N(E_F)$  est la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi par unité d'énergie.

En posant  $\alpha = \frac{1}{d+1}$  on obtient  $\alpha=1/4$  pour le transport à 3D et  $\alpha=1/2$  pour le transport à 1D.

D'autres modèles ont aussi été développés tels que le modèle de Efros et Shklovskii [6] qui prend en compte les interactions coulombiennes. Ces interactions, aux effets prédominants à basse température, peuvent ouvrir un gap au niveau de Fermi modifiant l'exposant  $\alpha$  (égal à 1/2 au lieu de 1/4 à 3 dimensions).

Dans leur modèle quasi-unidimensionnel, Nakhmedov et al. [7] mettent en avant le caractère unidimensionnel des chaînes de polymères et supposent un assemblage de chaînes quasi parallèles. La conductivité macroscopique est assurée par des processus de sauts inter-chaînes présentant deux composantes, l'une perpendiculaire et l'autre parallèle aux chaînes. Le processus de saut s'effectue uniquement sur les chaînes les plus proches voisines, dans ce cas  $\alpha=1/2$ .

Dans le cas d'un désordre hétérogène, le matériau présente des zones cristallisées (domaines ou grains ordonnés) dispersées dans une matrice polymère amorphe (domaines désordonnés). Les zones désordonnées agissent comme des barrières isolantes qui gouvernent les propriétés de conductivité macroscopique [8]. Cette image hétérogène est confortée par les études structurales qui font généralement apparaître un caractère semi-cristallin avec des cristallites dont la taille excède rarement la dizaine de nanomètre. Le modèle des grains conducteurs est difficilement applicable aux polymères conducteurs, car il suppose que les chaînes s'arrêtent juste aux frontières des grains. Une autre approche est possible en considérant que le système est composé de réseaux métalliques interconnectés entre eux par des chaînes de polymères. C'est le modèle de l'effet tunnel de charge limitée Charging Energy Limited Tunneling (CELT) de Sheng et al [9] qui consiste à décrire la conductivité des métaux granulaires selon l'équation

## Chapitre 2 :

### Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition

---

$$\ln(\sigma) \propto T^{-\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

Ce modèle correspond à un exposant  $\alpha$  voisin de 1/2, ce qui est une interpolation entre le comportement à basses températures ( $\alpha = 1/2$ ) et les hautes températures ( $1/2 < \alpha < 1$ ). La transition est contrôlée à travers la taille des grains, plus elle est petite, plus elle se situe à haute température et inversement.

Zuppiroli et al. [10] ont adapté le modèle CELT aux spécificités des polymères conducteurs. Leur modèle est le seul rendant compte des aspects polaroniques (polarons ou bipolarons) de ces composés. Il suppose que les grains conducteurs (amas polaronique) sont des zones fortement dopées. Les zones amorphes, sont des régions dépourvues de dopants. Le transfert par effet tunnel entre les chaînes d'un amas polaronique serait facilité par le contre-ion. La conductivité thermique s'exprime alors comme suit : [10]

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.7)$$

où  $\sigma_0$  est un facteur pré-exponentiel ayant la dimension d'une conductivité et  $T_0$  est la température caractéristique de Mott.

$$T_0 = \frac{8U \left( \frac{\bar{\delta}}{\delta} - 1 \right)^2}{k_B \left( \frac{\bar{\delta}}{\delta} - \frac{1}{2} \right)} \quad (2.8)$$

où  $U$  est une énergie de répulsion coulombienne entre deux polarons.  $\bar{\delta}$  est la distance moyenne entre ions dopants dans un amas polaronique. Elle vérifie l'expression suivante

$$\frac{\bar{\delta}}{\delta} = \frac{d}{d+s} \quad (2.9)$$

où  $s$  représente la distance moyenne entre amas polaroniques et  $d$  leur diamètre moyen.

Lorsque les grains conducteurs sont suffisamment grands pour que l'énergie thermique soit de l'ordre ou supérieure à l'énergie de charge, il sera plus judicieux d'appliquer le modèle

## Chapitre 2 :

Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition

---

d'effet tunnel induit par les fluctuations thermiques ou Fluctuation Induced Tunnelling (FIT). La conductivité est alors donnée par l'expression suivante [11,12] :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\frac{T_1}{T + T_0}\right] \quad (2.10)$$

où  $\sigma_0$  est une constante ayant la dimension d'une conductivité,  $T_0$  est la température en dessous de laquelle l'effet tunnel est indépendant de la température et  $T_1$  est la température en dessous de laquelle la conductivité est thermiquement activée.

### 2.5. Effets de la composition sur la conductivité et phénomène de percolation

La conductivité électrique des matériaux composites à base de polymères dépend des caractéristiques des charges et de leur concentration au sein du polymère. Cette dernière est représentée par la fraction volumique de particules conductrices  $\varphi$  dans la matrice polymère. A partir d'une concentration critique en particules conductrices  $\varphi_c$ , la conductivité électrique de l'ensemble du composite montre une transition isolant-conducteur et le courant peut se propager à la fois par contact entre les particules et par effet tunnel [13]. Pour mieux comprendre les phénomènes de conduction dans ces matériaux composites à base de polymères, il est utile d'introduire la notion de percolation. La valeur du seuil de percolation dépend de la taille et de la géométrie des particules conductrices ainsi que de la méthode de fabrication du composite.

La percolation est utilisée pour décrire la discontinuité du phénomène de conduction électrique des matériaux composites polymères contenant des particules conductrices [14,15]. La notion de percolation est encore actuellement très largement étudiée mais les bases de la théorie sont établies depuis de nombreuses années [16-18].

Cette notion s'applique parfaitement aux matériaux composites à base de polymères puisque la conductivité d'un composite contenant des particules conductrices n'augmente pas linéairement avec la concentration de ces particules. Un saut discontinu de conductivité est observé lorsque la concentration critique  $\varphi_c$  est atteinte.

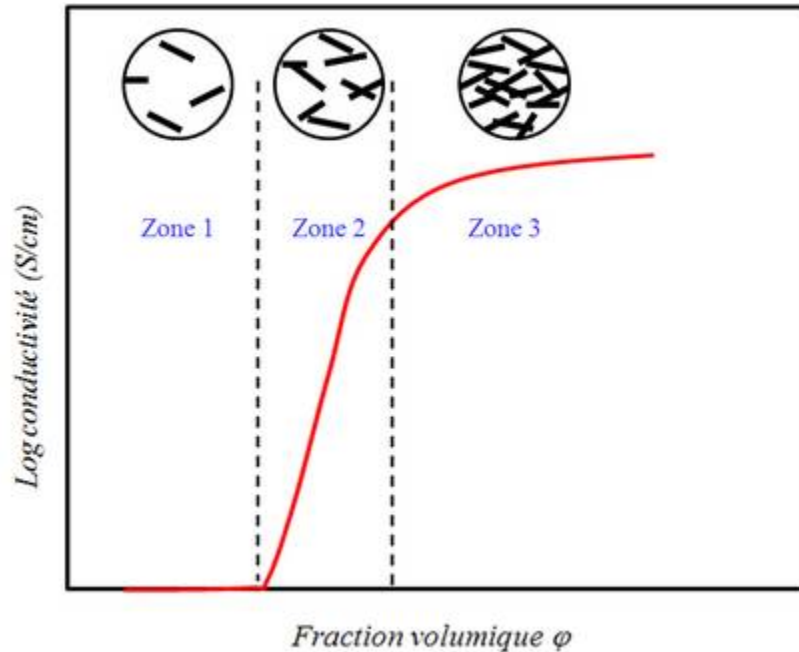
Le point d'inflexion de la courbe de conductivité en fonction de  $\varphi$  à la transition  $\varphi_c$  est appelé seuil de percolation. La forme qualitative de la courbe de percolation présentée sur

## Chapitre 2 :

Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition

---

la figure 2.3 montre l'évolution de la conductivité électrique d'un polymère en fonction de  $\varphi$ .



**Figure 2.3 :** Forme qualitative de la percolation électrique d'un matériau hybride polymère / particules conductrices.

La variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration en particules conductrices comprend 3 domaines.

Avant la percolation, la concentration  $\varphi$  est tellement faible que les particules restent isolées dans la matrice polymère. On montre que la conductivité électrique du mélange  $\sigma_{eff}$  suit une loi de puissance de la forme :

$$\sigma_{eff} \approx \sigma_m (\varphi_c - \varphi)^{-s} \quad (2.11)$$

$\sigma_m$  est la conductivité de la matrice polymère et  $s$  est un exposant critique. On montre que cet exposant est égal à 0,7 ou 1,2 selon que le réseau est 3D ou 2D respectivement. [14]

Dans le domaine intermédiaire de percolation, l'augmentation de la concentration  $\varphi$  accroît la probabilité de contacts entre les particules conductrices ainsi que la conduction

## Chapitre 2 :

Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition

---

par effet tunnel. Le contact entre les particules favorise l'apparition de chemins de conduction et améliore la circulation du courant dans le matériau. On montre que la conductivité électrique suit une loi de la forme :

$$\sigma_{eff} \approx \sigma_p \left( \frac{\sigma_m}{\sigma_p} \right)^U \quad (2.12)$$

où  $\sigma_p$  est la conductivité électrique des particules conductrices et l'exposant  $U$  est donné par [19] :

$$U = \frac{t}{s+t} \quad (2.13)$$

$t$  étant un exposant critique post percolation. Au-delà de la percolation, la grande valeur de  $\varphi$  augmente de manière significative la conductivité du matériau. Celle-ci suit une loi de la forme:

$$\sigma_{eff} \approx \sigma_p (\varphi - \varphi_c)^t \quad (2.14)$$

L'exposant critique  $t$  dépend de la dimension du réseau. Il est égal à 2 dans un réseau 3D et 1,3 pour 2D.[14]

### 2.6. Paramètres affectant le seuil de percolation dans les matériaux composites

Plusieurs facteurs peuvent influencer le seuil de percolation tels que la forme de la charge (bille, fibres, etc.), l'arrangement des inclusions au sein de la matrice (hétérogénéité du système) ou l'interaction énergétique entre les charges et la matrice.

#### 2.6.1. Influence de la nature des charges

Le seuil de percolation dépend, en premier lieu, de la nature des charges. Par exemple, le seuil de percolation d'un polymère de type PVC (polyvinyle chloride) chargé avec du noir de carbone est de 2% en volume. Dans le cas du même polymère mélangé à du graphite, le seuil de percolation n'est atteint qu'à environ 10%. D'après *Agari et Uno* [20], cela est dû à la capacité du noir de carbone à former plus facilement une chaîne conductrice que le graphite.

## **Chapitre 2 :**

Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition

---

### **2.6.2. Influence de la nature de la matrice**

Le comportement rhéologique lié à la viscosité de la matrice polymère dans laquelle sont introduites les charges, peut influencer la valeur du seuil de percolation. La conductivité dépend cependant du système étudié: *Sumita* et al [21] ont trouvé une augmentation ou une diminution du seuil de percolation selon les cas (polymère caoutchouteux ou polymère visqueux). On peut aussi observer des effets liés à la structure de la matrice polymère dans l'état solide. Lorsque le polymère est semi cristallin, les charges sont essentiellement confinées dans les zones amorphes.

### **2.6.3. Influence de la taille des particules chargées**

Pour un taux de charge donné, plus la taille des particules est faible, plus l'aire de la surface totale des particules est grande. Cela contribue à l'accroissement de la résistance totale de contact entre inclusion et matrice.

### **2.6.4. Influence de la forme de la charge**

La conduction dépend en premier lieu de la concentration des charges introduites dans la matrice. Pour une répartition aléatoire de particules sphériques, *Sher* et al [22] ont montré que la fraction volumique critique théorique avoisine 0,15. *Gurland* [23] a montré qu'un réseau continu constitué de charges sphériques pouvant s'interpénétrer se développe dans le matériau polymère à partir d'une concentration volumique critique de 30%. Cela se traduit expérimentalement par une brusque discontinuité de la valeur de la conductivité électrique d'un mélange composite dont les charges sont des sphères métalliques. Pour des fibres aléatoirement dispersées, la fraction volumique critique des charges décroît avec l'augmentation du facteur de forme défini comme le rapport de la longueur de la fibre sur son diamètre [24]. La raison est que pour une fibre d'un volume donné, la surface apparente de la fibre augmente avec l'accroissement du facteur de forme. Il existe donc une probabilité plus importante pour avoir des contacts physiques entre les fibres avec l'augmentation du rapport de forme. Ce qui revient à dire que plus le rapport de forme est grand, plus l'obtention d'un chemin conducteur est facilitée. Pour un rapport de forme de l'ordre de 100, la fraction volumique critique est inférieure à 0.2 selon *Bridge* et al [24].

## Chapitre 2 :

Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition

---

### 2.6.5. Influence de l'orientation des charges

L'arrangement des charges dans la matrice est un facteur clé qui contrôle les performances du matériau composite. L'arrangement n'est pas seulement lié à la méthode de préparation mais aussi aux caractéristiques géométriques des charges, à la nature des charges et les interactions liées aux effets de surface avec la matrice.

On ne peut pas parler d'orientation pour des charges de type sphérique. En revanche, pour des charges en forme de plaques ou de fibres, le caractère anisotrope de l'orientation peut s'avérer important. *Ueda* et *Taya* [25] ont trouvé que plus les fibres sont orientées aléatoirement, plus la fraction volumique critique est faible.

## 2.7. Modèles de composition de la conductivité électrique dans les composites à base de polymères

### 2.7.1. Modèle linéaire

La loi de composition de la conductivité électrique pour un mélange à 2 composants est fortement non-linéaire. La figure précédente illustre bien ce phénomène.

En posant  $\sigma_m$  la conductivité du polymère (proche de 0) et  $\sigma_p$  celle des particules conductrices insérées (maximum conduction), la variation linéaire est représentée par l'équation simple

$$\sigma = \sigma_m (1 - \varphi) + \sigma_p \varphi \quad (2.15)$$

Il s'agit de trouver la loi non-linéaire observée expérimentalement. On rappelle que la concentration  $\varphi_c$  à laquelle le matériau devient conducteur définit le seuil de percolation. L'une des difficultés majeures dans la mise au point de matériaux composites à propriété ciblée, en l'occurrence dans le cas présent doté d'une conductivité électrique élevée, est la préparation minutieuse du mélange et l'élaboration du matériau final en tenant compte des effets de tous les paramètres entrant en jeu.

## Chapitre 2 :

Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition

---

Une loi de composition linéaire est généralement inadéquate pour la conductivité. C'est une loi caractérisant des modules en séries. Pour une disposition de modules en parallèle, on aurait une loi du type

$$\frac{1}{\sigma} = \frac{\varphi}{\sigma_p} + \frac{1-\varphi}{\sigma_m} \quad (2.16)$$

Cette loi non plus n'est pas valable. Il est donc nécessaire de faire appel à un autre modèle. Nous allons pour cela passer en revue d'autres modèles comme le modèle du milieu effectif qui suppose que le matériau se comporte comme un milieu homogène à l'échelle macroscopique.

### 2.7.2. Modèles du milieu effectif

Les théories des milieux effectifs sont basées sur des modèles physiques permettant d'estimer les propriétés effectives (i.e. macroscopiques) d'un milieu en fonction des propriétés locales de chaque constituant, et d'un certain nombre d'informations sur la microstructure telle la concentration de chaque phase.

Ces théories consistent à remplacer le matériau désordonné par une phase homogène qui a les mêmes propriétés macroscopiques. A titre d'exemple, nous donnons l'équation suivante [26]

$$\sigma_{eff} = \frac{1}{4} \left\{ (3\varphi - 1)\sigma_p + (3(1-\varphi) - 1)\sigma_m + \sqrt{[(3\varphi - 1)\sigma_p + (3(1-\varphi) - 1)\sigma_m]^2 + 8\sigma_m\sigma_p} \right\} \quad (2.17)$$

Si la conductivité du polymère est nulle,  $\sigma_m=0$  on obtient le résultat suivant

$$\sigma_{eff} = \frac{1}{2}(3\varphi - 1)\sigma_p \quad (2.18)$$

On voit que la conductivité est nulle si  $\varphi \leq 1/3$  montrant que  $\varphi_c = 0.33$  représente une concentration minimale critique au-dessous de laquelle le système se comporte comme un isolant.

Une autre loi proposée par Kirkpatrick donne la conductivité électrique suivant [14,27]



## Chapitre 2 :

Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition

---

$$\sigma_{eff} = (\varphi - \varphi_c)^\beta \sigma_p \quad (2.19)$$

Où l'exposant critique  $\beta$  est compris entre 1 et 2 dépendant en particulier de la dimensionnalité du système.

Une forme généralisée des expressions précédentes a été proposée et constitue l'équation du milieu effectif généralisé (GEM) proposé par McLachlan [28]

$$\frac{(1-\varphi)(\sigma_m^{1/\beta} - \sigma^{1/\beta})}{\sigma_m^{1/\beta} + \frac{1-\varphi_c}{\varphi_c} \sigma^{1/\beta}} + \frac{\varphi(\sigma_p^{1/\beta} - \sigma^{1/\beta})}{\sigma_p^{1/\beta} + \frac{1-\varphi_c}{\varphi_c} \sigma^{1/\beta}} = 0 \quad (2.20)$$

C'est une équation assez compliquée qui fait ressortir l'exposant critique  $\beta$  et la concentration critique  $\varphi_c$ .

Le modèle dit de Venegas et al. permet d'établir la relation entre la conductivité électrique, la fraction volumique de particules conductrices et la conductivité effective suivant la relation [29] :

$$\log \sigma_{eff} = \log \sigma_p + \frac{(\log \sigma_m - \log \sigma_p)}{\left(1 + \exp\left[\frac{\varphi - \varphi_c}{a}\right]\right)} \quad (2.21)$$

où  $a$  est un paramètre d'ajustement dépendant du matériau composite.

### 2.7.3. Modèles basés sur la thermodynamique de percolation

Pour certains matériaux comme le noir de carbone, le phénomène de percolation n'est pas seulement géométrique mais dépend aussi de la tension interfaciale entre les particules dispersées et la matrice polymère. Du point de vue thermodynamique, on peut visualiser la percolation comme une transition de phase.

Dans ce contexte, le modèle de Mamunya [30,31] prend en compte les énergies interfaciales du mélange à l'état fondu. Il propose la forme suivante pour la conductivité électrique du mélange :

## Chapitre 2 :

Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition

---

$$\log \sigma_{eff} = \log \sigma_p + (\log \sigma_m - \log \sigma_p) \left( \frac{\varphi - \varphi_c}{\varphi_m - \varphi_c} \right)^C \quad (2.22)$$

dans laquelle l'exposant  $k$  s'exprime en fonction de l'énergie interfaciale  $\gamma_{pm}$  (mN.m<sup>-1</sup>) entre le polymère et les particules dispersées comme suit

$$C = \frac{k \cdot \varphi_c}{(\varphi - \varphi_c)^n} \quad (2.23)$$

A et B sont deux constantes d'ajustement. La valeur de  $k$  dépend de la fraction volumique des inclusions, du seuil de percolation et de la tension interfaciale calculée par l'équation de *Fowkes* [32] suivante :

$$\gamma_{pm} = \gamma_p + \gamma_m - 2(\gamma_p^d \gamma_m^d)^{0.5} \quad (2.24)$$

Où  $\gamma_m$  est l'énergie de surface totale du polymère (somme des énergies de surface dispersive et polaire du polymère);  $\gamma_p$  est l'énergie de surface totale de la particule (somme des énergies de surface dispersive et polaire);  $\gamma_m^d$  est l'énergie de surface dispersive du polymère et  $\gamma_p^d$  est l'énergie de surface dispersive de l'inclusion.

*Mamunya* et al [30,31] ont utilisé une forme modifiée de l'équation de *Fowkes* pour déterminer  $\gamma_{pm}$  de leur système:

$$\gamma_{pm} = \gamma_p + \gamma_m - 2(\gamma_p \gamma_m)^{0.5} \quad (2.25)$$

Ce modèle présente un bon accord entre les valeurs calculées et les données expérimentales pour différents polymères chargés de noir de carbone.

## Chapitre 2 :

Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition

---

### Références

- [1] : F. Arnaud, Mesure de bruit en  $1/f$  sur des composites polyaniline / polyméthacrylate de méthyle, Thèse de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I, (juillet 2003).
- [2] : P. J. Philips, Rep. Prog. Phys. 53, 549 (1990).
- [3] : K. Ehinger, S. Roth, Phil. Mag. B 53, 301 (1986).
- [4] : J. Planes, Habilitation universitaire, Composites à base de Polymères Conducteurs Electroniques: Transport, Microstructure, Propriétés Mécaniques, Université Joseph Fourier, Grenoble I, (octobre 2000).
- [5] : N.F. Mott and E.A. Davis, Electronic Processes in non Crystalline Materials, Oxford: Clarendon, (1979).
- [6] : A.L. Efros, B. I. Shklovski, Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems, J. Phys. C: Solid State Phys. 8, (1975), L 49.
- [7] : E.P. Nakhmedov, V.N. Prigodin, A. N. Samukhin, Soviet Physics Solid state 31, (1989), pp.368.
- [8] : J. Planes, Habilitation universitaire, Composites à base de Polymères Conducteurs Electroniques: Transport, Microstructure, Propriétés Mécaniques, Université Joseph Fourier, Grenoble I, (octobre 2000).
- [9] : P. Sheng, J. Klafter, Hopping conductivity in granular disordered systems, Phys. Rev. B 27, (1983), pp 2583.
- [10] : L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Pashen, O. Chauvet, L. Forro. Hopping in disordered conducting polymers, Phys. Rev. B 50, (1994), pp 5196-5203.
- [11] : P. Sheng, Fluctuation-induced tunneling conduction in disordered materials, Phys. Rev. B 21 (1980), pp 2180-2195.
- [12] : P. Sheng, B. Abeles, *Phys. Rev. Lett.*, **28** (1972), 34
- [13] : P. Cheng, B. Abeles, Y. Arie, *Phys. Rev. Lett.* 31, 44 (1973).
- [14] : Kirkpatrick S., *Rev. Mod. Phys.* 45 (1973), 574.
- [15] : Priou A., *Techniques d'Ingénieur* AF3371 (1999),1.

## Chapitre 2 :

Conductivité électrique dans les polymères et leurs composites : effets de la température et de la composition

---

- [16] : Aïssa A., thèse de doctorat, Ecole centrale des arts et manufactures, Ecole centrale Paris, Paris, 2005.
- [17] : Mikhrajuddin A, Shi F. G., Chungpaiboonpatana S., Okuyama K., Davidson C., Adams J. M., *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2 (1999), 309.
- [18] : Bethune D. S, Kiang C. H., De Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J., Beyers R., *Nature* 363 (1993), 605.
- [19] : Straley J., *J. phys. C: Solids State Phys.* 12 (1979), 3711.
- [20] : Agari, Y., Uno T., *J. Appl. Polym. Sci.* 30 (1985), 2225.
- [21] : Sumita M., Abe H., KayaKi H., Miyazaka K., *J. Macromol. Sci. Phys.* B25 (1986), 171.
- [22] : Sher H., Zallen R., *J. chem. Phys.* 53 (1970), 3759.
- [23] : Gurland J., *Trans. Metall. Soc., AIME* 236 (1966), 642.
- [24] : Bridge B., Tee H., *Int. J. Electronics*, 69 (6) (1990), 785.
- [25] : Ueda N., Taya M., *J. Appl. Phys.* 60 (1986), 459.
- [26] : Landauer R., *J. Appl. Phys.*, 23 (7) (1952), 779.
- [27] : Zallen R, *The Physics of Amorphous Solids*, Chapter 4, Wiley (1983), New York.
- [28] : McLachlan D. S., *J. Phys. C: Solid State Phys.* C21 (1988), 1521.
- [29] : J.G. Venegas, R.S. Harris and B.A. Simon 1998. A comprehensive equation for the pulmonary pressure-volume curve. *J Appl Physiol* 84, 389-395.
- [30] : Mamunya E. P., Davidenko V. V., Lebedev E. V., *Compos. Interfaces* 4 (1997), 169.
- [31] : Mamunya E. P., Davidenko V. V., Lebedev E. V., *Dopov Akad Nauk Ukr* 5 (1991), 124.
- [32] : Fowkes F. M., *Ind. Eng. Chem.* 56 (1964), 40.

## **CHAPITRE 3**

# **CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE POLYMERES**

**Sommaire**

<b>Sommaire .....</b>	<b>44</b>
<b>3.1. Introduction.....</b>	<b>45</b>
<b>3.2. Phénomène de création et de dissociation des excitons .....</b>	<b>45</b>
3.2.1. Absorption des photons et création d'excitons.....	46
3.2.2. Diffusion des excitons photogénérés .....	46
3.2.3. Dissociation des excitons .....	46
3.2.4. Transport des charges et collection des charges aux électrodes.....	46
<b>3.3. Cellules photovoltaïques à base de polymères.....</b>	<b>47</b>
3.3.1. Cellule monocouche (ou de type Schottky) .....	47
3.3.2. Cellule bicouche (cellule hétérojonction bicouche ou PN).....	48
3.3.3. Cellule à hétérojonction en volume (réseau interpénétré) .....	49
<b>3.4. Courbes caractéristiques courant / tension .....</b>	<b>50</b>
3.4.1. Courbes idéales en obscurité et avec éclaircissement .....	50
3.4.2. Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque.....	51
<b>3.5. Avantages et inconvénients des cellules photovoltaïques à base de polymères .....</b>	<b>53</b>
<b>Références .....</b>	<b>56</b>

## CHAPITRE 3

# CELLULES PHOTOVOLTAÏQUES A BASE DE POLYMERES

### 3.1. Introduction

Ce chapitre présente les concepts nécessaires à la compréhension du principe de fonctionnement des cellules photovoltaïques constituées de semi-conducteurs organiques. Nous décrivons les avantages et inconvénients des cellules photovoltaïques et montrerons les différentes configurations des cellules solaires organiques. A la fin de ce chapitre les propriétés qui sont importantes dans le processus de conversion photovoltaïque seront décrites.

### 3.2. Phénomène de création et de dissociation des excitons

Dans les cellules photovoltaïques organiques, le passage du photon à l'électron se passe en 4 étapes schématisées sur la figure 3.1 [1-5].

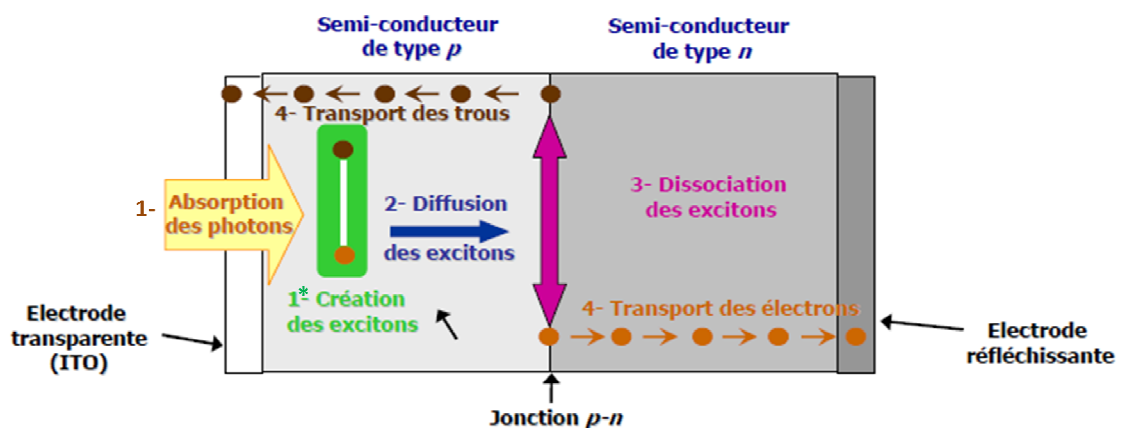


Figure 3.1 : Principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

### **3.2.1. Absorption des photons et création d'excitons**

Après absorption des photons par le polymère donneur des paires électron-trou liées (excitons) sont générées suite à la transition d'électrons entre les bandes  $\pi$  (HOMO) et  $\pi^*$  (LUMO).

Les matériaux à utiliser doivent absorber sur une large plage du spectre solaire où la puissance est la plus importante (visible et proche IR) pour permettre une photogénération de charges la plus importante possible.

### **3.2.2. Diffusion des excitons photogénérés**

Compte tenu des limitations propres aux matériaux organiques, durée de vie des excitons, faible mobilité des charges, seule une faible fraction des paires électron-trou générées par les photons contribue effectivement au photo-courant. Pendant leur durée de vie, seuls les excitons générés à une distance inférieure à la longueur de diffusion ( $L_D$ ) peuvent atteindre un site de dissociation (jonction p-n).

### **3.2.3. Dissociation des excitons**

Lorsque les excitons rejoignent la jonction p-n, il y a transfert de charge à l'interface entre le donneur et l'accepteur. Il y a transfert de l'électron du donneur vers l'accepteur. Il apparaît sur la chaîne du polymère donneur un état polaronique, associé à un polaron positif. L'accepteur qui reçoit l'électron photo-induit possède un caractère semi-conducteur de type n qui assure les propriétés de transport électronique.

### **3.2.4. Transport des charges et collection des charges aux électrodes**

Le processus de transport est généralement contrôlé par un mécanisme de saut entre sites. Pour cela les mobilités des électrons et des trous doivent être grandes ou égales à  $10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , par exemple pour une épaisseur de film de 100nm [6]. Lorsque les porteurs de charges arrivent aux interfaces avec les électrodes, ils sont collectés pour rejoindre le circuit électrique extérieur.

Globalement, le transfert rapide de l'électron photo-induit du polymère donneur vers l'accepteur permet d'assurer la séparation des paires photogénérées tout en assurant leur



### Chapitre 3 :

#### Cellules photovoltaïques à base de polymères

---

stabilisation (effet polaronique). Le transfert de charge empêche ainsi la relaxation radiative de l'état excité du polymère conjugué.

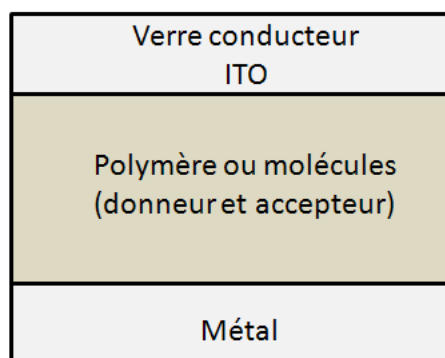
### 3.3. Cellules photovoltaïques à base de polymères

On considère que la cellule photovoltaïque de base est constituée d'une ou plusieurs couches actives entourées par des électrodes. Le tout constitue un empilement à une dimension.

#### 3.3.1. Cellule monocouche (ou de type Schottky)

La cellule photovoltaïque est le siège de la photoexcitation, de la création d'excitons et du transport de charges aux électrodes. Pour ne pas nuire à l'un de ces mécanismes, chaque couche de l'empilement doit être vérifiée certains critères. La première chose à vérifier est que la lumière incidente ne soit pas absorbée dans les premières couches avant d'atteindre la couche organique active. Pour cela on choisit généralement une électrode transparente placée avant la couche organique si l'on considère le sens positif dirigé du milieu incident vers la couche organique. Cette électrode transparente est généralement une couche d'oxyde d'étain et d'indium (ITO) qui peut être utilisée en tant qu'anode ou cathode.

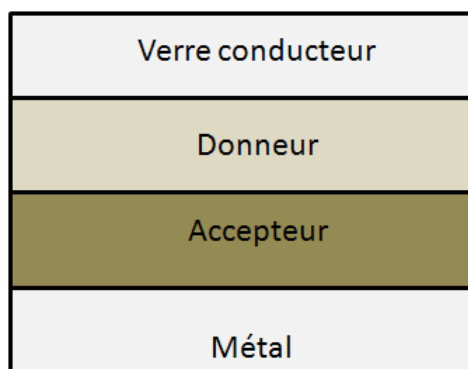
Le choix des deux électrodes influence fortement la séparation des charges photogénérées par le matériau organique. En effet, le champ électrique créé à l'interface polymère/électrode est responsable de la dissociation des excitons. Or la longueur de diffusion des excitons est faible, donc seuls les excitons créés à l'interface polymère/cathode seront dissociés.



**Figure 3.2 :** Schéma constituant une cellule monocouche

### 3.3.2. Cellule bicouche (cellule hétérojonction bicouche ou PN)

Les structures bicouches sont composées d'une jonction active planaire séparant une couche de semi-conducteur donneur d'électrons et une couche acceptrice d'électrons. Cette jonction planaire est appelée jonction hétérogène. La structure d'une jonction bicouche est représentée sur la figure 3.3.



**Figure 3.3 :** Schéma d'une cellule bicouche

Le principal avantage des cellules photovoltaïques organiques bicouches par rapport aux cellules de type Schottky est l'augmentation de la largeur de la zone d'absorption utile qui est égale à la somme de la longueur de diffusion des excitons dans le donneur et dans l'accepteur. De plus, si on choisit deux semi-conducteurs organiques dont les spectres d'absorption sont complémentaires, on bénéficie de l'absorption des deux matériaux. Enfin l'existence d'une seule interface donneur/accepteur conduit à la réduction des recombinaisons lors du transport de charges. Cependant les cellules bicouches ne donnent pas encore totalement satisfaction car la largeur de la zone d'absorption utile se limite à la longueur de diffusion des excitons dans les semi-conducteurs de type n et p. Or, ces longueurs de diffusion sont de l'ordre de la dizaine de nanomètres ce qui correspond à une largeur de la zone d'absorption de seulement 20 nm.

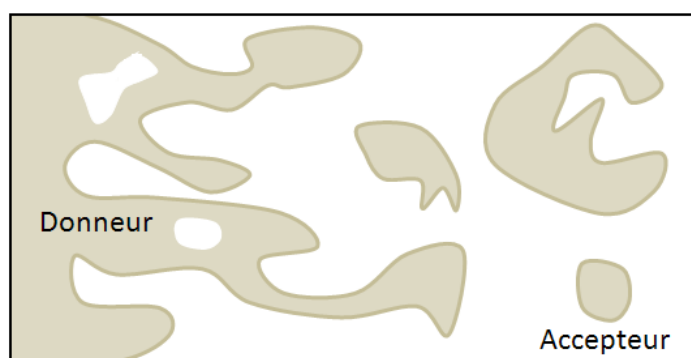
### 3.3.3. Cellule à hétérojonction en volume (réseau interpénétré)

On définit les réseaux interpénétrés comme des mélanges en volume de deux semi-conducteurs plus ou moins imbriqués l'un dans l'autre. Cette configuration a été initiée par des chercheurs de Linz qui ont eu l'idée de mélanger deux semi-conducteurs pour augmenter le nombre d'interfaces [8]. Il faut toutefois signaler que cette découverte est directement corrélée à la mise en solution du composé organique dit PCBM.

La différence principale avec les jonctions bicouches est que le nombre d'interfaces donneur/accepteur est beaucoup plus important dans les couches d'un réseau interpénétré car les interfaces occupent la totalité du volume de la couche.

En pratique ces hétérojonctions de volume sont réalisées par mélange en solution de deux types de semi-conducteurs : un donneur et un accepteur. Ensuite le mélange est déposé par spin coating ou par co-évaporation. La couche produite est composée d'un mélange de nanophases de type p et n réparties aléatoirement dans le volume de la couche.

Le schéma à deux dimensions d'un réseau interpénétré donneur/accepteur est donné sur la figure 3.4. On distingue clairement les domaines de type p noyés dans la matrice du semi-conducteur accepteur de type n. Les phases de semi-conducteur donneur de type p forment des chemins de percolation reliés à l'anode.



**Figure 3.4 :** Schéma d'un réseau interpénétré Donneur/Accepteur

### Chapitre 3 : Cellules photovoltaïques à base de polymères

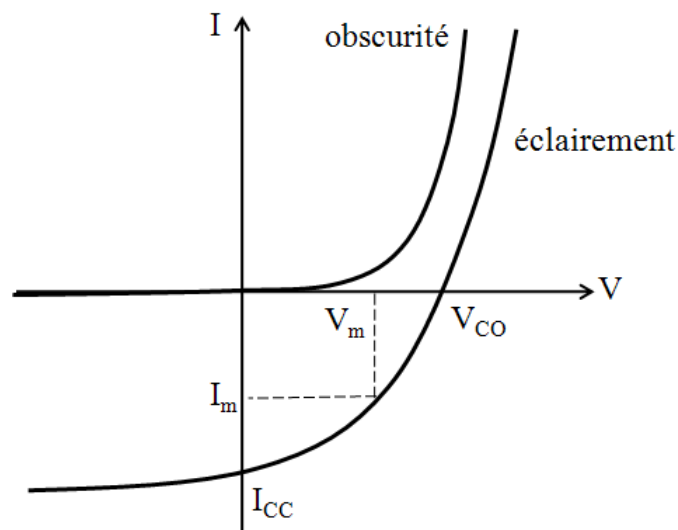
---

Ainsi, le réseau interpénétré idéal est composé de domaines de phases dont la largeur ( $L$ ) est inférieure au double de la longueur de diffusion. En effet si  $L < 2L_{diff}$  tous les excitons photogénérés dans l'une des phases vont pouvoir diffuser sans se recombiner jusqu'à une interface donneur/accepteur et se dissocier quelle que soit la position du site de création de l'exciton. Cette structure permet de s'affranchir de la limitation des épaisseurs par la longueur de diffusion des excitons.

#### 3.4. Courbes caractéristiques courant / tension

##### 3.4.1. Courbes idéales en obscurité et avec éclaircissement

La définition des paramètres d'une cellule s'effectue à partir de la caractéristique courant-tension. L'exemple d'une telle courbe est représenté sur la figure 3.5. On peut observer que, dans l'obscurité, la cellule solaire se comporte comme une diode. Sous éclaircissement, les différents paramètres caractérisant la cellule photovoltaïque peuvent être déterminés d'après le tracé de la courbe dans le quatrième quadrant, il s'agit de :



**Figure 3.5 :** Caractéristique courant-tension d'une cellule photovoltaïque

- ✓ La tension de circuit ouvert ( $V_{co}$ ) est la tension qui correspond à un courant nul.
- ✓ Le courant de court-circuit ( $I_{cc}$ ) est le courant qui correspond à une tension nulle.

### Chapitre 3 :

#### Cellules photovoltaïques à base de polymères

---

✓ Le facteur de forme ( $ff$ ) est défini par :

$$ff = \frac{P_m}{I_{CC} \times V_{CO}} = \frac{I_m \times V_m}{I_{CC} \times V_{CO}} \quad (3.1)$$

✓  $I_m$  et  $V_m$  correspond au courant et tension maximum

✓ Le rendement ( $\eta$ ) désigne le rendement de conversion en puissance et il est calculé d'après l'expression suivante :

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{ff \times I_{CC} \times V_{CO}}{P_{in}} \quad (3.2)$$

avec  $P_{in}$  est la puissance lumineuse incidente

✓ Le rendement quantique externe (RQE) est le rapport entre le nombre d'électrons dans le circuit externe et le nombre de photons incidents et il est défini par :

$$EQE = \frac{I_{CC}}{P_m} \times \frac{hc}{q\lambda} \quad (3.3)$$

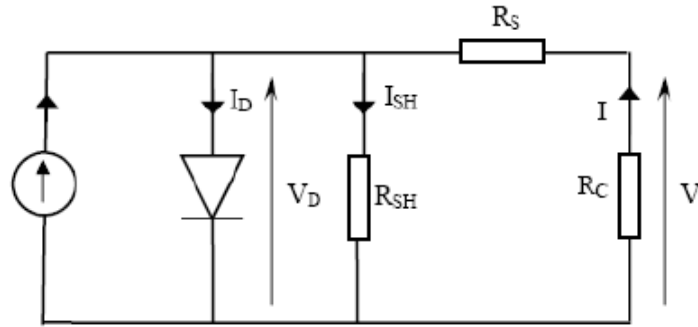
$q$  est la charge de l'électron,  $h$  la constante de Planck,  $c$  la vitesse de la lumière et  $\lambda$  la longueur d'onde.

#### 3.4.2. Circuit équivalent d'une cellule photovoltaïque

Une cellule photovoltaïque dans l'obscurité se comporte comme une diode classique et elle obéit à la loi de Shockley [9]

$$I_D = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] \quad (3.4)$$

avec  $I_0$  est le courant de saturation,  $K$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température et  $n$  est le facteur d'idéalité ( $n=2$  pour une diode en silicium)

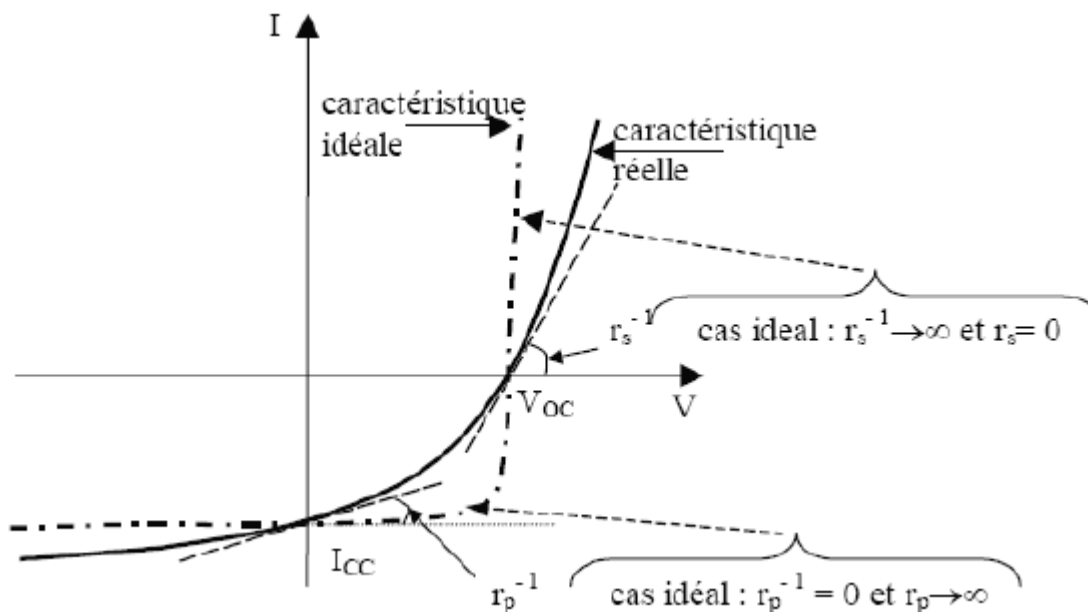


**Figure 3.6 :** Circuit équivalent de la cellule photovoltaïque.

Sous éclairement, il faut tenir compte du photocourant généré ( $I_{ph}$ ) et on obtient l'équation suivante :

$$I_D = I_s \left[ \exp\left(\frac{qV}{nKT}\right) - 1 \right] - I_{ph} \quad (3.5)$$

Dans le circuit équivalent d'une cellule réelle (figure 3.6) on peut observer la présence de deux résistances, une résistance série ( $R_s$ ) et une résistance parallèle ou résistance shunt ( $R_{sh}$ ). La résistance série rend compte de la résistivité du matériau, de celle des électrodes et du contact semi-conducteur-métal. Sa valeur est déterminée par l'inverse de la pente de la caractéristique  $I(V)$  pour une tension  $V$  égale à  $V_{CO}$ , comme le montre la figure 3.7. La résistance shunt traduit la présence de courants de fuite dans la diode dus à la recombinaison des porteurs à proximité des sites de dissociation des charges (à l'interface D/A et aux électrodes). La valeur de la résistance shunt est égale à l'inverse de la pente de la caractéristique au point de court-circuit ( $V=0$ ) comme on l'observe sur la figure 3.7. Le cas d'une cellule photovoltaïque idéale est représenté par *une résistance série* égale à zéro et une résistance shunt égale à l'infini.



**Figure 3.7 :** Résistances série et shunt

### 3.5. Avantages et inconvénients des cellules photovoltaïques à base de polymères

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux avantages et inconvénients des cellules photovoltaïques organiques en général et celles à base de réseaux interpénétrés en particulier. Parmi les avantages, on peut citer

- **Légèreté et flexibilité:** Les semi-conducteurs organiques sont très légers, ce qui peut être pratique pour des installations de grandes envergures. En plus, ils sont moins fragiles que les semi-conducteurs inorganiques, qui doivent être déposés sur des substrats plans et rigides.
- **Dissociation excitonique plus efficace:** Dans les réseaux interpénétrés, tout le volume organique déposé est susceptible de contribuer à la conversion photovoltaïque du fait que chaque exciton généré se trouve proche d'une zone de séparation, et ceci quelque soit la direction prise durant sa diffusion.
- **Facilité de fabrication:** Les cellules photovoltaïques organiques peuvent être produites avec relativement peu de moyens en laboratoire, leur processus de fabrication est facile et économique.

### Chapitre 3 :

#### Cellules photovoltaïques à base de polymères

---

- **Auto-assemblage:** Le génie chimique permet de mettre au point des molécules qui s'auto-assemblent. A titre d'exemple, Schmidt-Mende et al. [7] ont réalisé une cellule solaire auto-assemblée à base de cristaux liquides de hexabenzocoronène et pérylène.
- **Essor de l'électricité organique:** Les avancées scientifiques et technologiques réalisées dans ce domaine peuvent présenter un avantage majeur pour la filière du photovoltaïque organique qui se base essentiellement sur les études et les recherches autour des matières organiques semi-conductrices.
- **Solubilité:** Etant donné que les matériaux organiques sont solubles, on peut donc les obtenir sous forme liquide (encres, peintures) et les imprimer sur des substrats divers.
- **Transparence:** Il est possible de créer des cellules transparentes, qui ouvrent de nombreuses perspectives.

**Utilisation bifaciale:** L'énergie solaire peut être captée par les deux faces, donc il est possible d'utiliser ces cellules dans un environnement de faible luminosité.

**Insertion dans des éléments architecturaux:** Ces cellules pourront être insérées dans des menuiseries (fenêtres, porte,...) ou sur des éléments (toitures, parois,...).

**Utilisation multicouche:** Plusieurs couches transparentes peuvent être superposées, ce qui permet d'augmenter l'efficacité des cellules.

Parmi les inconvénients on compte :

- **Absorption limitée:** L'énergie de la bande interdite des polymères semi-conducteurs est généralement supérieure à 2 eV. Cette énergie correspond à une longueur d'onde d'absorption maximale de 620 nm ce qui limite l'absorption du rayonnement solaire à 30%. En plus, on peut aussi avoir des pertes dues à la transmission et à la diffusion dans l'anode.
- **Limite du rendement de collecte:** Les cellules photovoltaïques basées sur une hétérojonction dans le volume sont limitées par le transport des charges. La recombinaison électron-trou s'opérant dans le volume ne permet seulement qu'aux charges proches des électrodes de contribuer au photo-courant.



### **Chapitre 3 :**

#### Cellules photovoltaïques à base de polymères

---

- **Mobilité réduite:** La mobilité des porteurs de charge est beaucoup plus faible dans les matériaux organiques que dans les matériaux inorganiques.
- **Instabilité dans le temps:** Une cellule solaire doit être capable de produire de l'électricité pendant de nombreuses années sans baisse de rendement significative.

**Références**

- [1] : M. Knupfer, H. Peisert, T. Schwieger, Phys. Rev. B, **65**, 3 (2001) 033204.
- [2] : D. Moses, J. Wang, A. J. Heeger, N. Kirova, S. Brazovski, PNAS, **98**, 24 (2001) 13496.
- [3] : I. G. Hill, A. Kahn, Z. G. Soos, R. A. Pascal, Chem. Phys. Lett., 327 (2000) 181.
- [4] : V. V. N. Ravi Kishore, A. Aziz, K. L. Narashiman, N. Periasamy, Synth. Met., 126, (2002) 199.
- [5] : L.C. Lin, H.F. Meng, J.T. Shy, S.F. Horng, L.S. Yu, C. Chem, Phys. Rev. Lett., 90 (2003) 36601.
- [6] : O. Haeter et al., Appl. Phys. Lett., 86, 164101 (2005).
- [7] : J. Piris; M. P. de Haas; J. M. Warman; K. Müllen; A. Fechtenkötter; A. M. van de Craats; Lukas Schmidt-Mende; R. H. Friend, Photo-Induced Charge Separation in a Blend of Perylenediimide and Hexabenzocoronene Derivatives Studied by FP-TRMC, Synthetic Metals 13, 1375-1376 (2003)
- [8] : G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. Science, 270:1789\_91, 1995.
- [9] : S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley (1981), 51.

## **CHAPITRE 4**

# **PROPRIETES ELECTRIQUES ET THERMOPHYSIQUES DE MATERIAUX COMPOSITES A BASE DE POLYMERES**

**Sommaire**

<b>Sommaire .....</b>	<b>57</b>
<b>4.1. Propriétés électriques.....</b>	<b>58</b>
<b>4.2. Propriétés thermo-physiques .....</b>	<b>69</b>
4.2.1. Conductivité et diffusivité thermique .....	70
4.2.2. Masse volumique et capacité calorifique .....	73
4.2.3. Conductivité électrique .....	75
<b>Références .....</b>	<b>77</b>

## **CHAPITRE 4**

### **PROPRIETES ELECTRIQUES ET THERMOPHYSIQUES DE MATERIAUX COMPOSITES A BASE DE POLYMERES**

#### **4.1. Propriétés électriques**

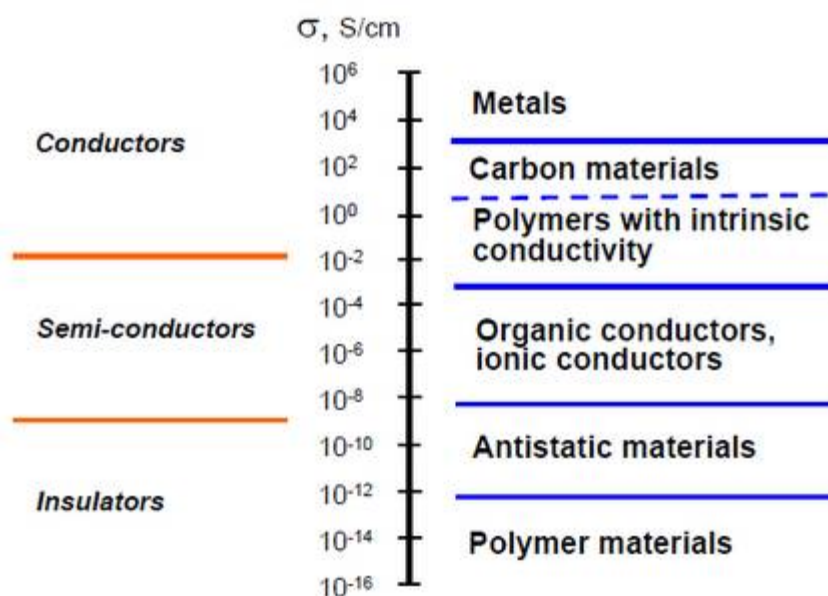
De nombreux efforts ont été consacrés à l'étude des propriétés de conduction des matériaux composites faits de polymères et d'alliages métalliques, de nanotubes de carbone ou simplement de graphite [1-3]. Plusieurs facteurs influencent les propriétés de conduction des matériaux composites à base de polymères comme la valeur de la conductivité des charges, leur volume, leur forme, leur distribution dans la matrice polymère et les interactions entre polymère et charges.

L'objectif recherché est l'amélioration des propriétés de transport dans les couches actives et la collecte des charges aux électrodes dans les cellules photovoltaïques organiques. Ces matériaux combinent les propriétés des polymères et celles des métaux ou carbone. Il est incontestable qu'en mélangeant des espèces moléculaires aussi différentes que de longues chaînes flexibles et des alliages métalliques ou des polymères conjuguées, on obtient de nouveaux systèmes ralliant les propriétés des uns et des autres. Ces matériaux sont intéressants du point de vue fondamental et pour leurs nombreuses applications dans les technologies de pointe.

## Chapitre 4

### Propriétés électriques et thermo-physiques

Les composites polymères conducteurs constituent des systèmes à deux phases, une phase isolante (matrice polymère) et une phase conductrice (charges). Différents matériaux peuvent être utilisés comme charges conductrices, comme par exemple, les métaux dispersés : Noir de carbone, particules métallisées, carbone et fibres métalliques, nanotubes de carbone ou bien les polymères intrinsèques (polymères conjugués : polyaniline, polypyrrol, polythiophene). Le tableau suivant (figure 4.1) donne un ordre de grandeur de la conductivité pour différents matériaux.



**Figure 4.1** : Caractéristiques électriques de différents matériaux

Dans le cas des polymères conducteurs extrinsèques ou intrinsèques, il existe un seuil critique au-dessus duquel la conductivité augmente brutalement, c'est le seuil de percolation. De manière générale, la valeur de ce seuil peut varier en fonction du type d'élément ajouté, de la forme de cet élément et plus particulièrement de son rapport longueur / largeur [4,5]. Par exemple, pour un même élément apporté, on peut trouver des seuils de percolation plus faibles pour des fibres conductrices longues et fines que pour des sphères conductrices.

Une sélection de résultats expérimentaux existant dans la littérature est faite dans ce chapitre avec une interprétation selon quelques modèles présentés au chapitre 2.

## Chapitre 4

### Propriétés électriques et thermo-physiques

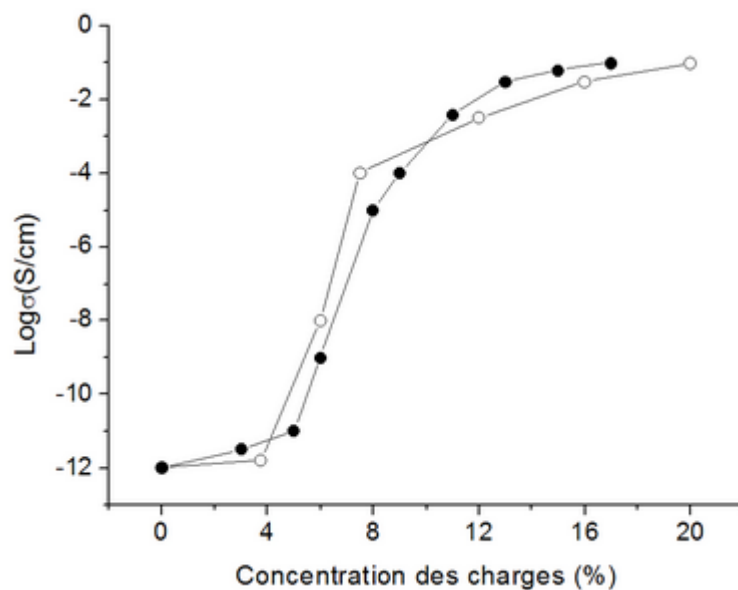
---

Nous considérons d'abord l'effet de différentes charges métalliques dispersées dans une matrice polymère de type aminoplaste ou ureaformaldehyde-cellulose de densité  $1.36\text{g/cm}^3$  et de conductivité électrique négligeable environ  $10^{-12}$ - $10^{-13}$  S/cm. Quelques propriétés des charges métalliques en question sont données dans le tableau 4.1 [6-9].

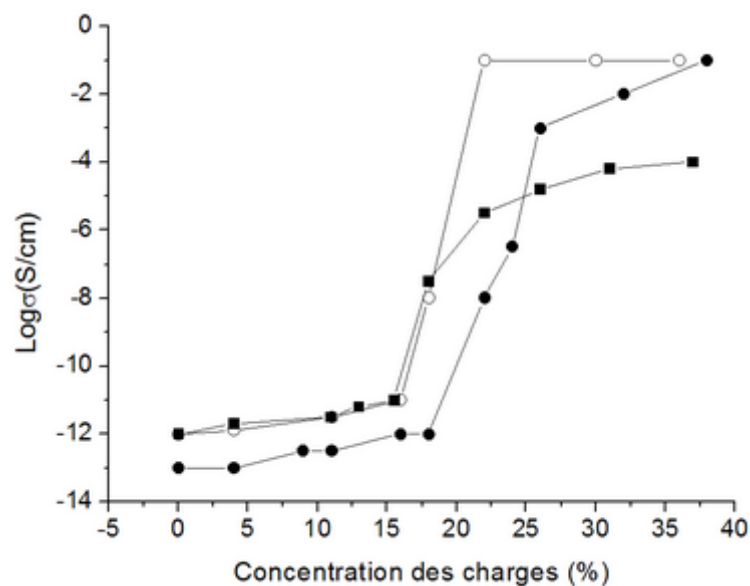
	Noir de carbone	Graphite	étain	Cuivre	Zinc
Densité ( $\text{g/cm}^3$ )	1.85	2.35	7.29	8.92	7.14
Conductivité électrique (S/cm)	500	500	$10^4$	$6.10^5$	$2.10^5$
Diamètre moyen ( $\mu\text{m}$ )	<15	<40	15	150-200	15

**Tableau 4.1 :** Quelques propriétés des charges métalliques [6-9]

Les courbes expérimentales présentent une allure sous forme de Sigmoidale ou S. Ces courbes montrent 3 régions représentées sur la figure 4.2 (a, b). Le plateau inférieur correspond à la conductivité de la matrice polymère qui se maintient jusqu'à une concentration donnée des microparticules ajoutées. Le niveau du plateau supérieur est fixé par la conductivité du constituant additif et donne la valeur maximale que peut atteindre la conductivité indépendamment de l'augmentation de la concentration des particules chargées. La région intermédiaire entre les 2 plateaux est plus ou moins large en fonction du système considéré.



**Figure 4.2. (a) :** Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration en particules chargées dans la matrice polymère de type aminoplaste. (o) noir de carbone (●) graphite [7]



**Figure 4.2. (b) :** Variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration en particules chargées dans une matrice polymère de type aminoplaste. (o) étain, (■) cuivre, (●) zinc. [6,8,9]



## Chapitre 4

### Propriétés électriques et thermo-physiques

---

Le seuil de percolation  $\varphi_c$  est déterminé en relevant la concentration à laquelle il y a une augmentation rapide de la conductivité. Le tableau 4.2 donne les seuils de percolation pour différentes charges.

	Noir de carbone	Graphite	étain	Cuivre	Zinc
Concentration du seuil de percolation (%)	5	5	16	16	19
Concentration au maximum de la conductivité électrique (%)	20	17	22	37	30
Maximum de la conductivité électrique du composite (Log $\sigma$ (S/cm))	-1	-1	-1	-1	-4
Conductivité électrique au seuil de percolation (Log $\sigma_c$ (S/cm))	-9.5	-11	-11	-11	-11

**Tableau 4.2 :** Paramètres caractérisant la conductivité électrique pour les différentes charges conductrices. [6-9]

La conductivité électrique atteint au dessus de seuil de percolation une valeur de l'ordre de  $10^{-1}$  S/cm (Log $\sigma = -1$ ) sauf pour le cas du Zinc où la conductivité atteint son maximum à  $10^{-4}$  S/cm (Log $\sigma = -4$ ). Les échantillons représentés sur la courbe 4.2 (a) (Noir de carbone et graphite) atteignent dès 12% en masse cette valeur maximale de conductivité, tandis que les échantillons de la courbe 4.2 (b) (étain et cuivre) voient leur conductivité augmenter progressivement jusqu'à atteindre la valeur maximale.

Pour ajuster ces données expérimentales, plusieurs modèles ont été suggérés par différents auteurs. Nous citons ceux qui à notre avis sont les plus significatifs. Puisque l'un de nos objectifs est de trouver une loi théorique qui donne la même allure que les résultats expérimentaux, nous essayerons d'ajuster les différents paramètres qui traduisent la variation de la conductivité électrique des composites en fonction de la concentration des particules chargées. Nous avons procédé à une simulation numérique utilisant

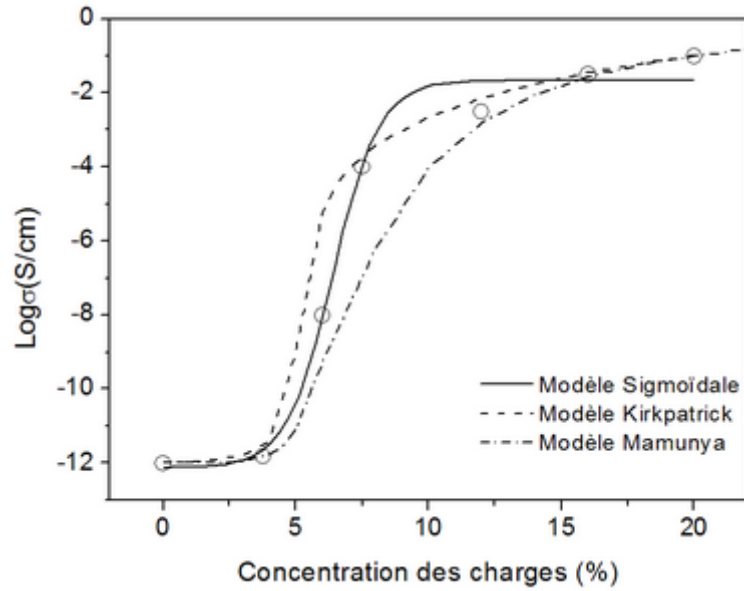
## Chapitre 4

### Propriétés électriques et thermo-physiques

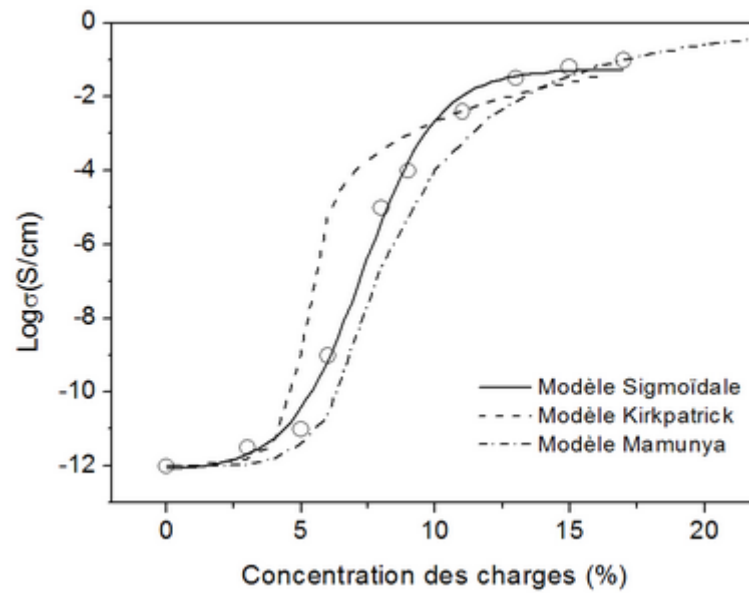
---

**Mathematica** et les modèles de Mamunya, Kirkpatrick en plus de la courbe Sigmoidale.

Les résultats sont représentés sur les figures 4.3 (a,b,c,d et e).



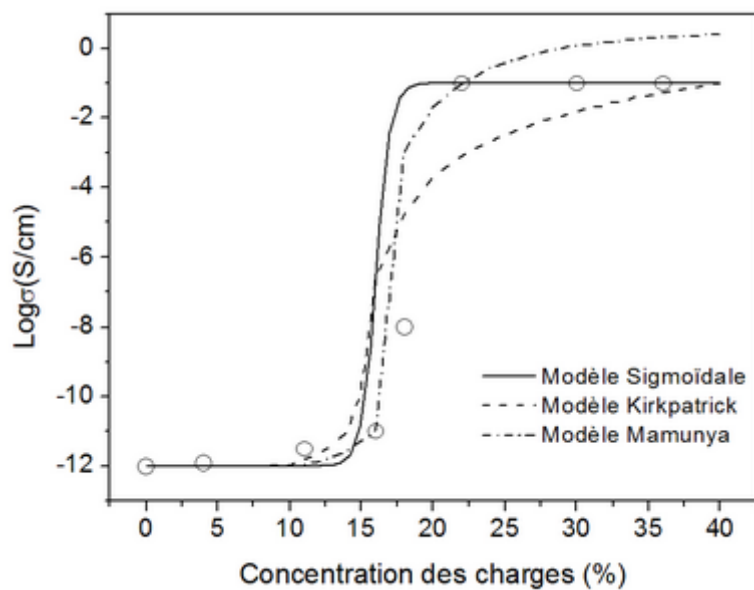
(a) Noir de Carbone



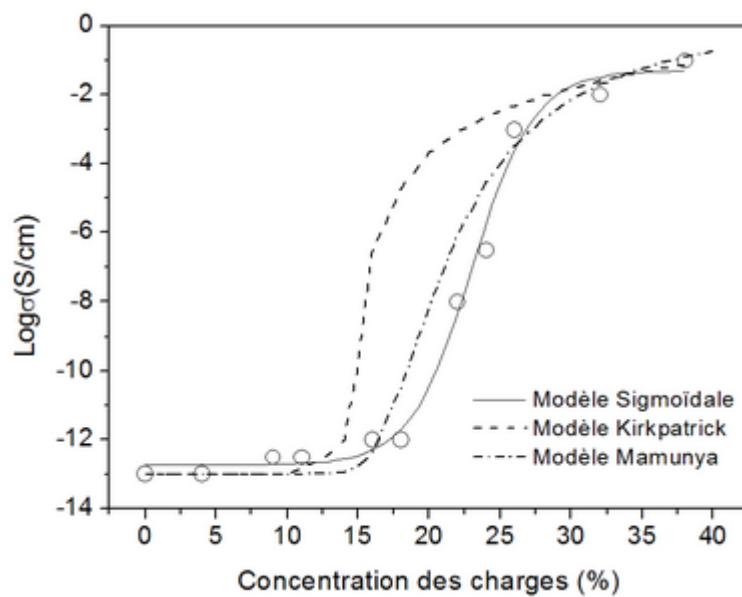
(b) Graphite

## Chapitre 4

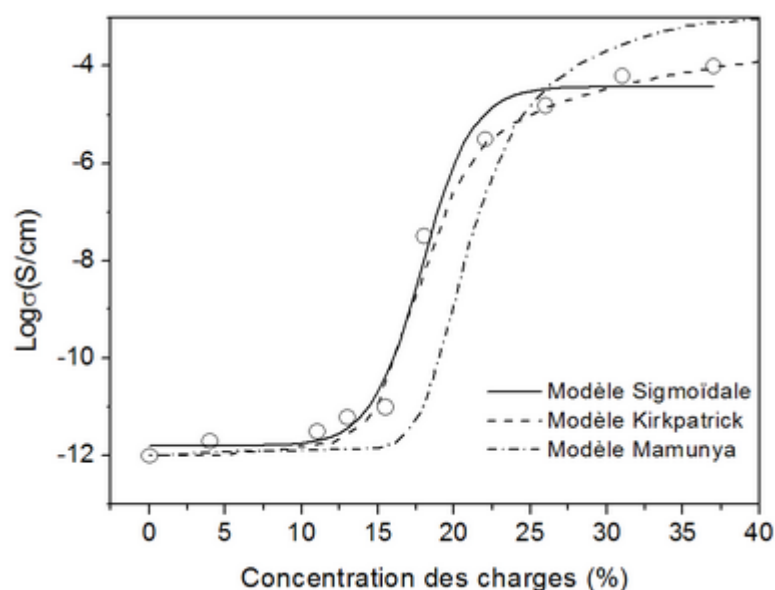
### Propriétés électriques et thermo-physiques



(c) Etain



(d) Cuivre



(e) Zinc

**Figure 4.3 :** Modélisation des données expérimentales de la figure 4.2 (Les symboles représentent les résultats expérimentaux. Les lignes continues représentent les courbes théoriques pour différents modèles : modèle sigmoïdale (ligne continue), modèle Kirkpatrick (ligne tirets), modèle Mamunya (ligne points-tirets)).

Pour mettre en évidence l'effet de la nature des charges conductrices sur la variation de la conductivité électrique des matériaux composites à base de polymères, nous avons examiné 5 composites. Les résultats donnés par les différents modèles proposés vérifient les 3 régions prédites par la théorie de percolation. La simulation a permis d'obtenir un bon ajustement des résultats expérimentaux avec l'un ou l'autre des modèles utilisés.

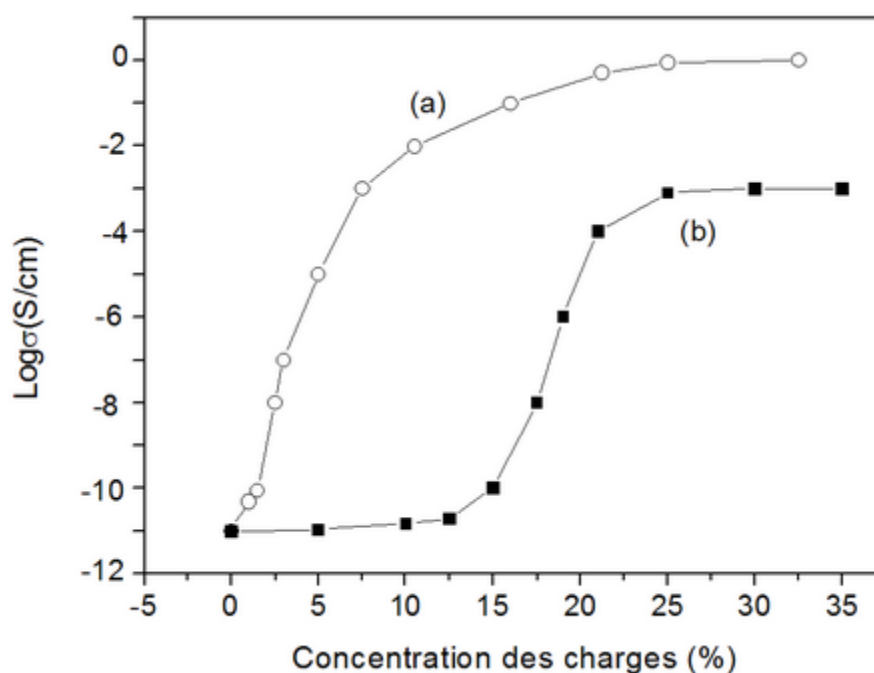
Le modèle de Kirkpatrick se limite à l'étude de la variation de la conductivité électrique des composites dans la région  $\varphi > \varphi_c$ , mais nous avons extrapolé les courbes pour comparer les différents modèles. La valeur de l'exposant critique  $\beta$  de ce modèle (voir équation 2.19) est en bon accord avec ceux trouvés dans la littérature.

La valeur de  $K=0.27$  dans le modèle de Mamunya dépend de la topologie de la phase conductrice et  $c$  est une constante fixée à 0.75.

## Chapitre 4

### Propriétés électriques et thermo-physiques

Dans une deuxième étape nous comparons le seuil de percolation entre les polymères extrinsèques et intrinsèques. Un exemple de la variation de la conductivité électrique en fonction de la concentration en charges est donné sur la figure 4.4. Dans le cas des polymères conducteurs intrinsèques, la courbe de conductivité montre un seuil critique relativement faible au-dessus duquel la conductivité augmente brutalement.



**Figure 4.4 :** Conductivité en fonction de la concentration des charges dans le composite. (a) Polyaniline / Polyamide (intrinsèque) (b) carbone / Polyéthylène téréphtalate (extrinsèque).[10]

On donne ici un exemple tiré de la référence [10] pour illustrer les phénomènes de conductivité électrique dans certains matériaux composites à base de polymères.

On voit bien sur la courbe (a) que le composé Polyaniline / Polyamide montre un faible seuil de percolation, le rapport massique étant inférieur à 0,2% et la valeur maximale de la conductivité est de l'ordre de  $10^2$  S/m. La courbe (b) montre un seuil de percolation beaucoup plus élevé et une augmentation moins rapide. De plus la conductivité maximale est moins élevée.

L'objectif visé dans la fabrication de polymères conducteurs est de trouver une solution de compromis entre la performance des propriétés mécaniques (celle de la matrice) et celle

## Chapitre 4

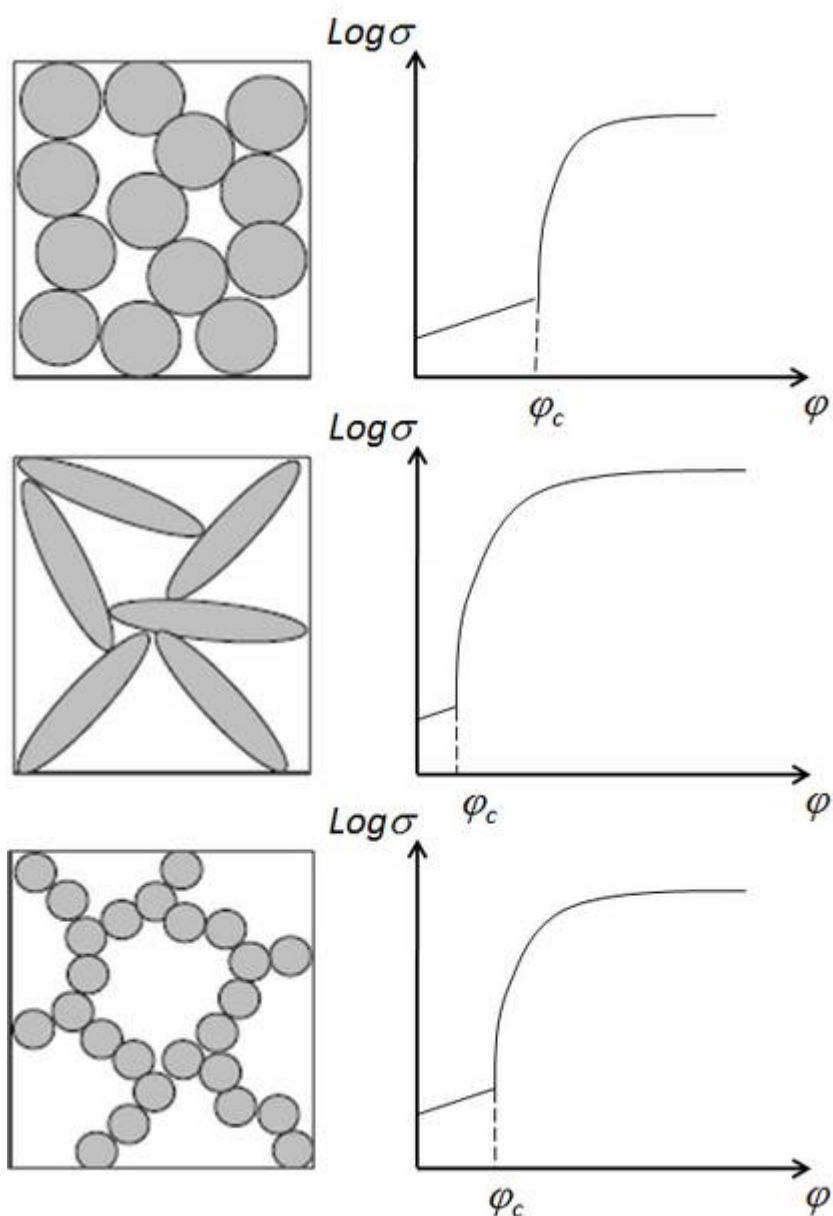
### Propriétés électriques et thermo-physiques

---

des propriétés électriques. Un système possédant un seuil de percolation faible permet d'utiliser une faible dose des éléments conducteurs pour atteindre cet objectif.

Le faible seuil de percolation trouvé dans le système Polyaniline / Polyamide est probablement dû à la ségrégation de Polyaniline formant une fine peau conductrice autour des particules de Polyamide [11-13] et occupant ainsi une faible fraction volumique du composite. Quand ces peaux sont très minces et entourent les particules de Polyamide en contact, des chemins conducteurs peuvent être établis à de faibles concentrations. Il est prévisible que le seuil de percolation dépendra du diamètre des particules isolantes (cœur) et de l'épaisseur de la peau.

La différence entre les systèmes intrinsèques et extrinsèques peut être due au fait que le système possédant des charges de polyaniline peut s'agglomérer dans une forme non sphérique. De nombreuses expériences ont prouvé que le seuil de percolation est sensiblement dépendant du diamètre des particules [14]. Plus la taille des particules est petite, plus faible est le seuil de percolation.



**Figure 4.5 :** Variation du seuil de percolation pour différentes formes des charges conductrices,  $\varphi$  représente la fraction volumique des charges.

Il est possible également d'expliquer l'abaissement du seuil de conduction en faisant intervenir des phénomènes d'aggrégation. Ainsi, Mamunya et al. considèrent qu'à l'approche du seuil de percolation, le milieu ne peut être considéré comme homogène car les inclusions sont alors regroupées en amas de tailles importantes. L'idée de base de Mamunya et al. est d'ailleurs très proche de celle qui a servi de point de départ à la théorie

## Chapitre 4

### Propriétés électriques et thermo-physiques

---

de la percolation [15]. Dans ce dernier modèle, la relation entre la conductivité du composite et la fraction volumique des particules conductrices est obtenue en divisant le composite en plusieurs cubes. La conductivité d'un cube occupé est celle d'une particule métallique et la conductivité d'un cube inoccupé est celle de l'isolant. A de faibles fractions volumiques, la conductivité effective tend vers la conductivité de l'isolant à cause d'une très faible probabilité de création de contacts entre particules. A de fortes fractions volumiques, la conductivité effective devient celle du conducteur à cause du grand nombre de contacts entre particules. Il y a donc une fraction volumique critique (seuil de percolation) où la transition abrupte isolant/conducteur apparaît [14].

Une large gamme de seuils de conductivité a été rapportée, dépendant du facteur de remplissage, de la forme des inclusions, de la distribution, de la taille des inclusions et des effets d'agrégation. Il est évident que des particules conductrices sont plus efficaces pour développer les propriétés électriques du composite quand elles sont utilisées à des niveaux de chargement élevés. Il a été néanmoins démontré que des particules asymétriques fournissent un avantage supplémentaire en termes de distance de séparation. Cela vérifie les résultats d'études de percolation effectuées sur des matrices polymères contenant des particules conductrices et qui indiquent que des inclusions asymétriques établissent des réseaux de conduction dans le polymère à des fractions volumiques inférieures à celles des poudres [14].

#### 4.2. Propriétés thermo-physiques

Le but de cette partie est de considérer en plus de la conductivité électrique d'autres propriétés thermo-physiques du composite polymère / métal comme la conductivité thermique, la diffusivité thermique et la chaleur spécifique. Nous considérons en particulier des composites faits de billes de verre argentées / Ethyle-Acétate de Vinyle (EAV) et des particules de polyamide argentées / Polyéthylène haute densité (PEh). L'influence de la taille et de la surface des particules est étudiée. Une corrélation entre les conductivités thermique et électrique a été observée. Les charges métallisées permettent de réduire la concentration de particules dispersées nécessaire à l'obtention d'un composite conducteur et maintenir une densité proche de celle de la matrice.



## Chapitre 4

### Propriétés électriques et thermo-physiques

---

Les systèmes envisagés sont identifiés dans le tableau 4.3.

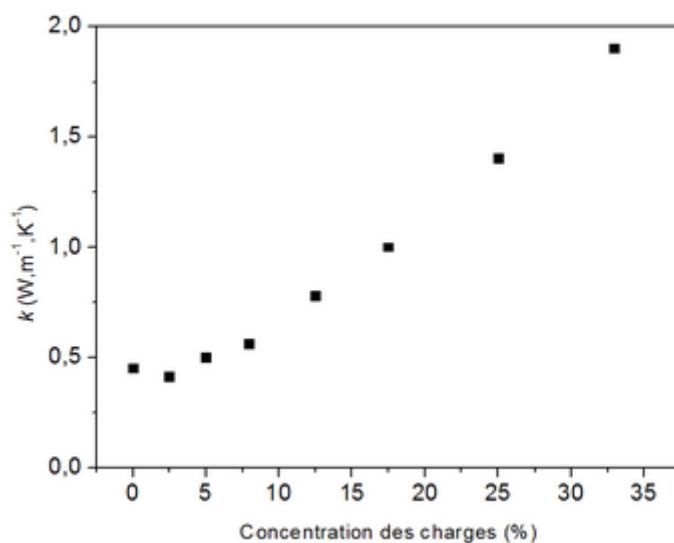
Systeme	Polymère	Particules	Diamètre des particules ( $\mu\text{m}$ )
1	PEh	Polyamide	6-12
2	EAV	billes de verre argentées	14
3	EAV	billes de verre argentées	47
4	EAV	billes de verre sans revêtement	36

**Tableau 4.3 :** Systèmes considérés à titre d'exemples.

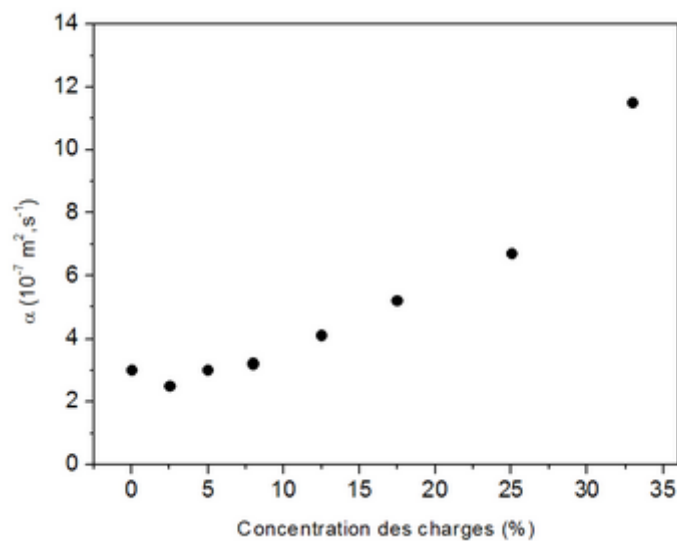
#### 4.2.1. Conductivité et diffusivité thermique

La conductivité thermique  $k$  et la diffusivité thermique  $\alpha$  du système 1 ont été rapportées dans la référence [16] et les résultats sont représentés sur les figures 4.6 et 4.7 en fonction de la concentration en particules de polyamide argentées. On observe qu'une mince couche métallique déposée à la surface de particules isolantes permet d'accroître d'une manière substantielle le transfert de chaleur [17].

Les deux paramètres thermo-physiques montrent qualitativement le même comportement en fonction de la concentration des charges. Il y a une légère diminution au départ suivie d'une croissance progressive des paramètres à mesure que la concentration en particules augmente.



**Figure 4.6 :** Conductivité thermique du système 1 [16]



**Figure 4.7 :** Diffusivité thermique du système 1 [16]

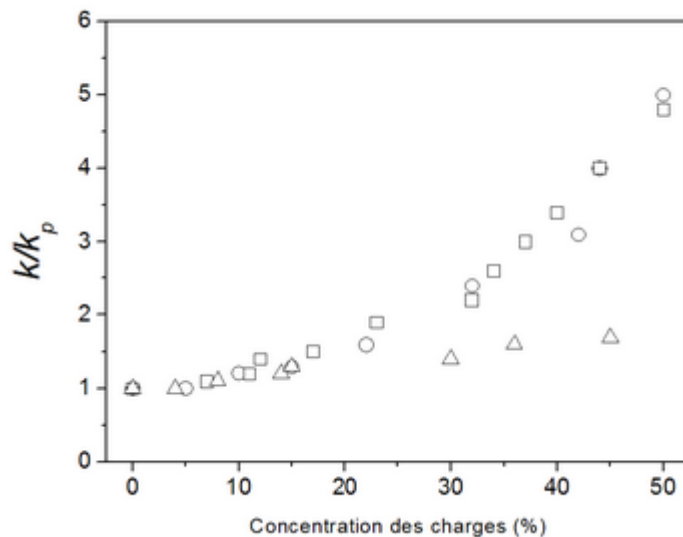
On n'observe pas de phénomène du type percolation comme dans le cas de la conductivité électrique. Les figures 4.8 et 4.9 montrent les résultats pour les systèmes 2,3 et 4 en considérant les valeurs normalisées à celle de la matrice polymère. Le même comportement est observé avec une augmentation significative de  $k$  et  $\alpha$  pour les systèmes 2 et 3, contenant des dispersions de particules de verre argentées. Par contre, l'augmentation de  $k$  et  $\alpha$  pour le système 4 est relativement faible car les particules

## Chapitre 4

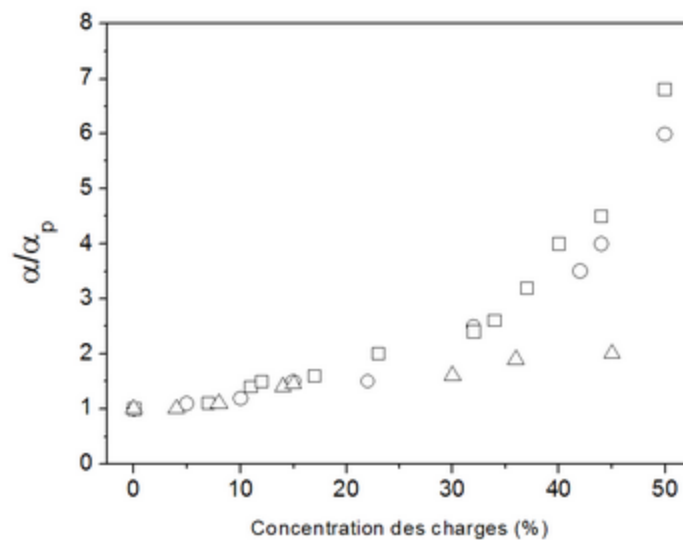
### Propriétés électriques et thermo-physiques

---

utilisées sont plus isolantes (Verre). Ces résultats sont en accord avec ceux observés dans le système 1. Aucun effet de la taille des particules métallisées n'a été mis en évidence.



**Figure 4.8 :** Conductivité thermique des systèmes 2(o), 3(□) et 4(Δ) normalisée à celle du polymère



**Figure 4.9 :** Diffusivité thermique des systèmes 2(o), 3(□) et 4(Δ) normalisée à celle du polymère.

## Chapitre 4

### Propriétés électriques et thermo-physiques

---

Il serait intéressant de développer des modèles thermique permettent de rendre compte de ces données expérimentales. Un tel travail pourrait être envisagé dans le cadre de perspective futures.

#### 4.2.2. Masse volumique et capacité calorifique

L'évolution de la masse volumique est représentée dans la figure 4.10 pour le système 1 et dans la figure 4.11 pour les systèmes 2, 3 et 4. On observe dans tous les cas un bon accord entre les mesures expérimentales et la loi de composition linéaire entre la masse volumique du polymère et celle des particules dispersées. C'est probablement la preuve que les systèmes ne comprennent pas de défauts de structure tels que bulles d'air ou fractures par exemple. La capacité calorifique des systèmes 2, 3 et 4 est présentée dans la figure 4.12 en fonction de la concentration des particules. La chaleur spécifique  $C_p$  est calculée en utilisant la définition  $C_p = k/\rho\alpha$  et les mesures de  $k$ ,  $\alpha$  et  $\rho$ . Elles sont normalisées à la valeur du polymère. Dans ce cas également, on observe un bon accord avec la loi de composition linéaire du mélange.

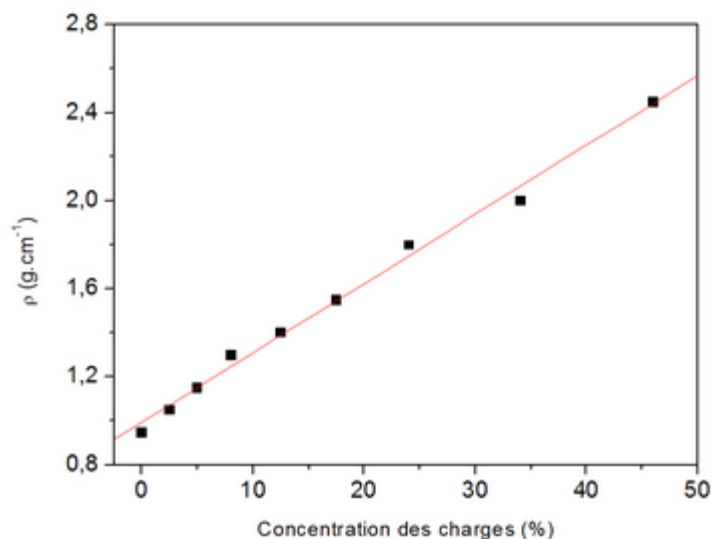


Figure 4.10 : Masse volumique du système 1

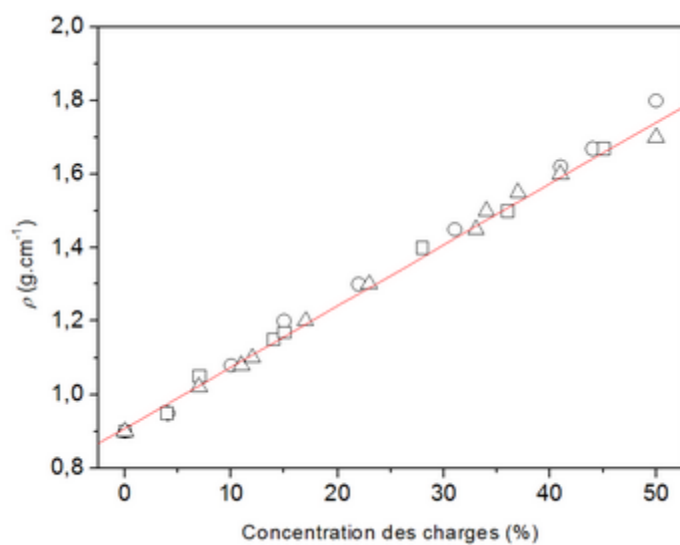


Figure 4.11 : Masse volumique des systèmes 2(o), 3(□) et 4(Δ)

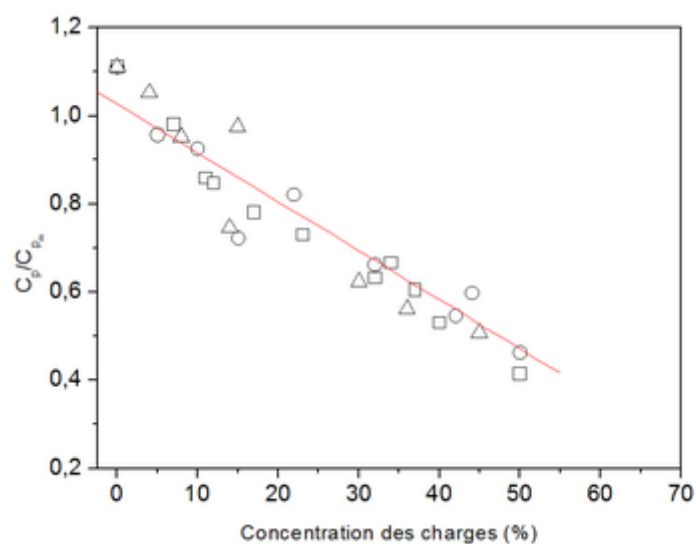
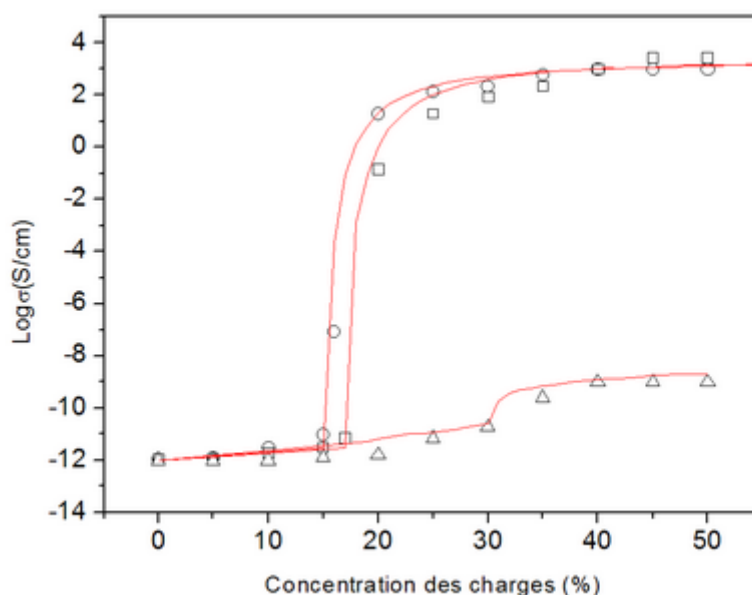


Figure 4.12 : Capacité calorifique des systèmes 2(o), 3(□) et 4(Δ) normalisée à celle du polymère

### 4.2.3. Conductivité électrique

La conductivité électrique des systèmes 2, 3 et 4 est représentée en fonction de la concentration des particules chargées sur la figure 4.13. Pour les systèmes 2 et 3 on remarque un comportement typique qui consiste en un état isolant pour les faibles concentrations des charges et une augmentation rapide de la conductivité électrique à partir du seuil de percolation suivie d'un état conducteur électrique pour de grandes valeurs de la concentration en charges. Ces mesures ont été confrontées avec deux modèles semi-empiriques. Le modèle de percolation statistique [18] et le modèle de Mamunya et al. [5]. Un bon accord est observé entre les données expérimentales et les deux modèles.



**Figure 4.13 :** Conductivité électrique des systèmes 2(o), 3(□) et 4(Δ), la ligne continue représente la courbe théorique modélisée par le modèle de Mamunya et al. [5]

Le tableau 4.4, montre les seuils de percolation et la concentration des particules argentées. Le seuil dépend de la taille des particules utilisées et la concentration de particules nécessaire à l'obtention d'un composite conducteur est assez faible (< 2% en volume). Il est donc possible de réduire fortement la quantité de métal nécessaire à l'obtention d'un matériau conducteur ayant des propriétés thermiques améliorées en substituant des particules métalliques par des particules isolantes métallisées. Ceci permet de réduire la masse volumique des matériaux conducteurs. A titre de comparaison, la masse volumique du

## Chapitre 4

### Propriétés électriques et thermo-physiques

---

système 2 au seuil de percolation est environ  $1200\text{kg.m}^{-3}$ , alors que l'utilisation d'une quantité équivalente d'argent entrainerait une masse volumique de  $2400\text{kg.m}^{-3}$ . La comparaison des systèmes 2 et 3 avec le système 4 permet de mettre en évidence l'effet de la métallisation sur les propriétés thermo-physiques. On peut constater sur les figures 4.10 et 4.11, qu'en dessous du seuil de percolation (isolant), les propriétés thermo-physiques des 3 systèmes sont identiques. La séparation des courbes correspondant aux systèmes 2 et 3 d'une part et au système 4 de l'autre, se produit à la percolation, ce qui indique que l'état conducteur électrique permet qu'une partie du transport de la chaleur soit assurée par les électrons libres dans le matériau. L'effet du seuil de percolation sur les propriétés thermiques semble visible également sur le système 1, car les courbes de conductivité et de diffusivité thermique (figures 4.8 et 4.9) montrent une certaine décroissance jusqu'au seuil de percolation parce que le polyamide possède une conductivité et une diffusivité thermique plus faibles que celles du PEh.

Système	Système 2	Système 3	Système 4
Concentration de seuil de percolation (%)	5	15	17
concentration des particules argentées (%)	1.8	0.48	0.35

**Tableau 4.4 :** Seuils de percolation pour les 3 systèmes considérés [16].

#### Références

- [1] : M. Thakur, *A class of conducting polymers having nonconjugated backbones*, *Macromolecules* 21, pp. 661–664, 1988.
- [2] : J. Bouchet, C. Carrot, J. Guillet, G. Boiteux, G. Seytre, and M. Pineri, *Conductive composites of UHMWPE and ceramics based on the segregated network concept*, *Polym. Eng. Sci.* 40, pp. 36–45, 2000.
- [3] : W. Zhang, A. A. Dehghani-Sani, and R. S. Blackburn, *Carbon based conductive polymer composites*, *J. Mater. Sci.* 42, pp. 3408–3418, 2007.
- [4] : E. P. Mamunya, V. V. Davidenko, and E. V. Lebedev, *Percolation conductivity of polymer composites filled with dispersed conductive filler*, *Polym. Compos.* 16, pp. 319–324, 1995.
- [5] : E. P. Mamunya, V. V. Davidenko, and E. V. Lebedev, *Effect of polymer-filler interface interactions on percolation conductivity of thermoplastics filled with carbon black*, *Compos. Interfaces* 4, pp. 169–176, 1996.
- [6] : G. Pinto, A. Maaroufi, *Conducting polymer composites of zinc-filled ureaformaldehyde*, *J. Appl. Polym. Sci.* 96, pp. 2011–2015, 2005.
- [7] : A. Maaroufi, G. Pinto, I. Paz, *Non-linear electrical conductivity of ureaformaldehyde-cellulose loaded with powders of different carbon fillers*, *J. Appl. Polym. Sci.* 98, pp. 990–996, 2005.
- [8] : G. Pinto, A. Maaroufi, *Nonlinear electrical conductivity of tin-filled ureaformaldehyde-cellulose composites*, *Polym. Compos.* 26, pp. 401–406, 2005.
- [9] : G. Pinto, A. Maaroufi, R. Benavente, J. M. Perena, *Electrical conductivity of ureaformaldehyde-cellulose composites loaded with copper*, *Polym. Compos.* 32, pp. 193–198, 2011.
- [10] : Q. Zhang, H. Jin, X. Wang, X. Jing, *Morphology of conductive blend fibers of polyaniline and polyamide-11* *Synthetic Metals* Volume 123, Issue 3, (2001), pp. 481-485
- [11] : Barthet C., Armes S. P., Lascelles S. F., Luk S. Y., Stanley H. M. E., *Langmuir* 14(1998), 2032.
- [12] : Perruchot C., Chehimi M. M., Delamar M., Lascelles S. F., Armes S. P., *Langmuir* 12(1996), 3245.



## Chapitre 4

### Propriétés électriques et thermo-physiques

---

- [13] : Okubo M., Minami H., Fujii S., Mukai T., *Colloid Polym. Sci.* 277 (1999), 895.
- [14] : Mamunya Y. P., Davidenko V. V., Pissis P., Lebedev E. V., *Eur. Polym. J.* 38 (2002), 1887
- [15] : Stauffer D. Introduction to percolation theory. London: Taylor and Francis; 1985.
- [16] : B. Agoudjil, A. Boudenne, I. Krupa, L. Ibos, J.-C. Majeste, Propriétés thermophysiques de composites polymère/charges isolantes métallisées, *Congrès Français de Thermique*, Embiez, 2007.
- [17] : A. Boudenne, L. Ibos, E. Géhin, Y. Candau, A simultaneous characterization of thermal conductivity and diffusivity of polymer material by a periodic method, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 37, 132-139, 2004.
- [18] : S. Kirkpatrick, Percolation and Conduction, *Review of Modern Physics*, 45, 574-588, 1973.

## **CONCLUSION GENERALE**

### CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons cherché à mieux comprendre les connaissances fondamentales des matériaux composites à base de polymères afin d'améliorer leurs propriétés électriques et leur performance dans des applications concrètes mettant en jeu les cellules photovoltaïques. Nous avons fait une étude théorique de la conductivité électrique des matériaux composites à base de polymères en fonction de la concentration des particules conductrices. Pour cela, nous avons comparé plusieurs modèles théoriques permettant d'ajuster les courbes expérimentales qui décrivent la variation de la conductivité électrique du polymère en fonction de la concentration en nano particules. Les modèles proposés par Kirkpartick, Mamunya et le modèle Sigmoidale semblent être tous à des degrés différents en accord avec les courbes expérimentales. Le processus de percolation a été utilisé pour déterminer le seuil de percolation de tels systèmes.

Nous avons remarqué que le seuil de percolation dépend des charges conductrices injectées dans la matrice polymère. L'objectif est de trouver un compromis entre les performances en termes de propriétés mécaniques et des propriétés électriques. Un système qui possède un seuil de percolation faible permet d'utiliser une moindre dose des éléments conducteurs pour atteindre cet objectif. Un faible seuil de percolation a été identifié dans le cas du système Polyaniline / Polyamide. Ce seuil dépend de la forme des particules chargées, de leur taille et distribution ainsi que des effets d'agrégation.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée à l'étude des propriétés thermo-physiques des matériaux composites à base de polymères. En utilisant des particules isolantes métallisées, on réduit l'augmentation de la masse volumique due à l'ajout des charges et on améliore les propriétés thermiques. Nous avons remarqué que la conductivité thermique ne présente pas le même phénomène de percolation observé dans le cas de la conductivité électrique. Il y a une augmentation de la conductivité thermique en fonction de la concentration. L'influence de la taille des particules n'est pas mise en évidence dans la

## **Conclusion générale**

---

variation des paramètres thermo-physiques en fonction de la concentration des particules pour ce type de système. L'effet de la métallisation a été observé sur la variation de la conductivité et de la diffusivité thermique. Ces résultats sont confirmés par la courbe montrant la conductivité électrique en fonction de la concentration des nano particules.

Une étude plus détaillé des modèles théoriques permet de rendre compte des données expérimentales et une meilleur compréhension du phénomène de transport de chaleur dans les composites à base de polymère.

Nous avons remarqué une forte corrélation entre les comportements thermo-physique et électrique. On a observé une augmentation rapide de la conductivité et de la diffusivité thermiques au dessus du seuil de percolation c'est-à-dire quand le matériau devient conducteur et ceci est bien mis en évidence sur le système PEh / polyamide.

## Résumé

Ce travail de recherche porte sur l'étude des cellules photovoltaïques organiques en générale et à base de polymères en particulier. Le développement de ces cellules constitue un grand enjeu de la filière électronique organique. Ces cellules sont aussi prometteuses pour la production d'énergie à bas coût. Elles peuvent être fabriquées sur substrat souple, ce qui leur permettra une intégration facile dans les appareils comme les téléphones portables et les ordinateurs portables. Une étude théorique du phénomène de conduction des cellules photovoltaïques organiques est faite en considérant des matériaux composites à base de polymères et de nano particules. Une interprétation a été faite selon les effets de la taille, de la géométrie et de la distribution des charges conductrices sur la variation de la conductivité électrique. Une étude thermo-physique a permis de faire une corrélation entre les propriétés thermiques et électriques des cellules photovoltaïques à base de polymère.

**Mots clés :** cellule photovoltaïque organique, matériau composite polymère, nano particules, conductivité électrique, seuil de percolation, propriétés thermiques.

## Abstract

This research consists on a study of organic photovoltaic cells in general and those using polymer in particular. These cells constitute the next major step in the development of organic electronics devices. Organic photovoltaic cells will be used for their low cost energy production. They can be manufactured on flexible substrates, which will enable them to be easily integrated in electronic devices such as portable phones and portable computers. A theoretical study of the conduction phenomenon in organic photovoltaic cells is made considering composites materials made of polymers and nano particles. An interpretation of the behavior of the electrical conductivity is made discussing the effects of size, shape and distribution of conductive particles. A study of thermo-physical properties allowed us to correlate both electrical and thermal behavior of photovoltaic cells based on polymers.

**Keywords:** organic photovoltaic cell, polymer composite material, nano particles, electrical conductivity, critical percolation, thermal properties.

## ملخص

هذا البحث يتضمن دراسة الخلايا الفوتوفولطية العضوية عامة وذات الأساس البوليميري على وجه الخصوص. تطور هذه الخلايا يمثل رهانا كبيرا لصناعة الإلكترونيات، هذه الخلايا تعتبر واحدة أيضا بالنسبة لإنتاج الطاقة بتكاليف منخفضة، كما نستطيع تصنيعها على شرائح لينة، وهو ما يسمح بإدماجها بسهولة في الآلات، كالهواتف والحواسب المحمولة، قمنا بدراسة نظرية لظاهرة التوصيل للخلايا الفوتوفولطية، باعتبار المواد الخليطة من أساس بوليميري والجزئيات النانوية.

فسرنا هذه الظاهرة حسب تأثيرات حجم، شكل وتوزيع الشحنات الناقلة على تغير الناقلية الكهربائية. قمنا كذلك بدراسة حرارية-فيزيائية سمحت لنا بوضع صلة بين الخصائص الحرارية والكهربائية للخلايا الفوتوفولطية من أساس بوليميري.

**الكلمات المفتاحية:** خلايا فوتوفولطية عضوية - مادة خليطية بوليميرية - جزئيات نانوية - الناقلية الكهربائية - عتبة الترشيح - الخصائص الحرارية.