

RÉSUMÉ

L'étude des interactions entre les nanoparticules métalliques d'or (AuNP) et des molécules fluorescentes (fluorophores) attachées à leur surface a suscité un grand intérêt depuis plus d'une décennie. Cet intérêt s'est accentué davantage récemment grâce aux propriétés très intéressantes des AuNP. Nous avons exploité les interactions AuNP-fluorophore ainsi que le rôle bénéfique des AuNP pour fabriquer et étudier de nouvelles cellules photoélectrochimiques (CPE) basées sur la photosensibilisation de films semiconducteurs nanocristallins. Nous avons aussi réussi pour la première fois à concevoir une CPE fait de nanotubes de carbone. Le présent travail est un effort pour comprendre et mettre en évidence l'existence des interactions, à l'état excité, dans les systèmes AuNP-fluorophore et à élucider les mécanismes de transfert des charges photoinduites dans ces systèmes. Ainsi, notre objectif principal est de concevoir et comprendre le fonctionnement des CPE à base de ces systèmes.

Afin d'atteindre notre objectif, nous avons étudié les interactions entre les molécules excitées de la chlorophylle-a (Chla) et les nanoparticules métalliques d'or (AuNP). L'intensité d'émission de Chla a été atténuée en présence des AuNP. Le processus dominant responsable de cette atténuation est celui de transfert d'électron photoinduit à partir de Chla excitée vers les AuNP. Pourtant, due à un chevauchement entre le spectre de fluorescence de Chla et le spectre d'absorption des AuNP, la participation du processus de transfert d'énergie dans le processus d'atténuation ne peut être écartée. Le mécanisme de transfert d'électrons photoinduits est confirmé par la modulation électrochimique de la fluorescence de Chla déposée sur un film de AuNP. En effet, en absence de potentiel appliqué, la Chla déposée sur un film de AuNP montre une très faible intensité de fluorescence à cause du processus de transfert d'électron. Cependant, lors d'application de potentiels électrochimiques négatifs sur ce film

(AuNP/Chla) nous avons observé une augmentation de l'intensité de fluorescence de Chla. Les nanoparticules d'or, sous l'effet de potentiel négatif, deviennent négativement chargées et permettent ainsi l'élimination du processus de transfert d'électrons à partir de Chla excitée vers les nanoparticules d'or. Ceci a pour résultat l'augmentation du processus radiatif. En outre, nous avons démontré que les AuNP sont à la fois de bons accepteurs et de bon transporteurs d'électrons.

Nous avons par la suite construit et étudié des cellules photoélectrochimiques (CPE) à base de la Chla et des nanoparticules d'or. Par ailleurs, il est reconnu que le processus de recombinaison de charges photoinduites est néfaste pour le bon fonctionnement des CPE. Une étude élaborée de la CPE à base de la Chla a révélé que sa bonne performance est due principalement au rôle bénéfique des AuNP à accepter les électrons photogénérés dans la Chla et à les transporter rapidement vers l'électrode collectrice. Cela aide à la réduction du taux de recombinaison de charges photoinduites, et par conséquent à une meilleure efficacité de génération de photocourant dans la CPE utilisant les AuNP.

Finalement, nous avons conçu et étudié la première CPE à base de nanotubes de carbone mono-paroi (SWCNT). Les films de SWCNT déposés électrophorétiquement sur des électrodes optiquement transparentes sont photoélectrochimiquement actifs et génèrent du photocourant lors d'excitation avec la lumière visible. Les expériences d'absorption transitoire résolue dans le temps confirment la séparation des charges suite à l'excitation des SWCNT par l'impulsion laser. La relaxation des porteurs de charges photogénérés dans le SWCNT vers le gap de plus basse énergie se produit dans ~ 1 ps. Une faible efficacité de conversion de photons en courant électrique de l'ordre de 0,15 % suggère que la majorité des porteurs de charges sont perdus par le processus de recombinaison. Ainsi, en minimisant les interactions inter-tubes, il serait possible d'améliorer la performance de la CPE à base de SWCNT.