

N° d'ordre : 213

50376
1988
25

50376
1988
25

THESE

Présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES ARTOIS**

Pour obtenir

Le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en spectrochimie

par

Maizhi YANG



**ETUDE DE COUCHES MINCES DE PYRIDINO PORPHYRAZINES
DEPOSEES SUR ELECTRODES**

Soutenue le 25 mars 1988, devant la commission d'examen :

Président : M. BRIDOUX

Rapporteurs : M. WARTEL
M. VEDEL

Examineurs : M. LEPOUTRE
M. DE BACKER

A mon cher YANG.
A mon futur enfant.
A mes parents.

Les deux ans et demi passés dans l'équipe de Chimie Physique du LA 253 du CNRS m'ont apporté beaucoup tant sur le plan scientifique que sur le plan humain.

Qu'il me soit permis ici de remercier très sincèrement:

Monsieur le Professeur Gérard LEPOUTRE qui m'a accueillie dans ce laboratoire, me permettant de réaliser ce travail de thèse. Il a toujours été très attentif à l'état d'avancement du travail, me conseillant et me guidant très régulièrement au cours de la recherche. Son amitié et sa gentillesse m'ont été très précieuses.

Monsieur Marc DE BACKER qui a dirigé directement ce travail. Sa compétence et son amitié m'ont beaucoup aidée et ses conseils m'ont permis de mener à bien cette étude. L'intérêt qu'il a manifesté pour mon travail m'a été très profitable. Je lui en suis très reconnaissante.

Monsieur Michel BRIDOUX, professeur à l'USTLFA, qui a bien voulu présider le jury d'examen; Monsieur Michel WARTEL, professeur à l'USTLFA, et Monsieur Jacques VEDEL, directeur de recherche CNRS, qui ont accepté d'être rapporteur de cette thèse.

Monsieur Jean Pierre LELIEUR qui m'a initiée aux techniques de mesures d'impédance. Ses conseils, sa gentillesse et son amitié m'ont permis de m'intégrer rapidement à la vie du laboratoire français et de faire progresser mon travail.

Monsieur François-Xavier SAUVAGE et Monsieur Antoine DEMORTIER m'ont beaucoup aidée au cours de ce travail.

L'ambiance amicale et l'esprit de collaboration qui règnent au laboratoire ont grandement facilité mon travail. Un grand merci à tous les membres de l'équipe pour leur amitié et leur disponibilité.

Monsieur Gérard LEROY, directeur de l'Ecole des Hautes Etudes Industrielles, m'a accueillie chaleureusement dans son Etablissement et m'a apporté une aide précieuse pour mon séjour en France.

Deux ans et demi de séjour en France: mes collègues de travail sont très souvent devenus des amis. Cette période restera pour moi inoubliable.

RESUME

RESUME

Le but de ce travail est l'étude des propriétés spectroscopiques, électrochimiques et photoélectrochimiques de couches minces de tétra 2,3 pyridinoporphyrazines de zinc et de chrome (PcZnPy et PcCrPy) déposées par voie électrochimique sur électrodes et en contact avec un électrolyte.

Les spectres d'absorption de couches de ces deux colorants en fonction du pH de la solution et du potentiel appliqué ont été mesurés grâce à l'utilisation d'électrodes transparentes de SnO₂. Plusieurs formes colorées correspondant aux formes oxydées et réduites ont été mises en évidence. Leurs spectres sont très larges et ne correspondent pas à ceux obtenus en solution homogène. Cette méthode permet aussi une bonne estimation des potentiels rédox. Les mesures de voltampérométrie montrent que des complexes relativement stables se forment entre les colorants et les espèces présentes dans la solution. Par ailleurs, il est mis en évidence que la structure de la couche de PcCrPy est plus complexe que celle de PcZnPy ce qui est interprété par un changement de valence l'ion central.

Les mesures de photoélectrochimie, d'impédances complexes, de photoluminescence tendent à montrer que ces couches sous forme oxydée sont des semiconducteurs de type n ayant une largeur de bande interdite de l'ordre de 2 eV et un potentiel de bande plate de -0.38 V/ECS pour le complexe de zinc et de l'ordre de 0 V/ECS pour celui de Cr.

Toutes les méthodes utilisées mettent en évidence la formation de complexes entre la forme réduite de PcZnPy et le méthylviologène, alors que pour PcCrPy un complexe très faible est observé à partir de la forme oxydée. L'influence du milieu extérieur est aussi mise en évidence par la dépendance de la plupart des propriétés du pH de la solution. Les résultats montrent que l'ion central joue un rôle important notamment en vue d'applications électrocatalytiques.

MOTS CLEFS

Photoélectrochimie; phthalocyanine; porphyrazine; électrochimie; mesure d'impédance; spectre d'absorption *in situ*; photoluminescence *in situ*; photocourant.

SUMMARY

A study of the spectroscopic, electrochemical and photoelectrochemical properties of thin layers of zinc and chromium tetra 2,3 pyridinoporphyrazines, electrochemically deposited on electrodes and in contact with an electrolyte, is presented.

Absorption spectra of thin layers have been recorded, by using transparent SnO_2 electrodes, as a function of the pH and of the applied potential. Oxidized and reduced forms have been evidenced. Their spectra are very broad and differ from those obtained for homogeneous solutions. A fair estimation of the redox potentials is obtained. Voltammetric measurements show that complexes are formed between the dye and the species in the solution. It is also shown that the structure of PcCrPy is more complicated than the one of PcZnPy. This fact is mainly assigned to a valence change of the central ion. Photoelectrochemical, impedance and photoluminescence measurements indicate that the layers under the oxidized form are n-type semiconductors, having an energy gap of approximately 2 eV and a flat band potential of -0.38 V/SCE for the zinc and of about 0 V/SCE for the chromium complex. Most of the properties depend upon the pH of the solution. Results show that the electronic structure of the central ion plays an important part. This point is crucial for electrocatalytic applications.

KEYWORDS

Photoelectrochemistry; phthalocyanine; porphyrazine; electrochemistry; impedance; absorption spectra *in situ*; photoluminescence *in situ*; photocurrent.

SOMMAIRE

	<u>PAGE</u>
LISTE DES SYMBOLES.....	1
INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE I. ELECTRODE DE SEMICONDUCTEUR.....	8
I.1 Définitions des paramètres des semiconducteurs.....	8
I.2 Jonction métal/solution électrolytique.....	17
I.3 Jonction semiconducteur/métal.....	21
I.4 Jonction semiconducteur (SC)/solution électrolytique (EL)...	21
I.5 Capacité d'interface de SC/EL.....	32
CHAPITRE II. CARACTERISATION DE COUCHES MINCES.....	37
II.1 Rappel: spectre RAMAN.....	37
II.2 Etude spectroélectrochimique de couches minces de colorants déposés sur électrodes.....	43
II.3 Caractérisation électrochimique.....	51
II.4 Capacités de charge d'espace des couches minces des phthalocyanines modifiées en fonction du potentiel.....	65
II.5 Conclusions du chapitre.....	74
CHAPITRE III. INFLUENCE DE LA LUMIERE.....	76
III.1 Propriétés photogalvaniques des couches minces de PcMePy..	75
III.2 Photoluminescence <i>in situ</i> des couches minces de PcMePy....	91
CHAPITRE IV. DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSIONS.....	109

BIBLIOGRAPHIE.....114

ANNEXES.....122

LISTE DES FIGURES

<u>FIGURE</u>	<u>PAGE</u>
1.	Tétra-2,3-pyridinoporphyrazine métallée.....6
I.1.1.	Correspondance entre les deux échelles d'énergie.....9
I.1.2.	Population des niveaux.....10
I.1.3.	Structure de bande d'un semiconducteur intrinsèque.....10
I.1.4.	Distribution des niveaux d'énergie des états Réd et Ox dans une solution électrolytique.....15
I.2.1.	Représentation schématique de la capacité différentielle dans le modèle GCS.....19
I.2.2.	Diagramme simplifié d'une interface ME/EL.....20
I.3.1.	Contact entre un semiconducteur et un métal.....21
I.4.1.	Diagramme énergétique électronique de l'interface SC/EL....23
I.4.2.	Courbes voltampérométriques idéalisées pour un semiconducteur.....24
I.4.3.	Formation de paires électron-trous par illumination d'un semiconducteur.....25
I.4.4.	Jonction SC/EL en circuit ouvert avec couple rédox et sous illumination.....26
I.4.5.	Jonction de SC/EL sans couple rédox maintenue à un potentiel dans l'obscurité et sous illumination.....27
I.4.6.	Glissement des bords de bandes d'un semiconducteur de type n dans l'obscurité, sous l'influence du potentiel imposé en présence d'états de surface.....29
I.4.7.	Glissement des bords de bandes d'un SC(n) dans l'obscurité sous l'influence du potentiel rédox en présence d'états de surface.....30
I.4.8.	Glissement des bords de bandes d'un SC(n) sous l'influence du flux lumineux en présence d'états de surface.....31
I.5.1.	Allure des courbes théoriques $C_{CE}(V)$ et $C_{CE}^{-2}(V)$ à une électrode SC de type n.....33
I.5.2.	Influence des états de surface sur le diagramme de Mott-Schottky.....35
II.1.1.a.	Spectres RAMAN <i>in situ</i> de PcZnPy sur Pt.....39
II.1.1.b.	Spectres RAMAN <i>in situ</i> de PcCrPy sur Pt.....40
II.1.2.	Evolution de deux raies RAMAN en fonction du potentiel....41
II.2.1.	Spectre UV-visible de PcCrPy.....45
II.2.2.	Spectres UV-visible de PcZnPy en couche mince sur SnO ₂ en fonction du potentiel.....46
II.2.3.	Spectres UV-visible de PcCrPy en couche mince sur SnO ₂ en fonction du potentiel.....46
II.3.1.	Voltammogramme de PcZnPy en solution dans le DMSO.....52
II.3.2.	Voltammogramme de PcZnPy absorbée sur Pt dans le DMSO.....52

II.3.3.	Voltammogramme d'une couche mince de PcZnPy déposée sur Pt dans des milieux différents.....	58
II.3.4.	Voltammogramme d'une couche de PcZnPy déposée sur Pt dans un milieu sans couple rédox à pH 6.4 pour le premier pic de réduction.....	58
II.3.5.	Voltammogramme d'une couche de PcZnPy déposée sur Pt dans un milieu sans couple rédox à pH 8.2.....	58
II.3.6.	Voltammogramme d'une couche de PcCrPy déposée sur Pt dans des milieux différents.....	61
II.3.7.	Voltammogramme d'une couche de PcCrPy déposée sur Pt à différentes épaisseurs.....	62
II.4.1.	Circuit équivalent et sa simplification.....	66
II.4.2.	Schéma de mesure de l'impédance.....	67
II.4.3-6.	Capacité d'une couche mince de PcZnPy déposée sur Pt en fonction du potentiel.....	69,70
II.4.7-10.	Capacité d'une couche mince de PcCrPy déposée sur Pt en fonction du potentiel.....	72,73
(a)	Schéma synoptique des appareillages de mesure du photocourant.....	77
(b)	Spectre de transmission des filtres interférentiels.....	78
III.1.1.	Photocourant d'une couche mince de PcZnPy dans une solution de ferri-ferrocyanure en fonction de la longueur d'onde.....	80
III.1.2.	Photocourant d'une couche mince de PcZnPy dans une de methyl viologène en fonction de la longueur d'onde.....	80
III.1.3.	Photocourant de PcZnPy en fonction du potentiel sous éclaircissement à 511 nm dans une solution de ferri-ferrocyanure.....	81
III.1.4.	Effet du couple rédox sur le photocourant d'une couche de PcZnPy en fonction de la longueur d'onde.....	82
III.1.5.	Photocourant d'une couche mince de PcCrPy en fonction de la longueur d'onde.....	83
III.1.6.	Photocourant de PcZnPy déposée sur Pt en lumière blanche...	85
III.1.7.	Photocourant de PcCrPy déposée sur Pt en lumière blanche...	87
III.2.1.	Diagramme des niveaux d'énergie sous illumination d'un SC..	93
III.2.2.	Schéma de l'appareil de luminescence.....	95
III.2.3-6.	Spectre d'excitation de la couche mince de PcZnPy déposée sur Pt dans des milieux différents.....	98,99
III.2.7-10.	Intensité de luminescence de la couche mince de PcZnPy déposée sur Pt en fonction du potentiel.....	100,101
III.2.11-14.	Spectre d'excitation de la couche mince de PcCrPy déposée sur Pt dans des milieux différents.....	102,103
III.2.15-18.	Intensité de luminescence de la couche mince de PcCrPy déposée sur Pt en fonction du potentiel.....	104,105

LISTE DES TABLEAUX

<u>TABLEAU</u>	<u>PAGE</u>
II.2.1. Comparaison des potentiels rédox obtenus par spectro- électrochimique sur SnO ₂ avec ceux obtenus par voltampérométrie cyclique sur Pt.....	48
II.3.1. Potentiels des pics de voltammogramme à vitesse 50 mV/s....	63
II.4.1. Potentiel de bande plate des couches minces de PcMePy déposées sur Pt.....	71
III.1.1. Potentiel des maxima de photocourant dans les différents milieux.....	86

LISTE DES SYMBOLES

LISTE DES SYMBOLES

- BI : bande interdite
- CB : bande de conduction
- C^* : concentration de l'électrolyte Z/Z (M)
- C_{CE} : capacité de la couche de charge d'espace du semiconducteur
- C_{cont} : capacité du contact entre le semiconducteur et le support conducteur
- C_d : capacité différentielle ou capacité de double couche d'électrolyte
- CE : charge d'espace
- C_{es}^* : capacité maximale à l'équilibre des états de surface
- C_{ss} : capacité due aux états de surface
- D_{Ox} : densité des états vacznts (Ox) au niveau recouvert avec la bande de conduction
- e : charge d'un électron
- E : énergie électronique
- $E_c(E_v)$: énergie du bas de la bande de conduction (du haut de la bande de valence)
- $E_{cs}(E_{vs})$: énergie du bord de la bande de conduction (de valence) en surface
- E_F : (1) énergie de Fermi
(2) potentiel final du balayage du voltampérométrie, $E_f = E_i + v\theta$
- $E_{F,Rédox}$: énergie de Fermi rédox (normal: $|Ox| = |Réd| = 1$)
- E_g : largeur de bande interdite
- E_i : potentiel du balayage du voltampérométrie
- $E_{pa}(E_{pc})$: potentiel du pic d'intensité anodique (cathodique) du voltammogramme

EL : électrolyte

$E_{\text{Rédox}}^{\circ}$: emf standard de la réaction $\text{Ox} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Réd}$, ou potentiel standard de couple rédox

ES: états de surface

f : (1) fréquence du signal alternatif
(2) = F/RT

$f(E)$: distribution des électrons

I : énergie lumineuse incidente

h : constante de Planck

I_a (I_c) : intensité anodique (cathodique)

I_m : somme des parties imaginaires du circuit: contact ohmique/SC/EL/CE

I_{ph} (J_{ph}) : photocourant (densité de photocourant)

k : (1) constante de vitesse d'absorption lumineuse
(2) constante de BOLTZMANN

k° : constante de vitesse du transfert d'électrons standard

k_1 : constante de vitesse d'émission lumineuse

k_{rec} : constante de vitesse de recombinaison des électrons de la bande de conduction avec des trous de la bande de valence

k_{tr} : constante de vitesse du transfert d'électrons du semiconducteur à l'électrolyte

N : densité de porteurs majoritaires

N_A : densité des accepteurs

N_C : densité effective d'états dans la bande de conduction

N_D : densité des donneurs

N_V : densité effective d'états dans la bande de valence

N_o : nombre d'AVOGADRO

N_t : densité maximale des états de surface

n (n^*) : densité d'électrons à l'obscurité (état stationnaire sous illumination)

n : électrons par molécule oxydée ou réduite

n_i : densité de porteurs intrinsèques

n° : nombre d'ion de charge espèce au sein de la solution en molécule/l
Ox (Réd) espèce d'états vacants (occupés)

Ox (Réd) : espèce oxydée (réduite)

p (p^*) : densités de trous à l'obscurité (état stationnaire sous illumination)

PcMe : phthalocyanine métallée

PcMePy : tétra-2,3-pyridinoporphyrzine métallée

PEH : plan externe d'HELMHOLTZ

PNC : potentiel de charge nulle

Q_{ce} : charge d'espace

R_{ce} : résistance de la couche de charge d'espace du semiconducteur

R_{cont} : résistance du contact entre le semiconducteur et le support conducteur

R_e : somme des parties réelles (résistives) du circuit: contact ohmique /SC/EL/CE

R_d : résistance de la double couche d'électrolyte

R_{soln} : résistance de la solution

R_{ss} : résistance due aux états de surface

SC : semiconducteur

T : température absolue

v : vitesse de balayage en voltampérométrie

VB : bande de valence

V_{app} : potentiel appliqué au semiconducteur par rapport à l'électrode de référence

V_{bp} : potentiel de bande plate

ΔV_{CE} : chute de potentiel entre le sein du semiconducteur et à surface, ou courbure des bandes, ou hauteur de la barrière de SCHOTTKY

$W_{ox}(E)$ ($W_{Réd}(E)$) : probabilité de la fluctuation de E_{ox} ($E_{Réd}$) au niveau E

Z : valence de l'ion

α : coefficient du transfert d'électrons

ν (ν') : fréquence de la lumière incidente (émise)

ν_{diff} : fréquence diffusée

ν_{exc} : fréquence excitatrice

ω : pulsation électrique du signal alternatif ($\omega = 2\pi f$)

μ : différence entre CB du sein du SC et le niveau de Fermi

Φ : rendement quantique de luminescence

Φ_0 : (1) chute de potentiel travers la couche diffusée
(2) flux lumineux incident ($\text{photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

λ_r : énergie de réorganisation

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Un des problèmes importants sur notre planète est de trouver et de savoir utiliser les sources d'énergies. Actuellement nous utilisons principalement du charbon, du pétrole, et de l'uranium. Mais ces sources vont s'épuiser, ou sont inégalement réparties. Il est donc intéressant de trouver de nouvelles sources d'énergie, et notamment ce qu'il convient d'appeler les énergies renouvelables. En effet, la nature propose un capital important d'énergie inemployée. Parmi ces sources naturelles, le rayonnement solaire est le plus important parce qu'il est considéré comme inépuisable à notre échelle de temps et bien réparti à la surface du globe. Mais il s'agit d'un flux d'énergie relativement peu dense et discontinu à cause de l'alternance jour/nuit, des saisons et des nuages. Bien que les recherches sur la conversion de l'énergie solaire soient très anciennes, l'étude de son stockage n'a réellement été menée activement qu'après le choc pétrolier de 1973. Après une phase très intense, l'effondrement des cours mondiaux du pétrole et, en France, la multiplication du nombre de centrales nucléaires, ces recherches se ralentissent car l'énergie solaire est chère par rapport aux autres. Le problème fondamental reste cependant que nous détruisons à grande vitesse les réserves d'énergie de la planète.

Plusieurs types de stockage sont déjà utilisés:

- stockage électrochimique après conversion photovoltaïque de la lumière solaire.
- stockage thermique qui utilise la chaleur du rayonnement solaire.
- conversion et stockage photochimique de la photosynthèse qui est la source de tous les combustibles fossiles. C'est dans cette ligne que se place notre travail.

Depuis 1974, le laboratoire s'est intéressé à la mise en oeuvre in vitro de la photolyse de l'eau en hydrogène et en oxygène. En 1976, LEPOUTRE et DE BACKER [1] ont décrit les principes du fonctionnement d'une pile photoélectrochimique qui décomposerait l'eau en hydrogène et en oxygène en utilisant de la lumière visible. L'hydrogène produit peut être stocké et constitue donc une source d'énergie d'origine solaire et non polluante. Plus récemment (1980) des travaux de photoréduction du dioxyde de carbone à l'aide de phthalocyanines en solution ont été entrepris. Suite à ces travaux, on s'était aperçu que certaines phthalocyanines dont les cycles benzènes étaient remplacés par des cycles pyridines (figure 1) étaient aussi actives et qu'il était possible de les déposer facilement sur des électrodes. Dans la suite de l'exposé ces composés seront appelés PcMePy où Me est un ion d'un métal de transition. Les phthalocyanines "normales" seront désignées PcMe.

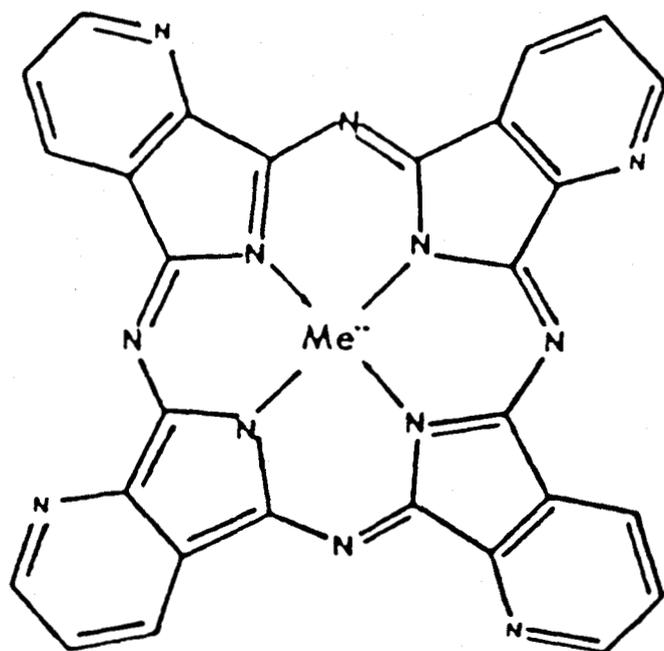


Figure 1: tétra-2,3-pyridinoporphyrazine métallée

Les pyridinoporphyrazines métallées sont extrêmement solubles sans dégradation dans l'acide sulfurique concentré et peuvent dans ce milieu être facilement déposées électrochimiquement sur électrode. Une telle préparation ne peut pas être réalisée à l'aide de phthalocyanines classiques. Le comportement photochimique de ces colorants en solution indiquait aussi que leurs propriétés étaient très différentes des colorants non pyridinés.

Les couches minces de porphyrines et phthalocyanines déposées sous vide sont en général des semiconducteurs de type p [4-8], bien que des problèmes de dopage par l'oxygène rendent cette attribution délicate. Il a cependant été observé que les tétrapyrindinoporphyrazines formaient des semiconducteurs de type n [87].

Le peu de mesures effectuées sur les phthalocyanines pyridinées joint aux propriétés électrochimiques de ces couches ainsi que la facilité avec laquelle on les prépare rend l'étude de ces systèmes extrêmement attrayante.

On peut aussi espérer que les résultats obtenus permettront l'interprétation des spectres RAMAN obtenus précédemment, et relancera l'intérêt de ce sujet.

Les techniques utilisables pour la caractérisation de l'interface semiconducteur/électrolyte sont nombreuses. A l'extrême, on pourrait inclure dans cette liste toutes les techniques de surface dans l'ultravide (SEM, XPS, AES, SIMS, ...) utilisées fréquemment pour examiner les électrodes hors de la solution. En dépit de leur intérêt, nous nous intéresserons davantage aux techniques *in situ* permettant l'étude de la jonction électrode - solution.

Nous avons utilisé deux catégories de techniques: techniques "essentiellement électriques" et techniques "essentiellement optiques", bien que la frontière entre les deux catégories soit difficile à tracer. Nous avons choisi comme critère la nature de la grandeur mesurée: les techniques "essentiellement optiques" regrouperont celles où un signal lumineux est détecté. En revanche, vu la simplicité des dispositifs d'irradiation lumineuse généralement utilisés, les techniques telles que les mesures de photocourant seront considérées comme "essentiellement électriques".

Les techniques "essentiellement électriques" sont celles de l'électrochimie classique, appliquées à des électrodes semiconductrices (couches minces de PcMePy). Nous pouvons les séparer en techniques du processus faradique (voltampérométrie cyclique et photocourant) et techniques d'étude de la capacité d'interface. La principale originalité par rapport à l'électrochimie classique est évidemment l'intérêt de soumettre l'électrode à une irradiation lumineuse.

Les techniques "essentiellement optiques" se distinguent des précédentes par la présence dans l'arrangement expérimental d'un détecteur de lumière (photomultiplicateur). Il s'agit donc soit d'une absorption optique, de luminescence (émission), ou de diffusion RAMAN.

CHAPITRE I

ELECTRODE DE SEMICONDUCTEUR

CHAPITRE I. ELECTRODE SEMICONDUCTRICE

Il y a deux différences principales entre les électrodes semiconductrices et les électrodes métalliques. Premièrement, le semiconducteur a des porteurs de charges mobiles moins concentrés que le métal, les structures de double couche à l'interface solide/liquide seront différentes de même que les relations cinétiques. Deuxièmement, il existe une bande interdite dans la structure de bande énergétique électronique. Cela produit une distinction entre les réactions aux électrodes selon qu'il s'agit des porteurs de charge de la bande de conduction (électrons) ou de la bande de valence (trous).

I.1 DEFINITIONS DES PARAMETRES DES SEMICONDUCTEURS

I.1.1 Relation entre les deux échelles d'énergie [6]

Il convient de relier deux échelles d'énergie, celle du solide et celle du couple rédox de l'électrolyte.

Les niveaux d'énergie du côté du solide sont habituellement exprimés (en électron-volts) par rapport à un niveau de référence qui est celui de l'électron au repos dans le vide. C'est le niveau de référence des physiciens. Le niveau de Fermi du métal, compte tenu de cette origine, représente donc le travail nécessaire pour extraire un électron de ce niveau et l'amener dans le vide à 0 K.

Parallèlement, un couple oxydo-réducteur dans la solution est caractérisé par son potentiel rédox, E_{Redox} , que l'on exprime (en volts) dans une échelle ayant pour origine le potentiel de l'électrode normale à hydrogène (EHN). La quantité $e|E_{\text{Redox}}|$ (e : charge de l'électron) représente, à une constante près, le travail nécessaire pour transférer un électron de l'espèce réductrice solvatée du couple jusqu'au vide. Cette constante, qui est voisine de -4.5 eV [4], représente la différence d'énergie entre le niveau de Fermi de l'électrode normale à hydrogène, référence habituelle des électrochimistes, et le niveau du vide. Par analogie on a convenu d'appeler l'équivalent énergétique du potentiel rédox d'un couple son niveau de Fermi. On le représente par $E_{F, \text{Redox}}$.

Cette correspondance (au facteur e près) entre les échelles en énergie et en potentiel, fait que le niveau de Fermi d'une électrode et le potentiel rédox d'un couple rédox (ou le potentiel d'une solution contenant différents couples en équilibre), peuvent être représentés sur un même diagramme. (Cf. figure I.1.1).

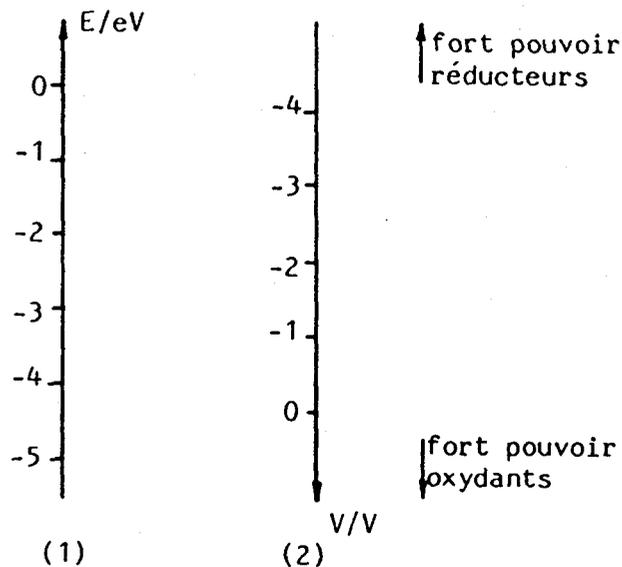


Figure I.1.1 Correspondance entre les deux échelles d'énergie:
 1) dans le solide (référence: électron immobile dans le vide)
 2) dans l'électrolyte rédox (référence: EHN dans l'eau)
 potentiel rédox associé.

$$E(\text{eV}) = -eE(\text{V}) - 4.5$$

I.1.2 Conducteur, isolant, semiconducteur [5]

Un métal (e.g. argent) peut être décrit comme un ensemble d'ions métalliques (Ag^+) arrangés rigidement dans un réseau cristallin et des électrons mobiles libres. Les "électrons de conduction" sont distribués dans des niveaux énergétiques différents selon les lois de la mécanique quantique et de la thermodynamique statistique. A la température du zéro absolu ($T = 0 \text{ K}$), tous les niveaux énergétiques sont remplis jusqu'à un certain niveau: le niveau Fermi qui est caractéristique d'un matériau donné. A une température plus élevée, il y a une certaine probabilité (donnée par la statistique de Fermi-Dirac) de trouver des électrons avec une énergie supérieure à E_F , et des trous correspondants avec une énergie inférieure à E_F (Cf. figure I.1.2).

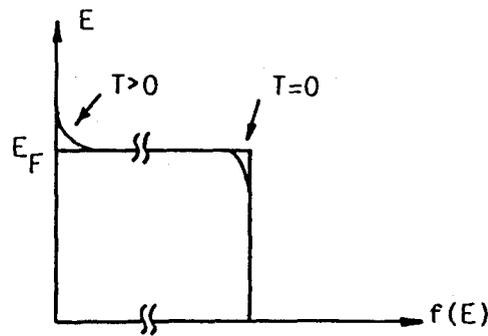


Figure I.1.2 Population des niveaux énergétiques aux températures où $f(E)$ est la distribution des électrons.

Pour un isolant (e.g. diamant), les électrons sont attachés sur des noyaux atomiques dans le réseau ou dans des régions entre les noyaux (les électrons de valence). Il n'y a pas d'électrons mobiles, donc aucune conductivité électronique. Néanmoins, dans certaines conditions il est possible d'augmenter l'énergie d'un électron dans la "bande de valence" (VB) pour l'exciter dans un niveau vide de la "bande de conduction" (CB), et en même temps on produit un trou chargé positivement dans la bande de valence. L'électron et le trou sont mobiles dans un champ électrique: il y a une augmentation très faible de la conductivité électrique.

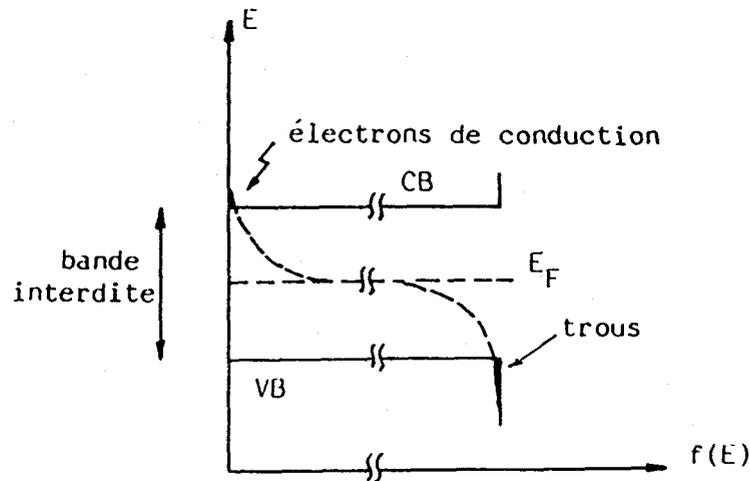


Figure I.1.3 Structure de bande d'un semiconducteur intrinsèque

La différence entre le plus haut niveau de la bande de valence et le plus bas niveau de la bande de conduction s'appelle la largeur de la bande interdite, E_g , (figure I.1.3). Pour un bon isolant, il est de l'ordre de 5

eV ou plus (diamant 5.4 eV, KF 10.9 eV). Pour un matériau ayant une bande interdite plus étroite, il peut avoir une excitation thermique appréciable des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, et il y a une conductivité électronique faible mais mesurable: le matériau, intermédiaire entre un conducteur et un isolant, s'appelle un semiconducteur. Quelques valeurs typiques des largeurs de bandes interdites pour les semiconducteurs sont 1.14 eV pour Si, 3.06 eV pour TiO_2 et 3.7 eV pour SnO_2 [15].

I.1.3 Fonction de Fermi [6]

Sous l'effet de la température, les électrons de VB peuvent passer dans CB, laissant des trous dans VB.

La distribution des électrons et des trous dans les deux bandes obéit à la statistique de Fermi-Dirac; la probabilité d'occupation de Fermi $f(E)$ est donnée par:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)} \quad (I.1.1)$$

où E_F est l'énergie de Fermi qui est l'énergie pour laquelle la probabilité vaut 1/2, k la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Les énergies des électrons dans le semiconducteur sont exprimées en électron-volts (eV) par rapport à l'énergie de l'électron immobile dans le vide.

I.1.4 Semiconducteur intrinsèque

Un semiconducteur intrinsèque est un matériau de très haute pureté.

Pour calculer les densités électroniques dans chaque bande, on fait l'approximation du gaz d'électrons libres pour les électrons de CB et on remplace la statistique de Fermi-Dirac par celle de Boltzmann (cette dernière approximation est justifiée si $E_c - E_F$ ou $E_F - E_v$ sont supérieurs à $3kT$):

$$f_B(E) = \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) \quad (I.1.2)$$

On obtient dans ces conditions [4,5]:

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \quad (\text{I.1.3})$$

et

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right) \quad (\text{I.1.4})$$

où N_c et N_v sont les densités effectives d'états dans les bandes de conduction et de valence, n et p sont les densités d'électrons et de trous à l'obscurité.

Des équations (I.1.3) et (I.1.4), on déduit une relation entre n et p , indépendante de E_F , analogue à une loi d'action de masse:

$$np = N_c N_v \exp\left(\frac{E_g}{kT}\right) = n_i^2 \quad (\text{I.1.5})$$

Dans le cas du semiconducteur intrinsèque, on a: $n = p = n_i$ (densité de porteurs intrinsèques)

et

$$E_F = \frac{E_c - E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right) \cong \frac{E_c - E_v}{2} \quad (\text{I.1.6})$$

I.1.5 Semiconducteur de type n

Un élément étranger donneur, de niveau E_D proche de E_c , fournit des électrons à la bande de conduction du semiconducteur. La conductivité est assurée par les électrons, le matériau est dopé n.

Si on fait l'approximation que tous les donneurs sont dissociés ($N_D^+ \cong N_D$), on peut calculer les densités électroniques dans chaque bande [8]:

$$n \cong N_D \quad \text{et} \quad p = n_i^2 / N_D \quad \text{si} \quad N_D \gg n_i$$

Les relations (I.1.3) et (I.1.4) sont applicables dans le cas où le semiconducteur n'est pas dégénéré, c'est-à-dire $E_c - E_F > 3kT$. Elles permettent de connaître la position du niveau de Fermi dans la bande interdite:

$$E_c - E_F = kT \ln \frac{N_c}{N_D}$$

et

(I.1.7)

$$E_F - E_v = kT \ln \frac{N_v}{p}$$

Comme $n \gg p$, le niveau de Fermi est proche de la bande de conduction.

I.1.6 Semiconducteur de type p

Si on opère comme précédemment mais avec un élément étranger accepteur, de niveau E_A proche de E_v , on obtient un semiconducteur de type p.

Le même raisonnement que précédemment (tous les accepteurs ont capté un électron et le semiconducteur n'est pas dégénéré) conduit à:

$$p \cong N_A \quad \text{et} \quad n = n_i^2 / N_A \quad \text{si} \quad N_A \gg n_i$$

$$E_F - E_v = kT \ln \frac{N_v}{N_A}$$

et

(I.1.8)

$$E_c - E_F = kT \ln \frac{N_c}{n}$$

Pour le semiconducteur de type p, le niveau de Fermi est proche de la bande de valence.

I.1.7 Distribution des niveaux d'énergie dans la solution

La description des niveaux associés avec des ions est plus compliquée dans le cas du semiconducteur à cause des fluctuations de polarisation au niveau de la couche de solvatation de l'ion, provenant des fluctuations thermiques dans le solvant.

Le semiconducteur a été décrit en termes de niveaux d'énergie électroniques; la solution électrolytique est décrite par son potentiel rédox. Pour pouvoir comprendre et interpréter les transferts de charges entre les deux milieux, une description de la solution en termes de niveaux d'énergie électroniques s'impose.

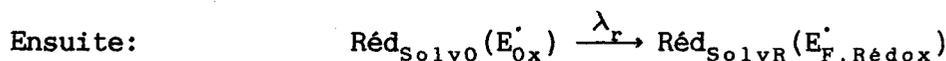
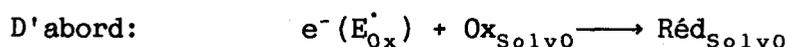
La description des niveaux d'énergie associés aux ions en solution est plus complexe que celle que l'on rencontre en général dans les semiconducteurs. En effet les dipôles associés avec les molécules de solvant peuvent se déplacer plus facilement que les atomes présents dans le solide. Un ion placé dans un solvant polarise ce dernier. La polarisation à l'équilibre peut être calculée à l'aide de simples modèles électrostatiques utilisant la constante diélectrique statique du solvant. Cependant il faut introduire les fluctuations thermiques de la polarisation. Le niveau d'énergie d'un ion oscillera donc autour d'une valeur moyenne. Il faudra faire intervenir une distribution des niveaux d'énergie.

La probabilité de transfert d'électrons entre une électrode et un ion en solution à un instant donné dépend du niveau d'énergie de l'ion. La distribution des niveaux d'énergie est donc importante.

La figure I.1.4 décrit le modèle, couramment admis, de distribution des niveaux d'énergie en solution. L'énergie est tracée en ordonnée et la probabilité de trouver un ion à un certain niveau d'énergie est tracée en abscisse. Dans ces conditions E_{Ox}^{\cdot} est le niveau d'énergie le plus probable pour un oxydant, déterminé par ses propriétés chimiques et représentant le cas où le milieu est à sa polarisation d'équilibre. Une gaussienne centrée sur E_{Ox}^{\cdot} donne la probabilité de trouver un ion à une autre énergie en raison des fluctuations thermiques. Lorsque l'ion est réduit (ou ce qui revient au même lorsque les niveaux deviennent remplis) l'énergie E_{Red}^{\cdot} est à un autre niveau principalement en raison de l'énergie de réorganisation de la couche de solvation autour de ces espèces. Le potentiel standard du couple E_{Redox}^{\cdot} est défini comme $E_{Redox}^{\cdot} = \frac{1}{2} (E_{Red}^{\cdot} + E_{Ox}^{\cdot})$.

Ce modèle a d'abord été introduit par MARCUS [9-11], HALE [12] l'a appliqué et l'a vérifié dans le cas d'électrodes métalliques. GERISCHER [13,14] a également repris ce modèle et l'a adapté pour décrire les processus de transfert de charges sur semiconducteur.

D'après la principe de Franck-Condon [6], il n'y pas de réorientation du milieu pendant le transfert électronique. La réorganisation de la couche de solvation de l'ion intervient dans un deuxième temps. Ce transfert se fait donc en deux étapes:



La relaxation de la couche de solvation de l'espèce Red s'accompagne d'une dissipation d'énergie thermique λ_r , appelée énergie de réorganisation

de l'espèce Réd.

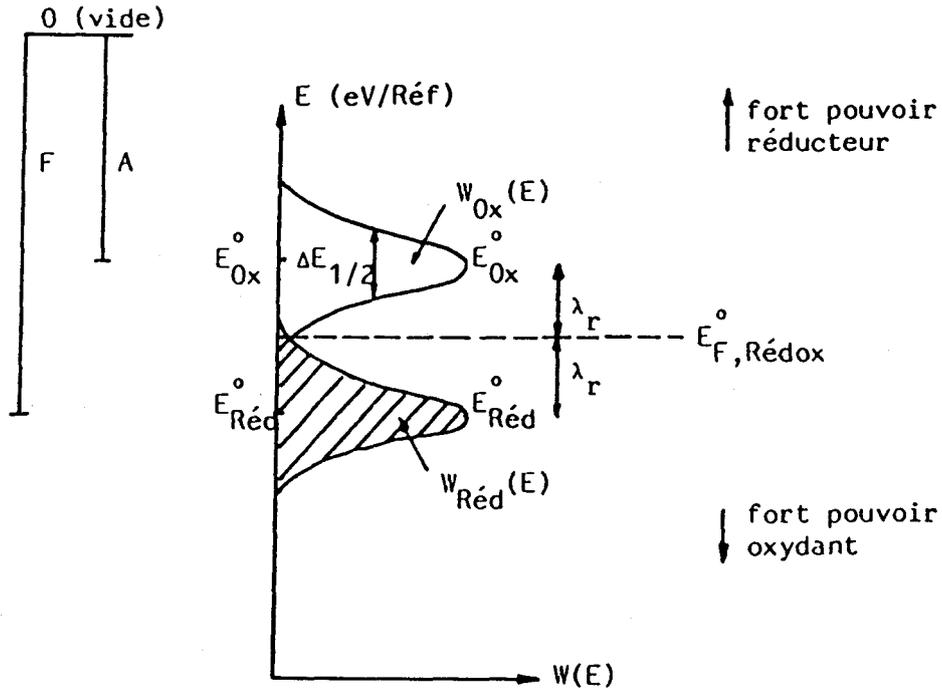


Figure I.1.4 Distribution des niveaux d'énergie des états occupés (Réd) et vacants (Ox) dans une solution électrolytique. $W(E)$ est la probabilité que Ox ou Réd se trouve au niveau E . L'ordonnée manifeste la position approximative de E_{Ox}° et $E_{Réd}^\circ$ en équilibre pour les mêmes concentrations d'oxydant et de réducteur.

A : Affinité électronique

F : Energie d'ionisation

λ_r : Energie de réorganisation de la couche de solvation de l'espèce Réd ou Ox.

$$\lambda_r = E_{Ox}^\circ - E_{F, Rédox}^\circ > 0 \quad (I.1.9) [6]$$

Dans le cas inverse de l'oxydation de l'espèce Réd à l'interface, le même raisonnement peut être tenu en considérant le transfert d'un trou sur l'espèce Réd.

L'énergie de réorganisation après le transfert de charge est alors:

$$-\lambda_r = E_{Réd}^\circ - E_{F, Rédox}^\circ < 0 \quad (I.1.10) [6]$$

λ_r étant supposé identique pour les espèces Réd et Ox [15].

Les relations (I.1.9) et (I.1.10) conduisent à:

$$\lambda_r = \frac{1}{2} \left(E_{Ox}^{\cdot} - E_{Réd}^{\cdot} \right) \quad (I.1.11) [6]$$

$$\text{et } E_{F,Redox}^{\cdot} = \frac{1}{2} \left(E_{Ox}^{\cdot} + E_{Réd}^{\cdot} \right) \quad (I.1.12) [6]$$

Nous pouvons décrire le modèle de distribution de niveaux d'énergie de la figure I.1.4 avec les équations suivantes [15].

La probabilité pour que l'espèce Réd ait l'énergie E est donnée par

$$W_{Réd}(E) = (4\pi\lambda_r kT)^{-1/2} \exp\left(-\left(E - E_{Réd}^{\cdot}\right)^2 / 4\lambda_r kT\right) \quad (I.1.13)$$

Cette loi de probabilité est une gaussienne centrée sur $E_{Réd}^{\cdot}$ de largeur à mi-hauteur: $\Delta E_{1/2} = 2 (4\lambda_r kT \ln 2)^{1/2}$.

De façon analogue, pour l'espèce Ox:

$$W_{Ox}(E) = (4\pi\lambda_r kT)^{-1/2} \exp\left(-\left(E - E_{Ox}^{\cdot}\right)^2 / 4\lambda_r kT\right) \quad (I.1.14)$$

Les densités d'états occupés (Réd) et vacants (Ox) se définissent à partir des fonction W(E) [6]:

$$D_{Réd}(E) = |Réd| W_{Réd}(E) \quad (I.1.15)$$

$$D_{Ox}(E) = |Ox| W_{Ox}(E) \quad (I.1.16)$$

I.2 JONCTION METAL/SOLUTION ELECTROLYTIQUE

I.2.1 Structure de l'interface métal/solution électrolytique

Une électrode métallique étant un bon conducteur, le champ électrique en tous ses points est nul. Ceci implique que tout excès de charge d'une phase métallique est situé uniquement à la surface. HELMHOLTZ qui fut le premier à penser en termes de séparation des charges à l'interface, émit l'hypothèse que la charge opposée, existant en solution, était aussi située à la surface. Il existerait donc deux couches de charges, de polarités opposées, séparées par une distance de l'ordre de grandeur d'un diamètre moléculaire. Le terme de "double couche" provient des premières publications de HELMHOLTZ sur le sujet [16 - 18].

Une telle structure est équivalente à un condensateur à plaques parallèles, pour lequel la relation entre la densité de charge stockée σ et la tension V entre les plaques est la suivante [19]:

$$\sigma = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} V \quad (\text{I.2.1})$$

ϵ est la constante diélectrique du milieu, ϵ_0 la permittivité du vide et d la distance entre les plaques. La capacité différentielle est donc:

$$\frac{d\sigma}{dV} = C_d = \frac{\epsilon\epsilon_0}{d} \quad (\text{I.2.2})$$

La faiblesse du modèle apparaît immédiatement à partir de la relation (I.2.2) qui prévoit que C_d est une constante. Or nous savons qu'il n'en est rien pour les systèmes réels où C_d varie avec le potentiel et la concentration.

Dans un système réel, lorsque l'électrode est plus fortement chargée, la couche diffuse devient plus compacte et C_d augmente. Lorsque la concentration de l'électrolyte augmente, il y a une compression similaire de la couche diffuse et, par conséquent, une augmentation de la capacité. GOUY et CHAPMAN ont proposé respectivement un modèle plus sophistiqué, le modèle de "couche diffuse". Ils ont proposé que du côté de la solution, l'interface électrolyte - électrode ne pouvait plus être représentée par un condensateur plan ayant une épaisseur d'un diamètre moléculaire, mais plutôt par une distribution des charges en solution formant une couche diffuse. Une expression de la capacité différentielle peut être obtenue à l'aide de la mécanique statistique [20 - 22]:

$$C_d = \sqrt{\frac{2Z^2 e^2 \epsilon \epsilon_0 n^0}{kT}} \cosh\left(\frac{Ze\Phi}{2kT}\right) \quad (\text{I.2.3.a})$$

pour des solutions aqueuses diluées à 25°C, on a

$$C_d \cong 228 Z \sqrt{C^*} \cosh(19.52\Phi) \quad (\text{I.2.3.b})$$

où Φ est le potentiel en volts à $x = 0$, par rapport au sein de la solution, en d'autres termes, Φ est la chute de potentiel à travers la couche diffuse; e , la charge de l'électron; Z , la valence de l'ion; n^0 , le nombre d'ion de chaque espèce au sein de la solution en molécule/L et C^* , la concentration de l'électrolyte Z/Z en mol/L ($C^* = n^0 / N_0$, N_0 est le nombre d'AVOGADRO). Ainsi, C_d est exprimée en $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ dans (I.2.3.b) et varie en fonction du potentiel et de la concentration, C_d passe par un minimum au potentiel de charge nulle (PCN).

Cependant, la théorie de GOUY-CHAPMAN ne considère pas la taille finie des ions de l'électrolyte, le système réel présente un aplatissement de la capacité aux potentiels plus extrêmes, et le minimum observé au PCN disparaît complètement aux fortes concentrations d'électrolyte, de plus, la capacité réelle est habituellement beaucoup plus faible que la valeur prévue.

STERN a modifié [23] le modèle de GOUY-CHAPMAN en considérant la taille et la solvatation des ions. Il a suggéré un plan de moindre approche pour les centres des ions, situé à une distance x_2 , — plan externe de HELMHOLTZ (PEH). Dans ce modèle, de la surface de l'électrode à x_2 , la capacité différentielle est équivalente au modèle de HELMHOLTZ, et de x_2 au sein de la solution la capacité différentielle est équivalente au modèle GOUY-CHAPMAN (figure I.2.1). Il s'agit donc de deux condensateurs reliés en série:

$$\frac{1}{C_d} = \frac{x_2}{\epsilon \epsilon_0} + \frac{1}{\left(2\epsilon \epsilon_0 Z^2 e^2 n^0 / kT\right)^{1/2} \cosh(Ze\Phi / 2kT)} \quad (\text{I.2.4})$$

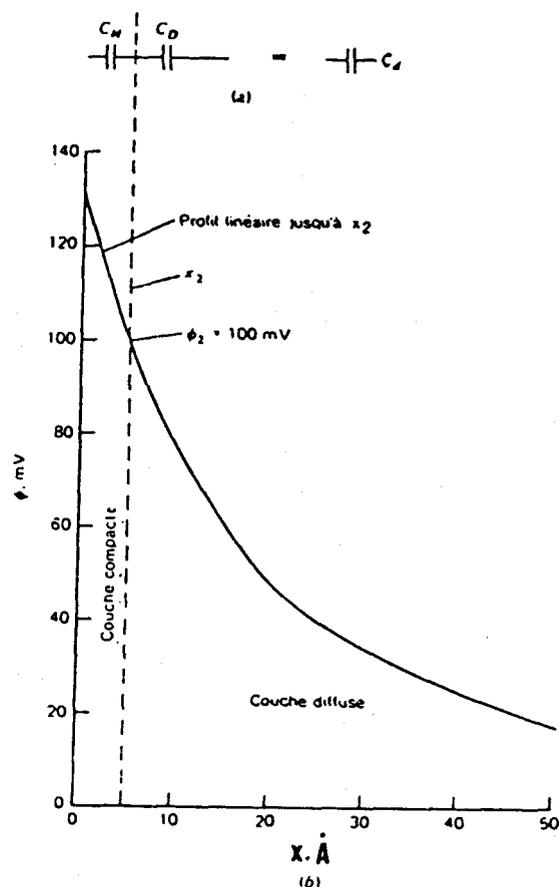


Figure I.2.1 (a) Représentation schématique de la capacité différentielle dans le modèle GCS, équivalente au montage en série de la capacité de la couche de HELMHOLTZ et de la capacité de la couche diffuse. (b) Profils de potentiel dans la double couche, basés sur la théorie GCS, pour un électrolyte 1/1 10^{-2} M dans l'eau à 25°C.

Dans tous nos systèmes, nous avons ajouté un électrolyte support, KCl, à la concentration de 1 mol/l, la capacité de la couche diffuse est donc négligeable.

I.2.2 Transfert d'électrons à l'interface métal/solution électrolytique [24]

Quand une électrode métallique est plongée dans une solution contenant un couple rédox, la différence entre le travail nécessaire pour extraire un électron du métal et un électron de l'espèce réduite du couple en solution, fait que des échanges électroniques ont lieu entre ces deux milieux jusqu'à ce que les niveaux $E_{F,M}$ et $E_{F,Rédox}$ s'égalisent. On est

alors à l'équilibre, une double couche électrique s'établit dans l'interface (figure I.2.2.b). Les courants d'oxydation et de réduction sont alors tels qu'ils se compensent en donnant un courant global d'échange nul ($i = 0$). En polarisant négativement l'électrode par rapport à la solution on élève son niveau de Fermi. Ceci entraîne l'apparition d'un courant global cathodique (i_c), par écoulement d'électrons de l'électrode vers l'espèce oxydante du couple (figure I.2.2.a). En polarisant l'électrode positivement on abaisse son niveau de Fermi, l'électrode peut ainsi accueillir des électrons de l'espèce réduite du couple, le courant global (i_a) est alors anodique (figure I.2.2.c). La vitesse des échanges électroniques, c'est-à-dire la valeur de la densité i du courant faradique pour une polarisation donnée de l'électrode, dépend en premier lieu de la forme de la barrière de potentiel dans la double couche. La courbe voltampérométrique expérimentale correspondante, $i = f(V)$, que l'on peut tracer à l'aide d'un montage classique à trois électrodes, apparaît sur la figure I.2.2.d.

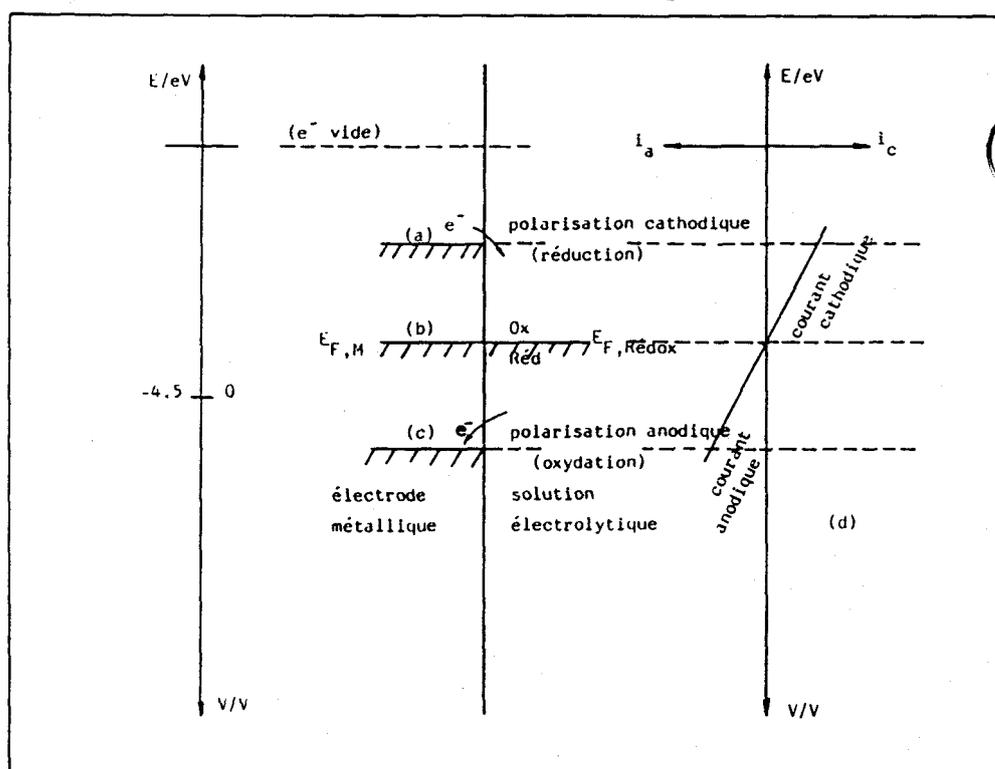


Figure I.2.2 Diagramme simplifié d'une interface — électrode métallique/solution électrolytique:

a) sous polarisation cathodique, b) à l'équilibre, c) sous polarisation anodique, d) courbe voltampérométrique correspondante.

Dans un métal, la densité très élevée des électrons au voisinage du niveau de Fermi fait que leur distribution n'est pas perturbée de façon sérieuse par une illumination. Aucun effet photoélectrique important n'est à attendre de telles électrodes; les courbes voltampérométriques, dans l'obscurité et sous illumination, ne présentent généralement que des différences infimes.

I.3 JONCTION SEMICONDUCTEUR/MÉTAL [5]

La figure I.3.1 représente un contact entre un métal et un semiconducteur de type n (appelé une barrière de Schottky). Au moment où le contact est formé, les électrons se déplaçant du métal vers le semiconducteur rendent le semiconducteur plus négatif que le métal. Ce processus continue jusqu'à ce que les vitesses de transfert d'électrons dans les deux directions deviennent identiques, c'est-à-dire lorsque les niveaux de Fermi de deux matériaux s'alignent. Il y aura une région de charge d'espace dans le semiconducteur au voisinage du métal. Il en résulte une courbure de bande, représentée sur la figure I.3.1.

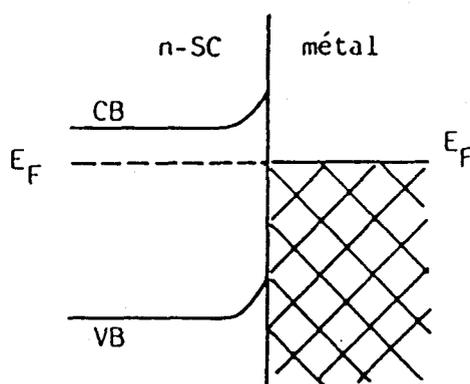


Figure I.3.1 Contact entre un semiconducteur de type n et un métal (barrière de Schottky).

I.4 JONCTION SEMICONDUCTEUR (SC)/SOLUTION ELECTROLYTIQUE (EL) [24]

I.4.1 Jonction SC/EL dans l'obscurité

Lorsqu'une électrode semiconductrice est mise au contact d'une solution électrolytique, par échange d'électrons son niveau de Fermi, E_F , s'aligne, comme celui d'une électrode métallique, avec celui de la solution, tandis qu'une différence de potentiel s'établit à l'interface. Alors que pour une électrode métallique cette chute du potentiel de Galvani se produit essentiellement à l'intérieur de la phase liquide (dans la double couche diffuse d'HELMHOLTZ-CHAPMAN), c'est le contraire qui se

produit dans l'interface semiconducteur/électrolyte. La densité de porteurs de charges libres dans un semiconducteur est en effet généralement bien plus faible (10^{15} à 10^{19} cm^{-3}) que dans une solution électrolytique moyennement concentrée (10^{21} cm^{-3} pour une solution molaire d'un sel monovalent) et de ce fait le semiconducteur joue, d'un point de vue électrostatique, vis-à-vis de la solution, un rôle analogue à celui d'une solution vis-à-vis d'un métal. La charge d'espace qui apparaît à l'intérieur du semiconducteur dans la zone où se produit l'essentiel de la chute de potentiel peut être comparée à la double couche diffuse de la solution dans le cas d'un métal.

Modifier la polarisation d'une électrode semiconductrice par rapport à la solution, c'est-à-dire modifier la position de son niveau de Fermi vis-à-vis de la solution, se traduit par un changement de la courbure du potentiel (et des bandes de conduction et de valence qui lui sont parallèles) dans la couche de charge d'espace. La chute de potentiel dans la solution électrolytique n'est en général, quant à elle, que peu modifiée. La valeur du potentiel électrique et la position des bandes de conduction et de valence à la surface d'un semiconducteur peuvent donc être considérées comme à peu près constantes quand la polarisation varie s'il n'existe pas d'états de surface entre CB et VB: c'est un des points fondamentaux sur lesquels reposent les explications de l'effet photogalvanique proposées par GERISCHER.

Le diagramme énergétique électronique idéalisé de l'interface d'un semiconducteur de type n obéissant au modèle ci-dessus est représenté figure I.4.1. Il illustre les variations de la courbure des bandes que subit un tel semiconducteur sous différentes polarisations. Pour un couple semiconducteur-solution électrolytique, le potentiel électrique pour lequel les bandes sont plates à l'intérieur du semiconducteur est appelé son potentiel de bande plate V_{bp} (figure I.4.1.d).

Dans un dispositif convertisseur d'énergie lumineuse en fonctionnement normal la courbure de bande d'un semiconducteur de type n est positive, pour un semiconducteur de type p elle est au contraire négative. Dans les deux cas le semiconducteur est appauvri en porteurs majoritaires en surface (en électrons e^- pour le type n et en trous h^+ pour le type p) et un champ électrique (\vec{E}) apparaît dans cette zone appauvrie. Ce champ, intense, est à l'origine de l'effet photogalvanique comme l'est, par ailleurs, le champ électrique dans une jonction solide pour l'effet photovoltaïque. Les schémas a, b et c de la figure I.4.1 rappellent du reste celui d'une diode de Schottky, la solution jouant là le rôle du métal. Le contact semiconducteur-solution électrolytique a de ce fait un pouvoir redresseur. Pour un semiconducteur de type n, la barrière de potentiel s'oppose au passage des électrons (figure I.4.1). La réduction,

par les électrons de CB, n'est possible qu'au voisinage du potentiel de bande plate où la densité électronique superficielle devient forte. L'oxydation est, en théorie, impossible quel que soit le potentiel puisque la courbure, donc la hauteur de la barrière, augmente avec la polarisation anodique (l'oxydation se fait par le transfert de trous). Quand celle-ci devient importante on peut cependant observer des courants d'oxydation dus à d'autres phénomènes tels que celui de l'effet tunnel par exemple. La courbe voltampérométrique idéalisée correspondante est représentée figure I.4.2.a. Pour un semiconducteur de type p on observe des phénomènes analogues, mais le signe des charges et des potentiels est alors inversé (figure I.4.2.b).

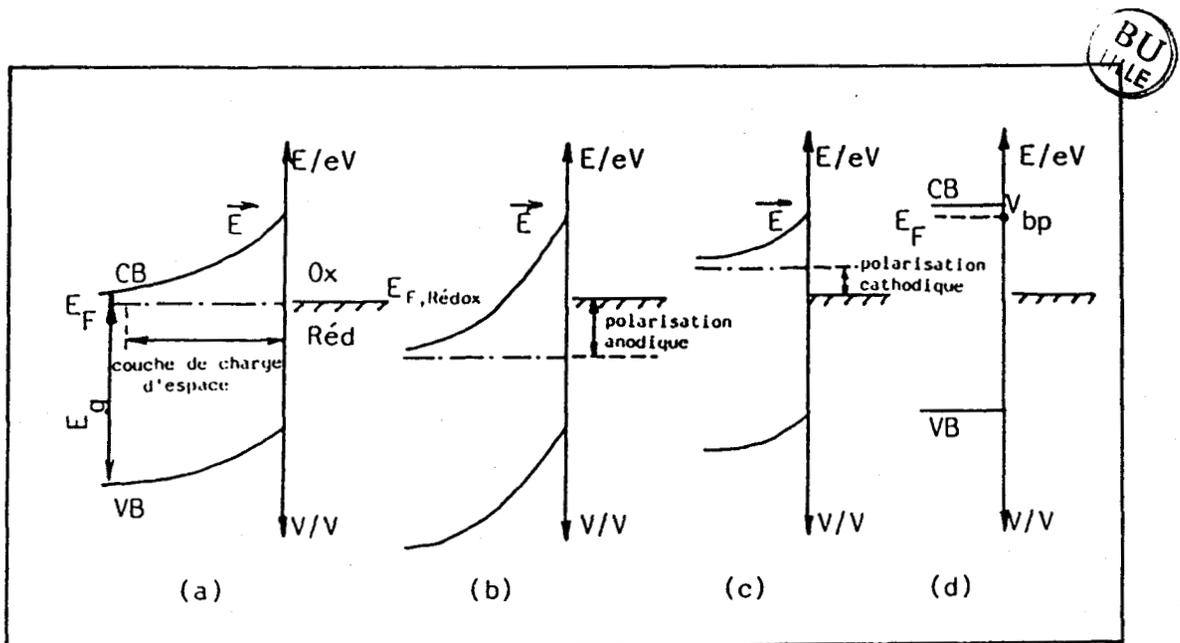


Figure I.4.1 Diagramme énergétique électronique de l'interface SC/EL pour un semiconducteur de type n: CB: Bande de conduction; VB: Bande de valence; E_g : Largeur de bande interdite.

a) à l'équilibre, b) sous polarisation anodique, c) sous polarisation cathodique, d) au potentiel de bande plate.

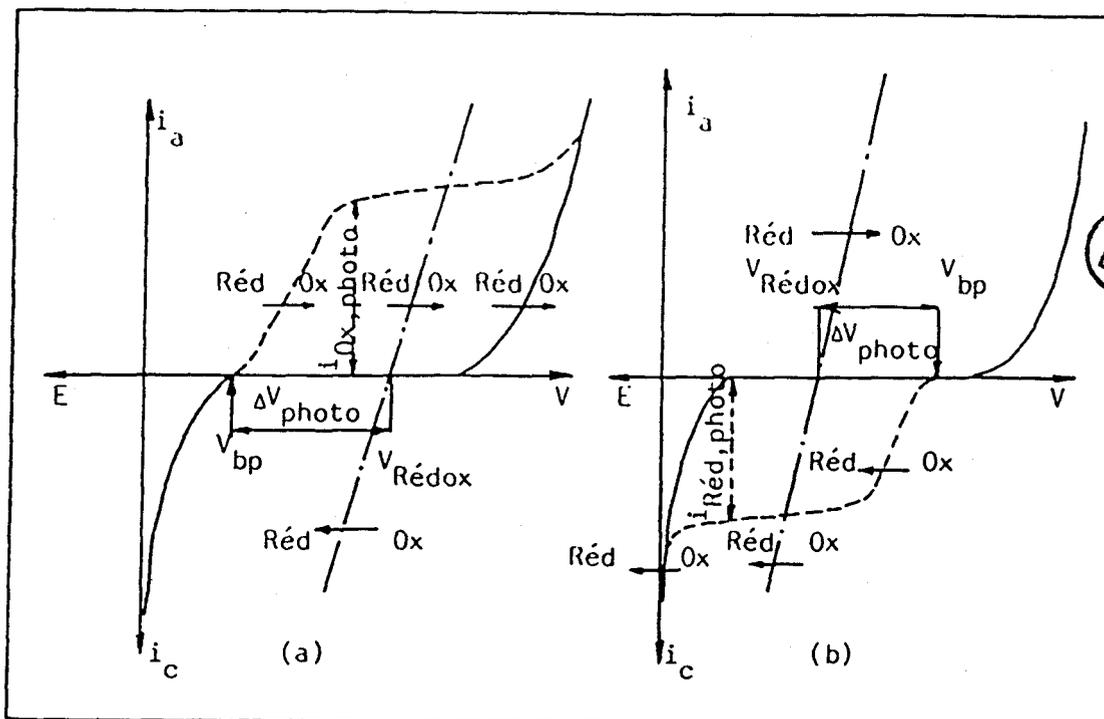


Figure I.4.2 Courbes voltampérométriques idéalisées pour un semi-conducteur de type n (a) et p (b), — dans l'obscurité, ---- sous illumination, courbe idéale obtenue à l'aide d'une électrode de type métallique à la surface de laquelle la réaction rédox est rapide.

I.4.2 Jonction de SC/EL sous illumination

L'illumination de l'interface semiconducteur/électrolyte par des photons d'énergie supérieure à l'énergie de la largeur de bande interdite E_g du semiconducteur entraîne la promotion d'électrons de la bande de valence dans la bande de conduction et la création de paires électron-trous (figure I.4.3). Comme dans une cellule photovoltaïque, sous l'effet du champ électrique les paires se séparent les porteurs majoritaires étant drainés vers l'intérieur du semiconducteur et les porteurs minoritaires vers la surface. Pour un semiconducteur de type n, les porteurs minoritaires sont les trous qui apparaissent dans la bande de valence en surface, donc dans le bas du diagramme (figure I.4.3.a). Ils ont donc un fort pouvoir oxydant et sont capables d'oxyder des espèces en solution. Pour un semiconducteur de type p, ce sont les électrons qui apparaissent en surface dans le haut du diagramme, ils sont donc très réducteurs (figure I.4.3.b).

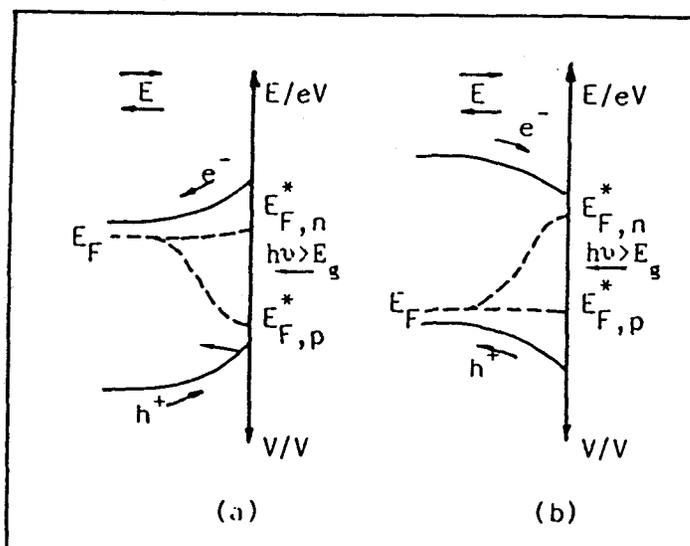


Figure I.4.3 Formation de paires électron-trous par illumination d'un semiconducteur de type n (a) et p (b).

L'apparition des porteurs minoritaires dans des situations énergétiques favorables fera que les réactions de photo-oxydation seront, d'une façon générale, facilitées à la surface d'un semiconducteur de type n et les réactions de photo-réduction facilitées à la surface de semiconducteur de type p.

A la distribution des charges à l'équilibre dans l'obscurité succède, sous illumination, une situation hors d'équilibre dans laquelle photoélectrons et photo-trous ont des énergies distinctes. Les équations (I.1.3) et (I.1.4) ne s'appliquent plus. Ces charges hors d'équilibre peuvent être caractérisées par des quasi niveaux de Fermi, $E_{F,n}^*$ et $E_{F,p}^*$ distinct du niveau de Fermi E_F commun aux électrons et aux trous à l'intérieur du semiconducteur [25 - 28]:

$$E_{F,n}^*(x) = E_c(x) + kT \ln \frac{n^*}{N_c} \quad \text{pour les électrons}$$

et

$$E_{F,p}^*(x) = E_v(x) - kT \ln \frac{p^*}{N_v} \quad \text{pour les trous}$$

(I.4.1)

De tels niveaux sont représentés figure I.4.3, leur position vis-à-vis de E_F dépend du nombre de porteurs de charges hors d'équilibre, c'est-à-dire du flux lumineux, de son absorption par le matériau, de la vitesse de recombinaison de ces charges, de leurs propriétés de transport et de leur distribution dans la zone illuminée [25]. Ces niveaux seront beaucoup plus éloignés de cette position commune pour les porteurs

minoritaires que pour les porteurs majoritaires dont le nombre relatif ne varie que faiblement sous illumination.

Quatre cas principaux sont à considérer pour décrire l'état d'équilibre d'une jonction SC-EL éclairée [29]. Posons $\Delta n = n^* - n$ et $\Delta p = p^* - p$ et discutons les cas du semiconducteur de type n.

1) Circuit ouvert. Espèces Réd-Ox en solution

Les niveaux d'énergie correspondant aux espèces en solution sont tels qu'un transfert de charge est possible entre SC et EL. Alors Δn , électrons, vont s'accumuler au sein du semiconducteur tandis que Δp , trous, peuvent s'équilibrer avec les espèces Réd en solution (courant d'échange). Le résultat de ces deux actions est de diminuer la courbure des bandes dans le semiconducteur par l'action d'un photopotential:

$$V_{ph} \approx \left| \frac{E_F - E_{\text{Rédox}}}{e} \right| \quad (\text{I.4.2})$$

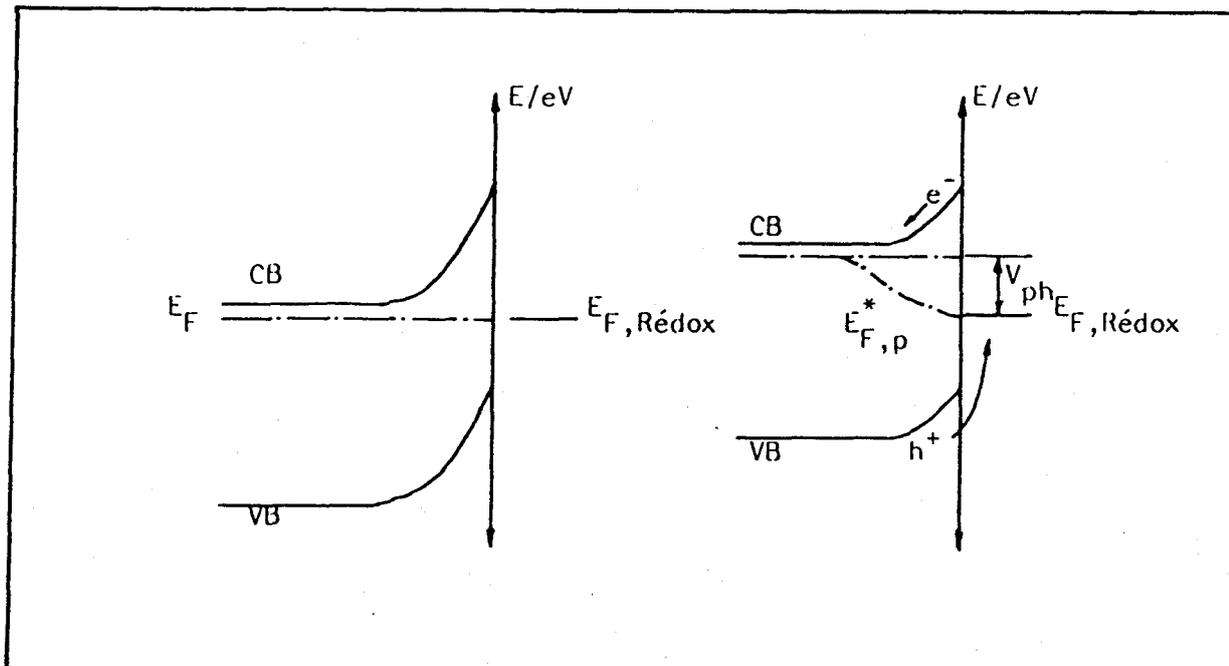


Figure I.4.4 Jonction SC/EL en circuit ouvert avec couple rédox et sous illumination.

2) Circuit fermé - potentiel imposé - pas d'espèces rédox

Il ne peut alors y avoir d'échange de charges entre SC et EL, et leur répartition se fait de façon électrostatique. Δn tend à réduire la courbure des bandes côté SC et Δp attire une charge de signe opposé du côté de EL. Il en résulte une importante modification de ΔV_{CE} et de ΔV_H comme sur la figure I.4.5.

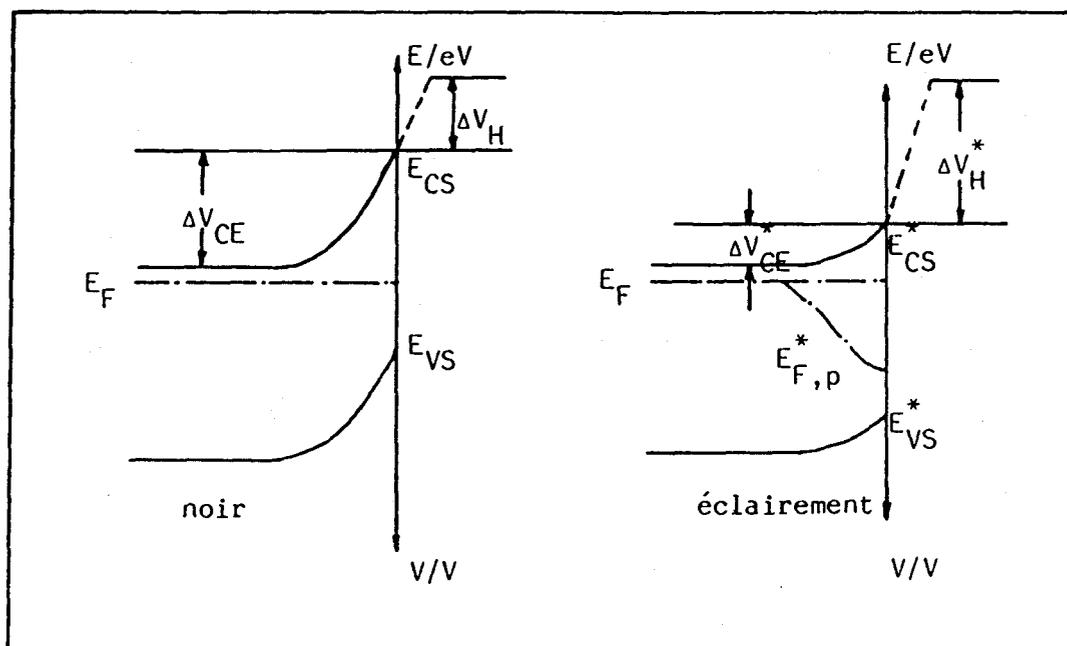


Figure I.4.5 Jonction SC/EL sans couple rédox maintenue à un potentiel dans l'obscurité et sous illumination. E_{cs} et E_{vs} sont les énergies de CB et VB à la surface, ΔV_{CE} la chute du potentiel entre la surface et l'intérieur du SC, ΔV_H la chute du potentiel de la double couche diffuse d'HELMHOLTZ-GOUY.

Cependant, E_F reste fixé par rapport à la référence électrochimique par l'intermédiaire du potentiostat et dans ce cas, les bords de bandes bougent en surface du semiconducteur.

3) Circuit fermé - potentiel imposé - espèces Rédox

Le processus donnant l'équilibre est relié à l'écoulement de Δp . Le déplacement des bords de bandes peut se produire. Il s'arrête lorsque le photocourant traversant l'interface est exactement compensé par le courant de recombinaison.

4) Circuit fermé sur une résistance - espèce Rédox

C'est le cas d'une photopile. Il est analogue au cas 3 mais le niveau de Fermi du semiconducteur est lié directement à celui de la contre-électrode et non plus fixé par le potentiostat.

L'existence du champ électrique \vec{E} dans la région de charge d'espace et d'espèces rédox en solution permet à un photocourant de traverser l'interface SC/EL dès que $\vec{E} \neq 0$. Il est analogue de dire que le photocourant devrait s'annuler pour le potentiel situé au voisinage du potentiel de bande plate V_{bp} .

I.4.3 Etats de surface et blocage du niveau de Fermi [6,15,30,31]

En plus du système des niveaux d'énergie caractéristiques du coeur du semiconducteur, il peut y avoir des niveaux de surface. Ils correspondent aux états quantiques auxquels des électrons sont localisés à la surface et ne peuvent pas s'écouler à l'intérieur sans échanger d'énergie avec l'autre milieu. Les états de surface sont formés par l'absorption d'espèces étrangères sur la surface du semiconducteur ou par l'interruption du champ électronique périodique du semiconducteur homogène à la surface du semiconducteur.

Il y a trois cas extrêmes pour le traitement de la jonction SC/EL:

- 1) Les états de surface sont presque complètement absents. La hauteur de la barrière de la jonction dépend de $E_{\text{Rédox}}$ d'une manière directe.
- 2) Il y a un grand nombre d'états entre VB et CB qui s'étendent à travers tout le semiconducteur, résultant en un continuum d'états tels que le semiconducteur se comporte comme un métal et donne très peu de photopotentiel. Quand l'équilibre électronique est entre l'électrode et la solution, la chute de potentiel se fait uniquement dans la couche d'HELMHOLTZ.
- 3) Les semiconducteurs qui ont une densité d'états relativement importante entre E_{CB} et E_{VB} peuvent montrer un blocage du niveau de Fermi lorsqu'ils sont en contact avec une solution électrolytique.

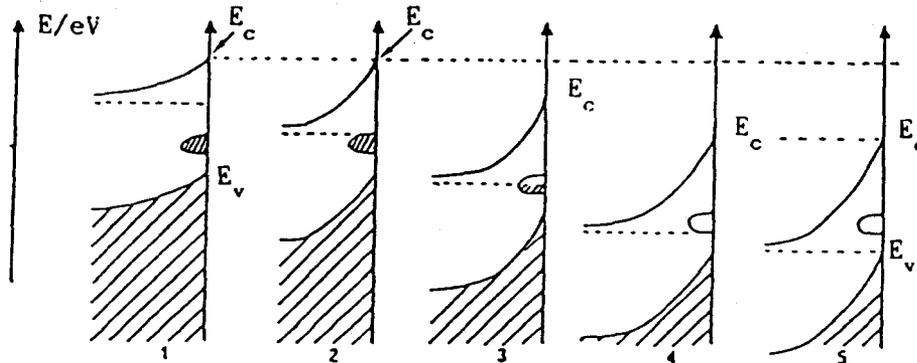
Pour le troisième cas, la polarisation, le potentiel rédox et illumination de l'électrode semiconductrice peuvent modifier la charge présente dans les états de surface et par conséquent entraîner un glissement des bords de bandes en surface.

a) Influence de la polarisation dans l'obscurité

La charge présente dans les états de surface étant fonction de la

position du niveau de Fermi du semiconducteur, les bords de bandes peuvent glisser (continuellement ou non) suivant la position relative des états de surface et du niveau de Fermi. GUYOMARD a donné un glissement de 0.5 V pour des états de surface correspondants à 3% des atomes de surface avec $C_H = 10 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ [6].

La figure I.4.6 schématise cet effet dans le cas simplifié d'états de surface répartis autour d'une valeur moyenne E_{ES} dans la bande interdite.



BU
LILLE

Figure I.4.6 Glissement des bords de bandes d'un semiconducteur de type n dans l'obscurité, sous l'influence du potentiel imposé (négatif → positif) en présence d'états de surface donneurs d'électrons.

1 et 2: Les états de surface sont remplis: $\Delta V_H = \Delta V_H^i + Q_{ES}/C_H$.

3: Les états en surface sont à moitié vides: $\Delta V_H = \Delta V_H^i + Q_{ES}/2C_H$; les bandes ont glissé de $\Delta V = Q_{ES}/2C_H$ vers les potentiels positifs.

4: Les états de surface sont vides: $\Delta V_H = \Delta V_H^i$; les bandes ont glissé de $\Delta V = Q_{ES}/C_H$ vers les potentiels positifs.

5: Pas de modification de Q_{ES} donc pas de glissement des bandes.

b) Influence des espèces rédox en solution

Une interaction forte entre la surface du semiconducteur et une espèce rédox en solution peut changer l'ancrage des bords de bandes du matériau suite à la modification de la répartition des états de surface.

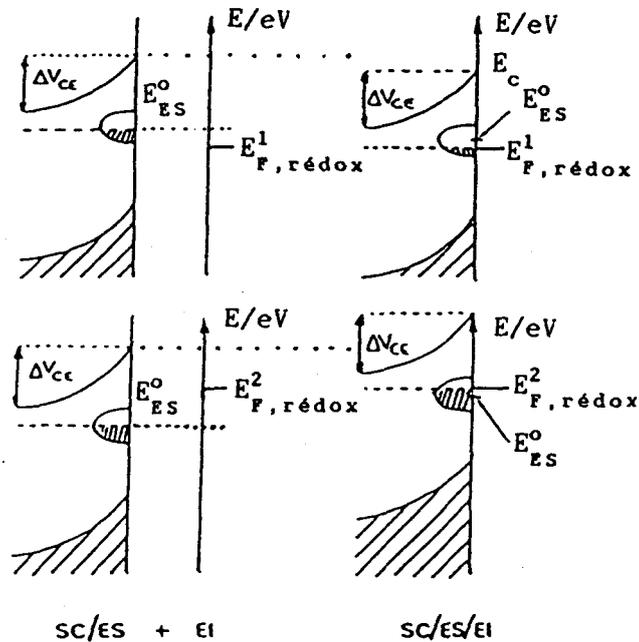
c) Influence du potentiel rédox de la solution

Si l'ancrage du niveau de Fermi du semiconducteur sur les états de surface (Fermi level pinning) [30,31] intervient, la courbure des bandes

dans l'obscurité ΔV_{CE} est indépendante du potentiel rédox $E_{F, \text{Rédox}}$ de la solution.

Il en résulte que le potentiel de bandes plates, donc la position énergétique des bandes de surface, est fonction de $E_{F, \text{Rédox}}$.

Ce modèle est schématisé sur la figure I.4.7.



BU
LILLE

Figure I.4.7 Glissement des bords de bandes d'un SC(n) dans l'obscurité sous l'influence du potentiel rédox en présence d'états de surface.

E_{ES}^* s'ajuste sur $E_{F, \text{Rédox}}$ laissant ΔV_{CE} constant.

C'est le phénomène d'ancrage du niveau de Fermi sur les états de surface (Fermi Level Pinning) [7,28].

d) Influence de l'illumination

Sous illumination, dans le cas d'une couche d'appauvrissement, les porteurs minoritaires sont entraînés vers la surface du matériau.

Une fraction de ces porteurs peut rester piégée dans des états de surface. Par ailleurs, si le transfert est lent, il est possible que des porteurs minoritaires s'accumulent en surface. Ces deux possibilités entraînent un glissement des bords de bandes résultant de la modification de la charge de surface (voir figure I.4.8).

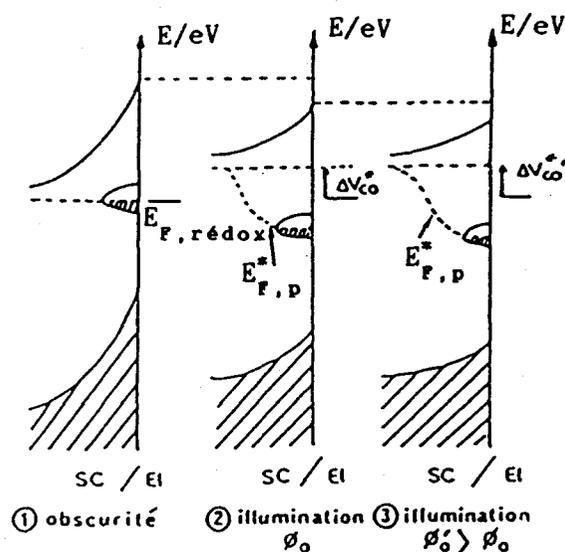


Figure I.4.8 Glissement des bords de bandes d'un SC (n) sous l'influence du flux lumineux Φ . en présence d'états de surface donneurs d'électrons.

- 1: Obscurité.
- 2: Des porteurs minoritaires (trous) sont piégés dans les états de surface dont la charge électronique diminue, entraînant un glissement des bords de bandes vers les potentiels positifs.
- 3: Quand Φ . augmente, le glissement continue.

Notons qu'une charge piégée (ou une accumulation de charges) sur 1% des atomes de surface entraîne un glissement des bords de bandes de près 200 mV.

L'ancrage des bords de bandes en surface dépend donc du flux lumineux incident Φ .

Cet effet a la conséquence néfaste de diminuer le photopotential (en circuit ouvert) ΔV_{c0}^* donc le rendement de photoconversion des jonctions SC/EL.



I.5 CAPACITE D'INTERFACE DE SC/EL

I.5.1 Situation idéale

Comme nous avons décrit dans I.4, si le niveau de Fermi de l'électrolyte rédox est situé dans la bande interdite du semiconducteur, l'égalisation des niveaux de Fermi lors du contact est assurée par un transfert de porteurs de charges majoritaires du solide vers le liquide. A l'équilibre la surface du semiconducteur est donc appauvrie en porteurs majoritaires (figure I.4.1.a): la couche de charge d'espace est une couche d'appauvrissement. La charge présente à la surface du semiconducteur est donc due aux impuretés dopantes ionisées. En appliquant l'équation de Poisson au semiconducteur en situation d'appauvrissement, nous pouvons exprimer la charge d'espace en fonction du dopage N et de la différence de potentiel entre le sein du matériau et sa surface [15,32]:

$$|Q_{CE}| = (2\epsilon\epsilon_0 eN)^{1/2} \left(|\Delta V_{CE}| - \frac{kT}{e} \right)^{1/2} \quad (I.5.1)$$

$$\text{pour } |\Delta V_{CE}| > \frac{3kT}{e}$$

où N est la densité de porteurs majoritaires et les autres termes sont définis comme précédemment.

pour le semiconducteur de type n

$$|\Delta V_{CE}| = V - V_{bp} \quad (I.5.2.a)$$

et pour le semiconducteur de type p

$$|\Delta V_{CE}| = -V + V_{bp} \quad (I.5.2.b)$$

où V est le potentiel appliqué au semiconducteur par rapport à l'électrode de référence.

La capacité différentielle de la couche de charge d'espace est obtenue à partir de la relation: $C_{CE} = \delta|Q_{CE}|/\delta|\Delta V_{CE}|$ soit [15,32]:

$$C_{CE} = \left(\frac{\epsilon\epsilon_0 eN}{2} \right)^{1/2} \left(|\Delta V_{CE}| - \frac{kT}{e} \right)^{-1/2} \quad (I.5.3)$$

$$\text{pour } |\Delta V_{CE}| > \frac{3kT}{e}$$

Cette équation est la relation de Mott-Schottky.

L'allure des courbes $C(V)$ et $C^{-2}(V)$ est représentée sur la figure I.5.1.

La droite $C^{-2}(V)$ permet de déterminer le potentiel de bande plate et le nombre de porteurs majoritaires:

— V_{bp} est obtenue par extrapolation sur l'axe V à kT/e près.

— N est obtenue à partir de la pente de la droite, connaissant ϵ et la surface réelle de l'électrode (souvent supérieure à la surface apparente d'un facteur appelé facteur géométrique).

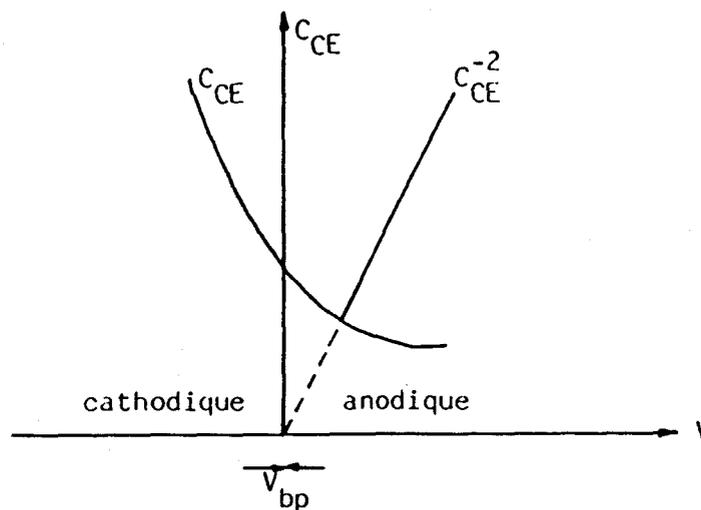


Figure I.5.1 Allure des courbes théoriques $C_{CE}(V)$ et $C_{CE}^{-2}(V)$ à une électrode SC de type n.

I.5.2 Situation réelle

On observe expérimentalement des déviations au comportement idéal de Mott-Schottky [15,32].

Nous allons rappeler quelques interprétations possibles des comportements les plus courants:

I.5.2.1 Influence de C_H

Si on tient compte de la chute de potentiel dans la couche

d'HELMHOLTZ et de la charge présente, on obtient [29]:

$$C^{-2} = C_H^{-2} + \frac{2}{\epsilon \epsilon_0 e N_D} \left(V - V_{bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad (I.5.4)$$

dans le cas d'un semiconducteur de type n.

L'extrapolation sur l'axe des potentiels conduit donc à la valeur:

$$V_{extr} = V_{bp} + \frac{kT}{e} - \frac{\epsilon \epsilon_0 e N_D}{2C_H^2} \quad (I.5.5)$$

Le décalage par rapport au potentiel de bande plate est cependant négligeable (de l'ordre de quelques millivolts) à moins que ϵ et N_D ne soient très ancrés comme figure I.5.2, la capacité est indépendante du potentiel. Dans la figure I.5.2.a, d est la distance entre les états de surface et le plan d'HELMHOLTZ extérieur (PHE). Si Q est la charge des états de surface par unité surface, et si Q_D est celle des donneurs, et Q_A est celle des accepteurs, la charge d'état de surface est donc zéro quand il y a Q_D électrons dans les états de surface (c'est-à-dire, quand la charge de surface est égale la densité des états de surface de type-donneur). Maintenant supposons que l'électrode du semiconducteur est polarisée négativement, E_F se déplace au-dessus des états de surface. Les états de surface seront complètement occupés, et ils auront donc une charge Q_A négative. Le potentiel à travers la distance d est $-Q_A/C_d$, où C_d est la capacité de la couche de surface d'épaisseur d . Le potentiel de bande plate apparent est décalé de la valeur V_{bp} à $V'_{bp} = V_{bp} - Q_A/C_d$ comme indiqué dans la figure I.5.2.b. Ici le potentiel $-Q_A/C_d$ est équivalent à V_H [15].

Si l'électrode de semiconducteur est polarisée encore plus négativement pour déplacer E_F au dessus de E_{ES} , le potentiel va passer la région de charge d'espace car la charge d'états de surface ne peut pas devenir plus négative. Pendant ce temps là, le diagramme de Mott-Schottky linéaire observé sera la branche gauche de la figure I.5.2.b, avec une pente donnée par N_D du semiconducteur.

Si le potentiel d'électrode du semiconducteur est positif, E_F devient inférieur à E_{ES} , les états de surface sont complètement inoccupés, la chute du potentiel à cause des états de surface sur d est $+Q_D/C_d$, et comme indiqué dans la figure I.5.2.b, le potentiel de bande plate apparent V''_{bp} sera décalé de manière correspondante.

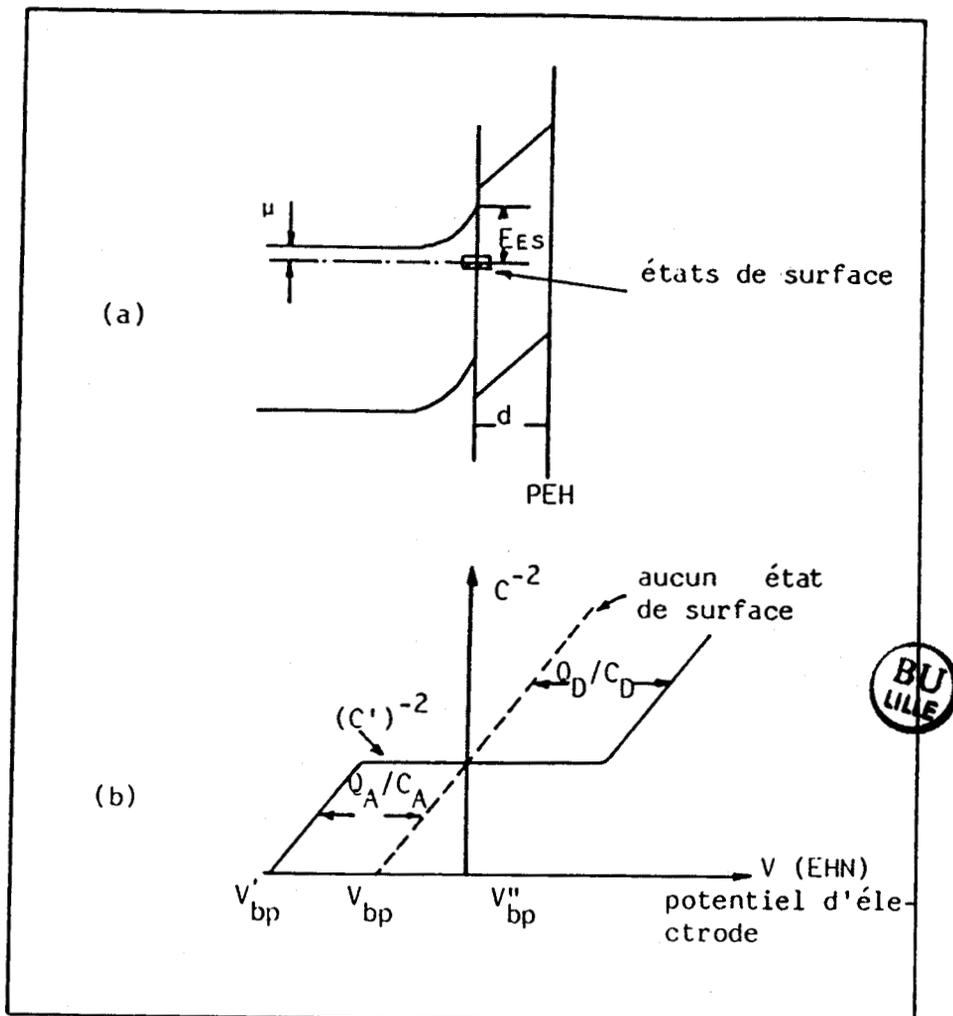


Figure I.5.2 Influence des états de surface sur le diagramme de Mott-Schottky. (a) Le modèle de bande montre les états de surface sans charge nette. (b) Le diagramme de Mott-Schottky idéal est différent du cas où il existe des états de surface avec un décalage de V_{bp} vers des potentiels d'électrode plus haut ou plus bas selon la charge de ces états.

Si les états de surface ne sont ni complètement occupés ni complètement vides, d'après la définition de l'énergie de Fermi de Eq.(I.1.1), le niveau de Fermi est au voisinage des états de surface. Le niveau de Fermi est ancré. La courbure de bande est définie à $E_{ES} - \mu$ pour le semiconducteur de type n, (μ est la différence énergétique entre CB au sein du semiconducteur et le niveau de Fermi) comme illustré dans la figure 5.2.b, et la capacité de charge d'espace est définie par

$$C' = \left(\frac{\epsilon \cdot \epsilon_0 N}{2} \right)^{1/2} \left(E_{ES} - \mu - \frac{kT}{e} \right)^{-1/2} \quad (I.5.6)$$

Comme illustré dans la figure I.5.2.b, la capacité est C' , indépendante du potentiel d'électrode pour un domaine de balayage de potentiel. Dans ce domaine, le balayage du potentiel modifie ΔV_H . La largeur de ce domaine, ΔV , est une constante, donnée par:

$$\Delta V = Q_D/C_d + Q_A/C_d \quad (I.5.7)$$

CHAPITRE II

CARACTERISATION DE COUCHES MINCES

CHAPITRE II. CARACTERISATION DE COUCHES MINCES

II.1 RAPPEL: SPECTRE RAMAN

II.1.1 Introduction

Pour caractériser les interactions entre des complexants et des molécules de phthalocyanines déposées en couche mince, SAUVAGE [2] avait utilisé la spectroscopie infrarouge. Cependant cette méthode ne permet pas une étude aisée de colorants déposés sur support non transparents et plongés dans une solution électrolytique. Des études des spectres de vibration par spectrométrie RAMAN *in situ* avaient donc été entreprises au laboratoire en collaboration avec le LASIR de l'Université de Lille I.

Lors d'une étude "*in situ*" (colorant déposé sur électrode et plongé dans un électrolyte), le spectre de vibration de la molécule de phthalocyanine absorbée est susceptible d'être modifié par complexation entre le colorant et le milieu. D'autre part, le potentiel appliqué à l'électrode, en changeant l'état électronique du macrocycle, peut induire des différences sensibles dans le spectre, qu'il s'agisse de glissement, atténuation ou exaltation des raies.

VAN VLIERBERGE [3] a utilisé cette technique sur PcZnPy, PcCrPy et PcCoPy. Nous reportons ici quelques résultats caractéristiques pour donner plus d'informations pour la caractérisation de l'interface PcMePy/solution électrolytique.

II.1.2 Bibliographie

En dépit de leur taille, les molécules de phthalocyanines ont été très étudiées en spectroscopie RAMAN. Ces dernières années, une littérature abondante leur a été consacrée. L'équipe de YEAGER [34, 35] a étudié les phthalocyanines adsorbées sur les électrodes d'argent micro-rugueux et utilisé l'exaltation des raies RAMAN par effet de surface ainsi que l'effet de résonance. Ils avaient noté que certains lignes du spectre suivaient les variations du potentiel.

Depuis la détermination des modes normaux de vibration de la phthalocyanine de Fer [36], on sait qu'il n'y a aucune raie qui corresponde à un mode propre (Cf. Annexe I). Toutes les raies obtenues sont des combinaisons de modes normaux. Les variations obtenues avec le potentiel ne peuvent donc pas être reliées à un site particulier.

Les travaux plus récents de l'équipe de FAULKNER [37] sur

la phthalocyanine de magnésium montrent le même type de résultat mais mettent en évidence de rôle de l'anion présent dans la solution.

II.1.3 Influence du potentiel

Il a été observé que l'intensité des raies RAMAN de PcZnPy était fortement influencée par le potentiel appliqué à l'électrode. L'intensité de la plupart des raies décroît lorsque le potentiel devient plus réducteur. Il faut cependant noter que des nouveaux pics apparaissent dès -0.2 V/ECS ce qui se trouve bien avant que la pyridinoporphyrazine ne se réduise. La gamme des potentiels réducteurs est alors limitée par la réduction de l'eau en hydrogène (-0.66 V/ECS à pH7). De ce fait, il n'a pas été possible d'atteindre la deuxième vague de réduction du colorant (-1.1 V/ECS pour PcZnPy déposée sur Pt dans le DMSO).

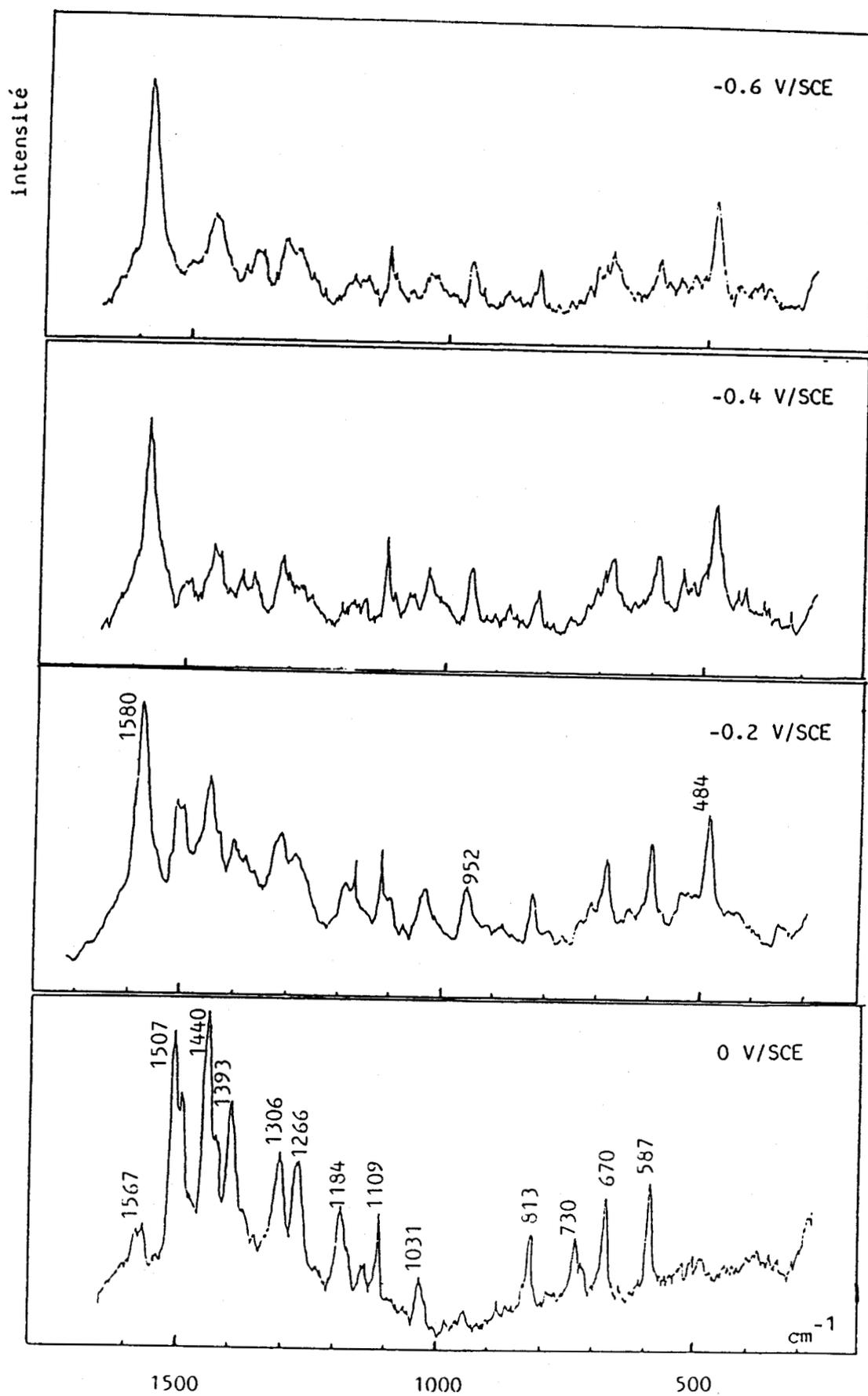
Avec PcZnPy et PcCrPy déposées sur Pt, on a relevé des spectres complets à des potentiels fixes de 0 , -0.2 , -0.4 et -0.6 V/ECS (figure II.1.1). On a également enregistré l'évolution d'une raie au cours d'un balayage en potentiel entre les mêmes limites (figure II.1.2) pour PcZnPy sur Pt.

Pour PcZnPy, nous constatons dans la figure II.1.1.a que les raies RAMAN à 587 , 670 , 730 , 813 , 1184 , 1266 , 1306 , 1393 , 1440 et 1507 ± 5 cm^{-1} sont intenses à 0 V/ECS, diminuent quand on polarise négativement, et ont presque complètement disparu à -0.6 V/ECS. Dans la figure II.1.2, le spectre RAMAN à 1403 ± 5 cm^{-1} montre que la chute d'intensité se passe de -0.32 à -0.53 V/ECS, la mi-hauteur se trouve approximativement à -0.45 V/ECS et l'intensité remonte en réoxydant.

Par contre, les pics d'intensité à 1031 et 1109 ± 5 cm^{-1} ne varient pas d'une manière significative pendant le processus de réduction.

Les nouvelles raies apparaissent à 484 , 952 et 1580 ± 5 cm^{-1} quand on polarise négativement, et elles ont disparu quand le potentiel est retourné à 0.0 V/ECS.

Pour PcCrPy, les résultats dans la figure I.1.1.b sont semblables à ceux de PcZnPy. Les pics RAMAN à 831 , 1038 , 1185 , 1273 , 1306 , 1395 , 1456 et 1506 ± 5 cm^{-1} sont intenses à 0.0 V/ECS et ont presque complètement disparu à -0.4 V/ECS, les intensités des pics à 673 et 1113 cm^{-1} ne varient pas d'une manière significative et les nouvelles raies apparaissent à 475 , 598 et 1577 ± 5 cm^{-1} à -0.4 V/ECS. Tous les effets de polarisation sont complètement réversibles comme le cas de PcZnPy puisque le retour du potentiel à 0 V/ECS rétablit exactement le spectre initial.



BU
LILLE

figure II.1.1.a spectres RAMAN in situ de PcZnPy sur Pt

$\lambda_{exc} = 514.5 \text{ nm}$

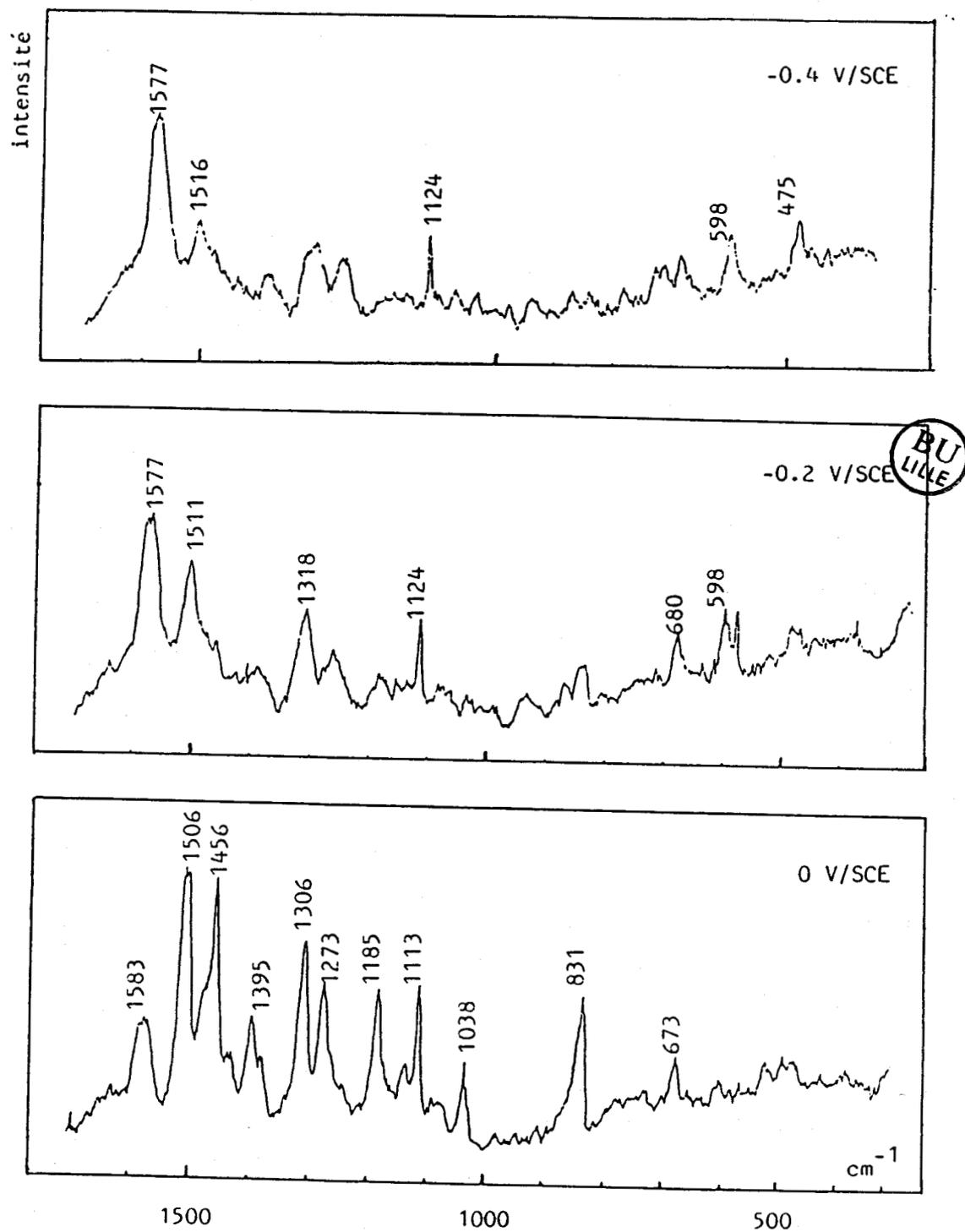


figure ii.1.1.b spectres RAMAN in situ de PcCrPy

$$\lambda_{exc} = 514.5 \text{ nm}$$

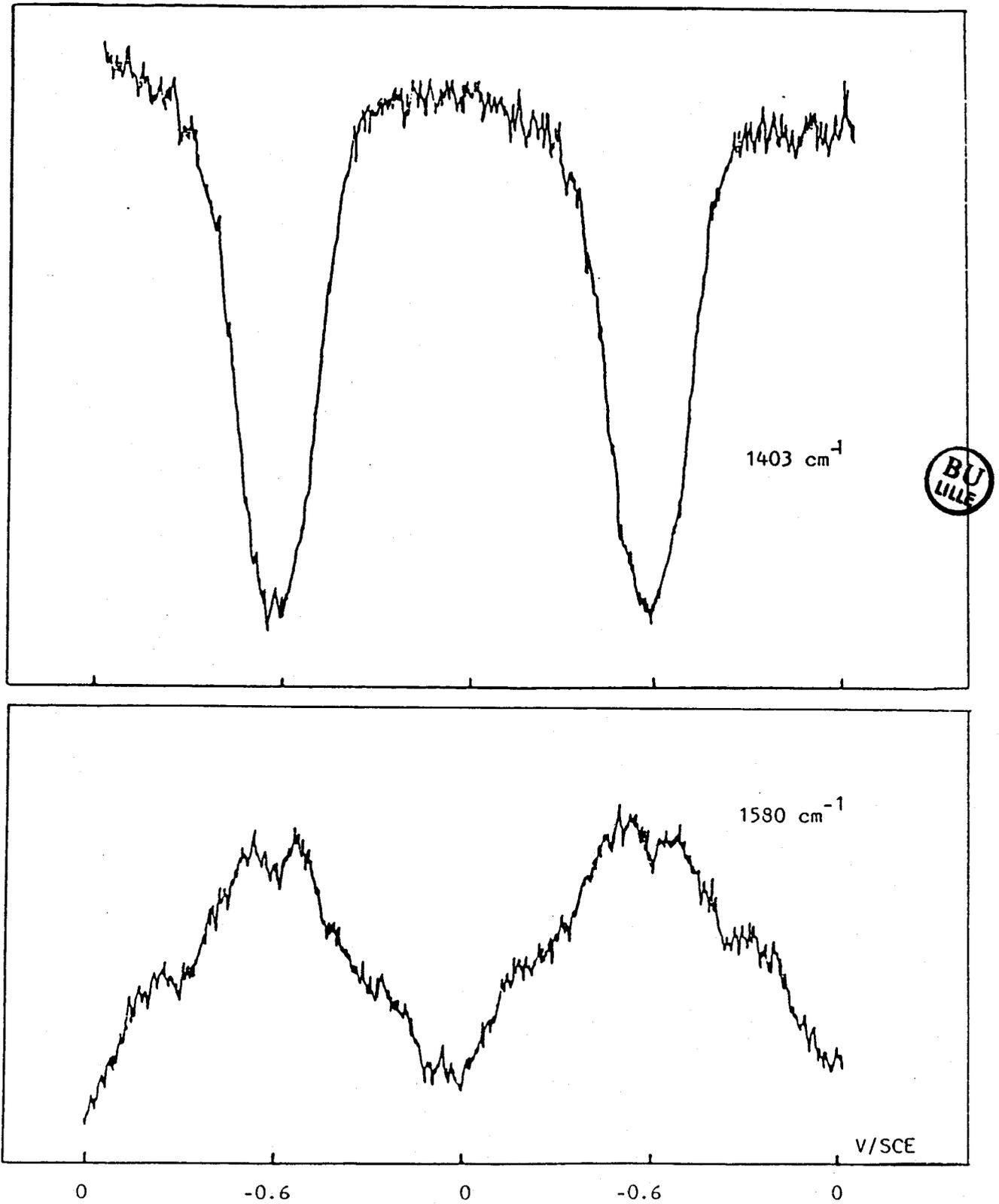


figure ii.1.2 évolution de deux raies RAMAN en fonction du potentiel

II.1.4 Conclusions

Ces travaux avaient montré qu'il était possible de mesurer le spectre de vibration de molécules de phthalocyanines modifiées déposées sur électrode platine. Des variations importantes des spectres de vibration étaient observées lorsque le potentiel de l'électrode était modifié. Cependant, de nombreuses données manquaient pour permettre une interprétation de ces mesures et leur extension à l'étude de la formation de complexes sur ces couches. Les résultats que je présente dans les chapitres suivants permettront de réinterpréter par la suite les résultats déjà obtenus: les variations du spectre d'absorption avec le potentiel imposé pourront servir à élucider les hypothèses liées à l'effet de RAMAN de résonance, les mesures de photocourants donneront des renseignements intéressants sur le comportement photochimique des couches minces notamment lorsqu'elles sont éclairées par de la lumière intense.

Le but de mon travail n'était pas de réinterpréter les résultats de spectroscopie RAMAN, mais plutôt d'apporter des renseignements qui permettront à d'autres de compléter ces études.

II.2 ETUDE SPECTROELECTROCHIMIQUE DE COUCHES MINCES DE COLORANTS DEPOSES SUR ELECTRODES

II.2.1 Introduction

Les réactions photorédox produites par des colorants excités par de la lumière nécessitent une régénération des colorants photooxydés ou photoréduits. La régénération électrochimique[1] n'apporte pas de produits de dégradation qui risqueraient de contaminer le milieu. Pour que ce procédé soit efficace, le contact entre l'électrode et le colorant doit être aussi bon que possible. La fixation du colorant directement sur l'électrode semble un moyen de choix.

Les colorants de la famille des phthalocyanines possèdent la propriété de se fixer électrochimiquement sur une variété de supports sans l'utilisation de polymères supplémentaires. Ces dépôts ont fait l'objet de nombreuses études électrochimiques[89,90] et de spectroscopie Raman *in situ* [35b]. Les tétra 2-3 pyridino porphyrazines métallées qui ne diffèrent des phthalocyanines que par le remplacement des cycles benzéniques extérieurs par des cycles pyridines ont des spectres d'absorption similaires bien que le maximum dans le rouge soit décalé. Cependant leurs propriétés rédox et photochimiques sont très différentes.

Ces colorants se déposent très facilement sur des supports conducteurs transparents ou métalliques par voie électrochimique à partir de solutions dans l'acide sulfurique [91].

Dans cette partie, nous présentons les spectres d'absorption de couches minces de porphyrazines en contact avec une phase aqueuse en fonction du pH, de l'ion central et du potentiel appliqué à l'électrode en vue d'élucider les spectres de diffusion Raman *in situ* et d'interpréter leurs propriétés photoélectrochimiques. Des renseignements intéressants sur les propriétés rédox de ces colorants pourront aussi être obtenus.

II.2.2 Partie expérimentale

Les tétra 2,3 pyridino porphyrazines de zinc et chrome, ont été synthétisées par une méthode dérivée de celle de LUK'YANETS[92]. Un mélange de pyridine dicarboxylique et d'un sel du métal considéré est chauffé à 190°C pendant environ 6 heures dans de l'urée en excès en présence de molybdate d'ammonium qui joue le rôle de catalyseur. La masse colorée obtenue est extraite par l'eau et par l'éthanol de nombreuses fois jusqu'à ce que le spectre d'absorption en solution dans le DMSO ne présente plus d'absorption importante dans l'UV.

Le colorant est déposé en couche mince sur électrode transparente de SnO_2 déposé sur verre pour permettre les études spectroscopiques ou sur embout de platine pour les études électrochimiques. Le dépôt se fait électrochimiquement à partir d'une solution de porphyrazine dans de l'acide sulfurique 1-2 M. Elle est obtenue par dilution d'une solution de 15 mg de porphyrazine dans 20 ml d'acide sulfurique concentré. Le potentiel utilisé est de -0.2 V/ECS et le temps de dépôt est de l'ordre d'une heure pour des lamelles 8×30 mm ayant une absorbance de l'ordre de 0.5. Il est clair que le dépôt se fait alors sur SnO_2 partiellement réduit en SnO ($E^\circ \text{SnO}_2/\text{SnO} = 0.088$ V/ENH).

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide de montages à trois électrodes et les potentiels contrôlés par des potentiostats (PAR 175 ou Bruker-EDT ECP133). Des solutions non dégazées ont été utilisées dans cette étude, les solutions dégazées donnant des résultats identiques. Les spectres optiques ont été obtenus sur un spectrophotomètre Beckman 5240, et le potentiel de l'électrode transparente contrôlé *in situ*. Après l'imposition d'un potentiel, l'enregistrement des spectres se faisait lorsqu'il n'y avait plus de modifications de l'absorbance en fonction du temps et lorsque le courant résiduel était tombé à une valeur très faible et constante.

II.2.3 Résultats

Les spectres d'absorption en fonction du potentiel ont été enregistrés sans que l'orientation ni la position de la lame ne soit modifiée dans le faisceau d'analyse. Ils sont donc directement comparables. Lors des études à divers pH, la position ne peut pas être reproduite exactement, ce qui peut faire apparaître de faibles variations d'absorbance. Toutes les couches étudiées avaient une absorbance comprise entre 0.5 et 2. Il est à noter que les couches les plus fines avaient la meilleure résistance mécanique.

Le spectre d'absorption observé en l'absence de potentiel appliqué est très large et se situe entre 600 et 720 nm. Nous avons vérifié qu'il s'agissait bien dans tous les cas de la porphyrazine de départ en dissolvant la couche dans le DMSO et en enregistrant son spectre d'absorption (fig.II.2.1).

Lors de l'application d'un potentiel réducteur, le spectre évolue et l'on obtient une nouvelle espèce appelée forme réduite. Dans le cadre de cette étude, la réduction de SnO_2 limitait la gamme des potentiels réducteurs accessibles la limite étant $E = 0.088 - 0.059$ pH (V/ENH)[93].

Dans tous les cas étudiés, le pH de la solution n'influence pas la forme des spectres de la couche avant application du potentiel. Un effet de pH n'est observé que sur la forme réduite de PcZnPy. Les effets provoqués par la réduction ou l'oxydation de couches de PcZnPy ou de PcCrPy sont réversibles, c'est à dire que pour le même potentiel appliqué on obtient le même spectre quelque soit l'histoire de la couche.

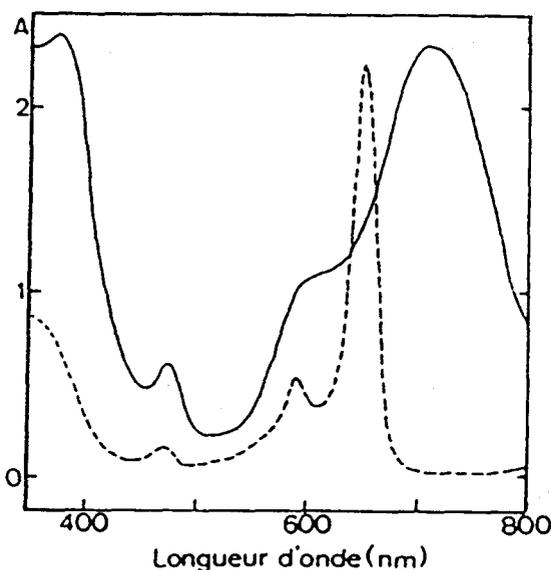


Figure II.2.1 Spectres UV-visible de PcCrPy
 ——— déposée en couche mince sur SnO₂
 ---- en solution dans le DMSO



a) PcZnPy (fig.II.2.2)

Le spectre de la forme oxydée est constitué d'une bande large qui semble un peu mieux résolue à pH 10. Son maximum se situe à 710 nm et on note un épaulement vers 580 nm. Lorsque l'on applique un potentiel réducteur, la bande à 710 nm décroît rapidement et une nouvelle bande est révélée à 680 nm. Simultanément, une bande complexe constituée d'au moins deux composantes apparaît. L'accroissement de cette nouvelle bande se fait en parallèle avec la diminution de la bande à 680 nm lorsque l'on se déplace vers des potentiels plus réducteurs. Le pic de la forme réduite dépend du pH, son maximum est situé à 500 nm aux pH neutres ou légèrement acides; aux pH basiques il est déplacé aux alentours de 600 nm. Quelque soit le pH de la solution, les modifications spectrales apportées par la réduction électrochimique sont réversibles.

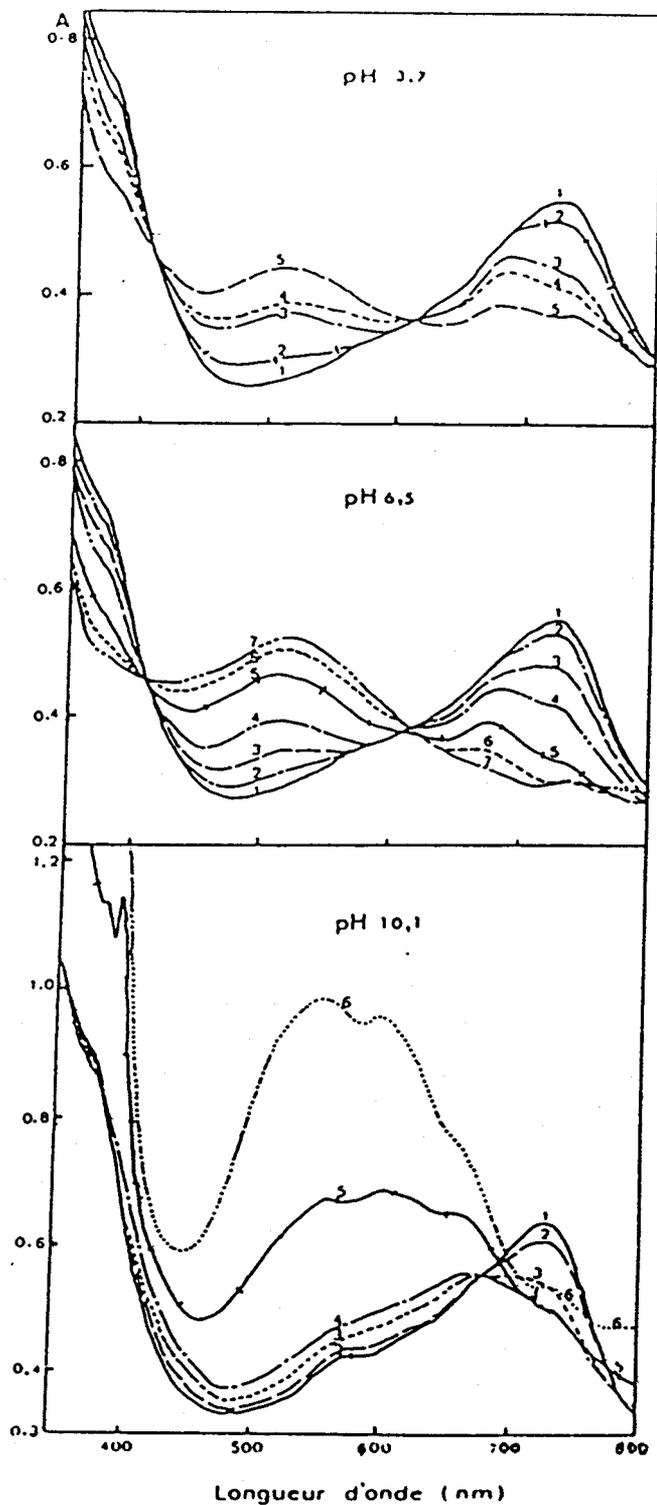


Figure 11.2.2 Spectre UV-visible de PcZnPy en couche mince sur SnO_2 en fonction du potentiel (V/ECS):
 à pH 3.7: 1) -0.20; 2) -0.22; 3) -0.25; 4) -0.30; 5) -0.35.
 à pH 6.5: 1) -0.40; 2) -0.42; 3) -0.45; 4) -0.47; 5) -0.50; 6) -0.52; 7) -0.55.
 à pH 10.1: 1) -0.40; 2) -0.50; 3) -0.60; 4) -0.65; 5) -0.70; 6) -0.75.

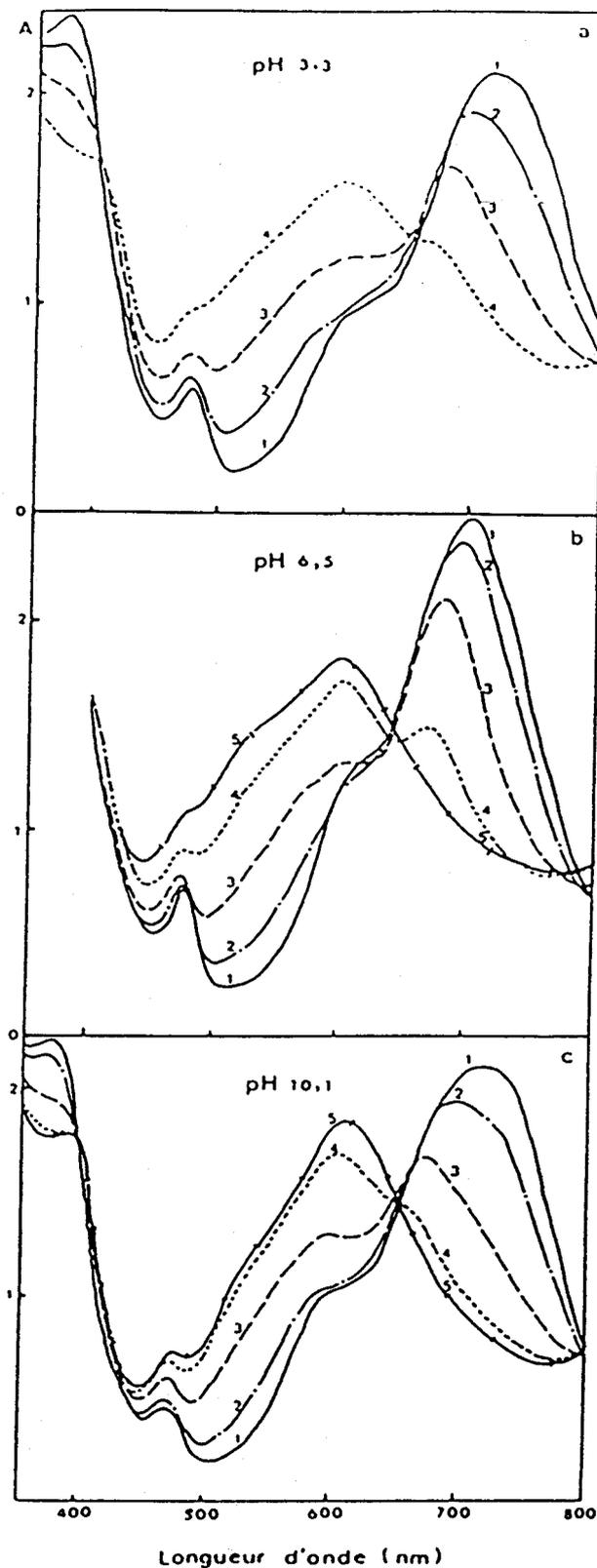


Figure 11.2.3 Spectre UV-visible de PcCrPy en couche mince sur SnO_2 en fonction du potentiel (V/ECS):
 à pH 3.3: 1) -0.00; 2) -0.02; 3) -0.10; 4) -0.20;
 à pH 6.5: 1) -0.10; 2) -0.20; 3) -0.30; 4) -0.40; 5) -0.50.
 à pH 10.1: 1) -0.20; 2) -0.30; 3) -0.40; 4) -0.50; 5) -0.60.

b) PcCrPy (fig.II.2.3)

Les spectres des formes oxydées et réduites ne dépendent pas du pH. Le maximum d'absorption de la forme oxydée se trouve à 680 nm et celui de la forme réduite à 580 nm. Il est aisé de remarquer que ces spectres sont complexes et que plusieurs espèces sont en coexistence sous chaque pic ainsi qu'en témoigne l'absence de point isobestique. On remarque cependant que le pic à 580 nm était déjà présent dans la forme oxydée.

II.2.4 Discussion

La mesure des propriétés électrochromiques des couches minces de porphyrazines revêt une importance considérable pour l'étude de ces composés par spectrométrie Raman de résonance *in situ* et pour les mesures des propriétés photoélectrochimiques. Il est en effet nécessaire de connaître le spectre d'absorption du colorant pour expliquer les effets observés.

Les variations des spectres en fonction du potentiel imposé à l'électrode permettent aussi d'envisager l'utilisation de cette méthode pour déterminer les potentiels rédox. Ainsi qu'on le voit sur les figures II.2.2-3, les modifications spectrales sont importantes quelque soit le pH. Ce n'est pas le cas des courbes de voltampérométrie cyclique qui deviennent pratiquement inexploitable dès les pH basiques.

L'utilisation optimale des résultats de cette étude nécessite cependant une attribution des diverses bandes du spectre d'absorption à des espèces chimiques.

Par analogie avec PcCoPy dont l'étude a été réalisée par ailleurs [91], et bien que la voltampérométrie cyclique ne révèle pas la présence d'une espèce complexée avec PcZnPy, nous attribuons le pic observé à 710 nm à un complexe avec le colorant. Pour l'instant, nous n'avons pas élucidé la nature exacte de cette interaction qui pourrait être avec l'oxygène ou avec le solvant. Ce pic d'absorption montre en effet une variation régulière et réversible avec le potentiel appliqué.

Nous considérons que le spectre de la forme "oxydée" des deux porphyrazines étudiées est constitué d'une seule bande dans le visible située à 680 nm. Il est observé lorsque la forme "complexée" a été éliminée par la première étape de réduction. De même que pour les spectres obtenus en milieu homogène, la position du maximum d'absorption dépend peu de la nature de l'ion central.

La forme réduite de PcCrPy absorbe à 580-600 nm et celle de PcZnPy

à 480 nm à pH neutre ou acide et à 600 nm en milieu basique. Dans ce dernier cas (PcZnPy en milieu basique), il existe dans le spectre initial de la couche un pic à 580 nm dont la variation avec le potentiel n'a pas encore été expliquée.

Bien que les spectres n'aient pas encore été décomposés en une somme de pics, les assignations précédentes permettent de déterminer les potentiels rédox aux divers pH en les assimilant au potentiel pour lequel d'après la spectrophotométrie, il restait la moitié de la forme oxydée initiale ou pour lequel la moitié de la forme réduite était obtenue. Ces valeurs sont reportées dans le tableau 1. Elles sont en bon accord avec les mesures de voltampérométrie cyclique lorsque celles-ci sont exploitables.

TABLEAU II.2.1

Comparaison des potentiels rédox obtenus par la méthode spectroélectrochimique sur SnO_2 avec ceux obtenus par voltampérométrie cyclique sur Pt (V/ECS)

PcMePy	pH	spectroscopie E'°	pH	voltampérométrie E'°
Zn	3.7	-0.23	3.7	-0.22
	6.5	-0.48	6.5	-0.48
	10.1	-0.65	10.9	-0.54*
Cr	3.3	-0.10	3.4	-0.20
	6.5	-0.35	6.5	-0.38
	10.0	-0.45	10.0	*



N.B. (*) signifie non mesurable ou difficile à mesurer.

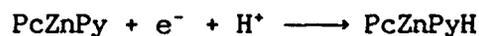
II.2.5 Conclusions

Les variations spectroscopiques que nous avons obtenues lors de l'application d'un potentiel montrent que c'est un paramètre très important à faire entrer en ligne de compte pour l'interprétation des spectres Raman *in situ* de colorants déposés sur électrodes, surtout dans les cas où l'on se trouve dans des conditions de résonance. Ceci démontre qu'il faut interpréter avec grande prudence les variations d'intensité des raies Raman en fonction du potentiel imposé.

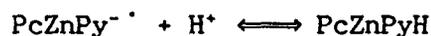
Il faut aussi observer que les couches minces absorbent sur tout le domaine du spectre visible, et ainsi qu'on le verra dans les chapitres suivants, les spectres d'action et les propriétés de photoluminescence ne correspondent pas aux pics principaux du spectre d'absorption.

Dans les deux cas étudiés, la réduction met en jeu un proton par électron échangé. Le potentiel de réduction se déplace d'environ 60 mV vers les valeurs négatives par unité de pH. Dans les chapitres suivants, nous verrons que cette observation est aussi valable pour d'autres propriétés.

Dans le cas de PcZnPy, la réduction ne peut se faire que sur le cycle puisque la seule valence possible de l'ion central est Zn(II). La demi réaction s'écrit alors:



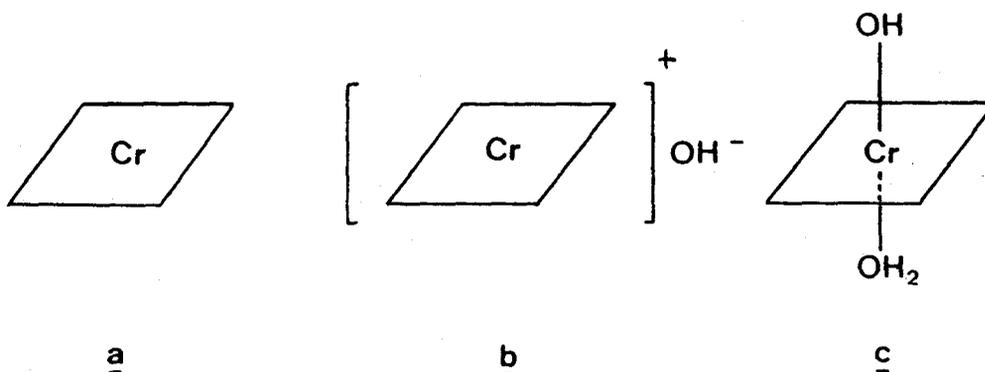
avec la possibilité de l'équilibre



Il est clair dans ce cas que le spectre de la forme réduite dépendra fortement du pH. C'est en effet ce qui est observé, les modifications spectroscopiques sont beaucoup plus marquées aux pH basiques.

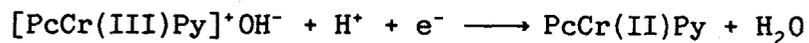
La chimie des complexes des Chrome est beaucoup plus compliquée en raison des degrés de valence possibles de l'ion central Cr(II) et Cr(III). Par analogie avec les phthalocyanines [45], nous pouvons tout d'abord proposer que la première réduction se fait sur l'ion central et correspond au passage Cr(III) \longrightarrow Cr(II).

Il est aussi connu qu'un certain nombre d'interactions entre PcCr et des coordinats tels que OH⁻ ou H₂O conduisent à la formation de composés stables. LEVER [45c] a mis en évidence la formation des complexes suivant (entre autres):



BU
LILLE

les forme b ou c sont observées en milieu aqueux aéré, et correspondent sans doute à la forme oxydée, alors que la forme a est une espèce réduite contenant Cr(II). La réduction peut donc s'écrire:



Le potentiel de la réduction de b dépendra donc du pH de la même façon que celui de PcZnPy. Par contre le spectre d'absorption de a a toutes les chances de ne pas dépendre du pH ce qui est conforme à l'expérience.

II.3 CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE

II.3.1 Introduction

Les phthalocyanines ont reçu beaucoup d'attention en électrochimie surtout à partir de 1964, quand JASINSKI a publié que certaines d'entre elles pouvaient catalyser la réduction de l'oxygène en milieu aqueux [38,39].

Les études électrochimiques ont été réalisées dans deux directions parallèles: tout d'abord une étude en phase homogène puis une étude en phase hétérogène.

En phase homogène, de nombreuses études électrochimiques de phthalocyanines non substituées ont été réalisées dans des solvants non aqueux divers [40 - 45, 79], d'une part à cause de leur solubilité dans ces milieux mais aussi afin de disposer d'une plage de potentiels plus étendue (DMF, pyridine, DMSO). Les différentes valeurs des potentiels rédox ainsi mesurés ont été rassemblées dans les tableaux présentés en annexe II. Dans notre laboratoire, VAN VLIERBERGE a réalisé la voltampérométrie cyclique avec PcZnPy dans DMSO (figure II.3.1) qui a deux étapes de réduction peu réversibles.

En phase hétérogène, la voltampérométrie cyclique de couches minces de phthalocyanines a été étudiée par les équipes de FAULKNER [48,49], de BARD [6], de ARMSTRONG [51 - 54] et de YEAGER [34,35] et par SUSSMAN [50]. FAULKNER [37] a publié récemment une étude des couches minces de PcMe en mettant en évidence le rôle de l'anion présent dans la solution. Cependant, il n'y a pas de travaux sur les couches minces de PcMePy. Les travaux de notre laboratoire ont été réalisés avec PcMePy déposée électrochimiquement sur électrodes. Nous citons ici un résultat de VAN VLIERBERGE qui compare les résultats de voltampérométrie cyclique de PcZnPy dissoute dans DMSO (figure II.3.1) et absorbée sur Pt mais dans DMSO (figure II.3.2)

En raison de la forte solubilité de PcMePy dans DMSO, la couche est détruite très rapidement au cours du tracé de voltammogrammes. Nos travaux seront donc réalisés en milieu aqueux où les couches sont stables indéfiniment.

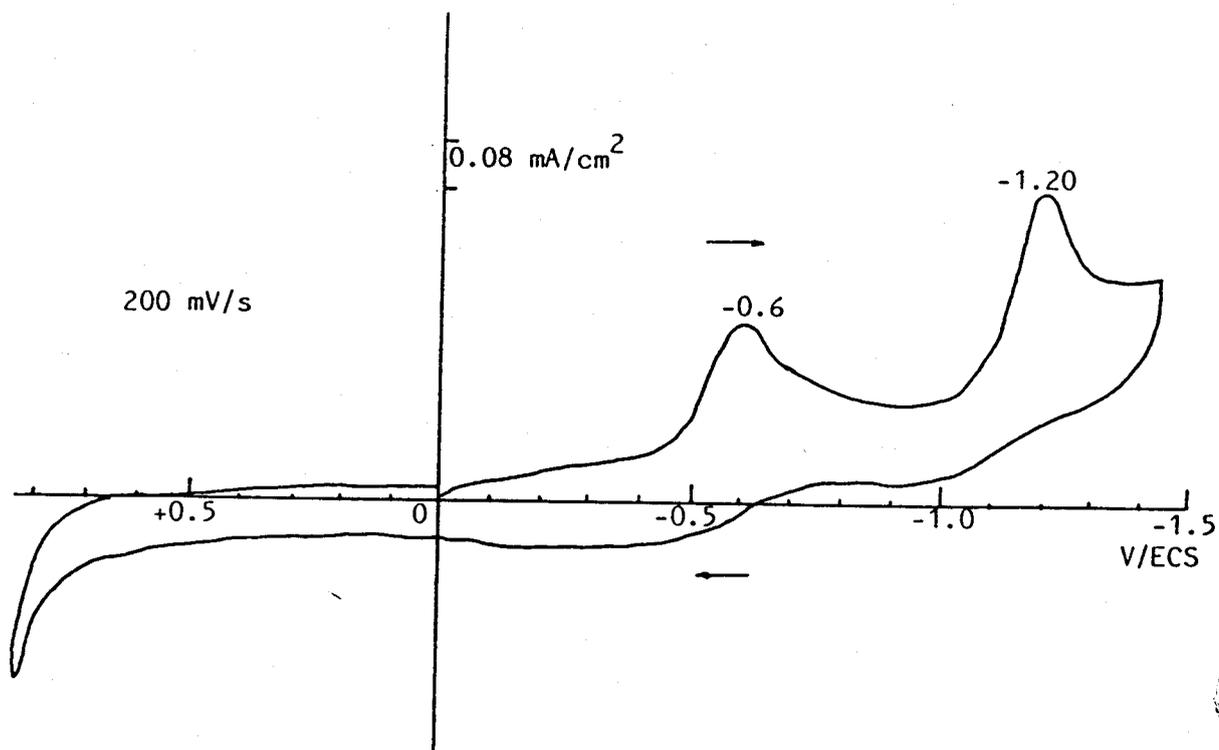


Figure II.3.1 Voltammogramme de PcZnPy en solution dans le DMSO

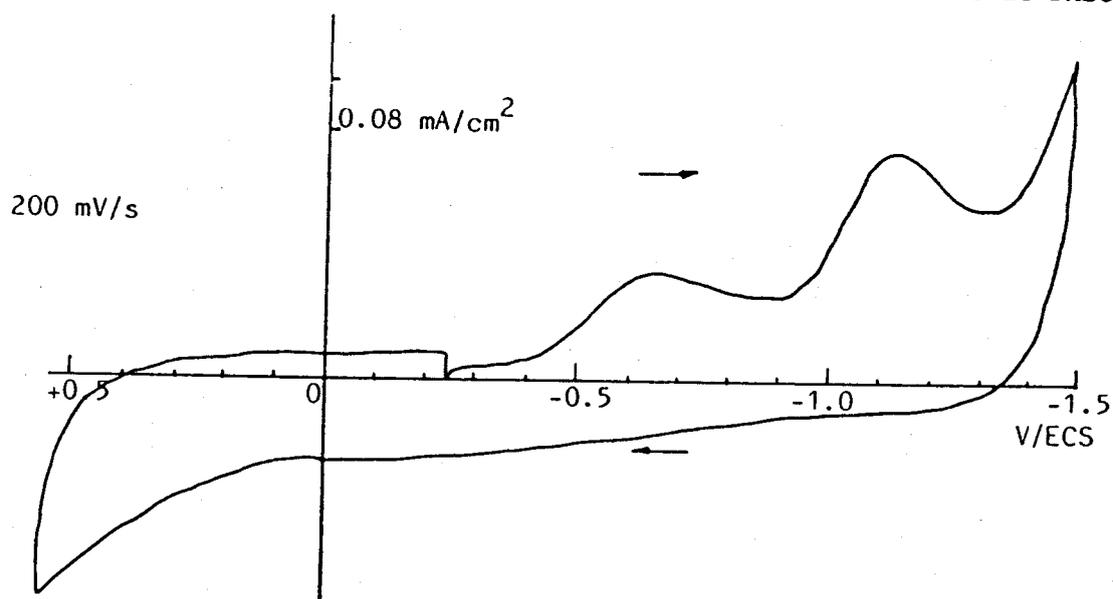
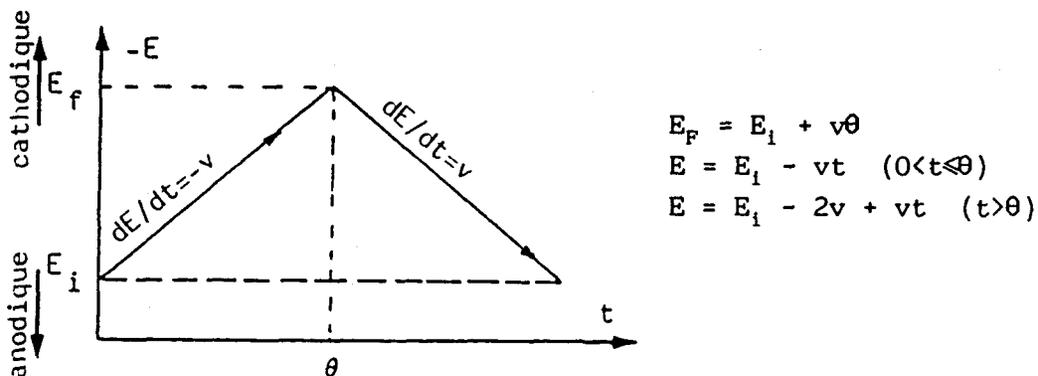


Figure II.3.2 Voltammogramme de PcZnPy absorbée sur Pt dans le DMSO[3]

II.3.2 Principe de la voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique repose sur le tracé des courbes intensité-potentiel lors du balayage triangulaire en potentiel (figure ci dessous), la vitesse de balayage étant un paramètre important dans l'interprétation des courbes. La méthode nécessite l'emploi d'électrode stationnaire plongeant dans une solution au repos: seule la diffusion assure alors le transfert de matière du sein de la solution vers l'électrode.



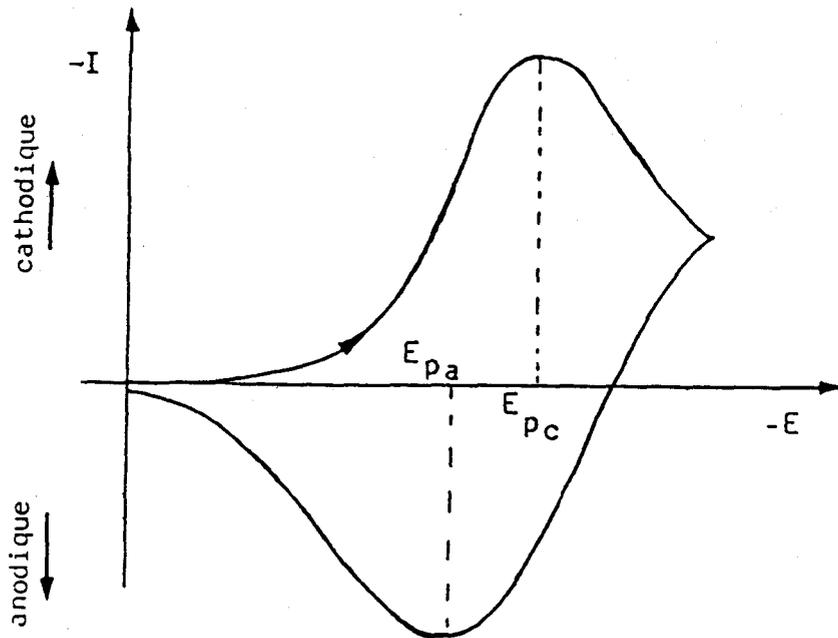
Schématisons une réaction d'oxydoréduction:



avec un potentiel standard $E_{\text{Rédox}}^\circ$.

Le balayage est alors imposé de part et d'autre de $E_{\text{Rédox}}^\circ$ entre E_i et E_f , où E_i et E_f sont définis dans la figure.

Si E_i est supérieur à E_f , initialement la solution contient l'espèce Ox et le balayage cathodique (vers le potentiel plus négatif) produit la forme Réd au voisinage de l'électrode; puis le retour vers E_i (balayage anodique) permet la réoxydation de Réd (figure ci dessous).



Voltammogramme de transfert électronique simple.

Sur la courbe intensité-potential nous pouvons observer le courant cathodique I_c correspondant à la réduction et le courant anodique de l'oxydation, tous deux traduisent des transferts électroniques.

La vitesse de ces transferts dépend de différents facteurs:

- constante de vitesse standard du transfert
- coefficient de diffusion des espèces
- concentration des espèces
- surface de l'électrode
- vitesse de balayage

Si le transfert électronique est simple et rapide, E_{pc} et E_{pa} de la figure sont liés à $E'_{\text{Rédox}}$ par la relation [55,56,57b,86]:

$$E_{pc} = E'_{\text{Rédox}} - \frac{0.0285}{n} \quad (\text{en volts}) \quad (\text{II.3.1.a})$$

et

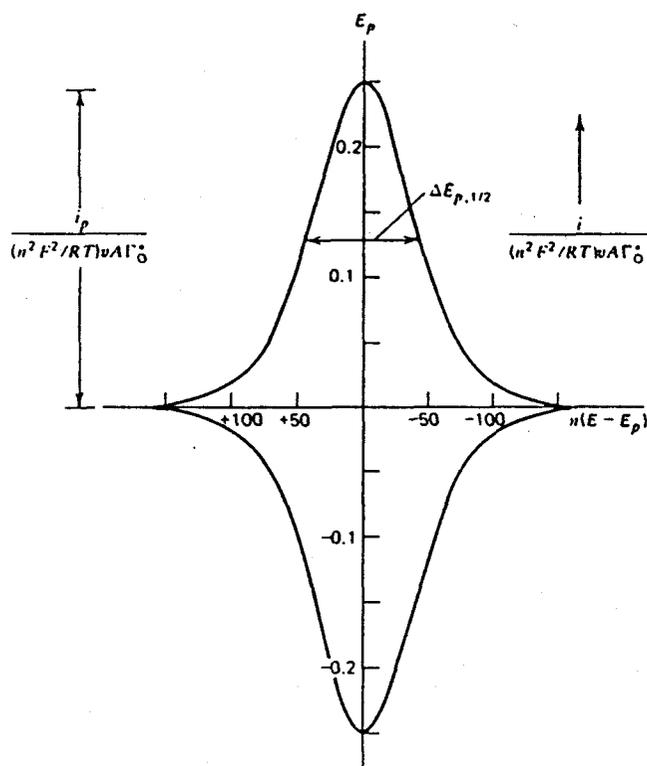
$$(E_{pa} - E_{pc}) = \frac{0.058}{n} \quad (\text{en volts}) \quad (\text{II.3.1.b})$$

avec E_{pa} et E_{pc} indépendants de la vitesse de balayage.

D'autre part I_c est proportionnel à la concentration d'espèce oxydée en solution ainsi qu'à la racine carrée de la vitesse de balayage pour une diffusion plane. L'intérêt des relations précédentes est de déterminer si on se trouve dans le cas de réactions réversibles à l'électrode. Par contre si des réactions chimiques perturbent le processus faradique, le voltammogramme se déforme[57a,c].

Si l'espèce Réd est de nouveau réductible ou s'il existe une autre espèce Ox avec $E_{\text{Rédox}}$ plus négatif dans le domaine étudié, il se produit un second pic cathodique et une nouvelle vague de réoxydation en balayage anodique.

Dans le cas d'espèces absorbées fortement sur électrode, (absence de diffusion), la situation devient nettement plus complexe. Le cas idéal est en général analysé de la même façon que celui des électrodes en contact avec une couche très mince de liquide. Le voltammogramme observé est représenté ci dessous. Les pics d'oxydation et de réduction se produisent alors au même potentiel et leur intensité est proportionnelle à la vitesse de balayage [86].



Voltammogramme cyclique : réduction de Ox adsorbé, le courant est indiqué sous forme normalisée et l'axe des potentiels est gradué pour 25°C.

Cette situation se rencontre dans un nombre assez restreint de situations. Dans les cas réels, il faut tenir compte du fait que la séparation des pics ainsi que la relation de leur intensité à la vitesse de balayage dépendra des interactions entre les sites électroactifs, des modifications de la solvatation, de la formation de paires d'ions et des variations dans la structure de la molécule. A l'heure actuelle, aucune des théories ne permet de décrire tous ces phénomènes.

Si l'approximation de la non interaction entre centre électroactifs peut être faite, les transferts électroniques successifs suivront un simple modèle statistique, mais qui ne peut s'appliquer qu'à quelques cas idéaux [58a]. L'effet du solvant a été mis en évidence dans le cas d'électrodes couvertes de polyvinylferrocène. Dans le cas de "bons" solvants tels que l'acétonitrile, les courbes théoriques sont observées, mais l'influence de l'eau produit des modifications importantes mettant en jeu sans doute le gonflement de la couche, mais aussi l'influence de la diffusion d'ions à l'intérieur de la couche [58b,c].

Les traitements théoriques tenant compte de l'interaction entre les molécules absorbées utilisent l'isotherme d'adsorption de FRUMKIN [59a]. LAVIRON a établi des relations permettant de tenir compte de la non idéalité des systèmes, mais l'application aux électrodes modifiées par des colorants ne peut pas être faite de façon simple [59b].

Un travail récent utilisant les courbes d'énergie libre dérivées de l'isotherme de FRUMKIN essaie de donner une interprétation des voltammogrammes obtenus dans diverses conditions. La base de ce travail suppose qu'un effet d'hystérésis peut être observé dans ce cas, c'est-à-dire qu'il y a plusieurs états d'équilibre possibles [59c]. L'application à des systèmes réels n'a pas encore été faite.

Dans la partie I.2.2, nous avons décrit qualitativement des processus de transfert électronique à l'interface de Métal/Electrolyte en utilisant le modèle de bande.

Les phthalocyanines non substituées ainsi que la plupart des porphyrines, se comportent comme des semiconducteurs de type p [46,49,60-69]. Cependant, il a été observé que la substitution des cycles phényle d'une 5,10,15,20-tetraphenylporphyrine par des cycles pyridines produisait des couches semiconductrices de type n [87]. De ce fait, et bien qu'il n'y ait pas eu de travaux publiés sur les pyridinoporphyrazines, nous décrirons les processus de transfert électronique du point de vue de la jonction semiconducteur/électrolyte. Il est évident que dans ce cas, les voltammogrammes seront différents.

II.3.3 Méthodologie

Nous avons utilisé un système à trois électrodes comportant comme électrode de travail un embout TACUSSEL muni d'un disque de platine de 3 mm² environ couvert de PcMePy déposé électrochimiquement. La contre électrode était un fil de platine et une électrode au calomel saturée en KCl servait de référence. La cellule de mesure est une cellule d'électrochimie classique TACUSSEL.

L'appareillage de voltampérométrie cyclique comporte: un potentiostat (PAR. 173) équipé du tiroir de mesure de courant (PAR. 176) et une unité de programmation du balayage (PAR. 175). Les voltammogrammes sont enregistrés sur une table traçante X - Y (IFELEC IF 3802). Les vitesses de balayage sont comprises entre 20 mV/s et 200 mV/s.

Les solutions sont dégazées à l'azote dans la cellule et maintenues sous atmosphère inerte durant les mesures.

Les solutions contiennent KCl 1M comme électrolyte support, un tampon phosphate (H_2PO_4^- et HPO_4^{2-}) 0.5M et les couples rédox 10^{-3}M ou 10^{-2}M , nous avons changé le pH en ajoutant NaOH ou un acide.

II.3.4 Résultats et discussion

Les courbes intensité-potentiel ont été mesurées pour les PcMePy (Me: Zn, Cr) à des vitesses de balayage comprises entre 20 et 200 mV/s. Tous les balayages commencent vers les valeurs négatives. L'électrode est plongée soit dans l'électrolyte support et la solution tampon soit dans le même milieu auquel on a ajouté du methyl viologène ($E_{\text{Rédox}}^{\cdot} = -0.66 \text{ V/ECS}$) [88] ou le couple ferri-ferrocyanure ($E_{\text{Rédox}}^{\cdot} = 0.34 \text{ V/ECS}$ à pH6.4).

Dans tous les cas étudiés, les voltammogrammes ne dépendent pas du nombre de cycles. Il n'y a donc pas de modifications de la couche au cours de cycles successifs.

a) PcZnPy

Les allures des courbes intensité-potentiel obtenues à pH 6.4 sont similaires dans les trois conditions étudiées (figure II.3.3.a-c). Il est à noter que ces voltammogrammes diffèrent assez sensiblement de ceux qui avaient été observés précédemment dans le DMSO (figure II.3.2).

Un premier pic cathodique est observé à $-0.53 \pm 0.02 \text{ V/ECS}$ et sa position ne varie pas d'une manière significative avec la vitesse de

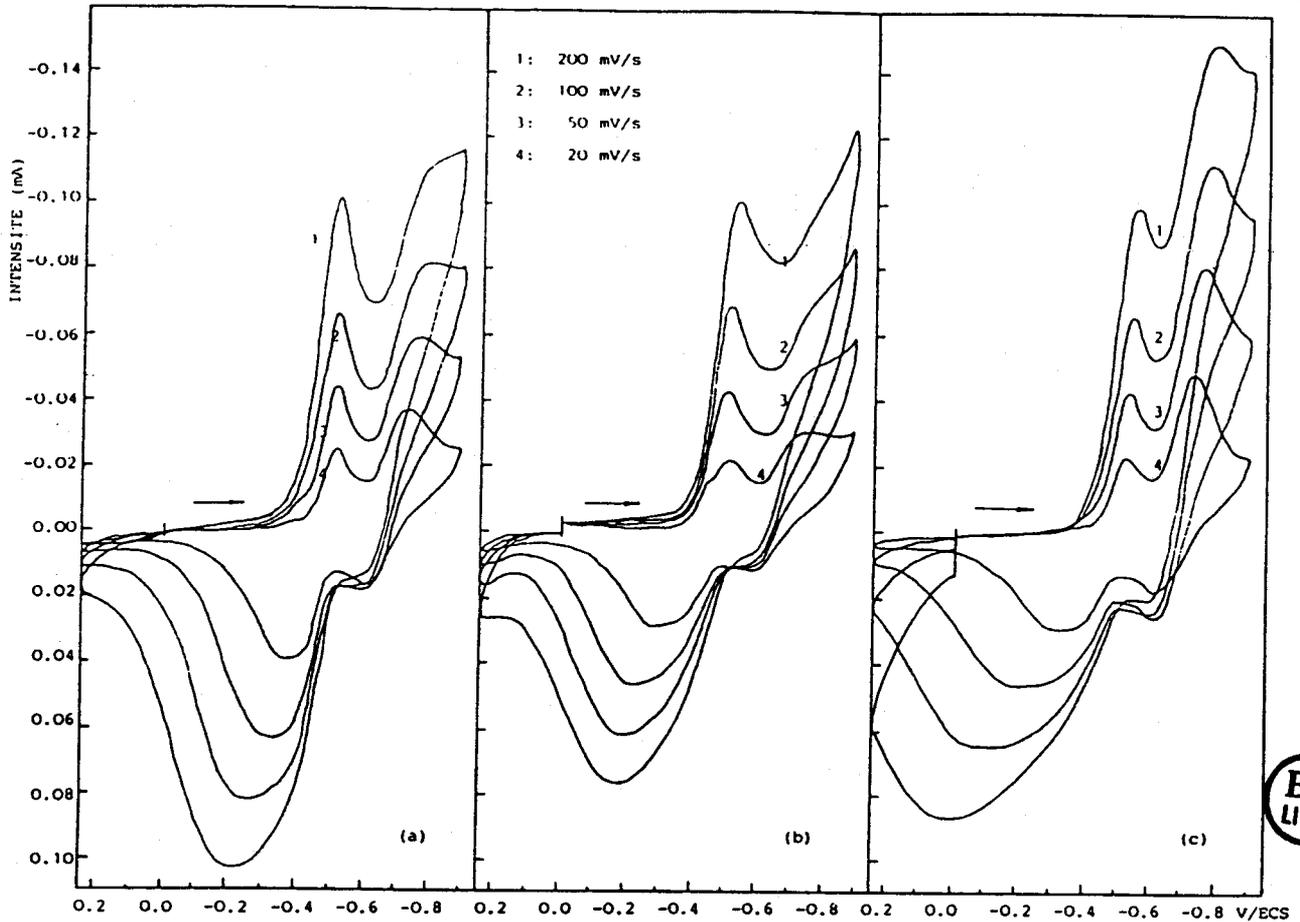


Figure II.3.3 Voltammogramme d'une couche mince de PcZnPpy déposée sur Pt dans un milieu (a): sans couple rédox, (b): avec 1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ et (c) avec 1 mM MV^{2+} à pH 6.4.

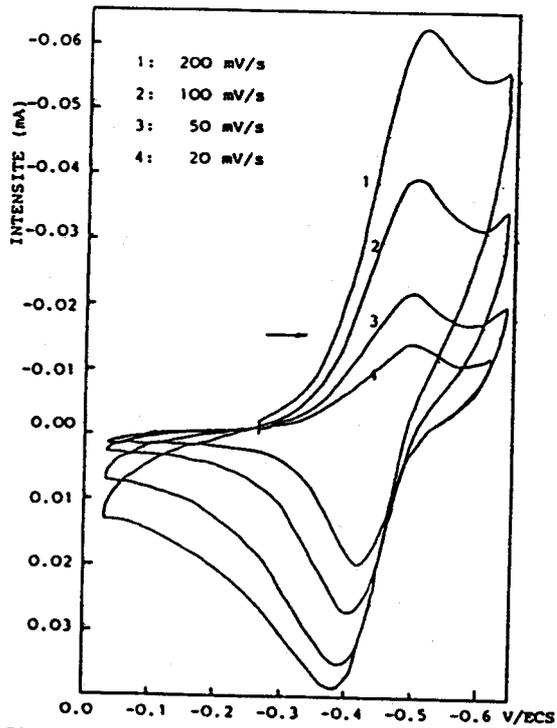


Figure II.3.4 Voltammogramme d'une couche mince de PcZnPpy déposée sur Pt dans un milieu sans couple rédox à pH 6.4 pour le premier pic de réduction.

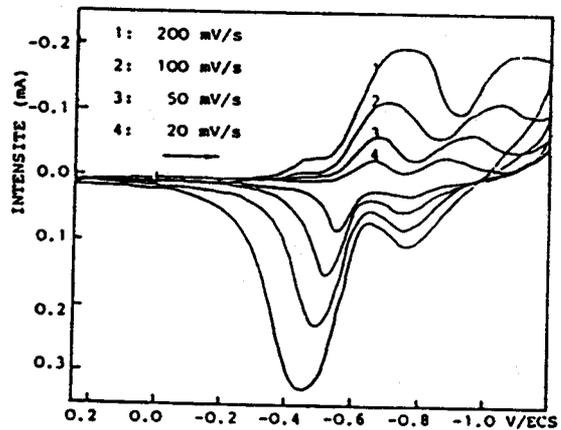


Figure II.3.5 Voltammogramme d'une couche mince de PcZnPpy déposée sur Pt dans un milieu sans couple rédox à pH 8.2.

balayage. Ce pic, observé aussi dans le DMSO, se situe aux environs du potentiel de réduction de la couche obtenu par les mesures de spectroélectrochimie. L'invariance de sa position en fonction des divers milieux utilisés montre bien que le phénomène observé est la réduction de la couche.

Lorsque le sens de variation du potentiel est inversé juste après la première vague, on peut observer la réoxydation de la couche à -0.4 V/ECS (figure II.3.4).

Le second pic est relativement bien défini aux faibles vitesses de balayage. Il se situe à -0.75 V/ECS, mais sa position varie en fonction de la vitesse. Il devient de moins en moins distinct sauf dans le cas où MV^{2+} est présent dans la solution. Il est à noter que la réduction de MV^{2+} à -0.66 V/ECS n'est pas observée dans notre cas. (Des phénomènes d'absorption sur électrodes solides rendent par ailleurs ces mesures très difficiles).

Du côté de la réoxydation, on observe un pic assez mal défini aux alentours de -0.60 V/ECS dont la hauteur et la position sont quasi indépendantes de la vitesse de balayage. Ce pic est donc associé avec la réoxydation d'une partie de l'espèce réduite produite à -0.75 V/ECS. Un second pic de réoxydation large est obtenu à -0.36 V/ECS et la réoxydation de la première vague si elle existe encore est masquée par ce pic. La forme de ce pic n'est pas affectée par la présence du couple ferri-ferrocyanure, par contre, le méthyl viologène a un effet très marqué.

Nous avons remarqué que le pic de réduction à -0.75 V/ECS était nettement mieux défini en présence de MV^{2+} ce qui laisse supposer que des réactions mieux définies se produisent sur l'électrode. Il est raisonnable de penser que l'on observe la réduction de MV^{2+} à ce potentiel. L'effet sur le pic de réoxydation à -0.3 V/ECS ne peut s'expliquer que par la formation d'un complexe colorant-viologène qui nécessite des potentiels réducteurs pour se former.

Le pic de réduction à -0.75 V/ECS environ n'est pas observé dans le DMSO, mais il est présent en milieu aqueux même en l'absence de couple rédox. L'effet observé doit donc être relié à des réactions mettant en jeu le solvant. (Le potentiel thermodynamique de réduction de l'eau est de -0.63 V/ECS à ce pH). Pour expliquer l'influence de la réduction à -0.75 V/ECS sur un pic de réoxydation se trouvant à -0.3 V/ECS, il faut admettre la formation d'un complexe entre $PcZnPy$ réduit et de l'hydrogène, ou bien une modification de la couche.

Ainsi que nous l'avons noté précédemment, (figure II.3.5) l'accroissement du pH de la solution produit un déplacement des vagues de

réduction vers les potentiels plus négatifs ainsi qu'un accroissement général de l'intensité du signal.

b) PcCrPy

Les résultats obtenus avec ce colorant (Fig. II.3.6-7) sont différents de ceux obtenus avec PcZnPy. En l'absence de couple rédox (Fig. II.3.6.a), deux pics de réduction sont obtenus à -0.4 et -0.7 V/ECS. Du côté de la réoxydation des pics sont observés à -0.57, -0.35 et -0.2 V/ECS, mais leurs positions sont fonction de la vitesse de balayage. A l'opposé de PcZnPy, le premier pic de réoxydation à -0.57 V/ECS est bien défini. En comparant les courbes pour le changement de sens de balayage de potentiel après la première réduction (figure II.3.6.b) et après la seconde (figure II.3.6.a), on n'a pas observé de modification sur la réoxydation correspondant à la première réduction ce qui signifie qu'il n'y a pas de formation de complexes au niveau de la seconde réduction.

L'effet de MV^{2+} dans le milieu (Fig. II.3.6.c et d) n'influence pas le second pic de réduction ni le pic d'oxydation qui lui est associé, par contre MV^{2+} a une influence faible sur la première réduction de PcCrPy : le potentiel de réduction passe de -0.43 à -0.37 V/ECS, et le pic de réoxydation est observé à des valeurs plus positives (-0.18 V au lieu de -0.35 à 200 mV/s). En présence de MV^{2+} , un complexe avec PcCrPy semble bien se former, mais à l'inverse de PcZnPy, il se forme à partir de la forme oxydée.

L'allure des voltammogrammes est aussi fortement affectée par l'épaisseur de la couche. Nous avons comparé les résultats obtenus avec des couches de trois épaisseurs différentes, c'est-à-dire correspondant à des temps de préparation plus ou moins longs. Le résultat de la fig. II.3.7.a est obtenu avec la couche la plus épaisse (déposée plus de 5 minutes) et ceux de la figure II.3.7.c avec la couche la plus mince. La première vague de réduction est beaucoup plus grande dans le cas de couches épaisses et son maximum se trouve aux potentiels plus négatifs. L'intensité de la seconde vague de réduction évolue en sens inverse, plus la couche est mince, plus le courant est important. Lorsque la vitesse de balayage de potentiel diminue, l'effet d'épaisseur est moins évident. Il semble donc que les phénomènes observés se produisent à l'intérieur de la couche et qu'il y a assez peu d'influence du milieu extérieur. L'intensité de la première réduction est fonction de l'épaisseur de la couche ce qui est logique; par contre la variation en sens inverse de l'intensité de la seconde est plus difficile à expliquer. En effet, dans le cas de la couche la plus mince on peut considérer que la première étape de réduction est complète. De la même façon qu'au paragraphe II.2.5 on peut écrire

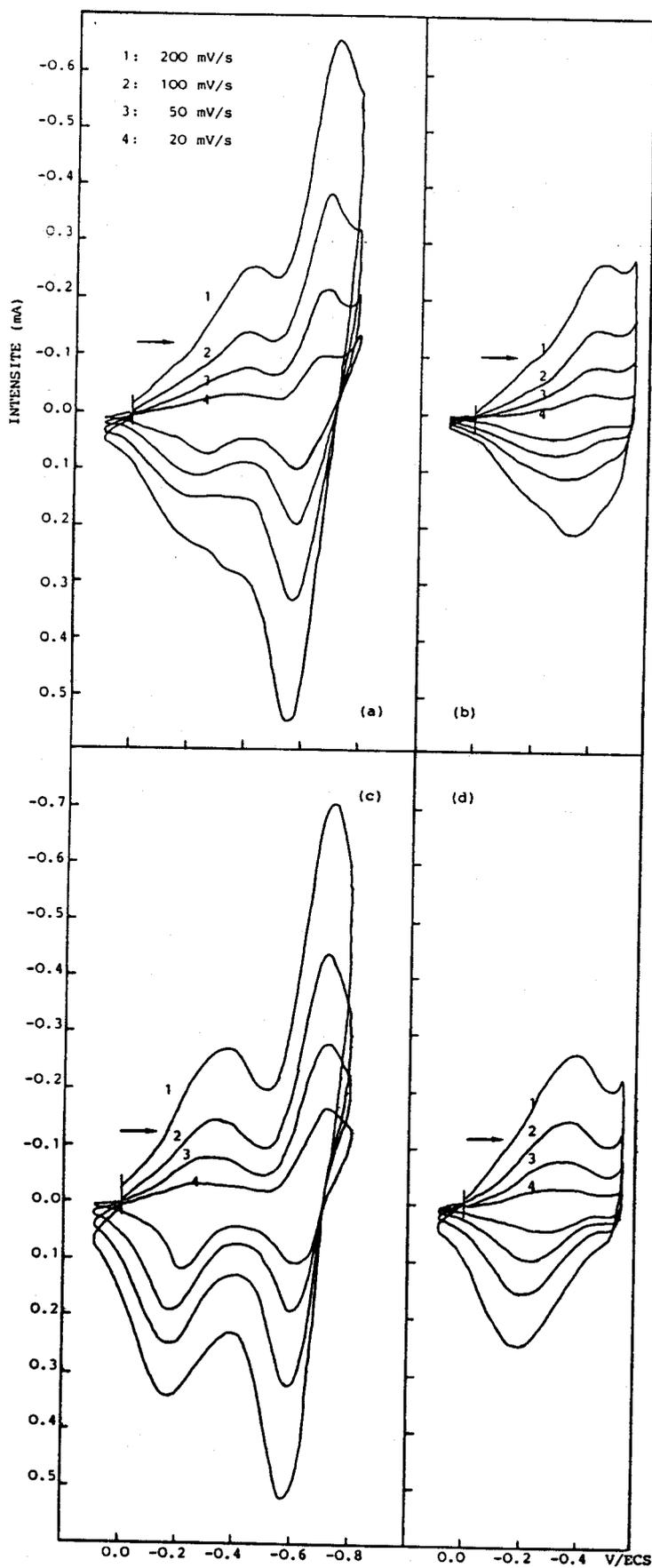


Figure 11.3.6 Voltammogramme d'une couche mince de PcCrPy déposée sur Pt, dans les milieux: à pH 6.4, (a) et (b) sans couple rédox, (c) et (d) avec 0.01 M MV^{2+} .



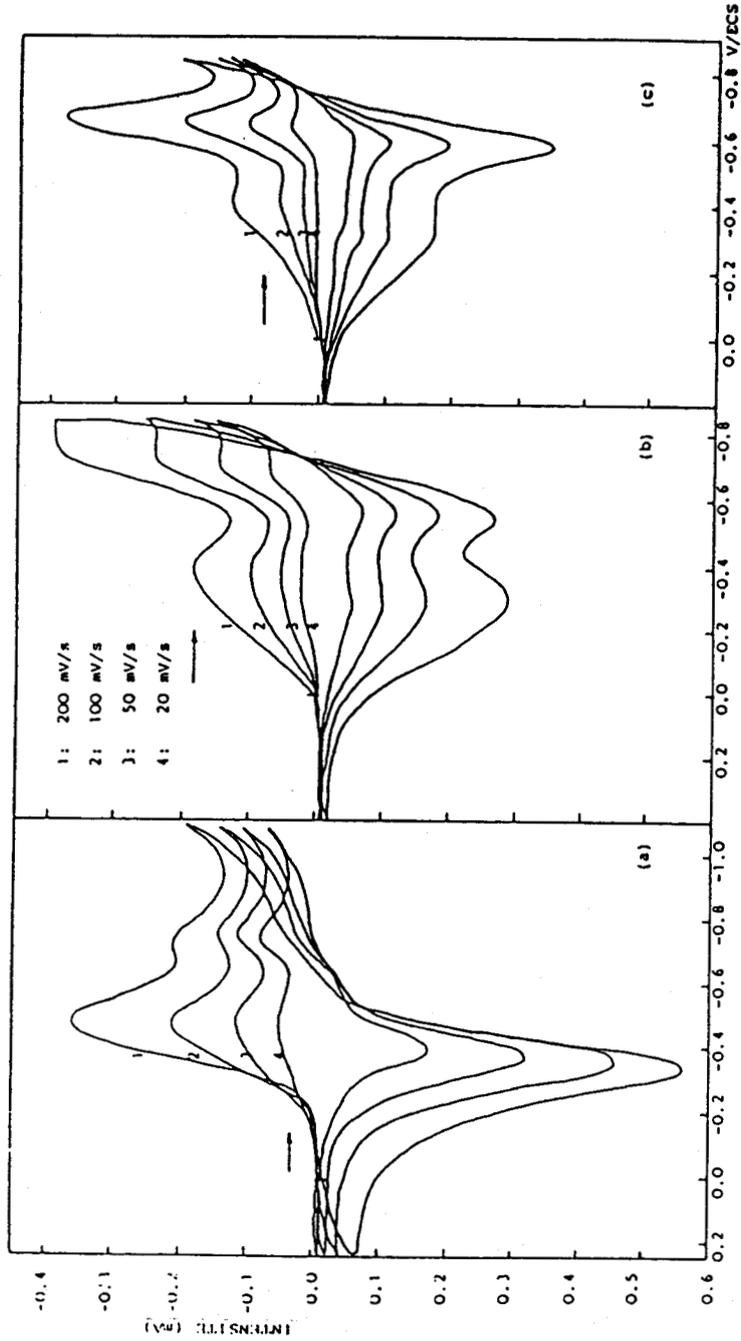
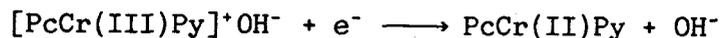
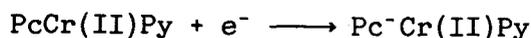


Figure II.3.7 Voltammogramme d'une couche mince de PcCrPy déposée sur Pt à épaisseur différente, - le temps de dépôt: (a) > 5 minutes, (b) > 2 min et < 5 min et (c) < 2 min, dans un milieu sans couple rédox à pH 6.4.





La seconde vague correspond à une réduction sur le cycle



Dans le cas des couches plus épaisses, la première étape a moins de chances d'être complète. On pourra donc avoir la formation de nouveaux complexes à l'intérieur de la couche tels que $[\text{PcCr(II)Py} \cdots \text{PcCr(III)Py}]$. Ce nouveau composé est lui beaucoup plus difficile à réduire puisqu'il nécessite le transfert de trois électrons. Cet effet s'observe dans le cas des complexes de chrome en raison du grand nombre d'états de valence possibles de l'ion central conduisant à la géométrie octaédrique ou plan carré.

Nous résumons tous les résultats obtenus à la vitesse de 50 mV/s dans le tableau II.3.1.

Tableau II.3.1 Potentiels des pics de voltammogramme à vitesse 50 mV/s.

PcMePy	couple rédox	pH	E_{pa} (V/ECS)	E_{pc} (V/ECS)
Zn	S	6.4	-0.32, -0.60	-0.51, -0.75
	F	6.4	-0.22, -0.60	-0.52, -0.76
	M	6.4	-0.20, -0.60	-0.53, -0.74
	S	8.2	-0.48, -0.75	-0.68, -0.96
Cr _a	S	6.4	-0.37, -0.61	-0.47, -0.76
Cr _b	S	6.4	-0.29, -0.55	-0.38, -0.72
Cr _b	M	6.4	-0.17, -0.61	-0.34, -0.73
Cr _c	S	6.4	-0.32, -0.59	-0.41, -0.65
Cr _c	M	6.4	-0.28, -0.61	/, -0.71

N.B. S: sans couple rédox; F: ferri-ferro cyanure; M: méthyl-viologène.

Indices a, b et c indiquent les épaisseurs des couches minces: $a > b > c$.



II.3.5 Conclusions

Les résultats obtenus par voltampérométrie cyclique ne correspondent à aucun des cas classiques décrits dans la littérature. La

séparation entre les pics d'oxydation et de réduction est supérieure à 60 mV dans tous les cas observés et il est donc difficile d'extraire une valeur du potentiel rédox de ces résultats. Les valeurs obtenues spectroélectrochimiquement pour la première bande de réduction se situent bien entre les pics d'oxydation et de réduction, mais cette valeur est beaucoup plus fiable. Le potentiel de la seconde réduction ne peut être qu'estimé à partir de la position du second pic de réduction.

La formation de complexes avec des espèces présentes dans la solution n'avait pas été observé spectroscopiquement, peut être en raison de la complexité des spectres, mais leur influence se montre très fort dans les mesures électrochimiques.

Le méthylviologène (MV^{2+}) forme un complexe avec $PcZnPy^-$ ce qui est conforme à l'attraction électrostatique entre ces deux molécules. La réoxydation de ce complexe se produit à des potentiels de l'ordre de -0.2 V/ECS. Cette espèce sera aussi mise en évidence par les mesures mettant en jeu de la lumière. Cette constatation nous amène à conclure que le large pic de réoxydation observé en l'absence de couple rédox correspond à la destruction de formes réduites mettant en jeu de l'hydrogène ou tout au moins $[PcZnPyH]^-$.

Il existe une interaction faible entre MV^{2+} et $PcCr(III)Py$ à l'état oxydé en dépit des charges formelles que l'on peut faire apparaître sur $PcCr(III)Py$. Cependant cette espèce peut être aussi écrite sous de nombreuses formes neutres correspondant à diverses géométries (c page 49 par exemple) et des interactions mettant en jeu les électrons π sont possibles. Par contre dans ce cas, la forme réduite n'est pas chargée électriquement et l'effet obtenu dans le cas de $PcZnPy$ n'est pas observé. Il semble bien que dans ce dernier cas, les interactions avec le milieu extérieur soient extrêmement faibles.

II.4. CAPACITES DE CHARGE D'ESPACE DES COUCHES MINCES DES

PHthalocyanines MODIFIEES EN FONCTION DU POTENTIEL APPLIQUE

II.4.1 Schéma électrique équivalent de la jonction de PcMePy/électrolyte

Lors de l'établissement d'une jonction entre un semiconducteur et un électrolyte, une barrière de potentiel sous-tendue par une zone de charge d'espace apparaît dans la région du contact. En raison de la courbure de bande dans la région de charge d'espace, des charges apparaissent à l'interface que l'on peut alors considérer comme un condensateur. En fait la mesure de l'impédance d'une jonction recouvre un nombre important d'éléments qui doivent être compris si l'on veut obtenir des résultats utiles.

Les résistance et les capacités de l'électrode sont décrites par un "circuit équivalent" où plusieurs résistances et capacités sont arrangées pour reproduire l'impédance de l'électrode. Par exemple, le circuit équivalent le plus complexe est indiqué dans la figure II.4.1.(a). En fait les résistances de la solution, du corps de l'électrode et du contact entre le métal et PcMePy sont négligeables pour nos expériences.

En général, la capacité de double couche de l'électrolyte est très grande par rapport à la capacité de la charge d'espace. On peut donc la négliger dans le schéma équivalent (figure II.4.1.b) et l'impédance est:

$$Z = R_d + \frac{R_{ce}}{1 + R_{ce}^2 C_{ce}^2 \omega^2} - i \frac{R_{ce}^2 C_{ce} \omega}{1 + R_{ce}^2 C_{ce}^2 \omega^2} \quad (\text{II.4.1})$$

$$Z = \text{Re} + \text{Im} i \quad (\text{II.4.2})$$

ici:

$$\text{Re} = R_d + \frac{R_{ce}}{1 + R_{ce}^2 C_{ce}^2 \omega^2} \quad (\text{II.4.3.a})$$

$$\text{Im} = - \frac{R_{ce}^2 C_{ce} \omega}{1 + R_{ce}^2 C_{ce}^2 \omega^2} \quad (\text{II.4.3.b})$$

où ω est égal $2\pi f$ (f est la fréquence).

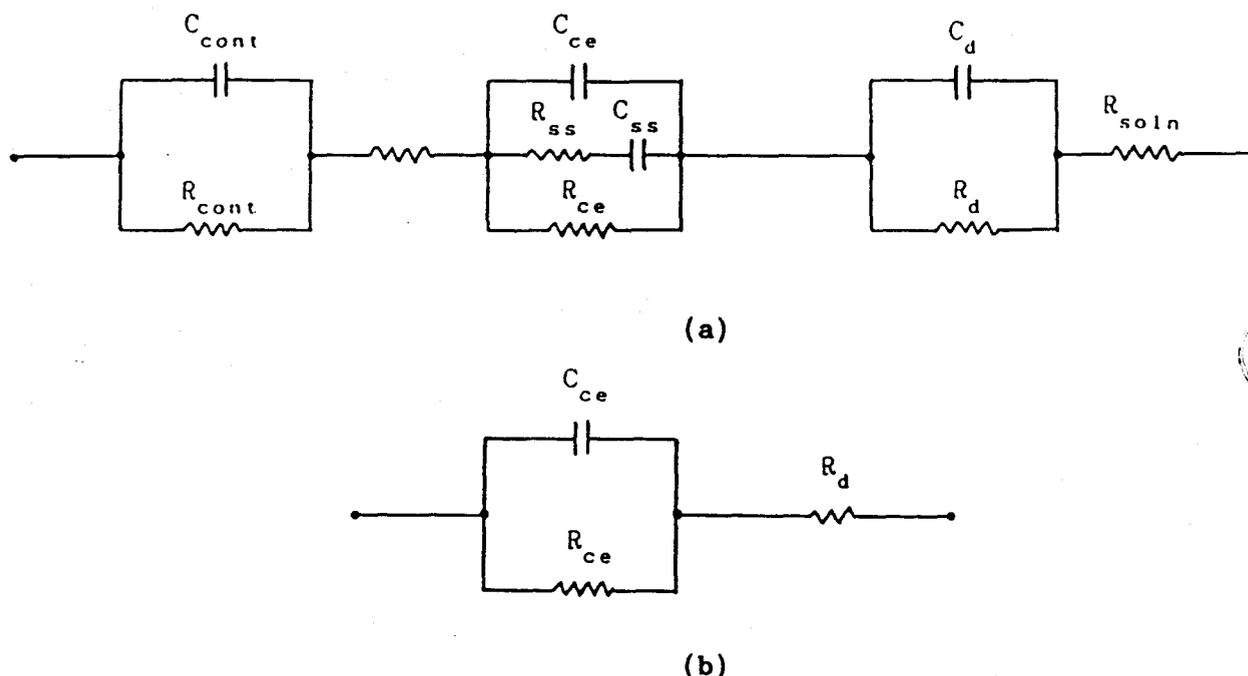


Figure II.4.1 Circuit équivalent et sa simplification. Le circuit (a) comprend la plupart des contributions d'impédance possibles, où "cont" est le contact avec le semiconducteur, "ce" la charge d'espace, "d" la double couche d'électrolyte, "ss" l'état de surface et "soln" la solution. Le circuit (b) est le cas après simplifications.

II.4.2 Technique de mesure de l'impédance de couches minces de PcMePy

Nous avons utilisé un analyseur de réponse en fréquence (ARF) SOLARTRON 1250 pour mesurer les parties réelles et imaginaires de l'impédance par l'application d'un signal sinusoïdal de faible amplitude sur une gamme de fréquence donnée - 1000 Hz dans nos expériences - et une interface électrochimique SOLARTRON 1186 pour polariser l'électrode. Le schéma de mesure de l'impédance sous polarisation est donnée figure II.4.2.

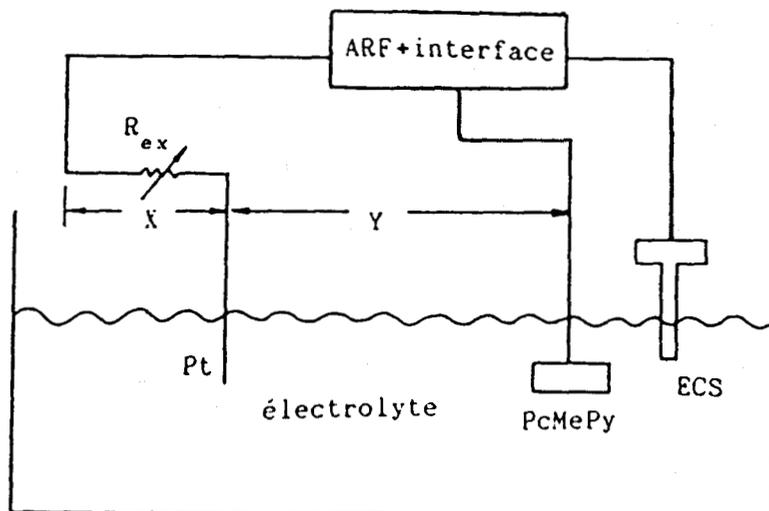


Figure II.4.2 Schéma de mesure de l'impédance.

L'ARF donne des signaux sinusoïdaux de petite amplitude (~ 10 mV), mesure les tensions Y et X, et affiche le rapport Y/X:

$$\frac{Y}{X} = \frac{Re + i Im}{R_{ex}} = a + i b \quad (\text{II.4.4})$$

La valeur de R_{ex} étant connue, on en déduit:

$$Im = b R_{ex} \quad (\text{II.4.5.a})$$

$$Re = a R_{ex} \quad (\text{II.4.5.b})$$

Quand la fréquence est très grande, Im de Eq. II.4.3.b est proche de $-\frac{1}{C_{ce}\omega}$, nous pouvons calculer C_{ce} d'après la partie imaginaire. Dans nos expériences, nous avons utilisé les valeurs de Im à 10^3 Hz.

II.4.3 Résultats et discussion

L'allure générale des courbes $C = f(V)$ est assez typique de ce qui est obtenu dans le cas de couches minces de colorants. Des courbes similaires ont été obtenues pour PcZnPy (figure II.4.3-6) et pour PcCrPy (figure II.4.7-10). Il est aussi évident que ces systèmes ne se comportent pas comme des semiconducteurs parfaits, et que les diverses lois ne s'appliquent que dans un domaine restreint.

Bien qu'en général, les mesures de capacité ne dépendent pas du couple rédox présent dans la solution, nous avons réalisé ces mesures afin de vérifier une éventuelle modification de la couche par ces derniers. Nos

mesures ont été réalisées à l'obscurité et sous illumination en lumière blanche. L'effet du pH a aussi été étudié.

1) PcZnPy

Les courbes capacité-potential à pH 6.4 sont similaires dans les différents milieux, que ce soit à l'obscurité ou sous éclairage (figure II.4.3-5)

A l'approche du potentiel de réduction un pic intense et relativement étroit est observé (-0.45 V/ECS, largeur à mi-hauteur: 80 mV). Un pic beaucoup plus faible est observé à -0.61 V/ECS. Ces résultats sont indépendants de la nature de l'électrolyte présent dans la solution, même de la présence de MV^{2+} qui semble pourtant former des complexes avec la couche de PcZnPy.

L'effet de la lumière sur les capacités est extrêmement faible. On peut tout au plus noter une petite diminution de la capacité et donc de la courbure de bandes sous éclairage.

La variation du pH déplace le pic observé vers les valeurs plus négatives (-0.59 V à pH 8.7). Cette variation est du même ordre de grandeur que celle observée par d'autres méthodes (60 mV par unité de pH). Il est à noter que la capacité est dans ce cas environ 4 fois plus importante qu'à pH 6.4. La courbure de bandes devient donc plus importante. Cela semble indiquer que nous nous trouvons dans une situation où il y a dé-encrage du bord de bande et sans doute blocage du niveau de Fermi du semiconducteur.

L'analyse de ces résultats à l'aide du formalisme de Mott-Schottky, se heurte au problème de la présence du pic de réduction. Des portions linéaires de la courbe $C^{-2} = f(V)$ peuvent néanmoins être observées. L'intersection de ces droites avec l'axe des abscisses devrait donner le potentiel de bandes plates V_{bp} . Les résultats sont reportés dans le tableau II.4.1. La valeur ainsi obtenue est indépendante du milieu électrolytique utilisé. L'effet de l'éclairage est très faible.

Capacité d'une couche mince de PcZnPy déposée sur Pt

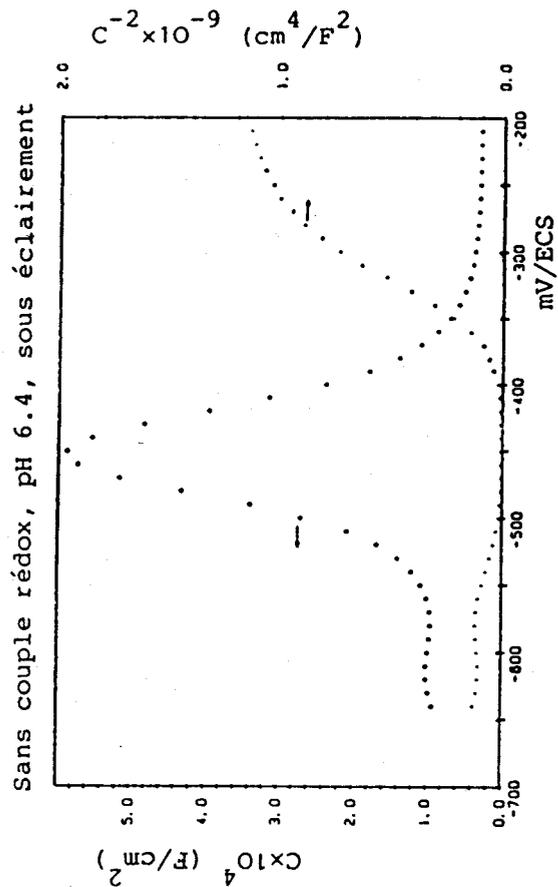


Figure II.4.3.b

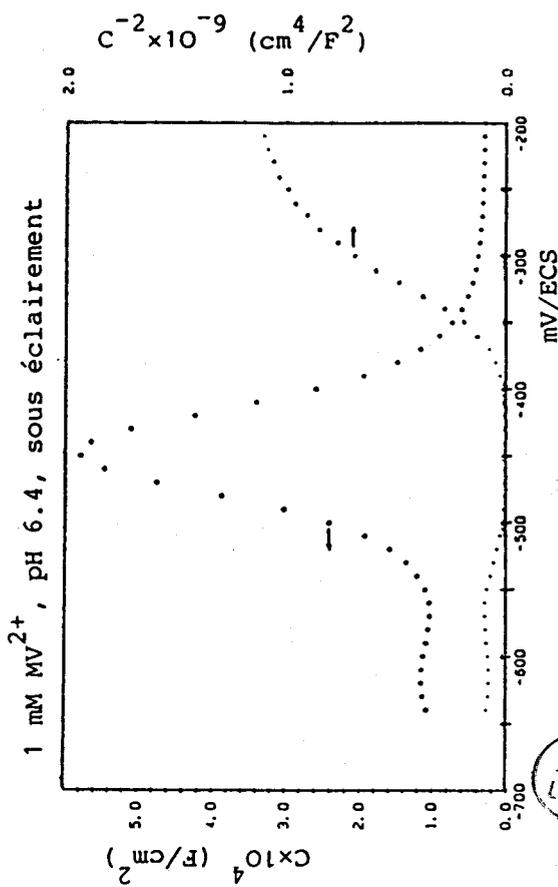


Figure II.4.4.b

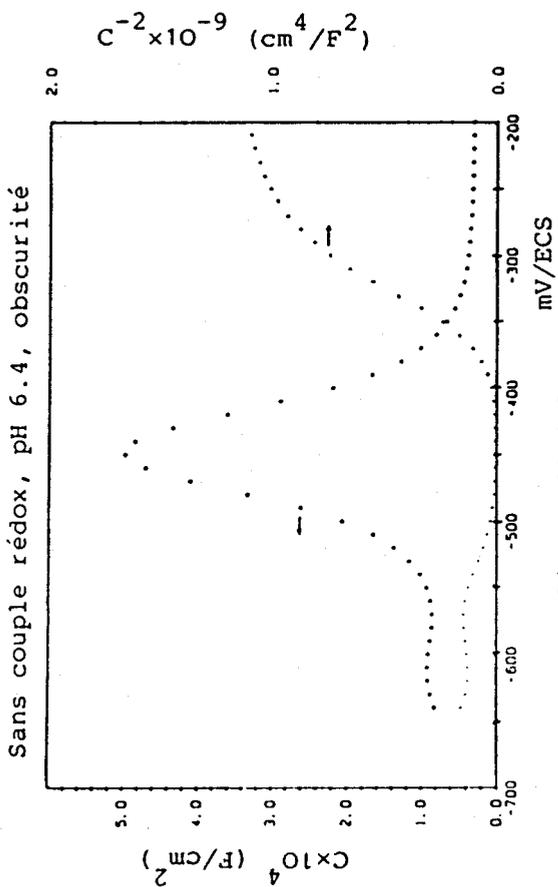


Figure II.4.3.a

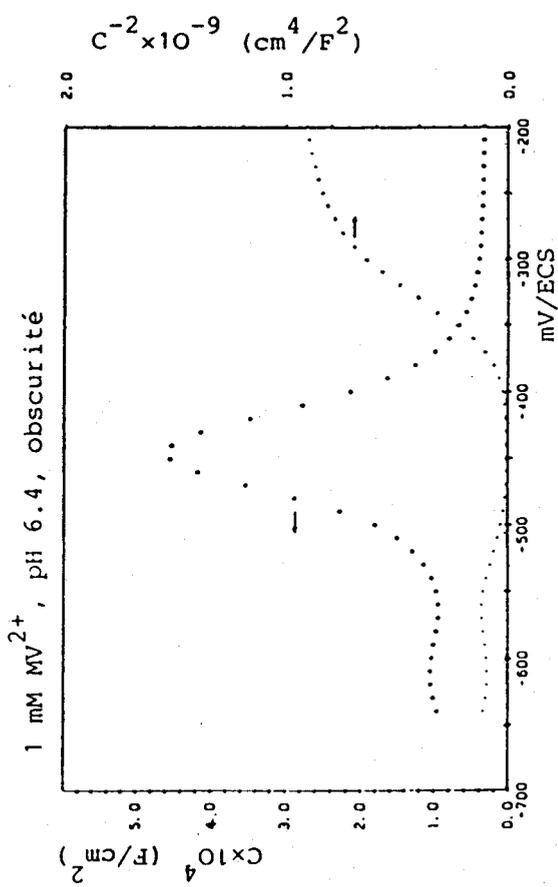


Figure II.4.4.a

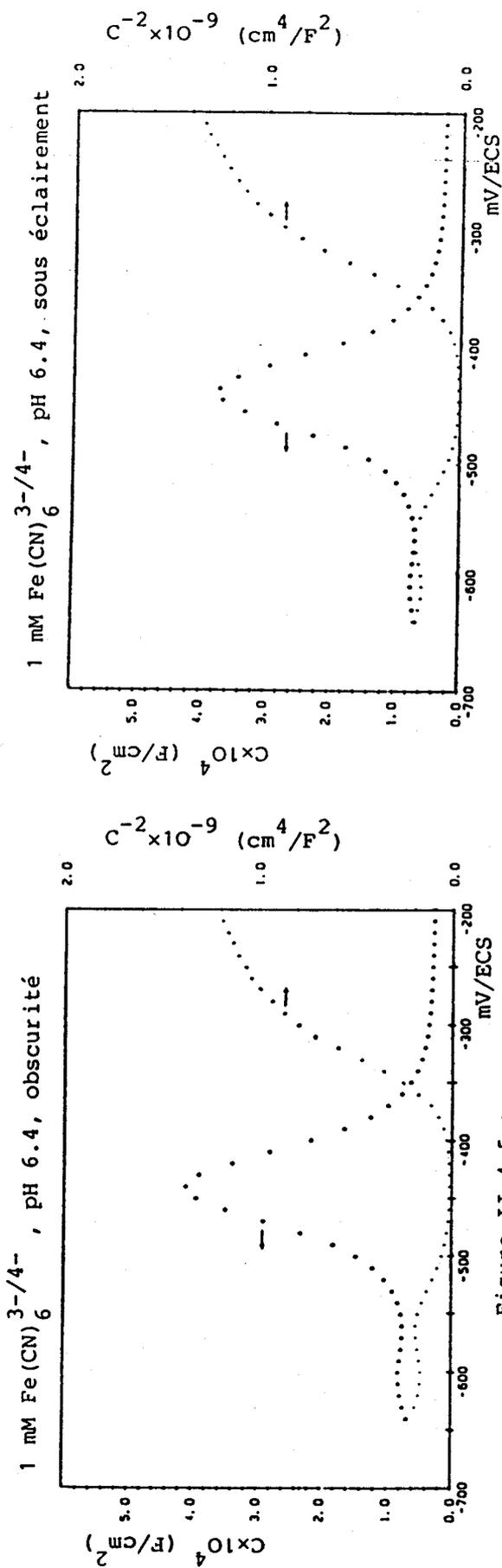


Figure II.4.5.a

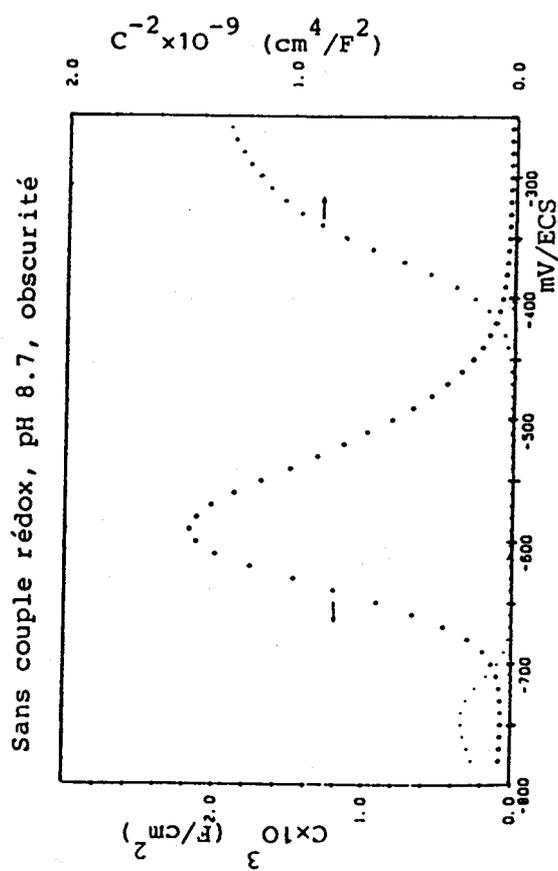


Figure II.4.6.a

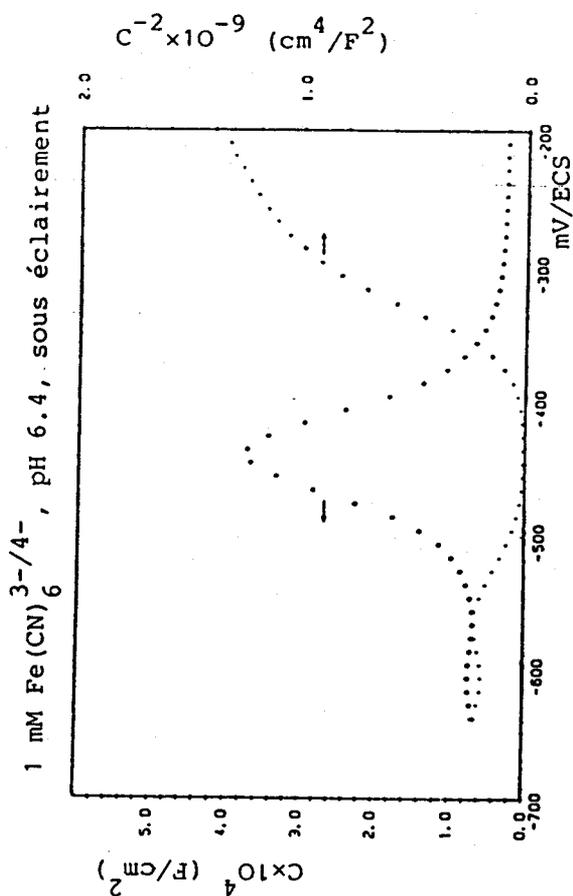


Figure II.4.5.b

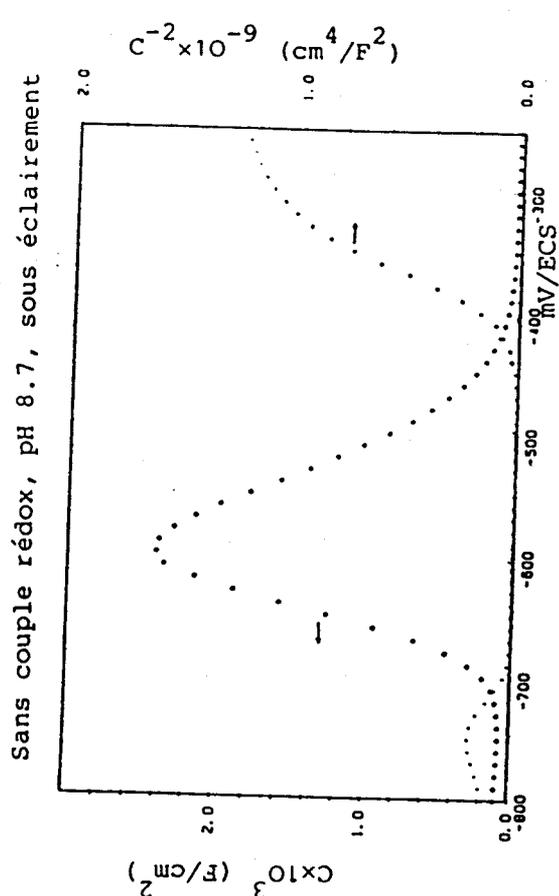


Figure II.4.6.b



Tableau II.4.1 Potentiel de bande plate des couches minces de PcMePy déposées sur Pt.

PcMePy	couple rédox	pH	éclairage	V_{bp} (mV/ECS)
Zn	S	6.4	O	-345
	S	6.4	E	-341
	M	6.4	O	-351
	M	6.4	E	-340
	F	6.4	O	-349
	F	6.4	E	-354
	S	8.7	O	-385
	S	8.7	E	-384
Cr	S	6.4	O	43
	S	6.4	E	43
	M	6.4	O	-3
	M	6.4	E	-3
	F	6.4	O	-5
	F	6.4	E	5
	S	8.7	E	-51

N.B. S: sans couple rédox; M: MV^{2+} 1mM;

F: $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 1mM; O: obscurité;

E: éclairé.

La modification du pH produit un déplacement de V_{bp} d'une trentaine de mV par unité de pH ce qui indique que les phénomènes se produisant sur la couche sont complexes.

2) PcCrPy

Les courbes $C = f(V)$ obtenues avec ces couches sont assez différentes de celles obtenues avec PcZnPy. Tout d'abord les valeurs des capacités sont dix fois supérieures à celles de PcZnPy, et deux pics correspondant aux deux étapes de réduction sont observés. Ceci vérifie bien les conclusions des études de voltampérométrie qui nous avaient permis de supposer que les phénomènes observés se passaient bien à l'intérieur de la couche.

Le premier pic de réduction est extrêmement large. Son apparition correspond bien à la première vague de réduction de PcCrPy, mais sa largeur



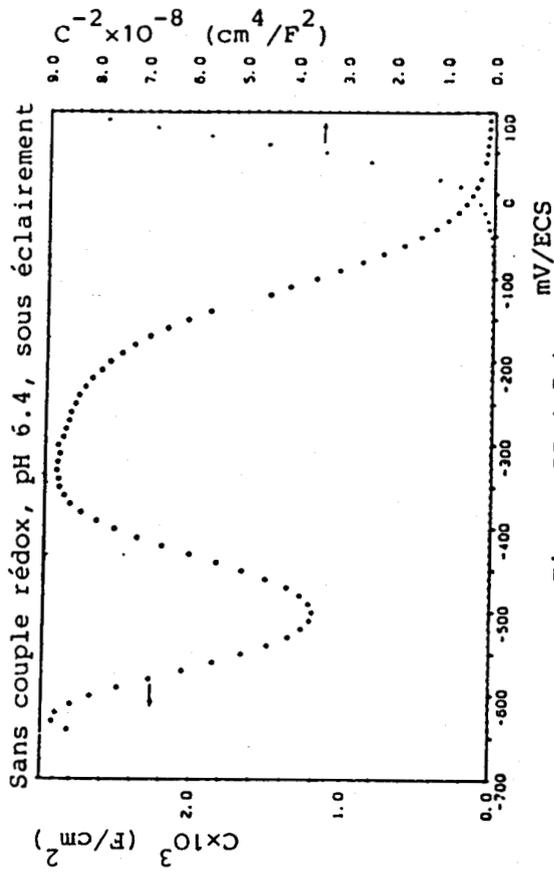


Figure II.4.7.b

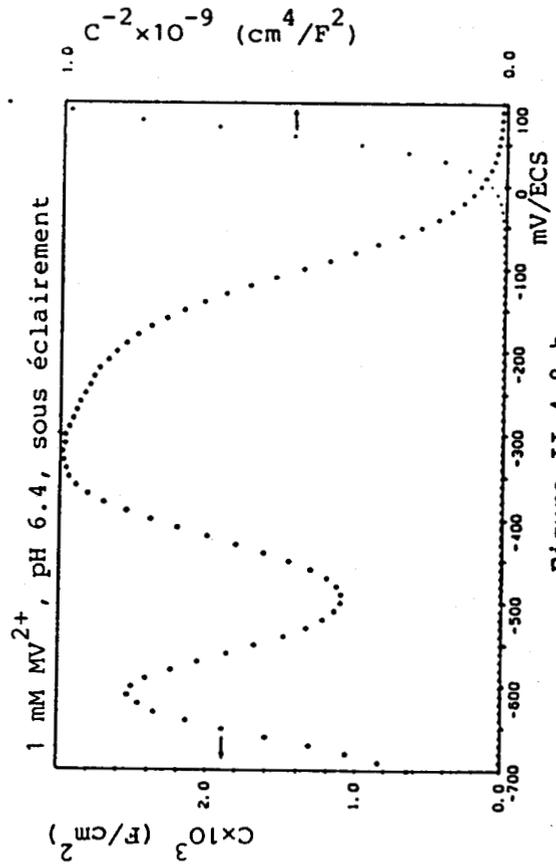


Figure II.4.8.b

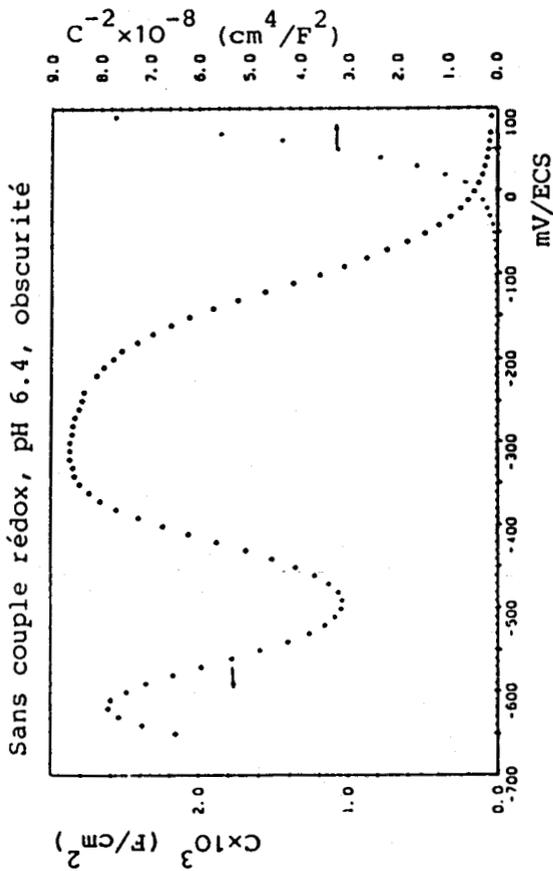


Figure II.4.7.a

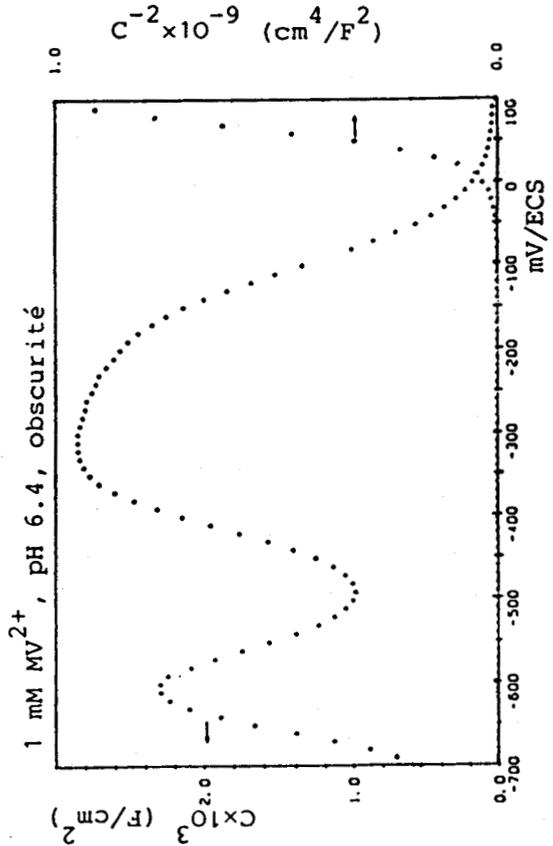


Figure II.4.8.a



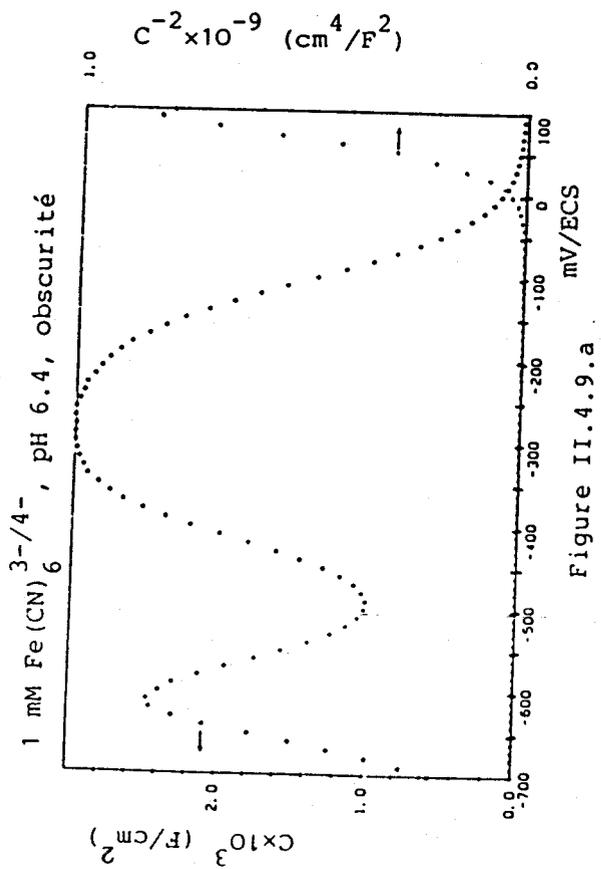


Figure II.4.9.a

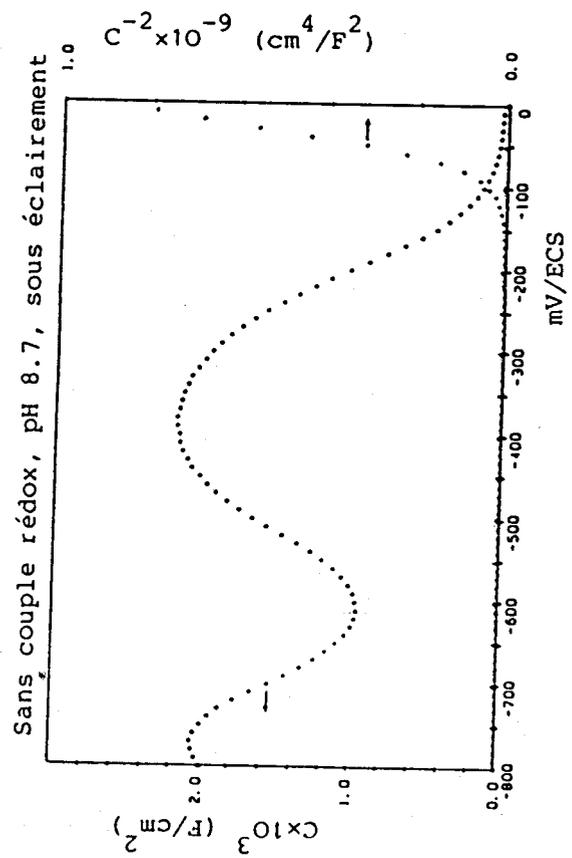


Figure II.4.10

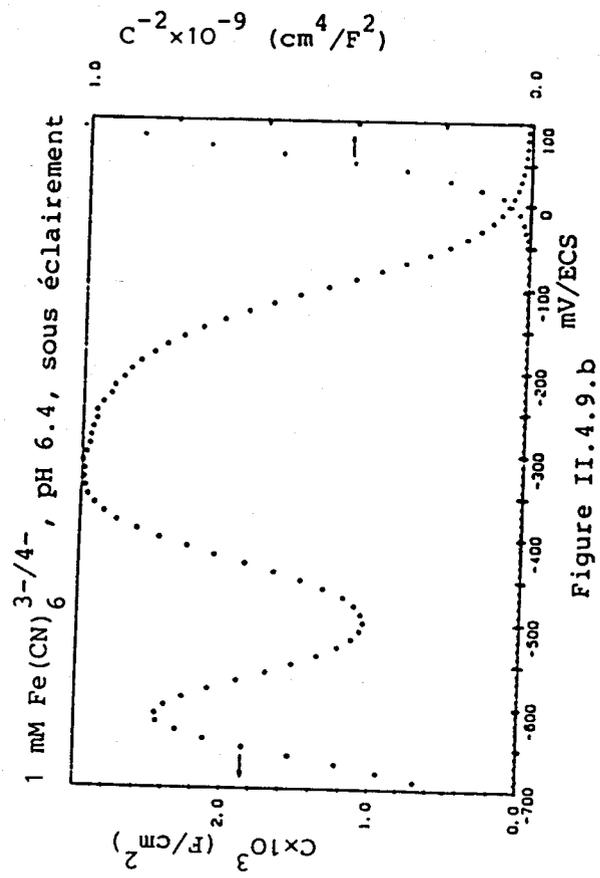


Figure II.4.9.b



est difficile à expliquer.

Les courbes $C^{-2} = f(V)$ ne présentent des parties linéaires que pour les potentiels positifs (par rapport à ECS). La pente de ces droites indique un comportement semiconducteur de type n ayant un potentiel de bande plate de l'ordre de 0 volts dans le cas où l'on est en présence de couple rédox et de 0.043 V quand il n'y a que l'électrolyte support. Cette différence est faible, mais en comparant cette valeur aux écarts entre les mesures obtenues dans le cas de PcZnPy, elle semble significative. L'explication d'un tel phénomène pourrait se trouver dans la formation de complexes entre PcCr(III)Py et des couples placés dans le milieu extérieur.

L'effet de l'éclairement est extrêmement faible.

II.5 CONCLUSIONS DU CHAPITRE

Les mesures spectrochimiques et électrochimiques réalisées sur ces couches, peuvent s'interpréter aisément en termes d'équilibres rédox, et de formation de complexes, le colorant est alors considéré comme une simple substance chimique. Il n'est pas besoin de faire appel aux propriétés semiconductrices pour expliquer les phénomènes observés. Il est clair cependant que les interactions entre les molécules de colorants sont fortes et que les propriétés des électrodes modifiées ne pourront pas être extrapolées à partir de celles des molécules isolées. Les courbes $C = f(V)$ par contre font penser aux électrodes semiconductrices bien que leur allure soit fortement perturbée par la présence de nouvelles espèces correspondant aux diverses formes réduites. Jusqu'au potentiel de bandes plates, dans chaque cas étudié, l'espèce prédominante est l'espèce oxydée. Les formes réduites des colorants sont du point de vue des semiconducteurs de nouveaux composés qui auront leur propre comportement et qui devraient être analysés séparément.

Il est clair néanmoins que la description des électrodes modifiées par des films de pyridinoporphyrazines ne peut se faire entièrement en termes d'espèces chimiques en équilibre rédox ou d'interfaces semiconducteur-électrolyte.

La principale différence que nous avons notée entre PcZnPy et PcCrPy réside dans la formation de complexes avec le méthylviologène considéré ici comme substance modèle ayant un potentiel standard suffisamment négatif. PcZn(II)Py et PcCr(II)Py forment seulement des complexes faibles alors que les formes chargées réduites $[PcZn(II)Py]^{-}$ ou oxydées $[PcCr(III)Py]^{+}$ se complexent facilement. Cette dernière observation corrobore ce que nous avons déjà postulé dans le cas de PcZnPy [91] et

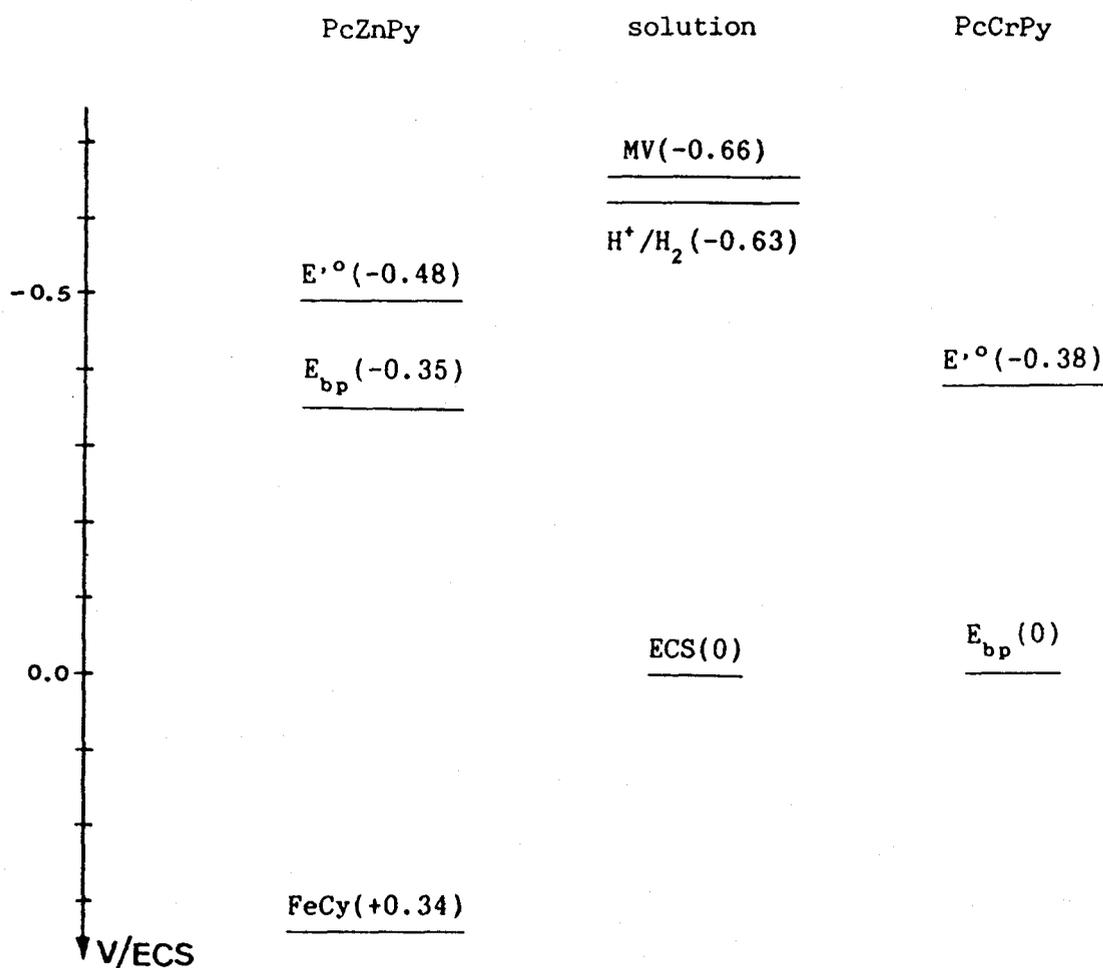
CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA LUMIERE

pourrait être utilisée pour réaliser des réactions électrocatalysées.

Ces observations ne permettent pas néanmoins de donner d'explications aux nouveaux pics observés dans les spectres RAMAN aux alentours de -0.2 V/ECS.

Les résultats obtenus (à pH 6.4) jusqu'à présent sont représentés dans le schéma des potentiels (V/ECS):



CHAPITRE III. INFLUENCE DE LA LUMIERE

III.1 PROPRIETES PHOTO GALVANIQUES DES COUCHES MINCES DE PcMePy

III.1.1 Introduction

Le photocourant est la différence, à potentiel fixé, entre le courant sous éclairage et le courant d'obscurité. Pour une électrode semiconductrice, il s'agit du transfert électronique à l'aide des porteurs minoritaires créés par des photons d'énergie supérieure à E_g . L'effet de la lumière sur l'interface de PcMePy/électrolyte peut donc être caractérisé par la mesure du photocourant.

Les recherches photoélectrochimiques sur les électrodes modifiées par les phthalocyanines ont été actives récemment en raison de la conversion de l'énergie solaire. En 1984, l'équipe de BLASSE [71] a étudié l'effet photoélectrique de plusieurs phthalocyanines adsorbées sur SnO_2 ; ils ont considéré que l'efficacité de conversion photoélectrochimique dépend de la longueur d'onde et de l'épaisseur de la couche de phthalocyanine et ils ont expliqué qu'il y a une liaison forte entre la molécule de phthalocyanine et la surface de l'électrode de SnO_2 . Depuis des années, l'équipe de ARMSTRONG [51, 52, 54, 71 - 76, 81, 82] a travaillé sur les propriétés photoélectrochimiques des couches minces de phthalocyanines adsorbées sur diverses électrodes. Les équipes de FAULKNER [49, 77] et de BARD [46, 80] ont étudié les effets photoélectriques des couches de phthalocyanines, HARRISON [62] et MARSAN [78] s'y sont également intéressés. Mais il n'y a pas, à notre connaissance, d'études photoélectrochimiques sur les phthalocyanines pyridinées, PcMePy, ni en solution ni en couche mince.

L'efficacité de la conversion photoélectrochimique dépend principalement de la longueur d'onde des photons incidents, de la courbure des bandes et des positions relatives de $E_{F,SC}$ et $E_{F,Redox}$. Nous avons donc mesuré d'abord les photocourants à potentiel fixe et longueur d'onde variable et ensuite les photocourants en balayant le potentiel en lumière blanche, les deux types de mesures sont réalisées dans des solutions sans ou avec des couples rédox.

III.1.2 Méthodologie

La détermination du photocourant pourrait se faire en soustrayant point par point la courbe intensité-tension dans l'obscurité de celle obtenue sous éclairage. Nous avons utilisé une façon commode d'effectuer automatiquement cette soustraction, qui est d'utiliser un faisceau de lumière hachée et un amplificateur à détection synchrone. Le traitement du

signal effectué par une détection synchrone consiste essentiellement à multiplier le signal à traiter par un signal dit de référence, alternatif, carré, de valeur ± 1 , — synchronisé ici sur le hacheur de lumière —, et à filtrer le signal issu de cette multiplication. Le résultat de ce traitement dans notre cas ($I_{lum}(+1) + I_{noir}(-1)$) est précisément le photocourant.

Les mesures de photocourant ont été réalisées à l'aide de montages à trois électrodes. Les potentiels ont été contrôlés par un potentiostat (edt ECP 133). Une lampe Xenon (150 W, ORIEL) irradie directement le dépôt de PcMePy. Nous avons détecté les photocourants à l'aide d'un Amplificateur LOCK-IN (EGG, modèle 186 A) avec un hacheur (modèle 125 A) à fréquence 10.8 Hz. Le montage est schématisé dans la figure (a). L'électrolyte support utilisé était KCl (1M) et un tampon de phosphate (0.5M, pH6.4) était utilisé pour fixer le pH. Nous avons ajouté comme couple rédox du méthyl-viologène (MV^{2+}) 10^{-3} M, $E_{Redox}^{\circ} = -0.66$ V/ECS, ou de $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 10^{-3} M, $E_{Redox}^{\circ} = 0.34$ V/ECS. Les solutions sont dégazées à l'azote dans la cellule et maintenues sous atmosphère inerte durant les mesures.

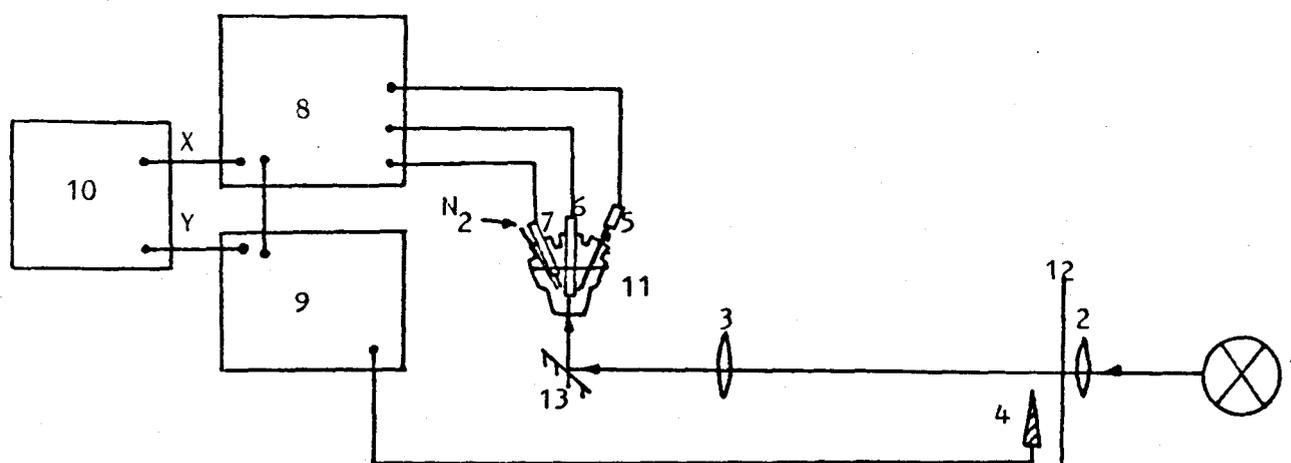


Figure (a) Schéma synoptique des appareillages de mesure du photocourant.

- 1: Lampe à Xenon, 2,3: Lentilles de focale 10 et 5 cm respectivement, 4: Hacheur de lumière, 5: Electrode de référence au calomel, saturée en KCl, 6: Electrode de travail — dépôt de PcMePy sur l'embout de Pt (diamètre 5 mm), 7: Fil de platine servant de contre électrode, 8: Potentiostat, 9: Amplificateur, 10: Enregistreur X-Y de type IF 3802 11: Cellule TACUSSEL.

T 0.1

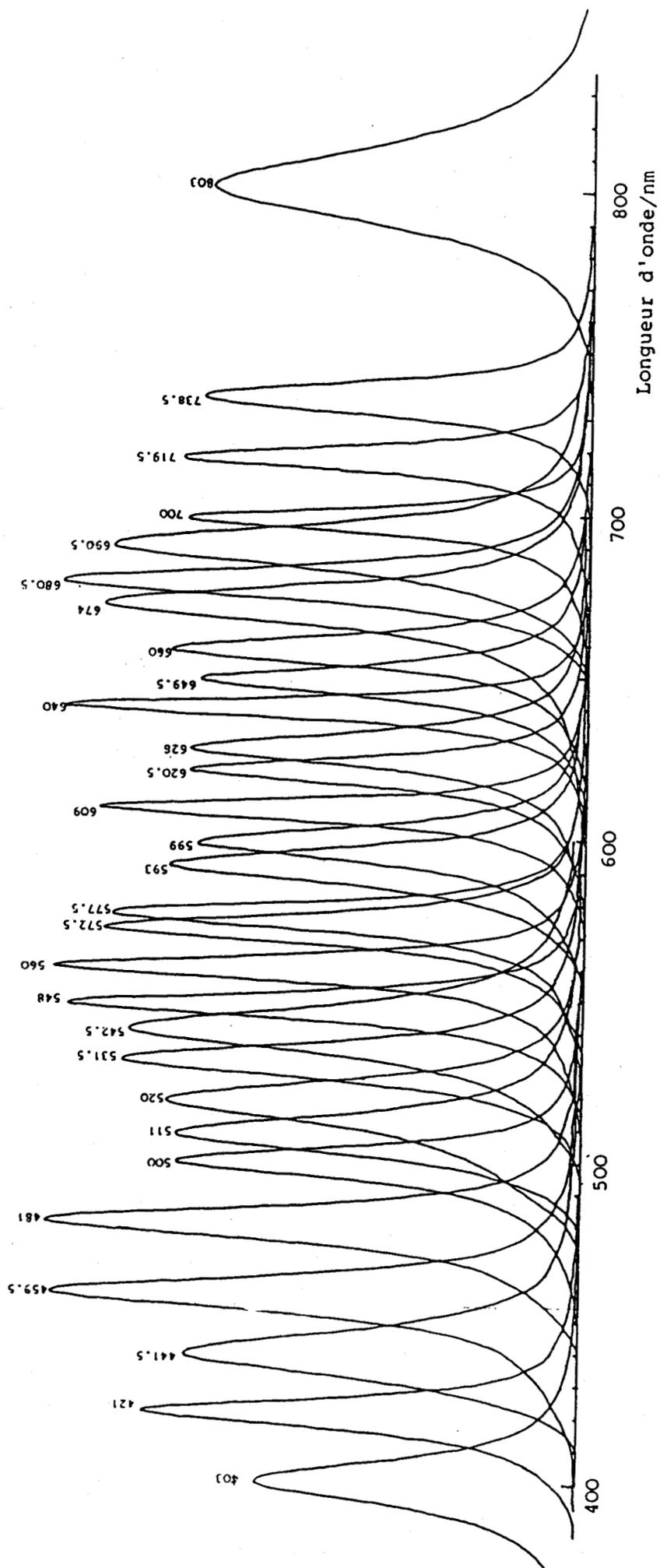


Figure (b) Spectre de transmission des filtres interférentiels.



Pour mesurer les photocourants à longueur d'onde variable et à potentiel fixé, nous avons utilisé un monochromateur à filtres interférentiels. D'après les spectres de transmission de ces filtres (figure (b)), ils sont bien monochromatiques ($\Delta\lambda_{1/2} \sim 15$ nm sauf pour le filtre de 803 nm) et nous avons corrigé les photocourants à chaque longueur d'onde en divisant par la surface du pic de transmission.

Pour mesurer les photocourants en fonction du potentiel nous avons éclairé en lumière blanche pour des raisons de rapidité de mesure et du meilleur rapport signal/bruit.

III.1.3 Résultats

A) Mesures de photocourant en fonction de la longueur d'onde

Les mesures des photocourants à longueur d'onde variable ont été faites pour PcMePy (Me = Zn, Cr) à plusieurs potentiels fixés auxquels les signaux de photocourant sont mesurables. Les résultats sont corrigés en divisant par la surface du pic de transmission du filtre interférentiel. Les courbes de photocourant en fonction de la longueur d'onde sont larges. En raison de l'utilisation d'un monochromateur à filtres interférentiels discrets, certains points peuvent sembler fortement dispersés. Nous n'avons pas essayé de lisser les données, ni attaché une grande importance à cette dispersion. Nous avons appliqué des potentiels de plus en plus réducteurs. Nous nous sommes arrêtés lorsque le photocourant cathodique a commencé à décroître.

1) PcZnPy

Les mesures ont été réalisées dans deux conditions: avec $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (figure III.1.1) et avec MV^{2+} (figure III.1.2). Les allures des courbes photocourant-longueur d'onde sont extrêmement similaires pour ces deux conditions et pour des potentiels différents: Le maximum des photocourants se situe aux environs de 500 nm.

Dans la solution contenant $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ (figure III.1.1), le pic de photocourant à 460 nm est un peu décalé vers le rouge et les photocourants à longueur d'onde inférieure à 420 nm deviennent presque nonmesurables à cause de l'absorption à 416 nm de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$.

Les photocourants aux potentiels plus positifs que -300 mV/ECS sont anodiques et les photocourants changent de sens entre -250 et -300 mV/ECS. Nous présentons les photocourants sous éclairage à 511 nm, auquel les signaux sont les plus forts, en fonction du potentiel (figure III.1.3). Sur

PHOTOCOURANT d'une couche mince de PcZnPy
dans une solution de ferro-ferricyanure
en fonction de la longueur d'onde

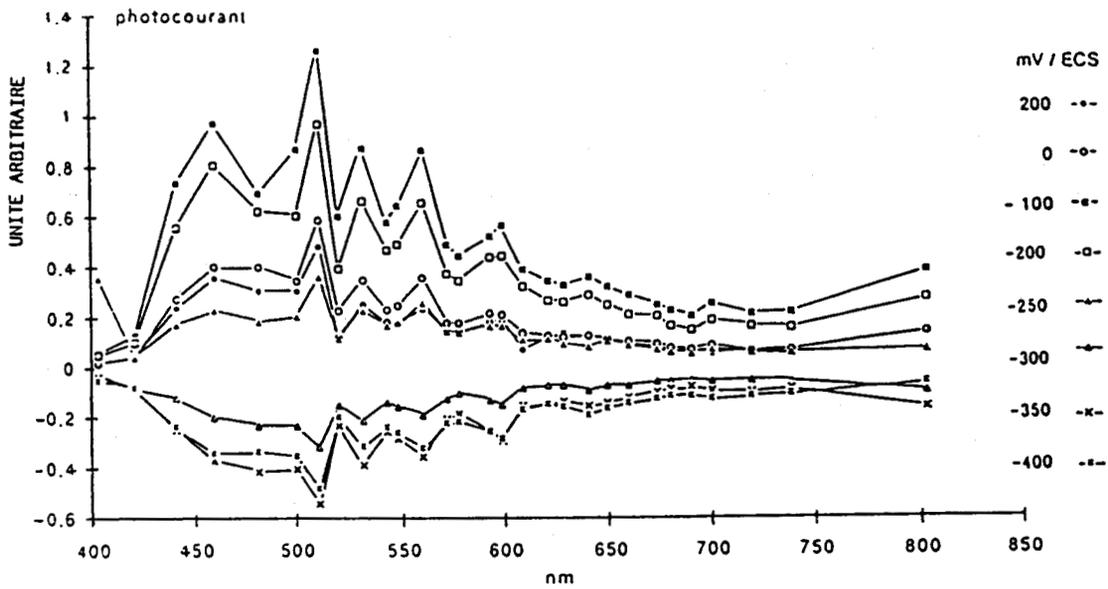


Figure III.1.1

PHOTOCOURANT d'une couche mince de PcZnPy
dans une solution de Methyl-Viologène
en fonction de la longueur d'onde

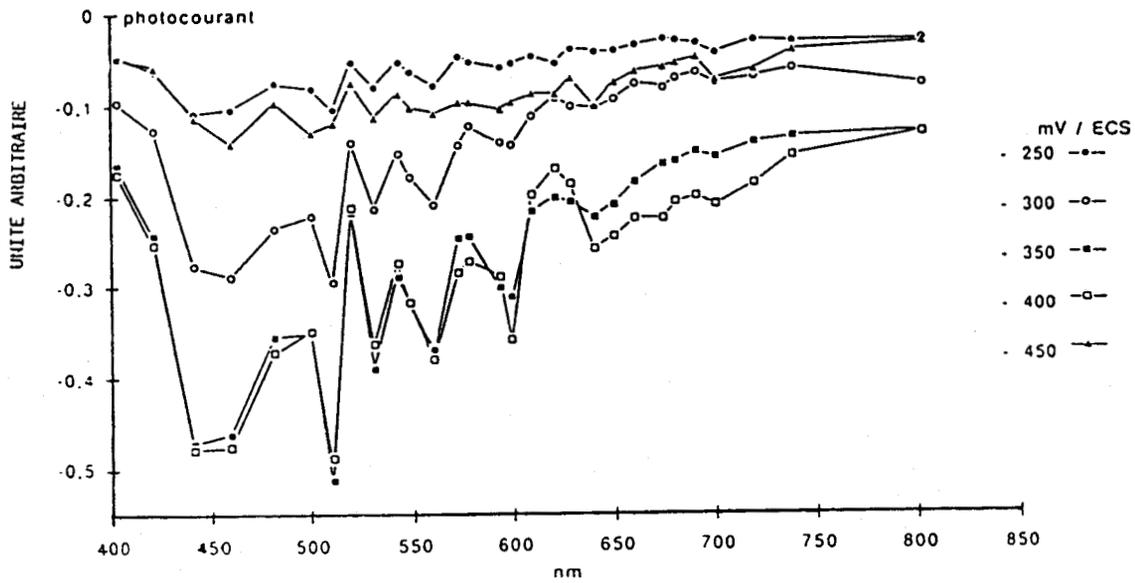


Figure III.1.2

photocourant de PcZnPy en fonction du potentiel
sous eclairment a 511 nm dans une solution millimolaire
en ferro-ferricyanure

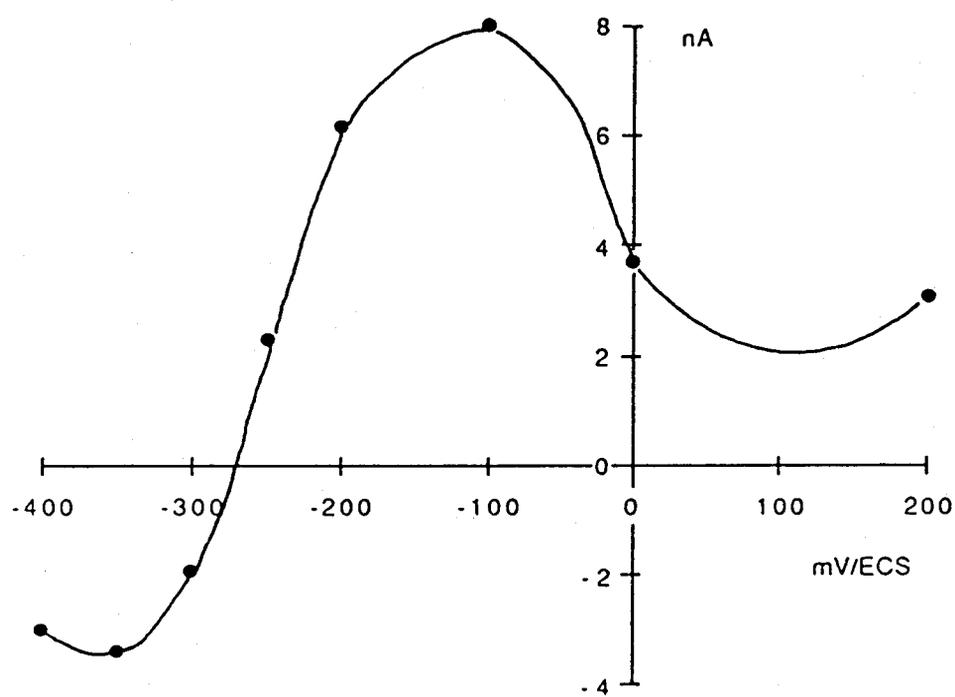


Figure III.1.3



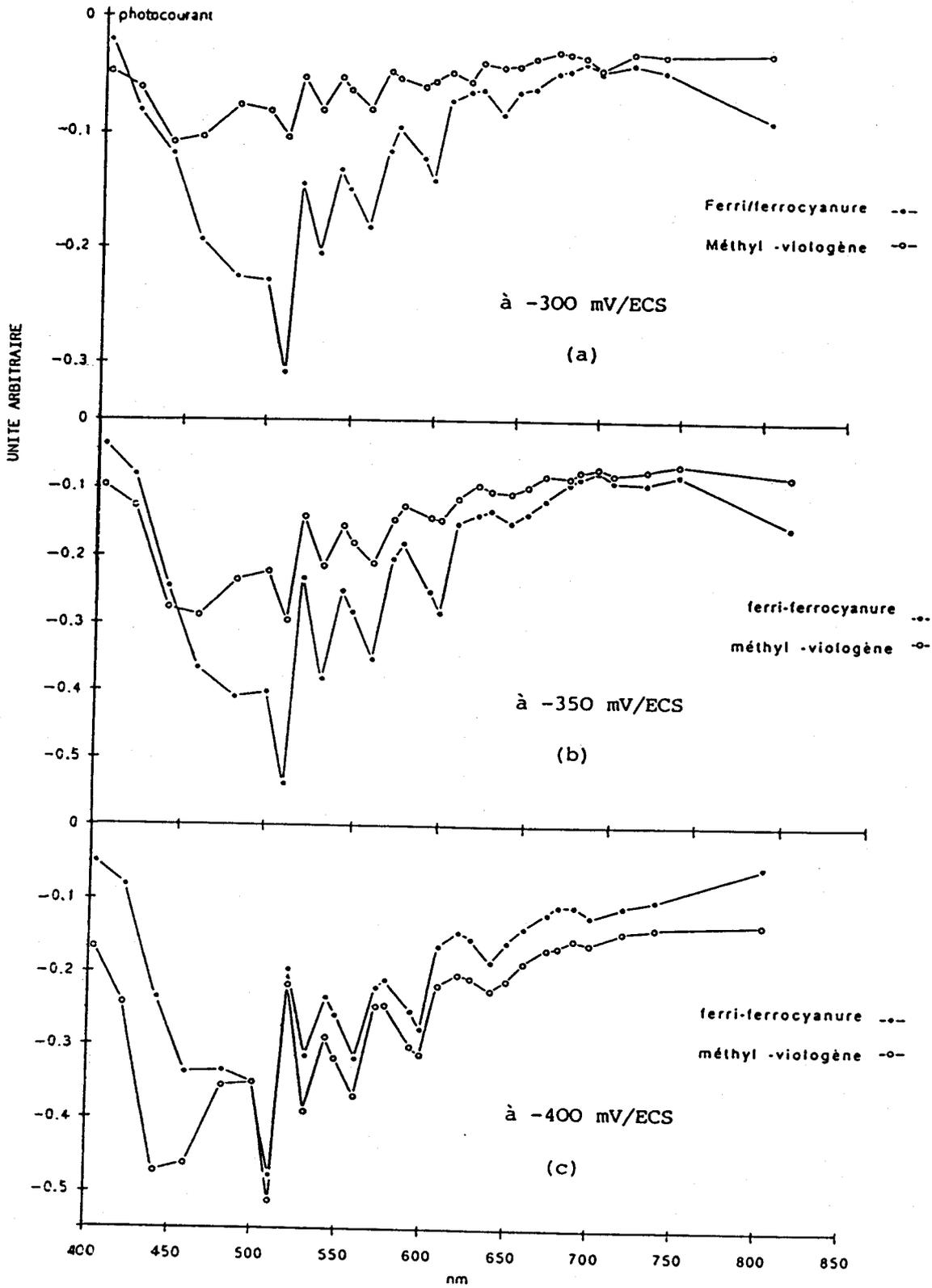


Figure III.1.4

PHOTOCOURANT d'une couche mince de PcZnPy
en fonction de la longueur d'onde



PHOTOCOURANT d'une couche mince de PcCrPy
dans une solution sans couple redox
en fonction de la longueur d'onde

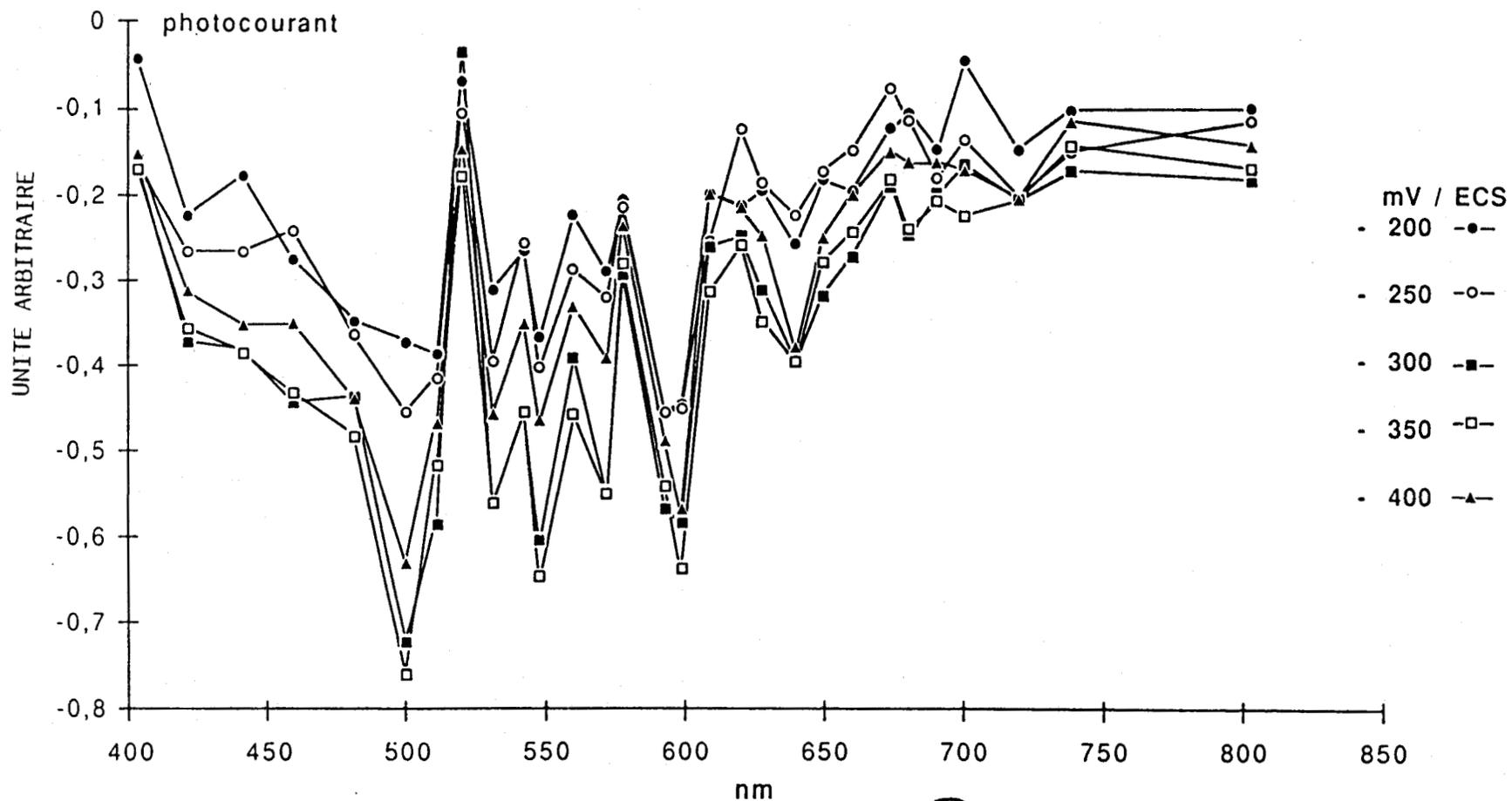


Figure III.1.5



cette figure, le changement du signe de photocourant de la courbe (photocourant)/potentiel se fait à -270 mV/ECS.

Avec MV^{2+} comme couple rédox (figure III.1.2), à potentiel plus positif que -250 mV/ECS, les photocourants sont toujours cathodiques et presque non mesurables, nous reportons ici donc les résultats à -250, -300, -350, -400 et -450 mV/ECS. Les photocourants à 460 nm sont relativement plus importants que ceux à 510 nm, contrairement au cas de $Fe(CN)_6^{3-/4-}$. Un autre phénomène intéressant est que l'on observe des photocourants importants dans le domaine de 660 à 700 nm et ces photocourants deviennent plus importants à environ -400 mV/ECS.

Dans les figures III.1.4.a-c, nous avons comparé les photocourants dans des solutions contenant MV^{2+} et $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ à potentiels -300, -350 et -400 mV/ECS, car à ces trois potentiels les photocourants pour les deux couples rédox sont tous les deux cathodiques et mesurables. Il est intéressant que le photocourant à -0.30 et -0.35 V/ECS avec MV^{2+} est moins important qu'avec $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ et que cette tendance s'inverse à -0.40 V/ECS.

2) PcCrPy

Puisque les photocourants sont toujours cathodiques que la solution soit sans couple rédox, avec MV^{2+} ou $Fe(CN)_6^{3-/4-}$, nous présentons seulement ici les résultats sans couple rédox (figure III.1.5). Les photocourants cathodiques deviennent maxima à -0.35 V/ECS comme le cas de PcZnPy mais le changement en fonction du potentiel est plus doux. Le maximum de photocourant se situe aux environs de 500 nm.

B) Mesures de photocourant en fonction du potentiel

En raison de la dispersion des points sur les courbes photocourant-longueur d'onde, de la diminution d'intensité lumineuse à la traversée des filtres interférentiels et du fait que toutes les longueurs d'onde du spectre visible produisent des photocourants du même signe, les mesures de photocourant en fonction du potentiel ont été réalisées en lumière blanche pour PcMePy (Me = Zn, Cr) dans les solutions avec MV^{2+} ou $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ comme couple rédox, à différents pH. La vitesse de balayage du potentiel est 3 mV/s et le sens de balayage est vers les valeurs négatives. Les maxima d'intensité de photocourant sont décalés vers les potentiels plus négatifs par rapport aux expériences en lumière monochromatique, c'est à cause de la vitesse de balayage de potentiel (3 mV/s) qui est rapide par rapport à la constante de temps de sortie de l'amplificateur (3 s ou 10 s); par contre nous avons attendu la stabilisation pendant les mesures en lumière monochromatique.

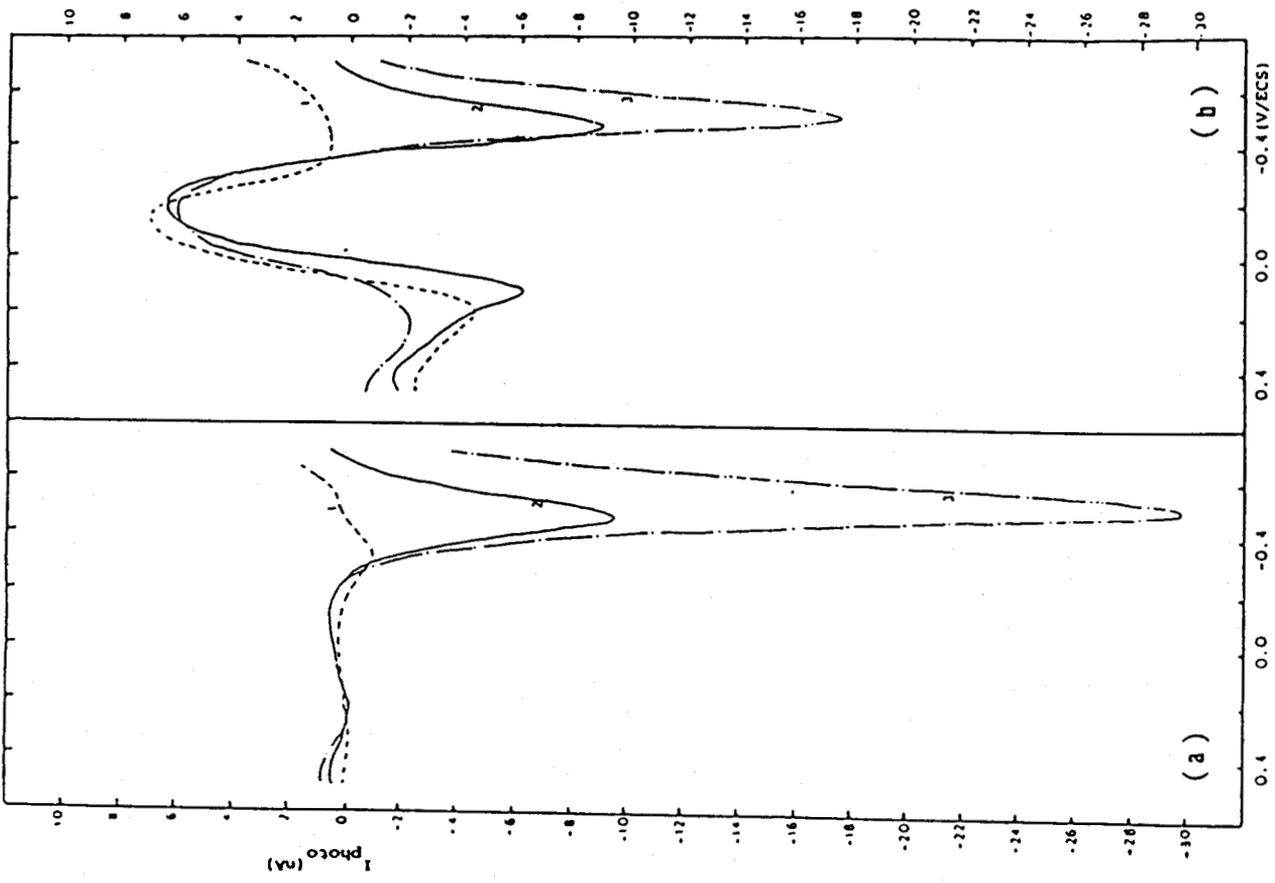


Figure III.1.6 Effet du pH sur PcZnPy déposée sur Pt dans un milieu de (a) 1 mM MV^{2+} , à pH (1) 3.5, (2) 6.4 et (3) 7.5, et (b) 1 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$, à pH (1) 3.5, (2) 6.4 et (3) 7.1.

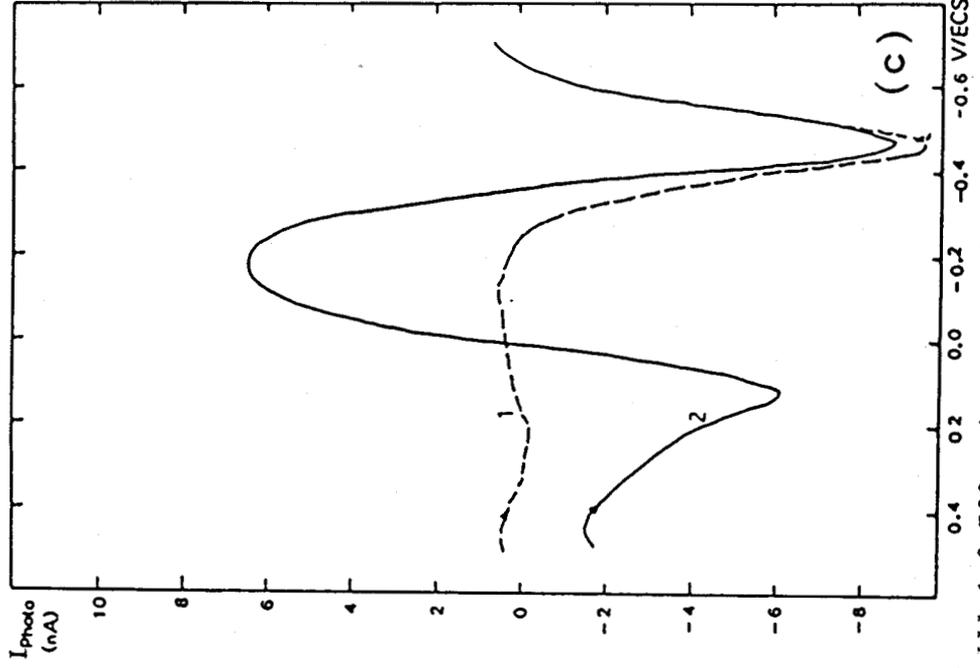


Figure III.1.6 Effet du couple rédox sur PcZnPy/Pt dans un milieu de (1) 1 mM MV^{2+} et (2) 1 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ à pH 6.4.



1) PcZnPy

Nous présentons ici les photocourants en fonction du potentiel dans les solutions de MV^{2+} (figure III.1.6.a) et de $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ (figure III.1.6.b). Dans les deux solutions, à pH 6.4, ils ont un pic de photocourant à la même position, -0.46 V/ECS. Dans les deux solutions, lorsque nous avons augmenté le pH, les pics à -0.46 V/ECS se décalaient vers les potentiels plus négatifs (Cf. Tableau III.1.1) et les intensités de photocourant deviennent plus importantes.

Dans la solution de $Fe(CN)_6^{3-/4-}$, on observe un pic de photocourant anodique important à -0.19 V/ECS dont la position et la hauteur ne changent pas de manière significative en fonction du pH. Pour la solution en MV^{2+} , il n'y a pas de photocourant anodique quelque soit le pH. Nous comparons les deux cas dans la figure III.1.6.c pour montrer plus clairement l'effet de couple rédox. Dans le cas de $Fe(CN)_6^{3-/4-}$, on peut encore observer un pic de photocourant cathodique au potentiel de +0.1 ~ +0.2 V/ECS.

Tableau III.1.1 Potentiel des maxima de photocourant dans les différents milieux.

PcMePy	pH	couple rédox	E à $I_{photo}(max)$ anodique (V/ECS)	E à $I_{photo}(max)$ cathodique (V/ECS)
Zn	6.4	M	/	-0.46
	6.4	F	-0.19	0.12, -0.46
	7.5	M	/	-0.49
	7.1	F	-0.17	0.25, -0.49, -0.76
Cr	6.4	M	/	-0.51, -0.70
	6.4	F	/	0.35, -0.49, -0.69
	10.0	M	/	-0.68, -1.1
	4.6	F	/	0.36, -0.32, -0.53

N.B. Toutes les mesures sont faites dans le milieu KCl 1M et tampon phosphate 0.5M. Pour changer le pH, nous avons ajouté NaOH ou l'acide.

M: MV^{2+} 1mM;

F: $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 1mM.

2) PcCrPy

Nous présentons les courbes de photocourant-potential dans les solutions en MV^{2+} (figure III.1.7.a) et en $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ (figure III.1.7.b) sous éclaircissement blanc à différents pH. Il n'y a pas de photocourant



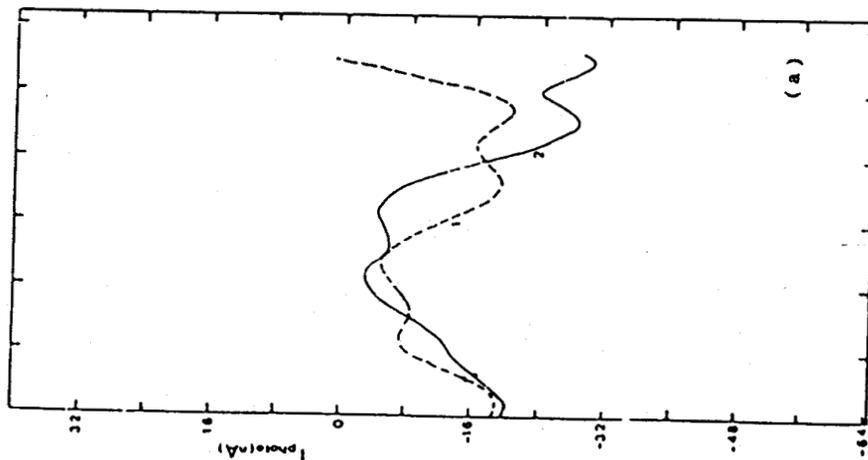


Figure III.1.7 PCCrPy/Pt(4.9mM) dans l'électrolyte de 0.5M Tampon Phosphate et 1mM Fe(CN)₆^{3-/4-}, 1: pH4.6 2: pH6.4

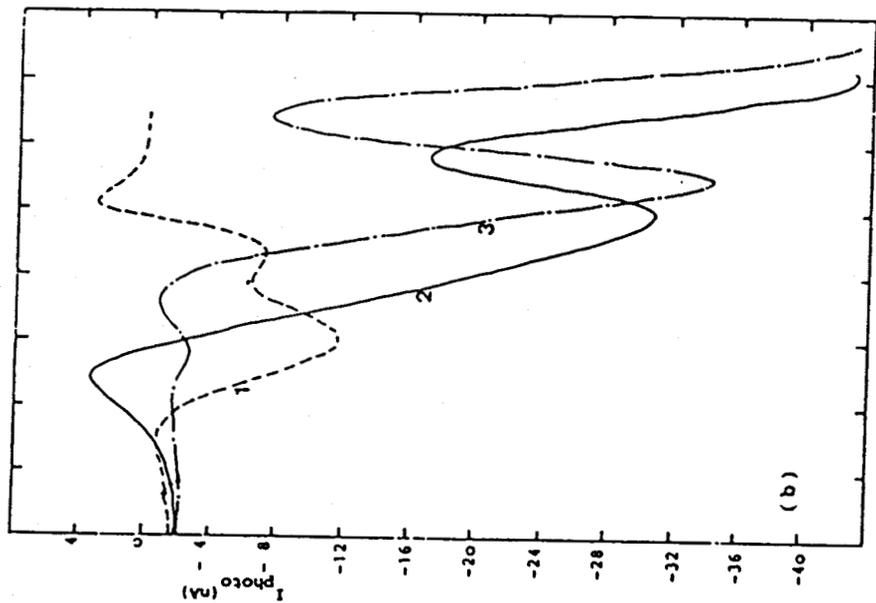


Figure III.1.7 PCCrPy/Pt(4.9mM) dans l'électrolyte de 1M KCl, 0.5M Tampon Phosphate et 1mM Fe(CN)₆^{3-/4-}, 1: pH3 2: pH6.1 3: pH10

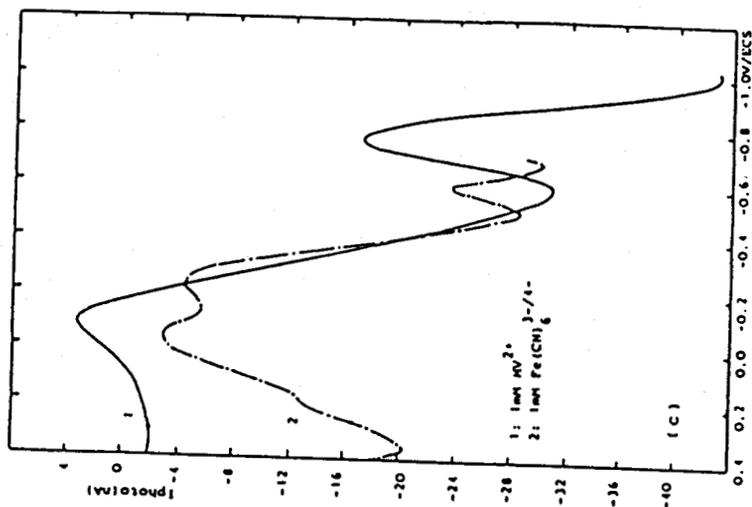


Figure III.1.7 Effet du couple rédox sur PCCrPy/Pt à pH 6.4.



anodique quelque soit le couple rédox.

L'allure des courbes photocourant-potential à potentiel négatif est similaire pour les deux solutions, il y a un pic cathodique à -0.5 V/ECS et l'autre à -0.7 V/ECS à pH 6.4. Les positions de ces deux pics se décalent vers les potentiels plus négatifs et leurs intensités augmentent lors que le pH augmente.

Nous comparons les résultats obtenus à pH 6.4 dans les solutions contenant différents couples rédox dans la figure III.1.7.c. On n'observe pas de photocourants anodiques significatifs, cependant on observe un pic cathodique important à potentiel positif par rapport à ECS dans la solution en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ qu'on ne voit pas dans la solution contenant MV^{2+} .

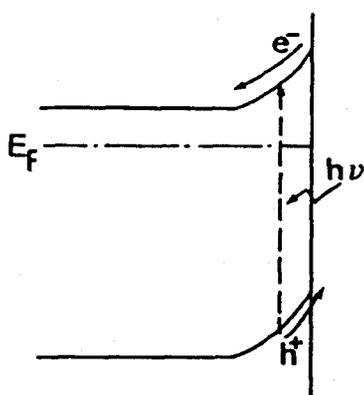
Nous avons résumé tous les résultats dans le tableau III.1.1.

III.1.4 Discussion

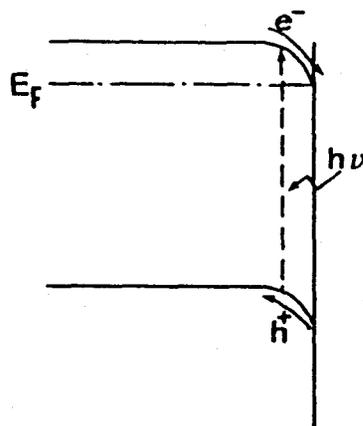
a) PcZnPy

Les courbes de photocourant en fonction de la longueur d'onde en présence du couple ferro-ferricyanure deviennent cathodique pour des potentiels compris entre -250 et -300 mV/ECS. La forme des courbes anodiques et cathodiques est symétrique par rapport au zéro de photocourant. Cette forme de courbe pourrait bien entendu rappeler celle du spectre d'absorption de la forme réduite que nous avons précédemment présenté. Cependant cela pose un problème pour les potentiels supérieurs à -250 mV/ECS puisque le rapport $\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Réd}]}$ sera supérieur à $8 \cdot 10^3$ pour atteindre $3 \cdot 10^{11}$ à 200 mV/ECS. Il est donc clair que ce pic n'est pas dû à la forme réduite.

La similarité entre les formes des courbes de photocourant anodique et cathodique suggère que c'est le même type de transitions qui est mis en jeu dans chaque cas. En fait, on peut interpréter ces résultats en supposant que la couche se comporte comme un semiconducteur de type n dont le potentiel de bande plate se situe aux alentours de -270 mV/ECS. Les photocourants observés pourraient alors être expliqués par des schémas analogues à ceux de la figure I.4.1 tel que:



potentiel plus positif que V_{bp}



potentiel plus négatif que V_{bp}

Il est clair que dans l'hypothèse des bords de bandes fixes, les spectres d'action seront similaires. Cependant le V_{bp} défini de cette manière est différent de celui obtenu par les courbes de Mott-Schottky.

De tels schémas permettent aussi d'expliquer la différence de comportement entre le couple MV^{2+} et le ferri-ferrocyanure. Dans ce dernier cas, il peut y avoir des photocourants anodiques car il y a une grande quantité de niveaux donneurs (ferrocyanure) dans la solution susceptibles d'être oxydés par les trous émis. Dans le cas de MV^{2+} , il n'y a pas d'espèces capables d'accepter les photo trous et donc il n'y a pas de photocourant anodique. Dans le cas des photocourants cathodiques, la situation est la même quelque soit le couple rédox, ce qui simple donc indiquer que le solvant joue lui même le rôle d'accepteur.

Un simple examen de la figure III.1.4 montre cependant que cette explication, bien que correcte dans ces grandes lignes, ne permet pas une interprétation complète des phénomènes. En effet, entre -300 et -400 mV, les photocourants obtenus dans le rouge en présence de MV^{2+} deviennent plus importants que ceux obtenus avec le ferro-ferricyanure.

L'apparition de photocourants dans les longueurs d'ondes correspondant au rouge se fait à des potentiels correspondant à l'apparition de la première vague de réduction de la couche (figure II.3.3). En accord avec les conclusions du chapitre II, nous pouvons considérer que cette photoactivité correspond à la formation d'un complexe entre $PcZnPy^-$ et MV^{2+} . Le photocourant cathodique atteint un maximum vers -0.5 V/ECS puis décroît. D'après les mesures de capacité, cet effet se produit à l'interface colorant-solution et ne modifie pas les propriétés de la couche.

b) PcCrPy

Quelque soit le potentiel appliqué, les photocourants ne sont jamais anodiques. Il n'est donc pas possible d'obtenir une estimation du potentiel de bandes plates de cette façon. Les spectres d'action en dépit de la dispersion des points semblent indiquer la présence de deux pics situés à 500 et 550 nm. Dans des conditions identiques, les photocourants sont plus intenses que dans le cas de PcZnPy. La différence entre les deux couples rédox utilisés est montrée sur la figure III.1.7.c. Les deux courbes sont extrêmement semblables aux potentiels de l'ordre de -0.5 V ce qui indique que contrairement à PcZnPy, il ne se forme pas de complexe entre PcCr(II)Py et MV^{2+} ou $Fe(CN)_6^{3-/4-}$. Par contre la différence est observée bien avant le potentiel de réduction de PcCr(III)Py ce qui est conforme avec la formation de complexes que nous avons supposé du chapitre II. Il est à noter que de faibles photocourants anodiques sont obtenus en lumière blanche en présence de MV^{2+} , cela montre que de telles mesures provoquent l'excitation de plusieurs niveaux électroniques. Les mesures en lumière blanche sont plus rapides à réaliser mais doivent être interprétées avec prudence.

Les mesures photoélectrochimiques montrent qu'une partie des résultats peut être interprétée en utilisant le formalisme de la jonction semiconducteur-électrolyte, mais que la formation de complexes avec des molécules en solution devait être prise en ligne de compte.

III.2 PHOTOLUMINESCENCE IN SITU DES COUCHES MINCES DE PcMePy

III.2.1 Introduction

La luminescence d'un semiconducteur est habituellement étudiée au moyen d'une irradiation lumineuse d'énergie supérieure à E_g . Il est intéressant d'utiliser cette technique au contact de l'électrolyte, car le potentiel d'électrode constitue un paramètre supplémentaire, susceptible de faire varier l'intensité de la luminescence.

En 1983, l'équipe de BARD [83] a utilisé cette technique sur le semiconducteur ZnS colloïdal dopé ou nondopé. En 1986, l'équipe de NAKATO [84] a utilisé cette méthode sur électrode de n-GaP.

Nous avons utilisé cette technique sur les couches minces de PcMePy puisqu'elles sont photosensibles et possèdent un caractère de semiconducteur.

III.2.2 Théorie

Les substances luminescentes réémettent, sous forme d'énergie lumineuse, une partie de l'énergie emmagasinée lors de l'absorption d'un rayonnement lumineux. La lumière est réémise à une longueur d'onde supérieure à celle de la radiation absorbée.

Pour les systèmes de molécules isolées nous rappelons les processus désactivants principaux dans un diagramme de JABLONSKI dans la figure suivante [85].

Pour les systèmes solides dont les niveaux d'énergie discrets de molécules isolées se recouvrent et deviennent les bandes d'énergie, nous décrivons ici un modèle de photoluminescence en détail.

Dans la figure III.2.1 nous avons montré quatre processus réactifs pour une électrode de semiconducteur dans l'électrolyte sous illumination. Quand $h\nu > E_g$, il y a une absorption importante et elle produit des paires électron-trous, le système est alors hors d'équilibre. Si c'est un système $E_{CS} > E_{Redox}$ comme figure III.2.1, il y aura au moins trois processus pour consommer les électrons excités. Une radiation à longueur d'onde supérieure à celle de la radiation absorbée, le transfert de charge de la bande de conduction du semiconducteur aux états d'espèce Ox dans l'électrolyte et la recombinaison des paires électron-trous.

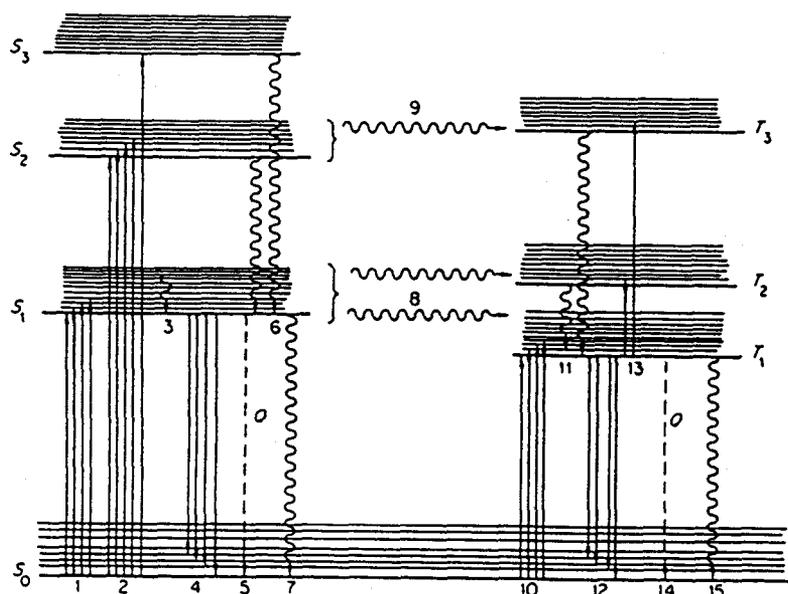


Diagramme de JABLONSKI: les processus désactivants principaux dans les molécules polyatomiques (cinétique unimoléculaire, sec^{-1}).

(1) Absorption (10^{15}) $S_0 \rightarrow S_1$. (2) Absorption (10^{15}) $S_0 \rightarrow S_2 S_3 \dots$
 (3) Relaxation vibrationnelle (10^{12}) S_1 . (4) Fluorescence ($10^9 - 10^6$) $S_1 \rightarrow S_0$.
 (5) Quenching bimoléculaire ($k_Q[Q]$) $S_1 \rightarrow S_0$. (6) Conversion interne et relaxation vibrationnelle (10^{12}) $S_n \rightarrow S_1$. (7) Conversion interne et relaxation vibrationnelle (?) $S_1 \rightarrow S_0$. (8) Traversée intersystématique (10^7) $S_1 \rightarrow T_2, T_1$. (9) Traversée intersystématique (?) $S_n \rightarrow T_n$ (peut-être trop lent pour concourir à (6)). (10) Absorption (10^{15}) $S_0 \rightarrow T_1$.
 (11) conversion intérieur et relaxation vibrationnelle (10^{12}) $T_n \rightarrow T_1$.
 (12) Phosphorescence ($10^3 - 10^{-2}$) $T_1 \rightarrow S_0$. (13) Absorption (10^{15}) $T_1 \rightarrow T_n$.
 (14) Quenching bimoléculaire ($k_Q[Q]$) $T_1 \rightarrow S_0$. (15) Traversée intersystème et relaxation vibrationnelle ($10^4 - 10^{-2}$) $T_1 \rightarrow S_0$.

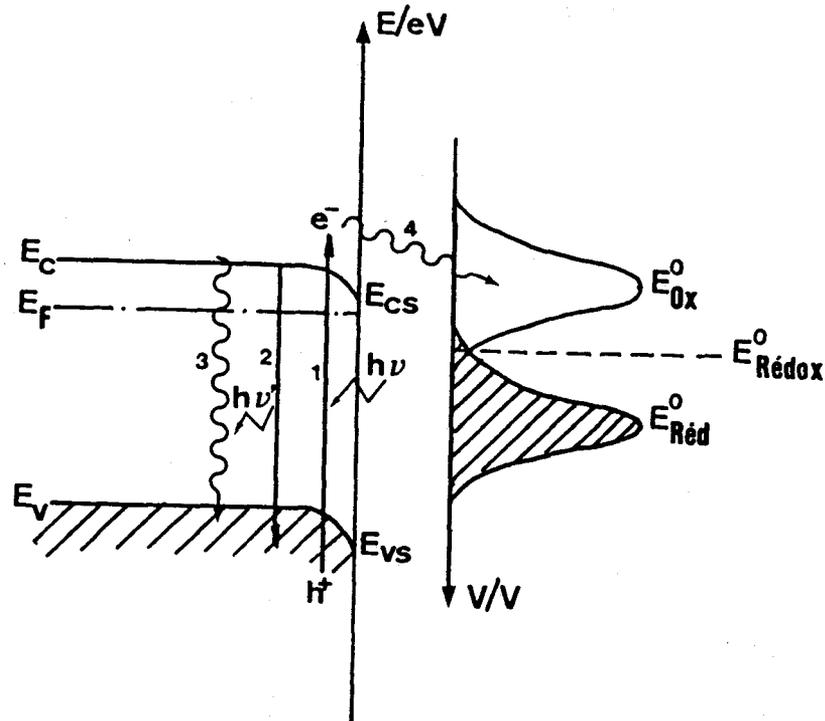
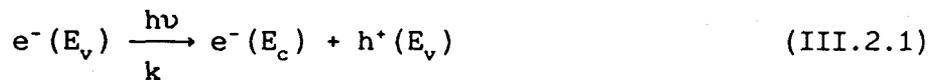


Figure III.2.1 Diagramme des niveaux d'énergie par illumination d'un semiconducteur montrant: (1) la transition d'absorption, (2) la transition de luminescence, (3) la recombinaison de paires électron-trous et (4) le transfert de charge du semiconducteur au couple rédox dans la solution.

Pour notre système de couche mince, nous pouvons décrire aussi les processus à l'aide du mécanisme suivant:

excitation vers la bande de conduction:



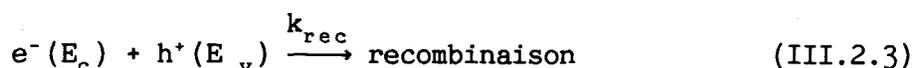
ici $\nu \geq E_g/h$,

la luminescence émise:



ici $\nu' \leq \nu$ et $\nu' \geq E_g/h$,

la recombinaison des électrons de la bande de conduction avec les trous:



le transfert de charge de la bande de conduction aux états d'espèce Ox:



Il y a peut-être d'autre processus, mais ceux-ci sont les principaux.

Supposons que l'on atteigne un état stationnaire. A partir des équations (III.2.1) - (III.2.4), nous pouvons obtenir l'équation suivante:

$$k I = k_{tr} n_s^* D_{Ox} + k_{rec} n_s^* p_s^* + k_1 n_s^* \quad (\text{III.2.5})$$

où k , k_{tr} , k_{rec} , et k_1 sont des constantes de vitesse des réactions, n_s^* la densité d'électrons dans la bande de conduction en surface sous illumination, p_s^* la densité de trous de la bande de valence en surface sous illumination, I l'énergie lumineuse incidente et D_{Ox} la densité des états vacants (Ox) au niveau du bord de la bande de conduction.

Nous pouvons obtenir le rendement quantique Φ pour la luminescence du semiconducteur:

$$\Phi = \frac{k_1 n_s^*}{k I} = \frac{k_1}{k_{tr} D_{Ox} + k_{rec} p_s^* + k_1} \quad (\text{III.2.6})$$

Sous illumination d'énergie constante, p_s^* est quasiment constant, D_{Ox} est constant quand on change la polarisation de la couche mince puisque les bords des bandes ne bougent pas en fonction du potentiel. Néanmoins, la constante de vitesse du transfert d'électrons, k_1 , dépend du potentiel appliqué sur l'électrode:

$$k_{tr} = k^* \exp(-\alpha n f (E - E^*)) \quad (\text{III.2.7}) [86]$$

où k^* est la constante de vitesse hétérogène standard, α le coefficient de transfert, n le nombre électrons par molécule oxydée ou réduite, $f = F/RT$, E le potentiel d'une électrode par rapport à une référence et E^* le potentiel standard d'une demi-réaction. Si on polarise négativement

l'électrode de travail, k_{tr} augmente, Φ diminue. Nous pouvons donc obtenir des informations sur le processus du transfert d'électrons à l'aide des spectres de luminescence *in situ*.

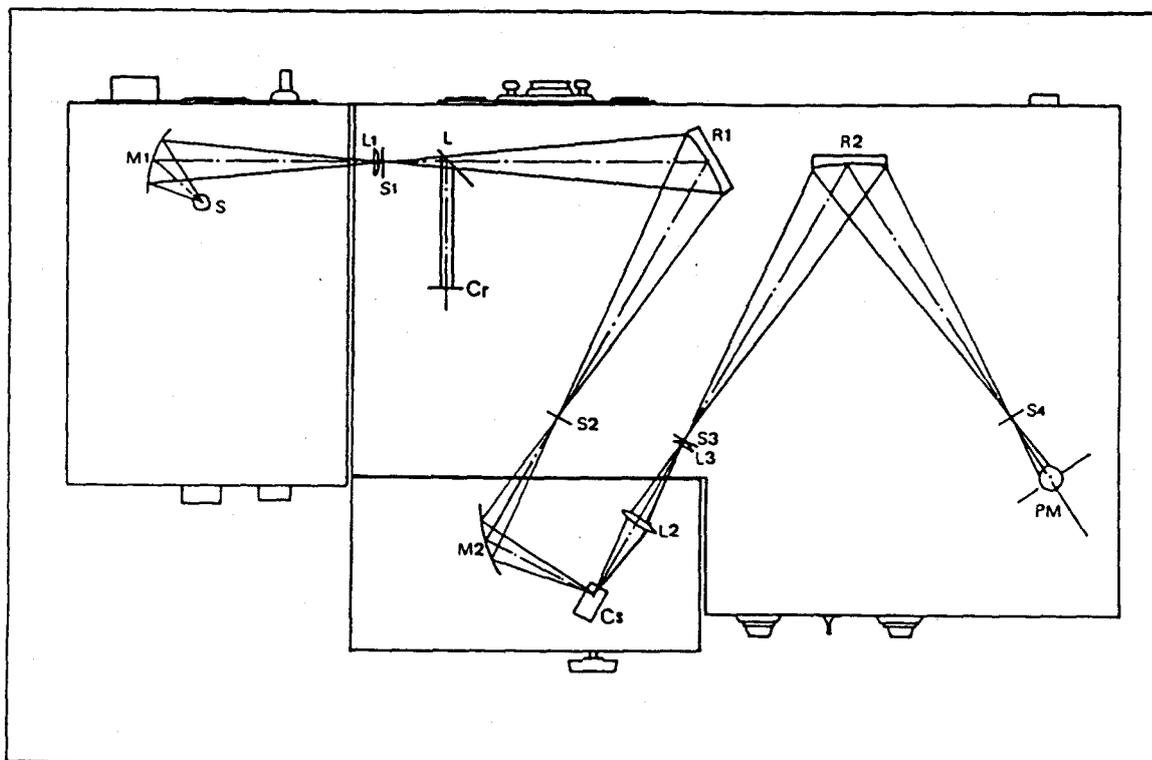


Figure III.2.2 Schéma de l'appareil de luminescence

S	Source	M2	Miroir torique
M1	Miroir elliptique	Cs	Cuve échantillon
L1	Lentille d'entrée	L2	Lentille
S1	Fente d'entrée d'excitation	L3	Lentille
L	Lame de quartz	S3	Fente d'entrée d'émission
Cr	Cellule de référence	R2	Réseau d'émission
R1	Réseau d'excitation	S4	Fente de sortie d'émission
S2	Fente de sortie d'excitation	PM	Photomultiplicateur

III.2.2 Méthodologie

Nous avons mesuré les spectres de luminescence des couches minces de PcMePy (Me = Zn, Cr) déposées sur Pt en utilisant un appareil JOBIN-YVON JY 3D (figure III.2.2) qui permet de mesurer les spectres d'émission de

luminescence ($\lambda_{\text{excitation}}$ fixe et $\lambda_{\text{detection}}$ variable) ou d'excitation de luminescence ($\lambda_{\text{excitation}}$ variable, $\lambda_{\text{detection}}$ fixe). Les spectres obtenus ne sont pas corrigés pour tenir compte de l'émission de la lampe, ni de la réponse du photomultiplicateur. Pour pouvoir mettre le dépôt de PcMePy, la contre-électrode de Pt et l'électrode de référence dans le compartiment échantillon du spectrofluorimètre, nous avons utilisé une cuve de $10 \times 20 \times 44$ mm. La polarisation de la couche est réalisée par un potentiostat (modèle PRG 5). Les essais sont faits dans le milieu 1 M de KCl et 0.5 M de tampon phosphate. Pour changer le pH de la solution, nous avons ajouté NaOH.

III.2.3 Résultats

L'intensité des spectres de luminescence est relativement faible et dépend fortement de l'orientation de la couche par rapport au faisceau de mesure. La différence entre l'absence de luminescence et l'obtention d'un spectre correct est parfois l'affaire de quelques dixièmes de millimètre. Dans ces conditions, la comparaison des spectres obtenus sur des couches différentes ou ayant été déplacées ne peut être que qualitative. Par contre, la variation du potentiel se faisant *in situ*, nous pouvons nous assurer que les effets observés ne sont pas des "artefacts" expérimentaux. La sensibilité de l'appareillage permet d'obtenir des signaux correspondant à des phénomènes très faibles mais que l'on peut mesurer avec un excellent rapport signal/bruit. Dans un certain nombre de cas, il faut prendre les résultats obtenus avec beaucoup de précautions.

Dans le cas de molécules isolées, ou en interactions faibles (solutions diluées), il est classique de considérer que le spectre d'excitation correspond au spectre d'absorption. Cependant, il est bien connu que les interactions entre molécules inhibent la luminescence. Dans le cas des couches de colorants, il est clair que les interactions entre molécules voisines sont extrêmement fortes, ce qui conduit à une modification complète du spectre d'absorption. Il est à noter que ce dernier couvre la plus grande partie du spectre visible et qu'il n'y a quasiment pas de régions totalement transparentes. La forme du spectre d'excitation ne correspondra donc pas forcément au spectre d'absorption. Les probabilités d'émission de l'état excité ne correspondent pas forcément à la probabilité d'absorption.

De même, dans le cas d'échantillons solides, il est assez fréquent de trouver plusieurs spectres de luminescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation, et c'est ce que nous avons aussi observé.

Dans tous les cas étudiés, le spectre d'émission de luminescence est constitué d'une bande extrêmement large (100 nm dont la position change avec la longueur d'onde d'excitation). Le déplacement, ainsi que la largeur

de ces raies ne correspond pas à un effet RAMAN. Nous attribuons ces diverses raies à des émissions provenant de divers états dans la bande de conduction.

Nous avons choisi de concentrer notre étude sur les spectres d'excitation bien que la multiplicité des bandes de luminescence observables ne permette pas une bonne interprétation des phénomènes observés. Ce choix a été dicté par la similitude de ces spectres et des courbes de photocourant en fonction des longueurs d'onde.

Nous avons réalisé des mesures du spectre d'excitation en absence de couple rédox, et en présence de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ ou de méthylviologène. L'effet du pH a été très faible de pH 6.4 à 7.6.

1) PcZnPy

Le spectre d'excitation est très large et ne reflète pas le spectre d'absorption de la couche correspondante. Il se comporte d'un pic aux alentours de 480 nm extrêmement bien reproductible. Un certain nombre d'oscillations dont l'origine n'est pas claire sont observées autour de cette valeur. La bosse qui est observée à 600 nm sur la figure III.2.3 est caractéristique des "artefacts" qui peuvent être introduits par cette méthode: ce pic n'apparaît pas à pH 7.6, pas plus qu'en présence de couple rédox. L'effet du potentiel appliqué à la couche se fait sentir à partir de -0.4 V/ECS tout comme pour le spectre optique. Le spectre d'excitation décroît au fur et à mesure que le potentiel devient plus négatif. A l'exception des spectres obtenus en présence de MV^{2+} , aucune nouvelle ligne n'est observée. Il est à noter qu'en présence du couple ferri-ferrocyanure, le spectre est coupé au dessus de 450 nm en raison de l'absorption intense de ce composé ($\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ nm}$).

Ainsi qu'on peut le voir sur le tableau accompagnant les figures III.2.7-9, plusieurs émissions de luminescence sont observées. Il est à noter que ces courbes ont été obtenues séparément mais sans déplacement de la couche à l'intérieur du spectrofluorimètre cependant le rapport d'amplification a été modifié pour mettre en évidence la brusque variation de l'intensité du signal de luminescence en fonction du potentiel appliqué. Les courbes obtenues sans couple rédox ou en présence du couple ferri-ferrocyanure montrent principalement une brusque variation de l'intensité de luminescence à des potentiels voisins de celui de la réduction bien que la séparation entre les courbes obtenues à diverses longueurs d'onde soit supérieure à 50 mV. Une émission de luminescence très faible est obtenue à l'aide d'une excitatrice à 606 nm. Sa intensité est de 10 à 100 fois inférieure à celle des autres pics ce qui fait que cette variation originale n'est pas observée dans le spectre d'excitation

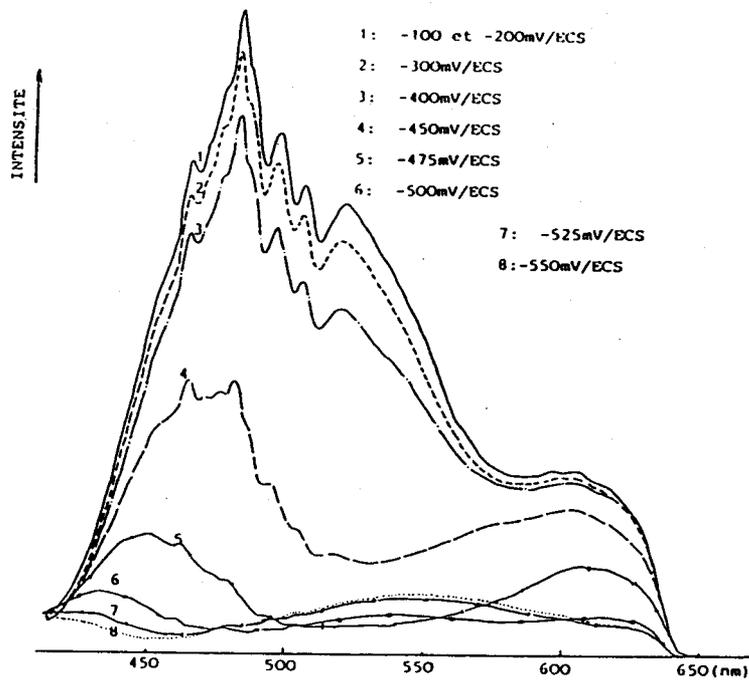


Figure III.2.3. Spectre d'excitation de la couche de PcZnPc déposée sur Pt ($\lambda_{\text{fluor}}=786\text{nm}$) dans le milieu sans couple rédox, pH6.4 .

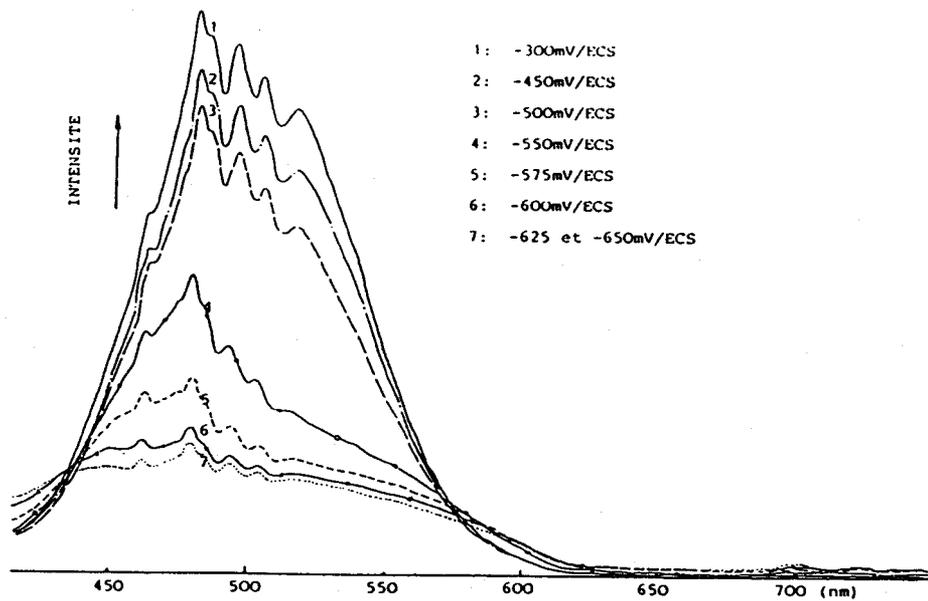


Figure III.2.4. Spectre d'excitation de la couche mince de PcZnPc déposée sur Pt ($\lambda_{\text{fluor}}=786\text{nm}$) dans le milieu sans couple rédox, pH7.6 .

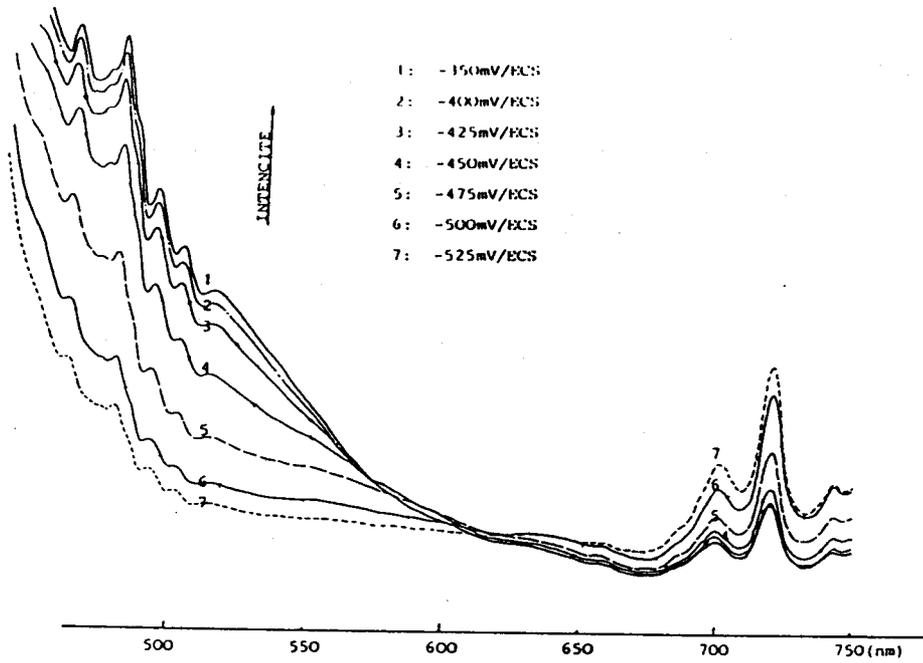


Figure III-2.5. Spectre d'excitation de la couche mince de PcZnPy déposée sur Pt ($\lambda_{em} = 786 \text{ nm}$) dans le milieu de $1 \text{ mM } \text{MV}^{2+}$ (pH6.4).

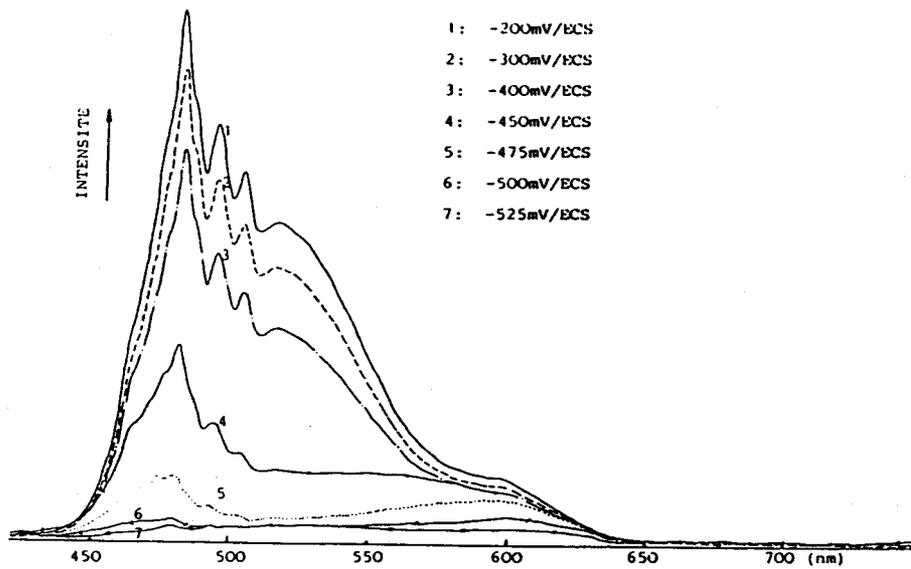


Figure III.2.6. Spectre d'excitation de la couche mince de PcZnPy déposée sur Pt ($\lambda_{fluo} = 786 \text{ nm}$) dans le milieu de $1 \text{ mM } \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, pH6.4.

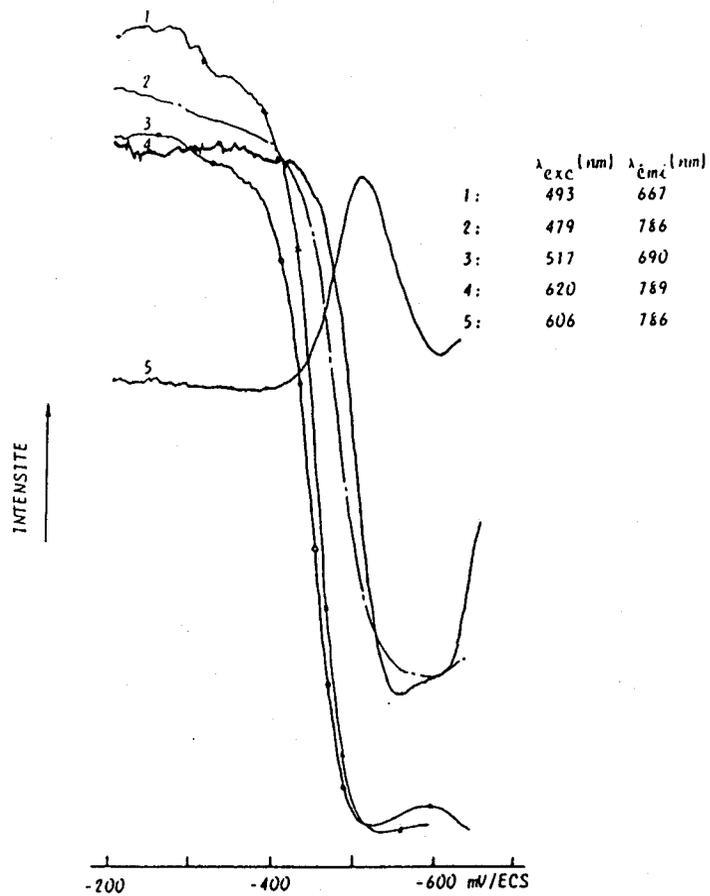


Figure III.2.7. Intensité de luminéscence de la couche mince de PcZnPc déposée sur Pt en fonction du potentiel, dans le milieu sans couple rédox (pH6.4).

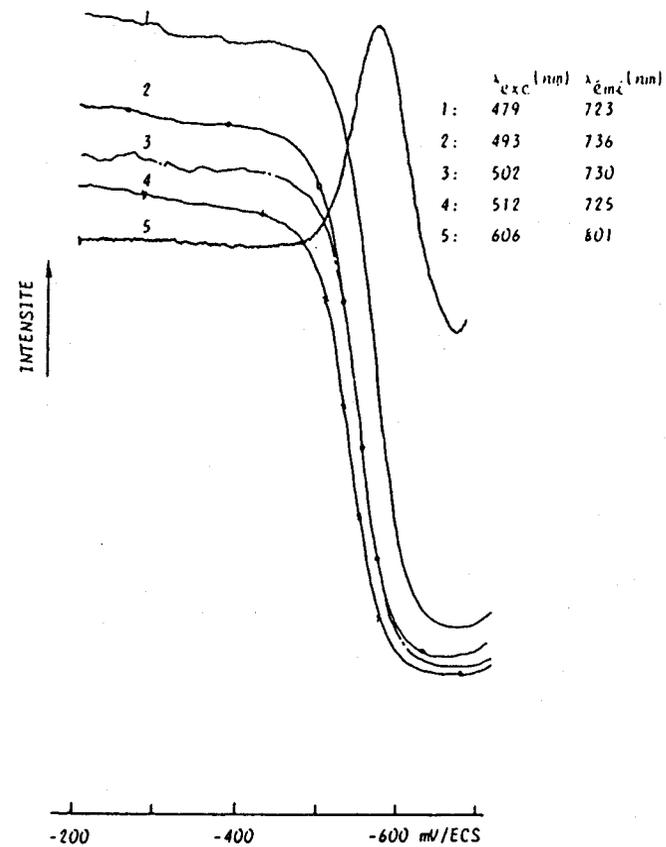


Figure III.2.8 Intensité de luminéscence de la couche mince de PcZnPc déposée sur Pt en fonction du potentiel, dans le milieu sans couple rédox (pH7.6).

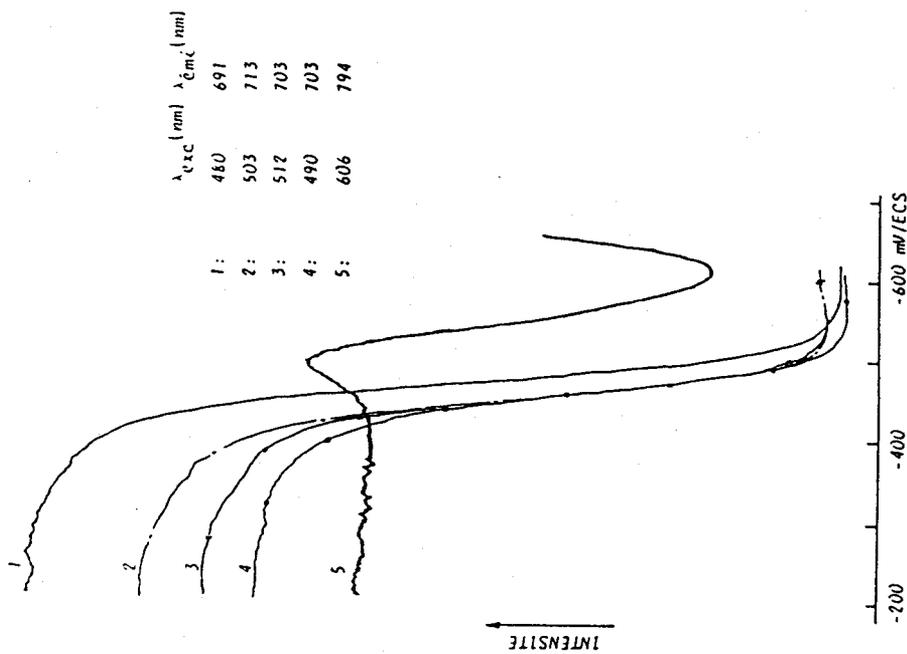


Figure III.2.9. Intensité de luminescence de la couche mince de PcZnPy déposée sur Pt en fonction du potentiel, dans le milieu de $1\text{ mM Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ (pH6.4).

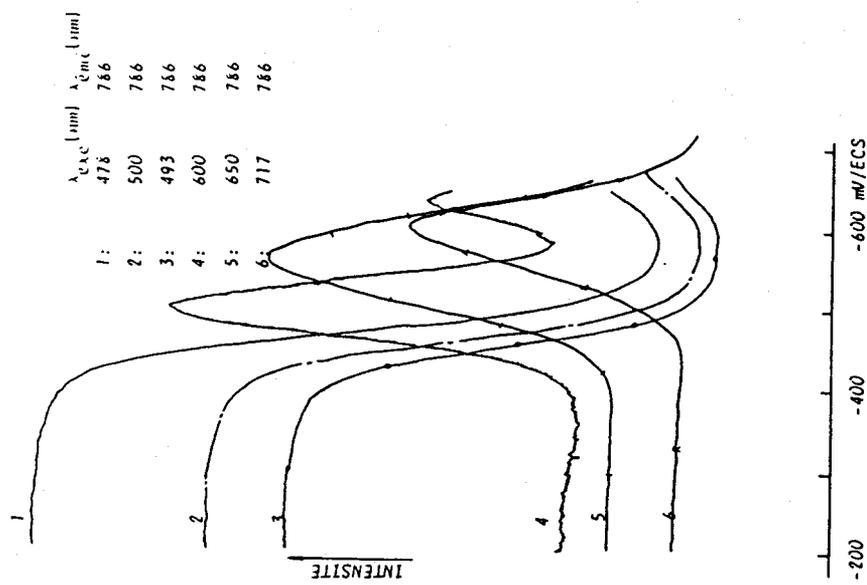


Figure III.2.10 Intensité de luminescence de la couche mince de PcZnPy déposée sur Pt en fonction du potentiel, dans le milieu de $1\text{ mM H}_2\text{O}_2$ (pH6.4).



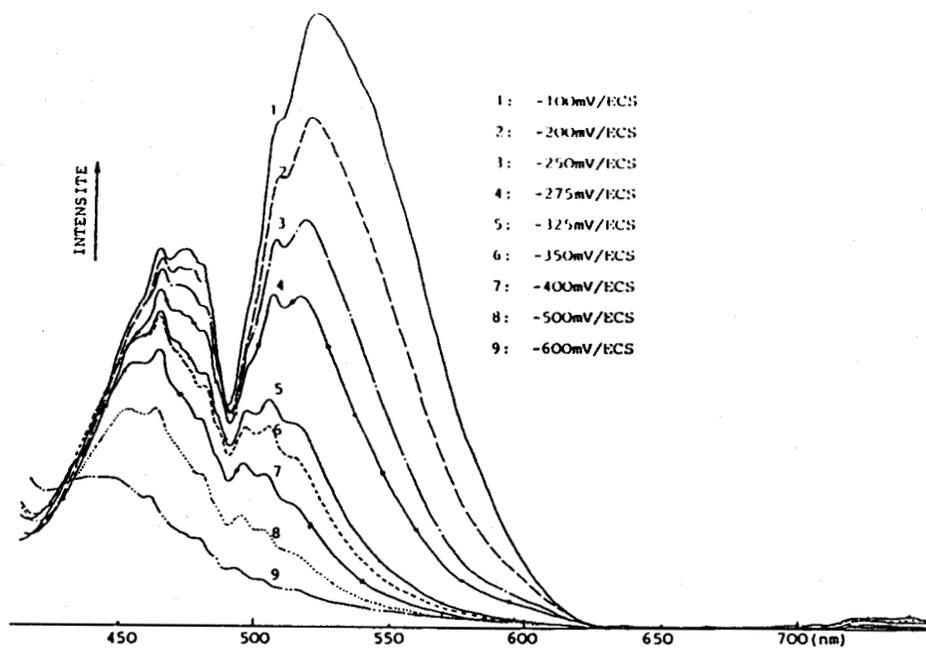


Figure III.2.11 Spectre d'excitation de la couche mince de PcCrPy déposée sur Pt ($\lambda_{\text{fluo}}=786\text{nm}$) dans le milieu sans couple rédox, pH6.4 .

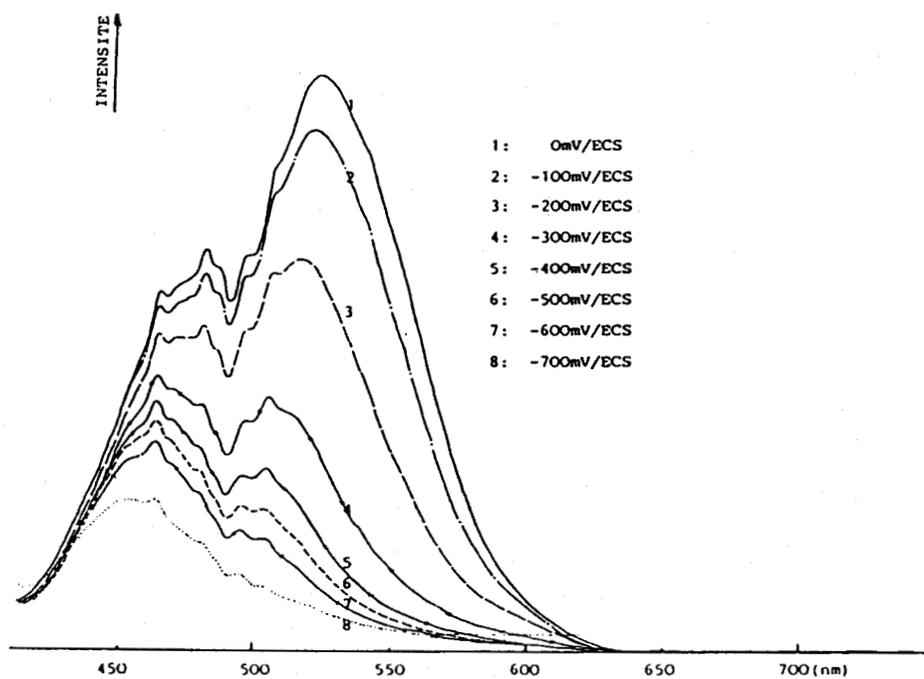


Figure III.2.12 Spectre d'excitation de la couche mince de PcCrPy déposée sur Pt ($\lambda_{\text{fluo}}=786\text{nm}$) dans le milieu sans couple rédox, pH8.0 .

Figure III.2.13 Spectre d'excitation de la couche mince de PCCrPy déposée sur Pt (λ_{fluor}=786nm) dans le milieu de 1mM Fe(CN)₆^{3-/4-}, pH6.4.

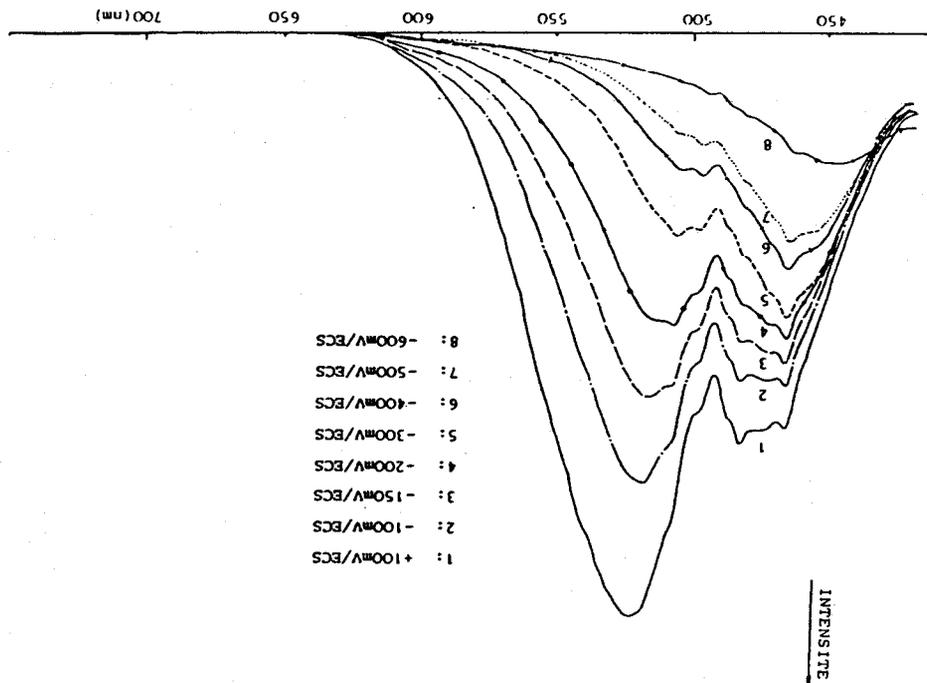
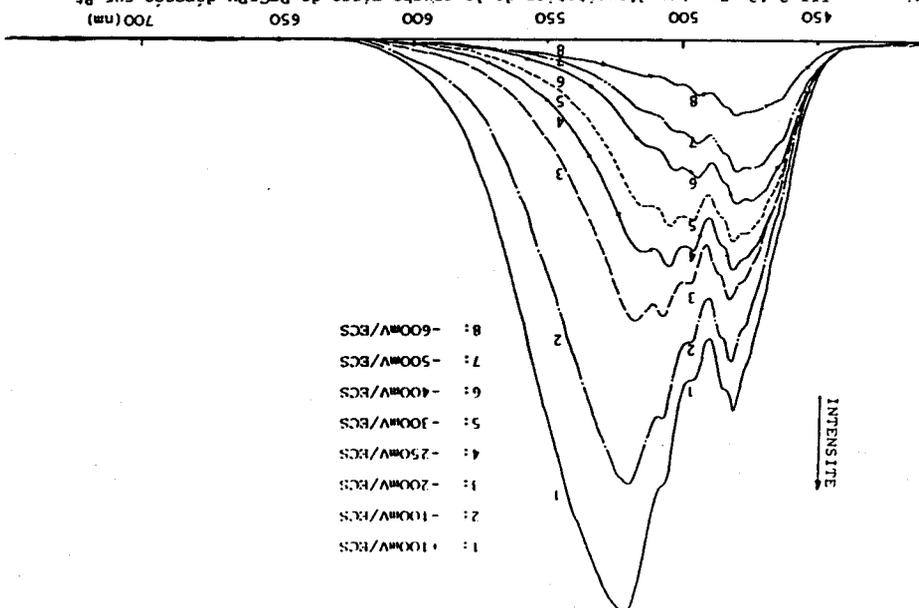


Figure III.2.14 Spectre d'excitation de la couche mince de PCCrPy déposée sur Pt (λ_{fluor}=786nm) dans le milieu de 1mM Fe²⁺, pH6.4.



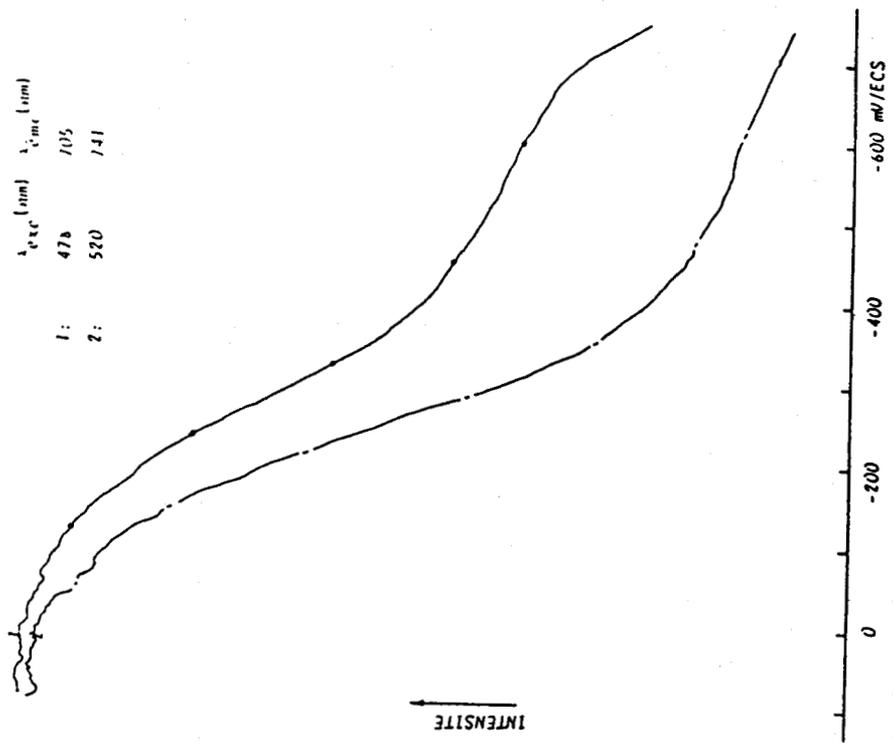


Figure III.2.16 Intensité de luminescence de la couche mince de PcCaPy déposée aux Pt en fonction du potentiel, dans le milieu sans couple redox (pH 8.0).

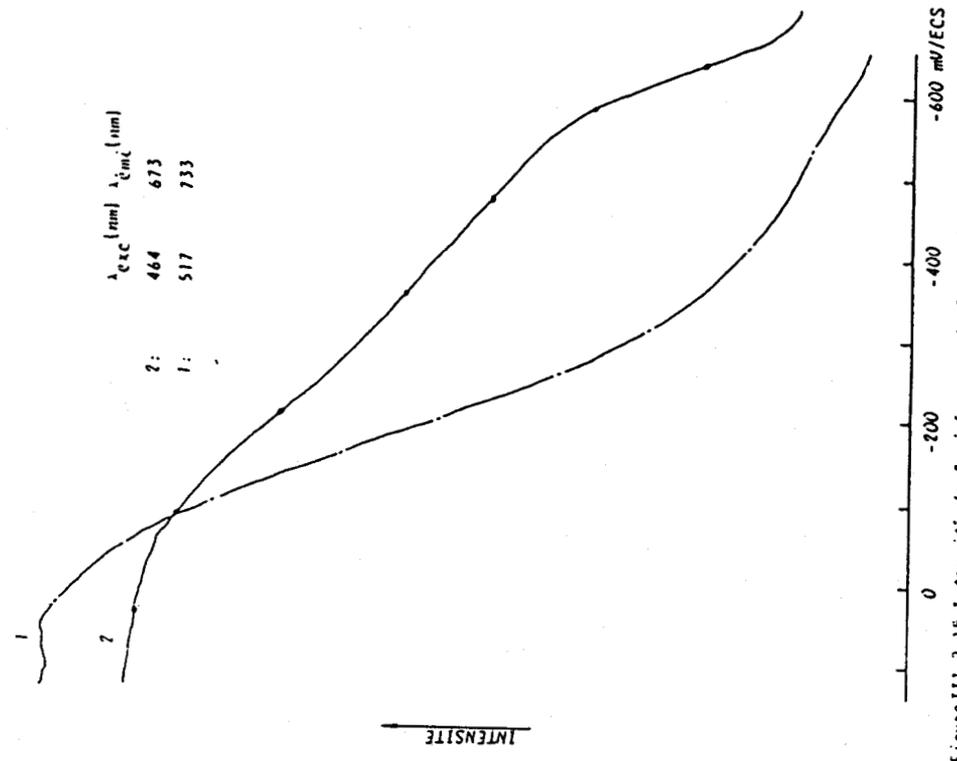


Figure III.2.15 Intensité de luminescence de la couche mince de PcCaPy déposée aux Pt en fonction du potentiel, dans le milieu sans couple redox (pH 6.4).



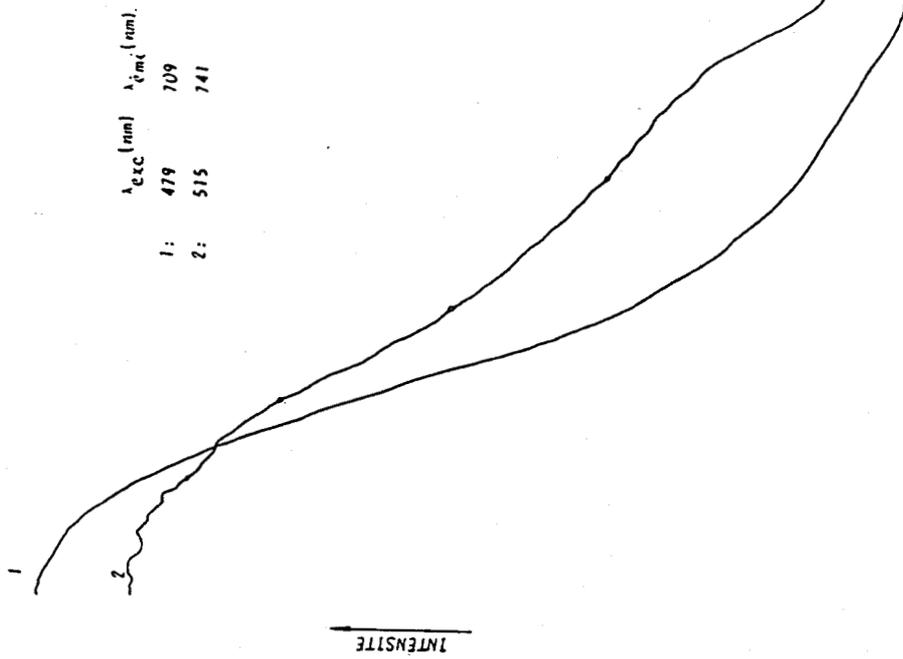


Figure III.2.18 Intensité de luminescence de la couche mince de Pt déposée sur Pt en fonction du potentiel, dans le milieu de 1M H_2SO_4 (pl6.4).

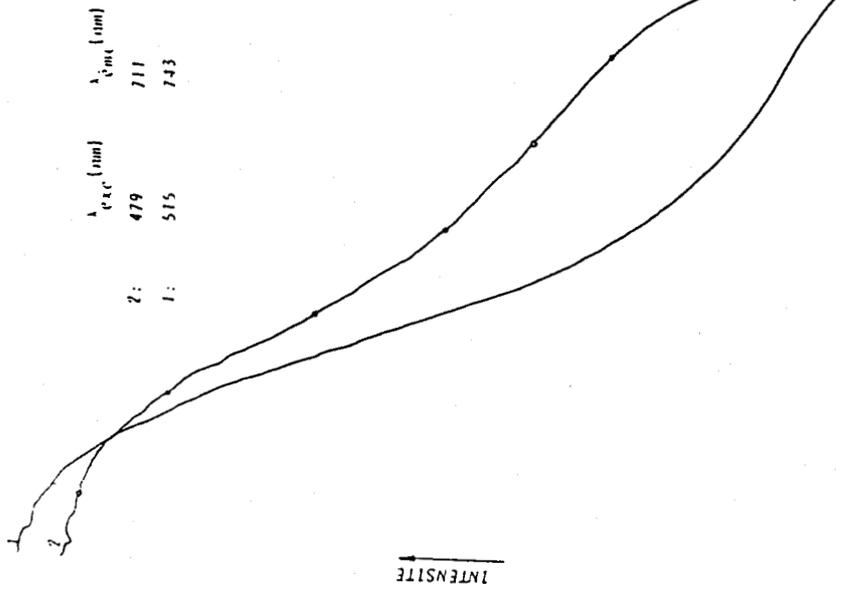


Figure III.2.17 Intensité de luminescence de la couche mince de Pt déposée sur Pt en fonction du potentiel, dans le milieu de 1M $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ (pl6.4).



complet. La variation du pH provoque un déplacement du potentiel de réduction vers les potentiels plus réducteurs comme il a été observé dans chaque méthode. Il est intéressant de noter cependant que la forme réduite est aussi luminescente.

Le résultat le plus original est obtenu dans les solutions contenant MV^{2+} pour lesquelles l'apparition de nouvelles espèces est observée. Nous avons vérifié par spectrométrie UV-visible que la formation de complexes entre une couche mince de PcMePy déposée sur SnO_2 et MV^{2+} ne modifiait pas le spectre d'absorption du colorant de façon notable. Le spectre de luminescence nous permet de mettre ces espèces en évidence. Cette nouvelle espèce se forme seulement lorsque PcZnPy a commencé à se réduire vers -0.45 V/ECS et son maximum de luminescence est observé aux environs de -0.6 V/ECS selon la longueur d'onde d'excitation choisie. Ce résultat devrait pouvoir s'interpréter en considérant que la forme luminescente est un complexe formé entre $PcZnPy^-$ et MV^{2+} . Aux potentiels plus réducteurs que -0.6 V/ECS, MV^{2+} ou le complexe se réduit à son tour pour donner une espèce non luminescente.

2) PcCrPy

Les spectres d'excitation obtenus dans chaque condition (figure III.2.11-14) sont quasi identiques compte tenu de l'absorption du ferri-ferrocyanure. Les spectres présentent deux maxima bien définis qui décroissent en fonction du potentiel réducteur imposé. Il est à noter que dans ce cas, aucun composé stable n'est formé avec le méthylviologène.

Alors que dans le cas de PcZnPy, la réduction produit une variation abrupte de l'intensité de luminescence, elle est caractérisée ici par une modification se produisant sur plusieurs centaines de millivolts. Ceci indique que la structure de la couche de PcCrPy est sans doute beaucoup plus complexe que celle de PcZnPy. La variation de l'intensité de luminescence se produit dès 0 V/ECS ce qui correspond au potentiel de bande plate, mais le minimum n'est atteint que vers -0.5 V/ECS pour les pics les plus intenses. On est donc amené à considérer que l'on a une modification progressive de la couche.

Tout comme dans le cas de PcZnPy, l'accroissement du pH provoque un déplacement des courbes de variation du rendement de luminescence vers les potentiels plus négatifs pour certaines des raies alors que cet effet est beaucoup moins marqué pour d'autres.

III.2.4 Discussion

Les mesures de spectres de photoluminescence sont en bon accord

avec celles de photocourants. En particulier, il est clair d'après la similarité des spectres d'action et d'excitation que le mécanisme de l'émission de luminescence et celui de la création de photocourants sont semblables.

a) PcZnPy

Ainsi que nous l'avions noté en III.1, le maximum du spectre d'excitation se trouve dans une région où il y a peu d'absorbance du colorant, il n'est pas question non plus d'attribuer ce spectre à la présence d'espèces réduites. Si c'était le cas, il est clair que la variation d'intensité se ferait dans l'autre sens lorsque le potentiel devient plus négatif. Les variations des intensités de luminescence en fonction du potentiel imposé, indiquent que deux mécanismes sont en jeu. Tout d'abord, une variation de l'intensité est observée à partir de la position de V_{pp} (à cette valeur tout le colorant est sous la forme oxydée). Aux alentours du potentiel de réduction, une diminution est aussi observée en raison de la décroissance du nombre d'espèces.

L'hypothèse que nous avons faite en III.1.4 peut encore s'appliquer ici en supposant que l'émission observée provient de recombinaisons électrons-trous. En effet, à partir du potentiel de bande plate, il est possible de réaliser un transfert d'électrons vers le milieu extérieur ce qui réduira le nombre de recombinaisons radiatives. Il aurait été intéressant de voir si dans le cas de PcZnPy en présence de $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ la luminescence décroissait lorsque les potentiels devenaient positifs et le système photooxydant. En raison de notre concentration sur les systèmes photoréducteurs, ces mesures n'ont malheureusement pas été faites.

Nous pouvons grâce à ces résultats affiner le modèle de semi-conducteur de PcZnPy. L'apparition de la photoluminescence se fait à partir d'environ 600 nm, ce qui correspondrait à une largeur de bande interdite de l'ordre de 2 eV. La diminution de luminescence ou de photocourant vers 400 nm pourrait laisser supposer que la bande de conduction soit relativement étroite de l'ordre de 1 eV. Cette dernière attribution est cependant sujette à caution puisque de nombreux phénomènes tels que réabsorption de la luminescence ou trop grande absorption de la couche peuvent aussi expliquer ce résultat.

Les mesures de photoluminescence permettent de renforcer l'hypothèse de la formation de complexes entre la forme réduite de $PcZnPy^-$ et le méthylviologène. Aux potentiels plus réducteurs correspondant soit à une seconde réduction du colorant ou à une réduction du complexe, la luminescence disparaît.

b) PcCrPy

La forme des spectres d'excitations montre la présence de deux pics à 460 et 530 nm. Une observation similaire a été faite dans le cas de l'étude des spectres d'action des photocourants. Il est donc raisonnable de postuler l'existence de deux niveaux énergétiques distincts. En raison des valeurs des énergies mises en jeu (2.7 et 2.34 eV) on peut supposer qu'il s'agit de deux bandes de conduction.

Les variations des spectres d'excitation avec la longueur d'onde commencent dès 0 volts et se produisent de façon beaucoup moins abrupte que dans le cas de PcZnPy. Cet effet est beaucoup plus marqué sur les courbes donnant les variations de l'intensité émise en fonction du potentiel appliqué. Par ailleurs, deux longueurs d'onde d'émission correspondant aux deux pics du spectre d'excitation sont observées ce qui correspond bien à l'hypothèse de deux espèces.

Nous avons déjà postulé l'existence de plusieurs formes ou associations de PcCrPy dans l'étude des courbes $C = f(V)$ pour lesquelles, il était difficile d'expliquer autrement la largeur du pic de capacité. Il n'est cependant pas possible de considérer que ces espèces comme étant semblables à celles introduites dans l'interprétation des voltammogrammes formées de l'association $[\text{PcCr(III)Py}]^+ \text{OH}^- \cdots \text{PcCr(II)Py}$ puisque nous observons deux pics dès 0 volts ce qui est bien en deçà du potentiel standard de réduction de -0.38 V. Il est d'ailleurs assez surprenant que la variation du rendement de luminescence ne montre pas de cassure aux alentours de ce potentiel de réduction. Dans le cas présent, tout semble se passer comme si la réduction de la couche n'avait pas d'importance.

La pyridinoporphyrazine de chrome semble bien différente de celle de zinc bien que de nombreuses similitudes existent: valeurs semblables de la largeur de bande interdite, et spectres d'excitation semblables. Cependant PcCrPy ne forme pas ou forme peu de complexes avec les molécules se trouvant dans la solution.

CHAPITRE IV

DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSIONS

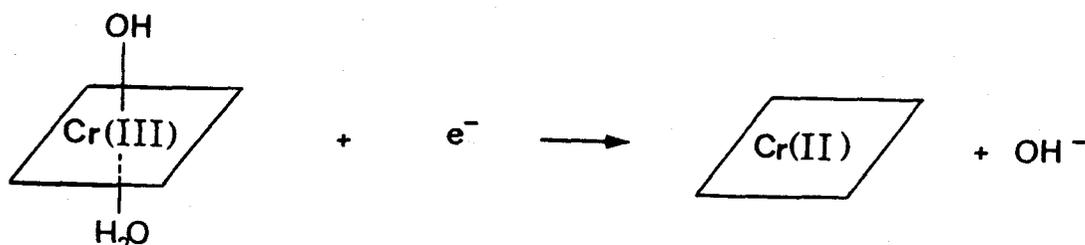
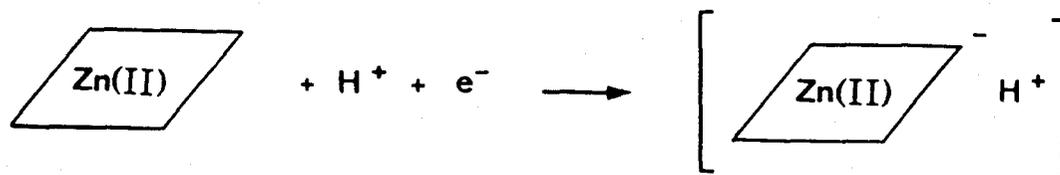
CHAPITRE IV. DISCUSSION GENERALE ET CONCLUSIONS

A l'origine de ce travail, il avait été noté que les deux tétra 2,3 pyridino porphyrazines de zinc et de chrome possédaient des propriétés photoréductrices notamment pour la réduction du gaz carbonique en méthanol. Ces propriétés étaient aussi conservées lorsque le colorant était déposé en couche mince sur électrode et placé en contact d'un électrolyte approprié. Les rendements de conversion obtenus étaient cependant extrêmement faibles et les données physicochimiques faisaient défaut pour pouvoir expliquer les mécanismes mis en jeu et espérer rendre le système plus efficace. Il était clair que les résultats obtenus pour les solutions homogènes de ces colorants tant du point de vue spectroscopique que du point de vue photochimique ne pouvaient pas être transposés au cas des couches minces.

Des expériences préliminaires d'électrochimie avaient bien été réalisées sur des couches minces dans le DMSO, mais la solubilité des colorants dans ce milieu nous a fait préférer de travailler en milieu aqueux dans lequel les couches sont insolubles.

Nous avons étudié les propriétés électrochimiques et spectro-électrochimiques des colorants ainsi que la variation de la capacité en fonction du potentiel. Nous avons aussi mis en évidence des propriétés photochimiques en utilisant les mesures de photocourants et de photoluminescence en fonction du potentiel imposé. Ce travail a montré que les dépôts de colorants en couches minces sur électrode métallique inerte ne pouvaient plus être décrits en termes de molécules isolées, mais que certaines propriétés collectives telles que la structure de bandes devaient être prises en compte.

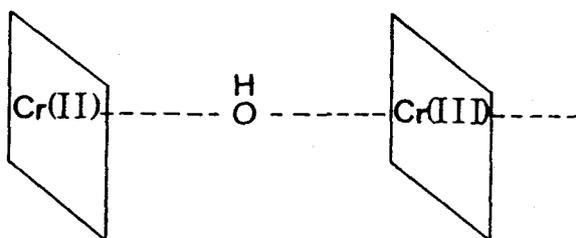
Les spectres d'absorption optiques montrent clairement que des interactions importantes existent entre les molécules de colorants. En particulier les pics aigus caractéristiques des colorants dans le rouge ont disparu et ont été remplacés par des bandes très larges. Il n'existe plus de région où la couche soit complètement transparente. L'application d'un potentiel suffisamment négatif produit la réduction progressive de la couche qui s'accompagne d'une importante variation du spectre d'absorption avec apparition de bandes caractéristiques de formes réduites. Bien que les spectres soient peu affectés par la présence de couples rédox en présence dans la solution, une influence marquée du pH est observée notamment sur le spectre de $PcZnPyr^-$. Nous avons attribué cette différence aux divers états de valence possibles de l'ion central. Nous pouvons représenter les deux réductions de la manière suivante :



Il est clair d'après ce mécanisme que le spectre de la forme réduite protonée de PcZnPy^- sera fortement fonction du pH alors que celle de PcCr(II)Py a toutes les chances de ne pas en dépendre. L'influence du pH sur la forme oxydée de PcCrPy ne pourrait être observée que dans des milieux beaucoup plus acides.

Cette influence de l'acidité du milieu a d'ailleurs été observée dans toutes les techniques que nous avons utilisées. Les équations que nous avons écrites ci-dessus correspondent bien à une variation du potentiel de réduction de 60 mV par unité de pH.

Les études électrochimiques par voltampérométrie cyclique ne permettent pas de définir avec précision les potentiels rédox de ces couches en raison de la complexité des courbes obtenues. Cependant, il est possible de mettre en évidence la formation de complexes entre la forme réduite du colorant et certains ions ou espèces présents dans la solution. Dans le cas de PcZnPy , il est clair que PcZnPy^- forme des complexes avec le méthylviologène et peut être avec de l'hydrogène. Ceci est mis en évidence par la présence d'une très large bande de réoxydation vers -0.2 V/ECS. Par contre, le comportement électrochimique de PcCrPy indique que les interactions avec les complexants est nettement plus faible et aurait plutôt tendance à se faire à partir de l'état oxydé. Cependant, pour expliquer les différents voltammogrammes observés en présence de couches d'épaisseurs différentes, il est nécessaire de postuler la formation de complexes de transfert de charges entre PcCrPy réduit et PcCrPy non réduit. Les différents états de valence possibles du chrome ainsi que les structures connues de certaines phthalocyanines de chrome rendent cette explication raisonnable.



Ainsi qu'il fallait s'y attendre, les mesures de la capacité de l'interface en fonction du potentiel appliqué sont quasi indépendantes de la présence ou non de couples rédox dans la solution. Cependant la variation du pH entraîne une modification du potentiel de bande plate ce qui montre que dans ces milieux, la couche est perméable aux ions H^+ ou OH^- . Les deux colorants PcZnPy et PcCrPy sous forme oxydée présentent un caractère semiconducteur de type n qui est mis en évidence par l'existence de portions linéaires dans les courbes de Mott-Schottky. Le potentiel de bande plate estimé de cette façon est de -0.38 V/ECS pour PcZnPy et de 0 V/ECS pour PcCrPy. Les courbes de capacité différentielles en fonction du voltage montrent en plus entre les deux composés des différences importantes qui n'avaient pas été mises fortement en évidence par les autres techniques. L'allure générale des courbes $C=f(V)$ n'est pas celle que l'on obtient pour des semiconducteurs parfaits, mais des résultats similaires sont obtenus pour des phthalocyanines. Il est à noter que dans le cas de PcCrPy, le premier pic est très large comparé à celui de PcZnPy et pourrait correspondre soit à la réduction de plusieurs espèces soit à une structure de bande très complexe. Aux potentiels plus réducteurs, un pic très net est observé pour PcCrPy alors qu'il est presque absent dans le cas de PcZnPy. L'étude de ce dernier phénomène n'a pas été approfondie dans ce travail, mais il se peut que les interactions ainsi mises en évidence révèlent d'intéressantes propriétés électrocatalytiques.

La forme de la variation du photocourant en fonction de la longueur d'onde est remarquablement indépendante du potentiel imposé. Ce spectre d'action ne correspond pas au spectre d'absorption de la couche de colorant sous forme oxydée. L'évolution de l'intensité du photocourant en fonction du potentiel imposé nous permet aussi d'affirmer qu'il ne s'agit pas non plus de la forme réduite. Nous avons interprété ces résultats à l'aide d'un modèle de semiconducteur de type n. Nous avons rencontré une situation similaire pour nos mesures du spectre d'excitation de la photoluminescence. L'évolution du photocourant en fonction du potentiel permet en théorie d'obtenir une estimation du potentiel de bande plate qui est celui de photocourant nul. La valeur obtenue avec assez bien de précision pour PcZnPy diffère cependant de celle obtenue à partir des

courbes de Mott-Schottky d'environ 90 mV ce qui pourrait s'expliquer par la différence des processus mis en jeu dans ces deux types de mesures : l'une étant strictement fonction du semiconducteur et l'autre plus représentative d'un transfert à l'interface.

Les résultats de photoluminescence confirment les conclusions précédentes, et permettent d'établir un schéma énergétique de l'interface. La largeur de la bande interdite est estimée à partir des expériences mettant en jeu la lumière et une valeur de 2 eV semble raisonnable on peut estimer que la largeur de la bande de conduction est d'environ 1 eV. L'excitation optique des pyridino porphyrazines dans leur bande d'absorption principale, aux environs de 700 nm, conduit donc au peuplement d'états à l'intérieur de la bande interdite situés à environ 1.7 eV de la bande de valence. Il est évident que les composés réduits auront des propriétés différentes et qu'ils auront leur propre diagramme d'énergie. Cette estimation permet d'interpréter les différences entre les mesures de photocourants réalisées en lumière monochromatique ou en lumière blanche. Dans ce dernier cas, le peuplement d'un niveau dans la bande interdite peut conduire à l'apparition de plusieurs processus qui peuvent être de signes contraires entre les deux composés étudiés. Ce résultat montre que pour les études futures, il sera important de travailler en lumière monochromatique et que la longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de la couche n'est pas forcément la meilleure.

Les éléments apportés dans cette étude permettront d'envisager la reprise ou l'extension de travaux précédents. L'étude des spectres RAMAN *in situ* avait été interrompue en raison du peu de connaissance que l'on avait des propriétés de ces couches. Nous savons maintenant que les modifications apportées au spectre de vibration ne correspondent pas à la réduction de la couche, puisque les variations spectroscopiques se produisent bien avant que la couche ne se réduise. Les variations d'intensité ne peuvent pas non plus être attribuées à des effets de résonance puisque le spectre d'absorption de la couche ne change pas. Dans la gamme de potentiel où les variations du spectre RAMAN se produisent, les couches se comportent comme des semi-conducteurs de type n et l'interprétation de ces résultats devra en tenir compte.

Une exploitation plus poussée des spectres optiques obtenus avec PcCrPy devrait permettre de définir la nature des espèces se formant au cours de la réduction de couches d'épaisseurs variables. De tels résultats permettraient une meilleure interprétation des mesures électrochimiques.

Il serait aussi intéressant de mettre à profit la mise en évidence la formation de complexes avec la forme réduite de PcZnPy afin d'envisager la réalisation de nouvelles réactions sur ces électrodes. Les résultats obtenus dans ce travail ne permettent pas de préciser la position absolue des bandes de valence et de conduction. Pour cela il aurait fallu varier systématiquement les potentiels rédox des couples utilisés et mesurer les photocourants dans chaque cas.

En addition de leurs propriétés semiconductrices, nous avons mis en évidence la formation relativement aisée de complexes à partir des diverses formes du colorant de départ. Nous avons montré que les formes PcCr(II)Py et PcZn(II)Py qui ont une géométrie plane carrée, ont assez peu tendance à former des complexes avec des molécules telles que le méthylviologène alors que PcZn(II)Py⁻ ou PcCr(III)Py⁺ en formaient. L'explication est simple pour PcZn(II)Py⁻, la charge négative portée par le cycle permet une attraction électrostatique. Pour PcCr(III)Py, l'interaction peut se faire par échange de ligands avec le complexe sous forme octaédrique. Cette considération revêtira une certaine importance lorsque l'on voudra utiliser ces électrodes pour des réactions spécifiques en particulier celle de PcZnPy pourra être utilisée pour des photoréductions à des potentiels fortement réducteurs puisque seulement dans ce cas on observe une activité photochimique du complexe formé. Il sera aussi indispensable de tenir compte de la polarité du couple rédox présent dans la solution. On pourra envisager d'avoir des complexes avec MV²⁺ et certainement pas avec CO₃²⁻. Il est clair que la modification des spectres de PcZnPy et de PcCrPy ne peut s'expliquer par la modification du spectre d'absorption puisque de grosses modifications apparaissent à plus de 200 mV du potentiel standard de réduction. Les études RAMAN précédentes avaient été réalisées avec des excitatrices de 488, 476.5 et 457.9 nm ce qui correspond à des énergies (2.54, 2.60, 2.70 eV) nettement supérieures à la largeur de la bande interdite. Il serait sans doute intéressant de reprendre ces mesures avec des longueurs d'ondes d'excitatrices supérieures à 600 nm. De toute façon, l'interprétation des spectres RAMAN devra se faire en tenant compte de la nature semiconductrice de ces matériaux.

Une piste intéressante de poursuite de ce travail pourrait être l'étude des interactions entre MV²⁺ et PcZnPy⁻. Les propriétés spectroscopiques de MV²⁺ et de ses formes réduites déposés sur une variété de substrats sont parfaitement connues, la nature du complexe (PcZnPy⁻...MV²⁺) pourra certainement être élucidée.

BIBLIOGRAPHIE

Références

- (1) G. Lepoutre et M. De Backer,
-Coll. Int. Electr. Sol. Toulouse (France), 1976, 453.
- (2) a) F.X. Sauvage , - Photoréduction de l'Eau à l'aide de Phthalocyanines. Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Lille 1983.
b) B. Stymne, F.X. Sauvage et G. Wettermark,
-Spectrochim. Acta., 1979, 35A, 1195.
-Spectrochim. Acta., 1980, 36A, 397.
c) F.X. Sauvage, M. De Backer, B. Stymne,
-Spectrochim. Acta., 1982, 38A, 281.
-Spectrochim. Acta., 1982, 38A, 803.
- (3) B. VanVlierberge,
-Photoreduction du Gaz Carbonique à l'aide de Phthalocyanines. Thèse de Doctorat de l'Université de Lille I 1985.
- (4) F. Lohmann,
-Z.Naturforsch. 1967, 22A, 843.
- (5) M. Almgren, B. Holmström et L. Tegnér,
-Solar Energy-photoelectrochemical Conversion and Storage.
Ed.par StigClasson et Lars Enström. P.II:23, (NE 1977:6).
- (6) D. Guyomard,
-J. Chim. Phys. 1986, 83, 355.
- (7) C. Kittel,
-Introduction à la Physique de l'Etat Solide,
Dunod, Paris 1972
- (8) S. M. Sze,
-Physics of Semiconductor Devices,
Wiley Interscience, N.Y. 1981.
- (9) R. A. Marcus,
-J. Chem. Phys. 1956, 24, 966.
- (10) R. A. Marcus,
-Can. J. Chem. 1959, 37, 155.

- (11) R. A. Marcus,
-J. Chem. Phys. 1965, 43, 679.
- (12) J. M. Hale,
-Reaction of Molecules at Electrodes, N. S. Hush(Ed.), Wiley
Interscience, Londres 1971.
- (13) H. Gerischer,
-Advances in Electrochemistry and Electrochemical
Engineering, P. Delahay et C. W. Tobias (Eds.), Intersciences
N.Y. 1961, 1, 139.
- (14) H. Gerischer,
-Physical Chemistry, H. Eyring (Ed), Acad.Press,
N. Y., 1970, IX. A, 463.
- (15) S. R. Morrison,
-Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal
Electrodes, Plenum Press, N. Y., 1980.
- (16) H. L. F. von Helmholtz,
-Ann. Physk, 1853, 89, 211.
- (17) G. Quincke,
-Pogg. Ann., 1861, 113, 513.
- (18) H. L. F. von Helmholtz,
-Ann. Phisik, 1879, 7, 337.
- (19) D. Halliday et R. Resnick,
-Physics, 3e Ed., Wiley, N. Y., 1978, 664.
- (20) G. Gouy,
-J. Phys. Radium, 1910, 9, 457.
- (21) G. Gouy,
-Compt. Rend., 1910, 149, 654.
- (22) D. L. Chapman,
-hil. Mag., 1913, 25, 475.
- (23) O. Stern,
-Elektrochem., 1924, 30, 508.

- (24) P. Clechet, C. Martelet, R. Martin et R. Olivier,
-Photoélectrochimie et Conversion de l'Energie
Solaire. L'actualité chimique, Novembre, 1978, 17.
- (25) H. Gerischer,
-J. Electroanal. Chem., 1977, 82, 133.
- (26) J. R. Martin, R. Olivier et P. Clechet,
-J. Phys., 1977, 3805, 271.
- (27) W. E. Pinson,
-Nature, 1977, 269, 316.
- (28) D. Laser et A. J. Bard,
-J. Electrochem. Soc., 1977, 123, (P.1828,1833,1837).
- (29) P. Lemasson,
-L'Interface Semiconducteur-Electrolyte Sous Eclairement,
Ed. par Ecole d'Hiver Aussois, 9-15 Decembre, 1984.
- (30) A. J. Bard, A. B. Bocarsly, F. R. Fan, E. G. Walton et
M. S. Wrighton,
-J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 11, 3671.
- (31) J. N. Chazalviel et T. B. Truong,
-J. Electroanal. Chem., 1980, 114, 299.
- (32) W. P. Gomes,
-Semiconductor/Electrolyte (SC/EL) Junction,
Ed. par Ecole d'Hiver Aussois, Decembre, 1984.
- (33) K. Uosaki et H. Kita,
-J. Electrochem. Soc., 1983, 130, 895.
- (34) R. Kötz et E. Yeager,
-J. Electroanal. Chem., 1980, 113, 113.
- (35) B. Simic-Glavaski, S. Zecevic et E. Yeager,
a) -J. Electroanal. Chem., 1983, 150, 469.
b) -J. Phys. Chem., 1983, 87, 4555.
- (36) C. A. Melendres et V. A. Maroni,
-J. Ram. Spectrosc., 1984, 15, 5, 319.

- (37) J. L. Kahl, Larry R. Faulkner, K. Dwarakanath et H. Tachikawa,
-J. Am. Chem. Soc., 1986, 108, 5438.
- (38) R. Jasinski,
-Nature, London, 1964, 201, 1212.
- (39) R. Jasinski,
-J. Electrochem. Soc., 1965, 112, 526.
- (40) L. D. Rollmann,
-Ph. D. Dissertation, University of Kansas, 1967.
- (41) L. D. Rollamann et R. T. Iwamoto,
-J. Am. Chem. Soc., 1968, 90, 1455.
- (42) F. Beck,
-Ber. Buns. Gecell., 1973, 77, 353.
- (43) D. W. Clack, N. S. Hush et I. S. Woosley,
-Inorg. Chim. Acta., 1976, 19, 129.
- (44) C. Y. Li et D. H. Chin,
-Anal. Lett., 1975, 8, 291.
- (45) A. B. P. Lever et J. P. Vilshire,
a). -Can. J. Chem., 1976, 54, 2541.
b). -Inorg. Chem., 1978, 17, 1145.
c). -Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1967, 7, 27-114.
- (46) Allain Giraudeau , Fu-Ren Fan et Allen J. Bard ,
-J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 16, 5137.
- (47) C. Linkous, T. Klofta et N. R. Armstrong,
-J. Electrochm. Soc., 1983, 130, 5, 1050.
- (48) Hirojasu Tachikawa et Larry R. Faulkner ,
-J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 14, 4379.
- (49) Fu-Ren Fan et Larry R. Faulkner ,
-J. Am. Chem. Soc., 1979, 101, 17, 4779.
- (50) Alan Sussman,
-J. Appl. Phys., 1967, 38, 7, 2738.

- (51) Thomas Klofta., Clovis Linkous et Neal R. Armstrong ,
-J. Electroanal. Chem., 1985, 185, 73-92.
- (52) T. Mezza et N. R. Armstrong ,
-J. Electroanal. Chem., 1984, 176, 259.
- (53) Peter C. Rieke et Neal R. Armstrong ,
-J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 47-50.
- (54) T. J. Klofta, P. C. Rieke, C. A. Linkous, W. J. Buttner,
A. Nanthakumar, T. D. Mewborn et N. R. Armstrong,
-J. Electrochem. Soc., 1985, 132, 9, 2134.
- (55) P. Delahay,
-New Instrumental Methode in Electrochemistry,
Wiley, Interscience, N. Y., Chap.3, 1954.
- (56) H. Matsuda et Y. Ayabe,
-Z. Electrochem., 1955, 59, 494.
- (57) Richard S. Nicholson et Irving Shain,
a) -Anal. Chem., 1964, 36, 4, 706.
b) -Anal. Chem., 1965, 37, 11, 1351.
c) -Anal. Chem., 1965, 37, 2, 178.
- (58) a) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard et F. C. Anson,
-J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 13, 4248.
b) P. Daum et R. W. Murray,
-J. Electroanal. Chem., 1979, 103, 289.
c) J. R. Lenhard et R. W. Murray,
-J. Am. Chem. Soc., 1978, 100, 25, 7870.
- (59) a) P. Delahay,
-Double Layer and Electrode Kinetics, 1965, 83.
b) E. Laviron,
-J. Electroanal. Chem., 1979, 100, 263.
c) S. W. Feldberg et I. Rubinstein,
-J. Electroanal. Chem., 1988, 240, 1.
- (60) F. Gutmann et L. E. Lyons,
-Organic Semiconductors, Wiley, N. Y., 1967.
- (61) S. E. Harrison et K. H. Ludewig,
-J. Chem. Phys., 1966, 45, 343.

- (62) S. E. Harrison,
-J. Chem. Phys., 1969, 50, 4739.
- (63) M. I. Federov et V. A. Benderskii,
-Sov. Phys. -Semicond., 1968, 2, 258.
- (64) M. I. Federov et V. A. Benderskii,
-Sov. Phys. -Semicond., 1971, 4, 1198.
- (65) M. I. Federov et V. A. Benderskii,
-Sov. Phys. -Semicond., 1971, 4, 1720.
- (66) A. K. Ghosh., D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw
et C. A. Rowe, Jr.,
-J. Appl. Phys., 1974, 45, 230.
- (67) Fu-Ren Fan et Larry R. Faulkner,
J. Chem. Phys., 1978, 69, 3341.
- (68) Hiroyasu Tachikawa et Larry R. Faulkner,
-J. Am. Chem. Soc., 1979, 100, 14, 4379.
- (69) Fu-Ren Fan et Larry R. Faulkner,
-J. Chem. Phys., 1978, 69, 3334.
- (70) V. R. Shepard, Jr. , et N. R. Armstrong,
- J. Phys. Chem., 1979, 83, 1268.
- (71) T. Mezza, N. R. Armstrong et M. Kenney,
-J. Electroanal. Chem., 1984, 176, 259.
- (72) P. C. Rieke, C. L. Linkous et N. R. Armstrong,
J. Phys. Chem., 1984, 88, 1351.
- (73) P. C. Rieke et N. R. Armstrong,
-J. Phys. Chem., 1985, 89, 1121.
- (74) W. J. Buttner, P. C. Rieke, et N. R. Armstrong,
-J. Phys. Chem., 1985, 89, 1116.
- (75) W. J. Buttner, P. C. Rieke et N. R. Armstrong,
J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 38.

- (76) T. Klofta, C. Linkous et R. Armstrong,
-J. Electroanal. Chem., 1985, 185, 73.
- (77) J. R. Green et Larry R. Faulkner,
-J. Am. Chem. Soc, 1983, 105, 2950.
- (78) B. Marsan, G. Bélanger et D. L. Piron,
-Can. J. Chem., 1985, 63, 1580.
- (79) D. Lexa et M. Reix,
-J. Chim. Phys., 1974, 71, 510.
- (80) P. Leempoel, M. Castro-Acuna, Fu-Ren F. Fan et A. J. Bard,
-J. Phys. Chem., 1982, 86, 1396.
- (81) T. J. Klofta, J. Danziger, P. Lee, J. Pankow, K. W. Nebesny
et N. R. Armstrong,
-J. Phys. Chem., 1987, 91, 5646.
- (82) T. J. Klofta, T. D. Sims, J. W. Pankow, J. Danziger,
K. W. Nebesny et N. R. Armstrong,
-J. Phys. Chem., 1987, 91, 5651.
- (83) W. G. Becker et A. J. Bard,
-J. Phys. Chem., 1983, 87, 4888.
- (84) Y. Nakato, K. Morita et H. Tsubomura,
-J. Phys. Chem., 1986, 90, 2718.
- (85) J. P. Simons,
-Photochemistry and Spectroscopy,
Ed. par WILEY-INTERSCIENCE, N.Y., 1971.
- (86) Allen J. Bard, Larry R. Faulkner,
-Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications,
1980.
- (87) K. Yamashita, Y. Matsumura, Y. Harima, S. Miura et H. Suzuki
-Chemical Letters, (The Chemical Society of Japan).
1984, 489-492.
- (88) A. Demortier, M. De Backer et G. Lepoutre,
-Nouveau Journal de Chimie, 1983, 7, 421.

- (89) P. Lempoel, F. R. Fan et A. J. Bard,
-J. Phys. Chem., 1983, 87, 2948.
- (90) S. Zecevic, B. Simic-Glavaski, E. Yeager, A. B. P. Lever et
P. C. Minor,
-J. Electroanal. Chem., 1985, 196, 339.
- (91) B. Van Vlierberge, M. Z. Yang, F. X. Sauvage,
M. G. De Backer et A. Chapput,
-Spectrochim. Acta A, 1986, 42, 1133.
- (92) E. A. Luk'yanets et M. G. Gal'pern,
-Zh. Obshch. Khim., 1969, 39, 2536.
- (93) A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, Ed., Dekker Inc.,
-Standard Potentiels in Aqueous Solutions, N. Y., 1985, 219.

ANNEXES

Observed and calculated frequencies and approximate potential energy distribution for the normal modes of FePc

Observed ^a	Frequencies (cm ⁻¹)			Approximate Normal Mode Potential Energy Distribution (%) (Contributions of less than 10% are not listed) ^b
	Calculated			
	A _{1g}	B _{1g}	B _{2g}	
(sh)			1563	C _α -N _β (73)
1530(p)	1535			C _α -N _α (26), N _α -C _α -N _β (16), C _α -N _β -C _α (20), N _β -C _α -C (15)
	1458			C _α -N _β (43), C _α -C (25)
1455		1451		C _α -C (16), N _α -C _α -N _β (11), C _α -N _β -C _α (22), N _β -C _α -C (15)
1428			1414	C-C (47) ^c , C _α -C-C (14)
1395		1392		C _α -N _β (40), C _α -C (22)
	1389			C-C (59) ^c
1340(p)	1343		1350	C _α -N _α (14), C-C (71)
				C-C (90)
1310 ^d			1336	C _α -N _α (27), C-C (37), N _α -C _α -N _β (11)
1218		1328		C-C (63), C-C-C (11)
		1217		C-C (65), H-C-C (12)
1187(?)	1186		1216	C _α -C (21), C-C (49), H-C-C (16)
1130				C-C (53), H-C-C (29)
1108		1130		C _α -N _β (10), C-C-C (62)
			1125	C _α -C (15), C-C (52), H-C-C (21)
	1092			C _α -C (14), C-C (60)
1033 ^d		1068		C _α -N _α (14), H-C-C (67)
		1056		C _α -N _α (51), H-C-C (27)
		952		C-C (12), H-C-C (80)
970			952	C-C (30), H-C-C (66)
	950			C-C (29), H-C-C (64)
	924			C _α -N _α (32), C-C (14), C _α -N _β -C _α (18), H-C-C (13)
856(p)			873	C-C (15), H-C-C (80)
(sh)	864			C-C (17), H-C-C (79)
698(p)			816	C _α -C (21), C-C (29), C-C-C (16), H-C-C (23)
755	746			C _α -C (16), C-C (11), C-C-C (29)
		731		C-C (14), C-C-C (41), H-C-C (24)
604(p)			719	C-C (12), C _α -N _α -C _α (23), N _α -C _α -C (21), N _β -C _α -C (17)
	581			C-C (18), C _α -C-C (25)
508 ^d			570	C _α -C (13), C-C (21), C-C-C (41)
		506		C-C (17), C _α -C-C (48)/(e)
	271			Fe-N _α (15), C _α -N _β (20), C _α -C (26)
		240		C _α -C (11), Fe-N _α -C _α (34), C _α -N _β -C _α (27)
			175	Fe-N _α (33), C _α -C (11), N _α -C _α -N _β (27)
		127		C _α -C (22), Fe-N _α -C _α (19), N _β -C _α -C (13), C _α -C-C (12), C-C-C (12)

^ap=polarized, ?=possibly polarized, sh=shoulder near corresponding observed frequency.

^bNonsubscripted carbon atoms refer to those in the phenyl ring, e.g., C_β, C_γ, C_δ.

^cOver half of this contribution is from C_β-C_β.

^dNot included in iteration calculations, see text.

^eThe observed band may be a tetrasulfonate group frequency.

ANNEXE II

Relevé bibliographique des propriétés électrochimiques des phthalocyanines dans différents solvants.

PRODUIT	MILIEU	TECHNIQUE ELECTROCHIMIQUE	RESULTATS	OBSERVATIONS	REF.
CuPc	D M F (Pr ₄ N)ClO ₄	Polarographie	- 0,34 vague très aigüe qui varie vers les potentiels négatifs quand c augmente - 1,18 - 2,01 - 2,28	E ₁ (-1) donné pour C=3 10 ⁻⁴ M étude faite sur une solution de monoanion obtenue par électrolyse car molécule neutre insoluble	43
	H ₂ SO ₄ 55%	Polarographie	+ 0,02 (1e ⁻) - 0,36 (4e ⁻) - 0,46 (8e ⁻)		42
	H ₂ SO ₄ 96%	Voltamétrie (Au)	- 0,50 - 1,02 pas réversible		
CuPcTS	D M S O 0,1N TEAP	Voltamétrie Electrode tournante (Pt)	- 0,735 E ₁ - E ₂ = 74 mV - 1,113 ± 0,015 72 mV - 1,98 ± 0,015 70 mV ± 20 - 0,872 70 mV ± 15		41
		Polarographie	- 0,725 65 mV - 1,111 71 mV - 1,995 62 mV ± 20		
MnPC	D M F (Pr ₄ N)ClO ₄	Polarographie	- 0,78 et -0,30	vagues d'oxydation du monoanion. la molécule neutre est insoluble dans le milieu : étude de la solution du monoanion obtenue par électrolyse	43
	pyridine ClO ₄ ⁻	Voltamétrie cyclique (Pt)	- 0,77 Mn ²⁺ /Mn ³⁺ ou Mn ²⁺ /Mn ²⁺ -L ⁻ - 0,01 Mn ²⁺ /Mn ²⁺		45
	D M S O ClO ₄ ⁻	" "	- 0,09 Mn ³⁺ /Mn ²⁺		
	D M S O Br ⁻	" "	- 0,73 Mn ²⁺ /Mn ³⁺ ou Mn ²⁺ /Mn ²⁺ -L ⁻ - 0,09 Mn ³⁺ /Mn ²⁺		
	D M S O Cl ⁻	" "	- 0,96 Mn ²⁺ /Mn ³⁺ ou Mn ²⁺ /Mn ²⁺ -L ⁻ - 0,13 Mn ³⁺ /Mn ²⁺		
	D M S O ClO ₄ ⁻	" "	- 0,14 Mn ³⁺ /Mn ²⁺		



PRODUIT	MILIEU	TECHNIQUE ELECTROCHIMIQUE	RESULTATS $E_{1/2}$ (V) / ECS	OBSERVATION	REF
PCH ₂	D M F (Pr ₄ N)ClO ₄	Polarographie	- 0,66 - 1,06 - 1,93 - 2,23	vagues réversibles (première vague très étroite qui se déplace vers les po- tentiels négatifs quand c. augmente)	43
	H ₂ SO ₄ 35% H ₂ SO ₄ 96%	Polarographie Voltamétrie électrode tournante (Au)	- 0,46 (4e ⁻) - 0,93 (2e ⁻)		42
PCH ₂ TS	D M S O 0,1 M TEAP	Polarographie goutte de Hg	- 0,525 $E_{3/4} - E_{1/4} = 72$ mV - 0,970 72 mV - 1,310 66 mV		41
		Voltamétrie électrode tournante (Pt)	- 0,530 76 mV - 0,990 52 mV - 0,90 = 0,02 (2e ⁻)	vague d'oxydation dont le potentiel dépend de la con- centration. (dégradation du produit)	
PcMg	D M F (Pr ₄ N)ClO ₄	Polarographie	- 0,91 - 1,39 - 2,14 - 2,58		43
	D M F TEAP	Voltamétrie électrode tournante (Pt) Polarographie goutte de Hg	- 1,260 $p = 90$ mV - 0,610 $p = 60$ mV - 0,965 $p = 60$ mV - 0,915 $p = 60$ mV - 1,380 $p = 60$ mV	p pente définie par $E = p \frac{\log(i_d - i)}{t}$ composé qui précipite : (*) électrode de Hg	79
PcZn	D M F (Pr ₄ N)ClO ₄	Polarographie	- 0,39 - 1,33 - 2,06 - 2,68		43
	D M F TEAP	électrode tournante (Pt)	- 0,900 $p = 60$ mV - 0,675 $p = 30$ mV	une seconde vague de réduction présente un maximum	79
	Pyridine ClO ₄ ⁻ (TBAP) ClO ₄ ⁻ (TEAP)	voltamétrie cyclique (Pt)	- 0,89 $Zn^{II}/Zn^{I}Py^-$ - 0,65 $Zn^{II}Py^-/Zn^{II}$ - 0,68 $Zn^{II}Py^-/Zn^{II}$	réduction non enregistrée	45
PcCr	Pyridine ClO ₄ ⁻ (TBAP)	Voltamétrie cyclique (Pt)	- 0,52 $C_r^{3-} - C_r^{2-}$		45



PRODUIT	MILIEU	TECHNIQUE ELECTROCHIMIQUE	RESULTATS $E_{1/2}$ (V) / ECS	OBSERVATION	REF
NiPc	D M F (Pr ₄ N)ClO ₄	Polarographie	- 0,85 (3 10 ⁻⁴ M) - 1,28 - 2,01 - 2,35	la première vague de réduction est très aigue et se déplace avec des potentiels négatifs quand la concentration croit. étude faite sur la solution du monoanion obtenue par électrolyse.	43
	H ₂ SO ₄ 95% H ₂ SO ₄ 96%	Polarographie Voltamétrie Au	- 0,10 (1e ⁻) - 0,45 (4e ⁻) - 0,90 (8e ⁻) - 0,46 (-1e ⁻) - 0,33 (1e ⁻) - 1,03 (1e ⁻)		42
NiPcTS	D M S O 0,1M TEAP	voltamétrie électrode tournante Pt	- 0,682 ± 0,015 E ₁ -E ₂ =78 mV - 1,171 34 mV - 1,925 60 mV - 0,98 ± 0,020 (100 ± 20) mV (vague à 2e ⁻)		41
		Polarographie	- 0,672 75 mV ± 15 - 1,165 82 mV ± 15 - 1,933 61 mV		
CoPc	D M F (Pr ₄ N)ClO ₄	Polarographie	- 0,37 une cinquième vague - 1,40 est observée en - 1,50 réduction - 2,08 - 2,46	étude électrochimique d'une solution du monoanion faite par électrolyse à -1,0 V	43
	monomère H ₂ SO ₄ 95%	Polarographie	- 0,22 (1e ⁻) - 0,44 (4e ⁻)		42
	dimère H ₂ SO ₄ 95%		- 0,18 (4e ⁻) - 0,32 (1e ⁻) - 0,46 (2e ⁻)		
	monomère H ₂ SO ₄ 96%	Voltamétrie électrode tournante (Au)	+ 0,52 (-1e ⁻) + 0,96 (1e ⁻) - 1,05 (1e ⁻)		
	Cl Naphtalène ClO ₄ ⁻ Pyridine ClO ₄ ⁻	Voltamétrie cyclique (Pt) " "	- 0,59 CO ₂ ²⁻ /CO ₂ ¹⁻ - 0,63 CO ₂ ²⁻ /CO ₂ ⁻ vague de réduction non reportée - 0,68 CO ₂ ²⁻ /CO ₂ ⁻		45
CoPcTS	D M S O 0,100 TEAP	Voltamétrie cyclique (Pt)	- 1,355 E ₁ - E ₂ = 65 mV + 0,455 34 mV ± 5 + 1,09 ± 0,02 (100 ± 20) mV (vague à 2e ⁻) - 0,547 65 mV - 1,346 65 mV		41



PRODUIT	MILIEU	TECHNIQUE ELECTROCHIMIQUE	RESULTATS $E_{1/2}$ (V) / ECS	OBSERVATION	REF
FePc	D M F ($\text{Pr}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-$)	Polarographie	- 0,73 - 0,10 ³ (vague d'oxydation du monoanion - 1,56 - 2,05 - 2,25)	molécule neutre insoluble dans le milieu étude de la solution du monoanion obtenue par électrolyse	43
monomère	H_2SO_4 85%	Polarographie	+ 0,04 ($1e^-$) peu réversible - 0,22 ($1e^-$) - 0,34 ($4e^-$)		42
polymère	H_2SO_4 85%	Polarographie	- 0,17 ($4e^-$) - 0,31 ($1e^-$) - 0,49 ($2e^-$)		
monomère	H_2SO_4 96%	Voltagmétrie électrode tournante (Au)	+ 0,54 ($-1e^-$) + 0,74 ($1e^-$) + 0,99 ($2e^-$)		
polymère	H_2SO_4 96%	Voltagmétrie électrode tournante (Au)	- 0,56		
	Cl Naphtalène ClO_4^-	Voltagmétrie cyclique (Pt)	vague de réduction non reportée + 0,19 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$		45 a
	D M F ClO_4^-	" "	- 0,56 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$ ou $\text{Fe}^{2+}\text{L}/\text{Fe}^{2+}\text{L}^-$ - 0,39 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$		
	D M F Cl^-	" "	- 0,50 - 0,01		
	pyridine ClO_4^-	" "	- 1,12 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$ - 0,70		
	D M S O ClO_4^-	" "	- 0,77 - 0,47		
	D M S O Br^-	" "	- 0,70 - 0,42		
	D M S O Cl^-	" "	- 0,72 - 0,26		
	pyridine TEAP	" "	- 1,316 ($\Delta E_p = 67$ mV) - 1,069 ($\Delta E_p = 53$ mV) - 0,661 ($\Delta E_p = 108$ mV)	$\text{Fe}^+\text{Pc}/\text{Fe}^+\text{Pc}^-$ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^+$ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ pas de pic reproductible observé en oxydation	
	TEABr	" "	- 1,293 ($\Delta E_p = 72$ mV) - 1,053 ($\Delta E_p = 56$ mV)		
	LiCl	" "	- 1,084 ($\Delta E_p = 77$ mV) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	pour les autres vagues pas de pic reproductible	
	D M S O TEAP	" "	- 1,151 - 0,711 ($\Delta E_p = 58$ mV) - 0,457 ($\Delta E_p = 71$ mV)		
	TEABr	" "	- 1,165 ($\Delta E_p = 58$ mV) - 0,774 ($\Delta E_p = 31$ mV) - 0,394 ($\Delta E_p = 34$ mV)		
	LiCl	" "	- 1,109 ($\Delta E_p = 70$ mV) - 0,459 ($\Delta E_p = 54$ mV) - 0,352 ($\Delta E_p = 72$ mV)		
	D M A TEAP	" "	- 1,162 - 0,549 - 0,377 ($\Delta E_p = 33$ mV)		
	TEABr	" "	- 1,194 ($\Delta E_p = 65$ mV) - 0,359 ($\Delta E_p = 72$ mV) - 0,166 ($\Delta E_p = 68$ mV)		
	LiCl	" "	- 1,129 ($E_p = 63$ mV) - 0,641 ($E_p = 70$ mV) - 0,153 ($E_p = 71$ mV)		
FePcTS	D M S O TEAP	Polarographie	- 0,78 - 1,15 - 1,7 (petite vague mal définie (prevaque ?) - 2,1)	vagues à 1 électron	44



The photoreduction of zinc tetra-2,3-pyridino porphyrazine: a photochemical, electrochemical and spectroscopic study

BÉATRICE VAN VLIERBERGE,* MAI ZHI YANG,* FRANÇOIS X. SAUVAGE,* MARC G. DE BACKER*‡ and ANDRÉ CHAPPUT†

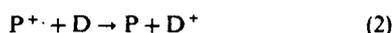
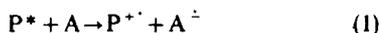
*Laboratoire d'Etude des Surfaces et Interfaces, Ecole des Hautes Etudes Industrielles, CNRS U. A. 253, 13, rue de Toul, 59046 Lille Cédex, France and †Université des Sciences et Techniques de Lille, Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge et Raman, CNRS L. P. 2641, 59655 Villeneuve D'Ascq Cédex, France

(Received 17 February 1986)

Abstract—The behavior of zinc tetra-2,3-porphyrazine (PcZnPy) has been studied by means of spectroscopy (u.v.-visible and *in situ* Raman diffusion), electrochemistry and photochemistry. In contrast to its phthalocyanin analog, this dye has to undergo a one-electron reduction process prior to being able to photosensitize reduction reactions. The application of this property to perform two-electron transfers is considered.

INTRODUCTION

Tetrapyrrolic complexes of transition metals play an important role in nature. Conversion of light into chemical energy is achieved in the photosynthetic apparatus of green plants by chlorophyll *a*. Synthetic analogs such as porphyrins and phthalocyanins have been extensively studied for the *in vitro* production of hydrogen from water [1, 2]. In most of these systems, the energy is transferred from a photosensitizer absorbing visible light to an electron acceptor, thereby creating a charge separation and leaving the dye in an oxidized form. Cyclic processes therefore require the use of chemical [3] or electrochemical [4] regeneration. Most of the published work has been devoted to the so called "three-component system" in which the following scheme of reaction is observed:



where P is a photosensitizer, A an electron acceptor and D a sacrificial donor. It is assumed that no reactions occur between P* and D.

Processes in which the primary reaction of the photoexcited dye is the oxidation of a weak electron donor have received much less attention. In this case the dye is left in a reduced form and an auxiliary oxidant is required in order to have a cyclic process. This behavior is observed in the case of phthalocyanins in solution in amines for instance [5].

In this paper, we report the results of a study of a modified phthalocyanin: zinc tetra-2,3-pyridino porphyrazine (PcZnPy). This compound, which has a structure similar to that of phthalocyanin (Fig. 1), behaves differently from PcZn under illumination. In a solvent such as DMSO, PcZn performs photoreductions while under the same conditions PcZnPy is

photooxidizing. Flash photolysis measurements are used to study the mechanism of this reaction.

In order to produce an efficient regeneration of a photooxidized or photoreduced dye by electrochemical means, it is best to have the dye deposited on the surface of an inert electrode. The properties of this layer are then studied by cyclic voltammetry or by photoelectrochemical methods. The structure of the dye under various conditions can also be determined by vibrational spectroscopic measurements.

Raman spectroscopy is well suited for *in situ* studies of electrode processes. Phthalocyanins in the solid state or deposited on solid supports have been widely studied. Enhancement of Raman lines by surface effects (SERS) was investigated in a variety of supports (Ag, Cu or Au) [6-8]. Most of the work was concerned with the origin of SERS: be it surface roughness [9], or the presence of colloids or of carbon particles [10-12]. Some work in dispersed media has also been performed [13, 14].

The effect of the potential applied to the electrode upon the Raman spectrum was studied *in situ* for several tetrasulfonated phthalocyanins electrochemically adsorbed on rough silver electrodes at a variety of pHs [15, 16]. A systematic study of the influence of the support has also been published for PcFe on vitreous carbon, copper and gold [17, 18].

In this work, it will be shown that electrodes

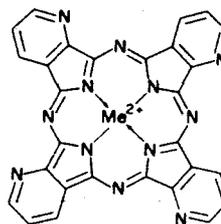


Fig. 1. Metallated tetra-2,3-pyridinoporphyrazine.

‡ Author to whom correspondence should be sent.

modified by layers of zinc porphyrine can be studied by Raman spectroscopy *in situ*.

EXPERIMENTAL

Chemicals

PcZnPy was synthesized according to the standard methods of preparation of phthalocyanins [19]. 2,3-Pyridine dicarboxylic acid (Aldrich) was heated at 180°C with zinc chloride in molten urea using ammonium molybdate as catalyst. The final product (water insoluble) was purified through successive washings with dilute hydrochloric acid, boiling water and ethanol. Final purification was accomplished by vacuum sublimation. All other chemicals were used as received: DMSO (Aldrich), ascorbic acid (Merck), urea (Fluka). Water was purified through a Millipore Milli-Q® system.

Solutions for the flash photolysis experiments were degassed by using the freeze-pump-thaw method (10^{-5} torr).

Electrode preparation

Platinum discs with a diameter of 2 mm mounted in Teflon (Tacussel) were used throughout this work. They were first polished to a mirror-like finish using 3000 Å alumina. They were then activated by potential sweeping in 1 M sulfuric acid between the limits imposed by the solvent. Electrodeposition was carried out at -0.75 V/SCE using a rotating electrode dipped in a solution of PcZnPy in 1 M H_2SO_4 . After the preparation, the electrode was rinsed with distilled water.

Apparatus

Optical spectra were recorded on a Beckman 5240 spectrophotometer using silica cells of the appropriate path length. A Jobin-Yvon JY-3D spectrofluorimeter was used for the luminescence measurements.

Photolysis experiments were made either on a conventional flash system [2] or on a laser system composed of an XeCl* excimer laser (wavelength 308 nm, energy 200 mJ per pulse, pulse duration 15 ns) pumping a triple stage dye laser (SOPRA). The dye used for this work was Rhodamine B-610 (Radiant dyes) dissolved in ethanol. Data recording was made either on a Biomation M 800 transient digitizer associated with a Hewlett-Packard 9825 A calculator or on a Philips

PM3315 125 MHz digital storage oscilloscope attached to a MINC-23 (Digital Corp). The optical detection system was a xenon lamp (Applied Photophysics 250 W), a H-20 monochromator (Jobin-Yvon) and a R928 photomultiplier (Hamamatsu) wired for pulsed work.

Electrochemical measurements were made in a standard three-electrode cell. The potentiostat was a PAR 173 equipped with a current follower model 176. Potential sweep was performed with the help of a PAR 175 programmer. For the photocurrent measurements, a lock-in amplifier (PAR 186 A), a light chopper (PAR 125 A) and a xenon lamp (150 W, Oriel) in conjunction with glass filters to remove u.v. light were also used.

Raman spectra were obtained on a Ramanor (Jobin-Yvon) spectrometer. A special cell was designed in order to allow the recording of the spectrum of species deposited upon an electrode placed in an electrochemical cell (Fig. 2). The potential was controlled by using a potentiostat (PAR 163) with a saturated calomel electrode as reference. The counter electrode was a platinum wire.

RESULTS

Absorption and fluorescence spectroscopy

The absorption spectrum of PcZnPy in solution in DMSO is shown in Fig. 3. It is similar to that of PcZn recorded under the same conditions but a hypsochromic shift of the absorption maximum is observed ($\lambda_{\max} = 642$ nm for PcZnPy; $\lambda_{\max} = 675$ nm for PcZn). As previously noticed for solutions of PcZn in DMSO, there is no effect of the presence of small molecules such as O_2 , CO_2 or H_2O on the absorption spectrum.

The fluorescence spectrum shows clearly that there is only one fluorescent species in solution. Both peaks are active and yield the same fluorescence spectrum. The fluorescence maximum is situated at 665 nm with an excitation at 580 or 642 nm; its intensity is independent of the presence of oxygen in the solution.

Action of a powerful reducing agent, such as $NaBH_4$, leads to the formation of a new stable species

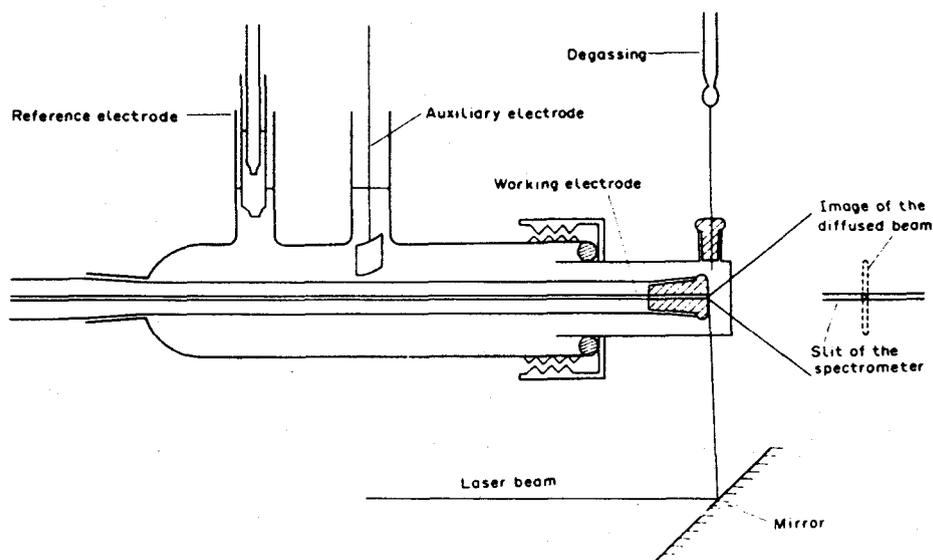


Fig. 2. Cell for *in situ* Raman spectroscopy.

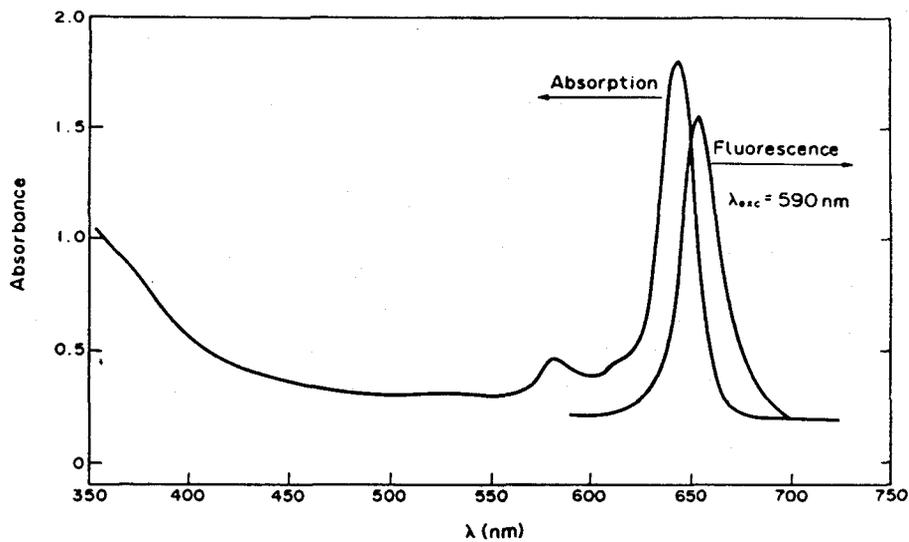


Fig. 3. Absorbance and fluorescence spectra of PcZnPy in DMSO.

whose absorption spectrum is shown in Fig. 4b. Fluorescence measurements show that new photosensitive species are produced: $\lambda_{exc} = 430$ nm; $\lambda_{fluo} = 520$ nm; $\lambda_{exc} = 527$ nm; $\lambda_{fluo} = 575$ nm. Upon addition of traces of aqueous acid, there is a rapid modification of the spectrum (Fig. 4c) but this new species is unstable.

Flash photolysis

Irradiation of solutions of PcZnPy in DMSO by flashes of red light or by laser light (645 nm) produces long-lived transients. The decay kinetics of the triplet absorption can be conveniently fitted by a parallel first

and second order mechanism. Calculations were made by using the equation derived by SHANK and DORFMANN [20]. Rate constants were obtained by a non-linear damped least square procedure [21]. In the spectral region where only the triplet absorbs (420–550 nm), the first order rate constant is 2000 ± 200 s⁻¹ averaged on all the wavelengths.

In the presence of a weak reducing agent such as ascorbic acid (10^{-2} M), the triplet yield is not very much affected, but the kinetics are drastically modified. Typical examples are shown in Fig. 5. It should be noted that in the absence of reducing agents, the contribution of the triplet to the total absorbance is

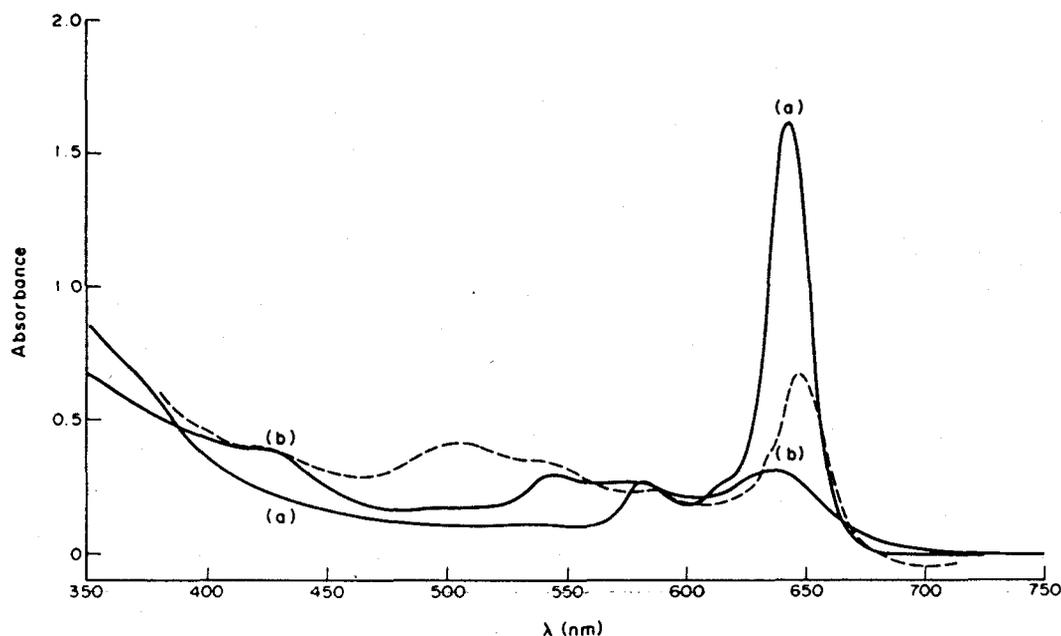


Fig. 4. Absorption spectra of PcZnPy (a) in DMSO; (b) reduced by NaBH₄; (- - -) in the presence of acid.

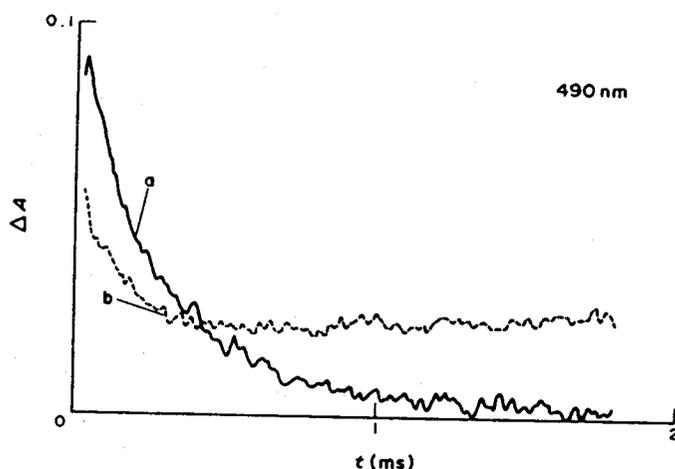


Fig. 5. Transient decay curves of PcZnPy: (—) in DMSO; (---) in DMSO with 10^{-2} M ascorbic acid.

negligible at times longer than 1 ms. Analysis of the decay curves at various times after the flash provides the absorption spectrum of intermediate species. As soon as 80 μ s after the flash, a marked difference from the triplet absorption spectrum is observed; at longer times, ca 1 ms, a new species is formed, characterized by maxima at 440 and 530 nm. The absorption maximum at wavelengths higher than 560 nm is assigned to interference with the fundamental absorption spectrum. At much longer times (ca 10 ms) a new absorption spectrum with a maximum at 500 nm is obtained. In this case, kinetic analysis is almost impossible to perform because of the number of absorbing species present in the solution.

Electrochemistry

In order to compare results for PcZnPy in homogeneous solution with those of PcZnPy deposited on platinum electrodes, cyclic voltammetric measurements were carried out in DMSO. In this solvent potentials as negative as -1.65 V/SCE can easily be reached. The electrochemical behavior of PcZnPy in both phases is similar: two reduction waves are observed at -0.65 and -1.25 V/SCE. The system is not reversible, and in most of the cases, the reoxidation waves are poorly resolved.

Photoelectrochemical experiments were carried out in this solvent. It can be observed that the photocurrents appear only at potentials lower than -0.6 V/SCE indicating that PcZnPy²⁺ is photosensitive. It was also observed that CO₂ intentionally dissolved in the solvent had a marked effect upon the photocurrents.

PcZnPy is not soluble in water. Therefore in this solvent, only the modified electrodes have been studied. Because of the electrolysis of the solvent, only the first reduction potential could be reached. It was found that the position of the first reduction wave was independent of the sweep rate but was very sensitive to pH especially below pH 6: $E = -0.33$ V/SCE at

pH 4.75; $E = -0.50$ V/SCE at pH 6.5. A reoxidation wave is also observed $E = -0.24$ V/SCE at pH 4.75; $E = -0.365$ at pH 6.5. In more basic media, the reduction potentials do not vary in a significant way while the oxidation peak is displaced at -0.425 V/SCE at pH 9. The stability of these modified electrodes in water is excellent. The same electrochemical response can be obtained for several days.

Raman spectroscopy

Vibrational spectra of PcZnPy electrochemically deposited on polished platinum disk electrodes were recorded using the argon line at 514.5 nm. Spectra were recorded both for "dry" electrodes and in contact with an electrolyte under a controlled potential. These results show clearly that the layer thus deposited has the same spectrum as the powder but that drastic

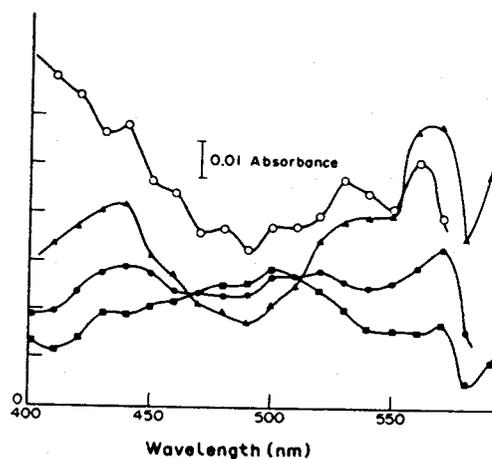


Fig. 6. Solution of PcZnPy in DMSO in the presence of ascorbic acid (10^{-2} M). Transient absorption spectra at various times: after 0.082 ms (○); 0.5 ms (▲); 5 ms (●); 15 ms (□).

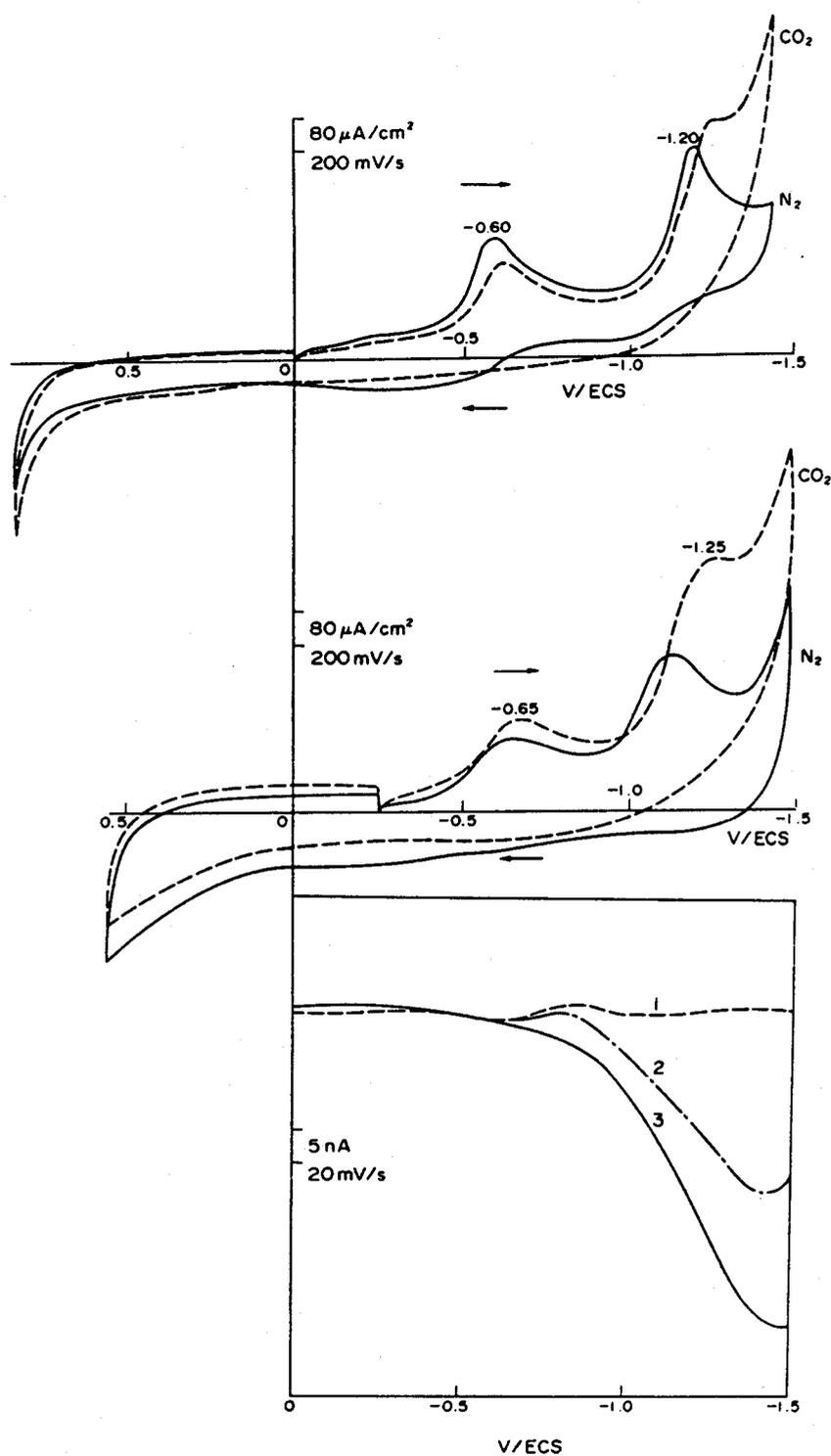


Fig. 7. (top) Voltammogram of PcZnPy dissolved in DMSO; (middle) voltammogram of PcZnPy absorbed on a Pt electrode; (bottom) photosensitivity of a layer of PcZnPy on Pt: (1) current in the dark; (2) in light, degassed with N₂; (3) in light in the presence of CO₂.

modifications of the spectrum are produced by the application of a reducing potential.

For the study of PcZnPy deposited on platinum, water was the only solvent investigated. In solvents

such as DMSO, the dye layer had a strong tendency to be dissolved under the influence of the intense laser beam. This effect was not detected in the photoelectrochemical experiments. The influence of the

potential of the Raman spectrum is detected for potentials as low as -0.2 V/SCE. There is an overall attenuation of the spectrum but there is the appearance of two new peaks situated at 1580 cm^{-1} and 470 cm^{-1} (Fig. 8). The effects of the potential are reversible: no permanent changes to the layer are brought by the effect of oxidation or reduction of the electrode material.

DISCUSSION

The measurements made in homogeneous solutions provide some insights into the mechanism of the conversion of light into redox energy by PcZnPy. This

photosensitizer cannot be used in conventional three component systems. Like others [22], we have verified that no electron transfer to methylviologen occurs via reaction (1). It was noted that complexes are formed between MV^{2+} and PcZnPy in the ground state, so that this is an unfavorable situation in which to obtain charge separation. This situation is different from that observed with PcZn under the same conditions [2].

The triplet state of PcZnPy reacts readily with electron donors such as ascorbic acid. This reaction is not simple since two intermediates can be detected by flash photolysis (Fig. 6). The species formed at relatively short times after the flash ($500\text{ }\mu\text{s}$) presents maxima at 440 and 540 nm which can be compared

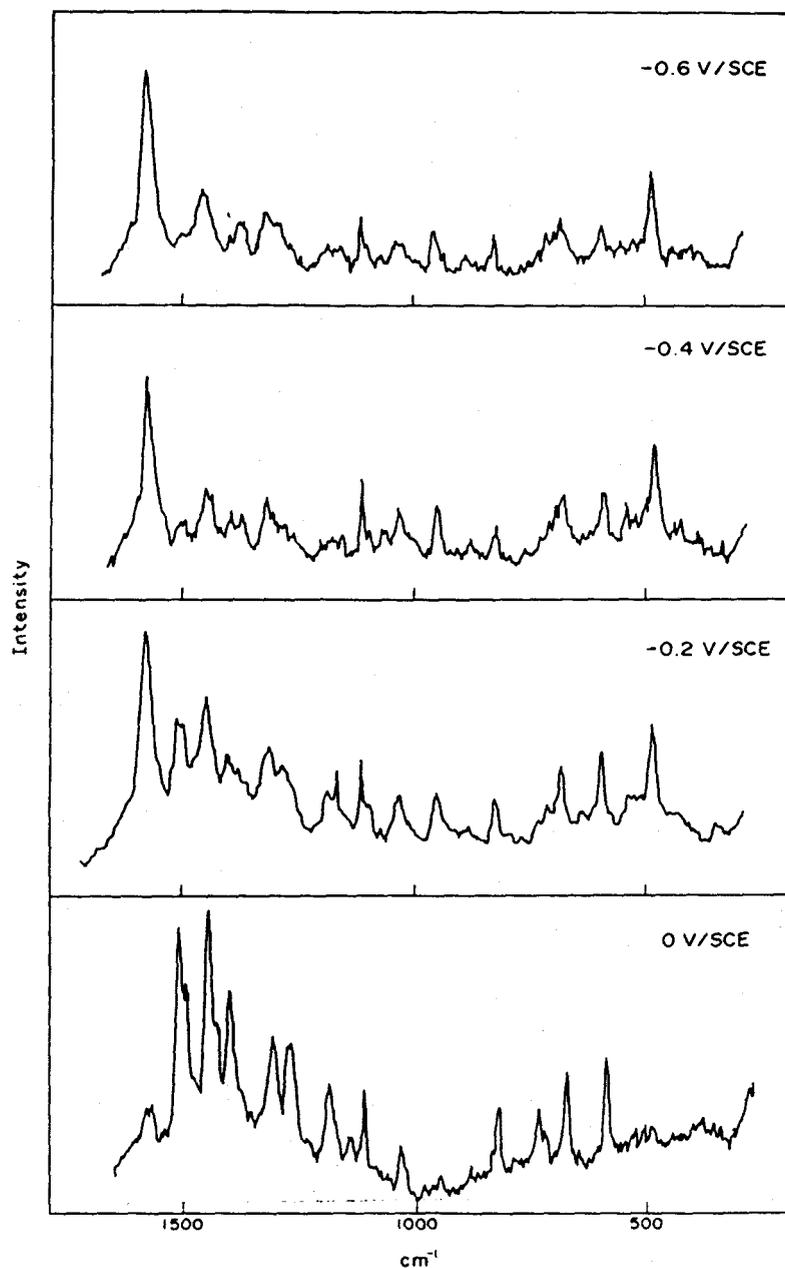


Fig. 8. *In situ* Raman spectra of PcZnPy.

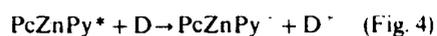
with the absorption spectrum of Fig. 4b obtained on reduction with NaBH_4 . The evolution of the transient spectrum at longer times indicates the existence of an equilibrium between two colored species characterized by the presence of two isobestic points. The final form presents a maximum at 500 nm which by similarity with the spectrum of Fig. 4c might be attributed to a protonated form of the reduced dye. More precise determination of the nature of these species is under way with the use of electron donors having no acidic properties.

The reduced species is not capable of reducing MV^{2+} . From the electrochemical measurements, the first reduction potential in DMSO is slightly below -0.65 V/SCE while the E_x of MV^{2+} is -0.67 V/SCE. The variation of this potential with pH is still under investigation.

Since the cyclic voltammograms of PcZnPy in homogeneous solution are almost identical to those of layers deposited on platinum electrodes, the values obtained by this last method can be used in solvents in which PcZnPy is not soluble. The reduction potentials obtained in water indicate clearly that PcZnPy^- is not capable of reducing the proton into hydrogen.

Results obtained by fluorescence and photoelectrochemical measurements indicate, however, that PcZnPy^- is a photosensitive species which might be used to promote some reductions difficult to perform. This is exemplified by the data reported in Fig. 7. The bottom curves clearly indicate that a photocurrent (i.e. an electron transfer at the interface PcZnPy/solution) rises at potentials lower than -0.6 V/SCE, which exactly corresponds to the first reduction wave of PcZnPy (Fig. 7, top and middle). For less cathodic potentials, the background photocurrent, virtually equal to zero, barely corresponds to a short-circuited reduction in the bulk of the dye layer. In the presence of CO_2 , the photocurrent is drastically enhanced, CO_2 thus playing the role of an electron acceptor. From these observations, it was possible to design the further experiments that have been described previously [23]. When illuminated under a cathodic potential lower than -0.6 V, a layer of PcZnPy deposited on Pt has been shown to photoreduce CO_2 . Reduction products, such as formaldehyde and methanol, have been detected. In the presence of a homogeneous solution of the dye, typical yields are consistent with 30–40 reaction cycles. The influence of pH on the photoactivity of this species has yet to be investigated.

This is a unique case where the reduced form of a dye is photoactive. New photoinduced reactions are therefore possible. The following scheme may then be tentatively written. First a reduction of PcZnPy, either photochemical at 640 nm:



or electrochemical:



The next step involves excitation of the reduced dye

by another photon of visible light and formation of a dianion:



as shown by the appearance of a photocurrent. Provided that there is efficient charge separation, a powerful reducing compound capable of transferring two electrons at a time will be obtained. Obviously, when the electrode is the electron donor, the problem of charge separation is virtually solved.

Raman spectroscopy can be used to monitor the processes occurring on the electrode. We have shown that the vibrational spectrum of PcZnPy deposited on platinum is not modified by contact with an electrolyte. The effect of a reducing potential is quite drastic although there are no modifications of the positions of the bands. New peaks at 1580 and 480 cm^{-1} appear at -0.2 V/SCE at pH 6.5 in aqueous solutions. All these effects are perfectly reversible. This technique will be used in monitoring future experiments to elucidate the mechanism of photocatalytic reductions.

REFERENCES

- [1] A. HARRIMAN, in *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, pp.163–215 (edited by M. GRÄTZEL). Academic Press, New York (1983).
- [2] F. X. SAUVAGE, M. DE BACKER, G. LÉPOUTRE, A. DEMORTIER and B. VAN VLIERBERGE, *J. Chim. phys.* **81**, 77 (1984).
- [3] K. KALYANASUNDARAM and M. GRÄTZEL, in *Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion*, p. 349. NATO ASI Series, Plenum Press, New York (1981).
- [4] M. DE BACKER, M. C. RICHOUX, F. LECLERCQ and G. LÉPOUTRE, *Rev. Phys. Appl.* **15**, 267 (1980).
- [5] F. X. SAUVAGE, M. DE BACKER, P. JACQUOT and B. VAN VLIERBERGE, *Intersol 1985 (Montréal)*, Abstract.
- [6] G. C. SCHATZ, *Acc. Chem. Res.* **17**, 370 (1984).
- [7] M. MOSKOVITS, *J. chem. Phys.* **69**, 4159 (1978).
- [8] M. KERKER, *Acc. Chem. Res.* **17**, 271 (1984).
- [9] R. AROCA and R. O. LOUTFY, *J. Raman Spectrosc.* **12**, 262 (1982).
- [10] R. AROCA, D. P. DI LELLA and R. O. LOUTFY, *J. Phys. Chem. Solids* **43**, 707 (1982).
- [11] M. W. HOWARD, R. P. COONEY and A. J. MCQUILLAN, *J. Raman Spectrosc.* **9**, 273 (1980).
- [12] P. C. LEE and D. MEISEL, *J. phys. Chem.* **84**, 3391 (1982).
- [13] J. A. NIMMO, D. H. BROWN and W. SMITH, *Chem. Phys. Lett.* **92**, 212 (1982).
- [14] C. A. MELENDRES, *J. phys. Chem.* **86**, 1936 (1984).
- [15] R. KOTZ and E. YEAGER, *J. Electroanal. Chem.* **113**, 113 (1980).
- [16] B. SIMIC-GLAVASKI, S. ZECEVIC and E. YEAGER, *J. Electroanal. Chem.* **150**, 469 (1983).
- [17] C. A. MELENDRES and F. A. CAFASSO, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 755 (1981).
- [18] C. A. MELENDRES, C. B. RIOS, X. FENG and R. MCMASTERS, *J. phys. Chem.* **87**, 3526 (1983).
- [19] F. H. MOSER and A. L. THOMAS, *The Phthalocyanines*, Vol. 2, pp. 1–27. CRC Press, Boca Raton (1983).
- [20] N. E. SHANK and L. M. DORFMAN, *J. chem. Phys.* **52**, 444T (1970).
- [21] J. L. DYE and V. A. NICELY, *J. chem. Ed.* (1970).
- [22] A. HARRIMAN, G. PORTER and M. C. RICHOUX, *J. chem. Soc. Faraday Trans. II* **77**, 1175 (1981).
- [23] M. G. DE BACKER, A. DEMORTIER, F. X. SAUVAGE, B. VAN VLIERBERGE, (Fifth Int. Conf. Photochem. Conv. Storage Solar Energy (Osaka, Japan), p. 353 (1984), abstracts.

ÉTUDE SPECTROÉLECTROCHIMIQUE DE COUCHES MINCES DE COLORANTS DÉPOSÉS SUR ÉLECTRODES

par M.G. DE BACKER (1), F.X. SAUVAGE (1)*, B. VAN VLIERBERGE (1), M.Z. YANG (1) et A. CHAPPUT (2)

(1) LESI, CNRS U.A. 253, HEI, 13 rue de Toul, 59046 Lille Cedex

(2) LASIR, CNRS LP 2641, USTL, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

(*) adresser la correspondance à cet auteur

(Reçu le 23.9.86, accepté le 9.4.87)

RÉSUMÉ

Les spectres d'absorption de couches minces de tétra 2-3 pyridino porphyrzine de Zn, Cr et Co déposées électrochimiquement sur électrodes transparentes de SnO₂ ont été étudiées en milieu aqueux en fonction du potentiel appliqué. Les spectres obtenus dépendent fortement du potentiel appliqué. La forme réduite absorbe et son spectre est bien séparé de celui de la forme de départ. Les modifications spectrales en fonction du potentiel appliqué permettent de déterminer les potentiels rédox en fonction du pH, ce qui est plus facile à réaliser que par des méthodes électrochimiques.

ABSTRACT

"A Spectroelectrochemical Study of Thin Layers of Dyes Deposited on Electrodes"

The optical spectra of Zn, Cr and Co tetra 2-3 pyridino porphyrzins (PcMePy) deposited on SnO₂ transparent electrodes have been studied in aqueous electrolytes as a function of the applied potential. The "oxidized" and "reduced" forms of these dyes have distinct absorption spectra corresponding to a change of color from blue to pink. The redox potentials of the dyes deposited on electrodes have been determined as a function of the pH even in conditions for which electrochemical measurements are not possible. The redox potentials do not change smoothly as a function of the pH and are markedly different from the ones of the corresponding phthalocyanins. In the case of PcCoPy, there is spectroscopic evidence of the formation of a complex with oxygen which hides the true oxidized form. The formation of an oxidized complex is also postulated in the case of PcZnPy. In basic media, reduced PcZnPy behaves differently from the other studied metal porphyrzins.

Introduction

Les réactions photorédox produites par des colorants excités par de la lumière nécessitent une régénération des colorants photooxydés ou photoréduits. Dans un bon nombre de cas, cette régénération a été faite à l'aide de donneurs dits sacrificiels^(1,2). La régénération électrochimique⁽³⁾ présente l'avantage de ne pas apporter de produits de dégradation qui risquent de contaminer le milieu. Pour que ce procédé soit efficace, le contact entre l'électrode et le colorant doit être aussi bon que possible. La fixation du colorant directement sur l'électrode semble un moyen de choix.

Un grand nombre de travaux a été effectué sur la modification d'électrodes à l'aide de polymères greffés dans lesquels on avait incorporé le photosensibilisateur⁽⁴⁾. Les colorants de la famille des phthalocyanines possèdent la propriété de se fixer électrochimiquement sur une variété de supports sans l'utilisation de polymères supplémentaires. Ces dépôts ont fait l'objet de nombreuses études électrochimiques^(5,6) et de spectroscopie Raman in situ⁽⁷⁾. Les tétra 2-3 pyridino porphyrzines métallées ne diffèrent des phthalocyanines que par le remplacement des cycles benzéniques extérieurs par des cycles pyridines. Cette modification se traduit par un léger déplacement de la position du maximum d'absorption, et aussi par un changement fondamental des propriétés rédox. Ces colorants se déposent très facilement sur des supports conducteurs transparents ou métalliques par voie électrochimique⁽⁸⁾.

Ce travail présente les spectres d'absorption de couches minces de porphyrzines en contact avec une phase aqueuse en fonction du pH, de l'ion central et du potentiel appliqué à l'électrode en vue d'élucider les spectres de diffusion Raman in situ et d'interpréter leurs propriétés photoélectrochimiques. Des renseignements intéressants sur les propriétés rédox de ces colorants pourront aussi être obtenus.

Partie expérimentale

Les tétra 2,3 pyridino porphyrzines de zinc, cobalt, chrome et nickel ont été synthétisées par une méthode dérivée de celle de Luk'Yanets⁽⁹⁾. Un mélange de pyridine dicarboxylique et d'un sel du métal considéré est chauffé à 190 °C pendant environ 6 heures dans de l'urée en excès en présence de molybdate d'ammonium qui joue le rôle de catalyseur. La masse colorée obtenue est extraite par l'eau et par l'éthanol de nombreuses fois jusqu'à ce que le spectre d'absorption en solution dans le DMSO ne présente plus d'absorption importante dans l'UV.

Le colorant est déposé en couche mince sur électrode transparente de SnO₂, déposé sur verre pour permettre les études spectroscopiques ou sur embout de platine pour les études électrochimiques. Le dépôt se fait électrochimiquement à partir d'une solution de porphyrzine dans de l'acide sulfurique 1-2 M. Elle est obtenue par dilution d'une solution de 15 mg de porphyrzine dans 20 ml d'acide sulfurique concentré. Le potentiel utilisé est de - 0.2 V/ECS et le temps de dépôt est de l'ordre d'une heure pour des lamelles 8 x 30 mm ayant une absorbance de l'ordre de 0.5. Il est clair que le dépôt se fait alors sur SnO₂, partiellement réduit en SnO (E° SnO₂/SnO = 0.088 V/ENH).

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide de montages à trois électrodes et les potentiels contrôlés par des potentiostats (PAR 175 ou Bruker-EDT ECP133). Des solutions non dégazées ont été utilisées dans cette étude, les solutions dégazées donnant des résultats identiques. Les spectres optiques ont été obtenus sur un spectrophotomètre Beckman 5240, et le potentiel de l'électrode transparente contrôlé in situ. Après l'imposition d'un potentiel, l'enregistrement des spectres se faisait lorsqu'il n'y avait plus de modifications de l'absorbance en fonction du temps et lorsque le courant résiduel était tombé à une

valeur très faible et constante. Des mesures de voltampérométrie cyclique ont été réalisées pour des couches déposées sur embout de platine de 2 mm de diamètre.

Résultats

1. Spectroélectrochimie

Les spectres d'absorption en fonction du potentiel ont été enregistrés sans que la lame ne soit déplacée dans le faisceau d'analyse. Ils sont donc directement comparables. Lors des études à divers pH, la position ne peut pas être reproduite exactement, ce qui peut faire apparaître de faibles variations d'absorbance. Toutes les couches étudiées avaient une absorbance comprise entre 0.5 et 2. Il est à noter que les couches les plus fines avaient la meilleure résistance mécanique.

Le spectre d'absorption observé en l'absence de potentiel appliqué est très large et se situe entre 600 et 720 nm. Nous avons vérifié qu'il s'agissait bien dans tous les cas de la porphyrazine de départ en dissolvant la couche dans le DMSO et en enregistrant son spectre d'absorption (Fig. 1). Cette méthode permet en outre d'estimer la quantité de colorant déposée par unité de surface.

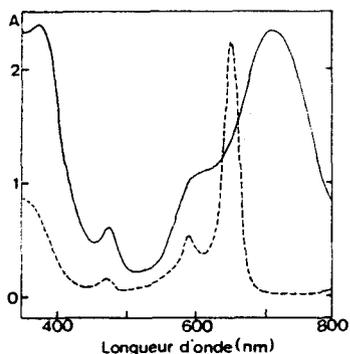


Fig. 1. — Spectres UV-visible de PcCrPy
— déposée en couche mince sur SnO₂
..... en solution dans le DMSO

Lors de l'application d'un potentiel réducteur, le spectre évolue et l'on obtient une nouvelle espèce appelée forme réduite. Dans le cadre de cette étude, la réduction de SnO₂ limitait la gamme des potentiels réducteurs accessibles la limite étant $E = 0.088 - 0.059 \text{ pH (V/ENH)}$ (10).

Dans tous les cas étudiés, le pH de la solution n'influence pas la forme des spectres de la couche avant application du potentiel. Un effet de pH n'est observé que sur la forme réduite de PcZnPy. Les effets provoqués par la réduction ou l'oxydation de couches de PcZnPy ou de PcCrPy sont réversibles, c'est-à-dire que pour le même potentiel appliqué on obtient le même spectre quelque soit l'histoire de la couche. Par contre le retour à la forme initiale de PcCoPy une fois réduit nécessite un potentiel plus oxydant que celui de départ.

a) PcZnPy (Fig. 2)

Le spectre de la forme oxydée est constitué d'une bande large qui semble un peu mieux résolue à pH 10. Son maximum se situe à 710 nm et on note un épaulement vers 580 nm. Lorsque l'on applique un potentiel réducteur, la bande à 710 nm décroît rapidement et une nouvelle bande est révélée à 680 nm. Simultanément,

une bande complexe constituée d'au moins deux composantes apparaît. L'accroissement de cette nouvelle bande se fait en parallèle avec la diminution de la bande à 680 nm lorsque l'on se déplace vers des potentiels plus réducteurs. Le pic de la forme réduite dépend du pH, son maximum est situé à 500 nm aux pH neutres ou

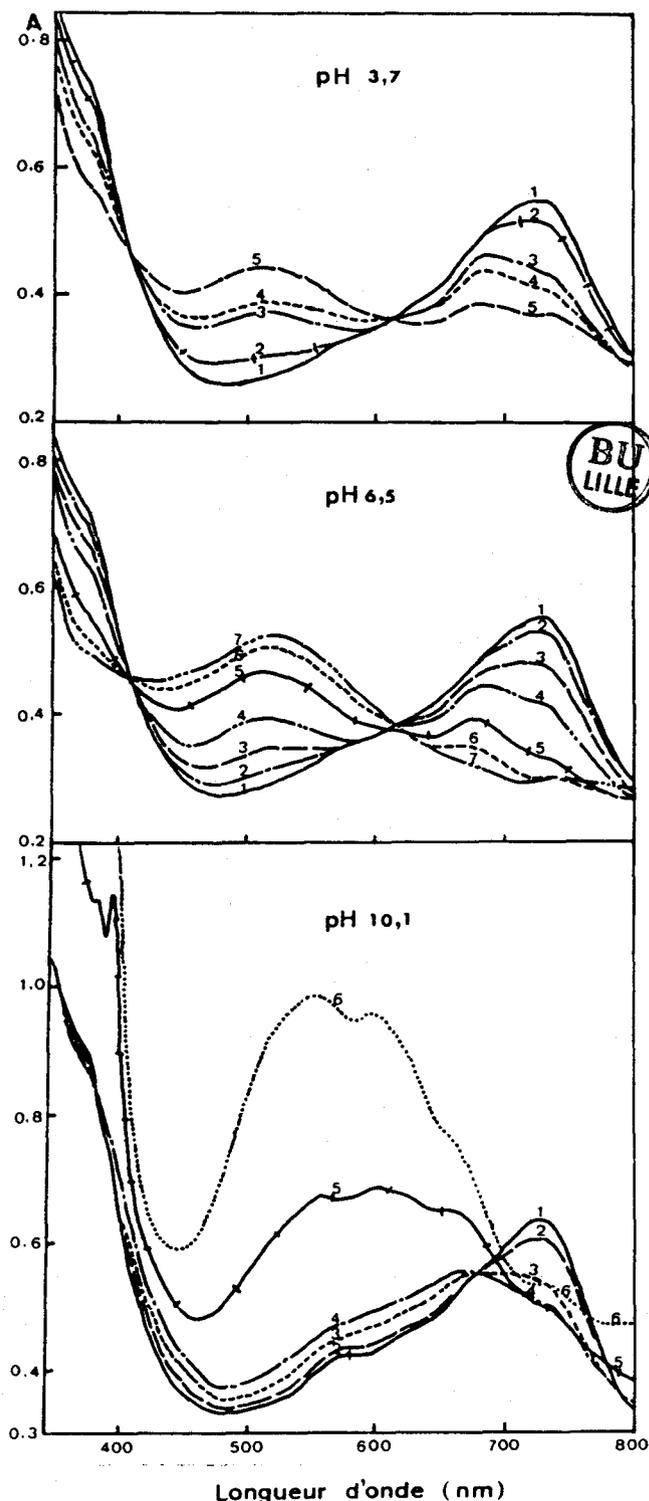


Fig. 2. — Spectres UV-visible de PcZnPy en couche mince sur SnO₂ en fonction du potentiel (V/ECS) :

à pH 3.7 : 1) -0.2008 V; 2) -0.2275 V; 3) -0.2548 V 4) -0.3020 V; 5) -0.3525 V
à pH 6.5 : 1) -0.4010 V; 2) -0.4260 V; 3) -0.4520 V 4) -0.4740 V; 5) -0.5040 V; 6) -0.5230 V; 7) -0.5500 V
à pH 10.1 : 1) -0.4020 V; 2) -0.5040 V; 3) -0.6010 V 4) -0.6500 V; 5) -0.7000 V; 6) -7510 V

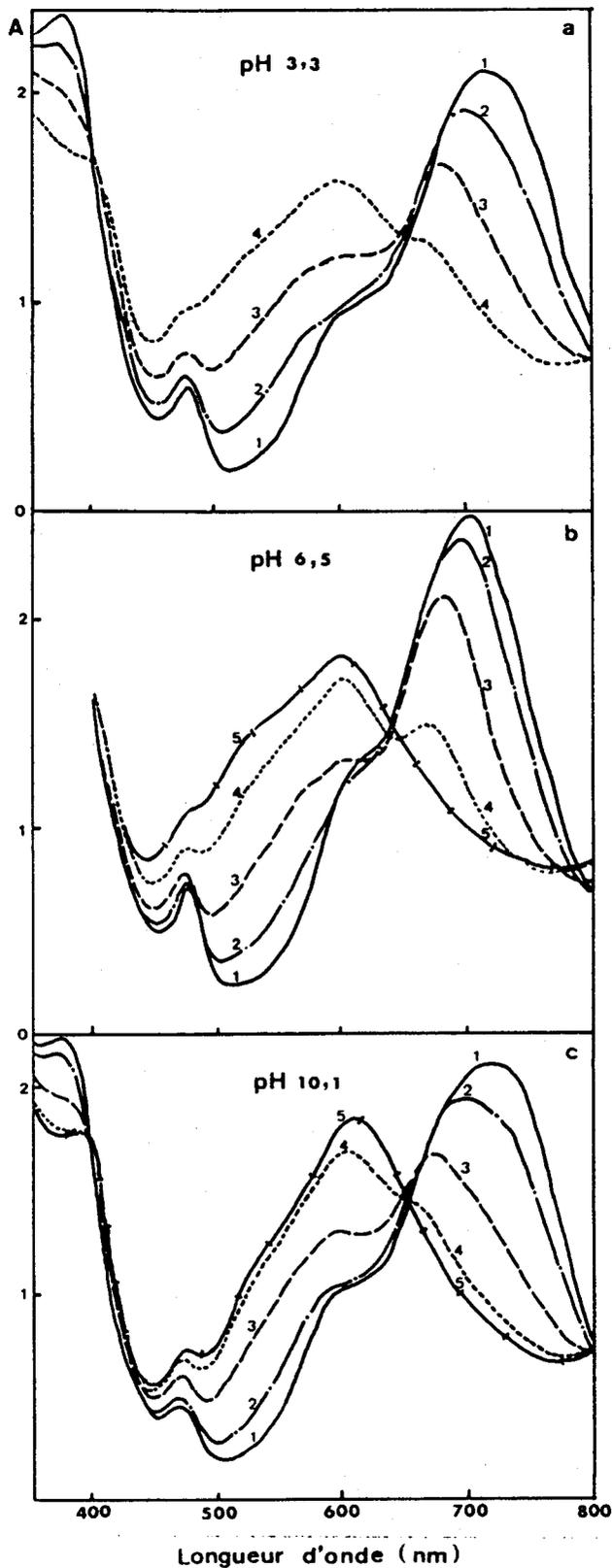


Fig. 3. — Spectres UV-visible de PcCrPy en couche mince sur SnO₂ en fonction du potentiel (% ECS) :
 à pH 3.3 : 1) -0.0000 V; 2) -0.0200 V; 3) -0.1000 V 4) -0.2040 V
 à pH 6.5 : 1) -0.1030 V; 2) -0.2030 V; 3) -0.3000 V 4) -0.4020 V;
 5) -0.5020 V
 à pH 10.1 : 1) -0.2020 V; 2) -0.3020 V; 3) -0.4010 V 4) -0.5030 V;
 5) -0.6010 V;

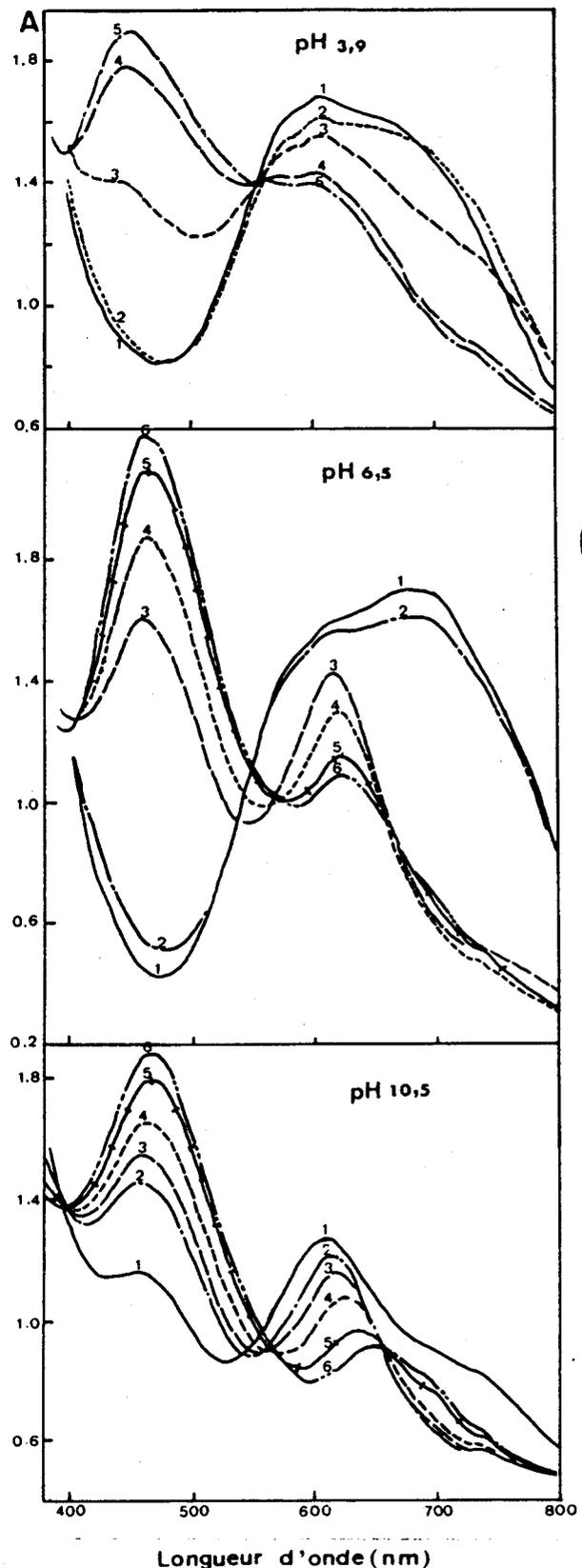


Fig. 4. — Spectres UV-visible de PcCoPy en couche mince sur SnO₂ en fonction du potentiel (% ECS) :
 à pH 3.9 : 1) -0.0000 V; 2) -0.0020 V; 3) -0.1010 V 4) -0.2030 V;
 5) -0.4000 V
 à pH 6.5 : 1) -0.0020 V; 2) -0.1010 V; 3) -0.2040 V 4) -0.3080 V;
 5) -0.4000 V;
 à pH 10.5 : 1) -0.1030 V; 2) -0.2010 V; 3) -0.3001 V 4) -0.4010 V;
 5) -0.5030 V; 6) -0.6030 V



TABLEAU I

Comparaison des potentiels rédox obtenus par la méthode spectroélectrochimique sur SnO_2 avec ceux obtenus par voltampérométrie cyclique sur Pt (V/ECS)

	pH	spectroscopie E'°	pH	voltampérométrie E'°
PcZnPy	3.7	-0.23	3.7	-0.22
	6.5	-0.48	6.5	-0.48
	10.1	-0.65	10.9	-0.54*
PcCoPy	3.9	-0.10	4.0	-0.10
	6.5	-0.20	6.5	-0.18
	10.0	-0.30	10.0	*
PcCrPy	3.3	-0.10	3.4	-0.20
	6.5	-0.35	6.5	-0.38
	10.0	-0.45	10.0	*

(*) signifie non mesurable ou difficile à mesurer

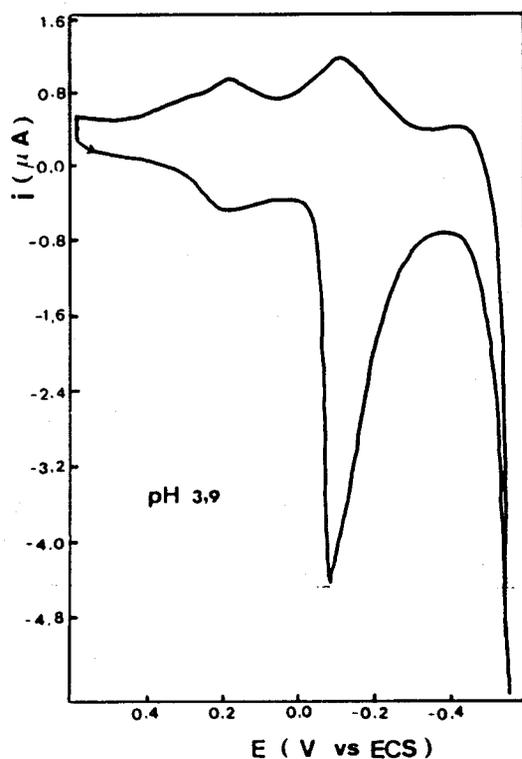


Fig. 5. — Voltammogramme d'une couche mince de PcCoPy déposée sur platine.

légèrement acides; aux pH basiques il est déplacé aux alentours de 600 nm. Quelque soit le pH de la solution, les modifications spectrales apportées par la réduction électrochimique sont réversibles.

b) PcCrPy (Fig. 3)

Les spectres des formes oxydées et réduites ne dépendent pas du pH. Le maximum d'absorption de la forme oxydée se trouve à 680 nm et celui de la forme réduite à 580 nm. Il est aisé de remarquer que ces spectres sont complexes et que plusieurs espèces sont en coexistence sous chaque pic ainsi qu'en témoigne l'absence de point isobestique. On remarque cependant que le pic à 580 nm était déjà présent dans la forme oxydée.

c) PcCoPy (Fig. 4)

Sous forme « oxydée », à l'équilibre avec l'oxygène de l'air, ces couches présentent une bande d'absorption extrêmement large qui semble être constituée d'au moins deux espèces dont l'importance relative est fonction du pH. Aux pH acides, l'espèce absorbant à 620 nm est importante, alors qu'à pH 6 c'est celle à 710 nm qui l'emporte. Dès qu'un potentiel faiblement réducteur est appliqué, l'espèce absorbant à 710 nm disparaît et on observe simultanément le pic de la forme réduite à 450 nm et un pic à 680 nm. Lorsque le pic à 710 nm a complètement disparu, les spectres obtenus à des potentiels de plus en plus réducteurs se recoupent en un point isobestique. Le système ne retourne pas à

son point de départ lorsque l'on revient au potentiel initial. On peut y retourner en appliquant un potentiel correspondant à l'oxydation de l'eau au pH considéré.

2. Electrochimie

Les voltammogrammes d'électrodes de platine modifiées par dépôt de porphyrazines ont été réalisées. Dans aucun des cas, un système complètement réversible n'a été observé. Il faut remarquer que dans certaines conditions de pH, la détermination précise de la position des pics d'oxydation ou de réduction devient très difficile.

Les voltammogrammes obtenus pour PcZnPy et pour PcCrPy ne montrent qu'un seul pic de réduction (*), très irréversible dans le cas du complexe de zinc. Les potentiels rédox des colorants mesurés par voltampérométrie cyclique sont bien corrélés avec ceux qui correspondent à des variations importantes des spectres optiques (tableau I).

La situation est plus complexe dans le cas de PcCoPy (Fig. 5). Un pic de réduction très étroit et très intense caractéristique d'un complexe attaché sur l'électrode est d'abord observé. Il est suivi par une autre vague qui est pratiquement réversible.

Discussion

La mesure des propriétés électrochromiques des couches minces de porphyrazines revêt une importance considérable pour l'étude de ces composés par spectrométrie Raman de résonance in situ et pour les mesures des propriétés photoélectrochimiques. Il est en effet nécessaire de connaître le spectre d'absorption du colorant pour expliquer les effets observés.

Les variations des spectres en fonction du potentiel imposé à l'électrode permettent aussi d'envisager l'utilisation de cette méthode pour déterminer les potentiels rédox. Ainsi qu'on le voit sur les figures 2-4, les modifications spectrales sont importantes quel que soit le pH. Ce n'est pas le cas des courbes de voltampérométrie cyclique qui deviennent pratiquement inexploitable dès les pH basiques.

L'utilisation optimale des résultats de cette étude nécessite cependant une attribution des diverses bandes du spectre d'absorption à des espèces chimiques.

Les résultats électrochimiques et spectroélectrochimiques obtenus dans le cas de PcCoPy permettent d'élucider la nature de l'espèce absorbant à 710 nm. Nous l'attribuons à un complexe entre PcCoPy et l'oxygène. En effet, lorsque l'on fait disparaître la bande à 710 nm par application d'un potentiel réducteur, il est nécessaire d'imposer un potentiel oxydant correspondant à la formation d'oxygène pour la faire réapparaître. Ce retour à la forme initiale peut aussi être obtenu en laissant la couche se rééquilibrer avec l'air sans potentiel imposé. De plus il est bien connu que cette interaction entre les phtalocyanines de cobalt et l'oxygène est responsable des propriétés catalytiques de ces composés pour la réduction de l'oxygène (**).

Par analogie avec PcCoPy et bien que la voltampérométrie cyclique ne révèle pas la présence d'une espèce complexée avec PcZnPy, nous attribuons le pic observé à 710 nm à un complexe avec le colorant. Pour l'instant, nous n'avons pas élucidé la nature exacte de cette interaction qui pourrait être avec l'oxygène ou avec le solvant. Ce pic d'absorption montre en effet une variation régulière et réversible avec le potentiel appliqué.

Nous considérons que le spectre de la forme « oxydée » des trois porphyrazines étudiées est constitué

d'une seule bande dans le visible située à 680 nm. Il est observé lorsque la forme « complexée » a été éliminée par la première étape de réduction. De même que pour les spectres obtenus en milieu homogène, la position du maximum d'absorption dépend peu de la nature de l'ion central.

La forme réduite de PcCrPy absorbe à 580-600 nm, celle de PcCoPy à 470 nm et celle de PcZnPy à 480 nm à pH neutre ou acide et à 600 nm en milieu basique. Dans ce dernier cas (PcZnPy en milieu basique), il existe dans le spectre initial de la couche un pic à 580 nm dont la variation avec le potentiel n'a pas encore été expliquée.

Bien que les spectres n'aient pas encore été décomposés en une somme de pics, les assignations précédentes permettant de déterminer les potentiels rédox aux divers pH en les assimilant au potentiel pour lequel d'après la spectrophotométrie, il restait la moitié de la forme oxydée initiale ou pour lequel la moitié de la forme réduite était obtenue. Ces valeurs sont reportées dans le tableau I. Elles sont en bon accord avec les mesures de voltampérométrie cyclique lorsque celles-ci sont exploitables.

Conclusions

Les variations spectroscopiques que nous avons obtenues lors de l'application d'un potentiel montrent que c'est un paramètre très important à faire entrer en ligne de compte pour l'interprétation des spectres Raman in situ de colorants déposés sur électrodes, surtout dans les cas où l'on se trouve dans des conditions de résonance. Ceci démontre qu'il faut interpréter avec grande prudence les variations d'intensité des raies Raman en fonction du potentiel imposé.

Remerciements

Nous tenons à remercier M. V. Plichon (ESPCI Paris) qui nous a fourni les échantillons de SnO₂ déposé sur verre et avec qui nous avons eu d'enrichissantes discussions.



Bibliographie

- (1) A. Harriman. — *J. Photochem.*, 1985, 29, 139-50.
- (2) K. Kalyanasundaram et M. Gratzel. — In *Photovoltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion, NATO ASI series B*, Vol. 69, F. Cardon, W.P. Gomes, W. Dekeyser, Ed., Plenum, N.Y., p. 349-410.
- (3) G. Lepoutre et M. De Backer. — *Coll. Int. electr. Sol.*, Toulouse, 1976, p. 453.
- (4) R.A. Bull, F.R. Fan et A.J. Bard. — *J. Electrochem. Soc.*, 1984, 131, 687-690.
- (5) P. Lempoel, F.R. Fan, A.J. Bard. — *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 2948-55.
- (6) S. Zecevic, B. Simic-Glavaski, E. Yeager, A.B.P. Lever, P.C. Minor. — *J. Electroanal. Chem.*, 1985, 196, 339-358.
- (7) B. Simic-Glavaski, S. Zecevic, E. Yeager. — *J. Phys. Chem.*, 1983, 87, 4555-4557.
- (8) B. Vanvlierberge, M.Z. Yang, F.X. Sauvage, M.G. De Backer, A. Chapput. — *Spectrochim. Acta A*, 1986, 42, 1133-1139. B. Vanvlierberge. — Thèse de Doctorat, Lille, 1985.
- (9) E.A. Luk'Yanets, M.G. Gal'Perrn. — *Zh. Obshch. Khim.*, 1969, 39, 2536.
- (10) From « Standard Potentials in Aqueous Solutions », A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, Ed., Dekker Inc. N.Y., 1985, p. 219.
- (11) A. Elzing, A. Van Der Putten, W. Visscher et E. Barendrecht. — *J. Electroanal. Chem.*, 1986, 200, 313.