

EFFET PLASMONIQUE DE NANOPARTICULES D'OR

Julien Barrier, Simon Lottier, Baptiste Michon

Introduction :

Les nanoparticules d'or sont dotées d'un effet plasmonique. C'est celui-ci que nous avons souhaité étudier.

L'effet plasmonique consiste en une vibration du nuage électronique des nanoparticules lorsqu'elles sont soumises à un champ électromagnétique. On peut observer cette vibration en spectroscopie UV-visible ; pour des nanoparticules de 20nm de diamètre, la résonance plasmon a lieu à 520nm.

Nous avons placé nos nanoparticules d'or dans un polymère conducteur : le PEDOT (poly(éthylène-di-oxi-thiophène)) et étudié les propriétés électroniques (conductivité et permittivité) du matériau hybride ainsi créé après avoir vérifié par absorbance UV-visible que l'effet plasmonique avait toujours lieu dans la matrice. Les mesures d'impédance complexe ont été réalisées dans l'obscurité et en présence de lumière.

Nous présentons ici les protocoles et méthodes qui nous permettent de présenter les résultats.

SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES D'OR (MÉTHODE DE TURKEVICH) :

Attention : cette méthode est sensible à la présence d'impuretés ; il faudra être attentif à la propreté de la verrerie et du matériel utilisé.

Mode opératoire [1] :

Dans un erlenmeyer lavé (soigneusement) à l'eau distillée, non séché, on ajoute 100mL d'eau MilliQ (18M cm) et 1mL (4,92 10^{-3} g) de solution aqueuse de chlorure d'or (III) ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M_w = 393,83\text{g mol}^{-1}$) à une concentration de $2.5 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

On porte à ébullition sous agitation (plaque chauffante réglée sur 250-300°C) avec verre de montre propre en couvercle. Après 5min, on ajoute d'un coup, 5mL de solution aqueuse de citrate de sodium tribasique dihydrate à 1% en masse, qui permet la réduction de Au^{III} en Au^0 .

On laisse réagir sous agitation et ébullition pendant 20min. Ensuite, on laisse refroidir sous agitation pendant 20min. On obtient une suspension de couleur rouge rubis de nanoparticules d'or d'environ 20nm de diamètre. Les particules sont relativement monodisperses. On peut calculer la concentration en nanoparticules, celle-ci est de l'ordre de 10^{-8}M .

En réduisant la quantité de citrate de sodium, on peut produire des particules de taille plus grande, mais celles-ci peuvent présenter une monodispersité et des formes moins homogènes. La couleur des solutions évoluera en fonction de leur taille.

Caractérisation des nanoparticules

L'utilisation du Zetasizer nous permet d'obtenir des mesures du rayon des nanoparticules. À partir de ce rayon, en se ramenant à la quantité de matière en or utilisée, on peut calculer la concentration en nanoparticules. Pour toutes nos études, nous avons utilisé des nanoparticules de 20nm de diamètre, dans des solutions mères de concentration de 10^{-8}M .

MESURE D'ABSORBANCE UV-VISIBLE

Mélanges et mesures

Pour le choix de la matrice polymère, nous nous sommes portés sur du PEDOT (Poly(éthylène-di-oxi-thiophène)), qui est couplé à du PSS (poly(styrène-sulfonate)), (figure 1) qui assure la solubilité du polymère dans l'eau. Nous avons utilisé du PEDOT sous forme de pastilles de densité très faible, solubles dans l'eau. Nous avons dilué le PEDOT dans l'eau à 0.3% en masse.

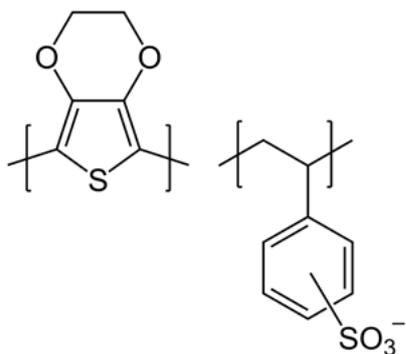


figure 1 : représentation du PEDOT:PSS. Le PEDOT est à gauche, le PSS à droite.

Nous avons mélangé en différentes proportions ce PEDOT avec une solution de nanoparticules d'or. De l'eau a été ajoutée en quantité variable, de sorte à ce que la concentration en (PEDOT:PSS + AuNPs) soit toujours la même dans les échantillons (pour pouvoir normaliser par le pic du solvant). La spectroscopie UV-visible a été réalisée à partir d'un spectromètre Agilent 89090, dans des cuves en quartz, en mode standard, sans rampe en température. Les spectres ont été enregistrés au format CSV.

Traitement des données

Les données exportées en CSV ont été ensuite traitées à l'aide d'un programme Matlab. Nous avons d'abord normalisé les courbes autour du pic de l'eau (dans l'infrarouge), puis tracé les courbes sur le même graphe :

```
clear all
close all
clc

%% ouverture du premier fichier

data = csvread('chemin/fichier.csv',1,0);

wavelength_A = data(:,1);
absorbance_A = data(:,2);
std_dev_A = data(:,3);

clearvars data;

%% on répète ce code plusieurs fois d'affilée

%% normalisation :
absorbance_An = absorbance_A - (min(absorbance_A(200:end,1))); % on efface le bruit
absorbance_An = absorbance_A / max(absorbance_A(700:end,1)); % on normalise
% ces deux lignes sont répétées pour autant de courbes que l'on souhaite afficher.

%% affichage des courbes
figure
plot(wavelength_A,absorbance_An,wavelength_B,absorbance_Bn,'linewidth',2); grid;
axis([300 1000 0 1]);
legend('A','B')
xlabel('longueur d'onde (nm)');
ylabel('Absorbance(ua)');
title('absorbance')
```

MESURES D'IMPÉDANCE COMPLEXE :

Fabrication des wafers

Avant de commencer les mesures d'impédance complexe, il a fallu concevoir des électrodes spécifiques. Nous avons utilisé des wafers de silicium sur lesquels a été enduit une couche de 5nm de chrome puis une couche de 150nm d'or. Les manipulations ont été réalisées en salle blanche. Pour cela, on place des wafers de silicium dans un vaporisateur sous faible pression. On aligne le wafer dans la cavité puis on vaporise du chrome (nanoparticules en solution) pendant 4 à 5 secondes. On rince ensuite le wafer à l'eau distillée. On le replace dans la cavité pour déposer de l'or (nanoparticules en solution) pendant 40 à 45s. On rince ensuite le wafer à l'eau distillée. Il nous a été recommandé de vérifier au microscope l'uniformité de l'induction. Par manque de temps, nous ne l'avons pas fait.

Le chrome sert à fixer l'or en se complexant à la surface du silicium.

Élaboration des mélanges et enduction des électrodes.

Pour l'étudier, nous avons réalisé des mélanges PEDOT + AuNPs directement dans le solvant. Ainsi, nous avons d'abord dilué le PEDOT:PSS à 3% en masse.

Nous avons ensuite ajouté des nanoparticules d'or en différentes concentrations. Pour les faibles concentrations, on a dilué 10, 100, 1000 fois les solutions de nanoparticules d'or. Pour les plus grandes concentrations, on a culotté les solutions puis enlevé une partie de l'eau surnageante, de sorte à multiplier la concentration en nanoparticules par 10 ou 100.

Culotter les solutions pour multiplier par 100 la concentration en nanoparticules est difficile et coûteux en ressources : il faut synthétiser au préalable une grande quantité de nanoparticules et la séparer en plusieurs tubes que l'on regroupe au fur et à mesure. Cela présente une grande incertitude sur la quantité de matière restante et donne des résultats peu reproductibles ; nous n'avons par conséquent pas considéré les données résultant de très grande concentration en nanoparticules d'or.

La grande stabilité colloïdale des nanoparticules nous a apporté l'assurance de retrouver nos nanoparticules bien dispersés une fois qu'on agitait les solutions culottées.

Les solutions ainsi créées ont été enduites sur des wafers d'or. Pour cela, on dépose une goutte sur un wafer. On place le wafer au four à 80°C pendant environ 10min. Lorsque le solvant (eau) est évaporé, on re-dépose une goutte de PEDOT:AuNPs par dessus la goutte sèche, avant de replacer le wafer au four. On répète cette étape une vingtaine de fois : jusqu'à ce que la couche de PEDOT:AuNPs soit opaque. On peut mesurer la résistance avec un ohmmètre, elle est de l'ordre de la dizaine de kilohm.

La surface et l'épaisseur de la couche de PEDOT:AuNPs peuvent être mesurées : on prend une photo de l'électrode à côté d'une règle. Dans ImageJ, on peut calculer facilement l'aire occupée par la matrice polymère-nanoparticules d'or. On peut ainsi calculer l'épaisseur à partir de la quantité de matière de PE-

DOT+AuNPs utilisée.

Mesures pour différentes concentrations

On utilise une électrode enduite de la matrice PEDOT: AuNPs. On place par dessus une électrode en or, on fixe les deux à l'aide d'une pince clip. On relie chacune des deux électrodes avec des pinces crocodiles à un système de mesure composé de :

- Power amplifier type 2718 (Brüel and Kjaer) ;
- MTZ-35 (biological source instruments) ;
- E-625 PZT SERVO-CONTROLLER (PI) ;
- Oscilloscope : D50-X 2004 A (Keysight) ;
- Générateur : 33500B Series (Keysight).

On enregistre la réponse du matériau à une excitation périodique de différentes fréquences.

L'acquisition de la conductivité et de la permittivité est réalisée avec le logiciel Mtlab, les données sont exportées au format XLS.

Mesures pour différentes intensités lumineuses.

À l'aide de barres métalliques Makerblock, on a construit un support pour lampe. On y a fixé une lampe hallogène, dirigée vers le bas.

Pour régler l'intensité, on a fabriqué un système polariseur/ analyseur. On récupère, sur écran LCD, la couche protectrice, adhésive, qui est polarisée. Cette étape se fait soigneusement pour ne pas introduire de contrainte sur le film. Celui-ci deviendrait alors bi-réfringent et l'étude serait biaisée. On découpe le film en deux carrés de 10cm*10cm, puis on en fixe une partie directement sur la lampe, et une autre partie sur un carré de verre, que l'on fixe juste sous la lampe. Orienter dans différentes directions le carré de verre fait varier l'intensité qui arrive sur le bas du support.

On a effectué les mesures pour des angles entre polariseur et analyseur de 0°, 60°, 75° et 90°, donnant respectivement des intensités reçues : I_0 , $I_0/2$, $I_0/4$ et 0.

Traitement des résultats avec Matlab

Après avoir enregistré les données, on les traite à l'aide de deux programmes Matlab. Le premier sert à normaliser chacune des courbes par des valeurs de références mesurées pour chaque électrode. Le second sert à assembler les données pour tracer les courbes qui nous intéressent.

```
clear all
close all
clc
```

```
%% importation calibration CC
[~,~,raw] = xlsread('chemin/calibration_
cc.xls','Feuil1','B3:O51');
raw(cellfun(@(x) ~isempty(x) && isnumeric(x) && is-
nan(x),raw)) = {''};
cellVectors = raw(:,13);
raw = raw(:,[1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,14]);
```

```
data = reshape([raw{:}],size(raw));
```

```
FrequencyHz_CC = data(:,2);
ReOhm_CC = data(:,5);
```

```
ImOhm_CC = data(:,6);
Z_CC=complex(ReOhm_CC,ImOhm_CC);
ModuleOhm_CC = data(:,7);
Phase_CC = data(:,8);
AcCurrentVp_CC = data(:,10);
```

```
clearvars data raw cellVectors;
```

```
%% importation calibration CO
[~,~,raw] = xlsread('chemin/calibration_
co.xls','Feuil1','B3:O51');
raw(cellfun(@(x) ~isempty(x) && isnumeric(x) && is-
nan(x),raw)) = {''};
cellVectors = raw(:,13);
raw = raw(:,[1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,14]);
```

```
data = reshape([raw{:}],size(raw));
```

```
FrequencyHz_CO= data(:,2);
ReOhm_CO= data(:,5);
ImOhm_CO= data(:,6);
Z_CO=complex(ReOhm_CO,ImOhm_CO);
ModuleOhm_CO= data(:,7);
Phase_CO= data(:,8);
AcCurrentVp_CO= data(:,10);
```

```
clearvars data raw cellVectors;
```

```
%% Importation des données de référence pedot pur
[~,~,raw] = xlsread('chemin/pedot-pur.
xls','Feuil1','B3:O51');
raw(cellfun(@(x) ~isempty(x) && isnumeric(x) && is-
nan(x),raw)) = {''};
cellVectors = raw(:,13);
raw = raw(:,[1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,14]);
```

```
data = reshape([raw{:}],size(raw));
```

```
FrequencyHz_ref= data(:,2);
ReOhm_ref= data(:,5);
ImOhm_ref= data(:,6);
Z_ref=complex(ReOhm_ref,ImOhm_ref);
ModuleOhm_ref= data(:,7);
Phase_ref= data(:,8);
AcCurrentVp_ref= data(:,10);
```

```
clearvars data raw cellVectors;
```

```
%% Importation de l'échantillon
[~,~,raw] = xlsread('chemin/data.
xls','Feuil1','B3:O51');
raw(cellfun(@(x) ~isempty(x) && isnumeric(x) && is-
nan(x),raw)) = {''};
cellVectors = raw(:,13);
raw = raw(:,[1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,14]);
```

```
data = reshape([raw{:}],size(raw));
```

```
FrequencyHz_ech=data(:,2);
ReOhm_ech= data(:,5);
ImOhm_ech= data(:,6);
Z_ech=complex(ReOhm_ech,ImOhm_ech);
ModuleOhm_ech= data(:,7);
Phase_ech= data(:,8);
AcCurrentVp_ech= data(:,10);
```

```
clearvars data raw cellVectors;
```

```
% % temps
% for i=1:119;
% temps(i,:)=(i-1)*105/119; %temps de mesure / nombre
de pts
% i=i+1;
% end
```

```
%%calculs des compensations
A=Z_CC-Z_CO; %=h11-Z2
```

```

B=ZZ_ref-Z_CC; %Z3-h11
C=A./B; %Z4-1
Z_4=C+1;
D=Z_4.*Z_ref;
h_22=1./D;
h_12_2=h_22.*A;

E=Z_ech-Z_CC; %Zmes-h11
H=A./E+1; %Z_4
w=2.*3.1415.*FrequencyHz_CC;
F=1./(H.*h_22);
Re_Z5=real(F);
Im_Z5=imag(F);
P=Im_Z5./Re_Z5;
R=Re_Z5.*(1+P.*P);
C=-P./(R.*w);

e=90e-6;
e_0=8.85e-12;
S=(3.5e-3)^2*3.1415;

epsilon=(C.*e)./(S.*e_0);
rho=(R.*S)./e;
sigma=1./rho;
tan_d=sigma./(2.*3.1415.*FrequencyHz_ech.*epsilon_0);
'done'

% affichage des données pour vérifier que tout s'est
bien passé
fid=fopen('chemin/data.txt','wt');
fprintf(fid,'%s\n','S1_006_2');
fprintf(fid,'%s\t%s\t%s\t%s\n','freq','sigma','epsilon',
'tan_d');
fprintf(fid,'%d %d %d %d\n',[FrequencyHz_ech(:) sigma(:)
epsilon(:) tan_d(:)].');
fclose(fid);

%affichage des courbes
figure(1)
loglog(FrequencyHz_ech,sigma,'or'); grid;
xlabel('f (Hz)');
ylabel('sigma (S/m)');
title('Conductivité 1V')

figure(2)
loglog(FrequencyHz_ech,epsilon,'ob'); grid;
xlabel('f (Hz)');
ylabel('epsilon r');
title('Permittivité 1V')

```

Le deuxième programme sert à l'importation de tous les fichiers de données .txt, calibrés, créés, et affiche les courbes.

```

clear all
close all
clc

%% premier échantillon, A
filename = 'chemin/dataA.txt';
delimiter = {'\t',' '};
startRow = 3;

formatSpec = '%f%f%f%f*s*s*s%[\n\r]';

fileID = fopen(filename,'r');
dataArray = textscan(fileID, formatSpec, 'Delimiter',
delimiter, 'HeaderLines', startRow-1, 'ReturnOnError', false);
fclose(fileID);

freqA = dataArray{:, 1};
sigmaA = dataArray{:, 2};
epsilonA = dataArray{:, 3};

```

```

clearvars filename delimiter startRow formatSpec
fileID dataArray ans;

%cette partie est répétée autant qu'il y a de fichiers.

%% affichage données

clearvars filename delimiter startRow formatSpec
fileID dataArray ans;

propAu=[0;1]; % remplir ici les différentes concentrations
en nanoparticules d'or
e_r=[epsilonA(12);epsilonB(12)];
resi_r=[1/sigmaA(12);1/sigmaB(12)];

figure(1)
loglog(freqA,epsilonA,freqB,epsilonB,'linewidth',3);
grid;
axis([100 1000000 1e0 1e2]);
legend('PEDOT', 'AuNPs (10^{-11} M) in PEDOT');
xlabel('f (Hz)');
ylabel('\epsilon_r');
title('permittivity 1V')

figure(2)
loglog(freqA,sigmaA,freqB,sigmaB,'linewidth',3);
grid;
axis([100 100000 0 1000000]);
legend('PEDOT', 'AuNPs (10^{-11} M) in PEDOT');
xlabel('f (Hz)');
ylabel('\sigma (S/m)');
title('conductivity 1V')

figure(3)
semilogy(propAu,e_r,'ob'); grid;
xlabel('AuNPs proportion');
ylabel('Dielectric constant,\epsilon_r');
title(' Dielectric constant of composites, measured at RT and 100 Hz 1V vs AuNPs proportion')

figure(4)
loglog(e_r,resi_r,'ob'); grid;
xlabel('Dielectric constant,\epsilon_r');
ylabel('resistivity,\rho, ohm*m');
title('Resistivity vs dielectric constant , measured at RT and 100 Hz 1V ')

```

On enregistre ensuite les figures qui nous semblent importantes, pour interpréter les résultats.

ÉLABORATION DE CELLULES SOLAIRES À COLORANT (DE GRÄTZEL)

Les cellules que nous avons réalisées sont présentées en figure 2. Pendant toute la procédure, il faut faire attention à ne pas toucher la face des électrodes. Les lamelles doivent être tenues avec des pinces, on utilise des pinces à wafer.

Dépôt de la couche semi-conductrice

Préparation de lame conductrice.

Nous avons deux lames d'ITO (indium tin oxide, lames conductrices et transparentes). Cela n'étant pas suffisant, nous avons décidé de créer nos propres lames conductrices, à partir de dioxyde d'étain. [2]

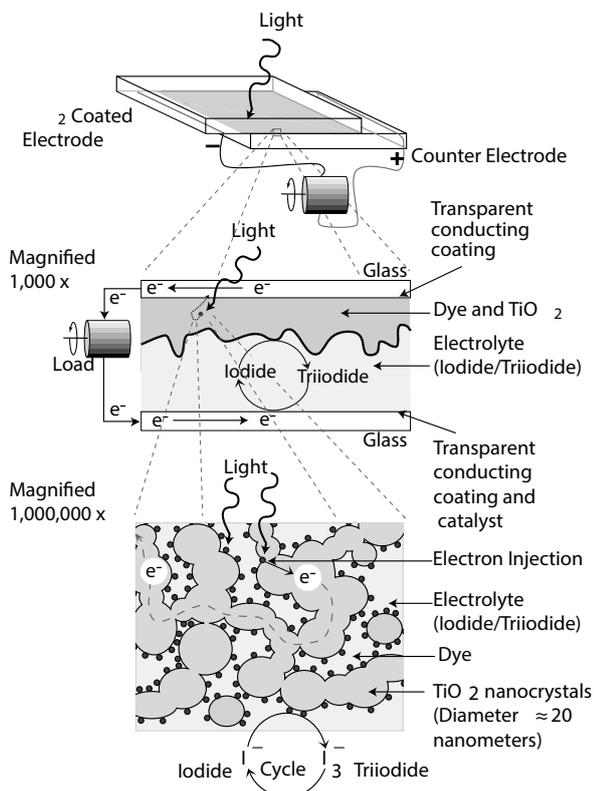


figure 2 : schéma des cellules solaires à colorant utilisées [3].

Pour cela, on prépare 100mL de solution de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à 0,2M dans du méthanol. On verse cette solution dans un vaporisateur mécanique.

On place ensuite une lame de verre sur une pierre réfractaire que l'on met au four à 600°C. Après 2min, on sort la lame avec son support, on vaporise dessus immédiatement une fine brume de solution de chlorure d'étain. On remplace la lame et son support dans le four. On répète cette opération 3/4 fois, jusqu'à l'obtention d'une fine couche uniforme de SnO_2 . On vérifie à l'aide d'un ohmmètre que la surface est bien conductrice.

Attention : le nettoyage du vaporisateur est délicat, il a fallu le faire de minusculement, en vérifiant en l'ouvrant qu'il n'est plus sous pression.

Préparation de la solution de TiO_2

Le dioxyde de titane est semi-conducteur. Il sert au transport des trous dans les cellules solaires. On en fait un film que l'on enduit sur l'électrode de verre conducteur. Pour cela, il faut en préparer une solution.

On ajoute progressivement 20mL d'acide acétique (pH 3-4) dans 12g de poudre de TiO_2 colloïdal, dans un mortier. On ajoute l'acide acétique 1mL par 1mL en pilonnant fermement dans le mortier.

Enduction de la lame semi-conductrice

À l'aide de scotch, on fixe sur une boîte de pétri retournée, une lame de SnO_2 ou ITO, face conductrice vers le haut (on vérifie à l'aide d'un ohmmètre, laquelle des deux faces est conductrice : elle a une résistance de l'ordre du kilo-ohm), par les 4 bords. Le scotch recouvre environ 2mm sur 3 bords de la lame, le 4^e bord est recouvert à 4/5mm. Ce scotch forme un « moule » pour y

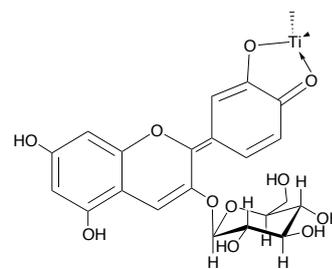


figure 3 : complexe de cyanine- Ti^{IV} formé entre le colorant et le semi-conducteur. C'est cette molécule qui absorbe le rayonnement.

appliquer la solution semiconductrice de TiO_2 . À l'aide d'une seringue, on applique environ 0,2 mL de solution de TiO_2 sur la lame conductrice, que l'on étale à l'aide d'une lame de rasoir.

Le film sèche ensuite à l'air. Après une à deux minutes, on enlève le scotch, et le film est recuit à 450°C pendant 30min. On le refroidit à température ambiante pendant 40min.

Préparation du colorant.

Le colorant va se complexer avec le titane (figure 3), absorber le rayonnement lumineux et créer des excitons. On utilise des framboises (on peut également utiliser des mûres, mais plus difficile à trouver), écrasées dans un mortier. Pour cela, on écrase 2 framboises dans le mortier en ajoutant progressivement 0,5mL d'eau distillée. On filtre.

L'extrait liquide est placé dans une boîte de Pétri.

On place la lame enduite de TiO_2 dans la boîte de Pétri, de sorte à imbiber le dioxyde de titane de colorant, et de former des complexes de Ti^{IV} . Après 5min, on sort l'électrode enduite que l'on rince très délicatement à l'eau distillée. Les complexes cyanine- Ti^{IV} (figure 3) sont formés.

Préparation de la contre-électrode.

La contre-électrode est réalisée à partir d'une lame d'or. En pratique, on pourrait utiliser n'importe quelle lame conductrice, ou une lame semi-conductrice, si les niveaux électroniques sont adaptés.

On enduit cette lame d'une solution de PEDOT:AuNPs, comme on l'a fait pour l'étude d'impédance complexe.

Assemblage des cellules.

À l'aide de pinces clip, on assemble les deux électrodes., faces enduites au milieu (figure 4).

On introduit ensuite entre les deux lames, quelques gouttes d'une solution de $\text{I}^{\text{III}}/\text{I}^{\text{I}}$ au centre. Cette solution sert d'électrolyte pour favoriser le passage des électrons entre les deux électrodes.

Pour vérifier que la cellule solaire est fonctionnelle, on place deux pinces crocodile sur chacune des électrodes (verre conducteur ou contre-électrode), relié à un multimètre. En présence de lumière, on mesure un courant ou une tension.

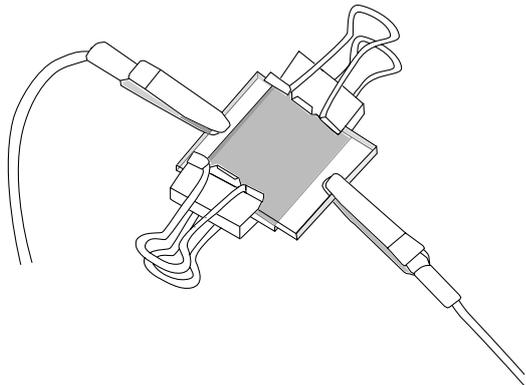


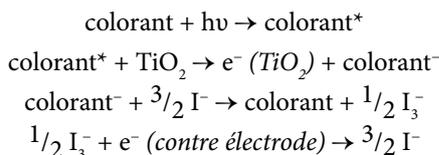
figure 3 : schéma de cellule solaire formée

Commentaires sur ce protocole

Les cellules solaires que nous avons créées fonctionnent mais sont très instables : on peut mesurer un courant ou une tension aux bornes des électrodes dans les 5 secondes qui suivent l'ajout de solution d'iode/iodure. En effet, la solution d'iode réagit avec l'or et le dissout. On perd donc à la fois l'or des nanoparticules, mais aussi l'or qui constitue l'électrode.

Nous devrions chercher d'autres méthodes pour augmenter la stabilité. Une des solutions auxquelles nous avons pensé est d'utiliser une contre-électrode de SnO_2 ou d'ITO. Cependant, ce sont tous les deux des semi-conducteurs, qui peuvent bloquer le passage des électrons si les niveaux d'énergie ne sont pas adaptés. Nous avons également pensé à ajouter une couche de PEDOT pur par dessus la couche PEDOT:AuNPs. Ainsi, le PEDOT empêcherait l'iode de réagir avec l'or en faisant barrière, au moins sur des échelles de temps suffisantes.

La réaction à l'intérieur de la cellule photovoltaïque est la suivante :



Le cycle est régénératif. Notre interprétation est que les nanoparticules d'or, par leur effet plasmonique, amplifient la délocalisation électronique des électrons π du PEDOT, améliorant la conductivité, sans améliorer la permittivité : l'onde électromagnétique ne se propage pas mieux dans le matériau, mais nous pensons que nous augmentons le nombre d'états accessibles par les électrons.

ÉTUDE DES CELLULES DE GRÄTZEL

Nous n'avons pas eu le temps d'effectuer ce protocole, en partie parce que la partie précédente n'a pas fonctionné. Cela ne nous a pas empêché de réfléchir à la façon dont on aurait pu faire.

Nous pouvons caractériser les cellules de Grätzel par voltamétrie cyclique, sous éclairage. Pour cela, on peut brancher les trois électrodes de la voltamétrie sur les deux de la cellule

photovoltaïque décrite :

- l'électrode de travail vient se positionner sur l'anode, en verre conducteur.
- l'électrode de référence et la contre-électrode viennent se positionner sur la cathode (couche d'or sous la matrice PEDOT:AuNPs).

Le tracé d'une courbe courant-potential devrait présenter une partie convexe à potentiel positif et courant négatif. On peut caractériser les cellules photovoltaïques à partir de cette courbe : On appelle $I_{\text{court circuit}}$ le courant à potentiel nul, $V_{\text{circuit ouvert}}$ la tension à courant nul et $V_{\text{max}}, I_{\text{max}}$ les coordonnées de P_{max} l'extremum local de la dérivée du courant en fonction du potentiel. On peut alors établir les paramètres suivants :

- efficacité de conversion photo-électrique :

$$P_{\text{CE}} = P_{\text{max}} / (P_{\text{in}} * S)$$

- rendement de la cellule :

$$FF = P_{\text{max}} / (V_{\text{co}} * I_{\text{cc}})$$

Où P_{in} est la densité surfacique de puissance de la lampe utilisée, S la surface de la cellule.

Ce sont ces valeurs que l'on peut comparer avec des valeurs de la littérature pour évaluer la performance de nos cellules.

À titre indicatif, on devrait obtenir V_{co} de l'ordre de 400mV, I_{cc} de l'ordre de -4mA pour une cellule de 4cm², une efficacité P_{CE} entre 0,5 et 1%.

ANNEXE 1 : LISTE DU MATÉRIEL**Matériel spécifique**

- chlorure d'or (1g, 166€ chez Merck)
 - citrate de sodium tribasique dihydrate (1kg, 41€, Merck)
 - PEDOT:PSS – pastilles (5g, 222€ chez Merck)
 - wafers de silicium (3in, 5u, 925€ chez Merck)
 - pinces crocodile + cables (<1€ chez Farnell)
 - kit Makerblock (229€)
 - lampe hallogène (25€ chez Amazon)
 - polariseur (récupération écran LCD -)
 - lames ITO (138€ chez Merck)
 - chlorure d'étain (5g, 65€ chez Merck)
 - méthanol (100mL, 41€ chez Merck)
 - acide acétique (1kg, 64€ chez Merck)
 - dioxyde de titane (250g, £3.69 chez Amazon)
 - framboises (2€)
 - iode/iodure solution (30mL, £9.90 chez Amazon)
- TOTAL : 2 005 €

Logiciels

- Agilent
- Matlab
- Mtlab

Matériel commun et services**présent en salle de PSE :**

- verrerie de laboratoire (erlenmeyers, béchers, verres de montre, barreaux aimantés, etc.)
- eau milliQ
- tubes à essai
- micropipettes
- pinces à wafers
- vaporisateur
- boîtes de Pétri
- seringues
- lame de rasoir
- pinces clip

L'utilisation de ce matériel correspond à des frais pour l'enseignement de l'ordre de 1 000 €.

Utilisation auprès du SIMM :

- zetasizer
- spectromètre UV-visible
- cuves en quartz
- vaporisateur, or, chrome en salle blanche
- centrifugeuse
- four
- four très haute températures, pierre réfractaire
- amplificateur
- MTZ-35
- oscilloscope
- générateur
- ohmmètre (multimètre)
- voltamètre cyclique

L'utilisation du matériel du SIMM aura représenté une dizaine de journées. Pour des industriels, le laboratoire facturerait 1 400 € par jour, ce qui représente un prix de 14 000 €. Dans des conditions d'enseignement, nous n'avons rien payé

ANNEXE 2 : RÉFÉRENCES

Les protocoles ici présentés sont inspirés de :

- [1] Matériaux Cristallisés, protocole de TP ESPCI Paris, Nicolas Lequeux ;
- [2] Chimie et Matériaux Inorganiques, protocole de TP ESPCI Paris, Sophie Norvez et Corinne Soulié ;
- [3] Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye–Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, Greg P. Smestad et Michael Grätzel, Journal of Chemical Education, 1998

ou imaginés à partir des discussions avec :

- Yvette Tran, SIMM, ESPCI Paris
- Emmanuel Fort, Institut Langevin, ESPCI Paris
- Heng Lu, LBC, ESPCI Paris
- Mickaël Pruvost, SIMM, ESPCI Paris
- Pascal Martin, ITODYS, Paris Diderot

