THESE DE DOCTORAT

Présentée à

L'U.F.R des Sciences et Techniques de l'Université de Franche-Comté

En vue d'obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Franche-Comté spécialité Chimie

CROISSANCE ET PROPRIETES DE FILMS MINCES CONDUCTEURS OBTENUS PAR AUTO-ASSEMBLAGE DE POLYELECTROLYTES

Présentée et soutenue publiquement par

Florian JURIN

Le 05 décembre 2014

Rapporteurs :

Alain JONAS	Professeur des Universités, Université Catholique de Louvain, Belgique
Guy LADAM	Maître de Conférences, HDR, Université de Rouen

Examinateurs :

Ahmad MEHDI	Professeur des Universités, Université Montpellier II
Jean-François ARGILLIER	Dr-HDR, IFP Energies nouvelles, Rueil-Malmaison
Nicolas MARTIN	Professeur des Universités, Université de Franche-Comté
Claudine FILIATRE	Professeur des Universités, Université de Franche-Comté
Cédric BURON	Maître de Conférences, Université de Franche-Comté

Remerciements

Tous les travaux de cette thèse ont été effectués au sein de l'Institut UTINAM et plus précisément dans l'équipe Matériaux et Surfaces Structurés. Une partie des caractérisations ont été réalisées au sein de la centrale MIMENTO de l'Institut FEMTO-ST. De plus, je remercie le Conseil Régional de Franche-Comté pour le financement de cette thèse..

En premier lieu, je tiens à remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mon travail. A Messieurs Alain Jonas et Guy Ladam d'avoir examiné ce mémoire en tant que rapporteurs mais également à Monsieur Ahmad Mehdi, Monsieur Jean-François Argillier, et Monsieur Nicolas Martin pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je tiens à remercier ma directrice de thèse, Madame le Professeur Claudine Filiâtre pour m'avoir transmis son savoir et m'avoir initié aux domaines de la physicochimie depuis déjà plusieurs années. Merci pour votre pédagogie, votre écoute, vos conseils et votre rigueur scientifique qui m'ont aidé à progresser.

Je voudrais également remercier Monsieur Cédric Buron, co-encadrant dans ce travail, pour ces conseils et pour avoir su me guider par moment tout en me laissant une grande part d'autonomie. J'ai toujours apprécié nos discussions qu'elles soient scientifiques ou non... Au-delà de l'encadrement de ce travail, je retiens surtout une collaboration scientifique dynamique et très enrichissante depuis ma première année de Master.

Je voudrais également remercier Nicolas Martin pour m'avoir initié aux mesures de conductivité. Merci de m'avoir permis d'utiliser le dispositif au fur et à mesure de la réalisation des films multicouches. J'ai vraiment apprécié de travailler à tes côtés. Nos discussions étaient toujours très fructueuses et dans la bonne humeur.

Une petite dédicace à Tilia, je te remercie d'avoir pris le temps de me former sur la méthode van der Pauw juste avant ton départ pour le pays de la bière…

A Sophie et Boris, mes deux acolytes du sport. Merci pour votre soutien et vos conseils précieux. Merci à toi Boris, pour ton aide à la fois scientifique et humaine. J'espère qu'on aura encore l'occasion d'échanger sur des sujets scientifiques ou sportifs (qui sont également importants…) et de refaire quelques courses ensemble. Merci à Sophie, garde ta bonne humeur et tes petites taquineries (souvent avec l'appui de Tjasa…) vont me manquer.

Je remercie également toutes les personnes côtoyées au sein de l'Institut UTINAM et plus particulièrement celles qui m'ont aidé par leurs conseils scientifiques (notamment Virginie pour la DRX, Myriam pour le TOC et Sandrine pour l'AFM). Je garderai en mémoire tous les moments chaleureux et plein de convivialité passés avec vous.

Je remercie également mes amis pour m'avoir soutenu et permis de garder une vie sociale malgré tout. Ils méritent d'être cités dans ce mémoire : Baptiste, Aymeric, Fanny, Akim, Laetitia, Gloria, Tjasa, Alban, Cédric, Geoffrey, Gautier, Ali…

Mon dernier remerciement concerne ma famille, mes parents et mes deux frères, pour leur soutien incommensurable tout au long de ma scolarité. Et enfin, à Anne-Sophie qui partage ma vie, une belle expérience se termine ici à Besançon, d'autres projet nous attendent ailleurs…

Sommaire

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I
Film multicouche :
Auto-assemblage de polyélectrolytes

A. LES POLYMERES 5

1. LES POLYELECTROLYTES 5

1.1. GENERALITES 5

1.2. CONDENSATION DE MANNING 6

1.3. ECRANTAGE ELECTROSTATIQUE ET LONGUEUR DE PERSISTANCE 7

2. LES POLYMERES CONDUCTEURS 9

2.1. GENERALITES 9

2.2. CONDUCTIVITE DES POLYMERES CONJUGUES 11

3. LES POLYMERES UTILISES 13

3.1. LE POLY(3,4 ETHYLENEDIOXYTHIOPHENE):POLY(STYRENESULFONATE) 15

3.2. POLYELECTROLYTES CATIONIQUES 18

B. LES FILMS MULTICOUCHES 20

1. LES FILMS MULTICOUCHES DE POLYELECTROLYTES 20

1.1. GENERALITES 20

1.2. FORMATION DE FILMS MULTICOUCHES PAR LIAISONS ELECTROSTATIQUES 21

1.3. LES FILMS MULTICOUCHES PAR LIAISONS HYDROGENE 23

1.4. LES FILMS MULTICOUCHES PAR INTERACTIONS HYDROPHOBES 23

1.5. GENERALISATION A D'AUTRES TYPES D'INTERACTIONS 24

2. LES DIFFERENTS MODES DE CROISSANCE D'UN FILM MULTICOUCHE 24

2.1. CROISSANCE LINEAIRE 25

2.2. CROISSANCE EXPONENTIELLE 26

3. MODE DE DEPOTS 28

3.1. FORMATION DE FILMS PAR TREMPAGE – « DIP-COATING » 28

3.2. FORMATION DE FILMS PAR ENDUCTION CENTRIFUGE – « SPIN-COATING » 29

3.3. FORMATION DE FILMS PAR NEBULISATION – « SPRAY COATING » 30

3.4. ATOUTS ET LIMITES D'UTILISATION DE CHAQUE METHODE 31

C. APPLICATIONS DES FILMS MULTICOUCHES DE POLYELECTROLYTES 31

1. ASSEMBLAGE DE POLYELECTROLYTES ET DE PARTICULES 32

2. UTILISATION DANS LES DOMAINES BIOLOGIQUES ET MEDICAUX 33

3. MEMBRANES A BASE DE POLYELECTROLYTES 34

4. CAPTEURS A BASE DE POLYELECTROLYTES 34

5. ELECTRONIQUE ET POLYELECTROLYTES 35

5.1. LE PEDOT:PSS DANS UN SYSTEME MULTICOUCHE 36

5.2. LE PEDOT:PSS AU SEIN DE FILMS COMPOSITES POLYELECTROLYTE–PARTICULES 37

D. CONCLUSION 37

E. BIBLIOGRAPHIE 39

Chapitre II
Méthodes d'assemblage de polyélectrolytes et techniques de caractérisation

A. METHODES D'ASSEMBLAGE 51

1. ASSEMBLAGE PAR DIP-COATING 51

2. ASSEMBLAGE PAR SPIN-COATING 55

B. SUIVI *IN SITU* DE LA CROISSANCE DE FILMS PAR REFLECTOMETRIE LASER 56

1. DESCRIPTION OPTIQUE DU SYSTEME 56

2. SCHEMA DU REFLECTOMETRE 57

3. LE SIGNAL REFLECTOMETRIQUE 58

4. DETERMINATION DES COMPOSANTES R_P ET R_S 59

4.1. POUR UN SYSTEME A UN DIOPTRE 59

4.2. POUR UN SYSTEME A DEUX DIOPTRES 61

5. COEFFICIENTS DE REFLEXION DANS LE CAS D'UN SYSTEME COMPORTANT UN MILIEU ABSORBANT 63

6. DETERMINATION DU FACTEUR DE SENSIBILITE (*AS*) 65

C. TECHNIQUES DE CARACTERISATION *EX SITU* 66

1. MESURE D'EPAISSEUR DES FILMS 66

1.1. ELLIPSOMETRIE SPECTROSCOPIQUE 66

1.2. PROFILOMETRIE 68

2. MESURE D'ABSORBANCE PAR SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE 69

3. MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES FILMS 70

3.1. MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE PAR LA METHODE DE VAN DER PAUW 71

3.2. DESCRIPTION DU DISPOSITIF 73

3.3. L'EFFET SEEBECK 74

4. MESURE DE LA QUANTITE DE POLYMERE ADSORBE PAR L'ANALYSE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL 75

5. MESURE DE LA TAILLE DES PARTICULES ET DU POTENTIEL ZETA 77

5.1. TAILLE DES PARTICULES 77

5.2. POTENTIEL ZETA DES PARTICULES 79

6. MESURE DES ANGLES DE CONTACT 81

7. OBSERVATION DES FILMS PAR MICROSCOPIE 82

7.1. MICROSCOPIE OPTIQUE 82

7.2. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE 82

D. CONCLUSION 83

E. BIBLIOGRAPHIE 85

Chapitre III
Elaboration de films multicouches conducteurs $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$

A. ASSEMBLAGE D'UN FILM MULTICOUCHE $(PDDA/PEDOT:PSS)_N$: SUIVI PAR REFLECTOMETRIE LASER 87

1. PROTOCOLE DU SUIVI DE L'ADSORPTION DE POLYELECTROLYTE PAR REFLECTOMETRIE LASER 88

2. INFLUENCE DU PH SUR L'ASSEMBLAGE $(PDDA/PSS)_n$ ET $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$ 89

3. INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE SUR L'ASSEMBLAGE (PDDA/PSS)n ET (PDDA/PEDOT:PSS)n 92

4. INFLUENCE DE LA NATURE DU SEL SUR L'ASSEMBLAGE (PDDA/PSS)n ET (PDDA/PEDOT:PSS)n 96

B. FORMATION ET CARACTERISATIONS DES FILMS $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ REALISES PAR DIP-COATING OU PAR SPIN-COATING 99

1. PROTOCOLES DE FORMATION DES FILMS MULTICOUCHES REALISES PAR DIP-COATING ET SPIN-COATING 99

2. EFFET DE LA NATURE DES CATIONS ET DE LA CONCENTRATION EN $PEDOT:PSS_{PH}$ SUR L'EPAISSEUR DES FILMS $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ 100

2.1. FILMS REALISES PAR DIP-COATING 100

2.2. FILMS REALISES PAR SPIN-COATING 102

3. MESURE DE L'ABSORBANCE DES FILMS $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ 105

4. EFFET DE LA NATURE DES CATIONS ET DE LA CONCENTRATION EN POLYMERES SUR LA CONDUCTIVITE DES FILMS $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ 107

4.1. CONDUCTIVITE DES FILMS MULTICOUCHES REALISES PAR DIP-COATING 108

4.2. CONDUCTIVITE DES FILMS MULTICOUCHES REALISES PAR SPIN-COATING 110

4.3. COMPARAISON DES METHODES D'ASSEMBLAGE SUR LA FORMATION DES FILMS MULTICOUCHES $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ 113

C. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN POLYMERE CATIONIQUE NON CONDUCTEUR SUR L'ASSEMBLAGE DES FILMS MULTICOUCHES $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$ 114

1. PROTOCOLE D'ELABORATION DES FILMS MULTICOUCHES 114

2. EFFET DE LA CONCENTRATION EN PDDA SUR L'EPAISSEUR DES FILMS 114

3. EFFET DE LA CONCENTRATION EN PDDA SUR L'ABSORBANCE DES FILMS MULTICOUCHES 116

4. EFFET DE LA CONCENTRATION EN PDDA SUR LA CONDUCTIVITE DES FILMS 119

4.1. EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE 120

4.2. DETERMINATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION (EA) 126

5. CARACTERISATION STRUCTURALE DES FILMS MULTICOUCHES 128

5.1. ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X 128

5.2. PROPRIETE INTERFACIALE : MESURE DES ANGLES DE CONTACT 129

5.3. OBSERVATIONS PAR MICROSCOPIES DES FILMS MULTICOUCHES 132

D. CONCLUSION 137

E. BIBLIOGRAPHIE 139

Chapitre IV
Etude d'un film composite (polymère/particule) conducteur $(PDDA/Al_2O_3\text{-}PEDOT:PSS)_n$

A. FORMATION DE PARTICULES COMPOSITES Al_2O_3-PEDOT:PSS 143

1. DISPERSION DES PARTICULES D'ALUMINE 143

1.1. PROTOCOLE DE PREPARATION DES SUSPENSIONS DE PARTICULES 143

1.2. POTENTIEL ZETA DES PARTICULES D'ALUMINE 144

1.3. TAILLE DES PARTICULES D'ALUMINE 146

2. ADSORPTION DU $PEDOT:PSS_{PH}$ SUR LES PARTICULES D'ALUMINE 147

2.1. PROTOCOLE DE REALISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION 147

2.2. ISOTHERME D'ADSORPTION AUX DIFFERENTS TEMPS D'ADSORPTION 148

2.3. ISOTHERME D'ADSORPTION A DIFFERENTS PH 149

2.4. DESCRIPTION DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION 150

2.5. POTENTIEL ZETA DES PARTICULES COMPOSITES 152

3. DISPERSION DES PARTICULES COMPOSITES 153

B. ELABORATION DE FILMS MULTICOUCHES $(PDDA/Al_2O_3\text{-}PEDOT:PSS_{PH})_n$ 154

1. PROTOCOLE D'ELABORATION DES FILMS MULTICOUCHES $(PDDA/Al_2O_3\text{-}PEDOT:PSS_{PH})_n$ 154

2. INFLUENCE DES PARAMETRES D'ELABORATION DES FILMS SUR LEUR EPAISSEUR 155

2.1. INFLUENCE DU SECHAGE ET DU RINÇAGE 155

2.2. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PARTICULES COMPOSITES 156

2.3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PDDA 158

3. INFLUENCE DES PARAMETRES D'ELABORATION SUR LA CONDUCTIVITE DES FILMS 159

4. OBSERVATION MEB ET ANALYSE EDX DES FILMS MULTICOUCHES 161

C. CONCLUSION 165

D. BIBLIOGRAPHIE 167

Chapitre V
Elaboration d'un film multicouche à base de deux polyélectrolytes conducteurs

A. AUTO-ASSEMBLAGE D'UN FILM MULTICOUCHE (P3HT-R/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ 171

1. ETUDE REFLECTOMETRIQUE 171

1.1. PROTOCOLE DU SUIVI DE L'ADSORPTION PAR REFLECTOMETRIE LASER 171

1.2. INFLUENCE DU GROUPEMENT–R 172

1.3. INFLUENCE DE LA NATURE DU SEL 173

2. FORMATION ET CARACTERISATIONS DES FILMS (P3HT-R/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ 175

2.1. PROTOCOLE D'ELABORATION DES FILMS PAR DIP-COATING 175

2.2. INFLUENCE DES PARAMETRES D'ELABORATION DES FILMS SUR L'EPAISSEUR 176

2.3. MESURE DE L'ABSORBANCE DES FILMS (P3HT-R /PEDOT:PSS_{PH})$_n$ 177

2.4. MESURE DE CONDUCTIVITE 178

2.5. OBSERVATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE 180

3. FORMATION DE FILMS (P3HT-IM/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ SUR SUBSTRAT SOUPLE 181

3.1. REALISATION DES FILMS MULTICOUCHES 182

3.2. MESURES DE CONDUCTIVITE 182

B. ELABORATION DE FILMS MULTICOUCHES (SiO_2-P3HT-IM/ PEDOT:PSS_{PH})$_n$ 188

1. PREPARATION DES PARTICULES COMPOSITES SiO_2-P3HT-IM 189

1.1. DISPERSION DES PARTICULES DE SILICE 189

1.2. ADSORPTION DU P3HT-IM SUR LES PARTICULES DE SILICE 189

1.3. DISPERSION DES PARTICULES FONCTIONNALISEES 192

2. FORMATION ET CARACTERISATIONS DES FILMS MULTICOUCHES (SiO_2-P3HT-IM/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ 194

2.1. PROTOCOLE D'ELABORATION DES FILMS MULTICOUCHES (SiO_2-P3HTIM/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ 195

C. CONCLUSION 198

D. BIBLIOGRAPHIE 200

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 203

Introduction

générale

La capacité d'apporter à un matériau de nouvelles propriétés physico-chimiques via la fonctionnalisation de sa surface est un domaine de recherche en pleine expansion depuis le début du siècle dernier. Depuis l'attribution du prix Nobel de chimie à Irving Langmuir en 1932, les travaux concernant la chimie de surface ne cessent de se développer [1]. En effet, la fonctionnalisation de surface permet de concevoir des revêtements dont la composition, la structure et les propriétés peuvent être ajustées en fonction du milieu extérieur.

La conception et la fabrication de ces matériaux fonctionnalisés sont couramment obtenues par une approche ascendante (ou Bottom-up en anglais). Cette approche consiste à assembler, en deux ou trois dimensions, des éléments de petites tailles afin de former une structure finale présentant les propriétés souhaitées (mécanique, électrique, optique, chimique…). Les matériaux ainsi formés sont utilisés dans des domaines d'applications les plus divers (médecine, biotechnologie, électronique, énergie, optique…).

Une des premières méthodes de fonctionnalisation de surface a été introduite par Langmuir et Bloggett en 1934 pour la formation de films de tensioactifs [2,3]. Aujourd'hui, de nombreuses autres méthodes ont été mises au point, on peut citer notamment le dépôt chimique en phase vapeur [4], le plasma [5], l'ablation laser [6], le greffage de polymère [7] ou encore le dépôt couche par couche. Le dépôt couche par couche de polyélectrolytes (appelé multicouche ou LbL pour Layer-by-layer en anglais) a été mis en évidence par les travaux du Professeur Gero Decher au début des années 90 [8,9]. La formation de films multicouches a connu un essor important ces vingt dernières années grâce notamment à sa facilité de mise en œuvre et son coût réduit. Le principe de cette technique consiste en l'adsorption d'un couple de polymères présentant des interactions de type électrostatique, hydrogène ou hydrophobe. La construction par voie électrostatique repose sur l'adsorption alternée et successive d'un polyélectrolyte cationique et d'un polyélectrolyte anionique sur une surface chargée. Toutefois, il est important de spécifier que chaque étape d'adsorption d'un polyélectrolyte n'aboutit pas systématiquement à la création d'une couche de polymère d'épaisseur et de surface uniforme. Il a été démontré très rapidement que les polymères ne sont pas répartis en couches bien définies, mais forment des couches inhomogènes et interpénétrées [8,10].

Une des richesses de cette technique est la variété de polyélectrolytes susceptibles de former des films multicouches. Qu'il soit cationique ou anionique, possédant un taux d'ionisation dépendant du pH ou non, plutôt hydrophobe ou hydrophile ou encore isolant ou conducteur, chaque polyélectrolyte confère une partie de ses propriétés au film multicouche qu'il forme. La formation de films multicouches possédant des propriétés de conductivité électrique a été brièvement initiée dès les années 1990 avec l'émergence des premiers polymères conducteurs

[11,12]. Mais la thématique connait un nouvel essor depuis l'émergence des applications électroniques sur substrat souple. Parmi les polyélectrolytes utilisés pour former des films conducteurs, le poly(3,4 éthylènedioxythiophène):poly(styrènesulfonate) (ou PEDOT:PSS) fait office de très bon candidat. En effet, la conductivité est apportée par les différents oligomères de PEDOT, liés de manière électrostatique à une longue chaîne de PSS qui lui assure une bonne stabilité dans l'eau. De par les groupements sulfonates de la chaîne de PSS, le complexe PEDOT:PSS est considéré comme un polyélectrolyte anionique.

Le travail présenté ici repose essentiellement sur l'étude des phénomènes de croissance liés à l'auto-assemblage des complexes de PEDOT:PSS afin de former des films multicouches conducteurs et sur la caractérisation des films obtenus.

Dans un premier temps, le PEDOT:PSS sera associé au chlorure de polydiallyldiméthylammonium (PDDA). Ce polymère est certes isolant mais il a été principalement utilisé comme un polymère modèle, notamment associé au PSS, pour comprendre les différents mécanismes intervenant lors de l'auto-assemblage de polyélectrolytes [13,14]. L'étude de différents paramètres physico-chimiques (pH, force ionique, nature des cations, concentration en polymère…) sur l'auto-assemblage $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$, où n représente le nombre de bicouches formées, devient alors intéressante en vue d'améliorer la compréhension des mécanismes d'adsorption relatifs au PEDOT:PSS.

Dans un second temps, afin d'augmenter la conductivité des films multicouches à base de PEDOT:PSS, le PDDA sera remplacé par un polyélectrolyte conducteur, le poly(3-hexylthiophène) (P3HT). Les trois P3HT utilisés sont modifiés par différents groupements terminaux (-R) qui présentent des charges positives. L'auto-assemblage de deux polyélectrolytes conducteurs est encore peu étudié à ce jour et représente des opportunités d'applications importantes.

Enfin, différentes particules inorganiques seront également utilisées comme particules support à l'adsorption des polyélectrolytes conducteurs. L'adsorption de polyélectrolyte sur particules est une des thématiques majeures au sein du laboratoire [15-20]. Les particules composites seront utilisées pour former des films multicouches conducteurs (polymère/particule).

Le premier chapitre est un état de l'art regroupant différentes notions importantes dans le domaine des films multicouches de polyélectrolytes. Les différents types de polyélectrolytes ainsi que les différentes interactions nécessaires à la formation d'un film multicouche seront abordés. Nous détaillerons également différents types de croissance des films multicouches de polyélectrolytes ainsi que les méthodes d'assemblage utilisées pour l'adsorption couche par

couche de polyélectrolytes. Enfin, nous évoquerons les applications basées sur l'utilisation de films multicouches et plus particulièrement celles à base de polyélectrolytes conducteurs.

Le second chapitre concerne les méthodes d'assemblage utilisées avec notamment la réalisation d'un robot permettant d'automatiser l'élaboration de films multicouches par dip-coating. Les différentes techniques de caractérisation des films (réflectométrie laser, ellipsométrie spectroscopique, profilométrie, spectroscopie UV-visible, conductivité par méthode van der Pauw, microscopies) et des particules (mesure de tailles et de potentiels zêta) seront également détaillées.

Dans le troisième chapitre, nous présenterons les résultats obtenus pour l'élaboration de films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$. La réflectométrie laser sera mise en œuvre afin de suivre l'influence de différents paramètres physico-chimiques (pH, nature et concentration en sel) sur l'adsorption des polyélectrolytes. Les propriétés (épaisseur, absorbance, conductivité…) des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$ seront également étudiées en fonction de la méthode d'assemblage utilisée (dip-coating et spin-coating) et de la concentration en polymère isolant.

Le quatrième chapitre est axé sur l'adsorption des complexes de PEDOT:PSS sur particules d'alumine. Les particules d'alumine sont utilisées comme particules support pour augmenter la quantité de polyélectrolytes conducteurs adsorbés. Les particules composites Al_2O_3-$PEDOT:PSS_{PH}$ sont ensuite utilisées pour former des films multicouches (polymère/particule).

Enfin, le dernier chapitre résume les travaux effectués sur l'auto-assemblage de deux polyélectrolytes conducteurs. Les propriétés des films obtenus sur substrats rigides et souples seront discutées. L'adsorption de P3HT-R sur particule de silice et l'utilisation de ces particules composites pour former des films multicouches (polymère/particule) seront également détaillées.

Bibliographie

[1] I. Langmuir, Surface chemistry, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1966.
[2] K. B. Blodgett, J. Am. Chem. Soc., Monomolecular Films Of Fatty Acids On Glass, 1934, 56, 495.
[3] K. B. Blodgett, I. Langmuir, Phys. Rev., Built-Up Films of Barium Stearate and Their Optical Properties, 1937, 51, 964.
[4] S. H. Baxamusa, K. K. Gleason, Thin Solid Films, Initiated chemical vapor deposition of polymer films on nonplanar substrates, 2009, 517, 3536.
[5] R. F. d ' Agostino, D. L. Auciello, O., Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers, Academic Press, Inc, New York,, 1990.
[6] M. N. R. Ashfold, F. Claeyssens, G. M. Fuge, S. J. Henley, J. Chem. Soc. Rev., Pulsed laser ablation and deposition of thin films, 2004, 33, 23.
[7] S. T. Milner, Science, Polymer Brushes, 1991, 251, 905.
[8] G. Decher, Science, Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites, 1997, 277, 1232.
[9] G. Decher, Y. Lvov, J. Schmitt, Thin Solid Films, Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films, 1994, 244, 772.
[10] J. Schmitt, T. Gruenewald, G. Decher, P. S. Pershan, K. Kjaer, M. Loesche, Macromolecules, Internal structure of layer-by-layer adsorbed polyelectrolyte films: a neutron and x-ray reflectivity study, 1993, 26, 7058.
[11] J. H. Cheng, A. F. Fou, M. F. Rubner, Thin Solid Films, Molecular self-assembly of conducting polymers, 1994, 244, 985.
[12] M. K. Ram, M. Salerno, M. Adami, P. Faraci, C. Nicolini, Langmuir, Physical Properties of Polyaniline Films: Assembled by the Layer-by-Layer Technique, 1999, 15, 1252.
[13] M. Salomäki, P. Tervasmäki, S. Areva, J. Kankare, Langmuir, The Hofmeister Anion Effect and the Growth of Polyelectrolyte Multilayers, 2004, 20, 3679.
[14] M. Salomäki, I. A. Vinokurov, J. Kankare, Langmuir, Effect of Temperature on the Buildup of Polyelectrolyte Multilayers, 2005, 21, 11232.
[15] G. Bertrand, C. Filiatre, H. Mahdjoub, A. Foissy, C. Coddet, J. Eur. Ceram. Soc. , Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders, 2003, 23, 263.
[16] A. F. Monnin, C. C. Buron, L. Guyard, C. Filiâtre, Colloids Surf., A, Electrophoretic deposition of composite silica/latex particles onto gold substrate and polythiophene-based films, 2013, 423, 139.
[17] L. Dupont, A. Foissy, R. Mercier, B. Mottet, J. Colloid Interface Sci., Effect of Calcium Ions on the Adsorption of Polyacrylic Acid onto Alumina, 1993, 161, 455.
[18] C. Geffroy, J. Persello, A. Foissy, P. Lixon, F. Tournilhac, B. Cabane, Colloids Surf., A, Molar mass selectivity in the adsorption of polyacrylates on calcite, 2000, 162, 107.
[19] B. Popping, A. Deratani, B. Sebille, N. Desbois, J. M. Lamarche, A. Foissy, Colloids Surf, The effects of electrical charge on the adsorption of a weak cationic polyelectrolyte onto silica, silicon carbide and calcium fluoride, 1992, 64, 125.
[20] T. Roques-Carmes, F. Membrey, A. Deratani, M. Boehmer, A. Foissy, J. Colloid Interface Sci., Study of the Effect of Small Ions as a Key Parameter in the Adsorption of Polyvinylimidazole on Silica and Gold, 2002, 256, 273.

Chapitre I

Film multicouche :

Auto-assemblage de polyélectrolytes

Ce premier chapitre a pour but de dresser un état de l'art relatif aux domaines scientifiques abordés dans ce manuscrit. Il permettra de positionner les travaux réalisés en fonction de la littérature et d'en montrer les objectifs. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux polyélectrolytes, éléments clefs permettant la formation de films multicouches. Nous évoquerons le cas des polymères conducteurs et plus particulièrement du PEDOT:PSS, polyélectrolyte anionique conducteur utilisé ici pour former des films multicouches conducteurs. Puis, nous détaillerons les différents éléments permettant de réaliser un film multicouche que ce soit d'un point de vue théorique (interactions entre les chaînes de polymères, type de croissance…) ou expérimental (modes de dépôts).
Enfin, nous passerons en revue une partie des nombreuses applications basées sur l'utilisation des films multicouches et nous terminerons en nous focalisant sur une bibliographie sélective concernant l'utilisation du PEDOT:PSS au sein de films multicouches de polymères (polyélectrolyte-polyélectrolyte) et de films multicouches composites (polyélectrolyte-particule).

A. **Les polymères**

1. Les polyélectrolytes

1.1. Généralités

Les polyélectrolytes font partie de la grande famille des polymères. Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, c'est-à-dire un enchaînement d'unités constitutives appelées monomères. L'enchaînement des monomères peut s'effectuer suivant une organisation linéaire (polymères linéaires), présenter des ramifications aléatoires (polymères branchés) ou systématiques et régulières (dendrimères). Les polymères peuvent être solubles dans l'eau ou uniquement dans des solvants organiques et leur masse molaire dépasse souvent 10^4 g.mol^{-1}.
Un polyélectrolyte est défini comme un polymère possédant des groupements ionisables dans un solvant polaire. Un polyélectrolyte possède ainsi des charges positives ou négatives sur ses monomères compensées par des charges de signe opposé apportées par des contre-ions. Si la charge est positive, le polyélectrolyte considéré est alors un polyélectrolyte cationique et si la charge est négative, le polyélectrolyte est un polyélectrolyte anionique. Les polyélectrolytes

peuvent également être différenciés en deux autres familles qui sont les polyélectrolytes dits « forts » ou « faibles ». Un polyélectrolyte « fort » est un polymère dont le taux de dissociation α n'est pas dépendant du pH sur une large gamme de pH (dans ce cas α =1) alors que pour un polyélectrolyte « faible », le taux de dissociation varie en fonction du pH (α<1). Le taux de dissociation est défini comme le rapport du nombre de motifs chargés sur le nombre total de motifs ionisables. La présence de ces charges permet aux polyélectrolytes en solution d'interagir avec des objets de charge opposée et ainsi d'être couramment utilisés en tant que :

- épaississant et gélifiant dans le domaine de l'agroalimentaire,
- superplastifiant dans le domaine de la cimenterie,
- complexant dans le domaine de la décontamination des eaux,
- rhéofluidifiant et agent stabilisant dans le domaine des peintures et des cosmétiques.

1.2. Condensation de Manning

Les polyélectrolytes présentent des interactions liées à leur environnement et/ou à leur structure. D'un point de vue général, on peut dissocier les interactions intra-chaînes qui regroupent les interactions propres à une chaîne de polyélectrolyte aux interactions inter-chaînes, interactions entre deux ou plusieurs chaînes de polyélectrolytes. De par leur structure, les polyélectrolytes devraient présenter une quantité de charge correspondant à la présence des groupements ionisés. Or, dans la plupart des cas, cette configuration n'est pas obtenue. Si la densité de charge dépasse un certain seuil, les contre-ions se condensent autour des groupements ionisés réduisant ainsi la charge totale du polyélectrolyte. Le concept de condensation des contre-ions a d'abord été introduit par Onishi, décrit par Oosawa et défini par Manning [1-4] .

Le modèle proposé par Manning dans le cas d'un polymère chargé de type « worm-like » infiniment long est utilisé pour comprendre le phénomène de condensation et permet de calculer théoriquement la charge réelle (ou charge effective) d'une chaîne de polyélectrolyte. Suivant ce modèle, les contre-ions se condensent lorsque la distance entre les charges portées par le polyélectrolyte est en dessous d'une certaine limite. La distance minimale entre deux charges non écrantées le long de la chaîne d'un polyélectrolyte est donnée par la longueur de Bjerrum l_B (équation (1.1)). Il s'agit de la longueur en dessous de laquelle l'interaction électrostatique entre deux charges élémentaire est supérieure à l'énergie thermique k_BT.

$$l_B = \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_R\varepsilon_0 k_B T} \tag{1.1}$$

Avec e_0 la charge élémentaire, ε_R et ε_0 respectivement la permittivité relative du milieu et la permittivité du vide, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

La théorie de Manning définit alors le paramètre *f* suivant :

$$f = \frac{l_B}{a} \tag{1.2}$$

où *a* représente la distance moyenne entre deux charges consécutives le long d'une chaîne de polyélectrolyte.

- Lorsque le paramètre f est inférieur à 1, la condensation des contre-ions est un phénomène négligeable.
- Lorsque le paramètre f est supérieur à 1, la condensation des contre-ions devient importante, la charge effective du polymère est alors inférieure à sa charge théorique à cause de la condensation des ions.

1.3. Ecrantage électrostatique et longueur de persistance

Le modèle « worm-like », défini précédemment pour la condensation de Manning, permet de déterminer la longueur de persistance L_P paramètre essentiel pour la détermination de la conformation d'une chaîne de polyélectrolyte. L_P représente la longueur de corrélation entre deux maillons de la chaîne. Dans le cas de polyélectrolytes, L_P possède deux composantes. La première L_0 est la longueur de persistance intrinsèque de la chaîne. Cette longueur est relative à la flexibilité de chaque maillon de la chaîne, c'est-à-dire de chaque monomère qui constitue la chaîne de polyélectrolyte. La seconde composante, notée L_E pour longueur de persistance électrostatique, provient de la présence de groupements chargés, de même signe, responsables d'interactions répulsives le long de la chaîne.

$$L_P = L_0 + L_E \tag{1.3}$$

Koene et Mandel [5] ont proposé un modèle décrivant la longueur de persistance électrostatique dans le cas de solutions infiniment diluées (les interactions inter-chaînes étant alors négligées) :

$$L_E = \frac{l_B}{4\kappa^2 a^2} \tag{1.4}$$

La composante électrostatique L_E dépend de la longueur de Bjerrum l_B, de la distance moyenne a entre deux charges consécutives et de la constante de Debye κ. L'inverse de la constante de Debye (κ^{-1}) représente la longueur de la portée électrostatique d'une charge, c'est-à-dire la distance caractéristique à partir de laquelle une charge peut être considérée comme écrantée.
La longueur de Debye est définie par :

$$\kappa^{-1} = (8\pi l_B I)^{-\frac{1}{2}} \tag{1.5}$$

avec I la force ionique de la solution dans laquelle le polyélectrolyte est dissous.

$$I = \frac{1}{2}\sum_i z_i^2 c_i \tag{1.6}$$

où c_i est la concentration en mol.L^{-1} de l'i^{ème} électrolyte de valence z_i présent dans la solution. Ainsi, plus la force ionique est importante, plus la longueur de Debye est faible ce qui signifie que l'écrantage est efficace. Par conséquent, L_E est inversement proportionnelle à la force ionique. La longueur de persistance électrostatique qui est à l'origine de la conformation des chaînes de polyélectrolyte peut alors être en partie contrôlée par la modification de la force ionique. A faible force ionique, la longueur de persistance électrostatique est importante. Les groupements ionisés sont faiblement écrantés, la répulsion électrostatique est importante et les chaînes de polyélectrolytes adoptent une conformation dite en bâtonnet (Figure I.1). En revanche, lorsque la force ionique augmente, la longueur de persistance électrostatique diminue ce qui témoigne d'un écrantage des charges plus important. Dans ce cas, les chaînes de polyélectrolytes ont tendance à se replier et former des boucles. Le polyélectrolyte adopte une conformation de type pelote.

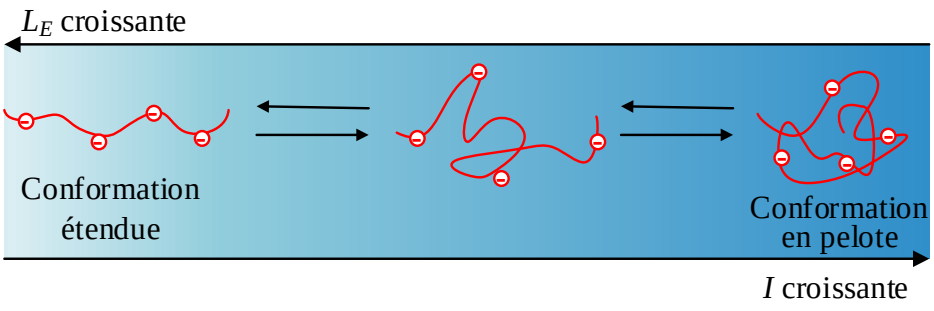


Figure I-1: Effet sur la conformation de la chaîne de l'évolution de la longueur de persistance électrostatique, L_E, en fonction de la force ionique [6].

L'évolution des conformations spatiales des chaînes de polyélectrolytes est un paramètre important lors de la construction de films multicouches. L'influence de la force ionique sur les conformations spatiales des chaînes de polyélectrolytes au sein d'un film multicouche sera discutée ultérieurement dans ce chapitre.

2. Les polymères conducteurs

2.1. Généralités

Durant plusieurs décennies, les polymères étaient principalement connus pour leurs propriétés isolantes. Il était alors inconcevable que des chaînes de polymères puissent conduire l'électricité. Les premières études décrivant un phénomène de conductivité datent des travaux de l'équipe australienne de Weiss, en 1963, sur la conductivité des polypyrroles [7-9]. La découverte des polymères conducteurs est généralement attribuée à Hideki Shirakawa, Alan J. Heeger et Alan G. MacDiarmid en raison de leurs travaux sur l'oxydation partielle d'un film de polyacétylène permettant d'augmenter la conductivité de ce matériau de plusieurs ordres de grandeur (jusqu'à 10^5 $S.cm^{-1}$) via un dopage redox [10-12]. Cette découverte et les recherches associées [13,14] menées par ces chercheurs sur les polymères conducteurs ont été récompensées par un prix Nobel en 2000.

Les polymères conducteurs sont constitués d'une alternance de liaisons simples et doubles formant un système π-conjugué par le recouvrement des orbitales p_z des atomes de carbone. Ces matériaux polymères se distinguent par leurs propriétés conductrices intrinsèques, leurs propriétés mécaniques (flexibilité) et la possibilité de construire des matériaux aux propriétés choisies avec un faible coût de mise en œuvre [15].

Les principaux polymères conducteurs utilisés sont les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes et leurs dérivés, la polyaniline… Leurs structures sont données dans le tableau ci-dessous (Tableau I-1).

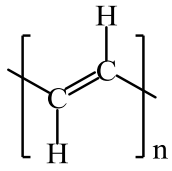
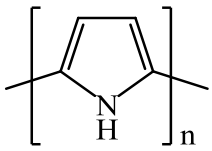
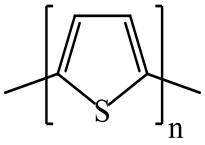
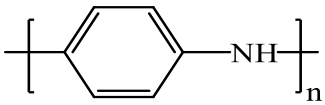
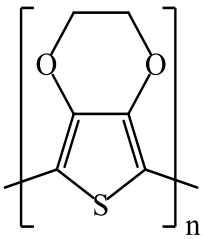
Polymère	Formules
Polyacétylène	
Polypyrrole	
Polythiophène	
Polyaniline	
Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)	

Tableau I-1: Structure chimique de différents polymères conducteurs.

Le polyacétylène a été un des premiers polymères conducteurs synthétisés [16,17]. Il fut rapidement utilisé pour ses propriétés électro-optiques (électroluminescence) et magnétiques notamment pour des applications en optique non linéaire [18]. Les polypyrroles sont des polymères conducteurs solubles dans l'eau et biocompatibles, ils ont donc tout naturellement été utilisés dans le domaine médical par exemple dans la réalisation d'implants destinés aux systèmes nerveux [19,20]. La polyaniline est un polymère conducteur facilement synthétisable et présentant une bonne stabilité environnementale. Ce polymère est beaucoup utilisé dans le domaine des capteurs, en particulier pour les capteurs d'ammoniac (NH_3). La polyaniline passe d'un état conducteur à un état isolant en présence d'ammoniac créant une variation de la conductivité qui est directement proportionnelle à la concentration en ammoniac présente dans l'atmosphère [21-23]. Les polythiophènes se sont rapidement imposés comme étant des polymères conducteurs à fort potentiel d'application. Leur synthèse est relativement aisée et

l'ajout de différents substituants permet d'obtenir un grand nombre de structures dérivées qui modulent les propriétés des films formés (conductivité, solubilité…) [24-27]. Le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) ou PEDOT est un polymère conducteur de la famille des thiophènes synthétisé par Jonas *et al.* en 1988 [28]. Les complexes de poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrènesulfonate) $(PEDOT:PSS)_n$ ont été synthétisés quelques années plus tard afin de répondre au problème d'insolubilité dans l'eau des chaînes de PEDOT. Les propriétés du PEDOT:PSS seront détaillées dans les paragraphes suivants.

2.2. Conductivité des polymères conjugués

La conductivité électrique, souvent exprimée en $S.cm^{-1}$, définit la facilité avec laquelle un courant électrique peut traverser un matériau. En fonction de cette conductivité électrique, il est possible de classer les matériaux en trois catégories, les matériaux conducteurs (métaux), les matériaux semi-conducteurs et les matériaux isolants. La figure I-2 représente les domaines de conductivités de ces trois grandes familles de matériaux ainsi que ceux des principaux polymères conjugués.

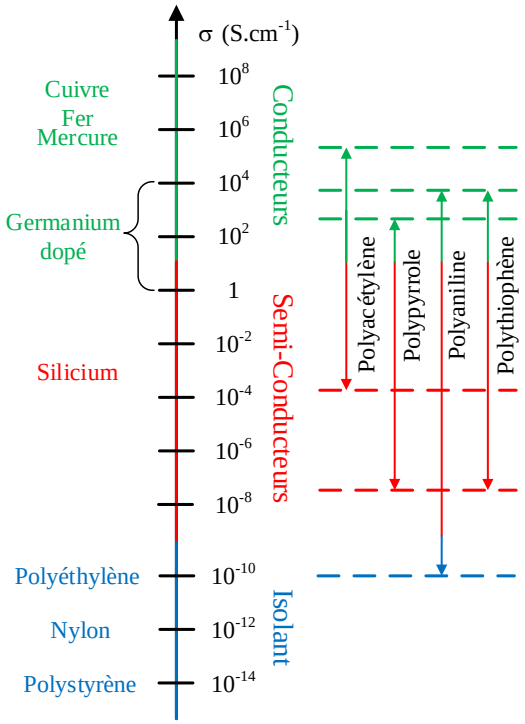


Figure I-2 : Echelle de conductivité des matériaux et des principaux polymères conducteurs [29].

La théorie des bandes permet d'expliquer les différences de comportement électrique entre un matériau conducteur, semi-conducteur ou isolant. Cette théorie définit que la structure électronique d'un matériau peut être modélisée par deux types de bandes, celles au sein desquelles les électrons peuvent circuler librement (bandes énergétiquement permises) et *a contrario* celles au sein desquelles la circulation des électrons est interdite (bandes énergétiquement interdites) (Figure I-3). Seules deux bandes participent à la modélisation du phénomène de conduction : la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). La bande de valence (BV), correspond à la bande de plus haute énergie occupée par les électrons (bande énergétiquement permise) et la bande de conduction (BC), correspond à la bande inoccupée de plus faible énergie (bande énergétiquement interdite). Ces deux bandes sont séparées par une bande d'énergie interdite (Gap). Plus les électrons se déplacent aisément entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC), plus la conductivité du matériau sera importante.

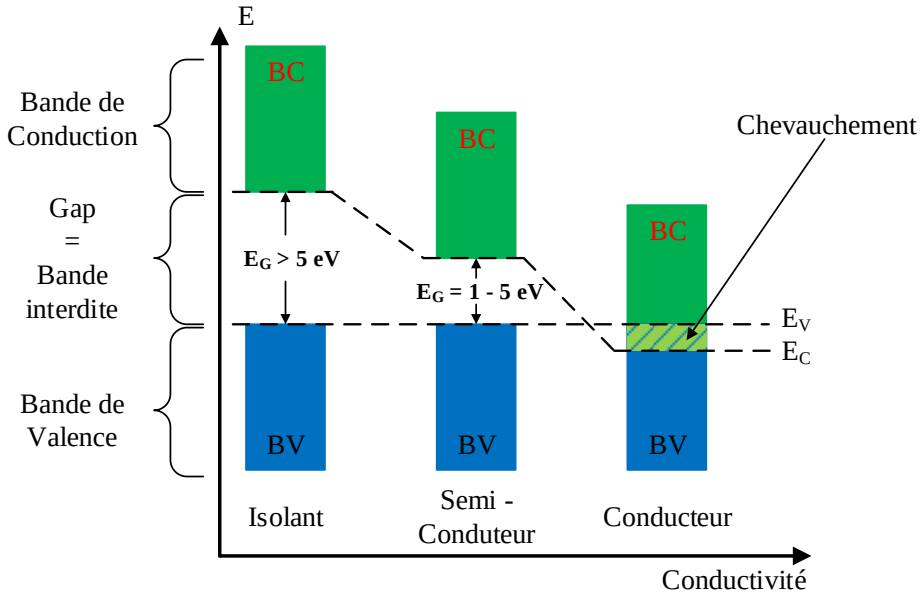


Figure I-3 : Représentation des caractères conducteurs, semi-conducteurs et isolants par la théorie des bandes.

Ainsi, la valeur énergétique du gap permet de différencier les états de conduction.

- Gap > 5 eV : Le matériau est isolant. L'énergie de la bande interdite est trop élevée pour que les électrons de la bande de valence atteignent la bande de conduction,
- 1 < Gap > 5 eV : Le matériau est semi-conducteur. Sous l'effet de l'agitation thermique, les électrons franchissent le gap pour atteindre la bande de conduction laissant des trous dans la bande de valence. Sous l'action d'un champ électrique, la conduction se produit entre les deux bandes,

- Gap < 1 eV : Le matériau est conducteur. Les bandes de valence et de conduction sont très proches ou se chevauchent permettant aux électrons de la bande de valence de circuler librement dans la bande de conduction.

Lorsqu'un polymère est conducteur dans son état neutre, il est considéré comme un matériau semi-conducteur. La présence du système π-conjugué est insuffisant pour que les polymères présentent une conductivité élevée (elle est de l'ordre de 10^{-15} à 10^{-7} $S.cm^{-1}$). En revanche, une réaction dite de dopage permet de créer des porteurs de charges mobiles transformant ces matériaux semi-conducteurs en matériaux conducteurs. Il s'agit généralement d'un dopage redox qui oxyde ou réduit les chaînes de polymère afin de générer des charges.
Lorsque les monomères de la chaîne sont réduits, un excès d'électrons se crée avec apparition de charges négatives permettant la conduction. Il y a formation de chaînes polyanioniques avec insertion de cations provenant du dopant assurant ainsi l'électroneutralité de la matrice polymérique. Le dopage est alors dit de type n.
En revanche, lorsque les monomères de la chaîne sont oxydés, un défaut d'électrons se crée avec apparition de charges positives qui assurent la conduction. Il y a formation de chaînes polycationiques avec insertion d'anions provenant du dopant et assurant l'électroneutralité dans la matrice polymérique. Le dopage est alors dit de type p.

3. Les polymères utilisés

Aujourd'hui, il existe une grande variété de polyélectrolytes, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique, cationique ou anionique, conducteur ou isolant. On peut citer parmi les polycations : le polyallylamine hydrochloride (PAH), la polyéthylèneimine (PEI), le polyvinylimidazolium (PVI) ou encore le polydiallyldimethylammonium chloride (PDDA) et parmi les polyanions : l'acide polyacrylique (PAA), le polystyrène sulfonate (PSS) ou encore l'acide hyaluronique (HA). Ces polymères sont considérés comme des polymères modèles, utilisés lors de nombreuses études pour améliorer la compréhension des mécanismes de croissance des films multicouches [30,31]. Les paragraphes suivants dressent un bref état de l'art concernant les polyélectrolytes utilisés dans cette étude. Les propriétés des différents polymères sont regroupées dans le tableau I-2. Pour la détermination des extraits secs, l'eau contenue dans les solutions a été éliminée par chauffage au moyen d'une thermobalance

(Mettler Toledo). La différence de masse avant et après séchage permet de définir l'extrait sec résultant de chaque solution de polymère.

Nom	Fournisseur	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Etat et Densité	Extrait sec
PSS	*Alfa Aesar*	70 000	Poudre	-
PEDOT:PSS_{PH}	*Hereaus*	Non spécifiée	Liquide d=1	1,25 %
PEDOT:PSS_{8000}	*Hereaus*	Non spécifiée	Liquide d=1	2,57 %
PDDA	*Sigma Aldrich*	100 000 - 200 000	Liquide d=1.04	20 %
P3HT-Im	*Institut Charles Gerhardt*	9 500	Poudre	-
P3HT-NMe_3	*Institut Charles Gerhardt*	13 500	Poudre	-
P3HT-PMe_3	*Institut Charles Gerhardt*	13 500	Poudre	-

Tableau I-2 : Propriétés des différents polyélectrolytes utilisés.

Deux complexes PEDOT:PSS ont été utilisés pour réaliser les différentes expériences, le PEDOT:PSS_{8000} (nom commercial Clevios^{TM} P VP AL 8000) et le PEDOT:PSS_{PH} (nom commercial Clevios^{TM} PH). Ces complexes diffèrent par le nombre de groupement PEDOT rattachés aux chaînes de PSS. Le ratio massique PEDOT/PSS est de 1:20 pour le PEDOT:PSS_{8000} et de 1:2,5 pour le PEDOT:PSS_{PH}. Ces polyélectrolytes sont des polyélectrolytes commerciaux de la société Hereaus. La société Hereaus n'a cependant pas voulu communiquer les informations concernant les masses molaires, les indices de polymolécularité ou encore la pureté de leurs solutions de PEDOT:PSS.

3.1. Le poly(3,4 éthylènedioxythiophène):poly(styrènesulfonate)

Le poly(3,4 éthylènedioxythiophène) (PEDOT ou PEDT) a été élaboré dans la seconde moitié des années 1980 par des chercheurs de la société BAYER AG. Le PEDOT est obtenu par polymérisation chimique ou électrochimique de l'éhylènedioxythiophène (EDOT) (Figure I-4). Le polymère obtenu, insoluble dans l'eau, présente des propriétés intéressantes. En effet, les films minces de PEDOT sont transparents à la lumière visible, possèdent une grande stabilité dans leur état oxydé et présentent une haute conductivité. En revanche, le PEDOT est insoluble dans la majorité des solvants usuels.

Pour résoudre ce problème de solubilité dans l'eau, les scientifiques de BAYER AG ont utilisé un polyélectrolyte anionique, le poly(styrènesulfonate) (PSS). Ce polymère, utilisé dès 1990 dans l'élaboration de complexes PEDOT:PSS [32], a la particularité d'être très soluble dans l'eau et de former des films qui n'absorbent pas la lumière visible. Le PSS, utilisé en excès, a deux rôles essentiels dans la formation du complexe. Il sert à la fois de contre-ion par l'apport de charges négatives et permet également de stabiliser les complexes formés dans l'eau. La polymérisation oxydative de l'EDOT en PEDOT génère une charge positive environ tous les trois ou quatre groupements thiophènes créant ainsi une liaison électrostatique entre les motifs PEDOT et PSS. Le PEDOT:PSS dérivé du polythiophène présente la structure suivante (Figure I-4) :

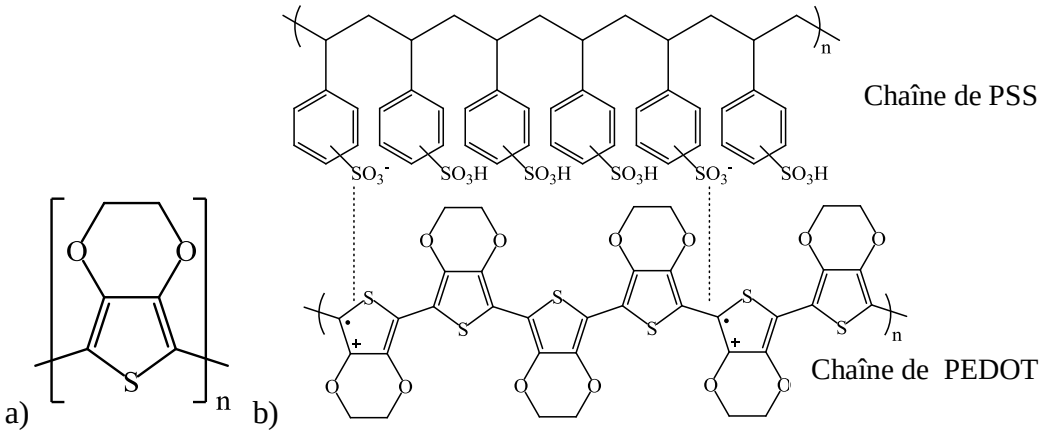


Figure I-4 : a) Structure chimique de l'EDOT, b) Structure chimique d'un complexe PEDOT:PSS.

Lors de la synthèse, les segments de PEDOT polymérisés n'excèdent pas 6 à 18 motifs monomériques [32,33]. Ils sont donc plus proches d'un oligomère que d'un polymère. Les complexes PEDOT:PSS peuvent alors être schématisés comme une longue chaîne de PSS sur

laquelle viennent se lier de manière électrostatique quelques oligomères de PEDOT (Figure I-5).

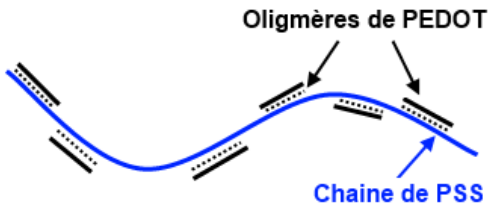


Figure I-5 : Représentation schématique de l'assemblage des oligomères de PEDOT sur une chaîne de PSS [33].

Les solutions commerciales présentent des rapports molaires en groupements thiophènes sur groupements acides sulfoniques allant de 1:1,9 à 1:15,2 ce qui correspond à des rapports massiques de 1:2,5 à 1:20. Ce rapport de monomères entre le PEDOT et le PSS au sein du PEDOT:PSS a une incidence directe sur la conductivité, plus le ratio PEDOT/PSS est grand et plus la conductivité est élevée. Du fait de ces différences de conductivités, les complexes PEDOT:PSS n'ont pas les mêmes applications en fonction de leur ratio monomérique en PEDOT (Tableau I-3).

Nom commercial	**Ratio PEDOT:PSS**	**Conductivité moyenne ($S.cm^{-1}$)**	**Applications**
Clevios™PH	1:2,5	1-500	Dépôt conducteurs
Clevios™ P VP AI 4083	1:6	10^{-3}	OLEDs
Clevios™ P VP CH 8000	1:20	10^{-5}	Matrices passives pour l'affichage

Tableau I-3 : Applications type des complexes PEDOT:PSS en fonction de leur ratio en PEDOT/PSS [32].

Les complexes PEDOT:PSS formés peuvent être considérés comme des nanoparticules comprises entre 10 et 100 nm [34]. Les particules de PEDOT:PSS ont été décrites par Nardes *et al.* [35] comme une structure cœur/coquille avec un cœur de PSS dopé au PEDOT recouvert d'une coquille de PSS ou comme une structure plus aléatoire composée de grains de PEDOT entouré de PSS [36]. La taille des particules a une incidence sur la conductivité, plus la taille

des complexes est réduite et plus la conductivité est faible. En effet, plus les particules sont petites et plus la surface spécifique de jonction entre particules, composée majoritairement de PSS (polymère isolant), est importante.

Les analyses de films de PEDOT:PSS réalisés par spin-coating montrent une non-homogénéité du ratio PEDOT/PSS [37]. Différentes études [38,39] arrivent aux mêmes conclusions, les films de PEDOT:PSS ne sont pas homogènes, ils présentent une zone enrichie en PSS à leur surface. La concentration en PEDOT, quant à elle, est faible au voisinage du substrat, devient plus importante au sein du film et diminue en surface. Ces résultats vont dans le sens d'une structure en particule avec un cœur de PEDOT recouvert de PSS [37,38,40,41].

Les films formés à partir des solutions commerciales de PEDOT:PSS sont amorphes. Aucune phase cristalline n'apparaît lors d'analyse par diffraction des rayons X (DRX) [42], ce qui est l'une des principales différences avec les films de PEDOT polymérisé. En effet, ces derniers présentent une structure cristalline proche d'une structure fibreuse [43,44].

La stabilité thermique du PEDOT:PSS est un autre avantage qui le différencie des autres polymères conducteurs. Des études thermogravimétriques de films de PEDOT:PSS indiquent une perte d'eau pour des températures comprises entre 100°C et 200°C. Au-delà de 250°C, une fragmentation du groupement sulfonate du PSS est observée. D'autres fragments apparaissent pour des températures supérieures à 350°C. Ainsi, un film de PEDOT:PSS est thermiquement stable jusqu'à une température maximale de 200°C [45].

Depuis, de nombreuses études portent sur l'amélioration des propriétés conductrices des films de PEDOT:PSS. On peut citer notamment les travaux basés sur l'augmentation de la conductivité des films de PEDOT:PSS par ajout de solvants organiques (acide acétique, propanoïque, butyrique et oxalique) et inorganiques (acide chlorhydrique et sulfurique) [46]. De nombreux travaux mettent en valeur les effets bénéfiques du diméthylsulfoxide (DMSO) sur la conductivité de films de PEDOT:PSS, ou encore l'ajout de tensioactifs anioniques [47], de composés polaires à haut point d'ébullition [48] ou de sels [49-51]. La grande majorité des études traitant du PEDOT:PSS sont basées sur la formation de films minces de quelques centaines de nanomètre d'épaisseur. De plus, ce complexe peut être également associé, par les fonctions sulfonates du PSS, à des particules métalliques ou inorganiques mais également à

d'autres polyélectrolytes cationiques. L'utilisation des complexes de PEDOT:PSS au sein de films multicouches sera traité plus en détail chapitre I section B-5.

3.2. Polyélectrolytes cationiques

Dans l'optique de réaliser des films multicouches conducteurs à base de PEDOT:PSS en milieu aqueux, il était indispensable d'utiliser un polyélectrolyte cationique présentant une bonne solubilité dans l'eau. Afin de réduire le nombre de facteurs pouvant influencer la construction des films multicouches, le polyélectrolyte choisi est un polyélectrolyte « fort » ce qui permet de minimiser l'influence du pH sur l'ionisation des chaînes de polyélectrolyte. Deux types de polyélectrolytes ont été utilisés. Dans un premier temps un polyélectrolyte isolant, le PDDA, puis un polymère conducteur le P3HT.

3.2.1 Le polydiallyldimethylammonium chloride (PDDA),

Le PDDA (ou PDADMAC), synthétisé en 1957 par Butler *et al.* [52], est un polyélectrolyte fort et isolant qui présente une très bonne solubilité dans l'eau. Ce polyélectrolyte est utilisé comme polyélectrolyte modèle dans de nombreuses études [53-55]. La structure du PDDA est représentée figure I-6. Le PDDA a souvent été associé au PSS afin de comprendre les mécanismes de croissance de films multicouches. Il est alors intéressant d'étudier les effets que peuvent apporter l'addition de groupements PEDOT dans un film multicouche $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$ par rapport à un film multicouche $(PDDA/PSS)_n$.

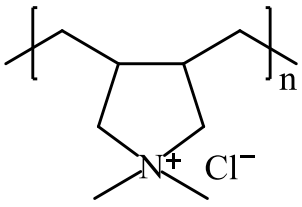


Figure I-6 : Structure du PDDA.

3.2.2 Le poly(3-hexylthiophène) (P3HT)

Le poly(3-hexylthiophène) est un polymère conducteur utilisé depuis de nombreuses années dans le domaine de l'électronique en tant que couche mince mais il est très peu utilisé dans le cadre de films multicouches. Le choix de ce polymère a été fait après quelques essais infructueux de construction de film multicouche à base de PANI synthétisé au laboratoire. Le poly(3-hexylthiophène) est un polymère conducteur présentant une structure semi-cristalline. Ce polymère est très utilisé dans des systèmes de type cellule photovoltaïque puisqu'il a la faculté d'absorber la lumière sur une large plage de longueurs d'onde comprises entre 400 et 650 nm, correspondant à 22,4% des photons incidents émis par le soleil [56].

Les poly(3-hexylthiophènes) modifiés par les différents groupements (-R) sont des polyélectrolytes cationiques conducteurs, ils peuvent donc être associés aux complexes PEDOT:PSS afin de former des films multicouches à base de deux polyélectrolytes conducteurs. Les poly(3-hexylthiophènes) utilisés sont des polyélectrolytes cationiques conducteurs synthétisés par le Dr. Sébastien Clément de l'équipe Chimie Moléculaire et Organisation du Solide de l'Institut Charles Gerhardt – UMR CNRS 5253 de Montpellier [57]. La première étape de préparation consiste à synthétiser du polythiophène bromé (P3HT-Br) régiorégulier « Head-to-Tail ». Puis le précurseur P3HT-Br subit une étape de quaternisation par le 1-methyl-imidazole, la triméthylamine ou la triméthylphosphine. Cette dernière étape permet d'obtenir trois P3HT présentant des terminaisons différentes qui sont respectivement le poly(3-hexylthiophène)-méthylimidazolium (P3HT-Im), le poly(3-hexylthiophène)-triméthylammonium (P3HT-NMe_3) et le poly(3-hexylthiophène)-triméthylphosphonium (P3HT-PMe_3). Les structures sont données ci-dessous figure I-7.

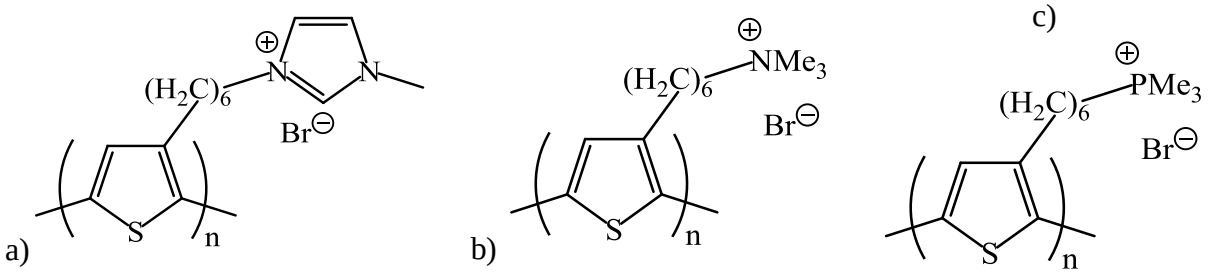


Figure I-7 : Structures des P3HT-R utilisés :
a) le P3HT-Im, b) P3HT-NMe_3, c) le P3HT-PMe_3.

Les trois polyélectrolytes sont quaternisés par leurs terminaisons respectives créant ainsi des charges positives indépendantes du pH. Les masses molaires des polymères sont respectivement de 9500 $g.mol^{-1}$ pour le P3HT-Im et de 13500 $g.mol^{-1}$ pour le P3HT-NMe_3 et le P3HT-PMe_3.

B. **Les films multicouches**

1. Les films multicouches de polyélectrolytes

1.1. Généralités

La possibilité de construire des films multicouches a été suggérée par les travaux de Iler en 1966 [58]. Ses travaux sur l'assemblage de particules colloïdales anioniques et cationiques n'ont cependant pas eu le retentissement espéré puisque la stratification des films n'a jamais pu être démontrée. Le manque de caractérisation dans le domaine de la physicochimie des interfaces à cette époque a vraisemblablement été un frein au développement de cette thématique. De plus, il était admis que le dépôt de molécules chargées sur une interface s'arrêtait lorsque la charge des molécules déposées compensait strictement celle présente à l'interface. Il faut attendre environ deux décennies et les travaux de Gölander sur l'adsorption de systèmes protéine-polyélectrolyte et plus généralement sur des systèmes colloïdaux biologiques pour obtenir de nouvelles informations sur l'assemblage multicouche [59]. Fromherz postule que la charge de surface doit s'inverser après chaque adsorption afin de pouvoir adsorber une nouvelle couche mais il ne démontre pas la construction du film.

Ce n'est qu'au début des années 1990 avec les travaux de Decher que l'assemblage multicouche, et plus précisément l'assemblage successif de polyélectrolytes, se développa [60]. Aujourd'hui, la formation de films multicouches ne se limite plus à l'auto-assemblage de polyélectrolytes par de simples interactions électrostatiques. Comme nous le détaillerons ultérieurement, d'autres types d'interactions permettent de construire des films multicouches. Les dépôts multicouches ont pour avantage d'être réalisés par des procédés simples sur des surfaces morphologiquement et chimiquement différentes. Ainsi, il a été possible de construire des dépôts multicouches sur des substrats d'oxyde de silicium, d'oxyde de titane, de mica, des substrats métalliques (or, argent) sur des surfaces planes ou sur des particules sphériques [61-63]. La formation de films multicouches offre de multiples possibilités que ce soit dans le choix

des substrats, des polyélectrolytes, des éléments que l'on peut incorporer (particules, enzymes…) ou encore des techniques employées.

1.2. Formation de films multicouches par liaisons électrostatiques

La formation de films multicouches par liaisons électrostatiques repose sur l'adsorption successive de polyélectrolytes anionique et cationique sur un substrat. La méthode d'assemblage dites couche par couche est décrite figure I-8.

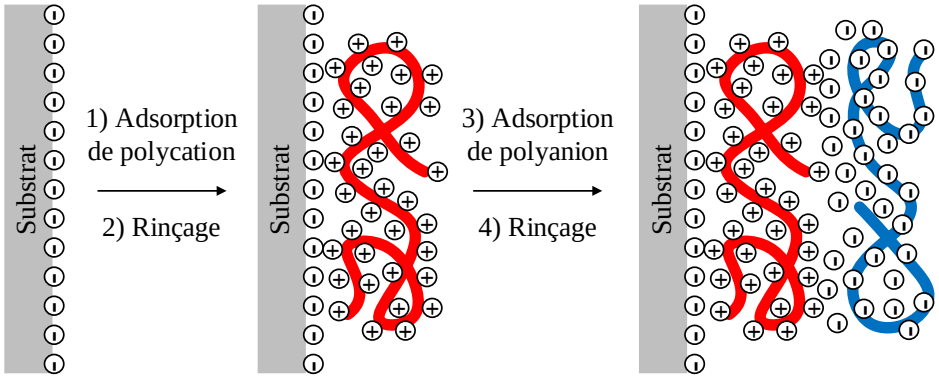


Figure I-8 : Principe de construction d'un film multicouche de polyélectrolytes construit par interactions électrostatiques [64].

Dans cette méthode de dépôt, un substrat chargé négativement (ou positivement) est plongé dans une solution de polyélectrolyte de charge opposée pendant un temps donné (généralement un temps court compris entre 5 et 20 minutes) [65-67]. Une étape de rinçage est généralement effectuée afin d'éliminer le surplus de polyélectrolyte non adsorbé [68,69]. Par le phénomène de surcompensation des charges lors de l'adsorption, le signe de la charge de surface s'inverse. Elle devient positive dans le cas où un polyélectrolyte cationique est adsorbé sur une surface négative. Il est alors possible d'adsorber un second polyélectrolyte de charge opposée au précédent, le signe de la charge de surface s'inverse de nouveau. Cette adsorption est également suivie par une étape de rinçage. Il y a alors formation d'une bicouche de polyélectrolytes lorsque les deux polyélectrolytes de charges opposées sont adsorbés sur un substrat. La répétition de ces différentes étapes permet de faire croître par adsorption successive un film multicouche de polyélectrolytes. La surcompensation de charge est l'élément moteur de l'adsorption multicouche par interactions électrostatiques. Elle a été mise en évidence grâce notamment à des mesures de potentiel zêta [70,71].

De par la nature des interactions, les films multicouches de polyélectrolytes sont sensibles à différents paramètres physico-chimiques tels que la force ionique, le pH ou la nature du sel utilisé. La force ionique est un paramètre pouvant influencer l'épaisseur d'un film multicouche. L'augmentation de la force ionique permet d'écranter les charges des polyélectrolytes. En réduisant la portée électrostatique des charges de polyélectrolytes, la conformation spatiale des chaînes de polyélectrolytes est modifiée. Les chaînes qui ont tendance à être dans une conformation plutôt linéaire à faible force ionique se retrouvent dans une conformation de type pelote via l'apparition de boucles et de repliements lorsque la force ionique est augmentée. Or, l'arrangement spatial sur une surface de chaînes de polyélectrolytes en conformation pelote ou bâtonnet n'est pas le même. Selon la direction normale à une surface, les chaînes de polymères en conformation pelote occupent un espace plus important que les molécules en conformation bâtonnet. Ainsi, les épaisseurs obtenues sont plus importantes lorsque la force ionique augmente. Ce phénomène a été observé pour des films $(PAH/PSS)_n$, où l'épaisseur par bicouche déposée semble suivre une loi de puissance. Cependant, à une certaine force ionique limite, le film se décompose et une désorption partielle est observée [72].
La conformation des polyélectrolytes et plus particulièrement des polyélectrolytes faibles (polyacides ou polybases) peut également être modifiée par le contrôle du pH des solutions. Le taux de dissociation des charges peut être déplacé vers la protonation ou la déprotonation en fonction du pH des solutions. Les travaux de Rubner *et al.* [73-75] sur la formation d'un film multicouche $(PAH/PAA)_n$ ont mis en évidence l'effet du pH de chaque solution de polyélectrolyte sur l'épaisseur et la structure du film. De plus, différentes études ont montré que les polyacides ou les polybases ont un pKa différent lorsqu'ils sont incorporés au sein d'un film multicouche par rapport à leur pKa en solution [5,73,74,76].

La force ionique et le pH permettent de modifier la conformation des chaînes de polyélectrolyte et ainsi de transformer la structure des films multicouches. Cependant, il est tout à fait possible d'agir sur la structure des films multicouches *a posteriori* grâce à ces deux paramètres. On peut alors observer des effets de gonflement sur des films immergés dans des solutions à force ionique élevée [77] ou des modifications de la micro-porosité par changement de pH après construction du film [73]. La nature des sels utilisés possède également son importance. Deux types d'ions peuvent être différenciés, les ions cosmotropes et les ions chaotropes. Les ions cosmotropes interagissent avec les macromolécules en gardant leur couche de solvatation contrairement aux ions chaotropes. Salomaki *et al.* ont montré que des films multicouches $(PDDA/PSS)_n$ construits en présence d'ions chaotropes (Br^-, NO_3^-) ont une épaisseur trois fois

supérieure à ceux construits en présence d'ion F^- ou d'acide acétique. Cette augmentation d'épaisseur pourrait être attribuée à la désorganisation des polyélectrolytes par les ions chaotropes. Ces ions favoriseraient une conformation de type pelote des chaînes de polyélectrolytes, créant alors une structure désordonnée. Cependant, le rôle exact des contre-ions fait encore aujourd'hui l'objet de nombreuses études [30,78]. L'effet des ions sur la croissance des films multicouches est une thématique étudiée depuis de nombreuses années au sein du laboratoire grâce notamment au suivi *in-situ* par réflectométrie laser de l'adsorption et de la désorption des polyélectrolytes [79-81].

1.3. Les films multicouches par liaisons hydrogène

La liaison hydrogène est une liaison directionnelle et non covalente qui se forme entre un groupement donneur formé par un atome d'hydrogène lié à un hétéroatome (comme l'oxygène, l'azote ou le soufre) et un groupement accepteur porteur d'un doublet non liant. Son énergie de liaison est comprise entre 5 et 30 $kJ.mol^{-1}$. La construction de films multicouches par liaisons hydrogène fut proposée par Rubner *et al.* en 1997 en associant deux polymères neutres [82]. Ainsi, des films associant la polyaniline au polyvinylpyrrolidone (PVP) ou au poly(acrylamide) ont été construits. Dans la même année, Wang *et al.* ont démontré que des films de polyélectrolytes fortement protonés peuvent être réalisés à faible pH en utilisant de l'acide polyacrylique (PAA) et du polyvinylpyrrolidone [83]. La formation de liaisons hydrogène peut se faire sous certaines conditions de pH mais elles peuvent également être rompues en augmentant le pH, favorisant alors la dissolution du film [84]. Ce comportement provient de l'augmentation de l'ionisation des monomères due à l'augmentation du pH créant ainsi des interactions répulsives entre couches chargées au sein du film. La formation de films ou de capsules basés sur le principe de dissolution contrôlée est à l'origine de nombreuses études notamment dans le domaine médical pour la libération contrôlée de principes actifs [85,86].

1.4. Les films multicouches par interactions hydrophobes

L'auto-assemblage par interactions hydrophobes peut s'expliquer par la libération des sphères d'hydratation des chaînes de polymères lors de leur agrégation. Cet effet, qui est valable pour tous les systèmes multicouches, est parfois la seule force de cohésion entre les polyélectrolytes assurant ainsi l'élaboration du film. Les travaux de Kotov ont démontré que la contribution

hydrophobe est nécessaire lors du phénomène d'adsorption [87]. Les polyélectrolytes à caractère hydrophobe se présentent sous forme agrégée en solution à cause de leurs squelettes hydrophobes considérés en mauvais solvant. Lorsque ces chaînes se rapprochent d'une surface chargée, elles se séparent et s'adsorbent afin de former un film stable [88]. Il a également été montré que des films multicouches peuvent être construits sur des surfaces hydrophobes et/ou très peu chargées.

1.5. Généralisation à d'autres types d'interactions

La formation de film multicouche a suscité un tel intérêt que de nombreux groupes de recherche ont travaillé sur des assemblages multicouches mettant en jeu d'autres types d'interactions. Il existe des assemblages par liaison de coordination. On peut citer les travaux de Zhang *et al.* qui ont mis en évidence la formation d'un film multicouche entre le poly(4-styrène sulfonate et cuivre) ($PSS(Cu)_{1/2}$) et le poly(4-vinylpyridine) grâce aux interactions de coordination entre les cations Cu^{2+} et les groupements pyridine [89]. Cette méthode a été étendue à d'autres systèmes comme l'incorporation de particules de sulfure de cadmium (CdS) [90]. Des assemblages de films multicouches par transfert de charge ont également été développés. Le principe repose sur des dépôts alternés de polymères non chargés portants des groupements donneurs d'électrons (fonctions carbazoles) et accepteur d'électrons (fonctions 3,5-dinitrobenzoyles) [91]. Ces assemblages offriraient une structure intéressante pour des propriétés conductrices. Enfin, on peut évoquer les assemblages par interactions de type hôte-invité qui repose sur le principe « clef-serrure » avec une certaine sélectivité de l'hôte envers son invité. Helmut Ringsdorf et ses collaborateurs sont pionniers dans ce domaine puisqu'ils ont mis en évidence, en 1993, l'assemblage de deux protéines (la biotine et la streptavidine) connues pour leur reconnaissance moléculaire mutuelle et spécifique [92].

2. Les différents modes de croissance d'un film multicouche

Bien que la réalisation de films multicouches soit relativement simple à mettre en œuvre, la compréhension des mécanismes de croissance de ces films est plus complexe. On distingue actuellement deux régimes de croissance de l'épaisseur des films multicouches en fonction du nombre de cycle de dépôts :

- un régime linéaire,

- et un régime exponentiel.

2.1. Croissance linéaire

Un film multicouche possède une croissance linéaire lorsque son épaisseur est proportionnelle au nombre de bicouches de polyélectrolyte déposées. Une bicouche étant constituée de l'adsorption d'une couche de polycation suivi par une couche de polyanion ou *vice versa*. Ce type de croissance a été beaucoup observé à la fin des années 1990 pour de nombreux couples de polyélectrolytes. On peut citer notamment le système $(PAH/PAA)_n$ [74,75], le système $(PAH/PSS)_n$ [93] ou encore le système $(PDDA/PSS)_n$ [94,95]. La structure de ce type de film a été analysée par réflectométries de rayons X et de neutrons, notamment pour le système $(PAH/PSS)_n$ [60,93,96]. La présence de pics de Bragg obtenue après réflexion du faisceau de neutrons sur un film multicouche $(PAH/PSS)_n$ dans lequel des couches de polyélectrolytes deutérés ont été insérées, révèle une architecture « pseudo-stratifiée ». Cette pseudo-stratification reflète également la présence d'un désordre local et témoigne d'un certain degré d'interpénétration des couches adjacentes entre elles.
Au début des années 2000, un modèle décrivant la formation d'un film multicouche à croissance linéaire a été proposé par Ladam *et al.* [71]. La représentation schématique de ce modèle est donnée par la figure I-9 suivante :

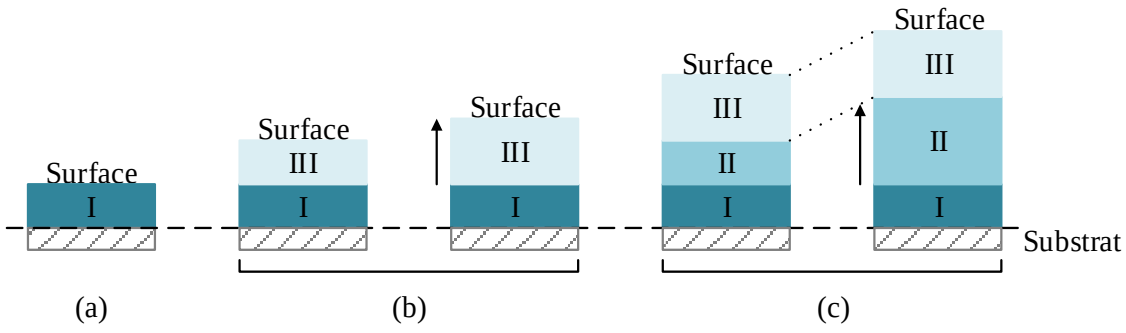


Figure I-9 : Croissance linéaire – modèle des trois zones [71].

Ce modèle est constitué de trois phases. La première phase (a) correspond à l'adsorption des premières bicouches de polyélectrolyte. De ce fait, l'adsorption et l'arrangement des polyélectrolytes dépendent des propriétés du substrat (charge de surface, mouillabilité…), ce qui correspond à la zone I. Après le dépôt des premières bicouches, l'influence du substrat devient négligeable. Commence alors la phase (b) où l'interface avec le milieu environnant,

solution ou air, dirige alors la formation du film (zone III). Après un nombre substantiel de bicouches déposées, une dernière zone, qui ne dépend ni du substrat ni du milieu extérieur, apparaît (zone II). L'adsorption d'une couche de polyélectrolyte a lieu en zone III, zone qui est supposée ne s'étendre que sur quelques bicouches au voisinage de l'interface milieu extérieur/film multicouche. Or, par adsorptions successives de polyélectrolytes lors de la construction du film, le bas de la zone III se restructure pour former la zone II. Ainsi, lors de la phase (c), la zone II croît en épaisseur alors que les épaisseurs des zones I et III restent constantes entraînant alors une croissance linéaire du film.

2.2. Croissance exponentielle

Le second régime de croissance observé pour les films multicouches est de type exponentiel. L'épaisseur des couches de polyélectrolytes adsorbés varie de manière exponentielle avec le nombre de bicouches déposées. Ce type de croissance peut provenir de deux phénomènes distincts. On différencie les films exponentiels en deux catégories :

- les films « supers-linéaires »,
- et les films « diffusifs ».

2.2.1 Les films « supers-linéaires »

Au début des années 2000, plusieurs études ont révélé une croissance plus rapide que la croissance linéaire, appelée croissance « super-linéaire » [97-99]. Les travaux portaient sur l'influence de la force ionique des solutions de polyélectrolytes. La variation de l'épaisseur en fonction du nombre de couche était de type linéaire à faible force ionique et devenait de type exponentiel lorsque la force ionique était augmentée. Cette augmentation de l'épaisseur a été attribuée à une augmentation de la rugosité des films après chaque nouvelle adsorption de polyélectrolyte. En effet, l'augmentation de la rugosité, en partie due au changement de conformation des polyélectrolytes à forte force ionique, entraîne une augmentation de la surface disponible pour l'adsorption et par conséquent de la quantité de matière déposée et ce pour chaque couche adsorbée.

2.2.2 Les films « diffusifs »

En 1999, la formation d'un film de poly(L-lysine) (PLL) et d'alginate (Alg) suivant une croissance exponentielle a été décrite par Elbert *et al.* [100]. Ce comportement a ensuite été généralisé à un grand nombre de système grâce notamment aux travaux de Picart *et al.* [101-103]. Ce type de croissance repose sur la diffusion d'un des polyélectrolytes à l'intérieur du film. Le mécanisme de construction d'un film « diffusif » est représenté par la figure I-10 dans le cas d'un système composé de poly(L-lysine) et d'acide hyaluronique $(PLL/HA)_n$. Dans ce système, seul le polycation a la possibilité de diffuser au sein du film. Les phénomènes sont sensiblement identiques dans le cas symétrique (diffusion du polyanion) ou lorsque les deux polyélectrolytes diffusent.

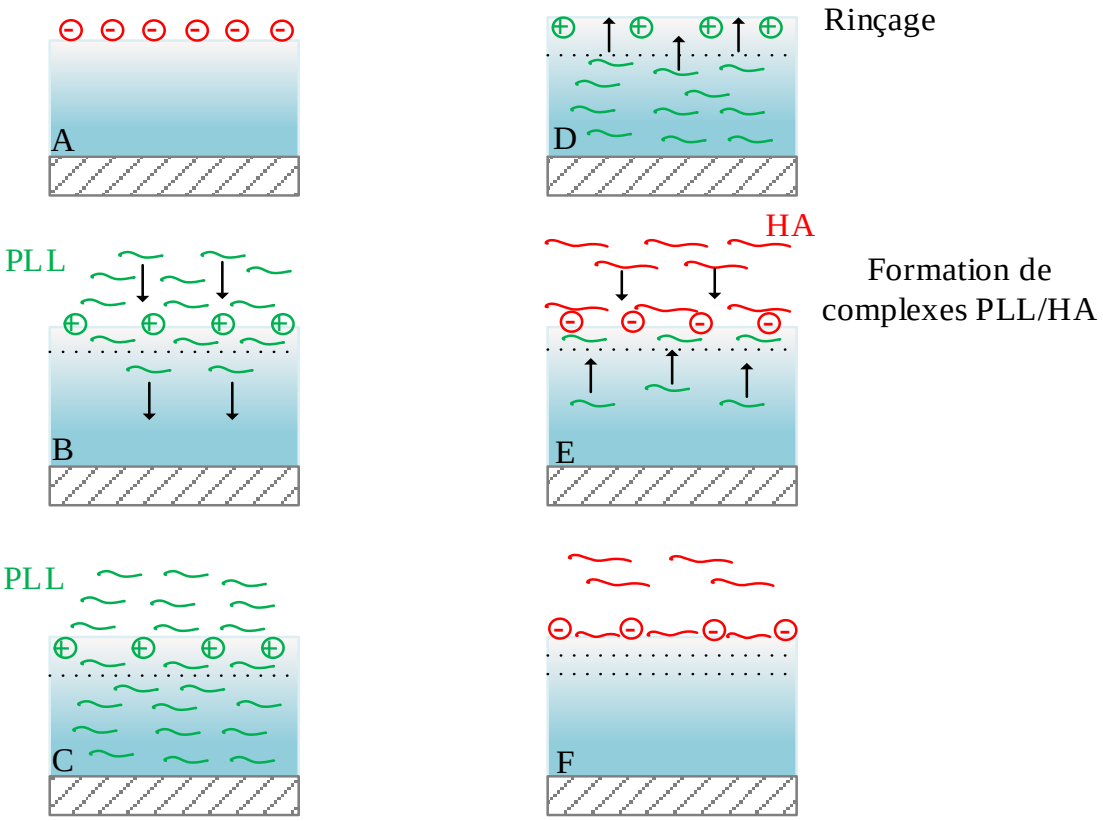


Figure I-10 : Mécanisme de construction d'un film multicouche à croissance exponentielle $(PLL/HA)_n$ [101].

Considérons un film multicouche $(PLL/HA)_n$ terminé par une couche de polyanion. Le film présente alors une charge de surface négative (étape A). Le polycation s'adsorbe ensuite selon le mécanisme de surcompensation de charge décrit précédemment créant ainsi une nouvelle couche chargée positivement (étape B). Mais les polycations peuvent également diffuser à l'intérieur du film. On distingue alors deux populations de polycations : une première

population constituée par des polycations pouvant diffuser librement (peu immobilisés par des liaisons électrostatiques) et une deuxième population constituée par des chaînes plus liées électrostatiquement et s'introduisant via un processus de reptation (étape C). Lors de l'étape de rinçage (étape D), une partie des polycations non adsorbés est éliminée. Cependant, la présence de la charge de surface positive, agissant comme une barrière de potentiel, permet d'éviter la diffusion hors du film des polycations libres contenus dans le film. Lors de l'étape d'adsorption du polyanion (étape E), la barrière de potentiel qui bloquait la diffusion vers l'extérieur des polycations libres disparaît. Sous l'effet du gradient de charges positives entre l'intérieur du film, contenant un excès de polycations, et la solution de polyanions qui en est complètement dépourvue, les polycations diffusent vers l'extérieur. A l'interface film/solution, les chaînes de polycations se lient de manière électrostatique aux polyanions et participent ainsi à la formation de la nouvelle couche. Cette construction se poursuit jusqu'à épuisement du réservoir de polycations (étape F). L'épaisseur de la couche formée est proportionnelle à la quantité de chaînes de polycations préalablement confinées dans le film conférant ainsi une croissance de type exponentielle. Cependant, la croissance exponentielle de ce type de film peut ensuite évoluer vers une croissance de type linéaire après un certain nombre de bicouches déposées [54,104,105].

3. Mode de dépôts

3.1. Formation de films par trempage – « dip-coating »

La méthode de dépôts par trempage (ou « dip-coating » en anglais) est la méthode originelle proposée par Decher *et al.* [64] pour former des films multicouches de polyélectrolytes. Une succession de béchers contenant les différentes solutions de polyélectrolytes et de rinçages sont nécessaires. La construction du film repose simplement sur le trempage alterné des substrats dans ces béchers (Figure I-11). La terminologie anglo-saxonne (dip-coating) sera utilisée tout au long de ce manuscrit.

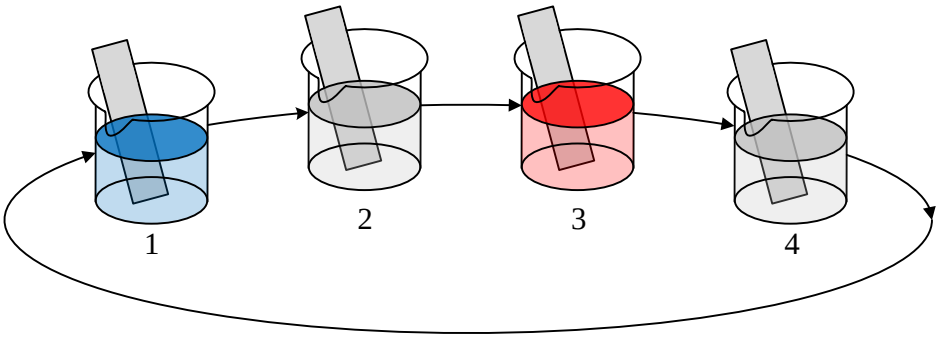


Figure I-11 : Représentation schématique de la méthode par dip-coating. 1 : solution de polyanions, 2 et 4 : bains de rinçage, 3 : solution de polycations.

Les durées de trempage des substrats oscillent généralement entre 5 et 20 minutes pour permettre l'adsorption des polyélectrolytes sur la surface. Le volume des solutions à préparer varie en fonction de la taille et du nombre de substrats immergés. Les films formés par cette méthode dépendent de différents facteurs tels que le temps de trempage, les concentrations des solutions, le pH, la force ionique ou encore la température. La répétition successive des différents trempages offre la possibilité d'automatiser cette méthode et permet de générer un nombre conséquent de substrats s'assurant ainsi d'une bonne répétabilité dans la construction des films.

3.2. Formation de films par enduction centrifuge – « spin-coating »

Le procédé de dépôt de polyélectrolytes par enduction centrifuge (ou « spin-coating » en anglais) a été développé plus de 10 ans après le procédé par dip-coating [106]. Le principal intérêt de cette méthode est la réduction du temps de construction d'un film multicouche, plusieurs dizaines de seconde par couche, mais ce type de dépôt est limité à des substrats plans. Le principe est schématisé figure I-12. Un volume défini d'une solution de polymère concentré est déposé sur un substrat, lui-même placé sur un support tournant à vitesse élevée. En quelques secondes, la force centrifuge étale la goutte de manière uniforme sur le substrat. La rotation continue afin d'assurer l'éjection du surplus de solution et l'évaporation du solvant, deux des paramètres agissant directement sur l'épaisseur du film. Le solvant utilisé est généralement volatile et sa vitesse d'évaporation participe pleinement à la création du film. Une vitesse d'évaporation trop rapide empêcherait l'étalement du polymère sur toute la surface alors qu'un temps trop long provoquerait des problèmes de séchage. La vitesse de rotation, la viscosité des solutions et l'état de surface du substrat sont autant de paramètres influençant la construction

d'un film multicouche par spin-coating. La quantité de solution déposée n'a pas d'influence sur l'épaisseur du film formé.

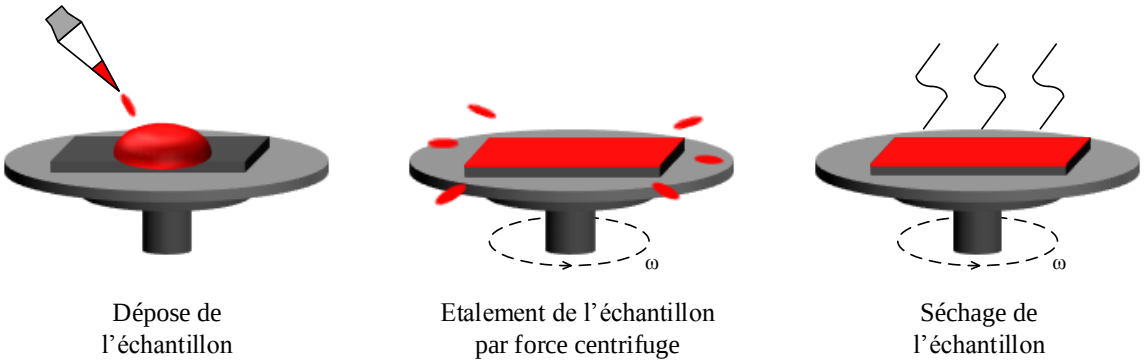


Figure I-12 : Procédé de dépôt par spin-coating [107].

3.3. Formation de films par nébulisation – « Spray Coating »

La formation de dépôt multicouche par nébulisation est un procédé de construction plus récent. Elle permet de combiner les avantages des deux techniques précédentes à savoir la réalisation d'un film sur des surfaces pas nécessairement planes comme par dip-coating et la rapidité du spin-coating. Elle a été élaborée afin de pulvériser alternativement des solutions de polyélectrolytes sur un substrat [108]. Le principe est schématisé à la figure I-13. Le procédé d'adsorption se réalise au niveau du film liquide de polyélectrolyte généré sur le substrat par pulvérisation. Le temps de formation d'une couche est encore plus court que par centrifugation. Izquierdo *et al.* ont démontré que l'étape de rinçage peut être omise [109], ce qui permit d'introduire par la suite la méthode de nébulisation simultanée [110,111]. Les paramètres influençant la construction de multicouches par nébulisation n'ont pas beaucoup été étudiés. On peut citer le débit de la nébulisation, la distance et le temps de nébulisation et les propriétés de nébulisations des solutions polymériques (viscosité…).

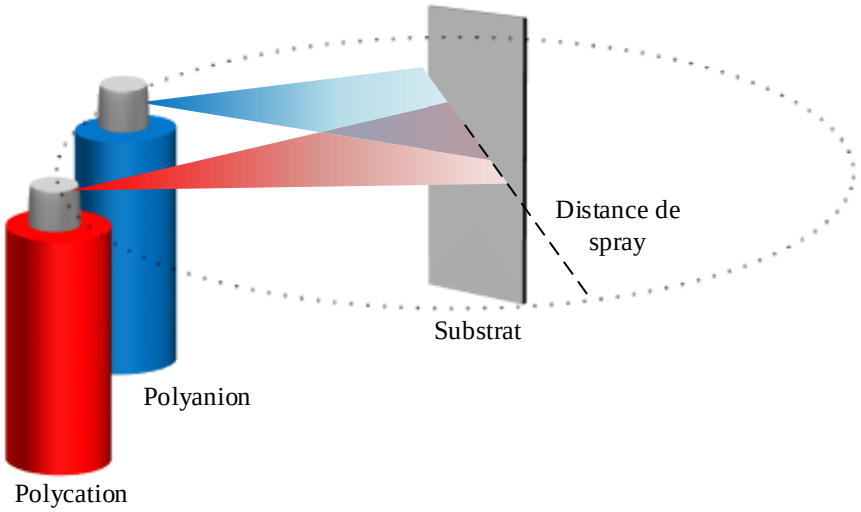


Figure I-13 : Schéma représentant un dispositif de nébulisation pour la construction d'un film multicouche de polyélectrolytes [6].

3.4. Atouts et limites d'utilisation de chaque méthode

Les trois méthodes décrites précédemment possèdent chacune des atouts. Le dip-coating permet de réaliser des films multicouches sur des substrats aux formes géométriques complexes. La géométrie des substrats utilisés par la méthode par spray-coating est plus simple et réduite à un substrat plan pour la méthode par spin-coating. Le dip-coating est souvent associée à l'utilisation de solutions volumineuses de polyélectrolytes là où les deux autres méthodes n'utilisent que quelques millilitres de solutions de polyélectrolytes. En revanche, il y a de la perte de matière dans l'utilisation des méthodes par spin-coating et par spray provenant des diverses projections. Les temps de réalisation des films multicouches sont plus courts lorsqu'ils sont réalisés par spray-coating ou par spin-coating puisque les films réalisés par dip-coating nécessitent une immersion de plusieurs minutes du substrat dans les différentes solutions de polyélectrolytes. Enfin, il a été montré que la technique par spin-coating permet d'élaborer des films multicouches sans présence d'interaction d'ordre électrostatique [112].

C. **Applications des films multicouches de polyélectrolytes**

L'importance des découvertes scientifiques est souvent jugée par le nombre d'applications qu'elles ont pu générer au fil des années. Concernant les domaines des multicouches de polyélectrolyte, la tendance est prometteuse. En un peu plus de deux décennies, la communauté

scientifique associée à cette thématique ne cesse d'augmenter. Les publications scientifiques sur ce sujet n'ont cessé de croître ce qui révèle l'importance et le potentiel des films multicouches. Les paragraphes qui vont suivre détaillent de manière non exhaustive les applications possibles des films multicouches de polyélectrolytes même si à ce jour l'industrialisation n'est pas encore très développée.

1. Assemblage de polyélectrolytes et de particules

Les nanoparticules et les polyélectrolytes ont rapidement été associés afin d'optimiser les propriétés de systèmes colloïdaux (dispersion, floculation…). La taille et la nature des particules disponibles aujourd'hui sont très variées que ce soit des particules organiques (latex), inorganiques (silice, alumine, dioxyde de titane) ou métalliques (or, argent, platine). L'association de polyélectrolytes et de particules peut se faire de différentes façons. Les polyélectrolytes peuvent être adsorbés pour former un film multicouche autour de particules. Dans ce cas, la croissance d'un film multicouche est similaire à celle se produisant sur une surface plane. Des assemblages $(PAH/PSS)_n$ et $(PDDA/PSS)_n$ ont été réalisés sur des particules de polystyrène chargées négativement. Après adsorption du polyélectrolyte cationique, le potentiel zêta de la particule devient positif reflétant l'adsorption du polymère sur la surface de la particule. Le potentiel zêta s'inverse à nouveau lors de l'adsorption du polyélectrolyte anionique. Le renversement du potentiel zêta témoigne de l'adsorption de polyélectrolyte sur une particule et donc de la croissance d'un film multicouche. Ces observations se généralisent à d'autres particules recouvertes de différents polyélectrolytes [63,68,94,113-115]. En substituant un polyélectrolyte par une particule chargée de taille nanométrique, il est alors possible de construire un film multicouche composite polyélectrolyte-nanoparticules sur une particule. Ces particules composites en forme de framboises (ou raspberry-like particles en anglais) peuvent être composées de nanoparticules de différentes nature (silice, or, zéolite, oxide de fer) et sont souvent utilisées pour leur propriété superhydrophobe [116-122]. La formation de films multicouches autour de particules peut servir de première étape à la formation de particules creuses, appelées capsules. Une fois la construction du film multicouche achevée, la particule support est dissoute [63,123]. On obtient alors une capsule formée par une enveloppe de polyélectrolytes. Ces particules de type cœur-coquille ont un grand intérêt dans le domaine médical et la libération de principe actif préalablement incorporé. Le contrôle de la libération du principe actif est primordial. La variation de l'épaisseur du film de la capsule

permet de moduler la libération du principe actif en fonction du temps. Les utilisations de polyélectrolytes sensibles à la chaleur, la force ionique ou à la lumière peuvent également être des alternatives sérieuses à la formation de capsules pour contrôler la libération de principes actifs [124-126].

2. Utilisation dans les domaines biologiques et médicaux

Les films multicouches peuvent être fonctionnalisés en adsorbant des protéines au sein du film ou uniquement en surface. Il a été montré, par technique de fluorescence, qu'il est possible d'insérer des protéines comme la protéine A (protéine de surface présentant une forte affinité pour les immunoglobulines) au sein d'un film $(PLL/PGA)_n$ sans que cette dernière ne diffuse perpendiculairement dans le film [127]. Des films multicouches composés de chitosan et d'acide hyaluronique [128] adsorbés sur des vaisseaux sanguins endommagés lors d'angioplastie permettent de réduire considérablement les risques de thrombose post-opératoires. L'utilisation de polymère naturel tel que le chitosan ou le sulfate de dextran pour la construction de film multicouche apporte des propriétés pro- ou anticoagulantes vis-à-vis du milieu sanguin [129,130]. Les films multicouches ont été utilisés dans de nombreuses études pour contrôler l'adhésion de cellules. Dans ce cas précis, le polyélectrolyte utilisé pour former la dernière couche adsorbée est très important [131-133]. Kidambi *et al.* ont étudié l'adhérence de cellules du foie sur un film multicouche $(PDDA/PSS)_n$ [134]. Ils ont remarqué que les cellules adhèrent sur la surface du film multicouche lorsque la dernière couche est constituée de PSS. On peut alors imaginer que les films multicouches serviront dans un futur proche à la différenciation ou la séparation de cellules. Les films multicouches facilitent l'incorporation d'éléments permettant d'apporter des propriétés supplémentaires. Gheith *et al.* ont démontré que des films multicouches composés de nanotubes de carbone et de polyélectrolytes pouvaient être utilisés pour la croissance et la différentiation de neurones [135]. Ces films multicouches nanotube de carbone/polyélectrolyte peuvent alors servir comme prototype pour l'étude d'une grande variété d'implants. Enfin, les multicouches de polyélectrolytes peuvent également être fonctionnalisées en y insérant des médicaments. Schwinté *et al.* ont développé un film multicouche $(PLL/PGA)_n$ possédant des propriétés anti-inflammatoires après insertion d'une molécule possédant cette propriété, la pyroxicam [136].

3. Membranes à base de polyélectrolytes

L'assemblage multicouche de polyélectrolytes sur support poreux permet de créer de nouvelles membranes composites à haute capacité de séparation. Ces membranes composites sont utilisées pour la séparation de gaz [137,138], la désalinisation de l'eau [139] ou encore en décontamination biologique avec la filtration d'anticorps ou de protéines [140,141]. Les premières études ont porté sur l'assemblage multicouche des chaînes de polyélectrolytes sur des substrats poreux [142,143]. En 2010, Derocher *et al.* ont examiné la formation d'un film (PAH/PSS) sur un substrat présentant des pores de diamètre d'environ 400 nm [144]. Dans ce cas, le film formé sur la surface plane, au-dessus des pores est de 1,4 à 1,8 fois plus épais que le film formé à l'intérieur des pores. L'exclusion électrostatique des polyélectrolytes au sein des pores semble limiter la formation d'un film multicouche au sein des pores.

Les membranes à base de films multicouches sont de plus en plus utilisées pour leur capacité à filtrer certains ions ou petites molécules. Un film multicouche $(PAH/PSS)_n$ déposé sur un substrat poreux d'alumine permet d'augmenter sensiblement la filtration de colorant [145,146]. Les membranes à base de polyélectrolytes ont également été utilisées pour filtrer un mélange composé de NaCl et de saccharose. L'utilisation de polyélectrolyte permet d'obtenir un taux de rejet en sucre supérieur à 99% rendant ainsi possible la déshydratation de solution de sucre [147]. L'utilisation de film multicouche permet d'accroître sensiblement la sélectivité des membranes, cette thématique est notamment étudiée au sein du laboratoire [148,149]. Bruening *et al.* [150] ont également étudié la sélectivité d'un film multicouche $(PDDA/PSS)_n$ par rapport aux ions F^- et Cl^-. La fonctionnalisation de la membrane par le film multicouche permet d'accroître la sélectivité puisque 70 % des ions F^- présents en solution sont retenus contre seulement 10 % des ions Cl^-.

4. Capteurs à base de polyélectrolytes

Les films multicouches de polyélectrolyte ont rapidement été utilisés pour la détection et les biocapteurs. Les films de polyélectrolytes présentent l'avantage de pouvoir adsorber ou laisser diffuser une grande variété de matériaux (ions, molécules, protéines…). Ainsi, les polyélectrolytes utilisés et/ou les matériaux incorporés au sein du film multicouche peuvent répondre à des stimuli extérieurs et donner des informations sur le milieu environnant qu'il soit liquide ou gazeux. La détection des stimuli peut se faire via différentes méthodes. Des méthodes

optiques comme la spectroscopie UV-Visible ou la fluorescence peuvent être employées. Stubbe *et al.* ont utilisé un assemblage $(PAH/PSS)_n$ contenant des microparticules fluorescentes afin de détecter l'enzyme protéase [151]. Sur le même principe de détection, un assemblage composé de PDDA et de particules de CdTe recouvert d'une dernière couche d'albumine de sérum bovin (BSA) permet de détecter les ions mercures (Hg^{2+}) [152].
Les méthodes électrochimiques (voltamétrie cyclique, ampérométrie, chronoampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique) sont couramment employées pour le suivi de détection des capteurs. Dans ce cas, l'assemblage de polyélectrolytes contient une substance électroactive qui interagit avec l'analyte étudié. On peut citer l'utilisation de PANI et du complexe d'acide tetrasulphonique de phtalocyanine de fer [FeTsPc] pour la détection ampérométrique de l'acide ascorbique [153] ou encore la détection de cholestérol grâce à la formation d'un film multicouche composé de PDDA, de nanotubes de carbone et de l'enzyme cholestérol oxydase [154]. Les capteurs à base de polyélectrolytes permettent d'avoir des sensibilités de détection importante avec des seuils de concentrations en analytes détectées très faibles [155-158]. De plus, les variations du nombre de couches de polyélectrolytes déposés, du pH ou de la force ionique peuvent améliorer la sensibilité des capteurs [159].

5. Electronique et polyélectrolytes

La formation de film multicouche présentant des propriétés conductrices a rapidement été proposée pour des applications dans le domaine de l'électronique. Les avantages sont double puisque les polymères employés ont un coût inférieur aux métaux habituellement utilisés et leurs propriétés mécaniques sont différentes. En effet, ils trouvent un intérêt dans le développement de l'électronique sur substrat souple puisque les films de polyélectrolyte gardent une certaine élasticité lorsqu'ils sont soumis à des contraintes mécaniques (flexion, étirement, torsion…) contrairement aux revêtements métalliques. Les premiers films multicouches construits étaient constitués d'au moins un polyélectrolyte conducteur. Dès les années 1990, de nombreuses études ont été réalisées sur les assemblages multicouches utilisant la polyaniline ou le polypyrrole. Les films multicouches obtenus après adsorption de plusieurs bicouches de polyélectrolytes contenant de la PANI possédaient des conductivités allant de 7.10^{-3} à environ 1 $S.cm^{-1}$ [160-163]. Puis les assemblages se sont complexifiés en y ajoutant tous types de matériaux permettant de favoriser la conductivité électrique. On peut alors recenser les incorporations de particules métalliques tels que l'or [164-166], l'argent [167], les

particules carbonées tels que les fullerènes [168] ou les nanotubes de carbone [169,170]. Les paragraphes suivants font références aux études concernant l'incorporation du PEDOT:PSS au sein de films multicouches polyélectrolyte/polyélectrolyte ou polyélectrolyte/particule.

5.1. Le PEDOT:PSS dans un système multicouche

De par ses charges négatives provenant du groupement SO_3^-, le PEDOT:PSS peut être utilisé pour former des films multicouches en présence d'un polyélectrolyte cationique. Tang *et al.* [171] ont étudié la formation d'un film multicouche $(PEI/PEDOT{:}PSS)_n$ pour ses propriétés électrochromiques (propriété propre à certains composés chimiques de changer de couleur de manière réversible lorsqu'ils sont soumis à une tension électrique). Des mesures d'épaisseur réalisées par ellipsométrie indiquent que le PEDOT:PSS contribue majoritairement à la croissance du film. L'une des caractéristiques de ces films est que la modulation de la transmittance peut être modifiée en fonction du potentiel appliqué. La transmittance du film passe de 80 à 35 % pour des potentiels respectifs de 1 V et -0.8 V. Dawidczyk *et al.* [172] ont étudié un assemblage similaire (B-PEI/PEDOT:PSS). Comme pour l'étude précédente, ils retrouvent une croissance qui s'accélère au-delà de la sixième bicouche. Cette croissance de type exponentiel est possible grâce à une diffusion des polyélectrolytes au sein des couches précédemment formées. Enfin Delonchamps *et al.* [173] ont également travaillé sur l'assemblage $(L\text{-}PEI/PEDOT{:}PSS)_n$ et $(PANI/PEDOT{:}PSS)_n$ afin de former des films électrochromiques. Nah *et al.* [174] ainsi que Smith *et al.* [175] ont travaillé sur un assemblage $(PAH/PEDOT{:}PSS)_n$. Les premiers ont déposé chaque polyélectrolyte par spin-coating. Des mesures de potentiel zêta de surface leur ont permis de vérifier l'assemblage formé. La deuxième étude se sert de l'assemblage $(PAH/PEDOT{:}PSS)_n$ pour analyser l'impact de certains facteurs intrinsèques aux solutions de PEDOT:PSS (ratio PEDOT:PSS, taille des particules, conductivité…) sur la croissance et les propriétés conductrices des films. Jiang *et al.* [176] ont démontré qu'il était possible de réaliser des motifs nanométriques à la surface de films multicouches $(PDDA/PEDOT{:}PSS)_n$. Une pointe de microscopie à force atomique (AFM) peut venir écrire des motifs. Ces motifs peuvent ensuite être effacés de la surface via l'application d'une faible tension.

5.2. Le PEDOT:PSS au sein de films composites polyélectrolyte–particules

Peu de travaux de recherches ont été réalisés sur l'assemblage de films multicouches contenant à la fois du PEDOT:PSS et des particules. On peut citer l'étude de Long Quoc Pham *et al.* [177] qui ont travaillé sur l'incorporation de nanoparticules de cuivre en fonction du taux de sodium dodecylbenzesulfonate (SDBS). Ils ont constaté que la conductivité des films dépendait à la fois de la concentration en SDBS et en nanoparticules de cuivre. L'excès de SBDS ou de particules de cuivre déstabilise l'assemblage provoquant une diminution de la conductivité. Sakai *et al.* [178] ont étudié l'effet de particules de TiO_2 sur la conductivité de films multicouches $(TiO_2/PEDOT:PSS)_n$. Ils ont remarqué que l'irradiation des films à la lumière UV (λ = 300-400 nm) diminuait la conductivité du film. L'irradiation UV des films provoquent l'excitation des particules de TiO_2 (semi-conducteur inorganique de type n). Les électrons libérés réduisent les molécules de PEDOT oxydées ce qui diminue la conductivité des films. Lorsque les molécules de PEDOT sont plongées dans le noir ou soumis à de la lumière visible, elles s'oxydent de nouveau et le film retrouve son état initial. Enfin, Alcantara *et al.* [179] ont étudié l'incorporation de particule de ferrite de cobalt ($CoFe_2O_4$) au sein d'un film de PEDOT:PSS.

D'autres auteurs ont étudié l'impact de nanoparticules sur le PEDOT:PSS. On peut citer notamment, Wang *et al.* [180] qui ont synthétisé des nanoparticules d'argent au sein de la solution de PEDOT:PSS, puis réalisé un film par spin-coating sur un substrat en silicium. Cette étude dévoile une amélioration des propriétés conductrices des films formés provenant d'une éventuelle ségrégation entre le PEDOT et le PSS. Ye *et al.* [181] ont synthétisé des microsphères composites CdTe-PEDOT:PSS pouvant servir de capteur pH. Enfin, Semaltianos *et al.* [182] ont incorporé des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO), synthétisées par ablation laser, qui incorporées à un film de PEDOT:PSS permettent de doubler sa conductivité.

D. **Conclusion**

Ce chapitre a permis d'aborder les notions importantes relatives à l'auto-assemblage de polyélectrolytes. Il existe une grande variété de polyélectrolytes, qu'ils soient considérés comme « forts » ou « faibles », cationiques ou anioniques, isolants ou conducteurs. Parmi les polyélectrolytes utilisés, le PEDOT:PSS est considéré comme un polyélectrolyte anionique de par la présence des groupements sulfonates. Il s'agit également d'un polymère conducteur grâce

aux oligomères de PEDOT liés de manière électrostatique à la chaîne de PSS. Le PEDOT:PSS peut alors être associé à des polyélectrolytes cationiques afin de former des films multicouches conducteurs. Dans notre cas, les polyélectrolytes utilisés seront le PDDA et trois types de P3HT-R (-R : imidazolium, NMe_3^+ et PMe_3^+).

La formation de film multicouche dépend du type d'interaction présent entre les polymères (interaction électrostatique, liaison hydrogène, interaction hydrophobe…). Pour la formation de films multicouches par interactions électrostatiques, la nature des polymères et la composition du milieu (nature du solvant, nature et concentration des contre-ions…) influencent la croissance du film. La quantité de polyélectrolytes adsorbés peut ainsi être favorisée en fonction des conditions d'élaboration. La croissance des films multicouches, quant à elle, peut évoluer de manière linéaire ou exponentielle. De plus, la formation des films multicouches peut être mise en œuvre via différentes méthodes (dip-coating, spin-coating, spray-coating). Chacune de ces méthodes présente des atouts indéniables (rapidité d'élaboration, volume des solutions, géométrie des substrats…). Dans notre cas, les films multicouches ont été élaborés par dip-coating ou par spin-coating.

L'évolution des films multicouches a été rapide depuis quelques années et ces films sont devenus des atouts technologiques dans de nombreux domaines (médecine, électronique…). Dans le cas du PEDOT:PSS, les films multicouches utilisant ce polymère conducteur sont encore peu nombreux mais l'évolution rapide des technologies liées à l'électronique souple offrent de belles perspectives quant à son utilisation.

Le chapitre suivant vise à détailler les différentes techniques de formation et de caractérisation des films multicouches.

E. **Bibliographie**

[1] N. Imai, T. Onishi, J. Chem. Phys., Analytical Solution of Poisson-Boltzmann Equation for Two-Dimensional Many-Center Problem, 1959, 30, 1115.
[2] T. Ohnishi, N. Imai, F. Oosawa, J. Phys. Soc. Jpn., Interaction between Rod-like Polyelectrolytes, 1960, 15, 896.
[3] G. S. Manning, Annu. Rev. Phys. Chem., Polyelectrolytes, 1972, 23, 117.
[4] G. S. Manning, Q. Rev. Biophys. , The molecular theory of polyelectrolyte solutions with applications to the electrostatic properties of polynucleotides, 1978, 11, 179.
[5] R. S. Koene, M. Mandel, Macromolecules, Scaling relations for aqueous polyelectrolyte-salt solutions. 1. Quasi-elastic light scattering as a function of polyelectrolyte concentration and molar mass, 1983, 16, 220.
[6] C. Porcel, Etude de la construction de films de polyélectrolytes par nébulisation, Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg, Strasbourg (2006).
[7] R. McNeill, R. Siudak, J. Wardlaw, D. Weiss, Aust. J. Chem., Electronic Conduction in Polymers. I. The Chemical Structure of Polypyrrole, 1963, 16, 1056.
[8] B. Bolto, D. Weiss, Aust. J. Chem., Electronic Conduction in Polymers. II. The Electrochemical Reduction of Polypyrrole at Controlled Potential, 1963, 16, 1076.
[9] B. Bolto, R. McNeill, D. Weiss, Aust. J. Chem., Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole, 1963, 16, 1090.
[10] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Commun., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH), 1977, 578.
[11] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. , Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene, 1977, 39, 1098.
[12] C. K. Chiang, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, J. Chem. Phys., Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene, 1978, 69, 5098.
[13] H. Shirakawa, Curr. Appl Phys., The discovery of polyacetylene film – the dawning of an era of conducting polymers, 2001, 1, 281.
[14] H. Shirakawa, Synth. Met., The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting polymers, 2001, 125, 3.
[15] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, Electrochimie - Des Concepts aux application, Dunod, Paris, 2005.
[16] R. J. Waltman, J. Bargon, Can. J. Chem, Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology, 1986, 64, 76.
[17] J. L. Bredas, S. R. Marder, W. R. Salaneck, Macromolecules, Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, and Hideki Shirakawa, 2002, 35, 1137.
[18] T. Fulghum, S. M. A. Karim, A. Baba, P. Taranekar, T. Nakai, T. Masuda, R. C. Advincula, Macromolecules, Conjugated Poly(phenylacetylene) Films Cross-Linked with Electropolymerized Polycarbazole Precursors, 2006, 39, 1467.

[19] M. F. John, F. Leandro, N. Hieu, D. B. James, K. Yann-Fuu, S.-N. Jeja, E. S. Christine, Biomed. Mater., Biocompatibility implications of polypyrrole synthesis techniques, 2008, 3, 034124.
[20] A. Kassim, Z. Basar, H. N. M. E. Mahmud, J Chem Sci, Effects of preparation temperature on the conductivity of polypyrrole conducting polymer, 2002, 114, 155.
[21] H. Tai, Y. Jiang, G. Xie, J. Yu, X. Chen, Z. Ying, Sens. Actuators, B, Influence of polymerization temperature on NH3 response of PANI/TiO2 thin film gas sensor, 2008, 129, 319.
[22] E. Zampetti, S. Pantalei, A. Bearzotti, C. Bongiorno, F. De Cesare, C. Spinella, A. Macagnano, Procedia Engineering, TiO2 Nanofibrous Chemoresistors Coated with PEDOT and PANi Blends for High Performance Gas Sensors, 2012, 47, 937.
[23] X. Zhang, W. J. Goux, S. K. Manohar, J. Am. Chem. Soc., Synthesis of Polyaniline Nanofibers by "Nanofiber Seeding", 2004, 126, 4502.
[24] J. Roncali, Chem. Rev., Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications, 1992, 92, 711.
[25] L. Pigani, R. Seeber, F. Terzi, C. Zanardi, J. Electroanal. Chem, Influence of the nature of the supporting electrolyte on the formation of poly[4,4′-bis(butylsulphanyl)-2,2′-bithiophene] films. A role for both counter-ion and co-ion in the polymer growth and p-doping processes, 2004, 562, 231.
[26] S. C. Rasmussen, J. C. Pickens, J. E. Hutchison, Chem. Mater., A New, General Approach to Tuning the Properties of Functionalized Polythiophenes: The Oxidative Polymerization of Monosubstituted Bithiophenes, 1998, 10, 1990.
[27] G. Casalbore-Miceli, N. Camaioni, G. Beggiato, M. Fichera, M. C. Gallazzi, Synth. Met., Inluence of the supporting electrolyte and of film thickness on the ratio between the crystal and amorphous structure in electrosynthesised poly(4,4′-dipentoxy-2,2′-bithiophene), 1998, 98, 143.
[28] F. Jonas, G. Heywang, W. Schmidtberg 1988.
[29] T. Patois, Elaboration et caractérisation de polymères conducteurs électrosynthétisés : Application à la détection de gaz polluant., Thèse, Université de Franche-Comté, Besançon (2012).
[30] M. Schönhoff, Curr. Opin. Colloid Interface Sci, Self-assembled polyelectrolyte multilayers, 2003, 8, 86.
[31] P. Bieker, M. Schönhoff, Macromolecules, Linear and Exponential Growth Regimes of Multilayers of Weak Polyelectrolytes in Dependence on pH, 2010, 43, 5052.
[32] K. Reuter, S. Kirchmeyer, A. Elschner In Handbook of Thiophene-Based Materials, (Eds.), John Wiley & Sons, Ltd, 2009; p. 549.
[33] O. P. Dimitriev, Y. P. Piryatinski, A. A. Pud, J. Phys. Chem. B., Evidence of the Controlled Interaction between PEDOT and PSS in the PEDOT:PSS Complex via Concentration Changes of the Complex Solution, 2011, 115, 1357.
[34] H. Yan, S. Arima, Y. Mori, T. Kagata, H. Sato, H. Okuzaki, Thin Solid Films, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate): Correlation between colloidal particles and thin films, 2009, 517, 3299.

[35] A. M. Nardes, M. Kemerink, R. A. J. Janssen, J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, A. J. J. M. van Breemen, M. M. de Kok, Adv. Mater., Microscopic Understanding of the Anisotropic Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films, 2007, 19, 1196.
[36] S. K. M. Jönsson, J. Birgerson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A. W. Denier van der Gon, W. R. Salaneck, M. Fahlman, Synth. Met., The effects of solvents on the morphology and sheet resistance in poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–polystyrenesulfonic acid (PEDOT–PSS) films, 2003, 139, 1.
[37] G. Greczynski, T. Kugler, W. R. Salaneck, Thin Solid Films, Characterization of the PEDOT-PSS system by means of X-ray and ultraviolet photoelectron spectroscopy, 1999, 354, 129.
[38] G. Greczynski, T. Kugler, M. Keil, W. Osikowicz, M. Fahlman, W. R. Salaneck, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT–PSS conjugated polymer blend: a mini-review and some new results, 2001, 121, 1.
[39] D. M. DeLongchamp, B. D. Vogt, C. M. Brooks, K. Kano, J. Obrzut, C. A. Richter, O. A. Kirillov, E. K. Lin, Langmuir, Influence of a Water Rinse on the Structure and Properties of Poly(3,4-ethylene dioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) Films, 2005, 21, 11480.
[40] P. C. Jukes, S. J. Martin, A. M. Higgins, M. Geoghegan, R. A. L. Jones, S. Langridge, A. Wehrum, S. Kirchmeyer, Adv. Mater., Controlling the Surface Composition of Poly(3,4-ethylene dioxythiophene)–Poly(styrene sulfonate) Blends by Heat Treatment, 2004, 16, 807.
[41] G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, F. Louwet, L. Groenendaal, X. Crispin, W. Osikowicz, W. Salaneck, M. Fahlman, Macromolecules, Electrochemical and XPS Studies toward the Role of Monomeric and Polymeric Sulfonate Counterions in the Synthesis, Composition, and Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), 2003, 36, 3337.
[42] B. D. Martin, N. Nikolov, S. K. Pollack, A. Saprigin, R. Shashidhar, F. Zhang, P. A. Heiney, Synth. Met., Hydroxylated secondary dopants for surface resistance enhancement in transparent poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–poly(styrenesulfonate) thin films, 2004, 142, 187.
[43] K. E. Aasmundtveit, E. J. Samuelsen, L. A. A. Pettersson, O. Inganäs, T. Johansson, R. Feidenhans'l, Synth. Met., Structure of thin films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene), 1999, 101, 561.
[44] K. Su, N. Nuraje, L. Zhang, I. W. Chu, R. M. Peetz, H. Matsui, N. L. Yang, Adv. Mater., Fast Conductance Switching in Single-Crystal Organic Nanoneedles Prepared from an Interfacial Polymerization-Crystallization of 3,4-Ethylenedioxythiophene, 2007, 19, 669.
[45] S. K. Andreas Elschner , Wilfried Lövenich , Udo Merker and Knud Reuter In PEDOT, (Eds.), CRC Press, 2010; p. 113.
[46] Y. Xia, J. Ouyang, ACS Appl. Mater. Interfaces, Significant Conductivity Enhancement of Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Poly(styrenesulfonate) Films through a Treatment with Organic Carboxylic Acids and Inorganic Acids, 2010, 2, 474.
[47] B. Fan, X. Mei, J. Ouyang, Macromolecules, Significant Conductivity Enhancement of Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate) Films by Adding Anionic Surfactants into Polymer Solution, 2008, 41, 5971.
[48] V. Kumar, H. Wang, C. Rodenburg, Org. Electron., High-efficiency inverted polymer solar cells via dual effects of introducing the high boiling point solvent and the high conductive PEDOT:PSS layer, 2014, 15, 2059.

[49] Y. Xia, J. Ouyang, Macromolecules, Salt-Induced Charge Screening and Significant Conductivity Enhancement of Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate), 2009, 42, 4141.
[50] M. Reyes-Reyes, I. Cruz-Cruz, R. n. López-Sandoval, J. Phys. Chem. C, Enhancement of the Electrical Conductivity in PEDOT:PSS Films by the Addition of Dimethyl Sulfate, 2010, 114, 20220.
[51] S. Ghosh, J. Rasmusson, O. Inganäs, Adv. Mater., Supramolecular Self-Assembly for Enhanced Conductivity in Conjugated Polymer Blends: Ionic Crosslinking in Blends of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Poly(styrenesulfonate) and Poly(vinylpyrrolidone), 1998, 10, 1097.
[52] G. B. Butler, R. J. Angelo, J. Am. Chem. Soc., Preparation and Polymerization of Unsaturated Quaternary Ammonium Compounds. VIII. A Proposed Alternating Intramolecular-Intermolecular Chain Propagation1, 1957, 79, 3128.
[53] M. Salomäki, P. Tervasmäki, S. Areva, J. Kankare, Langmuir, The Hofmeister Anion Effect and the Growth of Polyelectrolyte Multilayers, 2004, 20, 3679.
[54] M. Salomäki, I. A. Vinokurov, J. Kankare, Langmuir, Effect of Temperature on the Buildup of Polyelectrolyte Multilayers, 2005, 21, 11232.
[55] R. A. McAloney, V. Dudnik, M. C. Goh, Langmuir, Kinetics of Salt-Induced Annealing of a Polyelectrolyte Multilayer Film Morphology, 2003, 19, 3947.
[56] E. Bundgaard, F. C. Krebs, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Low band gap polymers for organic photovoltaics, 2007, 91, 954.
[57] J. Rubio-Magnieto, A. Thomas, S. Richeter, A. Mehdi, P. Dubois, R. Lazzaroni, S. Clement, M. Surin, Chem. Commun., Chirality in DNA-[small pi]-conjugated polymer supramolecular structures: insights into the self-assembly, 2013, 49, 5483.
[58] R. K. Iler, J. Colloid Interface Sci., Multilayers of colloidal particles, 1966, 21, 569.
[59] C. G. Gölander, H. Arwin, J. C. Eriksson, I. Lundstrom, R. Larsson, Colloids Surf, Heparin surface film formation through adsorption of colloidal particles studied by ellipsometry and scanning electron microscopy, 1982, 5, 1.
[60] G. Decher, Y. Lvov, J. Schmitt, Thin Solid Films, Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films, 1994, 244, 772.
[61] F. Caruso, K. Niikura, D. N. Furlong, Y. Okahata, Langmuir, 1. Ultrathin Multilayer Polyelectrolyte Films on Gold: Construction and Thickness Determination, 1997, 13, 3422.
[62] F. Caruso, Chem. Eur. J., Hollow Capsule Processing through Colloidal Templating and Self-Assembly, 2000, 6, 413.
[63] F. Caruso, R. A. Caruso, H. Möhwald, Science, Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating, 1998, 282, 1111.
[64] G. Decher, Science, Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites, 1997, 277, 1232.
[65] J. J. Ramsden, Y. M. Lvov, G. Decher, Thin Solid Films, Determination of optical constants of molecular films assembled via alternate polyion adsorption, 1995, 254, 246.
[66] N. G. Hoogeveen, M. A. Cohen Stuart, G. J. Fleer, M. R. Böhmer, Langmuir, Formation and Stability of Multilayers of Polyelectrolytes, 1996, 12, 3675.
[67] R. Advincula, E. Aust, W. Meyer, W. Knoll, Langmuir, In Situ Investigations of Polymer Self-Assembly Solution Adsorption by Surface Plasmon Spectroscopy, 1996, 12, 3536.

[68] F. Caruso, E. Donath, H. Möhwald, J. Phys. Chem. B., Influence of Polyelectrolyte Multilayer Coatings on Förster Resonance Energy Transfer between 6-Carboxyfluorescein and Rhodamine B-Labeled Particles in Aqueous Solution, 1998, 102, 2011.
[69] Y. Lvov, K. Ariga, M. Onda, I. Ichinose, T. Kunitake, Colloids Surf., A, A careful examination of the adsorption step in the alternate layer-by-layer assembly of linear polyanion and polycation, 1999, 146, 337.
[70] F. Caruso, D. N. Furlong, K. Ariga, I. Ichinose, T. Kunitake, Langmuir, Characterization of Polyelectrolyte−Protein Multilayer Films by Atomic Force Microscopy, Scanning Electron Microscopy, and Fourier Transform Infrared Reflection−Absorption Spectroscopy, 1998, 14, 4559.
[71] G. Ladam, P. Schaad, J. C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher, F. Cuisinier, Langmuir, In Situ Determination of the Structural Properties of Initially Deposited Polyelectrolyte Multilayers, 2000, 16, 1249.
[72] P. Lavalle, C. Gergely, F. J. G. Cuisinier, G. Decher, P. Schaaf, J. C. Voegel, C. Picart, Macromolecules, Comparison of the Structure of Polyelectrolyte Multilayer Films Exhibiting a Linear and an Exponential Growth Regime: An in Situ Atomic Force Microscopy Study, 2002, 35, 4458.
[73] J. D. Mendelsohn, C. J. Barrett, V. V. Chan, A. J. Pal, A. M. Mayes, M. F. Rubner, Langmuir, Fabrication of Microporous Thin Films from Polyelectrolyte Multilayers, 2000, 16, 5017.
[74] S. S. Shiratori, M. F. Rubner, Macromolecules, pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes, 2000, 33, 4213.
[75] D. Yoo, S. S. Shiratori, M. F. Rubner, Macromolecules, Controlling Bilayer Composition and Surface Wettability of Sequentially Adsorbed Multilayers of Weak Polyelectrolytes, 1998, 31, 4309.
[76] P. Lavalle, V. Vivet, N. Jessel, G. Decher, J.-C. Voegel, P. J. Mesini, P. Schaaf, Macromolecules, Direct Evidence for Vertical Diffusion and Exchange Processes of Polyanions and Polycations in Polyelectrolyte Multilayer Films, 2004, 37, 1159.
[77] S. T. Dubas, J. B. Schlenoff, Swelling and Smoothing of Polyelectrolyte Multilayers by Salt, 2001, 17, 7725.
[78] G. Liu, Y. Hou, X. Xiao, G. Zhang, J. Phys. Chem. B, Specific Anion Effects on the Growth of a Polyelectrolyte Multilayer in Single and Mixed Electrolyte Solutions Investigated with Quartz Crystal Microbalance, 2010, 114, 9987.
[79] C. C. Buron, Mise en oeuvre de la réflectométrie laser pour l'analyse de la croissance de films multicouches obtenus par auto-assemblage de polyélectrolytes, Thèse, Université de Franche-Comté, Besançon (2004).
[80] C. C. Buron, C. Filiâtre, J. Colloid Interface Sci., Overshoots of adsorption kinetics during layer-by-layer polyelectrolyte film growth: Role of counterions, 2014, 413, 147.
[81] C. C. Buron, C. Filiâtre, F. Membrey, C. Bainier, L. Buisson, D. Charraut, A. Foissy, Thin Solid Films, Surface morphology and thickness of a multilayer film composed of strong and weak polyelectrolytes: Effect of the number of adsorbed layers, concentration and type of salts, 2009, 517, 2611.

[82] W. B. Stockton, M. F. Rubner, Macromolecules, Molecular-Level Processing of Conjugated Polymers. 4. Layer-by-Layer Manipulation of Polyaniline via Hydrogen-Bonding Interactions, 1997, 30, 2717.
[83] L. Wang, Z. Wang, X. Zhang, J. Shen, L. Chi, H. Fuchs, Macromol. Rapid Commun., A new approach for the fabrication of an alternating multilayer film of poly(4-vinylpyridine) and poly(acrylic acid) based on hydrogen bonding, 1997, 18, 509.
[84] S. A. Sukhishvili, S. Granick, Macromolecules, Layered, Erasable Polymer Multilayers Formed by Hydrogen-Bonded Sequential Self-Assembly, 2001, 35, 301.
[85] J. F. Quinn, A. P. R. Johnston, G. K. Such, A. N. Zelikin, F. Caruso, Chem. Soc. Rev., Next generation, sequentially assembled ultrathin films: beyond electrostatics, 2007, 36, 707.
[86] X. Qiu, S. Leporatti, E. Donath, H. Möhwald, Langmuir, Studies on the Drug Release Properties of Polysaccharide Multilayers Encapsulated Ibuprofen Microparticles, 2001, 17, 5375.
[87] N. A. Kotov, Nanostruct. Mater. , Layer-by-layer self-assembly: The contribution of hydrophobic interactions, 1999, 12, 789.
[88] D. Cochin, A. Laschewsky, Macromol. Chem. Phys. , Layer-by-layer self-assembly of hydrophobically modified polyelectrolytes, 1999, 200, 609.
[89] H. Xiong, M. Cheng, Z. Zhou, X. Zhang, J. Shen, Adv. Mater., A New Approach to the Fabrication of a Self-Organizing Film of Heterostructured Polymer/Cu2S Nanoparticles, 1998, 10, 529.
[90] E. Hao, L. Wang, J. Zhang, B. Yang, X. Zhang, J. Shen, Chem. Lett. , Fabrication of Polymer/Inorganic Nanoparticles Composite Films Based on Coordinative Bonds, 1999, 28, 5.
[91] Y. Shimazaki, M. Mitsuishi, S. Ito, M. Yamamoto, Langmuir, Preparation of the Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Film Based on the Charge-Transfer Interaction, 1997, 13, 1385.
[92] W. Muller, H. Ringsdorf, E. Rump, G. Wildburg, X. Zhang, L. Angermaier, W. Knoll, M. Liley, J. Spinke, Science, Attempts to mimic docking processes of the immune system: recognition-induced formation of protein multilayers, 1993, 262, 1706.
[93] J. Schmitt, T. Gruenewald, G. Decher, P. S. Pershan, K. Kjaer, M. Loesche, Macromolecules, Internal structure of layer-by-layer adsorbed polyelectrolyte films: a neutron and x-ray reflectivity study, 1993, 26, 7058.
[94] F. Caruso, H. Lichtenfeld, E. Donath, H. Möhwald, Macromolecules, Investigation of Electrostatic Interactions in Polyelectrolyte Multilayer Films: Binding of Anionic Fluorescent Probes to Layers Assembled onto Colloids, 1999, 32, 2317.
[95] S. T. Dubas, J. B. Schlenoff, Macromolecules, Factors Controlling the Growth of Polyelectrolyte Multilayers, 1999, 32, 8153.
[96] D. Korneev, Y. Lvov, G. Decher, J. Schmitt, S. Yaradaikin, Physica B, Neutron reflectivity analysis of self-assembled film superlattices with alternate layers of deuterated and hydrogenated polysterenesulfonate and polyallylamine, 1995, 213–214, 954.
[97] D. K. Kim, S. W. Han, C. H. Kim, J. D. Hong, K. Kim, Thin Solid Films, Morphology of multilayers assembled by electrostatic attraction of oppositely charged model polyelectrolytes, 1999, 350, 153.
[98] M. McAloney, R. A.and Sinyor et M. C. Dudnik, V.and Goh : Atomic force microscopy studies of salt effects on polyelectrolyte multilayer film morphology. Langmuir, 2001, 17, 6655.

[99] J. Ruths, F. Essler, G. Decher, H. Riegler, Langmuir, Polyelectrolytes I: Polyanion/Polycation Multilayers at the Air/Monolayer/Water Interface as Elements for Quantitative Polymer Adsorption Studies and Preparation of Hetero-superlattices on Solid Surfaces†, 2000, 16, 8871.
[100] D. L. Elbert, C. B. Herbert, J. A. Hubbell, Langmuir, Thin Polymer Layers Formed by Polyelectrolyte Multilayer Techniques on Biological Surfaces, 1999, 15, 5355.
[101] P. Lavalle, C. Picart, J. Mutterer, C. Gergely, H. Reiss, J.-C. Voegel, B. Senger, P. Schaaf, J. Phys. Chem. B., Modeling the Buildup of Polyelectrolyte Multilayer Films Having Exponential Growth✗, 2003, 108, 635.
[102] C. Picart, J. Mutterer, L. Richert, Y. Luo, G. D. Prestwich, P. Schaaf, J.-C. Voegel, P. Lavalle, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., Molecular basis for the explanation of the exponential growth of polyelectrolyte multilayers, 2002, 99, 12531.
[103] C. Picart, P. Lavalle, P. Hubert, F. J. G. Cuisinier, G. Decher, P. Schaaf, J. C. Voegel, Langmuir, Buildup Mechanism for Poly(l-lysine)/Hyaluronic Acid Films onto a Solid Surface, 2001, 17, 7414.
[104] E. Hübsch, G. Fleith, J. Fatisson, P. Labbé, J. C. Voegel, P. Schaaf, V. Ball, Langmuir, Multivalent Ion/Polyelectrolyte Exchange Processes in Exponentially Growing Multilayers, 2005, 21, 3664.
[105] C. Porcel, P. Lavalle, V. Ball, G. Decher, B. Senger, J.-C. Voegel, P. Schaaf, Langmuir, From Exponential to Linear Growth in Polyelectrolyte Multilayers, 2006, 22, 4376.
[106] S.-S. Lee, J.-D. Hong, C. H. Kim, K. Kim, J. P. Koo, K.-B. Lee, Macromolecules, Layer-by-Layer Deposited Multilayer Assemblies of Ionene-Type Polyelectrolytes Based on the Spin-Coating Method, 2001, 34, 5358.
[107] BrewerScience, Spin-coating theory [En ligne], Consulté le 19/07/2014.
[108] J. B. Schlenoff, S. T. Dubas, T. Farhat, Langmuir, Sprayed Polyelectrolyte Multilayers, 2000, 16, 9968.
[109] A. Izquierdo, S. S. Ono, J. C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher, Langmuir, Dipping versus Spraying: Exploring the Deposition Conditions for Speeding Up Layer-by-Layer Assembly, 2005, 21, 7558.
[110] C. H. Porcel, A. Izquierdo, V. Ball, G. Decher, J. C. Voegel, P. Schaaf, Langmuir, Ultrathin Coatings and (Poly(glutamic acid)/Polyallylamine) Films Deposited by Continuous and Simultaneous Spraying, 2004, 21, 800.
[111] M. Lefort, G. Popa, E. Seyrek, R. Szamocki, O. Felix, J. Hemmerlé, L. Vidal, J.-C. Voegel, F. Boulmedais, G. Decher, P. Schaaf, Angew. Chem. Int. Ed., Spray-On Organic/Inorganic Films: A General Method for the Formation of Functional Nano- to Microscale Coatings, 2010, 49, 10110.
[112] C. de Saint Aubin, Conception de nouveaux matériaux conducteur extensibles à base de multicouches de polyélectrolytes sur support silicone, Thèse, Université de Haute Alsace, Mulhouse (2013).
[113] G. B. Sukhorukov, E. Donath, H. Lichtenfeld, E. Knippel, M. Knippel, A. Budde, H. Möhwald, Colloids Surf., A, Layer-by-layer self assembly of polyelectrolytes on colloidal particles, 1998, 137, 253.

[114] G. B. Sukhorukov, E. Donath, S. Davis, H. Lichtenfeld, F. Caruso, V. I. Popov, H. Möhwald, Polym. Advan. Technol., Stepwise polyelectrolyte assembly on particle surfaces: a novel approach to colloid design, 1998, 9, 759.
[115] D. G. Kurth, F. Caruso, C. Schuler, Chem. Commun., Giant self-contained metallosupramolecular entities, 1999, 1579.
[116] N. Puretskiy, L. Ionov, Langmuir, Synthesis of Robust Raspberry-like Particles Using Polymer Brushes, 2011, 27, 3006.
[117] A. F. Monnin, C. C. Buron, L. Guyard, C. Filiâtre, Colloids Surf., A, Electrophoretic deposition of composite silica/latex particles onto gold substrate and polythiophene-based films, 2013, 423, 139.
[118] W. Ming, D. Wu, R. van Benthem, G. de With, Nano Letters, Superhydrophobic Films from Raspberry-like Particles, 2005, 5, 2298.
[119] R. A. Caruso, A. Susha, F. Caruso, Chem. Mater., Multilayered Titania, Silica, and Laponite Nanoparticle Coatings on Polystyrene Colloidal Templates and Resulting Inorganic Hollow Spheres, 2001, 13, 400.
[120] K. H. Rhodes, S. A. Davis, F. Caruso, B. Zhang, S. Mann, Chem. Mater., Hierarchical Assembly of Zeolite Nanoparticles into Ordered Macroporous Monoliths Using Core−Shell Building Blocks, 2000, 12, 2832.
[121] F. Caruso, A. S. Susha, M. Giersig, H. Möhwald, Adv. Mater., Magnetic Core–Shell Particles: Preparation of Magnetite Multilayers on Polymer Latex Microspheres, 1999, 11, 950.
[122] D. I. Gittins, A. S. Susha, B. Schoeler, F. Caruso, Adv. Mater., Dense Nanoparticulate Thin Films via Gold Nanoparticle Self-Assembly, 2002, 14, 508.
[123] A. Szarpak, D. Cui, F. d. r. Dubreuil, B. G. De Geest, L. J. De Cock, C. Picart, R. Auzély-Velty, Biomacromolecules, Designing Hyaluronic Acid-Based Layer-by-Layer Capsules as a Carrier for Intracellular Drug Delivery, 2010, 11, 713.
[124] E. Donath, G. B. Sukhorukov, F. Caruso, S. A. Davis, H. Möhwald, Angew. Chem. Int. Ed., Novel Hollow Polymer Shells by Colloid-Templated Assembly of Polyelectrolytes, 1998, 37, 2201.
[125] A. P. R. Johnston, C. Cortez, A. S. Angelatos, F. Caruso, Curr. Opin. Colloid Interface Sci, Layer-by-layer engineered capsules and their applications, 2006, 11, 203.
[126] C. S. Peyratout, L. Dähne, Angew. Chem. Int. Ed., Tailor-Made Polyelectrolyte Microcapsules: From Multilayers to Smart Containers, 2004, 43, 3762.
[127] N. Jessel, F. Atalar, P. Lavalle, J. Mutterer, G. Decher, P. Schaaf, J. C. Voegel, J. Ogier, Adv. Mater., Bioactive Coatings Based on a Polyelectrolyte Multilayer Architecture Functionalized by Embedded Proteins, 2003, 15, 692.
[128] B. Thierry, F. M. Winnik, Y. Merhi, M. Tabrizian, J. Am. Chem. Soc., Nanocoatings onto Arteries via Layer-by-Layer Deposition: Toward the in Vivo Repair of Damaged Blood Vessels, 2003, 125, 7494.
[129] T. Serizawa, M. Yamaguchi, T. Matsuyama, M. Akashi, Biomacromolecules, Alternating Bioactivity of Polymeric Layer-by-Layer Assemblies: Anti- vs Procoagulation of Human Blood on Chitosan and Dextran Sulfate Layers, 2000, 1, 306.
[130] T. Serizawa, M. Yamaguchi, M. Akashi, Biomacromolecules, Alternating Bioactivity of Polymeric Layer-by-Layer Assemblies: Anticoagulation vs Procoagulation of Human Blood, 2002, 3, 724.

[131] L. Richert, P. Lavalle, D. Vautier, B. Senger, J. F. Stoltz, P. Schaaf, J. C. Voegel, C. Picart, Biomacromolecules, Cell Interactions with Polyelectrolyte Multilayer Films, 2002, 3, 1170.
[132] J.-L. Hernandez-Lopez, H. L. Khor, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral, S. Mittler, W. Knoll, D. H. Kim, Thin Solid Films, Bioactive multilayer thin films of charged N,N-disubstituted hydrazine phosphorus dendrimers fabricated by layer-by-layer self-assembly, 2008, 516, 1256.
[133] V. Saravia, J. L. Toca-Herrera, Microsc. Res. Tech., Substrate influence on cell shape and cell mechanics: HepG2 cells spread on positively charged surfaces, 2009, 72, 957.
[134] S. Kidambi, I. Lee, C. Chan, J. Am. Chem. Soc., Controlling Primary Hepatocyte Adhesion and Spreading on Protein-Free Polyelectrolyte Multilayer Films, 2004, 126, 16286.
[135] M. K. Gheith, V. A. Sinani, J. P. Wicksted, R. L. Matts, N. A. Kotov, Adv. Mater., Single-Walled Carbon Nanotube Polyelectrolyte Multilayers and Freestanding Films as a Biocompatible Platform for Neuroprosthetic Implants, 2005, 17, 2663.
[136] N. Benkirane-Jessel, P. Schwinté, P. Falvey, R. Darcy, Y. Haïkel, P. Schaaf, J. C. Voegel, J. Ogier, Adv. Funct. Mater., Build-up of Polypeptide Multilayer Coatings with Anti-Inflammatory Properties Based on the Embedding of Piroxicam–Cyclodextrin Complexes, 2004, 14, 174.
[137] P. Stroeve, M. van Os, R. Kunz, J. F. Rabolt, Thin Solid Films, Stabilization of water soluble surfactants at the air-water interface with Gegenion complexation, 1996, 284–285, 200.
[138] K.-U. Fulda, A. Kampes, L. Krasemann, B. Tieke, Thin Solid Films, Self-assembled mono- and multilayers of monodisperse cationic and anionic latex particles, 1998, 327–329, 752.
[139] W. Jin, A. Toutianoush, B. Tieke, Langmuir, Use of Polyelectrolyte Layer-by-Layer Assemblies as Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes, 2003, 19, 2550.
[140] P. Jain, M. K. Vyas, J. H. Geiger, G. L. Baker, M. L. Bruening, Biomacromolecules, Protein Purification with Polymeric Affinity Membranes Containing Functionalized Poly(acid) Brushes, 2010, 11, 1019.
[141] J. Dai, G. L. Baker, M. L. Bruening, Anal. Chem. , Use of Porous Membranes Modified with Polyelectrolyte Multilayers as Substrates for Protein Arrays with Low Nonspecific Adsorption, 2005, 78, 135.
[142] S. Ai, G. Lu, Q. He, J. Li, J. Am. Chem. Soc., Highly Flexible Polyelectrolyte Nanotubes, 2003, 125, 11140.
[143] Z. Liang, A. S. Susha, A. Yu, F. Caruso, Adv. Mater., Nanotubes Prepared by Layer-by-Layer Coating of Porous Membrane Templates, 2003, 15, 1849.
[144] J. P. DeRocher, P. Mao, J. Han, M. F. Rubner, R. E. Cohen, Macromolecules, Layer-by-Layer Assembly of Polyelectrolytes in Nanofluidic Devices, 2010, 43, 2430.
[145] I. Koyuncu, D. Topacik, E. Yuksel, Sep. Purif. Technol. , Reuse of reactive dyehouse wastewater by nanofiltration: process water quality and economical implications, 2004, 36, 77.
[146] C. Tang, V. Chen, Desalination, Nanofiltration of textile wastewater for water reuse, 2002, 143, 11.
[147] S. U. Hong, M. D. Miller, M. L. Bruening, Ind. Eng. Chem. Res. , Removal of Dyes, Sugars, and Amino Acids from NaCl Solutions Using Multilayer Polyelectrolyte Nanofiltration Membranes, 2006, 45, 6284.

[148] A.-N. D. Egueh, B. Lakard, P. Fievet, S. Lakard, C. Buron, J. Colloid Interface Sci., Charge properties of membranes modified by multilayer polyelectrolyte adsorption, 2010, 344, 221.
[149] C. Magnenet, F. E. Jurin, S. Lakard, C. C. Buron, B. Lakard, Colloids Surf., A, Polyelectrolyte modification of ultrafiltration membrane for removal of copper ions, 2013, 435, 170.
[150] S. U. Hong, R. Malaisamy, M. L. Bruening, Langmuir, Separation of Fluoride from Other Monovalent Anions Using Multilayer Polyelectrolyte Nanofiltration Membranes, 2007, 23, 1716.
[151] B. G. Stubbe, K. Gevaert, S. Derveaux, K. Braeckmans, B. G. De Geest, M. Goethals, J. Vandekerckhove, J. Demeester, S. C. De Smedt, Adv. Funct. Mater., Evaluation of Encoded Layer-By-Layer Coated Microparticles As Protease Sensors, 2008, 18, 1624.
[152] F. Yang, Q. Ma, W. Yu, X. Su, Talanta, Naked-eye colorimetric analysis of Hg2+ with bi-color CdTe quantum dots multilayer films, 2011, 84, 411.
[153] V. Zucolotto, M. Ferreira, M. R. Cordeiro, C. J. L. Constantino, W. C. Moreira, O. N. Oliveira Jr, Sens. Actuators, B, Nanoscale processing of polyaniline and phthalocyanines for sensing applications, 2006, 113, 809.
[154] M. Guo, J. Chen, J. Li, L. Nie, S. Yao, Electroanalysis, Carbon Nanotubes-Based Amperometric Cholesterol Biosensor Fabricated Through Layer-by-Layer Technique, 2004, 16, 1992.
[155] W. Li, Z. Wang, C. Sun, M. Xian, M. Zhao, Anal. Chim. Acta Fabrication of multilayer films containing horseradish peroxidase and polycation-bearing Os complex by means of electrostatic layer-by-layer adsorption and its application as a hydrogen peroxide sensor, 2000, 418, 225.
[156] X. Chen, X. Zhang, W. Yang, D. G. Evans, Mater. Sci. Eng., C, Biopolymer-manganese oxide nanoflake nanocomposite films fabricated by electrostatic layer-by-layer assembly, 2009, 29, 284.
[157] A. K. M. Kafi, D.-Y. Lee, S.-H. Park, Y.-S. Kwon, Thin Solid Films, Amperometric biosensor based on direct electrochemistry of hemoglobin in poly-allylamine (PAA) film, 2007, 515, 5179.
[158] B. Lakard, D. Magnin, O. Deschaume, G. Vanlancker, K. Glinel, S. Demoustier-Champagne, B. Nysten, A. M. Jonas, P. Bertrand, S. Yunus, Biosens. Bioelectron., Urea potentiometric enzymatic biosensor based on charged biopolymers and electrodeposited polyaniline, 2011, 26, 4139.
[159] L. Liu, F. Zhang, F. Xi, X. Lin, Biosens. Bioelectron., Highly sensitive biosensor based on bionanomultilayer with water-soluble multiwall carbon nanotubes for determination of phenolics, 2008, 24, 306.
[160] J. H. Cheng, A. F. Fou, M. F. Rubner, Thin Solid Films, Molecular self-assembly of conducting polymers, 1994, 244, 985.
[161] M. K. Ram, M. Salerno, M. Adami, P. Faraci, C. Nicolini, Langmuir, Physical Properties of Polyaniline Films: Assembled by the Layer-by-Layer Technique, 1999, 15, 1252.
[162] G. S. Braga, L. G. Paterno, J. P. H. Lima, F. J. Fonseca, A. M. de Andrade, Mater. Sci. Eng., C, Influence of the deposition parameters on the morphology and electrical conductivity of PANI/PSS self-assembled films, 2008, 28, 555.

[163] S. Zheng, C. Tao, Q. He, H. Zhu, J. Li, Chem. Mater., Self-assembly and Characterization of Polypyrrole and Polyallylamine Multilayer Films and Hollow Shells, 2004, 16, 3677.
[164] Y. Liu, Y. Wang, R. O. Claus, Chem. Phys. Lett., Layer-by-layer ionic self-assembly of Au colloids into multilayer thin-films with bulk metal conductivity, 1998, 298, 315.
[165] M. Brust, D. Bethell, C. J. Kiely, D. J. Schiffrin, Langmuir, Self-Assembled Gold Nanoparticle Thin Films with Nonmetallic Optical and Electronic Properties, 1998, 14, 5425.
[166] Y. Akgöl, C. Cramer, C. Hofmann, Y. Karatas, H.-D. Wiemhöfer, M. Schönhoff, Macromolecules, Humidity-Dependent DC Conductivity of Polyelectrolyte Multilayers: Protons or Other Small Ions as Charge Carriers?, 2010, 43, 7282.
[167] M. D. Musick, C. D. Keating, L. A. Lyon, S. L. Botsko, D. J. Peña, W. D. Holliway, T. M. McEvoy, J. N. Richardson, M. J. Natan, Chem. Mater., Metal Films Prepared by Stepwise Assembly. 2. Construction and Characterization of Colloidal Au and Ag Multilayers, 2000, 12, 2869.
[168] K. Masuda, T. Abe, H. Benten, H. Ohkita, S. Ito, Langmuir, Fabrication and Conductive Properties of Multilayered Ultrathin Films Designed by Layer-by-Layer Assembly of Water-Soluble Fullerenes, 2010, 26, 13472.
[169] F. S. Gittleson, D. J. Kohn, X. Li, A. D. Taylor, ACS Nano, Improving the Assembly Speed, Quality, and Tunability of Thin Conductive Multilayers, 2012, 6, 3703.
[170] M. Zhang, Y. Yan, K. Gong, L. Mao, Z. Guo, Y. Chen, Langmuir, Electrostatic Layer-by-Layer Assembled Carbon Nanotube Multilayer Film and Its Electrocatalytic Activity for O2 Reduction, 2004, 20, 8781.
[171] Z. Tang, S. T. Donohoe, J. M. Robinson, P. A. Chiarelli, H.-L. Wang, Polymer, Film formation, surface character, and relative density for electrochromic PEI/(PSS:PEDOT) multilayered thin films, 2005, 46, 9043.
[172] T. J. Dawidczyk, M. D. Walton, W.-S. Jang, J. C. Grunlan, Langmuir, Layer-by-Layer Assembly of UV-Resistant Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Thin Films, 2008, 24, 8314.
[173] D. DeLongchamp, P. T. Hammond, Adv. Mater., Layer-by-Layer Assembly of PEDOT/Polyaniline Electrochromic Devices, 2001, 13, 1455.
[174] Y.-C. Nah, W. S. Choi, D.-Y. Kim, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Preparation and electrochromic properties of spin self-assembled polyelectrolyte multilayer films composed of PEDOT:PSS and PAH, 2008, 92, 1547.
[175] R. R. Smith, A. P. Smith, J. T. Stricker, B. E. Taylor, M. F. Durstock, Macromolecules, Layer-by-Layer Assembly of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate), 2006, 39, 6071.
[176] G. Jiang, A. Baba, R. Advincula, Langmuir, Nanopatterning and Fabrication of Memory Devices from Layer-by-Layer Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)−Poly(styrene sulfonate) Ultrathin Films, 2007, 23, 817.
[177] L. Q. Pham, J. H. Sohn, C. W. Kim, J. H. Park, H. S. Kang, B. C. Lee, Y. S. Kang, J. Colloid Interface Sci., Copper nanoparticles incorporated with conducting polymer: Effects of copper concentration and surfactants on the stability and conductivity, 2012, 365, 103.
[178] N. Sakai, G. K. Prasad, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, Chem. Mater., Layer-by-Layer Assembled TiO 2 Nanoparticle/PEDOT-PSS Composite Films for Switching of Electric Conductivity in Response to Ultraviolet and Visible Light, 2006, 18, 3596.

[179] G. B. Alcantara, L. G. Paterno, F. J. Fonseca, P. C. Morais, M. A. G. Soler, J. Magn. Magn. Mater., Morphology of cobalt ferrite nanoparticle–polyelectrolyte multilayered nanocomposites, 2011, 323, 1372.
[180] S.-J. Wang, Y.-J. Choi, H.-H. Park, J. Appl. Phys., Investigation of Ag-poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrene sulfonate nanocomposite films prepared by a one-step aqueous method, 2011, 109, 124902.
[181] S. Ye, C. Shen, H. Pang, J. Wang, Y. Lu, Polymer, CdTe/PEDOT-PSS hybrid microspheres: Facile fabrication and multiple-color pH-sensing, 2011, 52, 2542.
[182] N. G. Semaltianos, S. Logothetidis, N. Hastas, W. Perrie, S. Romani, R. J. Potter, G. Dearden, K. G. Watkins, P. French, M. Sharp, Chem. Phys. Lett., Modification of the electrical properties of PEDOT:PSS by the incorporation of ZnO nanoparticles synthesized by laser ablation, 2010, 484, 283.

Chapitre II

Méthodes d'assemblage de polyélectrolytes et techniques de caractérisation

Ce chapitre est dédié, dans un premier temps, aux méthodes utilisées pour réaliser les assemblages de films multicouches avec notamment la construction et la programmation d'un automate permettant de réaliser des films multicouches par dip-coating. Puis, nous évoquerons les différentes techniques de caractérisations utilisées que ce soit celles relatives aux films multicouches ou celles concernant l'adsorption de polyélectrolytes sur particules.

A. **Méthodes d'assemblage**

Les films multicouches ont été réalisés via deux approches différentes, la construction par trempage (ou dip-coating) dans des solutions de polyélectrolytes ou par induction centrifuge (spin-coating). Les protocoles de préparation des solutions de polyélectrolytes ainsi que les dispersions de particules seront décrits dans les chapitres suivants.

1. Assemblage par dip-coating

Le dip-coating (ou construction par trempage) est une technique développée pour réaliser des films multicouches de polyélectrolytes en plongeant alternativement un substrat dans des solutions de polyélectrolytes de charges opposées. La méthodologie propre à la réalisation de films multicouches par adsorption successive de polyélectrolytes est relativement simple. Elle nécessite, en pratique, des substrats sur lesquels viennent s'adsorber les polyélectrolytes, des solutions de polyélectrolytes (cationique et anionique) avec des paramètres physicochimiques ajustés (concentration en polymère, pH, force ionique, nature et concentration du sel…) ainsi que des solutions de rinçage. Avec ces différents éléments, des adsorptions successives peuvent être réalisées aisément et former un film multicouche en choisissant le temps d'adsorption, le nombre de rinçages et la durée d'immersion des substrats dans chaque solution de rinçage. Le procédé peut être réalisé manuellement ou automatisé de différentes façons.

En pratique, tous les films ont été formés suivant le schéma synoptique de la figure II-1.

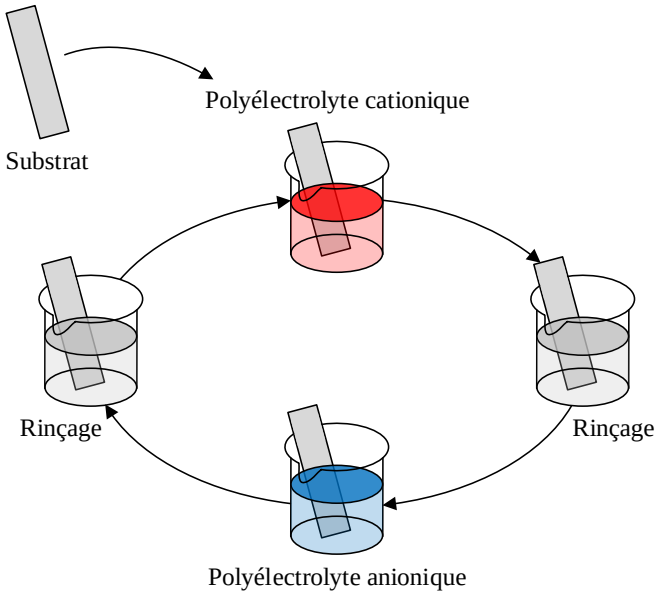


Figure II-1 : Schéma synoptique de la réalisation des films multicouches.

L'automatisation de nos dépôts a été réalisée en construisant un robot avec le pack Lego® Mindstorm. Ce pack possède de nombreux avantages tels qu'une grande liberté dans la construction du robot grâce aux briques Lego®, différents moteurs et capteurs facilitant la réalisation du mécanisme de déplacement des échantillons, une interface pilotable sous le logiciel Labview® et le tout pour un coût réduit. Le robot a été élaboré dans le but d'obtenir plusieurs bicouches de polyélectrolytes, avec une étape de rinçage précédent chaque adsorption. Le robot (Figure II-2 et Figure II-3) est composé d'un bras principal, de deux porte-échantillons placés à chaque extrémité du bras principal (permettant de traiter deux échantillons simultanément par expérience) et de deux moteurs. Le premier moteur permet d'actionner horizontalement le bras principal et le second assure le mouvement vertical des porte-échantillons. L'automatisation s'effectue de la manière suivante :

- au début de la formation d'une bicouche, le bras principal est au bord du capteur 1 et l'échantillon plonge dans la solution de polyélectrolyte cationique,

- après la première étape d'adsorption, l'échantillon remonte et le bras principal effectue une rotation programmée afin de se placer au-dessus de la solution de rinçage,

- après la première étape de rinçage, l'échantillon remonte et le bras principal effectue une nouvelle rotation programmée afin de se placer au-dessus de la solution de polyélectrolyte anionique,

- une fois la seconde étape d'adsorption effectuée, l'échantillon remonte et le bras principal tourne jusqu'à venir en butée sur le capteur 2 ce qui a pour effet de stopper la rotation et de positionner l'échantillon au-dessus de la deuxième solution de rinçage,

- lorsque la dernière étape de rinçage est réalisée, il y a formation d'une bicouche de polyélectrolyte. L'échantillon remonte et le bras principal tourne jusqu'au capteur 1 ce qui permet de repartir du même point de départ afin de former une autre bicouche.

Le robot est placé sur un élévateur afin d'ajuster la hauteur des porte-échantillons en fonction de la taille des béchers utilisés.

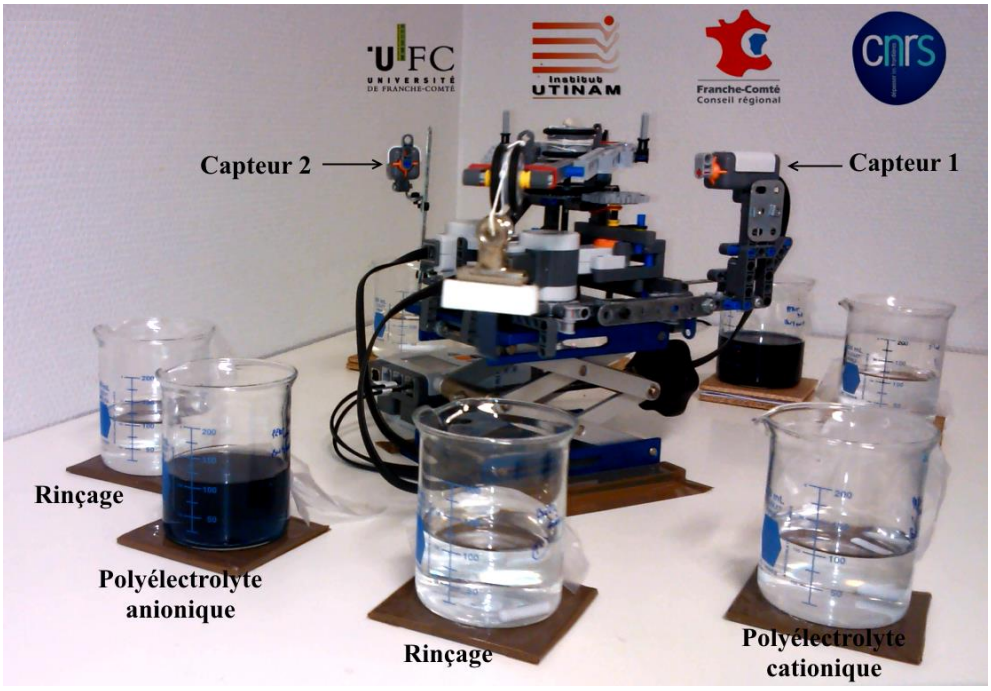


Figure II-2 : vue latérale du robot permettant l'automatisation des dépôts multicouches.

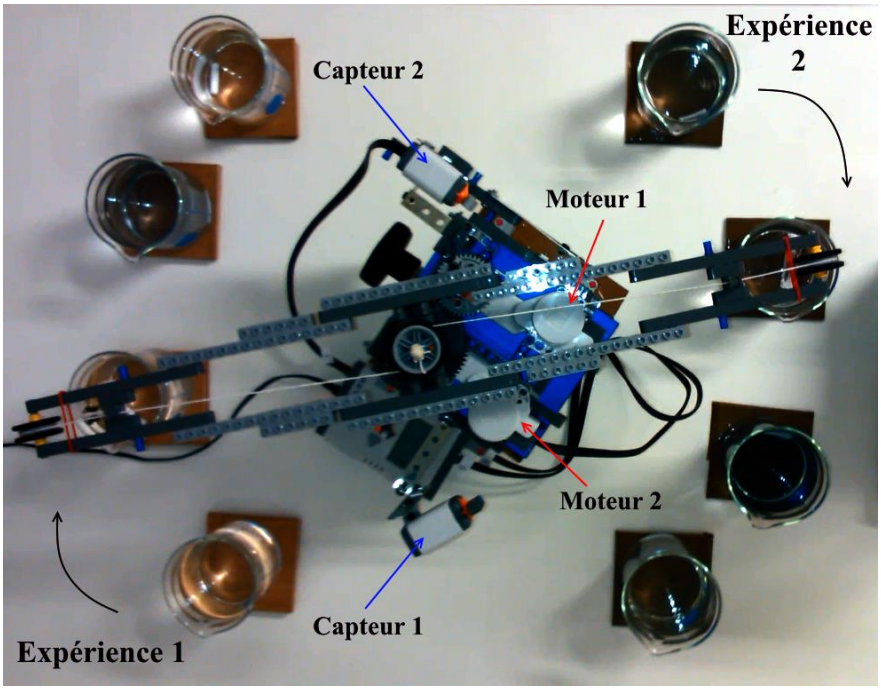


Figure II-3 : vue de dessus du robot permettant l'automatisation des dépôts multicouches.

Le programme nécessaire à l'utilisation de l'automate a été développé sous Labview®. La programmation a été réalisée afin que chaque étape nécessaire à la formation d'une bicouche de polyélectrolytes (adsorption et rinçage) soit ajustable. Il est ainsi possible de modifier chaque temps d'immersion des substrats dans les solutions de polyélectrolytes et de rinçage et le nombre de bicouches nécessaires (Figure II-4). De plus, les vitesses d'immersion et de retrait de l'échantillon dans les solutions peuvent également être modifiées d'un bécher à un autre.

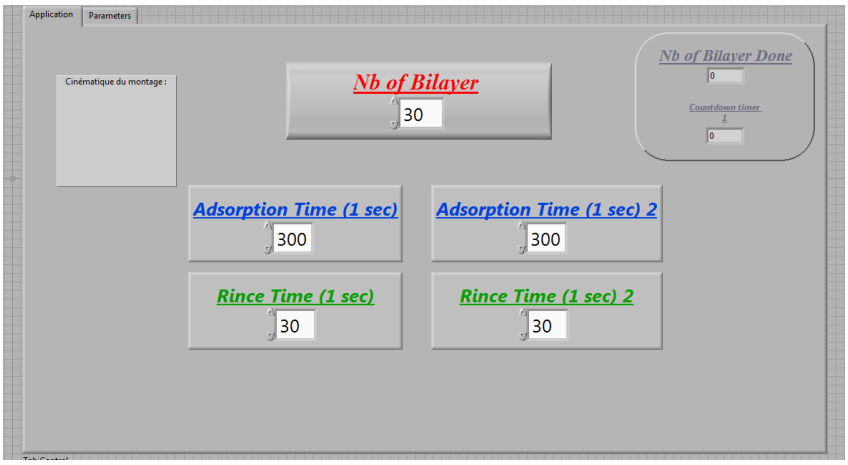


Figure II-4 : Panneau de contrôle du programme pour l'automatisation des dépôts multicouche.

L'effet du séchage après les différentes étapes sur la construction des films a également été étudié. Dans ce cas, les films ont été réalisés manuellement puisque l'automate n'est pas adapté à l'étape de séchage. Le séchage des films multicouches a été réalisé par l'intermédiaire d'un flux d'air chaud d'environ 60°C.

2. Assemblage par spin-coating

Le spin-coating est une technique utilisée pour réaliser des couches minces sur des surfaces planes. Le spin-coater utilisé est le spin-coater WS-650-MZ de la société Laurell (Figure II-5). Les films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$ ont été réalisés par spin-coating afin de comparer leur croissance et conductivité par rapport aux films réalisés par dip-coating. D'une manière générale, quelques gouttes d'une solution de polyélectrolyte sont déposées au centre du substrat, maintenu au porte échantillon grâce à une dépression d'air provoquée par effet Venturi. Le substrat tourne ensuite à haute vitesse (2000 rpm) afin que la solution contenant le polymère à déposer s'étale par force centrifuge.
L'épaisseur du film formé dépend de plusieurs facteurs. Certains facteurs sont liés à la méthode de réalisation comme l'accélération ou la vitesse de rotation du substrat. De manière générale, plus la vitesse ou l'accélération est importante et plus l'épaisseur du film est faible. D'autres facteurs sont liés au matériau à déposer. La concentration en matériau à déposer, sa masse molaire, la viscosité de la solution, la volatilité du solvant sont des paramètres qui influencent l'épaisseur finale du dépôt [1-4].



Figure II-5 : Spin-Coater utilisé.

B. **Suivi *in situ* de la croissance de films par réflectométrie laser**

La réflectométrie laser est une technique qui a été mise au point au laboratoire pour l'étude *in situ* de la croissance de films couche par couche. Elle permet de déterminer rapidement l'influence de paramètres physico-chimiques tels que le pH, la force ionique ou encore la nature des ions, sur l'adsorption couche par couche de polyélectrolytes.

1. Description optique du système

Le substrat utilisé en réflectométrie laser doit répondre à certaines caractéristiques spécifiques. Il doit permettre une bonne réflexion de la lumière, être plat, posséder un indice optique élevé ainsi qu'une faible rugosité afin d'éviter la diffusion du faisceau laser. Les substrats qui répondent à ces exigences sont par exemple le mica, le quartz ou le silicium poli. Nous avons utilisé des wafers de silicium oxydé possédant une couche d'oxyde de silicium uniforme et d'épaisseur définie. Cette surface représente donc le substrat sur lequel les polymères seront adsorbés. Ce type de substrat est couramment utilisé dans les techniques de mesures optiques d'adsorption de polymère [5-10] grâce notamment à une bonne réflexion de la lumière du fait de la différence d'indice de réfraction, à 632 nm, entre le silicium (n_{Si} = 3,871) et le silicium oxydé (n_{SiO2} = 1,465).

Afin de modéliser les différentes interfaces rencontrées, le modèle optique utilisé est composé de quatre milieux d'indices optiques différents (Figure II-6). Deux milieux sont semi-infinis (le wafer et la solution) définis par leurs indices de réfraction et deux milieux finis (la couche de silicium oxydé et de polymère adsorbé) décrits par leurs indices de réfraction et leurs épaisseurs respectives. Selon la nature du matériau, l'indice de réfraction peut être réel ou complexe. Le modèle décrit présente donc trois dioptres, c'est-à-dire trois interfaces optiques : silicium-silicium oxydé, silicium oxydé-polymère et polymère-solution.

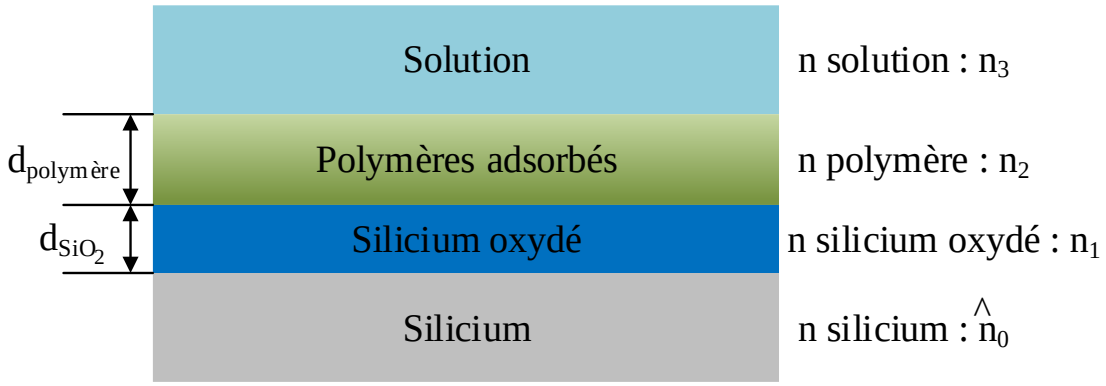
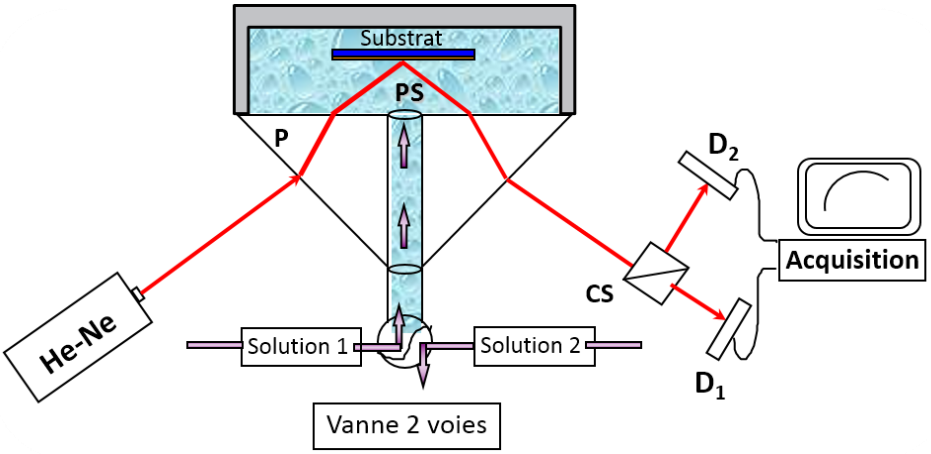


Figure II-6 : Présentation schématique du modèle d'interfaces utilisé
n indice réel et ñ indice complexe des milieux.

2. Schéma du réflectomètre

Le réflectomètre (Figure II-7) est composé d'une cellule à jet munie d'une partie en téflon® et d'un prisme en quartz transparent percé d'un canal en son centre permettant l'apport des différentes solutions. La géométrie particulière de ce prisme crée un point de stagnation pour lequel le flux de diffusion-convection est parfaitement connu et calculable. C'est à ce point de stagnation que le rayon lumineux polarisé linéairement émis par un laser Hélium/Néon (λ=632,8 nm, puissance 5 mW) est réfléchi.

Après réflexion, les deux composantes parallèle (*p*) et perpendiculaire (*s*) du faisceau sont séparées à l'aide d'un cube séparateur (CS). Les intensités lumineuses des deux composantes sont détectées par deux photodiodes (D_1 et D_2) qui les convertissent en intensités électriques (I_p et I_s). Ces intensités électriques sont ensuite transformées en tension (U_p et U_s) par l'intermédiaire d'une résistance *R* (1 MΩ). Enfin, un système d'acquisition à deux voies permet de suivre l'évolution en temps réel des variations de ces deux tensions.



Légende :

- PS : Point de stagnation
- P : Prisme
- D1, 2 : Photodiode
- CS : Cube séparateur

Figure II-7 : Schéma du réflectomètre laser.

3. Le signal réflectométrique

Le signal réflectométrique est défini comme le rapport des deux tensions obtenues précédemment.

$$S = \frac{U_p}{U_s} = \frac{R.I_p}{R.I_s} = \frac{I_p}{I_s} \qquad (2.1)$$

La grandeur S peut alors se définir comme le rapport des composantes parallèle et perpendiculaire des intensités lumineuses réfléchies. Ces dernières peuvent être exprimées en fonction des intensités incidentes I_p^i et I_s^i, des réflectivités R_p et R_s et des facteurs de proportionnalité f_p et f_s.

$$I_p = f_p.R_p.I_p^i \qquad (2.2)$$

$$I_s = f_s.R_s.I_s^i \qquad (2.3)$$

La combinaison des équations (2.1), (2.2) et (2.3) donne :

$$S = \frac{f_p.R_p.I_p^i}{f_s.R_s.I_s^i} = f.X \text{ avec } f = \frac{f_p.I_p^i}{f_s.I_s^i} \text{ et } X = \frac{R_p}{R_s} \qquad (2.4)$$

f est un facteur d'appareil qui dépend de l'angle d'incidence du faisceau laser, des pertes d'intensité lumineuse dues aux réflexions sur le prisme et le cube séparateur, du facteur de conversion intensité électrique/intensité lumineuse des deux photodiodes et de l'angle de

polarisation du faisceau laser incident. *X* est le rapport théorique des réflectivités qui dépendent des réflexions et des transmissions du faisceau laser sur les différents dioptres du système étudié.

4. Détermination des composantes R_p et R_s

4.1. Pour un système à un dioptre.

Le système à un dioptre (surface séparant deux milieux d'indices de réfraction différents) est le système le plus simple à étudier. Si on considère une onde électromagnétique monochromatique et polarisée qui rencontre un dioptre séparant deux milieux d'indices n_1 et n_2, avec $n_2<n_1$, une partie du rayon incident de cette onde va être réfléchie et l'autre partie sera transmise (Figure II-8). L'onde incidente peut se caractériser par son vecteur champ électrique $\vec{E}^i$ qui est la somme de la composante parallèle au plan d'incidence d'amplitude E_p^i et de la composante perpendiculaire à ce même plan d'amplitude E_s^i. Le plan d'incidence est défini comme étant le plan normal au dioptre et contenant le rayon incident.

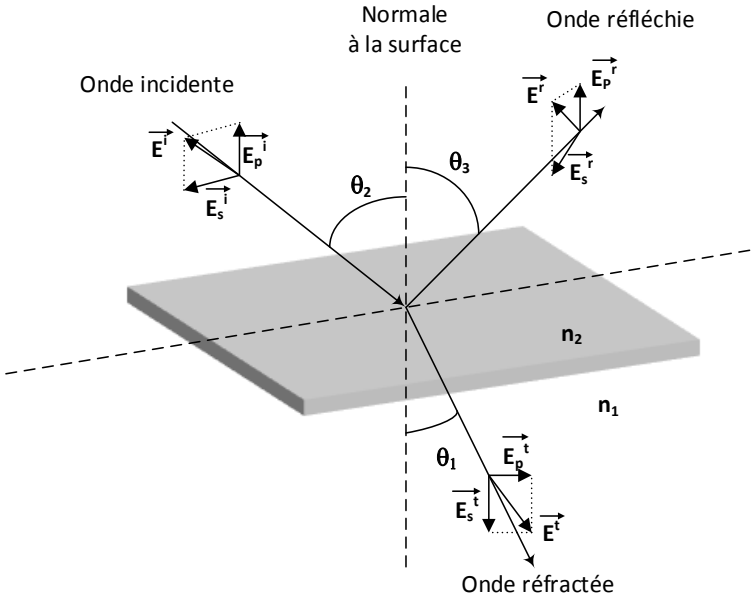


Figure II-8 : Réflexion et transmission à l'interface entre deux milieux diélectriques homogènes d'indices n_1 et n_2 ($n_2<n_1$ dans le cas présent) [11].

En utilisant les lois de Snell-Descartes on peut écrire :

$$\theta_2 = \theta_3 \tag{2.5}$$

$$n_2.\sin\theta_2 = n_1.\sin\theta_1 \tag{2.6}$$

avec θ_2 l'angle d'incidence, θ_3 l'angle de réflexion, θ_1 l'angle de réfraction, n_1 et n_2 les indices de réfraction des milieux 1 et 2. Ces milieux peuvent être dans notre cas : la silice, la solution ou la couche de polymère.

Grâce aux relations de Fresnel, nous pouvons définir les coefficients de réflexions parallèle r_{21p} et perpendiculaire r_{21s} pour le dioptre considéré.

$$r_{21p} = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{n_1.\cos\theta_2 - n_2.\cos\theta_1}{n_1.\cos\theta_2 + n_2.\cos\theta_1} \tag{2.7}$$

$$r_{21s} = \frac{E_s^r}{E_s^i} = \frac{n_2.\cos\theta_2 - n_1.\cos\theta_1}{n_2.\cos\theta_2 + n_1.\cos\theta_1} \tag{2.8}$$

En utilisant les relations trigonométriques, ces coefficients peuvent s'écrire différemment :

$$r_{21p} = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{\tan(\theta_2 - \theta_1)}{\tan(\theta_2 + \theta_1)} = -\frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_2 + \theta_1)} \tag{2.9}$$

$$r_{21s} = \frac{E_s^r}{E_s^i} = -\frac{\sin(\theta_2 - \theta_1)}{\sin(\theta_2 + \theta_1)} = \frac{\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_2 + \theta_1)} \tag{2.10}$$

Les réflectivités parallèle R_p et perpendiculaire R_s sont alors définies par :

$$R_p = \left\|\frac{E_p^r}{E_p^i}\right\|^2 = \|r_{21p}\|^2 \tag{2.11}$$

$$R_s = \left\|\frac{E_s^r}{E_s^i}\right\|^2 = \|r_{21s}\|^2 \tag{2.12}$$

Ainsi chaque réflectivité s'exprime par le module au carré des coefficients de réflexion.

4.2. Pour un système à deux dioptres

Ce cas définit, par exemple, un substrat de silicium recouvert d'une couche de silicium oxydé en contact avec une solution sans polymère adsorbé. Les deux dioptres sont : l'interface silicium/silicium oxydé (dioptre 10) et l'interface silicium oxydé/solution (dioptre 21). La couche de silicium oxydé est caractérisée par son épaisseur et son indice de réfraction alors que les deux autres milieux considérés comme semi-infinis (solution et silicium) sont décrits dans ce cas par leur seul indice de réfraction réel. Les rayons incidents, transmis et réfléchis sont notés respectivement R^i, R^t et R^r (Figure II-9).

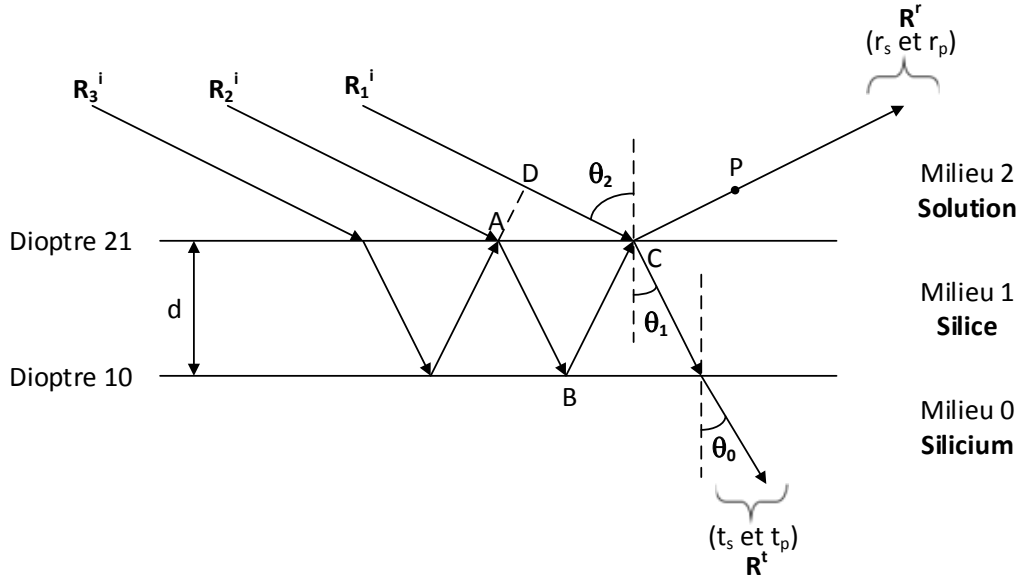


Figure II-9 : Réflexion de la lumière pour un système à deux dioptres.

Le rayon émergent R^r est la somme des termes prenant en compte les réflexions et les transmissions multiples sur les dioptres 21 et 10 ainsi que les retards de phase des fractions de l'onde, représentés par les rayons $R_2^i, R_3^i, \ldots, R_n^i$ par rapport à l'onde R_1^i. Il en est de même pour le rayon transmis R^t. Ce rayon nous importe peu puisque seul le rayon émergent R^r est détecté. Toutefois, il est nécessaire de l'introduire pour une meilleure compréhension de la suite du formalisme présenté.

En un point P de R^r, le retard de phase ϕ entre les deux fractions d'onde issue de R_n^i et R_{n+1}^i est dû à la différence de chemin optique L égale à :

$$L = (AB + BC).n_1 - DC.n_2 = 2.d.n_1.\cos\theta_1 \qquad (2.13)$$

La différence de phase ϕ est égale à :

$$\phi = \frac{2\pi L}{\lambda_0} = \frac{4\pi.\,\mathrm{d}.\,n_1.\cos\theta_1}{\lambda_0} \tag{2.14}$$

Le déphasage β s'exprime alors

$$\beta = \frac{\phi}{2} = \frac{2\pi.\,\mathrm{d}.\,n_1.\cos\theta_1}{\lambda_0} \tag{2.15}$$

Considérons A_R, l'amplitude complexe du rayon émergent R^r. Elle est le résultat de la somme des réflexions multiples pondérée par l'amplitude initiale a^i du rayon incident. Dans ce cas, les expressions sont valables pour les deux composantes *p* et *s*.

$$A_R = a^i.\left(r_{21} + \sum_{p=1}^{\infty} t_{21}.t_{12}.r_{12}^{p-1}.r_{10}^{p}.e^{-2ip\beta}\right) \tag{2.16}$$

$$\begin{aligned} A_R = a^i.\big(r_{21} + \; & t_{21}.t_{12}.r_{10}^{p}.e^{-2i\beta} + t_{21}.t_{12}.r_{12}.r_{10}^{2}.e^{-4i\beta} \\ & + t_{21}.t_{12}.r_{12}^{2}.r_{10}^{3}.e^{-6i\beta} + \cdots\big) \end{aligned} \tag{2.17}$$

En factorisant le terme $t_{21}.t_{12}.r_{10}.e^{-2i\beta}$, l'amplitude devient :

$$A_R = a^i.\big(r_{21} + \; t_{21}.t_{12}.r_{10}.e^{-2i\beta}.(1 + r_{12}.r_{10}.e^{-2i\beta} + r_{12}^{2}.r_{10}^{2}.e^{-4i\beta} + \cdots)\big) \tag{2.18}$$

On obtient alors au sein de A_R une suite géométrique de premier terme 1 et de raison $r_{12}.r_{10}.e^{-2i\beta}$, d'où :

$$A_R = a^i.\left(r_{21} + \frac{t_{21}.t_{12}.r_{10}.e^{-2i\beta}}{1 - r_{12}.r_{10}.e^{-2i\beta}}\right) \tag{2.19}$$

Cette expression peut se simplifier. En effet, à partir de l'hypothèse d'homogénéité et d'isotropie des milieux, r_{21}= -r_{12}. De plus, les coefficients de Fresnel pour une onde transmise peuvent s'exprimer suivant les relations suivantes :

$$t_{21p} = \frac{E_p^t}{E_p^i} = \frac{2.n_2.\cos\theta_2}{n_2.\cos\theta_1 + \; n_1.\cos\theta_2} = \frac{2.\cos\theta_2\,.\sin\theta_1}{\sin(\theta_2 + \theta_1).\cos(\theta_2 - \theta_1)} \tag{2.20}$$

$$t_{21s} = \frac{E_s^t}{E_s^i} = \frac{2.n_2.\cos\theta_2}{n_2.\cos\theta_2 + \; n_1.\cos\theta_1} = \frac{2.\cos\theta_2\,.\sin\theta_1}{\sin(\theta_2 + \theta_1)} \tag{2.21}$$

Il s'avère qu'en corrélant les différents coefficients de Fresnel en transmission et en réflexion, $r_{12}^2 + t_{21}.t_{12}$=1. On obtient ainsi :

$$A_R = a^i.\left(\frac{r_{21} + r_{10}.e^{-2i\beta}}{1 + r_{21}.r_{10}.e^{-2i\beta}}\right) \tag{2.22}$$

Nous pouvons alors définir le coefficient de réflexion global ${}_1r_j$ pour une couche (indice 1) par :

$${}_1r_j = \frac{A_R}{a^i} \tag{2.23}$$

Et en multipliant le numérateur et le dénominateur de l'expression (2.22) par $e^{i\beta}$, on obtient :

$${}_1r_j = \frac{r_{21j}.e^{i\beta} + r_{10j}.e^{-i\beta}}{e^{i\beta} + r_{21j}.r_{10j}.e^{-i\beta}} \tag{2.24}$$

Ainsi l'indice *j* peut être remplacé par les indices *p* et *s* afin de définir les coefficients de réflexion parallèle ${}_1r_p$ et perpendiculaire ${}_1r_s$. Le même raisonnement est utilisé afin de déterminer l'expression du coefficient de transmission global ${}_1t_j$:

$${}_1t_j = \frac{t_{21j}.t_{10j}}{e^{i\beta} + r_{21j}.r_{10j}.e^{-i\beta}} \tag{2.25}$$

Les expressions des réflectivités parallèle ${}_1R_p$ et perpendiculaire ${}_1R_s$ pour une couche sont définis par :

$${}_1R_p = \| {}_1r_p \|^2 = \frac{(r_{21p})^2 + (r_{10p})^2 + 2.r_{21p}.r_{10p}.\cos(2\beta)}{1 + (r_{21p})^2.(r_{10p})^2 + 2.r_{21p}.r_{10p}.\cos(2\beta)} \tag{2.26}$$

$${}_1R_s = \| {}_1r_s \|^2 = \frac{(r_{21s})^2 + (r_{10s})^2 + 2.r_{21s}.r_{10s}.\cos(2\beta)}{1 + (r_{21s})^2.(r_{10s})^2 + 2.r_{21s}.r_{10s}.\cos(2\beta)} \tag{2.27}$$

Pour un système à deux dioptres, les réflectivités parallèle et perpendiculaire dépendent des réflexions multiples sur chacun des dioptres et du déphasage β.

5. Coefficients de réflexion dans le cas d'un système comportant un milieu absorbant

Les coefficients des réflexions parallèle et perpendiculaire ont été déterminés précédemment dans le cadre d'un système présentant des indices de réfraction réels. Cependant lorsque le matériau est absorbant, l'indice de réfraction est alors complexe avec une partie réelle *n* et une partie imaginaire *k*, non nulle. C'est le cas des matériaux conducteurs comme l'or, l'oxyde d'indium-étain (indium tin oxide ou ITO en anglais) ou les films de polymères conducteurs [12] mais également des semi-conducteurs comme le substrat composé de silicium. Il est donc

nécessaire de redéfinir les coefficients de réflexion pour ces systèmes, par exemple l'interface silicium/silicium oxydé.

L'indice du milieu absorbant s'écrit :

$$\hat{n}_0 = n_0(1 + i.K_0) \tag{2.28}$$

Considérons un système composé d'un dioptre séparant un milieu d'indice de réfraction réel n_1 (le silicium oxydé) à un milieu d'indice de réfraction complexe $\hat{n}_0$ (le silicium), la loi de Snell-Descartes s'écrit alors :

$$n_1.\sin\theta_1 = \hat{n}_0.\sin\theta_0 \tag{2.29}$$

Le terme de droite est un nombre complexe. Or, pour déterminer les coefficients de réflexion, qui sont des grandeurs réelles, il est nécessaire d'exprimer toutes les quantités à l'aide de nombres réels. Born et Wolf [13] ont effectué une modélisation pour des milieux diélectriques et métalliques en introduisant une nouvelle équation (2.30).

$$\hat{n}_0.\cos\theta_0 = U_0 + i.V_0 \tag{2.30}$$

où U_0 et V_0 sont réels.

En élevant au carré les équations (2.29) et (2.30) on obtient :

$$n_1{}^2.\sin^2\theta_1 = \hat{n}_0{}^2.\sin^2\theta_0 \tag{2.31}$$

$$(U_0 + i.V_0)^2 = \hat{n}_0{}^2.\cos^2\theta_0 \tag{2.32}$$

En additionnant (2.31) et (2.32) et en utilisant la relation $cos^2\theta_0 + sin^2\theta_0 = 1$, $\hat{n}_0$ s'exprime alors :

$$\hat{n}_0{}^2 = (U_0 + i.V_0)^2 + n_1{}^2\sin^2\theta_1 \tag{2.33}$$

Le développement de cette expression et les identifications des parties réelles et imaginaires permettent d'obtenir un système de deux équations à deux inconnues :

$$\begin{cases} U_0{}^2 - V_0{}^2 = n_0{}^2.\left(1 - K_0{}^2\right) - n_1{}^2.\sin^2\theta_1 \\ U_0.V_0 = n_0{}^2.K_0 \end{cases} \tag{2.34}$$

La solution de ce système permet donc de trouver les solutions réelles de U_0 et V_0 :

$$U_0 = \left(\frac{1}{2}\left\{n_0{}^2.\left(1 - K_0{}^2\right) - n_1{}^2.\sin^2\theta_1 + \left[\left\{n_0{}^2.\left(1 - K_0{}^2\right) - n_1{}^2.\sin^2\theta_1\right\}^2 + 4.n_0{}^4K_0{}^2\right]^{\frac{1}{2}}\right\}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.35}$$

$$V_0 = \left(-\frac{1}{2} \left\{ {n_0}^2 . \left(1 - {K_0}^2\right) - {n_1}^2 . \sin^2 \theta_1 + \left[\left\{ {n_0}^2 . \left(1 - {K_0}^2\right) - {n_1}^2 . \sin^2 \theta_1 \right\}^2 + 4 . {n_0}^4 {K_0}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.36)$$

Nous pouvons donc exprimer, à partir des équations (2.9) et (2.10), les coefficients de réflexion des ondes polarisées *p* et *s* dans le cadre d'une réflexion sur un dioptre silicium oxydé/silicium par :

$$r_{10p} = \frac{\left[n_0^2 . (1 - K_0^2) + 2 . i . n_0^2 . K_0\right] \cos\theta_1 - n_1 . (U_0 + i . V_0)}{\left[n_0^2 . (1 - K_0^2) + 2 . i . n_0^2 . K_0\right] \cos\theta_1 + n_1 . (U_0 + i . V_0)} \quad (2.37)$$

$$r_{10s} = \frac{n_1 \cos\theta_1 - (U_0 + i . V_0)}{n_1 \cos\theta_1 + (U_0 + i . V_0)} \quad (2.38)$$

Avec par exemple, pour le silicium $\hat{n}_0 = 3{,}871 . (1 + i . 4{,}133 . 10^{-3})$, pour le silicium oxydé $n_1 = 1{,}465$ et avec θ_1 l'angle d'incidence.

6. Détermination du facteur de sensibilité (*As*)

En partant de l'expression du signal réflectométrique *S* (équation (2.1)) il est possible de définir le facteur de sensibilité A_s. Lors de l'adsorption d'une quantité Γ de polymère sur la silice, les réflectivités R_p et R_s sont modifiées entraînant une variation du signal réflectométrique qui peut alors s'écrire :

$$\Delta S = S - S_0 = f \left(\frac{R_p}{R_s}\right)_\Gamma - f \left(\frac{R_p}{R_s}\right)_0 = f \left[\left(\frac{R_p}{R_s}\right)_\Gamma - \left(\frac{R_p}{R_s}\right)_0 \right] \quad (2.39)$$

Les indices Γ et 0 désignent respectivement la présence ou non d'une couche de polymère adsorbé. Lorsque les réflectivités dépendent linéairement de Γ, il est possible d'écrire :

$$\frac{\Delta S}{f} = \frac{S - S_0}{f} = \left(\frac{R_p}{R_s}\right)_\Gamma - \left(\frac{R_p}{R_s}\right)_0 = \frac{\mathrm{d}\left(\frac{R_p}{R_s}\right)}{\mathrm{d}\Gamma} \Gamma \quad (2.40)$$

Ceci permet de définir le facteur de sensibilité A_s (en $m^2.kg^{-1}$) :

$$A_s = \frac{1}{S_0} . \frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\Gamma} = \frac{1}{\left(\frac{R_p}{R_s}\right)_0} . \frac{\mathrm{d}\left(\frac{R_p}{R_s}\right)_\Gamma}{\mathrm{d}\Gamma} \quad (2.41)$$

La quantité de matière déposée sur le substrat est donnée par la relation suivante :

$$\Gamma = \frac{1}{A_s} . \frac{\Delta S}{S_0} \tag{2.42}$$

Ainsi, la quantité de matière adsorbée est directement proportionnelle à la variation de signal réflectométrique via le facteur de sensibilité de l'appareil. Cette relation est applicable pour la formation d'une monocouche de matériau adsorbé sur un substrat. Toutefois, Cohen Stuart *et al.* ont démontré que dans le cas du suivi de la formation d'un film multicouche, la variation du signal réflectométrique représente semi-quantitativement les changements de quantité adsorbée de polyélectrolyte [14]. Pour cette raison, les résultats obtenus par réflectométrie laser seront présentés comme l'évolution du signal réflectométrique en fonction du temps. L'incertitude relative aux expériences de réflectométrie laser correspond à une variation du signal réflectométrique d'environ 10% [11].

C. **Techniques de caractérisation *ex situ***

1. Mesure d'épaisseur des films

Afin de caractériser les épaisseurs des films multicouches, deux techniques de caractérisation ont été utilisées : l'ellipsométrie spectroscopique ou la profilométrie.

1.1. Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique d'analyse optique basée sur la mesure du changement de polarisation d'une onde polarisée suite à sa réflexion sur une surface plane [15]. Cette technique permet de déterminer les angles ellipsométriques Δ et Ψ en fonction de l'angle d'incidence et de la longueur d'onde du rayon incident (Figure II-10). Si on considère une onde électromagnétique polarisée linéairement arrivant sur une surface plane, une partie de cette onde est transmise à travers la surface et une autre partie est réfléchie par cette surface. En ellipsométrie, seules les composantes incidente et réfléchie de l'onde incidente sont considérées. Le champ électrique incident peut être décomposé en une composante parallèle au plan d'incidence $\vec{E}_p^{\,i}$ et une composante perpendiculaire à ce même plan $\vec{E}_s^{\,i}$. Ainsi $\vec{E}_p^{\,r}$ et $\vec{E}_s^{\,r}$ correspondent respectivement aux composantes parallèle et perpendiculaire du champ électrique.

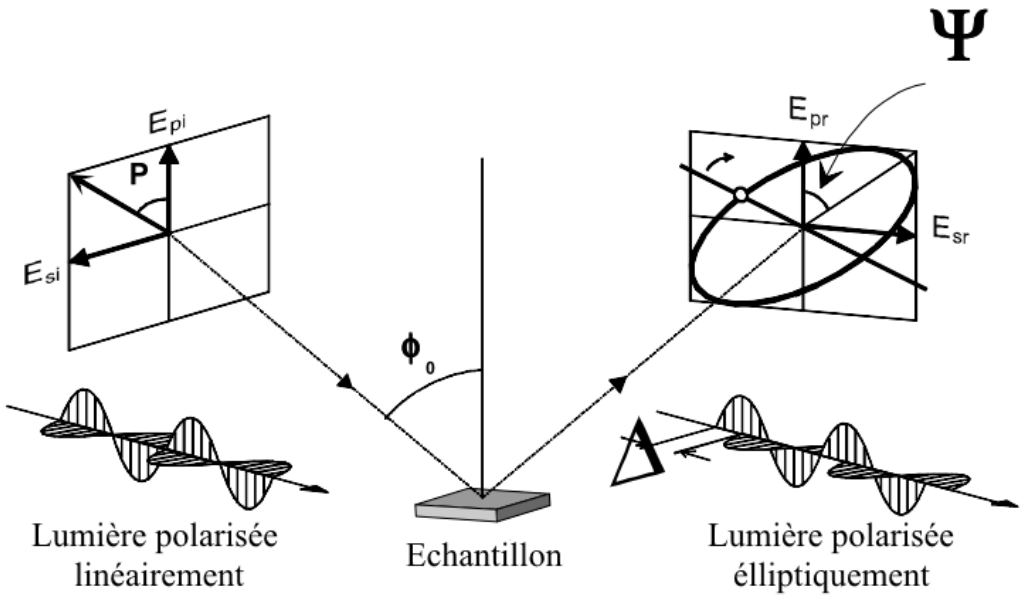


Figure II-10 : Représentation schématique des angles ellipsométriques Δ et Ψ.

La modification de l'onde incidente après réflexion transforme la polarisation initialement rectiligne en une polarisation elliptique. L'onde réfléchie $\vec{E}^r$ peut être représentée par deux coefficients de Fresnel, r_p et r_s. Leur module $|r_p|$ et $|r_s|$ représente la modification apportée à la composante du champ et leurs phases β_p et β_s représentent le retard introduit par la réflexion. Les modules des coefficients de Fresnel correspondent aux modules de la projection du champ électrique $\vec{E}^r$ sur les axes parallèle et perpendiculaire à la normale au dioptre. La grandeur mesurée dépend de ces deux modules :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi \, . e^{j\Delta} \text{ avec } \Delta = \beta_p - \beta_s \qquad (2.43)$$

où tan Ψ représente le rapport des modules et Δ est la différence de phase introduite par la réflexion.

La mesure des angles ellipsométriques Ψ et Δ permet, après modélisation des différentes couches, de déterminer les indices de réfraction ainsi que les épaisseurs des films considérés. L'ellipsométrie a été utilisée dans le but de mesurer les épaisseurs de films multicouches après séchage. Les différentes mesures d'épaisseur ont été effectuées grâce à un ellipsomètre Jobin Yvon Uvisel-NIR (plateforme MIMENTO, Institut FEMTO-ST), qui possède une gamme de longueur d'onde comprise entre 260 et 2100 nm. La source est une lampe au xénon de 75W, l'analyseur et le polariseur sont motorisés et permettent des angles d'incidence variable de 40° à 90° par pas de 0,05°. Le fait que cette technique soit non destructrice et permette de déterminer les indices de réfraction et les épaisseurs constitue un avantage. Cependant elle présente

quelques inconvénients. En effet, les mesures d'épaisseurs dépendent du modèle considéré et la zone de mesure doit être homogène en épaisseur.

L'ellipsométrie a été utilisée pour déterminer les épaisseurs des films multicouches et également de la couche de silicium oxydé sur le wafer de silicium. La détermination des épaisseurs de certains films multicouches présentant des épaisseurs importantes n'a pas pu être réalisée avec cette technique. Le signal réfléchi était insuffisant pour obtenir une détection correcte par l'appareil. L'épaisseur trop importante ainsi que la rugosité des films semblent être à l'origine de la diminution de l'intensité du signal réfléchi. Dans ces cas précis, les mesures d'épaisseurs ont alors été réalisées par profilométrie.

1.2. Profilométrie

Afin de déterminer les épaisseurs des films multicouches plus épais, des mesures par profilométrie ont été réalisées. La profilométrie permet de déterminer la topographie et la rugosité d'une surface. Il existe deux types de profilométrie, la profilométrie optique à balayage basée sur la réflexion d'un signal lumineux sur une surface et la profilométrie de contact qui repose sur le contact physique d'une pointe en diamant sur une surface. Un profilomètre à contact, modèle Dektak 150 (VEECO, Etats Unis) (plateforme de chimie, Institut UTINAM) avec une pointe en diamant présentant un rayon de courbure de 12,5 µm, a été utilisé. Un capteur solidaire de la pointe mesure la position verticale Z de la pointe lorsqu'elle se déplace horizontalement (axe X) sur une surface. Un profil Z=f(X) est alors obtenu. La force appliquée par la pointe est réglée au minimum afin de ne pas rayer l'échantillon et la longueur du profil mesuré est de 6 mm.

La détermination des épaisseurs des films multicouches par profilométrie a été réalisée en créant un sillon sur les films multicouches par l'intermédiaire d'une pince en plastique. La pince en plastique permet d'éliminer le dépôt multicouche sans rayer le substrat. Ensuite, l'échantillon est placé sous la pointe diamant du profilomètre. La pointe diamant est en contact avec le dépôt multicouche, puis avec le substrat au fond de la rayure et enfin à nouveau avec le dépôt multicouche (Figure II-11). La différence de hauteur de marche entre la position verticale Z_1 de la pointe sur le film et la position verticale Z_2 de la pointe sur le substrat correspond à l'épaisseur du film formé. L'arrachement du film avec la pointe peut créer un surplus de matière au bord de la rayure. Ainsi, les valeurs d'épaisseurs sont prises entre la zone centrale de la rayure et la surface du film à une distance d'environ 2 mm du bord de la rayure (zones hachurées).

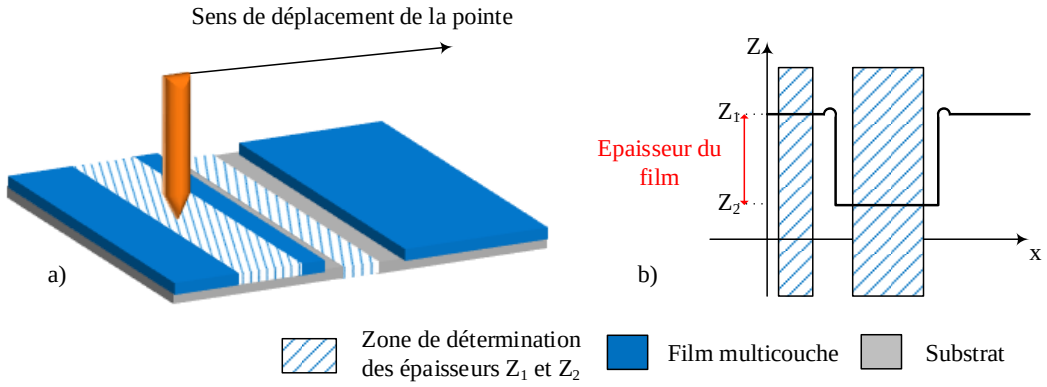


Figure II-11 : a) Représentation schématique de la mesure d'épaisseur par profilométrie, b) profil type de mesure obtenu après passage de la pointe.

2. Mesure d'absorbance par spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-Visible repose sur l'absorption par un matériau d'une onde électromagnétique plane de longueur d'onde λ comprise entre 190 et 1100 nm environ. L'absorption de la lumière UV-Visible par une molécule ou un atome est due aux transitions électroniques propres à chaque molécule ou atome présent dans le matériau. L'interaction d'un rayonnement électromagnétique avec une molécule ou un atome crée une variation d'énergie moléculaire (somme des énergies électronique, vibrationnelle et rotationnelle). Lorsque le rayonnement apporte suffisamment d'énergie E_n, un électron de valence passe alors dans son état excité et le rayonnement est absorbé. L'énergie est donnée par :

$$E_n = \frac{hc}{\lambda} \qquad (2.44)$$

où h est la constante de Planck, c est la célérité de la lumière et λ est la longueur d'onde à laquelle a lieu la transition électronique.

D'autres transitions sont possibles provenant de différents niveaux d'énergie (dus à des vibrations, des rotations et des transitions moléculaires) et peuvent se superposer au niveau d'énergie électronique, ce qui élargit la bande d'absorption.

Le principe de la mesure est schématisé figure II-12. Un rayonnement incident d'intensité I_o polychromatique passe à travers un prisme permettant de séparer chaque longueur d'onde du

spectre étudié et traverse l'échantillon à analyser. Le rayonnement transmis d'intensité $I<I_0$ est alors mesuré par le détecteur. L'absorbance peut alors s'écrire :

$$A = \log\frac{I_0}{I} = \log\frac{1}{T} \tag{2.45}$$

où A est l'absorbance et T la transmittance.

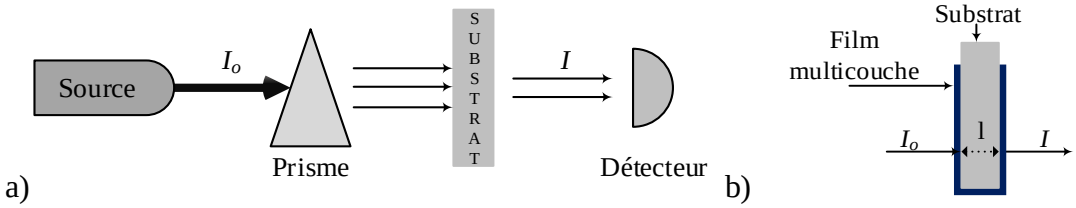


Figure II-12 : a) Schéma d'un spectrophotomètre, b) Représentation schématique de l'intensité lumineuse traversant un substrat recouvert d'un film multicouche sur chaque face.

La spectrophotométrie UV-Visible a été utilisée afin de caractériser la présence d'espèces absorbantes au sein des films multicouches. Le spectrophotomètre Lambda 35 (Perkin Elmer, USA) (plateforme de chimie, Institut UTINAM) a été utilisé. Il s'agit d'un spectrophotomètre à double faisceau permettant de balayer un domaine spectral compris entre 190 et 1100 nm. Afin d'étudier l'absorbance des films multicouches, tous les films ont été réalisés sur des substrats en verre (RS France). La référence pour établir le spectre est un substrat en verre nu afin de compenser la perte d'intensité du rayonnement incident au travers de la lame de verre. Les mesures ont été réalisées en balayant le faisceau de 380 à 1100 nm avec une résolution de 2 nm.

Les mesures par spectrophotométrie UV-Visible ont été réalisées afin de suivre l'adsorption du PEDOT-PSS au fur et mesure de la construction du film multicouche. Les groupements PEDOT absorbent la lumière à 930 nm [16] et 2250 nm [17]. Etant donné que le domaine spectral du spectrophotomètre utilisé ne dépasse pas 1100 nm, la présence des groupements conducteurs a été uniquement analysée à 930 nm.

3. Mesure de la conductivité électrique des films

La conductivité électrique σ d'un matériau est définie comme l'inverse de la résistivité ρ de ce matériau :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \tag{2.46}$$

La résistivité est calculée à partir de la relation suivante :

$$\rho = \frac{S}{L}.R \tag{2.47}$$

La méthode classique de détermination de la résistivité repose sur la connaissance exacte des dimensions du matériau considéré (Figure II-13). En effet, la longueur L et la section S constante de l'échantillon doivent être connues avec précision.

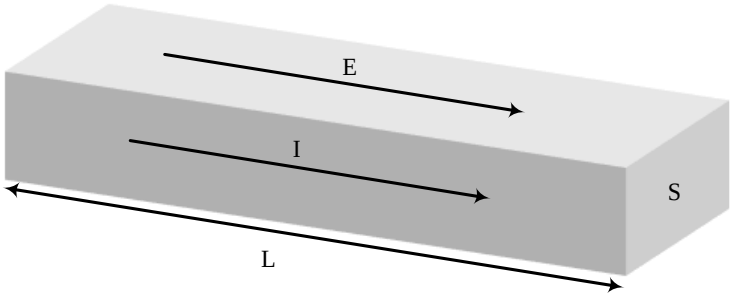


Figure II-13 : Géométrie idéale d'un matériau pour déterminer la conductivité par la méthode classique.

La mesure de la résistivité d'un matériau reposant sur sa forme géométrique bien déterminée, cette technique n'est alors pas adaptée à la détermination de la conductivité d'un film de polymère puisqu'il est difficile d'obtenir une géométrie aussi bien définie. C'est pourquoi de nouvelles méthodes, dont celle de van der Pauw, ont été développées.

3.1. Mesure de la conductivité électrique par la méthode de van der Pauw

Le physicien hollandais van der Pauw développa à la fin des années 1950 une méthode permettant de mesurer la conductivité de matériaux pour les cas où la méthode classique de mesure n'était pas adéquate [18]. Cette méthode permet de déterminer la conductivité d'un échantillon de forme quelconque et d'épaisseur connue *d* (Figure II-14).

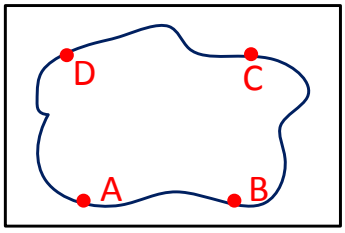


Figure II-14 : Disposition des contacts sur un échantillon afin de mesurer sa conductivité par la méthode de van der Pauw.

Si quatre contacts électriques A, B, C et D sont disposés arbitrairement au bord d'un échantillon, il est alors possible de définir la résistance R_1 comme étant le rapport de la différence de potentiel V_D-V_C entre les contacts D et C par unité de courant à travers les contacts A et B. R_2 est défini suivant le même principe.

$$R_1 = \frac{V_D - V_C}{I_{AB}} \quad \text{et} \quad R_2 = \frac{V_A - V_D}{I_{BC}}$$

Dans le cas général, il est alors possible de résoudre par itérations successives l'équation de van der Pauw :

$$e^{-\pi\frac{d}{\rho}R_1} + e^{-\pi\frac{d}{\rho}R_2} = 1 \tag{2.48}$$

avec ρ la résistivité du film.

En mesurant ces deux résistances ainsi que l'épaisseur d du matériau considéré, on peut obtenir la résistivité donnée par [18-20] :

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right).d.\frac{(R_1 + R_2)}{2}.f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \tag{2.49}$$

Où f est le facteur de correction de van der Pauw qui est fonction du rapport $\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ et qui satisfait à la relation :

$$\frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} = \frac{f}{\ln 2}\operatorname{arccosh}\left[\frac{\exp(\ln 2\,/f)}{2}\right] \tag{2.50}$$

Cependant, différentes conditions particulières sont nécessaires afin de garantir la validité des données expérimentales obtenues. Les contacts doivent être petits et les points de contact situés aux extrémités de l'échantillon. L'échantillon doit être plat, d'épaisseur homogène et connexe (film continu, sans trou isolé).

Afin d'accroître la qualité des valeurs obtenues, différentes mesures sont effectuées. Pour une plus grande répétabilité des mesures, les résistances R_1 et R_2 sont en réalité des grandeurs moyennées à partir de 4 mesures :

$$R_1 = \frac{R_{AB,CD} + R_{BA,DC} + R_{DC,AB} + R_{CD,BA}}{4} \tag{2.51}$$

$$R_2 = \frac{R_{BC,DA} + R_{CB,AD} + R_{AD,CB} + R_{DA,BC}}{4} \tag{2.52}$$

où $R_{ij,kl} = \frac{V_l - V_k}{I_{ij}} = \frac{U_{kl}}{I_{ij}}$.

La redondance consistant à mesurer $R_{ij,kl}$ et $R_{ji,lk}$ permet de vérifier la répétabilité des mesures. En effet, le passage de l'une à l'autre s'effectue en changeant le sens du courant appliqué entre les pointes *i* et *j* et en inversant les pôles de l'ampèremètre et du voltmètre. Cela permet de

contrôler la qualité des mesures puisque toutes les valeurs obtenues présentant un écart supérieur à 3% sont automatiquement rejetées.

La minimisation de l'effet Joule est également prise en compte. En début d'analyse, les résistances entre tous les couples sont mesurées. Leur moyenne R permet de définir l'intensité maximale I_{max} du courant qui sera imposée entre les contacts lors des mesures. Ainsi la puissance dissipée par effet Joule P_{max} sera limitée et de valeur :

$$P_{max} = R.I_{max}^2 \tag{2.53}$$

Enfin, le caractère ohmique du contact pointe-échantillon est en permanence testé par l'intermédiaire de la loi d'Ohm. La valeur I_{max} déterminée ci-dessus est divisée par 5, définissant ainsi 5 incréments permettant d'obtenir 5 couples (I_{ij}, U_{kl}). La régression linéaire $U_{kl} = f(I_{ij})$ issue des 5 points obtenus est alors effectuée. Toutes les mesures ne présentant pas une régression linéaire supérieure ou égale à 0,90 (seuil défini arbitrairement) sont automatiquement exclues puisque les contacts ne satisfont pas le caractère ohmique.

3.2. Description du dispositif

L'appareil de mesure utilisé, présenté figure II-15, a été conçu par le Professeur Nicolas Martin de l'Institut FEMTO-ST UMR CNRS 6174 suivant la procédure NIST correspondante [21].

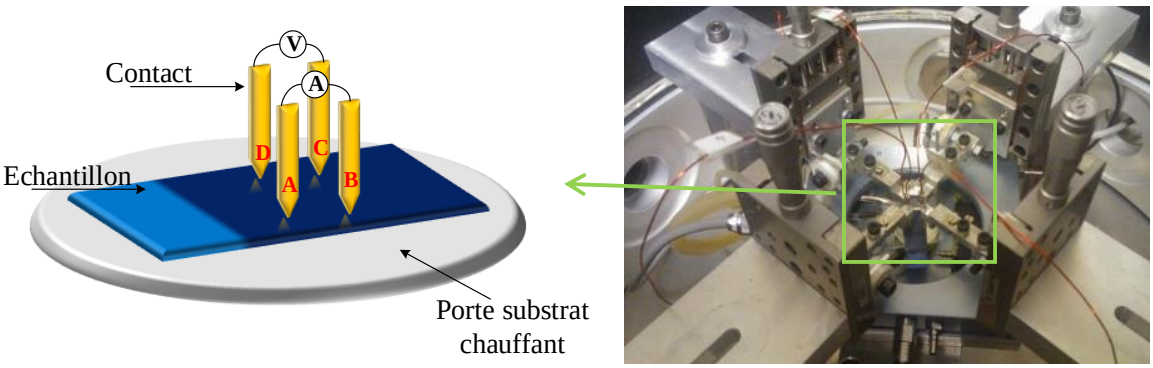


Figure II-15 : L'appareil de mesure de conductivité.

L'échantillon est placé sur un porte-substrat permettant le contrôle de la température par une résistance chauffante. La précision sur la température est de 0,1°C. Les contacts, en nickel recouvert d'or, sont placés individuellement sur l'échantillon à l'aide de vis micrométriques. Les distances entre les pointes forment un carré ABCD de 7 mm de côté. Le pilotage des mesures s'effectue par l'intermédiaire d'un logiciel conçu sous Labview® et permet de définir les différents paramètres de température et de temps de mesure alloués à chaque échantillon.

3.3. L'effet Seebeck

L'effet Seebeck est un effet thermoélectrique découvert par le physicien allemand T. J. Seebeck en 1821. Le principe de l'effet Seebeck repose sur la formation d'une différence de potentiel entre le point chaud et le point froid d'un matériau soumis à un gradient de température. Le flux d'électrons qui apparaît va à la fois transporter la chaleur et l'électricité. Cet effet est également connu sous le nom de coefficient ou pouvoir thermoélectrique. Il est exprimé en $\mu V.K^{-1}$. Le coefficient Seebeck est défini comme étant la valeur de la pente de la droite $E = f(\Delta T)$.

En traçant $E = f(\Delta T)$, avec E le potentiel mesuré en Volts et ΔT la différence de température en Kelvin, et en mesurant la pente de la droite, nous obtenons directement la valeur du coefficient Seebeck (Figure II-16) :

- Si la valeur de la pente est négative, ceci signifie que la conduction se fait majoritairement par l'intermédiaire des charges négatives ; électrons et/ou anions. L'échantillon est donc considéré comme étant de type n.

- Si la valeur de la pente est positive, ceci signifie que la conduction se fait majoritairement par l'intermédiaire des charges positives ; trous et/ou cations. L'échantillon est donc considéré comme étant de type p.

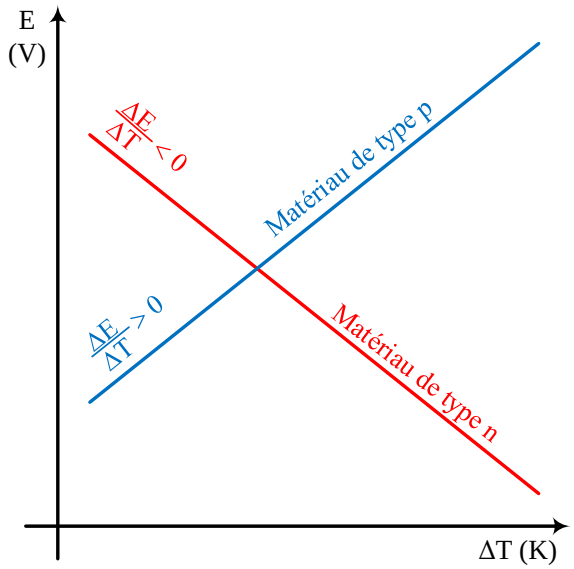


Figure II-16 : Type de conduction en fonction de la valeur de la pente E = f(ΔT) [22].

L'appareil permettant d'effectuer une mesure du coefficient Seebeck sur nos films multicouches est issu du montage de van der Pauw utilisé pour les mesures de conductivité. Il s'agit de mesurer la différence de potentiel créée dans l'échantillon entre deux pointes disposées à deux pôles de température : chaud et froid. Le porte-substrat chauffant est conservé, il constitue le point chaud. Le point froid est constitué d'un support avec des ailettes de refroidissement par convection et d'un thermocouple permettant à la fois de contrôler et de mesurer la température. Deux des quatre pointes du système précédent sont conservées. L'une est placée au niveau du point chaud et l'autre au niveau du point froid (Figure II-17). Le potentiel est mesuré en fonction de la variation de température du point chaud par rapport à la température du point froid qui reste fixe.

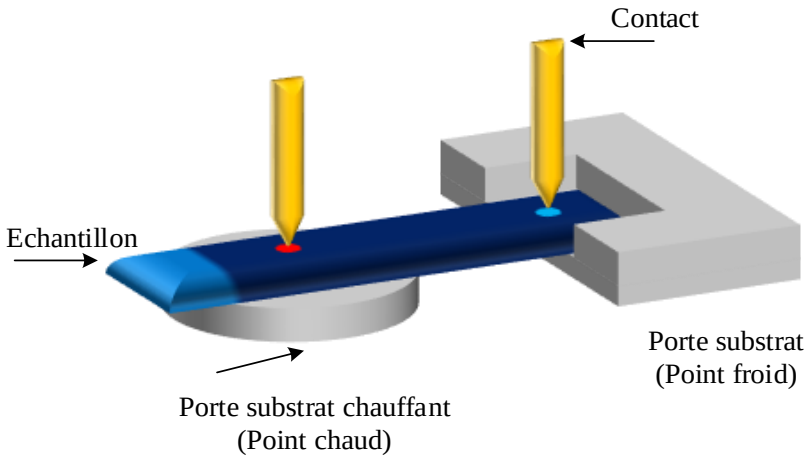


Figure II-17 : Montage permettant la mesure du coefficient Seebeck.

4. Mesure de la quantité de polymère adsorbé par l'analyse du carbone organique total

Les polyélectrolytes conducteurs (PEDOT:PSS et P3HT-Im) ont été adsorbés sur des particules, respectivement d'alumine et de silice. Ces particules composites seront par la suite utilisées pour former des films multicouches (polymère/particule). L'analyseur de carbone organique total (analyseur COT ou TOC en anglais) a permis de déterminer la quantité de polyélectrolyte adsorbé sur les particules. En effet, l'analyseur COT permet de mesurer la teneur en carbone organique ou inorganique présent dans un échantillon liquide ou solide. L'analyseur utilisé est l'analyseur TOC-L de chez Shimadzu (Institut UTINAM), possédant une gamme de mesure du carbone comprise entre 4 $\mu g.L^{-1}$ et 30 000 $mg.L^{-1}$. On peut considérer différentes teneurs en carbone à savoir la teneur en carbone inorganique (appelé *IC*), la teneur en carbone organique

total (appelé *TOC*) et la teneur en carbone total (appelé *TC*) qui représente la somme des teneurs en carbone organique et inorganique.

Pour l'analyse de la teneur en carbone total (*TC*), l'échantillon contenant des composés carbonés est brulé dans un tube chauffé à 680°C en présence d'un catalyseur en platine. La combustion complète de l'échantillon par le chauffage à haute température en présence de catalyseur permet de convertir toutes les espèces carbonées en dioxyde de carbone (CO_2). Le CO_2 obtenu est refroidi et passe à travers un filtre à halogène avant d'être détecté par un détecteur Infra-Rouge Non Dispersif (NDIR).

La mesure de la concentration en carbone inorganique (*IC*) est différente. De l'acide chlorhydrique est ajouté à une autre prise d'essai de l'échantillon afin de convertir le carbone inorganique en CO_2. Le CO_2 obtenu est alors envoyé au détecteur NDIR par le même chemin que l'analyse *TC*. Les teneurs *TC* et *IC* sont quantifiées par rapport à des droites d'étalonnages spécifiques utilisant des solutions standards. Ainsi la teneur en carbone organique total de l'échantillon (*TOC*) est obtenue par la méthode différentielle :

$$TOC = TC - IC \tag{2.54}$$

L'analyseur *TOC* permet de déterminer la quantité de matière de polyélectrolyte adsorbé sur les particules et d'en déduire l'isotherme d'adsorption associée. Une courbe d'étalonnage reliant différentes concentrations en polyélectrolyte (en $g.L^{-1}$) en fonction de leurs concentrations en carbone organique équivalente (en ppm) est réalisée.

Après adsorption d'un polyélectrolyte sur la surface de particules, la solution est centrifugée. Les particules recouvertes de polyélectrolytes forment un culot et la solution contenant les polyélectrolytes non adsorbés forme le surnageant. Le surnageant est analysé par l'analyseur *TOC* ce qui permet de déterminer la quantité de carbone organique (en ppm) contenu dans le surnageant. La concentration en carbone organique obtenue (en ppm) reflète la quantité de polyélectrolyte non adsorbé et peut être convertie en $g.L^{-1}$ grâce à la courbe d'étalonnage préalablement effectuée. Connaissant la quantité de polyélectrolyte initialement introduite, la quantité de polyélectrolyte adsorbé sur les particules peut alors être déterminée. De plus, le surnageant d'une solution de particule sans polyélectrolyte est analysé afin de s'assurer qu'il n'y a aucune pollution carbonée sur les particules. La quantité de polyélectrolyte adsorbé est donc définie de la manière suivante :

$$C_{adsorbée} = C_i - C_{eq} \tag{2.55}$$

où C_i est la concentration initiale en polyélectrolyte, C_{eq} est la concentration en polymère libre présent dans le surnageant et $C_{adsorbée}$ est la concentration en polymère adsorbé sur les particules.

Connaissant la concentration initiale en polyélectrolyte (C_i) et la concentration en polymère libre (C_{eq}), il est alors possible de déterminer la quantité de polyélectrolyte adsorbé sur les particules grâce à la relation suivante :

$$\Gamma = \frac{C_i - C_{eq}}{C_{part}} \tag{2.56}$$

où Γ est la quantité de polymère adsorbé ($mg.g^{-1}$de particules), C_i et C_{eq} sont respectivement les concentrations initiales et à l'équilibre en polyélectrolyte ($mg.L^{-1}$) et C_{part} est la concentration en particule ($g.L^{-1}$).

5. Mesure de la taille des particules et du potentiel zêta

5.1. Taille des particules

La diffusion dynamique de la lumière (DLS), aussi appelée spectroscopie par corrélation de photon (PCS) ou diffusion quasi-élastique de la lumière (QLS) est une technique développée pour mesurer la taille de particules en suspension dans un solvant. Cette technique est basée sur le mouvement brownien des particules. Les particules en mouvement sous l'effet de l'agitation thermique sont freinées par la force de friction de la solution. Cette force de friction dépend de la taille des particules et de la viscosité de la solution. Le rapport de l'énergie thermique par la force de friction permet de définir le coefficient de diffusion d'une particule. Pour une particule sphérique, il est possible de déterminer son diamètre hydrodynamique (d_H) à partir du coefficient de diffusion grâce à la relation de Stokes-Einstein [23]:

$$d_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \tag{2.57}$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité du milieu, D le coefficient de diffusion.

Le diamètre hydrodynamique prend en compte le diamètre de la particule et l'épaisseur de la couche de solvatation constituée de molécules d'eau, d'ions et de polymères adsorbés qui entourent la particule et qui se déplacent avec elle.

Expérimentalement, à une température donnée et connaissant la viscosité du solvant, il est possible d'obtenir la taille des particules par détermination du coefficient de diffusion. Toutes les particules soumises à des mouvements autres que l'agitation thermique comme par exemple les particules en circulation dans une canalisation, ou soumises à des vibrations, ou encore soumises à la sédimentation ne peuvent pas être analysées par cette méthode afin d'en déterminer leur taille.

Le principe de la mesure consiste à éclairer une particule par un faisceau laser, l'intensité de la lumière diffusée est ensuite détectée avant d'être traitée par un logiciel. Le traitement du signal permet, par un algorithme, de déterminer une fonction de corrélation et d'en déduire la distribution en taille des particules. La conversion de l'intensité lumineuse en distribution en taille est obtenue par la théorie de Mie. Dans cette théorie, les particules sont considérées comme des sphères dures décrites par leur indice de réfraction complexe $\hat{n} = n_0(1 + i.K_{0)}$ où n_0 est la partie réelle et K_0 la partie imaginaire définie comme l'indice d'absorption (Figure II-18).

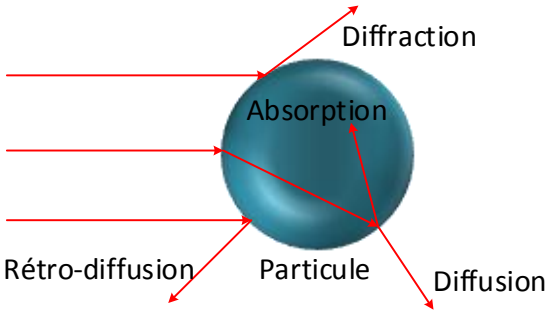


Figure II-18 : Interaction entre la lumière et une particule.

Cette technique est utilisable pour des particules de diamètre submicronique à nanométrique. Plus le diamètre des particules est important, plus l'intensité de la lumière diffusée est grande et plus l'angle de diffraction est petit. Pour réaliser une mesure de taille de particules par cette technique, il faut travailler à une température imposée et constante, connaître la viscosité et l'indice de réfraction de la solution ainsi que l'indice de réfraction (partie réelle et imaginaire) des particules. Il est également impératif d'optimiser la concentration en particules au sein de la suspension. En effet, il doit y avoir suffisamment de particules pour que l'intensité lumineuse diffusée soit détectée. Cependant, la concentration en particules ne doit pas être trop importante afin que le mouvement des particules ne soit pas trop modifié par des chocs entre particules pendant le temps de la mesure.

5.2. Potentiel zêta des particules

La densité de charge de surface d'une particule au sein d'une solution peut provenir de l'ionisation des groupements de surface de la particule ou de l'adsorption de différents composés (ions, tensioactifs, polyélectrolytes). Les forces électrostatiques provenant de ces charges attirent les espèces de charges opposées et repoussent celles de même charge. Le potentiel électrostatique créé décroît alors en s'éloignant de l'interface particule/solution.
L'étude de cette interface a conduit à l'élaboration de plusieurs modèles. Dans notre cas, l'interface peut être décrite par le modèle de la triple couche (Figure II-19).

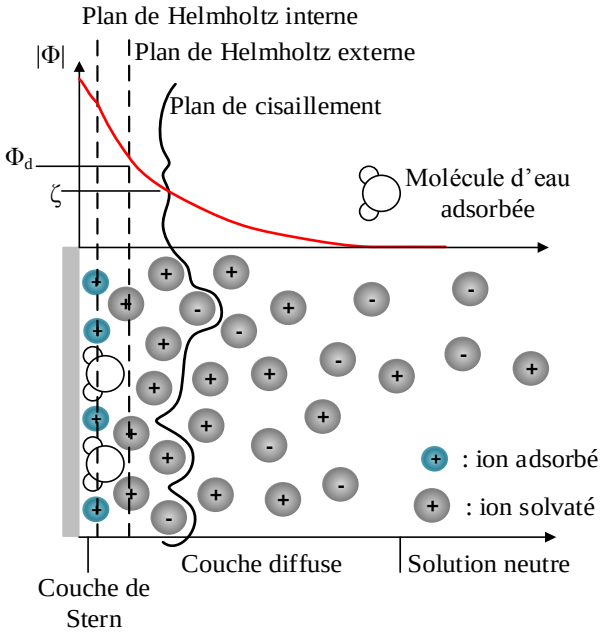


Figure II-19 : Représentation schématique de la triple couche.

Dans ce modèle, la couche compacte (couche de Stern) est composée de deux plans. Le plan d'Helmholtz interne (PIH) qui délimite les ions spécifiquement adsorbés possédant peu ou pas de sphère de solvatation et le plan d'Helmholtz externe (PEH), correspondant au plan de Stern, qui contient les ions solvatés retenus par les interactions électrostatiques. Le plan de Stern est donc la limite entre la couche compacte et la couche diffuse.
Les ions adsorbés au sein de la couche compacte sont considérés comme immobiles ; ils sont liés à la particule et se déplacent avec elle. En revanche la majorité des ions situés dans la couche diffuse ne sont pas liés à la particule. Ces deux zones sont délimitées par le plan de cisaillement, c'est-à-dire le plan séparant la couche de liquide qui se déplace avec la particule de la couche de liquide stationnaire. Le potentiel zêta (ζ) est assimilé au potentiel à ce plan Le potentiel zêta est considéré généralement comme un bon indicateur de la stabilité des

suspensions colloïdales. Si le potentiel zêta de particules négatives ou bien positives est élevé, les répulsions (de doubles couches) entre particules sont suffisamment importantes pour éviter le rapprochement des particules, donc leur agrégation. Lorsque le potentiel zêta est faible les particules peuvent s'agréger et floculer, la suspension est alors déstabilisée.

Il est possible de mesurer la vitesse de déplacement des particules soumises à un champ électrique et d'en déduire le potentiel électrocinétique ou potentiel zêta (ζ) associé.

La mobilité électrophorétique μ est définie comme étant le rapport de la vitesse *v* de déplacement d'une particule ($v = d / t$) exprimée en $m.s^{-1}$ sur le champ électrique appliqué *E* ($E = U / L$) exprimé en $V.m^{-1}$.

$$\mu = \frac{v}{E} \text{ en } m^2.V^{-1}.s^{-1} \tag{2.58}$$

Une fois la mobilité électrophorétique déterminée, il est possible d'en déduire le potentiel zêta grâce à la relation de Henry suivante [23,24] :

$$\mu = \frac{2}{3}\left(\frac{\epsilon\zeta}{\eta}\right).f(\kappa a) \tag{2.59}$$

où η est la viscosité du milieu et ε la permittivité du milieu. La fonction $f(\kappa a)$ dépend de la constante de Debye et du diamètre de la particule. Les valeurs de κa définissent deux cas limites possibles.

Si $\kappa a << 1$, la fonction $f(\kappa a)$ tend vers 1. Cette condition sous-entend que le diamètre de la particule est inférieur à l'épaisseur de la couche diffuse. La relation devient la relation de Hückel [25] :

$$\zeta = \frac{3}{2}\frac{\mu\eta}{\epsilon} \tag{2.60}$$

Si $\kappa a >> 1$, la fonction $f(\kappa a)$ tend vers 1,5. Cette condition sous-entend que le diamètre de la particule est grand par rapport à l'épaisseur de la couche diffuse. La relation obtenue est alors celle de Smoluchowski [26] :

$$\zeta = \frac{\mu\eta}{\epsilon} \tag{2.61}$$

Les particules d'alumine et de silice utilisées ont des diamètres de plusieurs centaines de nanomètres pour les particules d'alumine et de plusieurs dizaines de nanomètres pour les particules de silice. L'épaisseur de la couche diffuse (κ^{-1}) étant de quelques nanomètres dans

nos conditions expérimentales ($I = 3.10^{-3}$ M), nous utiliserons donc la relation de Smoluchowski pour calculer le potentiel zêta. Le potentiel zêta sera utilisé pour caractériser l'adsorption de polyélectrolytes sur les particules. Les tailles et le potentiel zêta des particules ont été déterminés au moyen de l'appareil Zetasizer Nano ZS de Malvern Instrument.

6. Mesure des angles de contact

L'étude des interactions entre un solide et un liquide permet de caractériser la surface du solide afin de prévoir son comportement vis-à-vis d'un autre matériau. Lorsque l'on dépose une goutte d'un liquide sur une surface, celle-ci va prendre la forme d'une calotte sphérique. L'angle formé entre la surface du solide et la tangente à la surface du liquide est appelé angle de contact. C'est un angle θ, pour lequel le liquide est en équilibre sur la surface. Lorsque l'angle θ atteint une valeur de 0°, la surface du solide étudié est considérée comme totalement mouillée. Si l'angle θ vaut 180°, la surface du solide est alors non mouillable (Figure II-20).

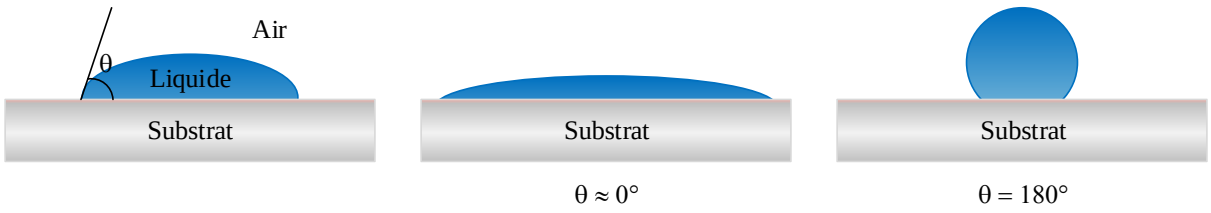


Figure II-20: Conditions limites de mouillage d'une surface.

Si le liquide utilisé est de l'eau, cette mesure permet alors de définir les propriétés hydrophiles du substrat. Si l'angle de contact est faible, cela signifie que la goutte d'eau déposée s'est étalée sur le substrat. Ainsi, le substrat est considéré comme hydrophile. En revanche, si l'angle de contact est élevé (θ>90°) alors la surface est considérée comme hydrophobe.

Les mesures d'angle de contact ont été effectuées au moyen d'un anglomètre (Digidrop GBX). Une caméra CCD et un objectif, permettent d'obtenir une image grossie de la goutte déposée sur la surface. Il est important de toujours déposer le même volume de goutte. Il sera de 1,5 µL pour toutes les mesures d'angles de contact réalisées sur les différents substrats. De plus, plusieurs gouttes sont déposées pour chaque substrat étudié, l'angle de contact retenu est une moyenne de ces différentes mesures. Il est nécessaire qu'il n'y ait pas de dissolution du film

pour la goutte d'eau déposée. Pour cela, les mesures sont effectuées à partir d'une photographie prise juste après la dépose de la goutte.

7. Observation des films par microscopie

7.1. Microscopie optique

La microscopie optique a été utilisée pour caractériser la morphologie des films multicouches réalisés. L'appareil utilisé est un microscope de marque Olympus BH2-UMA, muni de cinq objectifs allant de grossissement x 5 à x 100. Les films multicouches sont fixés sur un porte substrat horizontal. Les images sont réalisées en mode réflexion. La capture d'image est réalisée par l'intermédiaire d'une caméra numérique de 5 mégapixels liée au logiciel MOTICAM. L'utilisation de la microscopie optique, facile à mettre en œuvre, permet une première observation des films formés mais elle est limitée en raison des faibles profondeurs de champ et de grossissements.

7.2. Microscopie électronique à balayage

Un microscope électronique à balayage (MEB) permet d'observer la morphologie de la surface avec une profondeur de champ de l'ordre de quelques micromètres. Lorsqu'un faisceau d'électrons primaires arrive sur un échantillon, des interactions électron-matière créent des phénomènes d'ionisation de la matière. Différents types de rayonnements sont alors émis, les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons Auger et les rayons X. Les électrons secondaires sont obtenus par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident transmet une partie de son énergie à un électron peu lié dans la bande de conduction. Ce dernier est alors éjecté provocant ainsi une ionisation de la matière. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. Seuls les électrons secondaires de faible énergie et émis proche de la surface (<10 nm) peuvent être recueillis par le détecteur Everhart-Thornley (Figure II-20).

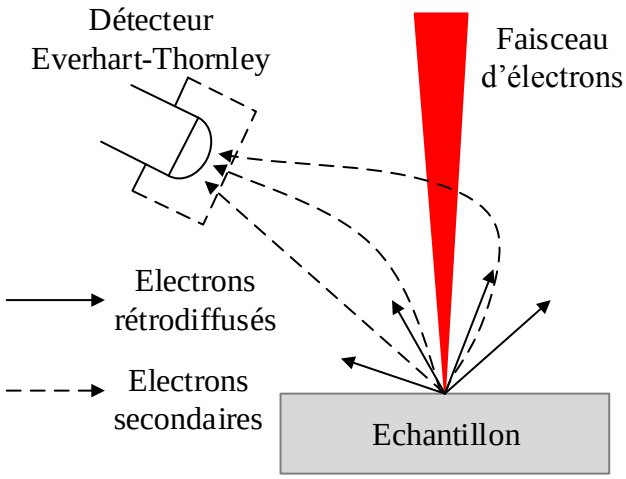


Figure II-21 : Interaction électron-matière.

Le faisceau d'électron balaye la surface de l'échantillon et permet ainsi de reconstruire pixel par pixel, la topographie de l'échantillon. Les différents niveaux de gris correspondent aux différentes intensités d'électrons enregistrées par le détecteur puisque chaque modification topographique engendre une modification de la quantité d'électrons secondaires collectés.

Deux types de MEB (plateforme MIMENTO, Institut FEMTO-ST) ont été utilisés : un MEB environnemental FEI QUANTA 450W couplé EDS EDAX APEX 2i afin de pouvoir effectuer des analyses élémentaires et un MEB de type « Thermal Field Emission » muni d'une colonne Gemini (Zeiss). Ce dernier est un microscope à effet de champ. Dans ce type de MEB, la cathode est en forme de pointe métallique pour affiner le faisceau d'électrons dès sa sortie du canon. Le faisceau d'électrons provient d'un filament chauffé (1800°C) auquel une différence de potentiel, de plusieurs milliers de volts, est imposé pour accélérer le faisceau d'électrons. La colonne Gemini, utilisée comme canon à électron de champ, permet de travailler aux basses énergies. Ce type de MEB permet d'obtenir des images avec une très bonne résolution latérale et avec une bonne profondeur de champ. Néanmoins, les observations sont effectuées sur les films séchés et sous vide. La morphologie peut varier en fonction du degré d'hydratation des films à pression ambiante.

D. **Conclusion**

Ce chapitre a permis de présenter les deux différentes méthodes d'assemblage utilisées pour construire des films multicouches de polyélectrolytes. Le dip-coating, méthode pionnière dans la réalisation de films multicouches, a été utilisé et automatisé afin de former des films

multicouches présentant un nombre conséquent de couches de polymères adsorbés. Des films multicouches ont également été construits par spin-coating afin de comparer l'influence de la méthode d'assemblage sur les propriétés finales des films.

Différentes techniques de caractérisation ont été abordées, que ce soit la réflectométrie laser qui permet le suivi *in situ* de la croissance des films multicouches ou des techniques de caractérisation *ex situ* telles que l'ellipsométrie spectroscopique et la profilométrie pour les mesures d'épaisseur ou encore la méthode van der Pauw pour les mesures de conductivité. Chaque technique de caractérisation est importante puisqu'elles apportent de nombreuses informations sur les systèmes étudiés (quantité adsorbée, épaisseur, conductivité…).

Le chapitre suivant sera principalement consacré à l'étude de l'auto-assemblage entre un polyélectrolyte cationique, le PDDA, et un polyélectrolyte anionique, le PEDOT:PSS.

E. **Bibliographie**

[1] L. E. Scriven, MRS Online Proceedings Library, Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating, 1988, 121,
[2] S. Middleman, A. K. Hochberg, Process Engineering Analysis in Semiconductor Device Fabrication, McGraw Hill, New York, 1993.
[3] D. Schubert, T. Dunkel, Mat Res Innovat, Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution, 2003, 7, 314.
[4] D. B. Hall, P. Underhill, J. M. Torkelson, Polym. Eng. Sci., Spin coating of thin and ultrathin polymer films, 1998, 38, 2039.
[5] M. R. Böhmer, E. A. van der Zeeuw, G. J. M. Koper, J. Colloid Interface Sci., Kinetics of Particle Adsorption in Stagnation Point Flow Studied by Optical Reflectometry, 1998, 197, 242.
[6] R. A. Hayes, M. R. Böhmer, L. G. J. Fokkink, Langmuir, A Study of Silica Nanoparticle Adsorption Using Optical Reflectometry and Streaming Potential Techniques, 1999, 15, 2865.
[7] J. Gregory, Polym. Int. , Polymers at interfaces, by G. J. Fleer, M. A. Cohen Stuart, J. M. H. M. Scheutjens, T. Cosgrove and B. Vincent. Chapman and Hall, London, 1993. Pp. xv + 502, price £65.00. ISBN 0-412-58160-4, 1995, 36, 102.
[8] E. M. Furst, E. S. Pagac, R. D. Tilton, Ind. Eng. Chem. Res. , Coadsorption of Polylysine and the Cationic Surfactant Cetyltrimethylammonium Bromide on Silica, 1996, 35, 1566.
[9] J. C. Dijt, M. A. C. Stuart, G. J. Fleer, Adv. Colloid Interface Sci., Reflectometry as a tool for adsorption studies, 1994, 50, 79.
[10] J. W. T. Lichtenbelt, W. J. M. Heuvelsland, M. E. Oldenzeel, R. L. J. Zsom, Colloids Surf., B, Adsorption and immunoreactivity of proteins on polystyrene and on silica. Competition with surfactants, 1993, 1, 75.
[11] C. C. Buron, Mise en oeuvre de la réflectométrie laser pour l'analyse de la croissance de films multicouches obtenus par auto-assemblage de polyélectrolytes, Thèse, Université de Franche-Comté, Besançon (2004).
[12] A. F. Monnin, Fonctionnalisations et caractérisations de surfaces par des films polythiophènes et dépôts de particules composites, Thèse, Université de Franche-Comté, Besançon (2010).
[13] M. W. Born, A, Principles of optics, electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light, Pergamon Press, 1970.
[14] N. G. Hoogeveen, M. A. Cohen Stuart, G. J. Fleer, M. R. Böhmer, Langmuir, Formation and Stability of Multilayers of Polyelectrolytes, 1996, 12, 3675.
[15] D. Christophe, P. Jean-Philippe, B. Frank, B. Pierre, S. Jean-Louis, L. Jean-Hervé, C. Bernard, Ellipsométrie Théorie, 2003, base documentaire : TIB143DUO,
[16] Z. Tang, S. T. Donohoe, J. M. Robinson, P. A. Chiarelli, H.-L. Wang, Polymer, Film formation, surface character, and relative density for electrochromic PEI/(PSS:PEDOT) multilayered thin films, 2005, 46, 9043.
[17] R. R. Smith, A. P. Smith, J. T. Stricker, B. E. Taylor, M. F. Durstock, Macromolecules, Layer-by-Layer Assembly of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate), 2006, 39, 6071.

[18] L. J. Van der Pauw, Philips. Res. Rep., A method of measuring the resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, 1958, 13, 1.
[19] D. K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization (2nd ed.), John Wiley & sons, New York, 1998.
[20] J. W. O. P. Blood, The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States, Academic Press, London, 1992.
[21] NIST, Physical Measurement Laboratory - Hall Effect Measurements, [En ligne], Consulté le 23/07/2014.
[22] T. Patois, Elaboration et caractérisation de polymères conducteurs électrosynthétisés : Application à la détection de gaz polluant., Thèse, Université de Franche-Comté, Besançon (2012).
[23] R. J. Hunter, Foundation of colloid science, Oxford University Press, New York, 2001.
[24] D. C. Henry, Proc. R. Soc. London, Ser. A, The Cataphoresis of Suspended Particles. Part I. The Equation of Cataphoresis, 1931, 133, 106.
[25] E. Hückel, Physik Zeitschr, Die Kataphorese der Kugel, 1924, 25, 204.
[26] R. Paillot, J. Phys. Theor. Appl., M. Smoluchowski. — Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs (Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie; mars 1903), 1904, 3, 912.

Chapitre III

Elaboration de

films multicouches conducteurs

$(PDDA/PEDOT:PSS)_n$

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'assemblage d'un film multicouche à base d'un polymère cationique (PDDA) et de deux types de polymères anioniques (PSS et $PEDOT:PSS)_n$. En premier lieu, nous nous sommes intéressés à l'influence de différents paramètres physico-chimiques (pH, force ionique, nature du sel) sur la croissance des films multicouches. Pour cela, la réflectométrie laser a été utilisée et a permis de comparer les croissances des films $(PDDA/PSS)_n$ et $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$.

Puis, des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ ont été élaborés via deux méthodes d'assemblage différentes (dip-coating et spin-coating). En effet, en fonction de la méthode d'assemblage utilisée, des changements de propriétés des films multicouches peuvent être observés.

Enfin, après avoir déterminé les paramètres permettant d'obtenir des films multicouches conducteurs $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$, nous avons cherché à minimiser la quantité de matière isolante présente dans ces films multicouches. Pour cela, des films multicouches ont été élaborés avec des concentrations décroissantes en polyélectrolyte cationique (PDDA). Des mesures d'épaisseur, d'absorbance, d'angles de contact et de conductivité ont été réalisées afin de caractériser les différents dépôts. Certains films multicouches ont également été observés par microscopies optique et électronique.

A. **Assemblage d'un film multicouche $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$: suivi par réflectométrie laser**

Afin d'étudier l'effet des paramètres physico-chimiques (pH, force ionique et nature des ions) sur l'assemblage $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$, la réflectométrie laser a été mise en œuvre. A titre de comparaison, l'assemblage $(PDDA/PSS)_n$ a également été étudié. Le but étant d'estimer l'influence des groupements PEDOT distribués le long de la chaîne de PSS sur la croissance des films multicouches. La technique de réflectométrie laser permet ainsi le suivi *in situ* de l'adsorption de polyélectrolytes et apporte également de nombreuses informations sur la croissance des films. En effet, la variation du signal réflectométrique ($\Delta S/S_0$) nous renseigne sur la quantité de matière adsorbée et sur la cinétique d'adsorption de l'adsorbat.

1. Protocole du suivi de l'adsorption de polyélectrolyte par réflectométrie laser

L'ensemble de cette étude a été réalisée sur des substrats de silicium oxydé (ACM, France). L'épaisseur de la couche de silicium oxydé, déterminée par ellipsométrie, est de 105 ± 2 nm. Les substrats sont préalablement nettoyés dans une solution piranha contenant un tiers d'eau oxygénée (30%) et deux tiers d'acide sulfurique concentrée (98%) pendant 15 minutes puis rincés à l'eau ultra pure. Les solutions de polyélectrolytes sont réalisées avec de l'eau ultra pure possédant une résistivité supérieure à 18 MΩ.cm (Milli-Q Plus, Millipore). Les pH des solutions sont ajustés par ajout d'acide chlorhydrique (Prolabo, 1 $mol.L^{-1}$), ou d'hydroxyde de sodium (Prolabo, pureté > 98%). La concentration en polyélectrolyte (Cp) est de $0.01 g.L^{-1}$. Cette concentration a été choisie puisque la technique de réflectométrie laser nécessite de travailler avec des concentrations faibles en polymère. Les électrolytes ajoutés dans les solutions pour ajuster la force ionique et pour l'étude de l'effet de la nature des ions sur l'adsorption sont : NaCl (Acros Organics, pureté > 99,5%), $CaCl_2$ (Fluka, pureté > 99,5%), $ZnCl_2$ (Fluka, pureté > 98%), $BaCl_2$ (Fluka, pureté > 99%).

Avant chaque première adsorption, une solution saline ayant les mêmes valeurs de pH et de force ionique que les solutions de polyélectrolytes est injectée. Cela permet d'obtenir la ligne de base nécessaire à la détermination du signal de référence S_0. Puis, la première adsorption est réalisée. Etant donné que le substrat de silicium oxydé présente des groupements de surface négatifs, la première étape d'adsorption sera toujours réalisée avec la solution contenant le polyélectrolyte cationique (le PDDA dans cette étude). Enfin, chaque étape d'adsorption dure 10 minutes. Afin de vérifier la répétabilité des résultats obtenus, toutes les mesures ont été répétées deux à trois fois.

Au vu de la littérature [1], nous nous sommes interrogés sur l'ajout d'une étape de rinçage consécutive à l'adsorption d'un polyélectrolyte. Ainsi une première série d'expérience a été réalisée avec une étape de rinçage (5 min) après chaque adsorption. La solution de rinçage est alors identique à celle utilisée en tout début d'expérience pour déterminer le signal de référence S_0. Des films multicouches $(PDDA/PSS)_5$ ont également été réalisés sans étape de rinçage suite à l'adsorption d'un polyélectrolyte (Figure III-1).

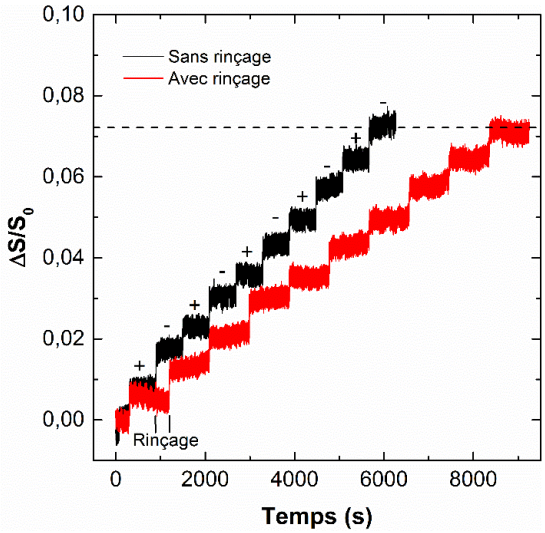


Figure III-1 : Influence d'une étape de rinçage lors de la formation d'un film $(PDDA/PSS)_5$. Cp 0,01g.L^{-1}, NaCl 10^{-2}M, pH 5,5.

Les courbes de la figure III-1 représentent l'évolution du signal réflectométrique en fonction du temps lors de la réalisation d'un film de 5 bicouches $(PDDA/PSS)_5$. Les signes + et – symbolisent respectivement l'injection des polyélectrolytes cationique et anionique. Après chaque injection de polyélectrolyte, le signal réflectométrique augmente, ce qui reflète l'adsorption du polyélectrolyte. Puis le signal réflectométrique se stabilise formant alors un plateau. Dans ce cas, la quantité de polymère adsorbé reste constante, l'adsorption de polyélectrolytes est stoppée. Chaque variation du signal réflectométrique correspond ainsi à une quantité de polyélectrolyte adsorbé.

A partir de ces expériences, on remarque que les plateaux d'adsorption sont atteints à la même valeur de $\Delta S/S_0$ que ce soit avec ou sans étape de rinçage. La quantité de polyélectrolyte déposée sur le substrat de silicium oxydé n'est donc pas sensible à la présence d'une étape de rinçage. Par la suite, on s'affranchira de cette étape supplémentaire pour toutes les expériences réalisées par réflectométrie laser.

2. Influence du pH sur l'assemblage $(PDDA/PSS)_n$ et $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$

Le pH des solutions de polyélectrolyte est un paramètre important lors de la construction d'un film multicouche. En effet, l'ionisation des polyélectrolytes faibles et forts dépend notamment des conditions de pH. Certaines conditions de pH peuvent influencer le nombre de groupements ionisés et ainsi modifier l'adsorption des polyélectrolytes [2-4].

La figure III-2 représente l'influence du pH sur la construction de cinq bicouches de $(PDDA/PSS)_5$ (Figure III-2a), de $(PDDA/PEDOT:PSS_{8000})_5$ (Figure III-2b) et de $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_5$ (Figure III-2c). La variation du signal réflectométrique est représentée en fonction du temps pour des solutions de polyélectrolytes contenant NaCl à 10^{-2} M. Le pH des solutions a été ajusté à pH 3, 5,5 ou 9. Cette gamme de pH a été choisie dans le but de travailler dans des milieux à pH acides ou basiques sans pour autant modifier la force ionique des solutions par ajout excessif d'acide (HCl) ou de base (NaOH). Pour rappel, chaque variation du signal réflectométrique correspond à une quantité de polyélectrolyte adsorbé.

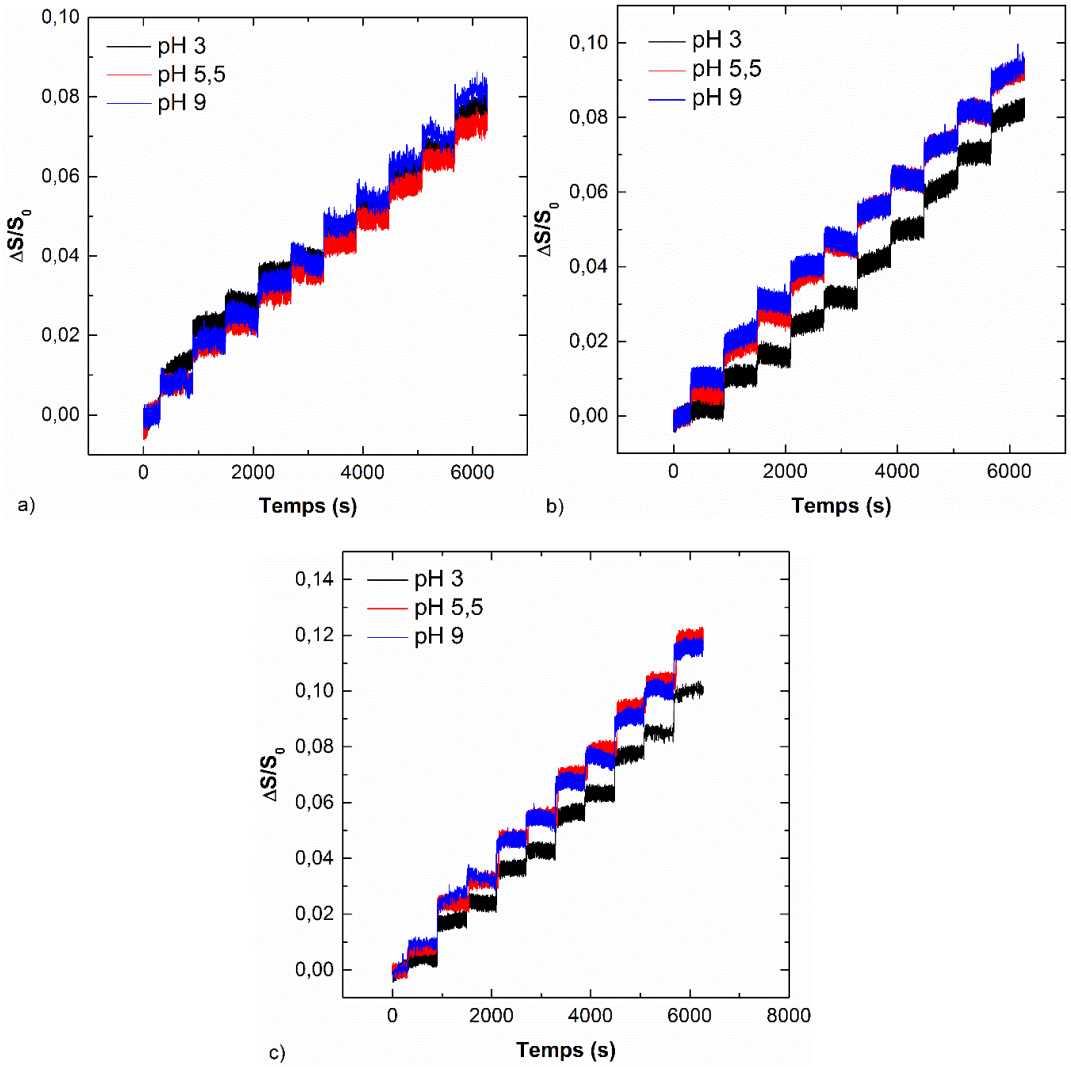


Figure III-2 : Variation du signal réflectométrique en fonction du temps pour différentes valeurs de pH lors de la réalisation de a) $(PDDA/PSS)_5$, b) $(PDDA/PEDOT:PSS_{8000})_5$ et c) $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_5$, Cp 0,01g.L^{-1}, NaCl 10^{-2}M.

Après chaque injection de polyélectrolyte, le signal réflectométrique ($\Delta S/S_0$) augmente rapidement et atteint un plateau. On s'aperçoit que les valeurs finales de $\Delta S/S_0$ sont similaires, quel que soit le pH des solutions et ce pour chaque couple de polyélectrolyte. Les valeurs légèrement inférieures obtenues à pH 9 pour les assemblages concernant les complexes de PEDOT:PSS ne sont pas significatives et correspondent à la marge d'erreur relative aux expériences de réflectométrie laser.

Les quantités de polymères PDDA, PSS, PEDOT:PSS_{8000} et PEDOT:PSS_{PH} adsorbés ne dépendent pas du pH de la solution. Concernant l'assemblage $(PDDA/PSS)_5$, les résultats obtenus sont cohérents puisque le degré d'ionisation des groupements ammonium quaternisés du PDDA et celui des groupements sulfonate du PSS sont indépendants du pH sur toute la gamme étudiée. En effet, le PDDA et le PSS sont considérés comme étant des polyélectrolytes « forts » dans des gammes de pH standards.

Dans le cas des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{8000})_5$ et $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_5$, les résultats montrent que les oligomères de PEDOT présents dans les complexes PEDOT:PSS ne modifient pas l'assemblage des polyélectrolytes. Ainsi, les charges négatives des groupements sulfonate, impliquées dans le processus de liaison par interaction électrostatique avec le polyélectrolyte cationique, ne semblent pas être affectées par la présence des groupements PEDOT le long de la chaîne de PSS. Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse que les complexes PEDOT:PSS peuvent être considérés comme des particules de type cœur-coquille où les oligomères de PEDOT constituent le cœur et le PSS, la coquille [5-7]. Les complexes PEDOT:PSS présentent alors un excès de charges négatives. Dans ces conditions, l'adsorption du PEDOT:PSS est similaire à l'adsorption du PSS.
Pour la suite, le pH des solutions de polyélectrolytes sera ajusté à 5,5. Ce pH a été choisi puisqu'il s'agit du pH naturel de l'eau ultra pure. Il permet alors d'ajuster plus facilement le pH des solutions de polyélectrolytes sans utiliser une trop grande quantité d'acide ou de soude.

3. Influence de la force ionique sur l'assemblage (PDDA/PSS) et $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$

La force ionique *I* est un paramètre essentiel à prendre en considération dans l'étude de la formation de films multicouches de polyélectrolytes. Comme cela a été évoqué au chapitre I, la force ionique peut modifier la conformation des chaînes de polyélectrolyte et ainsi modifier la structure du film formé.

Par conséquent, nous avons étudié par réflectométrie laser, l'effet de la force ionique des solutions de polyélectrolytes sur la croissance des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_5$, $(PDDA/PEDOT:PSS_{8000})_5$ et $(PDDA/PSS)_5$. Quatre forces ioniques, comprises entre 10^{-3} M et 10^{-1} M, ont été testées. Celles-ci ont été ajustées par ajout de NaCl dans les solutions de polyélectrolytes. Dans ce cas, la force ionique est directement égale à la concentration en électrolyte car NaCl est un électrolyte 1:1. La concentration de 3.10^{-3} M en NaCl a été choisie afin de correspondre à une force ionique équivalente à celle des solutions d'électrolytes 2:1 ($BaCl_2$) de concentration 10^{-3} M. Ces dernières sont utilisées dans l'étude de l'effet des cations divalents sur la formation du film multicouche comme nous le verrons dans ce chapitre.

L'influence de la force ionique sur l'adsorption d'un film multicouche de $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$ est visible figure III-3. Sur cette figure, les valeurs du signal réflectométrique mesurées aux plateaux d'adsorption sont représentées en fonction du nombre de couches pour le film $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_5$ et dans l'encadré pour le film $(PDDA/PEDOT:PSS_{8000})_5$. Des résultats similaires (Figure III-4) ont été obtenus dans le cas de la formation du film multicouche $(PDDA/PSS)_5$.

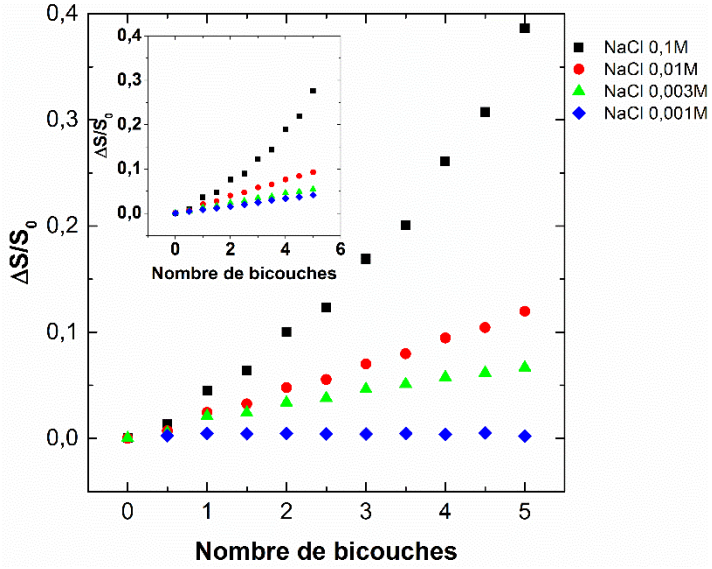


Figure III-3 : Effet de la force ionique sur la croissance d'un film multicouche $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_5$ et en encadré $(PDDA/PEDOT:PSS_{8000})_5$. Concentration en NaCl : ♦:10^{-3}, ▲:3.10^{-3}, ●:10^{-2} et ■:10^{-1} M, Cp 0,01 g.L^{-1}, pH 5,5.

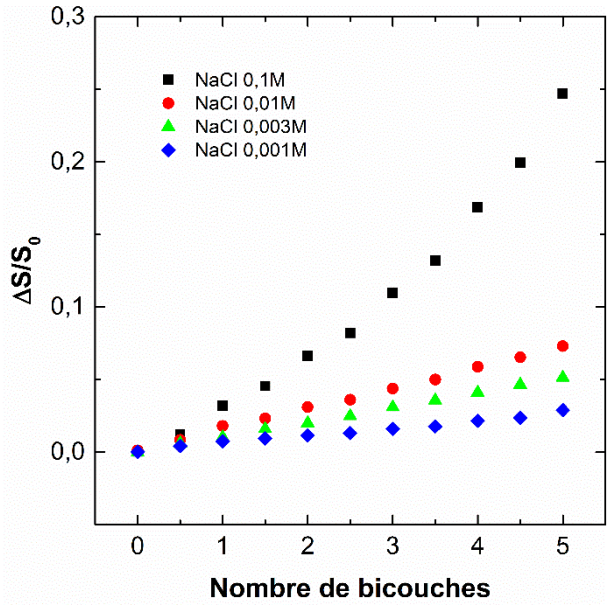


Figure III-4 : Effet de la force ionique sur la croissance d'un film multicouche $(PDDA/PSS)_5$. Concentration en NaCl : ♦:10^{-3}, ▲:3.10^{-3}, ●:10^{-2} et ■:10^{-1} M, Cp 0,01g.L^{-1}, pH 5,5.

On remarque que la concentration en sel influence fortement la quantité de polyélectrolyte adsorbé. Plus la force ionique est élevée et plus la quantité de polyélectrolytes adsorbés est importante. L'effet de la force ionique a déjà été expliqué dans diverses études [8-11]. En effet, Schoeler *et al.* ont travaillé sur l'influence de la concentration en NaCl sur la formation de films multicouches $(PDDA/PSS)_n$ [8]. Ces travaux ont montré que la quantité de polyélectrolytes adsorbés est d'autant plus importante que la concentration en NaCl est élevée. L'augmentation

de la force ionique permet d'accroître l'écrantage des charges des polyélectrolytes et par conséquent de diminuer les interactions répulsives entre groupements chargés présents le long d'une chaîne de polyélectrolyte. Cela a pour incidence de modifier la conformation des chaînes de polyélectrolytes présentes au sein de la solution et leur adsorption sur les surfaces.

A faible force ionique, les chaînes de polymères sont étendues et prennent plus de place sur la surface. De plus, une barrière électrostatique se forme entre les polymères déjà adsorbés et les polymères présents en solution à proximité du substrat. En effet, prenons par exemple l'adsorption d'un polyélectrolyte cationique sur une surface négative. Chaque adsorption d'une chaîne de polymère cationique sur la surface réduit alors le nombre de groupements négatifs portés par les charges du substrat. Lorsqu'une certaine quantité de polymère est adsorbée, il y a surcompensation des charges négatives du substrat par les charges positives des chaînes de polyélectrolytes cationiques. Dans ce cas, il y a formation de la barrière électrostatique. Les chaînes de polyélectrolyte cationique déjà adsorbées empêchent, par répulsion électrostatique, l'adsorption de nouvelles chaînes de polymères [12,13]. L'adsorption est alors stoppée et la quantité de polymère adsorbé devient constante (Figure III-5).

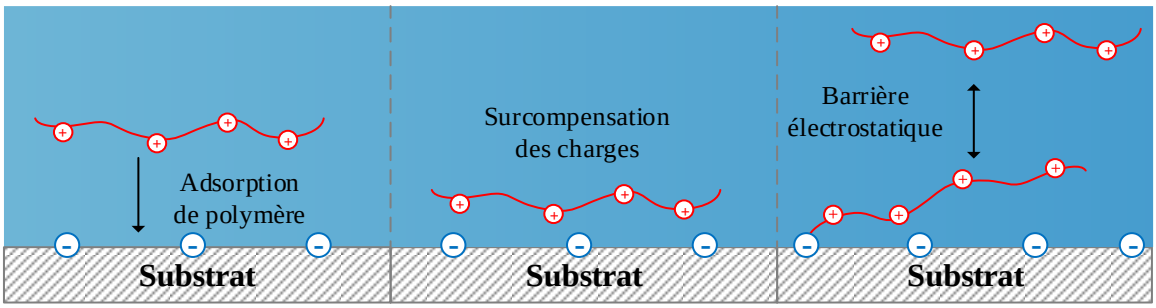


Figure III-5 : Représentation schématique de la formation de la barrière électrostatique.

Quand la force ionique augmente, les chaînes de polyélectrolytes vont adopter progressivement une conformation spatiale de type pelote. L'écrantage des charges étant plus important, une quantité supérieure de polyélectrolyte peut s'adsorber avant la formation de la barrière électrostatique.

Les figure III-3 et figure III-4 permettent également de différencier deux types de croissance. Jusqu'à une concentration en sel de 10^{-2} M, la croissance des films multicouches est linéaire (pour les 5 bicouches formées). Par contre, lorsque la concentration en sel atteint la valeur de 10^{-1} M, la croissance est plutôt de type exponentiel. Durstock *et al.* ont observé une croissance

linéaire lors de la formation de films multicouches $(PAH/PEDOT:PSS_{8000})_5$ pour une concentration en NaCl de 5.10^{-2}M [14]. Cependant, Grunlan *et al.* ont mis en avant une croissance composée de deux régimes linéaires entre de la polyéthylèneimine branché (PEI) et le PEDOT:PSS [15]. Enfin, Agarwal *et al.* ont obtenu une croissance exponentielle lors de l'auto-assemblage $(PEI/PEDOT:PSS)_6$ sur des fibres de bois [16]. Le changement de type de croissance, de linéaire à exponentielle, en fonction de la force ionique a déjà été observé [17]. La portée des interactions électrostatiques équivalente à la longueur de Debye (κ^{-1}) est plus faible quand la force ionique augmente. L'écrantage entre les charges des chaînes de polymère étant accru, les polyélectrolytes peuvent diffuser au sein du film multicouche comme l'ont démontré Picart *et al.* par des mesures au moyen d'un microscope laser confocal [18].

Dans le cas des couples $(PDDA/PSS)_n$ et $(PDDA/PEDOT:PSS_{8000})_n$, les courbes ont la même allure que celle du couple $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$. On peut alors en conclure que les oligomères de PEDOT distribués le long de la chaîne de PSS ne modifient pas le type de croissance des films.

Cependant, le ratio massique PEDOT/PSS semble influencer la quantité de polymère adsorbé. Les valeurs des $\Delta S/S_0$ obtenues après 5 bicouches réalisées avec le PSS, le $PEDOT:PSS_{8000}$ ou le $PEDOT:PSS_{PH}$ sont comparées dans le tableau III-1. La figure III-6 illustre les variations du signal réflectométrique pour une force ionique de $3\ 10^{-3}$M.

	Variation de $\Delta S/S_0$ (Quantité de polymère adsorbé)		
Concentration en NaCl (M)	**PSS**	**$PEDOT:PSS_{8000}$ Ratio 1:20**	**$PEDOT:PSS_{PH}$ Ratio 1:2,5**
10^{-3}	0,027	0,033	0,040
3.10^{-3}	0,050	0,053	0,067
10^{-2}	0,073	0,092	0,119
10^{-1}	0,196	0,276	0,385

Tableau III-1 : Valeurs de $\Delta S/S_0$ obtenues après adsorption de cinq bicouches de polyélectrolyte (PDDA/ polyélectrolyte anionique) en fonction des concentrations en NaCl, Cp 0,01 g.L^{-1}, pH 5,5.

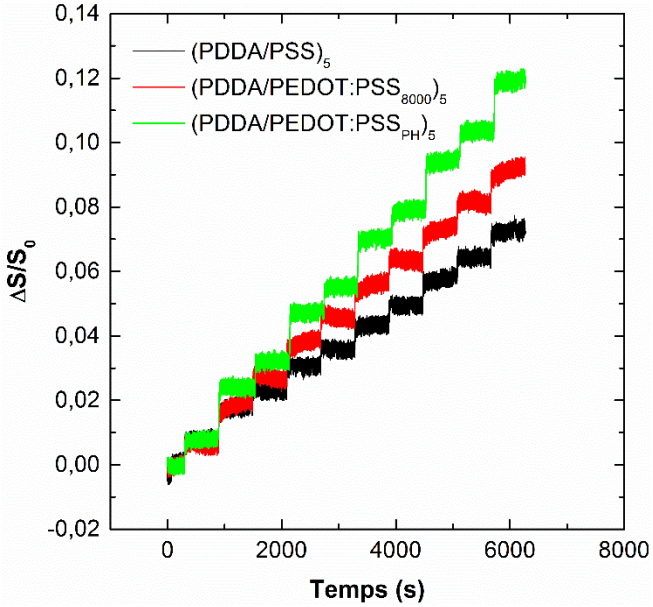


Figure III-6 : Evolution du signal réflectométrique en fonction du type de polymère anionique. Concentration en NaCl 3.10^{-3} M, Cp 0,01 $g.L^{-1}$, pH 5,5.

Quelle que soit la force ionique des solutions, après cinq bicouches de polyélectrolytes adsorbés, la valeur du signal réflectométrique est plus faible lorsque le film est construit avec le PSS, légèrement supérieure dans le cas du $PEDOT:PSS_{8000}$ et la plus grande avec le $PEDOT:PSS_{PH}$. Cet effet est probablement dû à la formation de la barrière électrostatique. En effet, les complexes de $PEDOT:PSS_{PH}$ (ratio PEDOT/PSS 1:2,5) ont plus de groupements sulfonates liés aux chaînes de PEDOT que pour le $PEDOT:PSS_{8000}$ (ratio PEDOT/PSS 1:20). Ainsi, plus le nombre d'oligomères de PEDOT est élevé et plus la quantité de groupements sulfonates libres est faible. Par conséquent, l'excès de charges négatives, qui contribue à la formation de la barrière électrostatique, devrait être plus faible lorsque le ratio PEDOT/PSS est élevé. Avant que le processus d'adsorption soit stoppé, les complexes de PEDOT:PSS peuvent s'adsorber en quantité supérieure sur une surface par rapport à l'adsorption du polyélectrolyte PSS. Le $PEDOT:PSS_{8000}$ par sa faible teneur en PEDOT s'adsorbe en quantité supérieure à celle du PSS mais en quantité inférieure à celle du $PEDOT:PSS_{PH}$.

4. Influence de la nature du sel sur l'assemblage $(PDDA/PSS)_n$ et $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$

Lors d'une précédente étude réalisée au laboratoire, il avait été montré que les cations divalents (calcium, zinc et baryum) présents en solution favorisaient la croissance des films multicouches à base de polyélectrolytes isolants [13]. Nous nous sommes donc intéressés à l'effet de ces ions

divalents sur l'adsorption des polyélectrolytes. Afin de garder le même anion au sein des solutions de polyélectrolyte, tous les sels utilisés sont à base d'ions chlorure. L'évolution de la croissance des films multicouches en fonction de la nature des ions est représentée figure III-7 et figure III-8.

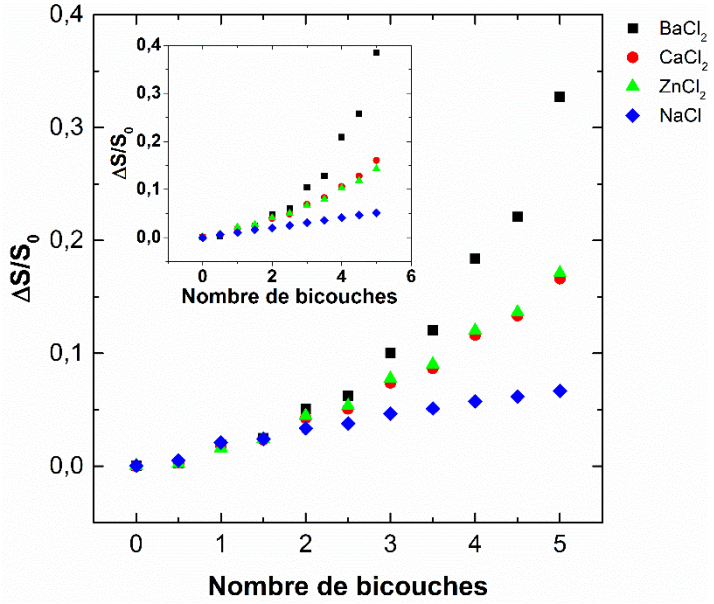


Figure III-7 : Variation du signal réflectométrique en fonction du nombre de bicouches adsorbées lors de la formation des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_5$ et en encadré $(PDDA/PEDOT:PSS_{8000})_5$ - Cp 0,01 g.L^{-1}, pH 5,5, I 3.10^{-3} M.

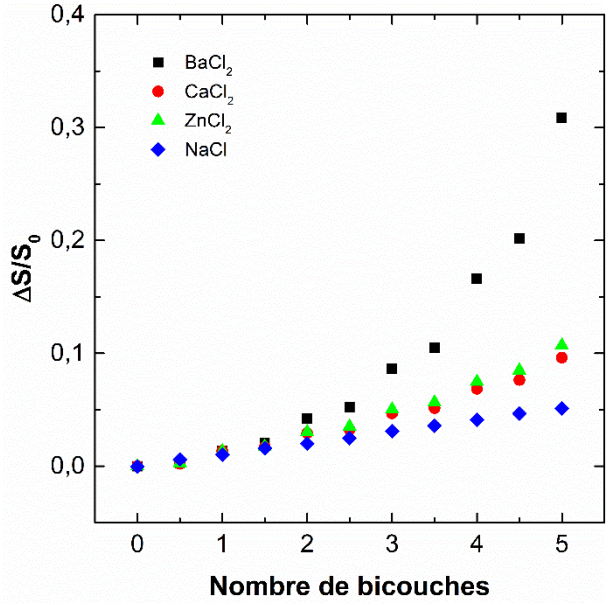


Figure III-8 : Variation du signal réflectométrique en fonction du nombre de bicouches adsorbées lors de la formation des films multicouches $(PDDA/PSS)_5$ Cp 0,01 g.L^{-1}, pH 5,5, I 3.10^{-3} M.

La variation de signal réflectométrique est fortement modifiée en présence d'ions divalents en comparaison à une croissance effectuée en présence d'ions sodium. Pour tous les films réalisés en présence d'ions divalents, la croissance est de type exponentiel alors qu'elle est linéaire lorsque le film multicouche est construit en présence d'ions sodium.
La nature de l'ion divalent utilisé (Ba^{2+}, Ca^{2+} et Zn^{2+}) a également un impact sur la quantité de polyélectrolyte anionique adsorbé. La valeur de $\Delta S/S_0$ des films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_5$ formés en présence d'ion baryum (0,327) est cinq fois supérieure à celle des films formés en présence d'ion sodium (0,067). Les valeurs de $\Delta S/S_0$ sont quasiment identiques pour les films multicouches formés en présence d'ions calcium ou de zinc (respectivement 0,166 et 0,171). Les mêmes tendances sont observées lors de la formation des films $(PDDA/PEDOT:PSS_{8000})_5$ et $(PDDA/PSS)_5$.

Les ions divalents peuvent modifier la croissance du film suivant plusieurs mécanismes. D'une part, ils permettent d'augmenter l'écrantage des groupements chargés des chaînes de polyélectrolytes. Ainsi, les chaînes de polyélectrolytes peuvent se rapprocher davantage les unes des autres et s'adsorber en quantité supérieure avant la formation de la barrière électrostatique. La quantité plus importante de polymère adsorbé en présence de cations baryum par rapport aux deux autres cations divalents (calcium et zinc) peut s'expliquer par la taille des ions. En règle générale, pour une même charge, plus l'ion est petit, plus l'épaisseur de sa couche de solvatation est grande. En effet, l'ion baryum (non hydraté) est plus gros (135 pm) que les ions calcium (100 pm) et zinc (74 pm) [19]. Le nombre de solvatation, c'est-à-dire le nombre de molécules d'eau entourant l'ion est compris entre 3 et 5 pour l'ion Ba^{2+}, entre 8 et 12 pour l'ion Ca^{2+} et entre 10 et 13 pour l'ion Zn^{2+} [20]. La couche de solvatation entourant l'ion baryum étant plus faible que celle entourant les deux autres cations, elle diminue donc moins la portée des interactions électrostatiques. Les charges des groupements sulfonates sont alors plus écrantées par les ions baryum que par les ions calcium ou zinc. Par conséquent, l'adsorption des complexes de PEDOT:PSS est favorisée.
L'augmentation de la quantité de polyélectrolyte adsorbé peut être attribué aux interactions électrostatiques entre les cations divalents et les polyélectrolytes anioniques [21]. En effet, les ions baryum peuvent former des complexes bidentates avec des polyélectrolytes anioniques [22]. Les ions baryum, par leur double charge positive, peuvent s'associer de manière électrostatique aux groupements sulfonates du PSS. Il y a alors formation d'agrégats entre plusieurs complexes de PEDOT:PSS et les cations divalents Ba^{2+}. Ainsi, lorsqu'une chaîne PEDOT:PSS vient s'adsorber, tout l'agrégat s'adsorbe et augmente ainsi la quantité de

polyélectrolyte anionique adsorbé. L'épaisseur des films formés en présence d'ions divalents Ba^{2+} est donc plus importante que ceux formés en présence d'ions monovalents Na^+.
Nous avons par ailleurs observé une précipitation des complexes PEDOT:PSS lorsque ceux-ci sont dans une solution de 10^{-2} M de $BaCl_2$, alors que la solution reste visuellement limpide lorsque le PEDOT-PSS est ajouté dans la solution de NaCl à la même force ionique. Des mesures de viscosité des solutions de PEDOT:PSS en présence de NaCl et de $BaCl_2$ ont été effectuées pour confirmer ces hypothèses. Les résultats seront détaillés dans ce chapitre section B.2.2.

B. **Formation et caractérisations des films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ réalisés par dip-coating ou par spin-coating**

Les techniques de dip-coating et de spin-coating ont été utilisées afin de former des films multicouches. Par ailleurs la technique par dip-coating étant automatisée, elle a permis de former des films à partir d'un grand nombre d'étapes d'adsorption (100 étapes correspondant à 50 bicouches). Notons que la technique de réflectométrie laser ne permet pas de préparer des substrats de taille suffisante pour être analysés par d'autres techniques (absorbance, épaisseur, conductivité…) puisque la surface des dépôts est de l'ordre de quelques millimètres carrés.
Dans cette partie, nous nous intéresserons aux films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ formés par l'intermédiaire de ces techniques. Le $PEDOT:PSS_{8000}$ ne sera plus utilisé par la suite. En effet, bien que les résultats de l'étude par réflectométrie laser indique que la croissance de films multicouches à base de ce polymère soit quasi-identique à celle des films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$, des tests préliminaires n'ont pas permis de détecter la conductivité des films formés avec ce polyélectrolyte conducteur.

1. Protocoles de formation des films multicouches réalisés par dip-coating et spin-coating

Les substrats utilisés sont :

- des wafers de silicium oxydés (ACM, France) de dimensions 2 cm x 1 cm.
- des lames de verre (RS France) de dimensions 2 cm x 4 cm pour les échantillons dédiés aux mesures d'absorbance UV-visible.

Les protocoles de préparation des substrats et des solutions sont identiques à ceux décrits précédemment dans ce chapitre section A.1. Seules les concentrations en polyélectrolytes sont modifiées. Les films multicouches ont été réalisés par dip-coating grâce à l'utilisation de l'automate décrit au chapitre précédent. Chaque étape d'adsorption dure 5 minutes, suivie par une étape de rinçage de 30 secondes. Aucune étape de séchage n'est effectuée. Quatre types de films ont été réalisés : deux en présence de $BaCl_2$ à des concentrations en polymère de 0,01 $g.L^{-1}$ et 1 $g.L^{-1}$ et deux en présence de NaCl avec les mêmes concentrations en polymère (0,01 $g.L^{-1}$ et 1 $g.L^{-1}$).

Les films multicouches réalisés par spin-coating ont été effectués à une vitesse angulaire de 2000 rpm pendant 30 secondes et avec une accélération de 200 $rpm.s^{-1}$. Ces paramètres ont été choisis après différents essais réalisés en faisant varier la vitesse de rotation et le temps de rotation afin d'obtenir des films secs et uniformes après chaque étape d'adsorption. Le contrôle du séchage des films est visuel. Sur les substrats en wafer de silicium oxydé, lorsque le film sèche, différentes couleurs apparaissent relatives aux franges interférométriques. Chaque couleur correspond à une épaisseur donnée. Les films sont considérés comme secs lorsque la couleur est uniforme. Cependant, des molécules d'eau sont probablement présentes à l'intérieur des films. Six types de films ont été réalisés : trois en présence de $BaCl_2$ à des concentrations de 1, 5 et 10 $g.L^{-1}$ en PEDOT:PSS et trois en présence de NaCl à ces trois concentrations en PEDOT:PSS. Dans le but de former des films multicouches conducteurs, la concentration en PDDA est maintenue constante et égale à 1 $g.L^{-1}$ afin de ne pas augmenter l'apport de polymère isolant au sein du film multicouche.

2. Effet de la nature des cations et de la concentration en $PEDOT:PSS_{PH}$ sur l'épaisseur des films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$

2.1. Films réalisés par dip-coating

Les mesures d'épaisseur ont été effectuées par ellipsométrie spectroscopique (Jobin Yvon) pour les films multicouches réalisés avec une concentration en polymère de 0,01 $g.L^{-1}$ et par profilométrie (Veeco) pour les films plus épais obtenus avec les solutions à une concentration en polymère de 1 $g.L^{-1}$ (Figure III-9). L'incertitude de mesure est environ de 5% de la valeur moyenne finale pour les mesures réalisées par profilométrie et de ± 5 nm pour les épaisseurs déterminées par ellipsométrie.

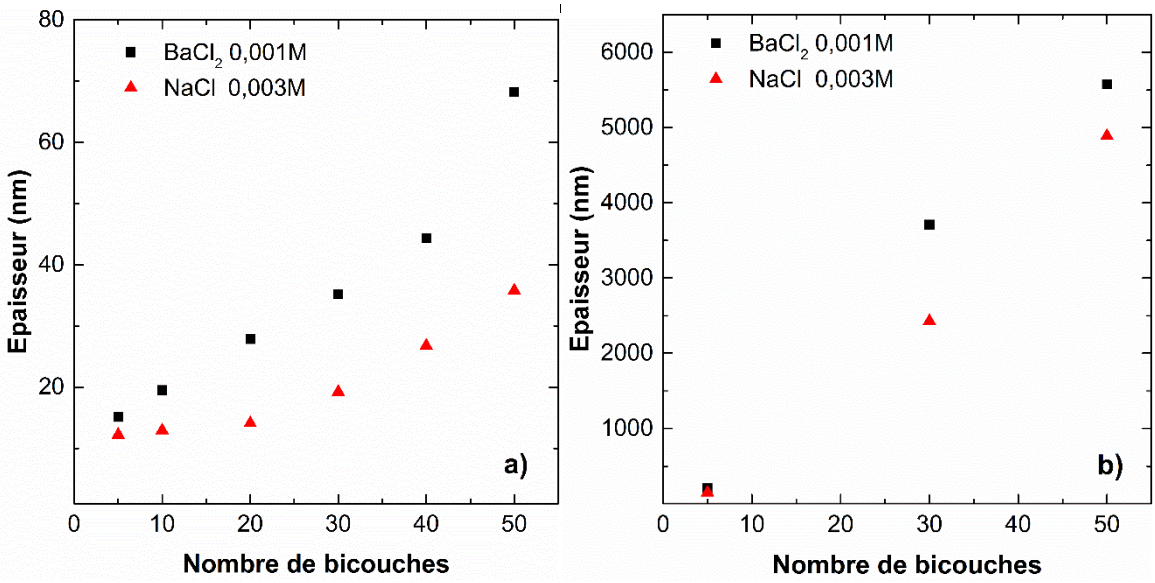


Figure III-9 : Epaisseurs des films de $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ en fonction du nombre de bicouches effectuées par dip-coating,
a) Cp (PDDA et $PEDOT:PSS_{PH})_n$ 0,01 $g.L^{-1}$, mesures par ellipsométrie,
b) Cp (PDDA et $PEDOT:PSS_{PH})_n$ 1 $g.L^{-1}$ mesures par profilométrie.

La concentration en polymère influence fortement l'épaisseur des films. Dans le cas des films formés à partir de solution de PDDA et $PEDOT:PSS_{PH}$ à 0,01 $g.L^{-1}$, l'épaisseur des films obtenus est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, tandis qu'elle est de quelques micromètres lorsque les films sont formés à une concentration en polyélectrolyte de 1 $g.L^{-1}$.

L'épaisseur des films multicouches dépend également de la nature des électrolytes. En effet, elle est plus importante lorsque les films sont construits en présence d'ions baryum. Après adsorption de 50 bicouches de $PEDOT:PSS_{PH}$ à 0,01 $g.L^{-1}$, l'épaisseur obtenue est environ deux fois plus grande (69 nm) que lorsque le film multicouche est construit en présence de NaCl (36 nm). La même tendance est observée lorsque la concentration en polymère est de 1 $g.L^{-1}$, l'écart entre les deux épaisseurs est alors environ de 1 µm. Les mesures d'épaisseurs confortent les observations réalisées par réflectométrie laser. Quelle que soit la concentration en polyélectrolyte, la quantité en polyélectrolyte adsorbé est plus importante lorsque les films sont construits en présence d'ions baryum.

2.2. Films réalisés par spin-coating

La mesure de l'épaisseur des films réalisés par spin-coating a été effectuée par profilométrie (Figure III-10). Afin de s'assurer de la précision de nos mesures d'épaisseur réalisées par profilométrie, des mesures par ellipsométrie ont également été réalisées sur les films de 5 bicouches qui sont les plus fins (Tableau III-2). La cohérence des résultats nous a permis de valider les mesures réalisées par profilométrie.

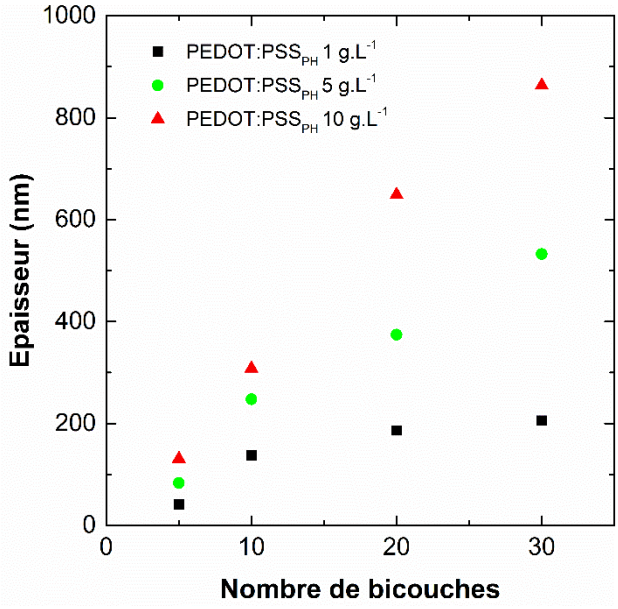


Figure III-10 : Epaisseurs des films de $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ mesurées par profilométrie en fonction du nombre de bicouches réalisées par spin-coating, $C_{PEDOT:PSS}$ 1, 5 et 10 g.L^{-1}, C_{PDDA} 1 g.L^{-1}, pH 5,5, NaCl 3.10^{-3} M.

L'épaisseur des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ réalisés par spin-coating augmente en fonction du nombre de bicouches. Mais la croissance des films est beaucoup plus faible en comparaison avec les épaisseurs obtenues par dip-coating. Pour des solutions de polyélectrolytes de 1 g.L^{-1}, l'épaisseur obtenue après 30 bicouches réalisées par spin-coating en présence de NaCl 3 10^{-3} M est environ de 200 nm alors que dans les mêmes conditions, le film multicouche réalisé par dip-coating atteint environ 2000 nm. L'augmentation de la concentration en PEDOT:PSS permet d'accroître l'épaisseur des films réalisés par spin-coating. Après 30 bicouches (NaCl 3.10^{-3} M), une épaisseur de 864 nm est obtenue pour un film réalisé avec une concentration de 10 g.L^{-1} en $PEDOT:PSS_{PH}$ soit environ quatre fois plus que le film réalisé avec une concentration en polymères de 1 g.L^{-1}.

Par contre, l'utilisation de solutions de polyélectrolyte comportant les ions baryum ne permet pas d'accroître l'épaisseur des films multicouches. L'effet est même inversé puisque les films obtenus en présence de baryum ont une épaisseur inférieure à celle obtenue avec NaCl (Tableau III-2).

Technique de mesure	Nombre de bicouches	NaCl 3.10^{-3} M	$BaCl_2$ 10^{-3} M
		Epaisseur (nm)	Epaisseur (nm)
Ellipsométrie	5	146	121
Profilométrie	5	131	115
	10	308	225
	20	649	565
	30	864	762

Tableau III-2 : Comparaison des épaisseurs des films de $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ en fonction du nombre de bicouches réalisées en présence de NaCl ou $BaCl_2$ ($I = 3.10^{-3}M$), $C_{PEDOT:PSS}$ 10 $g.L^{-1}$, C_{PDDA} 1 $g.L^{-1}$, pH 5,5.

Des mesures de viscosité des solutions permettent d'expliquer ces phénomènes. Les viscosités η des solutions ont été mesurées selon deux méthodes différentes. La première méthode permet, via l'utilisation d'un viscosimètre capillaire de Ubbelohde (tube Schott-Gerate diamètre du capillaire 0,35 mm), de calculer la viscosité d'une solution en fonction du temps t nécessaire à cette solution pour s'écouler par gravité sur une distance donnée. La viscosité est obtenue à partir de la relation suivante :

$$\frac{\eta_{échantillon}}{\eta_{référence}} = \frac{t_{échantillon}}{t_{référence}} \quad (3.1)$$

Connaissant la viscosité et le temps d'écoulement de la solution de référence (eau ultra pure), la viscosité des solutions de polyélectrolytes peut alors être obtenue à partir de la relation suivante :

$$\eta_{échantillon} = \frac{t_{échantillon}}{t_{référence}} * \eta_{référence} \quad (3.2)$$

où $\eta_{référence}$ = 1 mPa.s et $t_{référence}$ = 35,12 s à 20°C.

La deuxième méthode utilise un rhéomètre à contrainte imposée (Kinexus – Malvern) utilisant une géométrie cône-plan. La vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ est mesurée en fonction de la contrainte σ imposée à l'échantillon. Les solutions ayant un comportement newtonien, la viscosité η correspond à la pente de la droite $\sigma = f(\dot{\gamma})$. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont présentés dans le tableau III-3.

Sel	**Polymère en solution**	**Concentration en polyélectrolyte ($g.L^{-1}$)**	**Viscosimètre η (mPa.s)**	**Rhéomètre η (mPa.s)**
$BaCl_2$ 0,001M	-	-	1,01	1,02
	PDDA	1	1,46	1,52
	$PEDOT:PSS_{PH}$	1	1,21	1,21
		5	2,80	2,99
		10	5,55	5,88
NaCl 0,003M	-	-	1,06	1,09
	PDDA	1	1,43	1,44
	$PEDOT:PSS_{PH}$	1	1,23	1,27
		5	3,10	3,41
		10	6,25	6,41

Tableau III-3 : Mesures de viscosité des différentes solutions de polyélectrolytes.

Les mesures de viscosités obtenues par les deux méthodes sont très proches. Les deux techniques utilisées permettent d'obtenir des valeurs de viscosités fiables même pour des viscosités faibles, proches de celle de l'eau.

L'augmentation de la concentration en PEDOT:PSS augmente sensiblement la viscosité des solutions pour les deux types d'électrolytes (NaCl et $BaCl_2$). Cette augmentation de viscosité est à l'origine de l'augmentation de l'épaisseur des films réalisés par spin-coating. En effet, plus une solution est visqueuse et plus les forces nécessaires à son étalement sont importantes. Ainsi une solution de PEDOT:PSS à 10 $g.L^{-1}$ déposée sur un substrat sera plus difficilement

étalée par la force centrifuge du spin-coater qu'une solution à 1 $g.L^{-1}$. Chaque couche formée sera alors plus épaisse.

Ces mesures indiquent également que les viscosités des solutions de PEDOT:PSS en présence de $BaCl_2$ sont inférieures à celles mesurées en présence de NaCl. Ce résultat va dans le sens de la formation de complexes entres les chaînes de PEDOT:PSS et les ions Ba^{2+}. En effet, la formation de complexes va diminuer les interactions solvant-polyélectrolyte, ce qui a tendance à réduire la viscosité. Lors de la formation d'une couche de PEDOT:PSS en présence de $BaCl_2$, les complexes plus volumineux, et donc de masse plus élevée, vont être éjectés par la force centrifuge. L'épaisseur d'une couche sera donc plus faible en comparaison à celle formée en présence de NaCl. Les différences de viscosité des solutions de $PEDOT:PSS_{PH}$ en fonction de la nature du sel confortent l'hypothèse que la présence des ions baryum favorise les interactions intra-chaînes au sein d'un complexe PEDOT:PSS et inter-chaînes entre ions baryum et complexes de PEDOT:PSS. Ce phénomène permet également de corroborer les observations faites concernant le changement de type de croissance préalablement observé par réflectométrie laser (Chapitre III section A.3) ainsi que les épaisseurs de films plus importantes en présence d'ions baryum réalisés par dip-coating.

3. Mesure de l'absorbance des films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$

Les mesures d'absorption UV-visible ont été réalisées afin de s'assurer que les groupements conducteurs PEDOT ne sont pas désorbés lors de la croissance du film multicouche. En effet certaines études évoquent une éventuelle décomplexation entre les oligomères de PEDOT et une macromolécule de PSS que ce soit lors de la croissance d'un film multicouche [14] ou lors d'un post-traitement par une solution saline d'un film spin-coaté [23]. Cette dernière étude évoque une modification des liaisons électrostatiques entre les groupements EDOT et sulfonates par l'ajout de cation. La présence d'une importante quantité de cation pourrait, par écrantage des charges, affaiblir les interactions électrostatiques du complexe PEDOT:PSS et permettre aux oligomères de PEDOT de se détacher de la chaîne de PSS.

Afin d'effectuer les mesures d'absorbance, les polymères ont été adsorbés sur des substrats en verre. Des films multicouches ont été formés en présence de $BaCl_2$ et de NaCl et à une concentration en PEDOT:PSS de 1 $g.L^{-1}$ pour les films par dip-coating tandis qu'ils sont formés en présence de $BaCl_2$ et à une concentration en PEDOT:PSS de 10 $g.L^{-1}$ pour les films par spin-

coating. Les mesures d'absorbance sont effectuées après chaque bicouche (*n*) correspondant aux films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$.

Les complexes de PEDOT:PSS présentent des pics d'absorption à ~195, ~225 et ~240 nm pour le PSS et un pic à ~930 nm pour le PEDOT [24].

Pour les films réalisés par dip-coating, chaque face du substrat est recouverte par un film multicouche. En supposant que les épaisseurs des films multicouches sur chaque face sont équivalentes, l'absorbance mesurée correspond donc à l'absorbance d'un film multicouche d'épaisseur double. Par exemple, la détermination de l'absorbance d'un film de 30 bicouches (épaisseur = 3710 nm) construit par dip-coating correspond en réalité à la mesure de l'absorbance totale due aux films déposés sur chaque face du substrat (7420 nm). Les résultats d'adsorption à 930 nm en fonction de l'épaisseur du film sont présentés figure III-11.

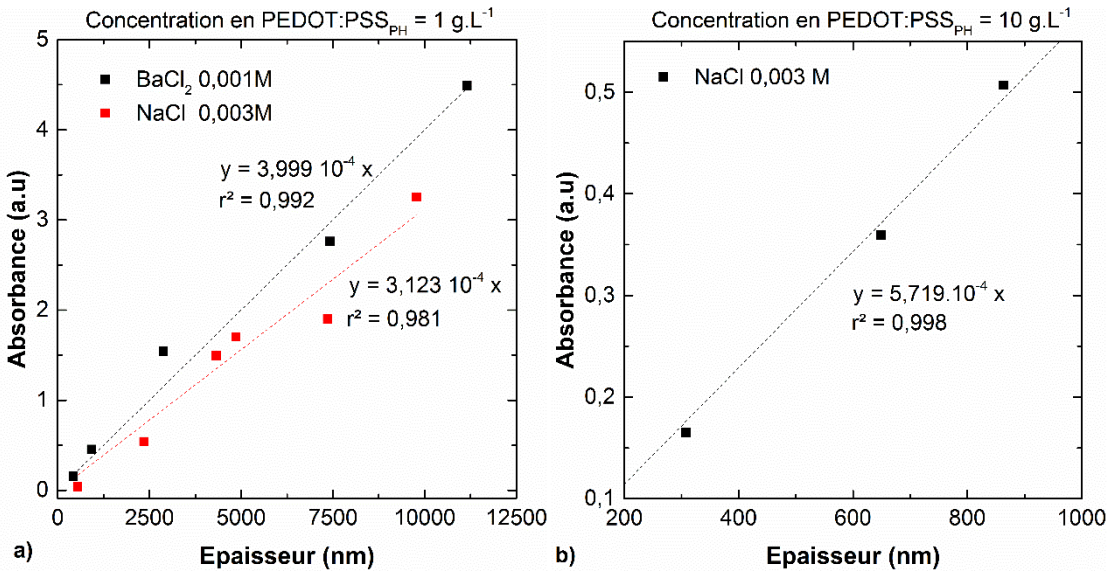


Figure III-11 : Mesure d'absorbance à 930 nm en fonction de l'épaisseur des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$,
a) films réalisés par dip-coating, b) films réalisés par spin-coating.
$C_{PEDOT:PSS}$ 1-10 g.L^{-1}, C_{PDDA} 1 g.L^{-1}, pH 5,5.

Les variations d'absorbance en fonction de l'épaisseur des films sont linéaires quelles que soient les conditions de réalisation de ces films. Des variations d'absorbances linéaires en fonction de l'épaisseur ont déjà été observées par Jiang *et al.* [25] sur des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$ possédant jusqu'à 70 bicouches. Ces valeurs nous indiquent que l'absorbance de ces films suit la loi de Beer-Lambert et surtout nous confirment que les chaînes de PEDOT sont bien intégrées au sein du film multicouche.

Dans le cas de l'absorption par dip-coating à une concentration en PEDOT-PSS de $1 g.L^{-1}$, le coefficient directeur de la droite d'absorbance en fonction de l'épaisseur en présence de $BaCl_2$ ($3,999.10^{-4} cm^{-1}$) est légèrement supérieur à celui obtenu en présence de NaCl ($3,123.10^{-4} cm^{-1}$). Il n'y a donc pas de phénomène de décomplexation significatif des oligomères de PEDOT au sein des complexes PEDOT:PSS. Les interactions entre les charges positives des groupements EDOT et les charges négatives des groupements sulfonates sont suffisamment fortes pour ne pas être altérées par l'approche des cations baryum. Cette interaction est probablement rendue plus forte par la faible miscibilité des chaînes de PEDOT dans l'eau. En effet, contrairement au PSS, l'EDOT présente une solubilité très limitée dans l'eau [26]. Les groupements EDOT auront plutôt tendance à éviter tout contact avec les molécules d'eau et former une barrière protectrice composée de chaînes de PSS autour d'eux.

Les résultats d'absorption UV-visible sont en accord avec les mesures de réflectométrie et confirment que, en présence d'ions Ba^{2+}, l'adsorption des complexes PEDOT:PSS est favorisée.

4. Effet de la nature des cations et de la concentration en polymères sur la conductivité des films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$

Afin d'étudier l'influence, sur la conductivité des films, de la concentration en polyélectrolyte et de la nature des sels utilisés sur la conductivité des films, des mesures de conductivité par la méthode van der Pauw ont été réalisées sur des films de 30 bicouches de $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$. La figure III-12 montre que la conductivité d'un film de polymère dépend de la température [27]. La conductivité augmente avec la température. Ce comportement est caractéristique des matériaux semi-conducteurs. Après un chauffage à 150°C, les valeurs de conductivités obtenues lors du refroidissement sont proches de celles obtenues lors du chauffage. Les films multicouches ne semblent pas subir de dégradation et restent tout à fait stables jusqu'à 150°C.

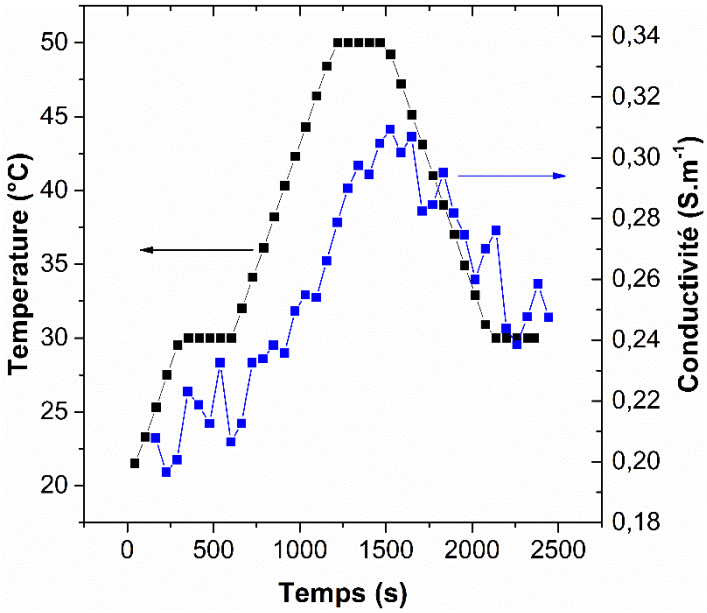


Figure III-12 : Evolution de la conductivité en fonction de la température pour un film multicouche $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_{30}$.

Afin d'éviter toute erreur relative à la variation de la température ambiante de la salle de manipulation, toutes les mesures de conductivités ont été réalisées à une température de 30°C, lorsque la température n'est pas mentionnée.

4.1. Conductivité des films multicouches réalisés par dip-coating

Différentes conditions ont été testées afin de produire des films multicouches conducteurs (30 bicouches) obtenus par dip-coating. Les valeurs de conductivité résultantes de ces essais sont regroupées dans le tableau III-4 (NC : non conducteur, c'est-à-dire pas de conductivité détectée).

Numéro de films	**Cp $g.L^{-1}$**	***I*** **$3\ 10^{-3}$ M**	**Conductivité $S.m^{-1}$**	**Epaisseur nm**
1	0.1	$BaCl_2$	NC	449
2	0.25	$BaCl_2$	NC	810
3	0.375	$BaCl_2$	NC	1321
4	1	$BaCl_2$	**0,24**	**3710**
4*	1	$BaCl_2$	**0,33**	**1842**
5	1	NaCl	**0,18**	**2429**
5*	1	NaCl	**0,31**	**1887**

Tableau III-4 : Conductivité électrique et épaisseur des films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_{30}$. Films n°4 et 5* : filtration de la solution de $PEDOT:PSS_{PH}$ avec un filtre seringue Millipore (taille de pores 0,2 µm) avant réalisation des dépôts, C_{PDDA} 1 $g.L^{-1}$, pH 5,5.*

Aucune conductivité n'est détectée pour tous les films multicouches formés avec une concentration en polyélectrolyte inférieure à 1 $g.L^{-1}$ (Films n°1 à 3 dans le Tableau III-4). Cette information suggère donc qu'il n'y aurait pas suffisamment de complexe PEDOT:PSS adsorbé au sein des films multicouches pour détecter de la conductivité électrique. A partir d'une concentration en $PEDOT:PSS_{PH}$ de 1 $g.L^{-1}$, une conductivité électrique est détectée. Pour les différentes conditions expérimentales de cette étude, les valeurs de conductivité sont comprises entre $1{,}8.10^{-3}$ et $3{,}3.10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ ce qui correspond aux valeurs rencontrées dans la littérature [14,16,28,29]. En effet, les valeurs de conductivité pour des films multicouches à base de PEDOT:PSS varient de $3{,}0.10^{-7}$ à 0,25 $S.cm^{-1}$. Cette vaste gamme de conductivité exprime l'étendue des possibilités permises par l'auto-assemblage de polyélectrolytes. La nature du polyélectrolyte cationique, le ratio en PEDOT des complexes PEDOT:PSS, le nombre de bicouches ou encore la concentration et le type de sel utilisé sont autant de paramètres influençant la conductivité du film multicouche construit.

Les films multicouches que nous avons réalisés sont d'une conductivité moyenne par rapport à la gamme recensée mais ils présentent l'avantage d'une croissance rapide en fonction du nombre de couches. Ces premiers résultats montrent que les films formés en présence de $BaCl_2$ ont une conductivité légèrement supérieure à celle obtenue pour les films formés dans les

mêmes conditions mais en présence de NaCl. Cette conductivité légèrement supérieure s'explique par le fait que les ions Ba^{2+} favorisent l'adsorption des chaînes de PEDOT:PSS.
La taille des complexes de PEDOT:PSS semble avoir une influence sur l'épaisseur et la conductivité des films multicouches. Des expériences d'adsorption ont été réalisées en filtrant au préalable les solutions de polyélectrolytes. Les films formés avec une solution filtrée de PEDOT:PSS présentent une conductivité accrue et une épaisseur moindre par rapport aux films réalisés sans filtrer les solutions (Films n° 4* et 5*). Xia *et al.* et Friedel *et al.* ont montré l'importance de la taille des complexes PEDOT:PSS sur la conductivité des films [30,31]. Cette augmentation de la conductivité peut être due à une structure plus compacte des films. L'adsorption de complexes de PEDOT:PSS de petites tailles permettrait d'obtenir une architecture des films multicouches beaucoup plus favorable au transfert d'électrons au sein du réseau de PEDOT.

Bien qu'intéressante dans l'optique de créer des films multicouches conducteurs, l'étape de filtration ne sera pas conservée. En effet, les mesures de tailles des complexes avant et après filtration n'ayant pas été concluantes, il est difficile d'évaluer l'influence exacte de la filtration sur les complexes en solution et donc sur la formation des films multicouches. De plus, l'étape de filtration induit une perte de quantité de matière inutilisable pour la construction du film. Nous avons donc préféré travailler avec des solutions non filtrées de PEDOT:PSS.

4.2. Conductivité des films multicouches réalisés par spin-coating

Les conductivités des films multicouches obtenus par spin-coating ont été déterminées à différentes températures. L'évolution de la température en fonction du temps est représentée figure III-13.

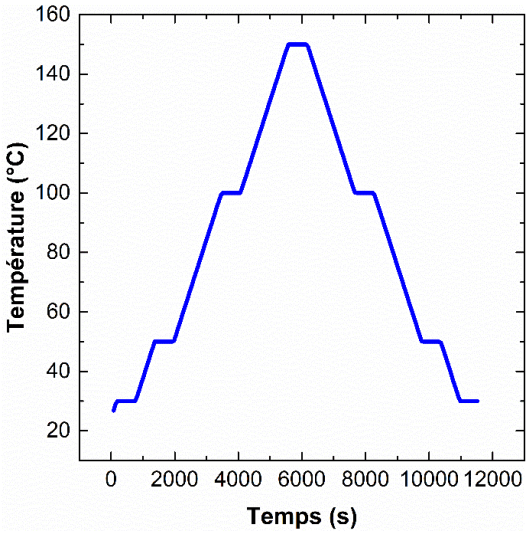


Figure III-13 : Rampe de température utilisée pour déterminer la conductivité des films multicouches à différentes températures.

Les conductivités électriques des films sont déterminées via une rampe de température ascendante de 30 à 150°C puis une rampe de température descendante de 150 à 30°C variant de 2°C.min^{-1}. A 30, 50, 100 et 150°C, la température reste stable pendant 10 minutes. La conductivité donnée à chaque température est la conductivité moyenne des valeurs obtenues pendant 10 minutes. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau III-5. L'incertitude des valeurs de conductivité dépend essentiellement de l'incertitude apportée par la détermination de l'épaisseur. L'incertitude concernant les mesures d'épaisseurs étant environ de 10%, on peut alors estimer que les valeurs de conductivité ont une incertitude de 10%. Toutes les mesures obtenues sont répétables (différentes mesures sur le même échantillon et même type de mesures sur différents échantillons).

Concentration en PEDOT:PSS$_{PH}$ (g.L^{-1})	**Sel**	**Nombre de bicouches**	**Epaisseur (nm)**	**Conductivité (S.m^{-1})**						
				30°C	**50°C**	**100°C**	**150°C**	**100°C**	**50°C**	**30°C**
1	NaCl 0,003 M	5 à 70	-	Pas de conductivité détectée						
5	NaCl 0,003 M	5	83	Pas de conductivité détectée						
		10	248	Pas de conductivité détectée						
		20	374	NV	NV	1,787	2,218	2,215	NV	NV
		30	533	NV	0,916	1,406	1,827	1,606	1,149	NV
10	NaCl 0,003 M	5	131	Pas de conductivité détectée						
		10	308	NV	1,545	2,756	3,701	3,243	2,265	NV
		20	649	0,986	1,009	1,735	2,548	2,144	1,441	1,194
		30	864	0,570	0,959	2,103	3,058	2,537	1,544	0,863
10	$BaCl_2$ 0,001 M	5	115	Pas de conductivité détectée						
		10	225	NV	2,542	4,426	6,117	5,305	3,632	NV
		20	565	1,167	1,617	3,365	4,731	3,985	2,627	1,813
		30	762	0,863	1,553	3,465	5,088	4,209	2,501	1,492

Tableau III-5 : Mesures de conductivités électriques obtenues pour les films réalisés par spin-coating (NV : les conditions de validité de la mesure ne sont pas atteintes), C_{PDDA} 1 g.L^{-1}, pH 5,5.

Aucune conductivité n'a été détectée pour les films multicouches réalisés avec une concentration en PEDOT:PSS de 1 g.L^{-1}. Même en réalisant un film de 70 bicouches, aucune conductivité n'est mesurée alors que la construction par dip-coating d'un film $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_{30}$ dans les mêmes conditions, permet d'obtenir un film multicouche conducteur. Ce résultat nous permet de constater que la méthode d'assemblage influence la construction des dépôts ce qui modifie donc les propriétés conductrices finales des films multicouches. On peut alors supposer que par spin-coating, les groupements PEDOT ne sont pas suffisamment interconnectés pour assurer la circulation du courant.

Malgré un temps de construction des films plus court, la méthode par spin-coating n'est pas la plus intéressante puisqu'elle nécessite de fortes concentrations en polymères conducteurs. En effet, les premières conductivités détectées concernent les films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$ obtenus à une concentration en PEDOT:PSS de 5 $g.L^{-1}$. On obtient des valeurs voisines de 2 $S.m^{-1}$ pour des températures supérieures et égales à 100°C. Aux températures inférieures, les conditions de validité de la mesure ne sont pas atteintes.

De même que pour les films réalisés par spin-coating, les films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ voient leurs conductivité augmenter en fonction de l'augmentation de la température et restent tout à fait fonctionnels jusqu'à 150°C. La conductivité des films multicouches réalisés en présence de $BaCl_2$ est également supérieure à celle obtenue pour les films réalisés en présence de NaCl. Ce résultat peut s'expliquer par la formation d'agrégats provenant des cations Ba^{2+}. En effet, le rapprochement des groupements conducteurs permet alors de faciliter la circulation du courant et favorise la conductivité du film.

4.3. Comparaison des méthodes d'assemblage sur la formation des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$

Les films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ réalisés par dip-coating ou spin-coating ne possèdent pas les mêmes caractéristiques. L'auto-assemblage par dip-coating permet d'obtenir des films conducteurs à partir d'une concentration relativement faible en polymère conducteur (1 $g.L^{-1}$) mais la conductivité maximale détectée reste faible (0,33 $S.m^{-1}$ à 30°C). De plus, les films obtenus sont épais et les épaisseurs dépassent aisément les 2 µm après 30 bicouches déposées.

A concentration identique en $PEDOT:PSS_{PH}$ (1 $g.L^{-1}$), l'auto-assemblage par spin-coating ne permet pas d'obtenir des films multicouches conducteurs. La conductivité est détectée pour des valeurs de concentration en polymère supérieures (5 et 10 $g.L^{-1}$). Les conductivités obtenues sont d'autant plus élevées que la concentration en $PEDOT:PSS_{PH}$ est grande. En revanche, à nombre de bicouches identique, l'épaisseur des films multicouches formés est bien inférieure (< 1 µm) à celle obtenue par dip-coating.

Pour la suite, nous avons privilégié l'auto-assemblage par dip-coating. L'utilisation d'une concentration plus faible en $PEDOT:PSS_{PH}$ et la croissance rapide en fonction du nombre de couches des films multicouches sont deux avantages significatifs apportés par cette méthode.

C. **Influence de la concentration en polymère cationique non conducteur sur l'assemblage des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$**

La modification de certains paramètres (concentration en $PEDOT:PSS_{PH}$, nature et concentration des sels, méthode d'assemblage) a permis d'obtenir des films multicouches conducteurs. Toutefois, il a semblé intéressant d'étudier l'influence de la concentration en PDDA sur la construction des films multicouches et son impact sur les valeurs de conductivités. En effet, le PDDA est un polyélectrolyte cationique nécessaire à l'assemblage multicouche avec le PEDOT:PSS mais il n'est pas conducteur électrique. En se basant sur les résultats précédents qui ont permis d'obtenir des films multicouches conducteurs par dip-coating (concentration en PDDA et $PEDOT:PSS_{PH}$ égale à 1 $g.L^{-1}$, sel de fond NaCl 3.10^{-3} M ou $BaCl_2$ 1.10^{-3} M), nous avons déterminé la quantité minimale de PDDA nécessaire à l'assemblage des polyélectrolytes pour former des films conducteurs.

1. Protocole d'élaboration des films multicouches

La technique par dip-coating nécessitant moins de polymères que par spin-coating et étant automatisée, les films multicouches ont été construits par dip-coating via l'utilisation de l'automate afin de former des films de 10 à 50 bicouches. La concentration en $PEDOT:PSS_{PH}$ est fixée à 1 $g.L^{-1}$. Les concentrations en PDDA varient de 0,25 à 1 $g.L^{-1}$. Les solutions de polyélectrolytes et de rinçages sont réalisées en présence de NaCl (3.10^{-3} M) ou $BaCl_2$ (1.10^{-3} M) et ajustées à pH 5,5. Les films sont réalisés sur substrats en verre ou en silicium oxydé en fonction des caractérisations effectuées. Les étapes d'adsorption et de rinçage durent respectivement 5 minutes et 30 secondes.

2. Effet de la concentration en PDDA sur l'épaisseur des films

La première caractéristique évaluée est l'épaisseur des films multicouches obtenus en présence de $BaCl_2$ ou de NaCl. Les mesures d'épaisseur pour les différents films ont été réalisées par profilométrie. L'évolution des épaisseurs en fonction de la concentration en PDDA est représentée figure III-14.

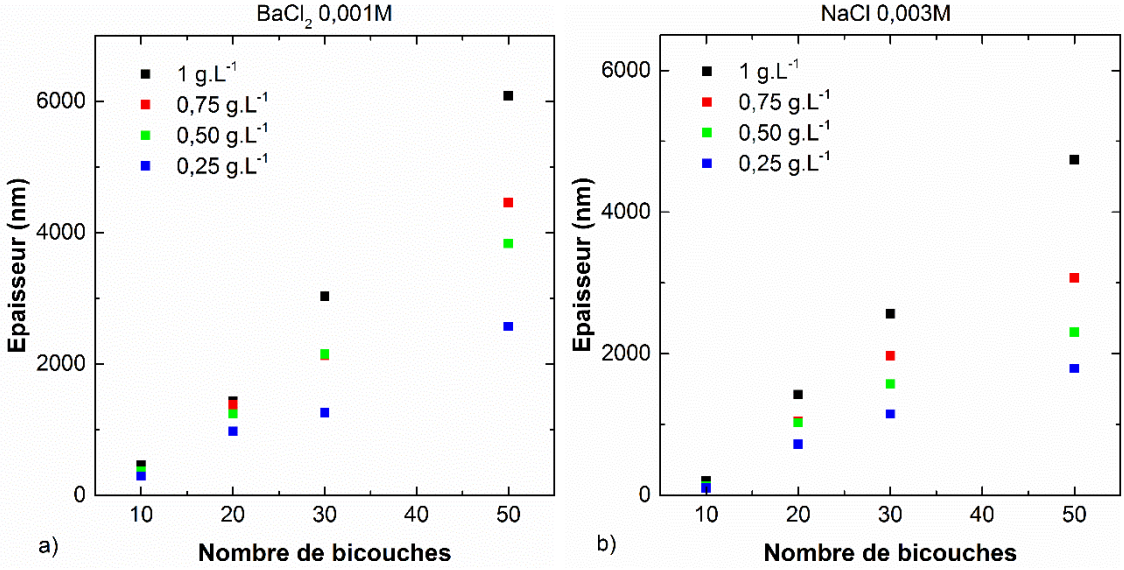


Figure III-14 : Evolution des épaisseurs en fonction du nombre de bicouches réalisées pour différentes concentrations en PDDA
a) en présence de $BaCl_2$ et b) en présence de NaCl.
$C_{PEDOT:PSS}$ 1 g.L^{-1}, C_{PDDA} 0,25 - 1 g.L^{-1}, pH 5,5.

Une concentration de 0,25 g.L^{-1} en PDDA est suffisante pour former un film multicouche $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$. En revanche, quelle que soit la nature du sel utilisé, la croissance du film multicouche dépend de la concentration en PDDA. Pour obtenir une même épaisseur, plus la concentration en PDDA est faible et plus le nombre de bicouches nécessaire est important. Par exemple, le nombre de bicouches est doublé entre un film construit en présence de $BaCl_2$ avec une concentration en PDDA de 0,25 g.L^{-1} (50 bicouches pour ~2000 nm) et un film de même épaisseur construit avec une concentration en PDDA de 1 g.L^{-1} (~25 bicouches).

Une tendance concernant la croissance des films multicouches peut être obtenue en linéarisant les mesures d'épaisseurs en fonction du nombre de bicouches. Pour les films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ formés avec NaCl et 0,25 g.L^{-1} de PDDA, l'épaisseur moyenne par bicouche est de 35 nm alors qu'elle est environ de 88 nm lorsque la concentration en PDDA est de 1 g.L^{-1}. La diminution des concentrations en polyélectrolytes impacte directement la quantité de polymères adsorbés. De plus, les travaux de Roques-Carmes *et al.* [32] ont montré par réflectométrie laser que plus la concentration en polyélectrolyte est élevée et plus la quantité de polymères adsorbés est importante, le tout favorisé par une cinétique plus rapide. Dans notre cas, cela signifie que pour un temps d'adsorption de 5 minutes, la quantité de matière adsorbée est suffisante pour former un film multicouche avec une faible concentration en PDDA mais

que cette quantité de polymères adsorbés peut être augmentée si la concentration en polyélectrolyte est accrue.

Les films formés en présence de $BaCl_2$ ont une croissance supérieure à ceux réalisés en présence de NaCl. Cette constatation est valable quelle que soit la concentration en PDDA. Ainsi lorsque la concentration en polyélectrolyte cationique est de 1 $g.L^{-1}$, l'épaisseur moyenne d'une bicouche est environ de 110 nm en présence des ions Ba^{2+} alors qu'elle n'est que de 88 nm en présence d'ion Na^+. Ces résultats confirment à nouveau le fait que les cations divalents baryum favorisent la croissance des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$. Par ailleurs, une différence de coloration des échantillons est observable visuellement (Figure III-15). Pour une même concentration en PDDA, la couleur bleue (couleur de la solution de PEDOT:PSS) des échantillons est plus foncée lorsque le nombre de bicouches augmente. De plus, les échantillons arborent une couleur bleue avec beaucoup moins de bicouches lorsqu'ils sont construits en présence d'ions baryum.

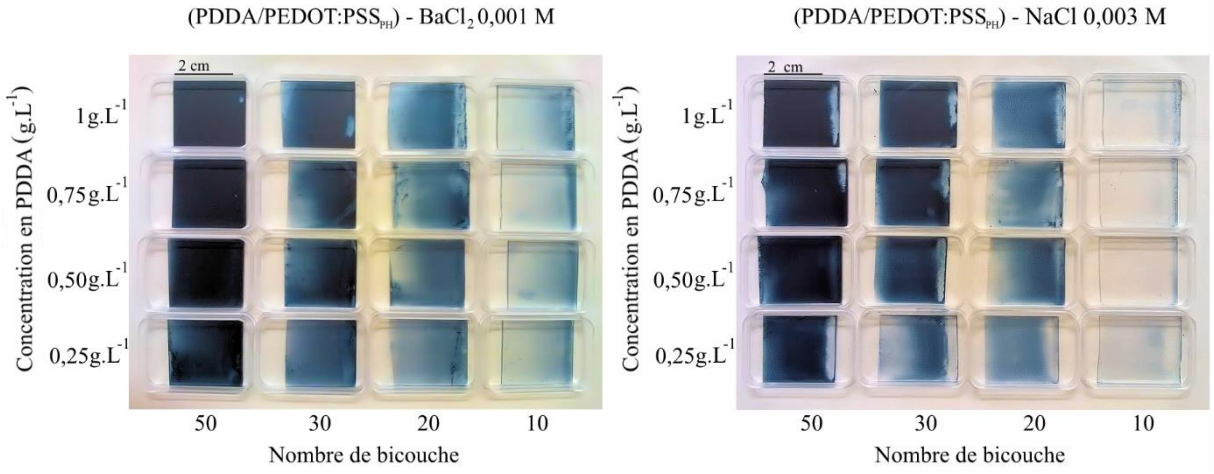


Figure III-15 : Photographie des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ construits sur substrat en verre.

3. Effet de la concentration en PDDA sur l'absorbance des films multicouches

L'absorbance des films multicouches a été déterminée à 930 nm, longueur caractéristique des groupements EDOT, pour tous les films construits à différentes concentrations en PDDA. Les mesures d'absorbances ont été effectuées afin d'analyser l'éventuel impact d'une diminution de la concentration en PDDA sur la présence des oligomères de PEDOT au sein des films multicouches. Les absorbances obtenues pour les films multicouches construits en présence de

$BaCl_2$ sont données figure III-16. Comme expliqué précédemment, les films multicouches sont réalisés par dip-coating, la croissance s'effectue de chaque côté des substrats en verre. Ainsi, le faisceau lumineux traverse l'équivalent de deux épaisseurs de films multicouches, c'est pourquoi le nombre de bicouches a été multiplié par deux sur la figure III-16.

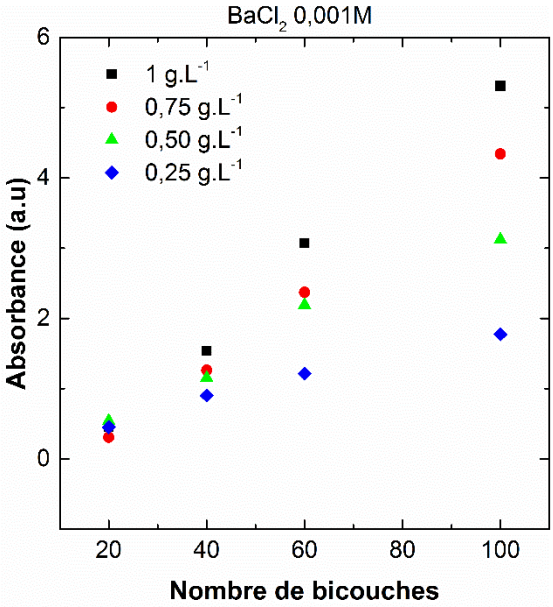


Figure III-16 : Evolution de l'absorbance en fonction du nombre de bicouches pour les films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ construits avec différentes concentrations en PDDA $C_{PEDOT:PSS}$ 1 g.L^{-1}, C_{PDDA} 0,25 - 1 g.L^{-1}, $BaCl_2$ 10^{-3} M, pH 5,5.

D'un point de vue général, l'absorbance du PEDOT croît de façon linéaire en fonction du nombre de bicouches réalisées. Cette croissance linéaire est valable quelle que soit la concentration en PDDA. Pour un nombre de bicouches défini, l'absorbance est d'autant plus importante que la concentration en PDDA est élevée. Cela signifie que la quantité de PEDOT:PSS adsorbé augmente lorsque la concentration en PDDA croît.

En comparant l'absorbance à 930 nm en fonction de l'épaisseur du dépôt, on s'aperçoit que les films suivent la même loi d'absorption (Figure III-17).

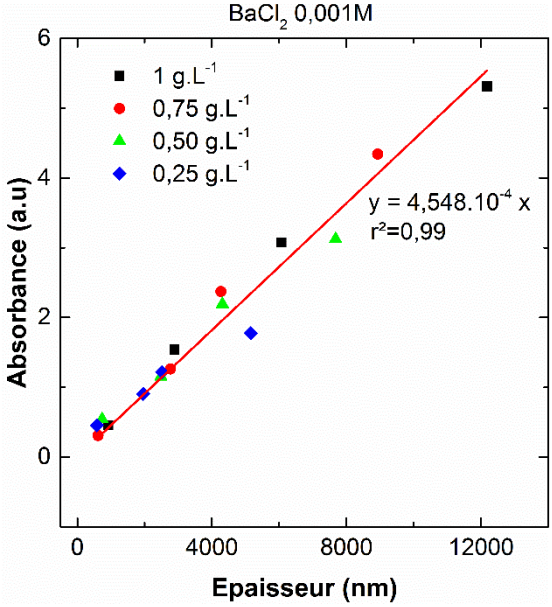


Figure III-17 : Evolution de l'absorbance en fonction de l'épaisseur pour les films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ construits avec différentes concentrations en PDDA. $C_{PEDOT:PSS}$ 1 g.L^{-1}, C_{PDDA} 0,25 - 1 g.L^{-1}, $BaCl_2$ 10^{-3} M, pH 5,5

En effet, quelle que soit la concentration en PDDA, une seule loi d'absorption relie l'absorbance à 930 nm des groupements EDOT à l'épaisseur des films. La concentration en PDDA semble influencer à la fois l'épaisseur des dépôts et la quantité d'oligomère présent au sein des films multicouches. Comme schématisé figure III-18, à faible concentration en PDDA, il faut réaliser plus de bicouches de polyélectrolytes que lorsque la concentration en PDDA est plus élevée pour former des dépôts de même épaisseur. De plus, à épaisseur identique, on obtient des valeurs d'absorbances similaires quelle que soit la concentration en PDDA (quantités similaires de complexes PEDOT:PSS dans le film).

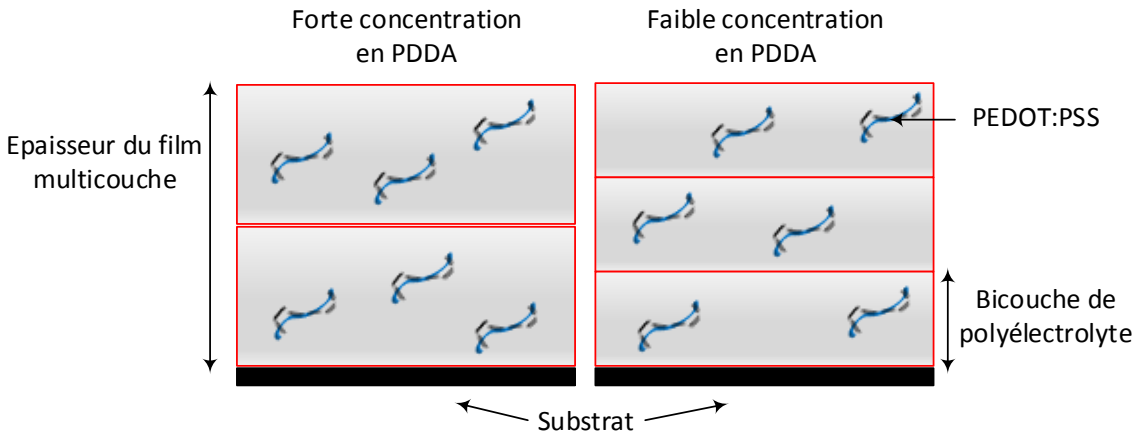


Figure III-18 : Schématisation de l'effet de la concentration en PDDA sur un film $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$.

Les mêmes conclusions peuvent être faites pour les films multicouches formés en présence de NaCl. La figure III-19 lie l'absorbance en fonction de la concentration en PDDA pour les films réalisés en présence de $BaCl_2$ et de NaCl.

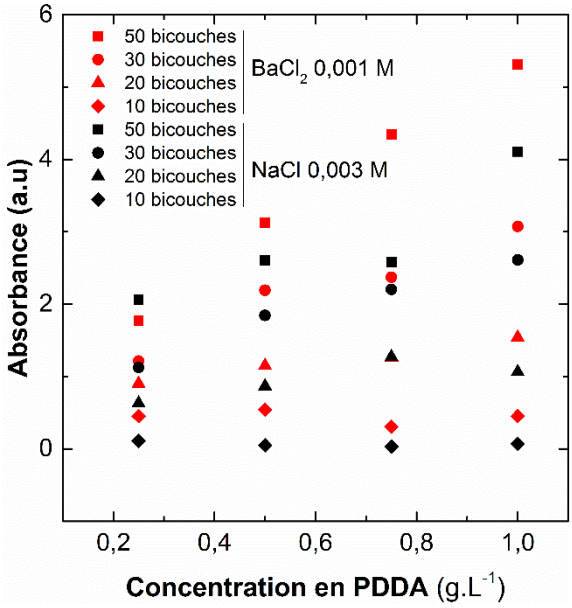


Figure III-19 : Evolution de l'absorbance en fonction de la concentration en PDDA pour les films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$.
$C_{PEDOT:PSS}$ 1 g.L^{-1}, C_{PDDA} 0,25 - 1 g.L^{-1}, $BaCl_2$ 10^{-3} M, pH 5,5

D'une manière générale, les absorbances augmentent avec la concentration en PDDA quelle que soit la nature du sel utilisé. Lorsque la concentration en PDDA est élevée, la quantité de polymère isolant adsorbé est plus grande. Par conséquent, les complexes de PEDOT:PSS peuvent s'adsorber en quantité supérieure. Par ailleurs, les absorbances sont plus élevées pour les films réalisés en présence de $BaCl_2$. Comme il a été observé précédemment par réflectométrie laser, la présence des cations baryum favorise la croissance des films multicouches quelle que soit la concentration en polyélectrolyte cationique.

4. Effet de la concentration en PDDA sur la conductivité des films

Afin d'évaluer l'impact de la concentration en polymère isolant (PDDA) sur la conductivité des films, la technique de van der Pauw a été utilisée pour caractériser les films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ obtenus avec différentes concentrations en PDDA.

4.1. Evolution de la conductivité

Les films multicouches réalisés avec différentes concentrations en PDDA, en présence de NaCl ou $BaCl_2$ ont été soumis à différentes températures, suivant un protocole identique à celui décrit section B.4.2. Les données obtenues sont regroupées dans le tableau III-6.

PEDOT:PSS_{PH} 1 g.L^{-1} - NaCl 0,003M								
Concentration en PDDA (g.L^{-1})	**Nombre de bicouches**	**Conductivité (S.m^{-1})**						
		30°C	**50°C**	**100°C**	**150°C**	**100°C**	**50°C**	**30°C**
1	30	0,113	0,127	0,166	0,209	0,185	0,172	0,180
0,75	30	0,204	0,235	0,312	0,390	0,347	0,298	0,252
PEDOT:PSS_{PH} 1 g.L^{-1} - $BaCl_2$ 0,001M								
Concentration en PDDA (g.L^{-1})	**Nombre de bicouches**	**Conductivité (S.m^{-1})**						
		30°C	**50°C**	**100°C**	**150°C**	**100°C**	**50°C**	**30°C**
1	50	0,072	0,091	0,131	0,194	0,167	0,139	0,107
	30	0,119	0,111	0,161	0,203	0,179	0,128	0,127
0,75	50	0,110	0,079	0,122	0,158	0,132	0,091	0,093
	30	0,153	0,148	0,216	0,270	0,241	0,201	0,215
0,50	50	0,110	0,094	0,108	0,137	0,119	0,096	0,102
	30	0,217	0,229	0,305	0,403	0,363	0,279	0,226
0,25	50	0,163	0,168	0,269	0,366	0,315	0,206	0,147
	30	0,432	0,446	0,589	0,794	0,710	0,673	0,634

Tableau III-6 : Conductivités des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ mesurées à différentes températures.

Pour tous les films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ présentant une conductivité électrique, les valeurs de conductivité augmentent en fonction de la température jusqu'à atteindre une valeur maximale obtenue après chauffage à 150°C. Puis la conductivité électrique

diminue pour retrouver des valeurs voisines de celles obtenues lors de la montée en température. Le fonctionnement des films multicouches conducteurs ne semble pas être altéré par un chauffage à 150°C.

Pour les films construits en présence de NaCl, seules deux conditions permettent d'obtenir des films conducteurs : des films de 30 bicouches construits avec des solutions de PDDA de concentrations égales à 0,75 et 1 $g.L^{-1}$. Les films réalisés avec des concentrations inférieures à 0,75 $g.L^{-1}$ et/ou avec un nombre de bicouches inférieur à 30 ne présentent pas de conductivité. Deux possibilités peuvent être évoquées. D'une part, la croissance modérée des films multicouches formés avec des faibles concentrations en PDDA et un nombre faible de bicouches ne permet pas d'adsorber une quantité suffisante de PEDOT nécessaire à la conductivité du film. D'autre part, en présence de NaCl il n'y a pas de formation d'agrégats de PEDOT:PSS. Les oligomères de PEDOT ne sont alors peut-être pas assez interconnectés pour assurer la circulation du courant.

Pour les films construits en présence de $BaCl_2$, la conductivité est détectée pour les films formés de 30 et 50 bicouches quelle que soit la concentration des solutions de PDDA comprise entre 0,25 et 1 $g.L^{-1}$. Dans le cas des films multicouches ne présentant pas de conductivité électrique, deux cas peuvent être considérés.
Si la concentration en PDDA est faible (0,25 et 0,50 $g.L^{-1}$) en présence de NaCl et/ou que le nombre de bicouches n'est pas très important (10 et 20 bicouches), les faibles valeurs d'absorbance semblent indiquer que la quantité de groupements PEDOT n'est pas suffisante pour assurer la conductivité.
Le second cas concerne les films élaborés avec des concentrations plus importantes en PDDA (0,75 et 1 $g.L^{-1}$). Prenons par exemple les valeurs suivantes (Tableau III-7) :

Concentration en PDDA ($g.L^{-1}$)	**Nombre de bicouches**	**Epaisseur (nm)**	**Absorbance à 930 nm**	**Conductivité mesurée**
1	20	1439	1,54	Non
0,75	20	1384	1,26	Non
0,25	30	1257	1,22	Oui

Tableau III-7 : Comparaison de valeurs d'épaisseurs et d'absorbances concernant trois films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$, $BaCl_2$ 10^{-3} M.

Pour des épaisseurs de films proches, les valeurs d'absorbance sont quasiment identiques. La quantité de groupements EDOT présents au sein des films multicouches peut alors être considérée comme similaire. Or, seul le film multicouche réalisé avec une concentration en PDDA de 0,25 $g.L^{-1}$ présente de la conductivité électrique. Il est difficile de conclure sur les mécanismes d'adsorption permettant de générer des films multicouches conducteurs mais quelques hypothèses peuvent être suggérées. La formation d'un film conducteur nécessite un nombre plus important de bicouches pour atteindre la même épaisseur. L'augmentation du nombre de bicouches à faible quantité de polyélectrolyte adsorbé peut favoriser l'interconnexion des oligomères de PEDOT et ainsi faciliter la conductivité. La seconde hypothèse est que la quantité de polymère isolant adsorbé est trop importante lorsque la concentration en PDDA est élevée. La résistivité du film est alors trop élevée pour que la technique de mesure puisse détecter un phénomène de conduction électrique.

Les valeurs de conductivité des films formés en présence de $BaCl_2$ après 50 bicouches sont inférieures à celles obtenues après 30 bicouches. Ce constat peut interpeller puisqu'en déposant plus de bicouches, on aurait pu penser que la conductivité allait augmenter ou se stabiliser.
En analysant les données, il s'avère qu'un film de 50 bicouches a une épaisseur moyenne environ deux fois plus importante qu'un film formé par 30 bicouches. Or, les valeurs des conductivités à 30°C sont approximativement deux fois plus faibles pour les films de 50 bicouches par rapport à celles des films de 30 bicouches. Pour rappel, les valeurs de conductivité sont normalisées par rapport à l'épaisseur du film. Une des suggestions permettant de comprendre ce phénomène est d'émettre l'hypothèse qu'à partir d'une certaine épaisseur, seule une partie du film multicouche participe au phénomène de conduction comme schématisé figure III-20.

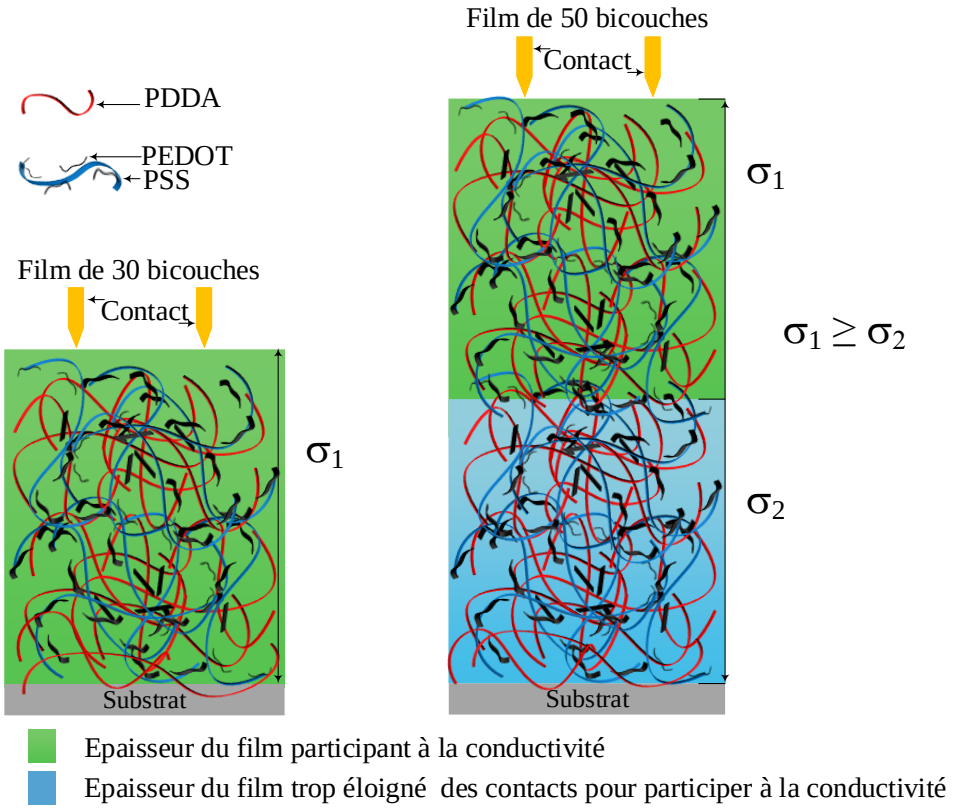


Figure III-20 : Représentation schématique de l'effet de l'augmentation du nombre de bicouches adsorbées sur la conductivité de films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$.

En supposant que la totalité de l'épaisseur d'un film $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_{30}$ participe au phénomène de conduction, cela signifie que les électrons circulent librement au sein du film jusqu'aux contacts par l'intermédiaire des groupements PEDOT. En revanche, au-delà d'une épaisseur limite, la conductivité diminue. Dans ce cas, il semblerait qu'une partie des électrons n'atteigne pas les contacts, cela peut être probablement occasionné par de mauvais enchevêtrements des groupements PEDOT ou par la présence d'une quantité de polymère isolant trop importante au sein du film. Les électrons des groupements PEDOT issus des premières bicouches déposées ont alors une probabilité plus faible d'atteindre les contacts par rapport aux électrons des bicouches supérieures. Ainsi, seule la moitié supérieure du film multicouche contribuerait aux propriétés conductrices. Les électrons se déplaçant préférentiellement vers la zone la plus conductrice, cette hypothèse n'est valide que si la conductivité de la partie inférieure des films multicouches est supposée inférieure ou égale à la conductivité de la partie supérieure.

Pour rappel, la mesure de la conductivité s'effectue par l'intermédiaire de 4 contacts disposés sur la surface des films multicouches. Par conséquent, cela suggère que les lignes de courant,

empruntant le plus court chemin pour circuler d'un contact à l'autre, sont proches de la surface du film (Figure III-21).

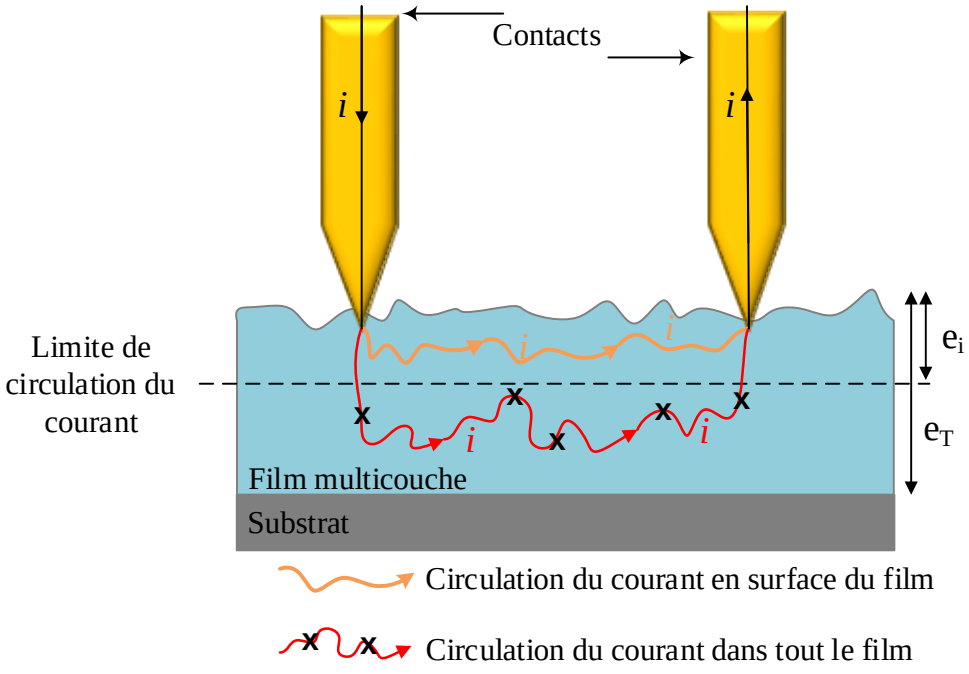


Figure III-21 : Représentation schématique de la circulation du courant dans un film multicouche lors d'une mesure de conductivité par la méthode de van der Pauw
e_i : épaisseur du film traversée par le courant dans le cas le plus probable
e_T : épaisseur totale du film multicouche.

D'un point de vue mathématique, l'expression de la résistivité dépend principalement de deux facteurs d et R où R représente la moyenne des résistances mesurées, $R = \frac{(R_1+R_2)}{2}$. Pour rappel, f est le facteur de correction de van der Pauw qui est fonction du rapport $\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$. Par conséquent, $f\left(\frac{R_1}{R_2}\right)$ est un facteur compris entre 0,9 et 1 est influe très peu sur la valeur de la résistivité.

$$\rho = \left(\frac{\pi}{\ln 2}\right).d.\frac{(R_1+R_2)}{2}.f\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \qquad (3.3)$$

Or, la résistivité d'un matériau conducteur homogène est constante quelle que soit son épaisseur. Ainsi, si l'épaisseur du matériau d augmente, les résistances mesurées, regroupées dans le terme R, diminuent.

Dans le cas des films multicouches (PDDA/PEDOT:PSS_{PH}), l'évolution du paramètre R en fonction de l'épaisseur est représentée figure III-22.

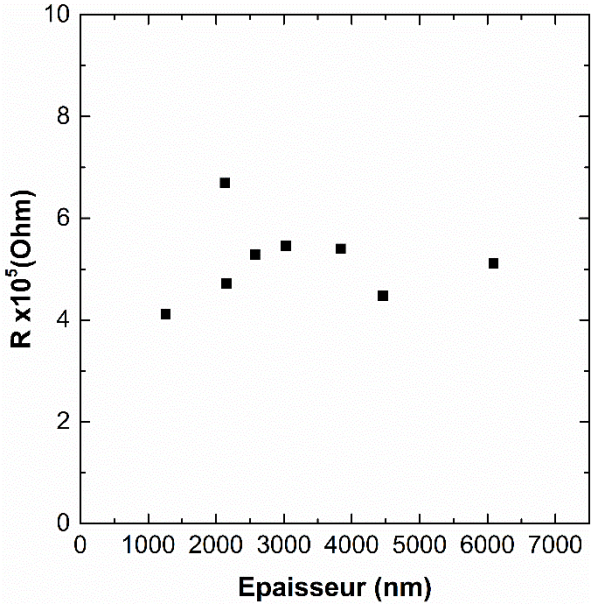


Figure III-22 : Evolution du paramètre R en fonction de l'épaisseur des films multicouches.

Les résistances mesurées en fonction de l'épaisseur des films multicouches ne diminuent pas mais stagnent autour de 5.10^5 Ohm. Dans ce cas, l'hypothèse la plus probable est que seules les lignes de courant situées dans la partie supérieure des films multicouches participent à la détermination des résistances. Les valeurs de résistivité sont alors plus importantes puisque toute l'épaisseur du film multicouche (d) est prise en compte dans le calcul à partir de l'équation (3.3). La conductivité étant égale à l'inverse de la résistivité, les valeurs de conductivité diminuent avec le nombre de bicouches.

Nardes *et al.* ont étudié la conductivité parallèle (les contacts sont situés sur la partie supérieure du dépôt) et perpendiculaire (les contacts sont situés de part et d'autre du dépôt) d'un film de PEDOT:PSS obtenu par spin-coating [5]. Leur étude a montré que la conductivité parallèle était nettement supérieure à la conductivité perpendiculaire. Des observations par microscopie à effet tunnel (STM) et AFM ont montré des zones riches en PSS qui limitent la propagation perpendiculaire des électrons. La perturbation du déplacement des électrons dans le sens vertical au sein d'un film uniforme de PEDOT:PSS peut alors être exacerbée par la présence de polyélectrolyte isolant comme le PDDA dans le cas d'un film multicouche.
Les différentes mesures réalisées sur les films de 30 bicouches apportent des informations dans ce sens. En effet, la concentration en PDDA influence les valeurs des conductivités des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_{30}$ réalisés en présence d'ions Ba^{2+} (Figure III-23).

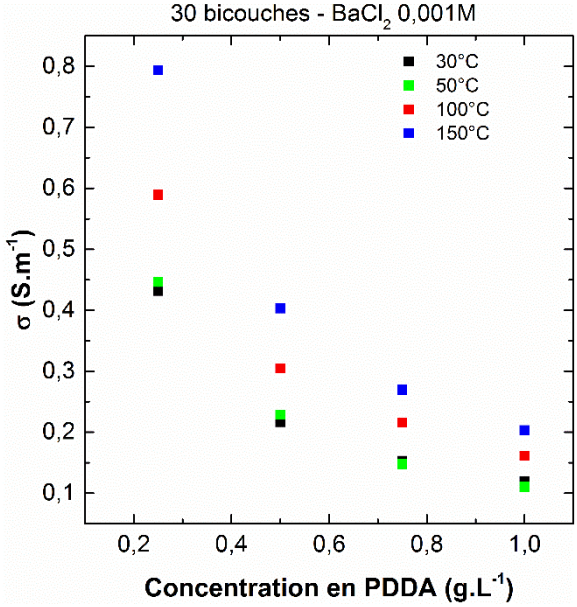


Figure III-23 : Evolution de la conductivité en fonction de la concentration en PDDA pour des films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_{30}$ de 30 bicouches.
$C_{PEDOT:PSS}$ 1 g.L^{-1}, C_{PDDA} 0,25 - 1 g.L^{-1}, $BaCl_2$ 10^{-3} M, pH 5,5

Plus la concentration en PDDA est faible et plus la conductivité des films est élevée. Les valeurs de conductivité sont multipliées par quatre lorsque la concentration en PDDA diminue de 1 à 0,25 g.L^{-1} puisque nous obtenons respectivement 0,119 S.m^{-1} et 0,432 S.m^{-1}. De plus, la conductivité est accrue lorsque les films multicouches sont soumis à une augmentation de la température. En moyenne, la conductivité est multipliée par deux entre les valeurs mesurées à 30°C et à 150°C.

4.2. Détermination de l'énergie d'activation (Ea)

L'énergie d'activation (Ea) correspond à l'énergie minimale requise pour favoriser le mécanisme de conduction. Pour un semi-conducteur, la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par une bande interdite de largeur égale à cette énergie. La connaissance de la valeur de l'énergie d'activation est importante car elle permet d'expliquer, par exemple, pourquoi dans certains domaines de température un solide est isolant ou semi-conducteur. L'énergie d'activation d'un matériau semi-conducteur peut être calculée puisque la conductivité de ce type de matériau suit une loi du type Arrhénius, fonction de la température.

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)} \quad (3.4)$$

où σ est la conductivité (en $S.m^{-1}$), σ_0 est une constante (en $S.m^{-1}$), correspondant au facteur préexponentiel et représentant la conductivité à température infinie, Ea correspond à l'énergie d'activation (en eV), T est la température en Kelvin et k_B est la constante de Boltzman (k_B = $1{,}38.10^{-23}$ $J.K^{-1}$ = $8{,}616.10^{-5}$ $eV.K^{-1}$)

Pour un matériau conducteur ou semi-conducteur une droite est obtenue en traçant $\ln \sigma = f(T^{-1})$. A partir de cette droite et de l'équation (3.4), l'énergie d'activation peut être déterminée via $Ea = |p| k_B$ où p est la pente de la droite. Ainsi les droites $\ln \sigma = f(T^{-1})$ concernant les films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_{30}$ construits à différentes concentrations en PDDA sont représentées figure III-24.

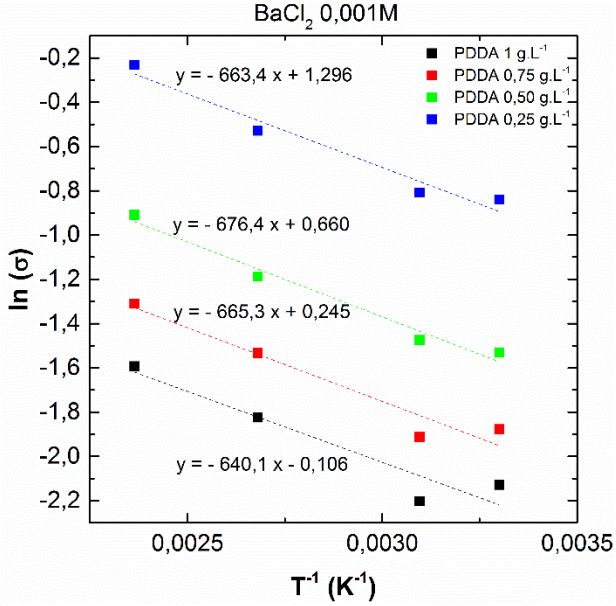


Figure III-24 : Représentation de la loi d'Arrhénius pour les films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_{30}$.
$C_{PEDOT:PSS}$ 1 $g.L^{-1}$, C_{PDDA} 0,25 - 1 $g.L^{-1}$, $BaCl_2$ 10^{-3} M, pH 5,5

La détermination des pentes obtenues permet de calculer les énergies d'activation correspondantes à chaque concentration de polyélectrolyte cationique (Tableau III-8).

Concentration en PDDA ($g.L^{-1}$)	Energie d'activation (meV)
1	57
0,75	58
0,50	57
0,25	55

Tableau III-8 : Energie d'activation des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_{30}$ $C_{PEDOT:PSS}$ 1 $g.L^{-1}$, C_{PDDA} 0,25 - 1 $g.L^{-1}$, $BaCl_2$ 10^{-3} M, pH 5,5.

Pour les films de 30 bicouches, les énergies d'activation sont sensiblement identiques quelle que soit la concentration en PDDA utilisée. L'énergie d'activation est définie comme l'énergie minimale requise pour favoriser le mécanisme de conduction. D'après ces résultats, la diminution de la concentration en PDDA ne favorise pas le mécanisme de conduction au sein du film. Le PDDA est un polymère isolant qui ne présente pas de doublets non liant pouvant éventuellement participer au phénomène de conduction. Le mécanisme de conduction des films multicouches est uniquement lié au passage des électrons du PEDOT:PSS entre la bande de valence et la bande de conduction.

En outre, il a été établi que l'énergie d'activation peut être utilisée pour déterminer si la conductivité est électronique ou ionique. En effet, un processus de conduction ionique est caractérisé par une énergie d'activation d'environ 1 eV, alors qu'un processus de conduction électronique est caractérisé par une énergie d'activation de quelques dizaines de meV [33]. Par conséquent, à partir des données du tableau III-8, nous pouvons conclure que le processus principal de conduction des films de multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_{30}$ est principalement de type électronique (Ea < 60 meV).

5. Caractérisation structurale des films multicouches

5.1. Analyse par diffraction des rayons X

Des analyses des films multicouches par diffraction des rayons X (diffractomètre D8 Advance, Bruker, plateforme chimie, Institut UTINAM) ont été réalisées afin de voir si les films

présentent une structure cristalline, et le cas échéant d'observer des éventuels changements en fonction des différents paramètres d'élaboration (nature du sel, concentration en PDDA, nombre de bicouche). Un substrat en verre a été également analysé afin de s'affranchir d'hypothétiques pics cristallins. Les diffractogrammes obtenus sont rassemblés figure III-25.

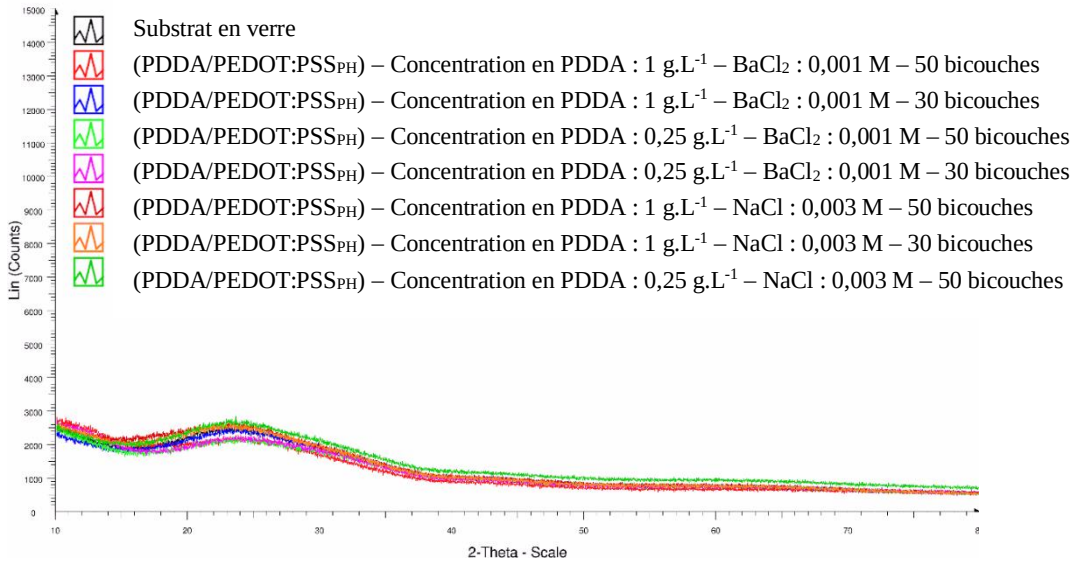


Figure III-25 : Diffractogrammes de différents films multicouches.

On remarque que tous les diffractogrammes se superposent, quelles que soient les conditions d'élaboration des films multicouches. Aucun pic n'est visible. Cependant, un épaulement apparaît pour un angle 2θ d'environ 25 degrés. Par conséquent, dans la gamme d'analyse, les films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ semblent amorphes.

5.2. Propriété interfaciale : mesure des angles de contact

Afin de caractériser les propriétés de mouillage des différents films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ obtenus, des mesures d'angle de contact ont été réalisées en déposant des gouttes d'eau sur leur surface. Les mesures ont tout d'abord été effectuées sur les substrats en verre. Après nettoyage par une solution piranha et séchage à l'azote de ces substrats, l'angle de contact mesuré est de 10°. Les mesures ont ensuite été effectuées sur les films multicouches de 10, 20, 30 et 50 bicouches dont la dernière couche déposée est toujours composée de $PEDOT:PSS_{PH}$. L'assemblage des films a été réalisé par dip-coating dans les solutions de polymères contenant soit NaCl (3.10^{-3} M) soit $BaCl_2$ (10^{-3} M). Les valeurs des angles de contact sont récapitulées dans le tableau III-9. Les écarts-types obtenus représentent une incertitude de mesure d'environ 4°.

Par ailleurs, des mesures d'angle de contact ont été réalisées sur des films de PEDOT:PSS drop-castés. Ces films de $PEDOT:PSS_{PH}$ ont été obtenus en déposant quelques gouttes d'une solution de polymère sur un substrat. L'évaporation du solvant a été effectuée en laissant l'échantillon 1 jour à température ambiante dans un dessiccateur. Les mesures réalisées sur ces films ont été infructueuses. En effet, après quelques secondes, les gouttes d'eau sont absorbées par le film modifiant totalement l'aspect du film. Une morphologie dendritique apparaît à l'emplacement de la goutte d'eau.

Concentration en PDDA ($g.L^{-1}$)	**Nombre de bicouches**	**Mesure de mouillabilité**	
		Films multicouches avec Ba^{2+}	**Films multicouches avec Na^{+}**
1	50	62,6	55,9
	30	60,1	42,9
	20	54,9	37,6
	10	52,3	21,4
0,75	50	70,5	52,7
	30	71,7	55,7
	20	58,8	34,8
	10	47,5	16,8
0,5	50	78,6	52,4
	30	73,2	52,9
	20	71,9	36,3
	10	58,9	15,8
0,25	50	91,6	55,2
	30	73,8	31,4
	20	74,8	27,4
	10	58,6	21,9

Tableau III-9 : Angles de contact mesurés sur les films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})$.

Pour tous les films, plus le nombre de bicouches augmente et plus les angles de contact mesurés sont élevés. Au départ, l'angle de contact de l'eau sur les substrats en verre est faible indiquant un caractère hydrophile.

Les angles de contact sont plus importants lorsque les films multicouches sont formés en présence de $BaCl_2$. Dès 10 bicouches, les angles de contact sont compris entre 47° et 58° en présence de cation Ba^{2+} alors qu'ils avoisinent à peine 20° en présence d'ions Na^+. Les mesures des angles de contact reflètent donc des différences de composition et/ou de rugosité de la surface en fonction des conditions d'élaboration. Des mesures similaires sur des films $(PEI/PEDOT:PSS)_n$ et $(PDDA/PSS)_n$ ont montré un caractère plutôt hydrophile des chaînes de PEDOT:PSS apporté par la chaîne de PSS alors que le PDDA serait plutôt hydrophobe [24,29,34]. Dans ce cas, on peut alors supposer qu'en présence des ions baryum, le nombre de groupements sulfonate participant à l'hydrophilicité des films en surface est réduit par la formation des agrégats (Ba^{2+} - PEDOT:PSS). De plus, la formation de ces agrégats peut modifier légèrement la structure cœur/coquille des complexes PEDOT:PSS. Les oligomères de PEDOT peuvent alors être moins entourés par les chaînes de PSS et se retrouver en surface, ce qui va accroître le caractère hydrophobe des films multicouches.

Enfin, quelle que soit la concentration en PDDA, les angles de contact mesurés pour les films de 50 bicouches formés en présence de NaCl stagnent autour de 55°. Pour les films formés en présence de $BaCl_2$, les angles de contact sont plus importants quand la concentration en PDDA est faible. Pour 50 bicouches déposées (Figure III-26), l'angle de contact atteint environ 60° avec une concentration en PDDA de 1 $g.L^{-1}$ alors qu'il dépasse les 90° avec une concentration de 0,25 $g.L^{-1}$. Toutefois, à faible concentration en PDDA, l'adsorption des complexes PEDOT:PSS est réduite. On peut supposer que les chaînes de PDDA et de PEDOT:PSS soient plus entremêlées avec davantage de groupements hydrophobes du PDDA présents en surface.

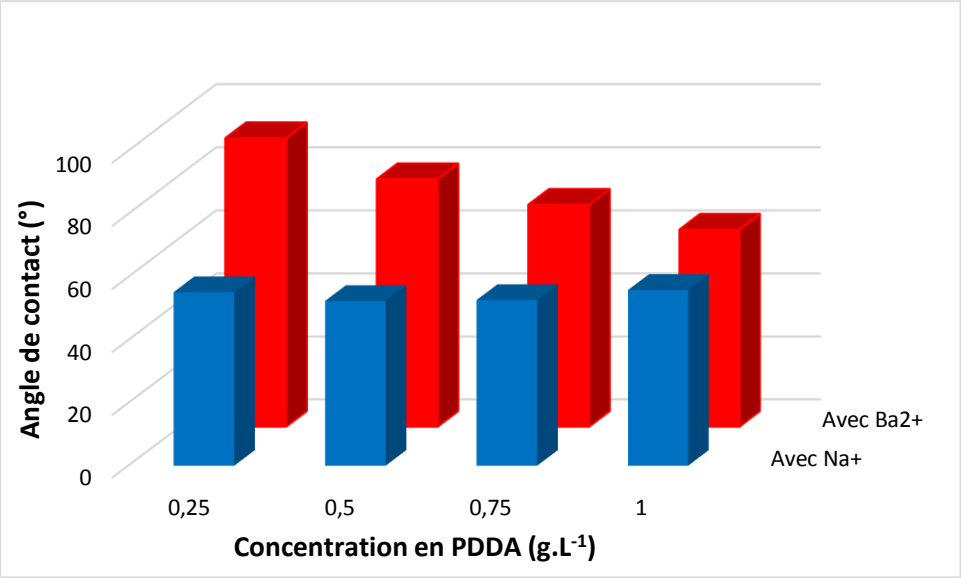


Figure III-26 : Variation des angles de contact en fonction de la concentration en PDDA pour des films de 50 bicouches.

Les films multicouches conducteurs sont plutôt hydrophobes. Cette propriété est un avantage puisque les films formés à 0,25 $g.L^{-1}$ en présence de $BaCl_2$ pourraient être utilisés dans un environnement humide, offrant une perspective intéressante quant à la durée de vie de ces films.

5.3. Observations par microscopies des films multicouches

Les films multicouches ont été observés par microscopie optique et microscopie électronique à balayage. Une partie des images est regroupée figure III-28, figure III-29 et figure III-30.

5.3.1 Observation par microscopie optique

L'observation des films multicouches par microscope optique a été effectuée à l'aide d'un grossissement x10. Chaque image constitue une représentation d'environ 800 µm x 600 µm des films multicouches.

Pour les films de 10 bicouches, on remarque qu'en présence d'ions Ba^{2+}, la majorité du substrat semble recouvert de polyélectrolyte (Figure III-28 image e à h). En revanche en présence d'ions Na^+, le substrat n'est pas totalement recouvert par les polyélectrolytes (Figure III-28 images a à d). Cet aspect visuel concorde avec les mesures d'angle de contact. En effet, la faible quantité

de polymère adsorbé sur la surface permet à la goutte d'être en contact avec le substrat hydrophile et donc de s'étaler plus facilement.

Pour les films de 50 bicouches, seuls ceux réalisés en présence de baryum avec une concentration en PDDA de 0,25 $g.L^{-1}$ et de 0,50 $g.L^{-1}$ présentent une morphologie de surface différente. Des amas de polyélectrolytes sont observés alors que la surface des autres films est plus homogène.

5.3.1 Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations par MEB ont été réalisées sur des films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ de 30 et 50 bicouches dans le but d'observer d'éventuelles différences. En analysant les images, on n'observe pas de différence significative entre un film de 30 bicouches et un film de 50 bicouches (Figure III-30).

Toutefois, tous les films de 50 bicouches élaborés avec une concentration en PDDA de 0,5 $g.L^{-1}$ en présence de baryum présentent une morphologie de surface différente (Figure III-27). En effet, la surface des films est composée d'une pseudo-structuration sous la forme d'alvéoles de quelques dizaines de micromètres avec une structure plus fine à l'intérieur de chaque entité. Cette morphologie singulière peut être une cause de l'angle de contact élevé observé précédemment.

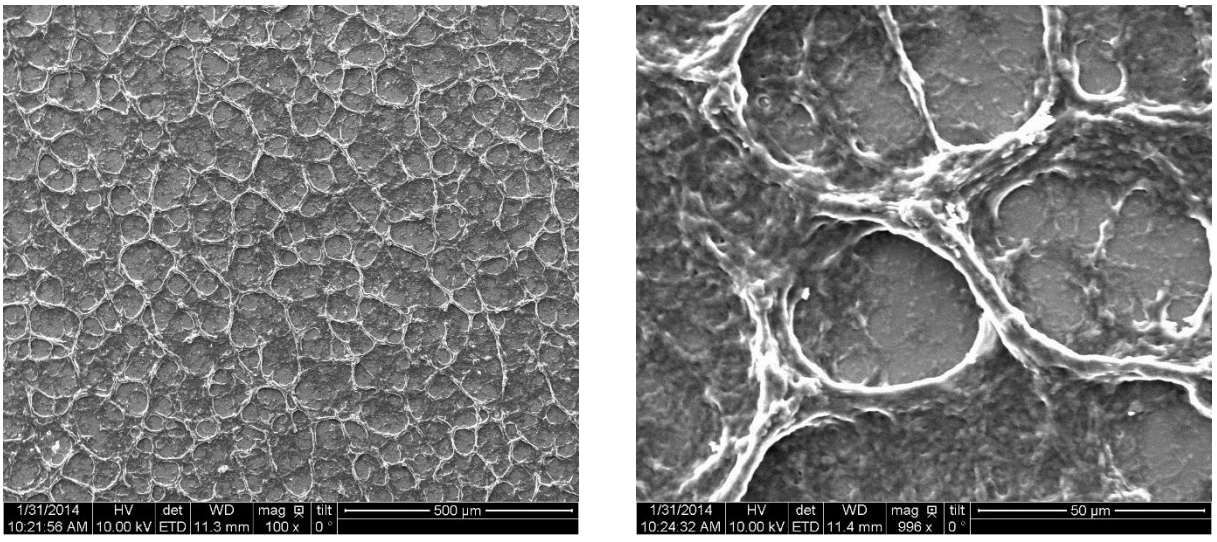


Figure III-27 : Image MEB d'un film multicouche $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_{50}$, $C_{PEDOT:PSS}$ 1 $g.L^{-1}$, C_{PDDA} 0,50 $g.L^{-1}$, pH 5,5.

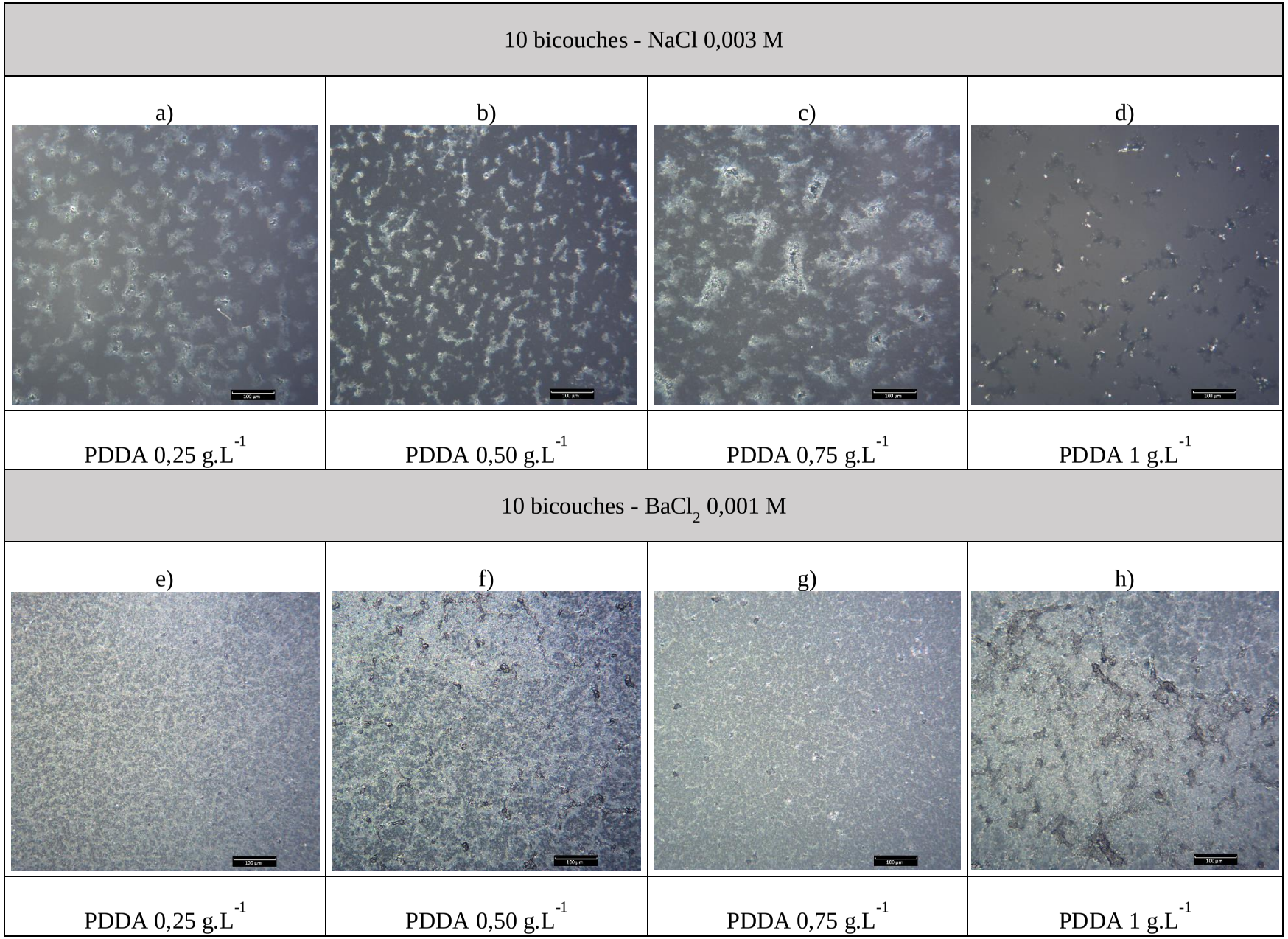


Figure III-28 : Images obtenues par microscopie optique pour des films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_{10}$,

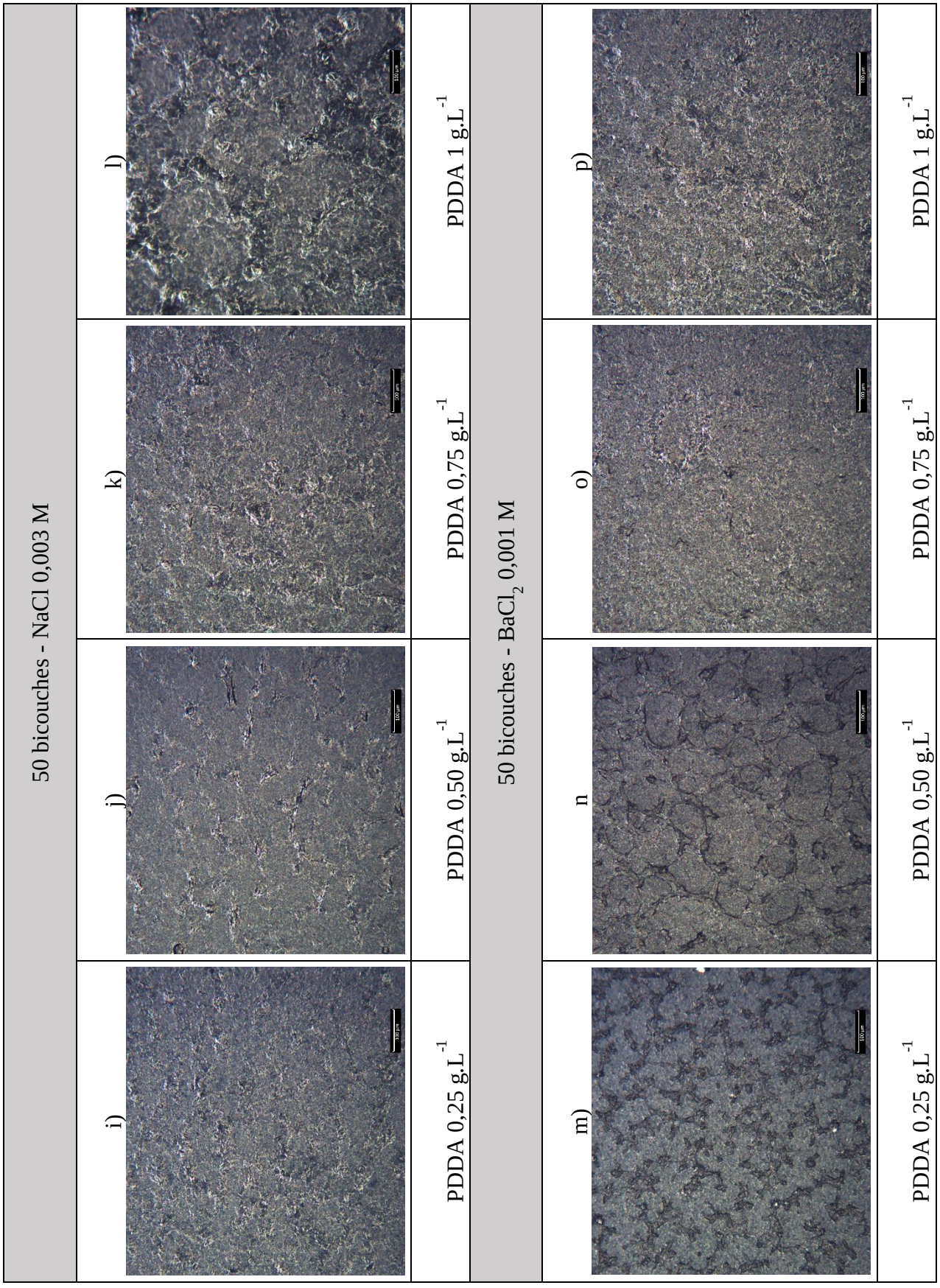


Figure III-29 : Images obtenues par microscopie optique pour des films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_{50}$, $C_{PEDOT:PSS}$ 1 g.L^{-1}, C_{PDDA} 0,25 - 1 g.L^{-1}, pH 5,5.

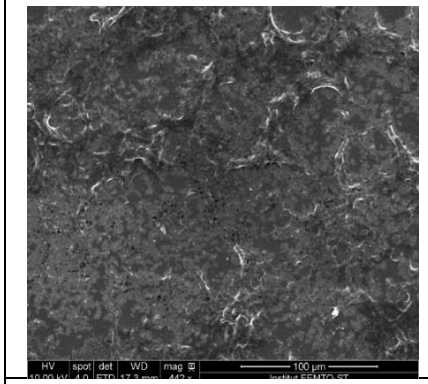
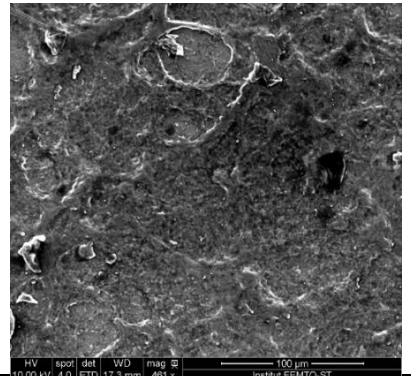
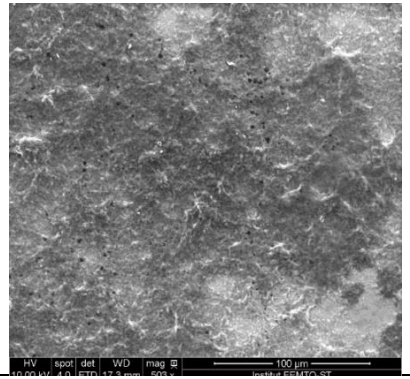
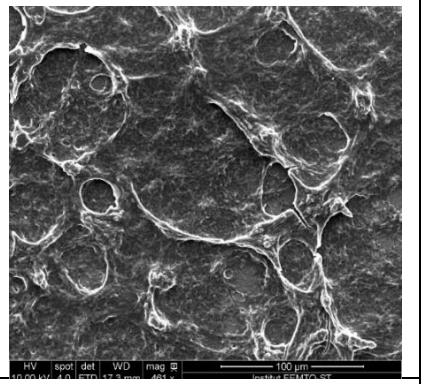
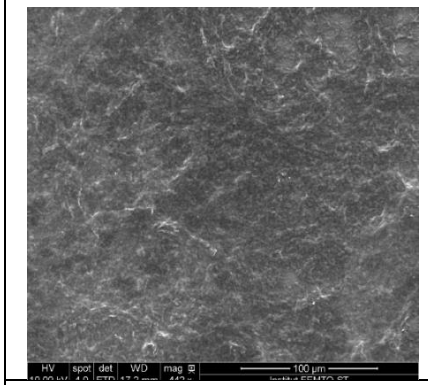
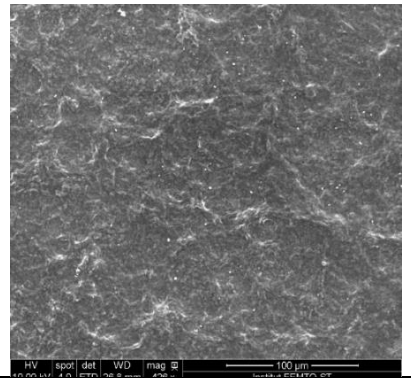
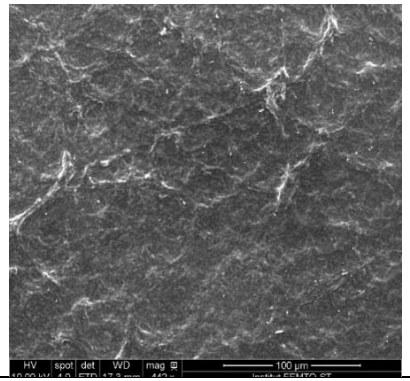
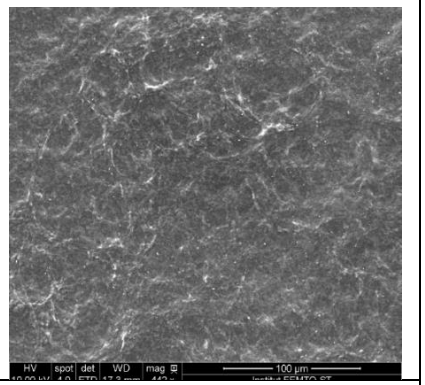
30 bicouches - $BaCl_2$ 0,001 M		50 bicouches - $BaCl_2$ 0,001 M	
q)  PDDA 0,25 $g.L^{-1}$	r)  PDDA 0,50 $g.L^{-1}$	u)  PDDA 0,25 $g.L^{-1}$	v)  PDDA 0,50 $g.L^{-1}$
s)  PDDA 0,75 $g.L^{-1}$	t)  PDDA 1 $g.L^{-1}$	w)  PDDA 0,75 $g.L^{-1}$	x)  PDDA 1 $g.L^{-1}$

Figure III-30 : Images obtenues par MEB pour des films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})$ de 30 et 50 bicouches, $C_{PEDOT:PSS}$ 1 $g.L^{-1}$, C_{PDDA} 0,25 - 1 $g.L^{-1}$, pH 5,5.

D. **Conclusion**

Dans ce chapitre l'influence de différents paramètres (nombre de bicouches, nature et concentration en sel, concentration en polymère…) sur la croissance et les propriétés de films multicouches conducteurs à base de PEDOT:PSS a été étudié. L'étude réflectométrique a permis de montrer que ces paramètres physico-chimiques, facilement ajustables, peuvent impacter la croissance des films. Outre le fait que le pH n'a que peu d'influence sur la croissance des films, l'augmentation de la force ionique (NaCl) et la présence d'ions divalents (plus particulièrement les ions Ba^{2+}) permettent d'accroître la quantité de polymère adsorbé. Des mesures de viscosité des solutions de PEDOT:PSS en présence d'ions sodium ou baryum indiquent la formation d'agrégats des complexes PEDOT:PSS par les ions baryum. Il a été observé visuellement, qu'une concentration de 10^{-2} M en $BaCl_2$ provoque la sédimentation des complexes PEDOT:PSS. Les films ont été formés en présence d'ions Ba^{2+} à une concentration de 3.10^{-3} M, il serait alors intéressant d'évaluer l'influence de la concentration en ions baryum sur la formation d'agrégats afin d'améliorer la quantité de polyélectrolyte conducteur adsorbé.

Les différentes méthodes d'assemblage utilisées permettent d'élaborer des films multicouches ($PDDA/PEDOT:PSS_{PH}$) aux propriétés différentes. Les films formés par spin-coating sont beaucoup plus fins que ceux obtenus par dip-coating. De plus, les films multicouches réalisés par dip-coating sont conducteurs avec une concentration en PEDOT:PSS égale à 1 $g.L^{-1}$ alors que par spin-coating, une concentration en polymère conducteur de 5 $g.L^{-1}$ a été nécessaire pour détecter de la conductivité.

La concentration en PDDA a également une importance notable sur la formation des films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$. La diminution de la concentration en polyélectrolyte cationique réduit la quantité de polymère adsorbé ce qui a tendance à diminuer l'épaisseur des films. La compréhension des mesures de conductivité est plus complexe. Très peu de conditions permettent d'obtenir des films conducteurs en présence de NaCl. Le phénomène de conduction est plus facilement détectable pour des films réalisés en présence de $BaCl_2$. Pour des films de 30 bicouches, en présence de Ba^{2+}, plus la concentration en PPDA est faible et plus la conductivité est grande. De plus, l'augmentation de la température permet d'améliorer la conductivité des films. Au-delà de 30 bicouches, la conductivité des films est plus faible. La circulation du courant ne semble alors pas s'effectuer sur toute l'épaisseur du film. La présence

de polymère isolant semble freiner la libre circulation du courant. Pour approfondir ce résultat, des mesures de l'anisotropie électrique des films peuvent être envisagées [35]. Cette méthode qui consiste à déterminer les résistivités horizontale et verticale des films, permettrait de déterminer si les deux résistivités sont équivalentes et de suivre leur évolution en fonction de l'épaisseur du film.

Le chapitre suivant sera consacré à l'adsorption des complexes de PEDOT:PSS sur des particules d'alumine et l'utilisation des particules composites ainsi formées pour réaliser des films multicouches (polymère/particule) conducteurs. L'objectif est d'augmenter la quantité de PEDOT:PSS incorporé dans le film et par conséquent d'améliorer la conductivité.

E. **Bibliographie**

[1] G. Decher, J. B. Schlenoff, Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
[2] J. D. Mendelsohn, C. J. Barrett, V. V. Chan, A. J. Pal, A. M. Mayes, M. F. Rubner, Langmuir, Fabrication of Microporous Thin Films from Polyelectrolyte Multilayers, 2000, 16, 5017.
[3] S. S. Shiratori, M. F. Rubner, Macromolecules, pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes, 2000, 33, 4213.
[4] D. Yoo, S. S. Shiratori, M. F. Rubner, Macromolecules, Controlling Bilayer Composition and Surface Wettability of Sequentially Adsorbed Multilayers of Weak Polyelectrolytes, 1998, 31, 4309.
[5] A. M. Nardes, M. Kemerink, R. A. J. Janssen, J. A. M. Bastiaansen, N. M. M. Kiggen, B. M. W. Langeveld, A. J. J. M. van Breemen, M. M. de Kok, Adv. Mater., Microscopic Understanding of the Anisotropic Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films, 2007, 19, 1196.
[6] D. M. DeLongchamp, B. D. Vogt, C. M. Brooks, K. Kano, J. Obrzut, C. A. Richter, O. A. Kirillov, E. K. Lin, Langmuir, Influence of a Water Rinse on the Structure and Properties of Poly(3,4-ethylene dioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) Films, 2005, 21, 11480.
[7] G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, F. Louwet, L. Groenendaal, X. Crispin, W. Osikowicz, W. Salaneck, M. Fahlman, Macromolecules, Electrochemical and XPS Studies toward the Role of Monomeric and Polymeric Sulfonate Counterions in the Synthesis, Composition, and Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), 2003, 36, 3337.
[8] B. Schoeler, G. Kumaraswamy, F. Caruso, Macromolecules, Investigation of the Influence of Polyelectrolyte Charge Density on the Growth of Multilayer Thin Films Prepared by the Layer-by-Layer Technique, 2001, 35, 889.
[9] S. T. Dubas, J. B. Schlenoff, Macromolecules, Factors Controlling the Growth of Polyelectrolyte Multilayers, 1999, 32, 8153.
[10] A. A. Antipov, G. B. Sukhorukov, H. Möhwald, Langmuir, Influence of the Ionic Strength on the Polyelectrolyte Multilayers' Permeability, 2003, 19, 2444.
[11] R. Steitz, V. Leiner, R. Siebrecht, R. v. Klitzing, Colloids Surf., A, Influence of the ionic strength on the structure of polyelectrolyte films at the solid/liquid interface, 2000, 163, 63.
[12] C. Geffroy, J. Persello, A. Foissy, P. Lixon, F. Tournilhac, B. Cabane, Colloids Surf., A, Molar mass selectivity in the adsorption of polyacrylates on calcite, 2000, 162, 107.
[13] C. C. Buron, Mise en oeuvre de la réflectométrie laser pour l'analyse de la croissance de films multicouches obtenus par auto-assemblage de polyélectrolytes, Thèse, Université de Franche-Comté, Besançon (2004).
[14] R. R. Smith, A. P. Smith, J. T. Stricker, B. E. Taylor, M. F. Durstock, Macromolecules, Layer-by-Layer Assembly of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate), 2006, 39, 6071.
[15] T. J. Dawidczyk, M. D. Walton, W.-S. Jang, J. C. Grunlan, Langmuir, Layer-by-Layer Assembly of UV-Resistant Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Thin Films, 2008, 24, 8314.
[16] M. Agarwal, Y. Lvov, K. Varahramyan, Nanotechnology, Conductive wood microfibres for smart paper through layer-by-layer nanocoating, 2006, 17, 5319.

[17] G. Ladam, P. Schaad, J. C. Voegel, P. Schaaf, G. Decher, F. Cuisinier, Langmuir, In Situ Determination of the Structural Properties of Initially Deposited Polyelectrolyte Multilayers, 1999, 16, 1249.
[18] C. Picart, J. Mutterer, L. Richert, Y. Luo, G. D. Prestwich, P. Schaaf, J.-C. Voegel, P. Lavalle, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., Molecular basis for the explanation of the exponential growth of polyelectrolyte multilayers, 2002, 99, 12531.
[19] N. Imai, T. Onishi, J. Chem. Phys., Analytical Solution of Poisson-Boltzmann Equation for Two-Dimensional Many-Center Problem, 1959, 30, 1115.
[20] J. Burgess, Ions in solution. Basic principles of chemical interactions, Horwood Publishing Limited, Westergate, 1999.
[21] C. C. Buron, C. Filiâtre, F. Membrey, C. Bainier, L. Buisson, D. Charraut, A. Foissy, Thin Solid Films, Surface morphology and thickness of a multilayer film composed of strong and weak polyelectrolytes: Effect of the number of adsorbed layers, concentration and type of salts, 2009, 517, 2611.
[22] I. Pochard, P. Couchot, A. Foissy, Colloid Polym Sci, Potentiometric and conductometric analysis of the binding of Barium ions with alkali polyacrylate, 1998, 276, 1088.
[23] Y. Xia, J. Ouyang, Macromolecules, Salt-Induced Charge Screening and Significant Conductivity Enhancement of Conducting Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate), 2009, 42, 4141.
[24] Z. Tang, S. T. Donohoe, J. M. Robinson, P. A. Chiarelli, H.-L. Wang, Polymer, Film formation, surface character, and relative density for electrochromic PEI/(PSS:PEDOT) multilayered thin films, 2005, 46, 9043.
[25] G. Jiang, A. Baba, R. Advincula, Langmuir, Nanopatterning and Fabrication of Memory Devices from Layer-by-Layer Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)−Poly(styrene sulfonate) Ultrathin Films, 2007, 23, 817.
[26] S. K. Andreas Elschner , Wilfried Lövenich , Udo Merker and Knud Reuter In PEDOT, (Eds.), CRC Press, 2010; p. 91.
[27] Y. Xia, K. Sun, J. Ouyang, Energy Environ. Sci., Highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulfonate) films treated with an amphiphilic fluoro compound as the transparent electrode of polymer solar cells, 2012, 5, 5325.
[28] A. Mangilal, X. Qi, S. Bong Sup, K. Nicholas, V. Kody, L. Yuri, Nanotechnology, Conductive paper from lignocellulose wood microfibers coated with a nanocomposite of carbon nanotubes and conductive polymers, 2009, 20, 215602.
[29] I. Wistrand, R. Lingström, L. Wågberg, Eur. Polym. J., Preparation of electrically conducting cellulose fibres utilizing polyelectrolyte multilayers of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrene sulphonate) and poly(allyl amine), 2007, 43, 4075.
[30] Y. Xia, J. Ouyang, ACS Appl. Mater. Interfaces, Significant Different Conductivities of the Two Grades of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate), Clevios P and Clevios PH1000, Arising from Different Molecular Weights, 2012, 4, 4131.
[31] B. Friedel, T. J. K. Brenner, C. R. McNeill, U. Steiner, N. C. Greenham, Org. Electron., Influence of solution heating on the properties of PEDOT:PSS colloidal solutions and impact on the device performance of polymer solar cells, 2011, 12, 1736.
[32] T. Roques-Carmes, F. Membrey, C. Filiâtre, A. Foissy, J. Colloid Interface Sci., Potentiality of Reflectometry for the Study of the Adsorption on Dielectric and Metal

Substrates: Application to the Adsorption of Polyvinylimidazole on Silica and Gold, 2002, 245, 257.
[33] F. LEVY, Traité des matériaux, Physique et technologie des semiconducteurs, Presse polytechnique et universitaires romandes, Lausanne, 1994.
[34] R. Lingström, L. Wågberg, P. T. Larsson, J. Colloid Interface Sci., Formation of polyelectrolyte multilayers on fibres: Influence on wettability and fibre/fibre interaction, 2006, 296, 396.
[35] N. Martin, J. Sauget, T. Nyberg, Mater. Lett., Anisotropic electrical resistivity during annealing of oriented columnar titanium films, 2013, 105, 20.

Chapitre IV

Etude d’un film composite (polymère/particule) conducteur $(PDDA/Al_2O_3\text{-}PEDOT:PSS)_n$

Ce chapitre est dédié à la préparation de particules composites Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH} et à leur utilisation pour former des films multicouches conducteurs (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH})$_n$. L'utilisation de particules en tant que support du polymère conducteur a pour objectif d'augmenter la quantité de PEDOT:PSS au sein des films multicouches en vue d'améliorer leur conductivité. Quelques études ont été faites sur l'amélioration de la conductivité de films de polyélectrolytes en y incorporant des particules conductrices [1-3]. Pour des films multicouches à base de complexes de PEDOT:PSS, quelques travaux ont été menés dans le but d'améliorer les propriétés des films par ajout de particules [4-9]. Dans un premier temps, nous avons choisi d'utiliser des particules non conductrices comme particules support à l'adsorption des complexes de PEDOT:PSS et d'en étudier l'effet sur les propriétés des films multicouches, en particulier la conductivité.

L'utilisation de particules possédant des charges de surface positives est nécessaire afin que les chaînes du PEDOT:PSS (chargées négativement) puissent s'adsorber par interactions électrostatiques avec les charges positives présentes à la surface des particules. Les particules d'oxyde de silicium, de titane et d'aluminium sont des particules amphotères qui présentent des charges positives ou négatives en fonction du pH. Le choix s'est donc porté sur des particules d'alumine puisqu'elles possèdent un point de charge nulle (pcn) autour de pH 8 présentant ainsi des charges positives pour les pH inférieurs à 8. Le point de charge nulle correspond à un pH pour lequel la charge de surface des particules d'alumine est globalement neutre. De plus, le coût de ces particules est relativement faible.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la formation des particules composites Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH}. La dispersion des particules d'alumine, l'adsorption des complexes de PEDOT:PSS sur l'alumine et la dispersion des particules composites obtenues ont été étudiées. Puis, ces particules composites ont été utilisées pour former des films multicouches. Les films multicouches ont été élaborés en modifiant différents paramètres tels que le rinçage et le séchage après chaque adsorption, les concentrations en PDDA et en particules composites Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH}, le nombre de bicouches… Des mesures d'épaisseur et de conductivité ainsi que des observations par MEB ont été réalisées pour caractériser les films multicouches obtenus.

A. **Formation de particules composites Al_2O_3-PEDOT:PSS**

1. Dispersion des particules d'alumine

La dispersion des particules en solution est la première étape nécessaire à la réalisation de particules composites. Cette étape est essentielle dans le contrôle de la taille et de la charge de surface des particules composites.

1.1. Protocole de préparation des suspensions de particules

Les particules d'alumine possèdent des groupements de surface de type Al-OH, formés en partie par la présence de molécules d'eau. Ces groupements ont la particularité d'être amphotères, ils présentent alors un caractère acide et basique suivant le domaine de pH dans lequel ils se trouvent.

- Caractère acide : Al-OH ⇔ Al-O^- + H^+
- Caractère basique : Al-OH + H^+ ⇔ Al-OH_2^+

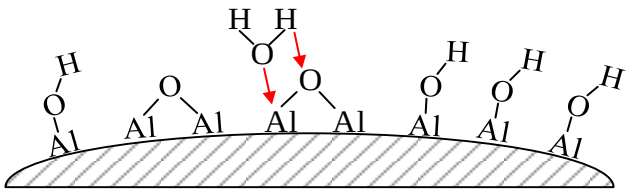


Figure IV-1 : Représentation schématique de la formation de groupements Al-OH.

Les particules sont également caractérisées par leur surface spécifique. Dans le cas de particules de même nature et de taille monodisperse, la surface spécifique peut être estimée par la relation suivante :

$$S_p = \frac{3}{\rho_p a_p} \tag{4.1}$$

où S_p représente la surface spécifique (en $m^2.g^{-1}$), ρ_p est la masse volumique de la particule (en $g.m^{-3}$) et a_p est le rayon de la particule (en m).

Par conséquent, la taille des particules influence la quantité de polymère adsorbé puisque la surface spécifique des particules est inversement proportionnelle au rayon des particules

utilisées. Ainsi, plus les particules sont petites et plus la surface spécifique est élevée ce qui permet d'adsorber une plus grande quantité de polymère.

Deux lots de particules d'alumine (Aldrich) ont été utilisés : un lot d'alumine en poudre et un lot d'alumine en suspension dans l'eau, vendue avec la mention sans dispersant. D'après la fiche d'information donnée par le fournisseur les tailles pour chaque lot sont estimées à environ 50 nm. La masse volumique de l'alumine est de 3,97 $g.cm^{-1}$ [10].
Le protocole de réalisation des suspensions est le suivant :

- Les pH des solutions sont ajustés à la valeur souhaitée par ajout d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium.

- Les particules sont dispersées progressivement dans une solution de NaCl de concentration égale à 3.10^{-3} M jusqu'à ce que la concentration en particules dans la suspension soit de 10 $g.L^{-1}$.

- Les suspensions sont soumises à deux fois 5 minutes d'ultrasons afin de rompre les éventuels agrégats de particules et ainsi réduire la taille des particules. Pour cela une canne à ultrasons de 20 kHz et d'une puissance égale à 300 W a été utilisée (Labsonic U - Braun).

- Les pH des suspensions sont réajustés à la valeur initiale mesurée avant ajout de particules.

1.2. Potentiel zêta des particules d'alumine

Pour connaître la gamme de pH pour laquelle les particules d'alumine présentent des charges de surfaces positives, le potentiel-zêta (également écrit potentiel-ζ) des suspensions dispersées dans une solution de NaCl à 3.10^{-3} M a été déterminé à différents pH (Figure IV-2).

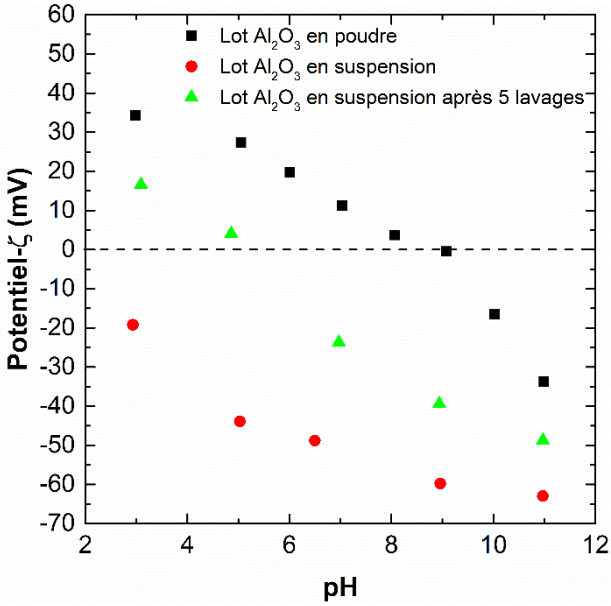


Figure IV-2 : Mesure du potentiel-zêta des particules d'alumine, NaCl 3.10^{-3} M.

Les potentiels-ζ des particules d'alumine du lot en poudre et du lot déjà en suspension ne sont pas du tout identiques. Concernant le lot d'alumine en suspension, le potentiel-ζ est négatif sur toute la gamme de pH étudié. Ce résultat est anormal dans le cas d'une suspension d'alumine. En effet, l'alumine présente un point de charge nulle (pcn) autour d'un pH proche de 8. La charge de surface est alors positive pour des pH inférieurs au pcn et elle devient négative pour des pH supérieurs au pcn [11,12]. Ces suspensions ont été centrifugées à 20000 rpm pendant 10 minutes, rincées à l'eau ultra pure à cinq reprises puis dispersées dans une solution de NaCl à 3.10^{-3} M. Le surnageant de la première centrifugation a été analysé au moyen de l'analyseur de carbone organique total (TOC, Shimadzu) décrit au chapitre II. Les mesures du potentiel-ζ ont à nouveau été effectuées. Après cinq lavages, le potentiel-ζ des particules a augmenté sur toute la gamme de pH. Des potentiels-ζ positifs sont obtenus pour des pH compris entre 3 et 5. Les mesures du carbone organique total du surnageant après centrifugation révèle la présence d'une forte concentration en carbone organique (1718 ppm). Un dispersant anionique carboné est probablement présent à la surface de ces particules pour assurer leur dispersion en solution. N'ayant pas d'informations sur le dispersant utilisé, ce lot de particules a donc été exclu de notre étude.

Pour le lot de particules en poudre, le pcn est atteint à un pH proche de 8. Les particules d'alumine sont alors positives dans une gamme de pH compris entre 3 et 8. Par la suite, les particules composites Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH} seront obtenues à partir des particules d'alumine en poudre.

1.3. Taille des particules d'alumine

Les tailles des particules d'alumine ont été déterminées par diffusion dynamique de la lumière (Zetasizer Nano ZS de chez Malvern Instrument) en fonction du pH des suspensions (Figure IV-3).

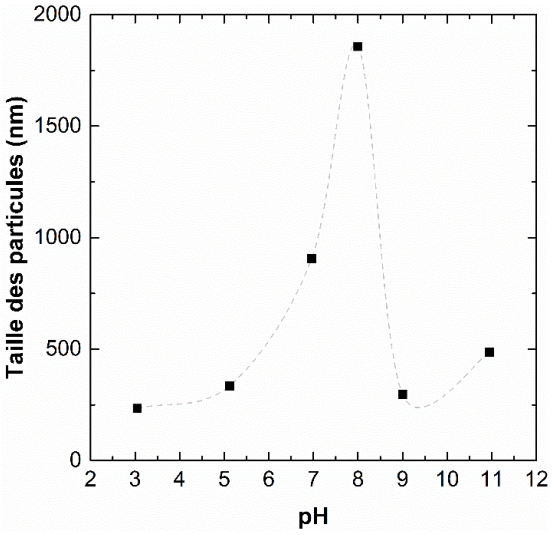


Figure IV-3 : Répartition des tailles des particules d'alumine en fonction du pH
Lot Al_2O_3 en poudre, NaCl 3.10^{-3} M,
(les pointillés servent uniquement de guide pour les yeux).

La taille des particules évolue en fonction du pH des suspensions [13,14]. A pH 3, les particules atteignent leur taille minimale (250 nm). A ce pH, le potentiel-ζ est élevé et la répulsion entre particules est alors maximale. Plus on augmente le pH et plus on se rapproche du pcn. Par conséquent, le potentiel-ζ diminue, les répulsions électrostatiques sont de plus en plus faibles ce qui permet aux particules de se rapprocher et de former des agrégats. La taille des particules augmente alors jusqu'à atteindre environ 2 µm à pH 8. Enfin, en dépassant le pcn, l'apparition des charges négatives permet d'accroître les répulsions électrostatiques. Les particules se repoussent, la taille des particules est à nouveau de quelques centaines de nanomètres.

A pH 3, les particules ont une taille hydrodynamique d'environ 250 nm après avoir été soumises à deux fois 5 minutes d'ultrasons. La valeur de la surface spécifique est alors de l'ordre de 6 $m^2.g^{-1}$. Par la suite, l'adsorption du PEDOT:PSS_{PH} sur les particules d'alumine sera réalisée à pH 3 ou pH 5,5 afin d'avoir une taille minimale des particules avec une surface chargée positivement.

2. Adsorption du PEDOT:PSS_{PH} sur les particules d'alumine

2.1. Protocole de réalisation des isothermes d'adsorption

Après avoir caractérisé les particules en solution, nous avons réalisé les isothermes d'adsorption du PEDOT:PSS sur les particules d'alumine. Pour cela, une quantité définie de de PEDOT:PSS_{PH} est ajoutée dans une solution à pH 3 contenant du NaCl à 3.10^{-3} M. Les particules d'alumine sont ensuite introduites dans cette solution jusqu'à obtention d'une concentration de 10 $g.L^{-1}$ en particules. L'adsorption s'effectue pendant un temps donné (4 ou 22 heures) sous une agitation de 300 rpm. Une fois l'adsorption réalisée, la suspension est centrifugée pendant 10 minutes à 20000 rpm. Le carbone organique total est déterminé dans le surnageant afin de définir la concentration en polymère libre (ou concentration à l'équilibre). Cette concentration est calculée grâce à une courbe de calibration préalablement effectuée à partir de concentrations croissantes en polymères (Figure IV-4).

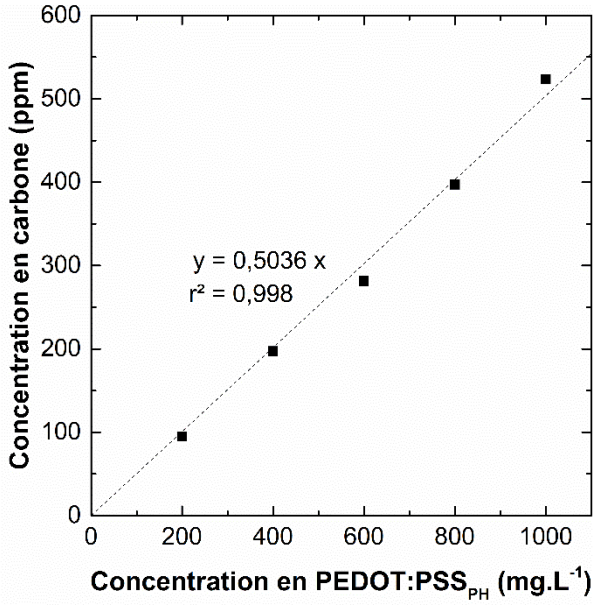


Figure IV-4 : Courbe de calibration permettant d'obtenir la concentration libre en PEDOT:PSS_{PH}.

Connaissant la concentration initiale en polymère dans la suspension et la concentration en polymère libre après adsorption, il est alors possible de déterminer la quantité de polyélectrolyte adsorbé sur les particules grâce à la relation suivante :

$$\Gamma = \frac{C_i - C_{eq}}{C_{part}} \tag{4.2}$$

où Γ est la quantité de polymère adsorbé (mg.g^{-1}d'alumine), C_i et C_{eq} sont respectivement les concentrations initiales et à l'équilibre en polyélectrolyte (mg.L^{-1}) et C_{part} est la concentration en particules (g.L^{-1}).

2.2. Isothermes d'adsorption aux différents temps d'adsorption

Dans un premier temps, nous avons réalisé les isothermes d'adsorption représentant la quantité de matière adsorbée en fonction de la concentration en polyélectrolyte à l'équilibre à pH 3 pour des temps d'adsorption de 4 heures et de 22 heures. Les isothermes d'adsorption obtenues sont représentées figure IV-5.

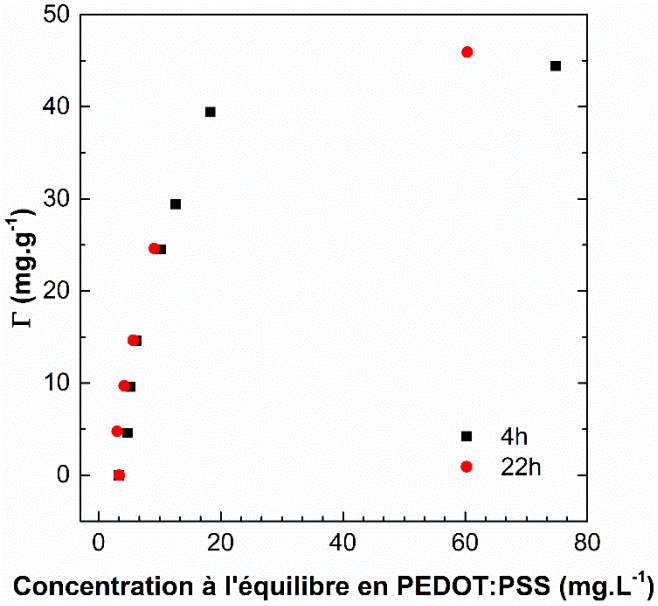


Figure IV-5 : Isothermes d'adsorption du PEDOT:PSS$_{PH}$ sur les particules d'alumine en fonction du temps d'adsorption, pH 3, NaCl 3.10^{-3} M.

Les valeurs des quantités de PEDOT:PSS$_{PH}$ adsorbées sont similaires pour des temps d'adsorption de 4 et 22 heures. Par la suite, le temps d'adsorption des complexes de PEDOT:PSS$_{PH}$ sur les particules d'alumine sera fixé à 4 heures.

2.3. Isothermes d'adsorption à différents pH

Afin de déterminer le pH des suspensions d'alumine qui favoriserait l'adsorption de PEDOT:PSS$_{PH}$, les adsorptions ont été réalisées à pH 3 et pH 5,5 pendant 4 heures. Les isothermes d'adsorption sont représentées figure IV-6.

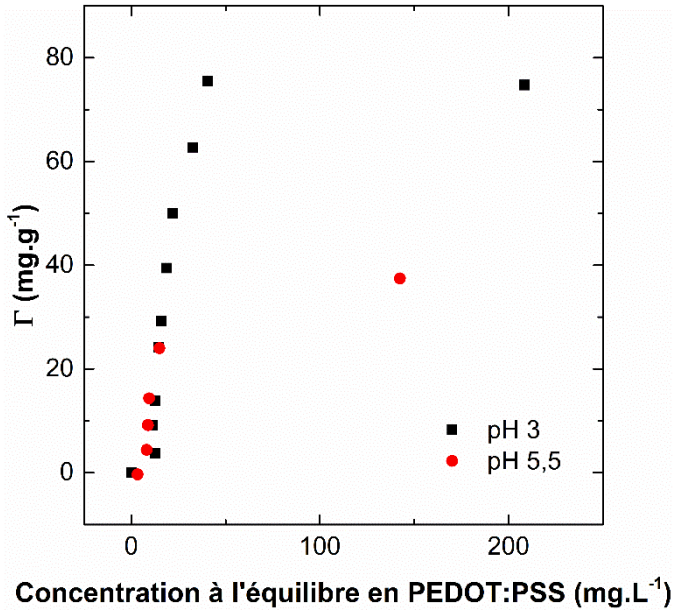


Figure IV-6 : Isothermes d'adsorption du PEDOT:PSS$_{PH}$ sur les particules d'alumine en fonction du pH des suspensions, NaCl 3.10^{-3} M.

La quantité de polyélectrolyte adsorbé sur la surface des particules dépend du pH des suspensions [15,16]. Lorsque l'adsorption se fait dans une suspension équilibrée à pH 3, la quantité maximale de PEDOT:PSS$_{PH}$ adsorbée atteint 75 mg.g^{-1} alors qu'elle est de l'ordre de 40 mg.g^{-1} pour un pH de 5,5. Cette différence peut s'expliquer par l'augmentation de la taille des particules à pH 5,5 et par la diminution du potentiel-ζ des particules. Avec un diamètre moyen de 250 nm à pH 3, le diamètre moyen des particules d'alumine augmente à pH 5,5 pour atteindre environ 400 nm, ce qui tend à réduire la surface spécifique. De plus, le potentiel-ζ qui était de +34 mV à pH 3 diminue à environ +24 mV à pH 5,5. Cette diminution du potentiel-ζ tend à réduire les interactions électrostatiques attractives entre les particules et les complexes de PEDOT:PSS$_{PH}$ ce qui semble provoquer une réduction de la quantité de polyélectrolyte adsorbé.

2.4. Description de l'isotherme d'adsorption

Après avoir déterminé le temps d'adsorption nécessaire ainsi que le pH le plus adapté pour adsorber une quantité maximale de polyélectrolyte conducteur, des adsorptions ont été réalisées avec des concentrations en PEDOT:PSS_{PH} comprises entre 50 et 1150 mg.L^{-1}, à pH 3 et pendant 4 heures. L'isotherme obtenue est représentée figure IV-7.

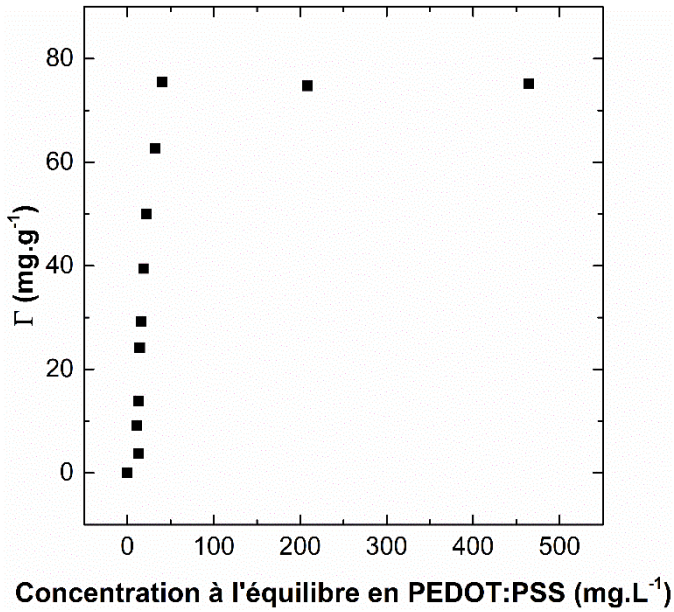


Figure IV-7 : Isotherme d'adsorption du PEDOT :PSS sur les particules d'alumine obtenue pour une suspension à 1% en particules, pH 3, NaCl 3.10^{-3} M, temps d'adsorption : 4 heures.

La quantité maximale de PEDOT:PSS_{PH} adsorbé est égale à 75 mg.g^{-1}. Elle est atteinte pour une concentration initiale en polyélectrolyte d'environ 750 mg.L^{-1} ce qui correspond à une concentration de PEDOT:PSS_{PH} à l'équilibre de 40 mg.L^{-1}.

Des essais de linéarisation de l'isotherme suivant le modèle de Langmuir, modèle le plus fréquemment utilisé pour l'adsorption de polyélectrolyte, ont été réalisés. Ce modèle repose sur différentes hypothèses qui seront détaillées au chapitre V. La linéarisation de l'isotherme d'adsorption, suivant le modèle de Langmuir, n'étant pas cohérente, la forme de l'isotherme d'adsorption nous renvoie alors vers une isotherme dite de « haute affinité » [17]. Ce type d'isotherme est caractéristique d'une attraction très forte entre le polyélectrolyte et les groupements de surface des particules. Les isothermes d'adsorption de polyélectrolytes anioniques tels que l'acide polyacrylique (PAA), le polystyrène sulfonate (PSS) ou encore l'acide polyméthacrylique (PMAA) sur des particules d'alumine sont également des isothermes

de type « haute affinité » [14,18,19]. L'affinité entre le polyélectrolyte et la particule est tellement forte que la concentration en polyélectrolyte libre est négligeable jusqu'à l'obtention du palier d'adsorption. En d'autres termes, toute la quantité de polyélectrolyte initialement introduite est adsorbée. La figure IV-8, représente la quantité de PEDOT:PSS$_{PH}$ adsorbé en fonction de la concentration initialement introduite.

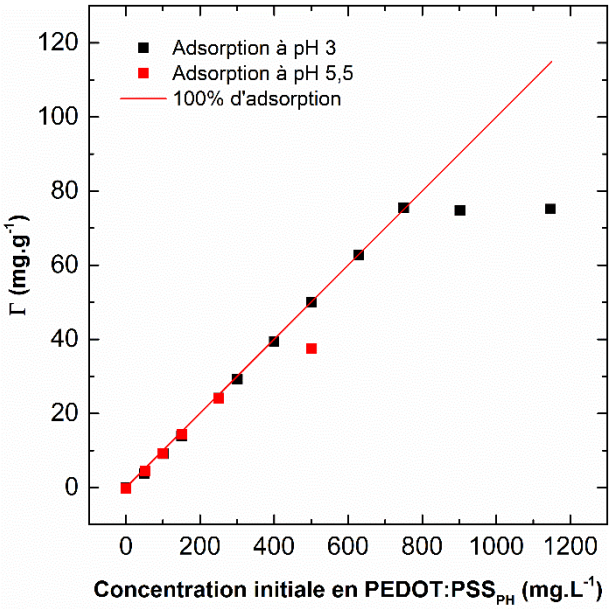


Figure IV-8 : Evolution de la quantité de PEDOT:PSS$_{PH}$ adsorbé par gramme d'Al_2O_3 en fonction de la quantité initiale introduite, pH 3, NaCl 3.10^{-3} M.

La droite en rouge, figure V-8, représente 100% d'adsorption du PEDOT:PSS$_{PH}$ sur les particules. On constate qu'à pH 3 les points expérimentaux suivent cette droite jusqu'à une concentration initiale de 750 mg.L^{-1} en PEDOT:PSS$_{PH}$, ce qui correspond au début du plateau d'adsorption. Cela confirme que l'isotherme d'adsorption entre les particules d'alumine et les complexes de PEDOT:PSS$_{PH}$ est bien de type « haute affinité ». Par comparaison, lors de l'adsorption à pH 5,5, l'adsorption n'est plus totale au-delà d'une concentration initiale d'environ 400 mg.L^{-1}. L'augmentation de la taille des particules et la diminution du potentiel-ζ influencent la quantité de polymère adsorbé. Des diminutions similaires de quantité de polymère adsorbé en fonction du pH ont été observées lors de l'adsorption de PAA sur des particules d'alumine [14].

Ainsi, la réalisation des particules composites s'effectuera avec une suspension d'alumine à 10 g.L^{-1}, à pH 3 et dans une solution de NaCl 3.10^{-3} M. L'adsorption d'une concentration initiale

en complexes PEDOT:PSS_{PH} de 750 mg.L^{-1} est ensuite réalisée sous agitation pendant 4 heures et à pH 3.

2.5. Potentiel zêta des particules composites

La suspension obtenue à pH 3 après 4 heures d'adsorption sédimente rapidement lorsque l'agitation est arrêtée. A ce pH et à cette concentration en PEDOT:PSS_{PH} (750 mg.L^{-1}), les particules composites s'agrègent. Afin de déterminer le pH optimum pour obtenir une dispersion stable de particules composites, les potentiels-ζ de ces particules sont mesurés à différents pH selon le protocole suivant :

- Après adsorption du PEDOT:PSS_{PH}, les suspensions sont centrifugées à 20000 rpm pendant 10 minutes.
- Les particules composites sont récupérées puis dispersées dans une solution de NaCl à 3.10^{-3} M, ajustée au pH souhaité.
- Les suspensions sont ensuite soumises deux fois 5 minutes aux ultrasons (canne à ultrasons, puissance 300 W).
- Les potentiels-ζ des particules avant et après adsorption du PEDOT:PSS_{PH} ont été mesurés juste après la dispersion par ultrasons. Les valeurs obtenues sont présentées en fonction du pH sur la figure IV-9.

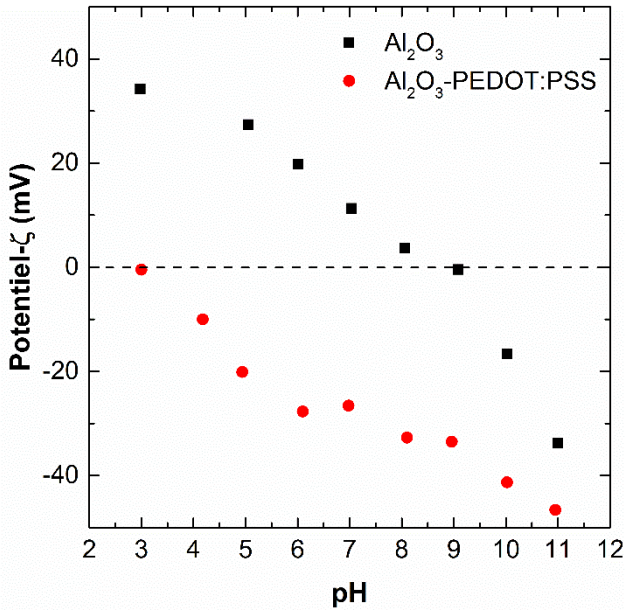


Figure IV-9 : Potentiel-ζ des particules d'alumine avant et après adsorption du PEDOT:PSS_{PH}, NaCl 3.10^{-3} M.

La comparaison des potentiels-ζ avant et après adsorption du PEDOT:PSS_{PH} nous confirme la présence du polyélectrolyte sur la surface des particules. En effet, après adsorption de ce polyélectrolyte, les potentiels-ζ sont négatifs sur toute la gamme de pH comprise entre pH 4 et pH 11. Le ratio PEDOT/PSS étant de 1:2,5, les complexes PEDOT:PSS_{PH} présentent un excès de charges négatives dû aux groupements sulfonates non liés au PEDOT. L'adsorption de ces complexes à la surface des particules entraînent une inversion de la charge des particules. A pH 3, le potentiel zêta des particules est proche de zéro, il y a apparition d'un point isoélectrique (pie). La charge apportée par les complexes PEDOT:PSS_{PH} compense celle des particules. A ce pH, les répulsions électrostatiques entre particules composites sont minimes, ce qui entraîne leur agrégation. Les valeurs des potentiels-ζ des suspensions à pH 7 et 9 (respectivement -26,6 mV et -33,5 mV) sont intéressantes puisque ces potentiels semblent être suffisamment négatifs pour éviter l'agrégation entre particules et permettre l'assemblage avec un polyélectrolyte cationique.

3. Dispersion des particules composites

Suite à ces résultats, les particules ont donc été dispersées dans des solutions à pH 7 ou pH 9, en présence de NaCl 3.10^{-3} M. Néanmoins une légère agrégation est observée, les suspensions sont donc soumises aux ultrasons (deux fois 5 minutes). Or, il s'avère qu'après ultrasons, la suspension à pH 9 perd une partie du PEDOT:PSS adsorbé. En effet, les surnageants des suspensions à pH 9 sont bleus alors qu'ils restent incolores à pH 7 (Figure IV-10). Les mesures obtenues par analyse du carbone organique total du surnageant après centrifugation révèlent une concentration en PEDOT:PSS_{PH} libre de 73,5 $mg.L^{-1}$ à pH 9 alors qu'elle n'est que de 14 $mg.L^{-1}$ à pH 7. Toutefois, la caractérisation des tailles des particules composites après dispersion par ultrasons s'est avérée être compliquée à cause d'un haut indice de polydispersité. Nous avons préféré disperser les particules Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH} à pH 7 afin de limiter la désorption du PEDOT:PSS. Les suspensions seront maintenues sous légère agitation pendant l'étape d'adsorption par dip-coating.

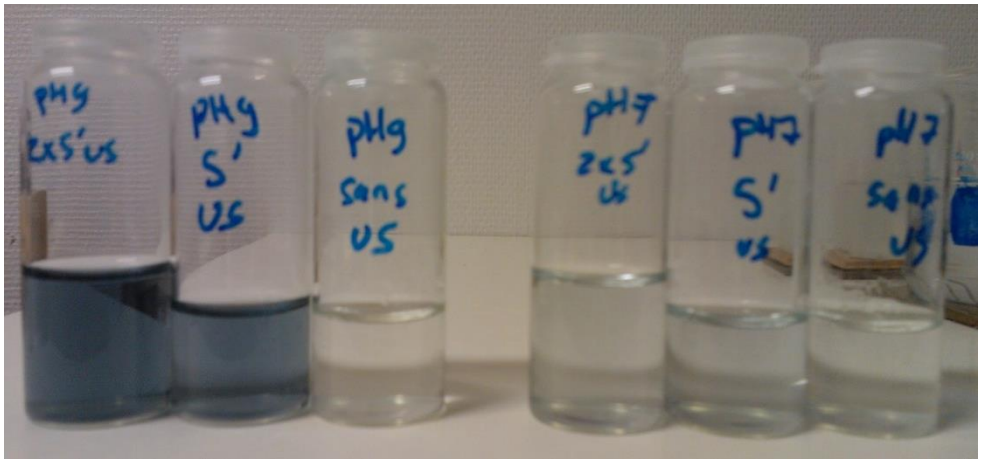


Figure IV-10 : Photographie des surnageants des suspensions d'Al_2O_3-PEDOT:PSS$_{PH}$ obtenus en fonction des pH sans passage aux ultrasons et après une ou deux fois 5 minutes aux ultrasons (canne à ultrasons, puissance 300 W).

B. **Elaboration de films multicouches (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS$_{PH}$)$_n$**

1. Protocole d'élaboration des films multicouches (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS$_{PH}$)$_n$

Toutes les solutions ont été préparées à base de NaCl à 3.10^{-3} M. Les solutions de PDDA ont été réalisées à différentes concentrations (de 0,25 à 1 g.L^{-1}) et ajustées à pH 5,5. Les particules Al_2O_3-PEDOT:PSS$_{PH}$ ont été préparées à partir d'une suspension d'alumine à 10 g.L^{-1} avec une concentration initiale en PEDOT:PSS$_{PH}$ de 750 mg.L^{-1}. Le pH de la suspension est ajusté à pH 3 et le temps d'adsorption est de 4 heures. Après adsorption, la suspension est centrifugée, le surnageant est prélevé et les particules du culot sont redispersées dans une solution de NaCl à 3.10^{-3} M à pH 7. La suspension de particules composites est ensuite soumise deux fois 5 minutes aux ultrasons. A partir de cette suspension initiale, des suspensions à différentes concentrations en particules (de 2,5 à 10 g.L^{-1}) ont été préparées. Les films multicouches sont réalisés sur des substrats de silicium oxydé, préalablement nettoyés par une solution piranha. Les films ont été élaborés manuellement par dip-coating sous une légère agitation (100 rpm). La séquence d'assemblage est la suivante :

- 5 minutes d'adsorption du polyélectrolyte cationique,
- 30 secondes de rinçage,
- 10 secondes de séchage,
- 5 minutes d'adsorption des particules d'alumine fonctionnalisées,

- 30 secondes de rinçage,
- 10 secondes de séchage.

Cette séquence forme une bicouche (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH})$_n$. Des films multicouches de 5 et 10 bicouches ont été réalisés.

L'influence des étapes de rinçage et de séchage sur la construction des films multicouches a été étudiée. Les solutions de rinçage sont des solutions de NaCl à 3.10^{-3} M ajustées à pH 5,5 lorsque le rinçage est consécutif à l'adsorption du polyélectrolyte cationique ou à pH 7 lorsque le rinçage est consécutif à l'adsorption des particules composites. Le séchage des films s'effectue après adsorption ou après l'étape de rinçage. Il est effectué par l'intermédiaire d'un flux d'air chaud d'environ 60°C.

2. Influence des paramètres d'élaboration des films sur leur épaisseur

2.1. Influence du séchage et du rinçage

Nous avons élaboré des films multicouches (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH})$_{10}$ de 10 bicouches avec des concentrations en polymère et en particules de 1 g.L^{-1}. Les épaisseurs des films ont été mesurées par profilométrie et les résultats sont rassemblés dans le tableau IV-1.

Paramètres de construction		**Epaisseur (nm)**
Rinçage	**Séchage**	
Oui	Oui	440
Non	Oui	589
Oui	Non	71
Non	Non	95

Tableau IV-1 : Epaisseurs des films multicouches (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH})$_{10}$ en fonction des étapes de rinçage et de séchage - C_{PDDA} 1 g.L^{-1}, $C_{Particule}$ 1 g.L^{-1}, NaCl 3.10^{-3} M.

Lorsqu'une étape de rinçage est réalisée après une étape d'adsorption, l'épaisseur moyenne du film est diminuée. Ce résultat est tout à fait cohérent puisque l'étape de rinçage a pour objectif principal d'éliminer les objets (chaînes de polymère ou particules) déposés en surface mais faiblement adsorbés.

L'étape de séchage semble primordiale à la construction du film. Sans cette étape l'épaisseur du film diminue de manière drastique et ne dépasse pas la centaine de nanomètres. Le séchage permet d'améliorer l'adhésion des particules en surface. A partir du moment où les particules restent sur la surface, les chaînes de PDDA peuvent venir s'adsorber de nouveau grâce à l'excès de charges négatives des chaînes de PEDOT:PSS_{PH}. La construction des films multicouches (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH})$_{10}$ nécessite alors une étape de séchage après chaque adsorption pour obtenir des épaisseurs supérieures à la centaine de nanomètres. Ainsi tous les films multicouches (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH})$_n$ seront construits avec une étape de séchage consécutive à chaque étape d'adsorption.

2.2. Influence de la concentration en particules composites

L'influence de la concentration en particules composites sur l'épaisseur des films multicouches a été analysée. Pour cela, des films de 10 bicouches ont été construits avec des concentrations croissantes en suspension de particules fonctionnalisées. Les épaisseurs mesurées par profilométrie sont rassemblées dans le tableau IV-2.

Concentration en PDDA ($g.L^{-1}$)	Concentration en Al_2O_3-PEDOT:PSS ($g.L^{-1}$)	Nombre de bicouches	Paramètre de construction	Epaisseur (nm)
			Rinçage	
1	1	10	Oui	440
			Non	589
1	2,5	10	Oui	3187
			Non	4380
1	5	10	Oui	4169
			Non	5475
1	10	10	Oui	6826
			Non	7095

Tableau IV-2 : Epaisseurs des films multicouches (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS$_{PH}$)$_{10}$ en fonction de la concentration en particule composite,
C_{PDDA} 1 $g.L^{-1}$, $C_{Particule}$ 1-10 $g.L^{-1}$, NaCl 3.10^{-3} M, pH 5,5.

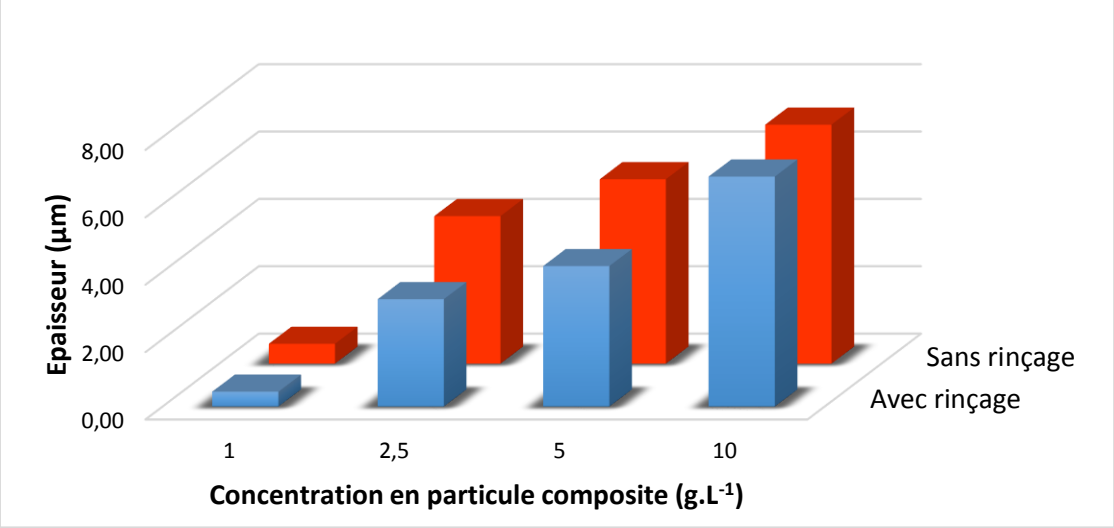


Figure IV-11 : Evolution de l'épaisseur des films multicouche en fonction de la concentration en particules composites avec ou sans l'étape de rinçage lors de la construction du film.

La concentration en particules composites a un rôle important sur la croissance des films multicouches. Plus la concentration en particules composites est élevée et plus l'épaisseur des

films construits est importante, que ce soit avec ou sans étape de rinçage (Figure IV-11). Avec seulement 10 bicouches, l'épaisseur des films (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH})$_n$ peut atteindre 7 µm avec une concentration en particule de 10 g.L^{-1}. Avec le même nombre de bicouches, un film formé sans particules a une épaisseur d'environ 500 nm (chapitre III.C.2). L'utilisation de particules, supports du polymère conducteur, favorise la croissance des films multicouches. Comme observé précédemment, l'étape de rinçage diminue légèrement l'épaisseur des films. L'épaisseur des films peut être modulée de quelques dizaines de nanomètres (assemblage de polymères) à quelques dizaines de micromètres (assemblage polymères/particules).

2.3. Influence de la concentration en PDDA

Le quatrième paramètre étudié est l'influence de la concentration en PDDA. Comme dans l'étude de la construction des films multicouches (PDDA/PEDOT:PSS_{PH})$_n$, des solutions contenant différentes concentrations en PDDA ont été utilisées : 0,25, 0,5 et 1 g.L^{-1}. Les épaisseurs des films multicouches obtenus sont résumées dans le tableau IV-3.

Concentration en PDDA (g.L^{-1})	**Concentration en Al_2O_3-PEDOT:PSS (g.L^{-1})**	**Nombre de bicouches**	**Paramètre de construction**	**Epaisseur (nm)**
			Rinçage	
1	10	10	Oui	6826
			Non	7095
0,5	10	10	Oui	5278
			Non	6428
0,25	10	10	Oui	4329
			Non	5169
0,25	10	5	Oui	2868
			Non	3122

Tableau IV-3 : Epaisseurs des films multicouches (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH})$_{10}$ en fonction de la concentration en PDDA - C_{PDDA} 0,25 g.L^{-1}, $C_{Particule}$ 10 g.L^{-1}.

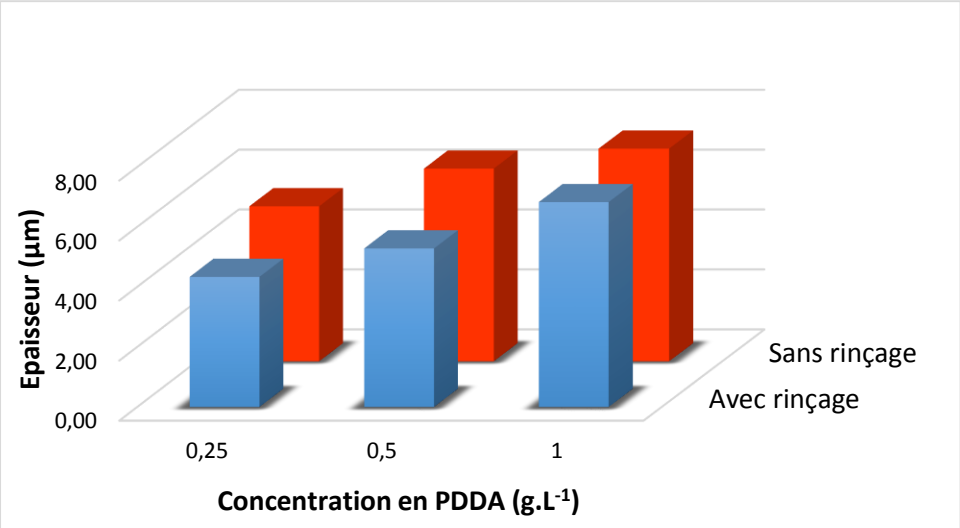


Figure IV-12 : Evolution de l'épaisseur des films multicouches (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS$_{PH}$)$_n$ en fonction de la concentration en PDDA.

Comme dans le cas des films multicouches (PDDA/PEDOT:PSS$_{PH}$)$_n$, plus la concentration en PDDA est faible et plus l'épaisseur des films diminue (Figure IV-12). D'une épaisseur voisine de 7 µm avec une concentration en PDDA de 1 g.L^{-1}, l'épaisseur est réduite à environ 5 µm avec une concentration en PDDA de 0,25 g.L^{-1}. Cette diminution de l'épaisseur peut s'expliquer par une diminution de la quantité de PDDA adsorbé qui limite alors à son tour l'adsorption des particules composites.

3. Influence des paramètres d'élaboration sur la conductivité des films

La conductivité des films multicouches, précédemment élaborés en fonction des différents facteurs influençant leur construction, a ensuite été déterminée par la méthode de van der Pauw. De la conductivité électrique a été décelée uniquement pour les films construits avec des suspensions en particules concentrées à 10 g.L^{-1}. On peut alors supposer qu'en dessous de cette valeur, la répartition des particules composites n'est pas assez compacte et homogène pour assurer la connexion entre les groupements PEDOT.

Dans un premier temps, la conductivité des films a été caractérisée à différentes températures suivant le protocole décrit au chapitre III.B.4.2. Les premières données ont révélé une légère augmentation de la conductivité en fonction de la température jusqu'à des valeurs comprises entre 100 et 150°C. Puis la conductivité des films disparaît. Les films multicouches (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS$_{PH}$) semblent être sensibles à la température. Par conséquent, la conductivité des films multicouches a été caractérisée à une température fixe de 30°C.

L'influence de la température sur la conductivité des films multicouches sera expliquée par la suite.

Le tableau IV-4 et la figure IV-13 réunissent l'influence de l'étape de rinçage, de la concentration en PDDA et du nombre de bicouches sur la conductivité des films mesurée par la méthode van der Pauw.

Concentration en PDDA ($g.L^{-1}$)	**Concentration en Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH} ($g.L^{-1}$)**	**Nombre de bicouches**	**Paramètre de construction**	**Conductivité à 30°C ($S.m^{-1}$)**
			Rinçage	
1	10	10	Oui	0,069
			Non	0,094
0,5	10	10	Oui	0,105
			Non	0,106
0,25	10	10	Oui	0,123
			Non	0,192
0,25	10	5	Oui	0,441
			Non	0,481

Tableau IV-4 : Conductivité des films multicouches (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH})$_{10}$ en fonction des différents paramètres d'élaboration- C_{PDDA} 0,25-1 $g.L^{-1}$, $C_{Particule}$ 10 $g.L^{-1}$.

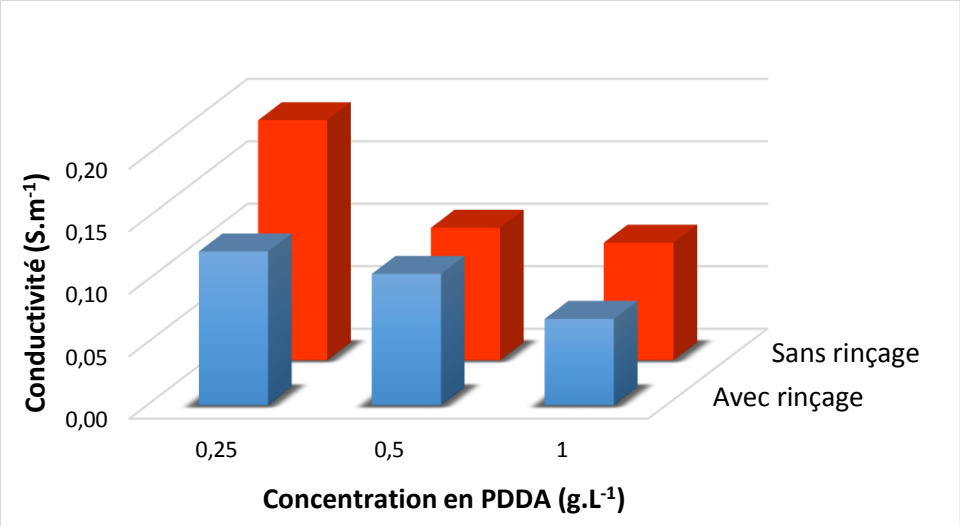


Figure IV-13 : Evolution de la conductivité des films multicouches (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH})$_{10}$ en fonction de la concentration en PDDA.

Les valeurs des conductivités des films multicouches rincés sont légèrement inférieures à celles obtenues pour des films non rincés. La conductivité des films multicouches semble être peu influencée par l'étape de rinçage réalisée après chaque adsorption.

La concentration en PDDA semble quant à elle modifier les valeurs des conductivités. La conductivité est de 0,094 $S.m^{-1}$ pour un film construit sans étape de rinçage avec une concentration en PDDA de 1 $g.L^{-1}$ alors qu'elle est doublée quand la concentration en PDDA est de 0,25 $g.L^{-1}$ (0,192 $S.m^{-1}$). Plus la concentration des solutions de PDDA est élevée et plus la conductivité est basse. Des observations identiques ont été décrites dans le chapitre III. En effet, dans le cas des films multicouches (PDDA/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ plus la concentration en PDDA était élevée et plus la conductivité des films était faible. L'augmentation de la quantité de polymères isolants adsorbés semble alors provoquer une diminution de la conductivité des films multicouches (polymère/polymère) et (polymère/particule).

Le dernier paramètre influençant la conductivité est le nombre de bicouches construites. Les valeurs obtenues montrent une amélioration de la conductivité électrique des films multicouches quand le nombre de bicouches construites est faible. En effet, la formation de 5 bicouches (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH})$_n$ permet d'obtenir des conductivités d'environ 0,400 $S.m^{-1}$ alors qu'elles sont d'environ 0,200 $S.m^{-1}$ lorsque le nombre de bicouches est doublée. On retrouve le même cas de figure que pour les films (PDDA/PEDOT:PSS)$_n$ de 30 et 50 bicouches. Les épaisseurs sont presque doublées entre un film de 5 et de 10 bicouches (Tableau IV-4) alors que les conductivités sont deux fois plus importantes pour les films de 5 bicouches. On peut alors supposer que lorsque la conductivité est mesurée par la méthode van der Pauw, seule la partie supérieure du film participe au phénomène de conduction. Les premières bicouches participent alors uniquement à la croissance des films multicouches.

4. Observation MEB et analyse EDX des films multicouches

L'observation des films multicouches (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS)$_n$ par microscopie électronique à balayage a permis d'obtenir diverses informations concernant la morphologie de surface. Tout d'abord, une analyse élémentaire (analyse EDX) révèle la présence des éléments oxygène, aluminium et soufre (Figure IV-14). Les éléments aluminium et oxygène font référence aux particules d'alumine et les éléments soufre et oxygène sont caractéristiques des

chaînes de PEDOT:PSS_{PH}. L'analyse EDX confirme la présence de particules d'alumine composites au sein des films multicouches.

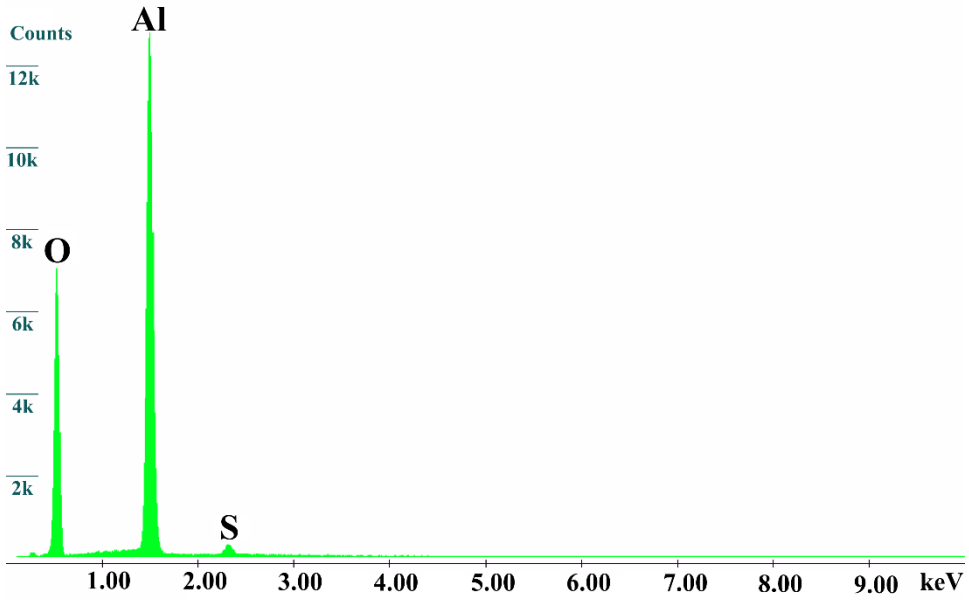


Figure IV-14 : Analyse EDX réalisée sur un film (PDDA/Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH})$_{10}$.

Les images MEB concernant les films multicouches sont réunies figure IV-15 et figure IV-16. Deux informations importantes se dégagent des images MEB. Premièrement, de légères fissures sur les films multicouches réalisés avec des concentrations en PDDA de 0,5 et 1 $g.L^{-1}$ peuvent être observées (images c et e Figure IV-15). Plus la concentration en PDDA augmente et plus le film présente un nombre important de fissures.

Deuxièmement, après une montée en température de 150°C, les fissures apparaissent plus nombreuses et plus larges. L'augmentation de la température fragilise les films multicouches. Différentes propositions peuvent être faites pour expliquer la présence et l'augmentation des fissures. Lorsque la concentration en PDDA est élevée, les films multicouches sont plus épais. Lors du séchage, les tensions internes dans les films multicouches peuvent alors s'intensifier, ce qui peut provoquer un élargissement des fissures déjà présentes et/ou en créer de nouvelles, entraînant une disparition de la conductivité des films.

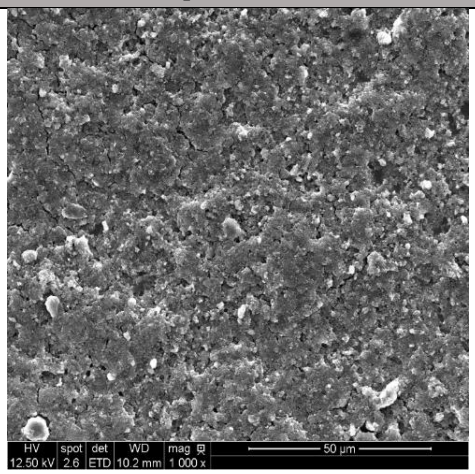
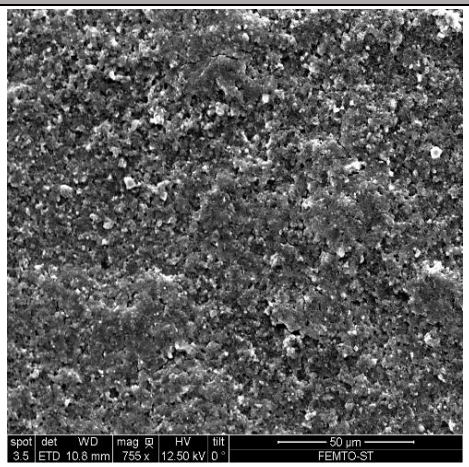
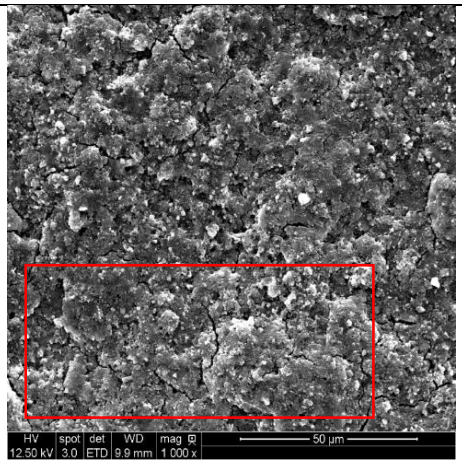
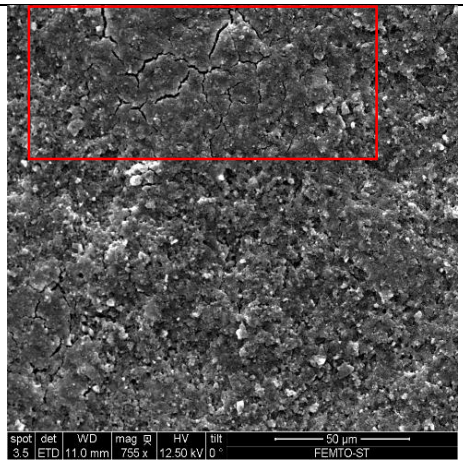
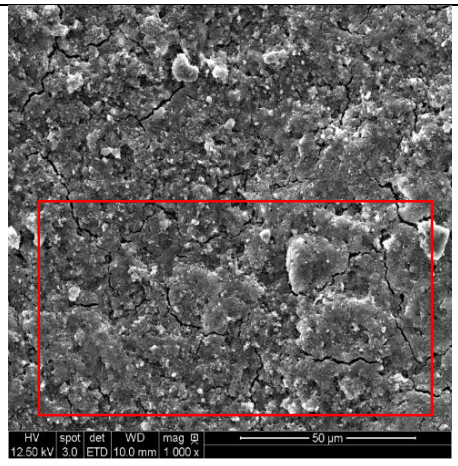
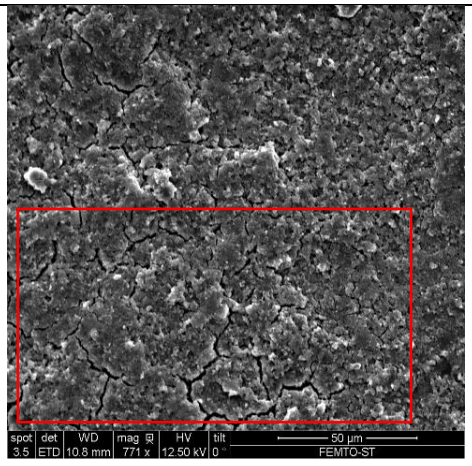
Avant Température à 150 °C	Après Température à 150 °C
a) 	d) 
0,25 $g.L^{-1}$	0,25 $g.L^{-1}$
b) 	e) 
0,50 $g.L^{-1}$	0,50 $g.L^{-1}$
c) 	f) 
1 $g.L^{-1}$	1 $g.L^{-1}$

Figure IV-15 : Images MEB des films $(PDDA/Al_2O_3$-$PEDOT:PSS_{PH})_{10}$ Zoom X750 et X1000, C_{PDDA} 0,25-1 $g.L^{-1}$, $C_{Particule}$ 10 $g.L^{-1}$.

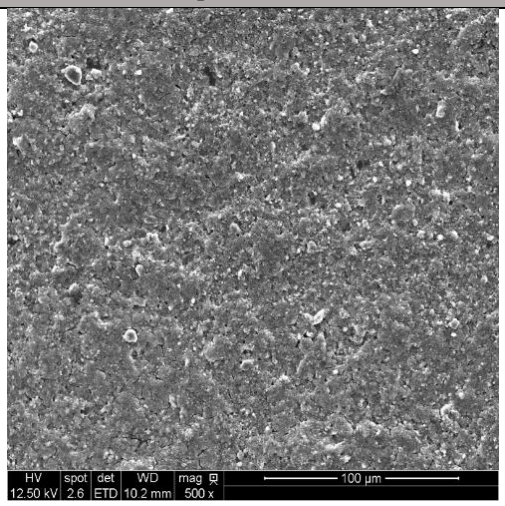
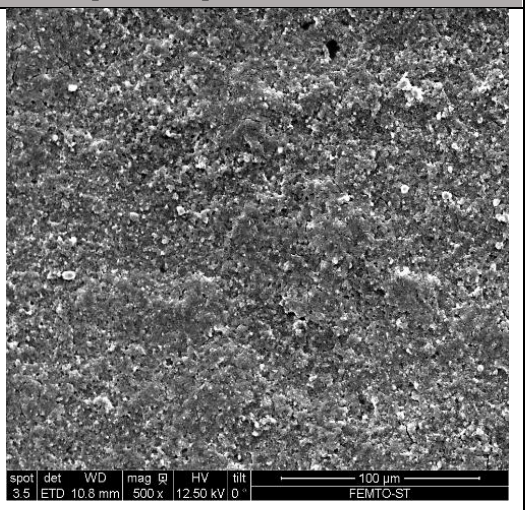
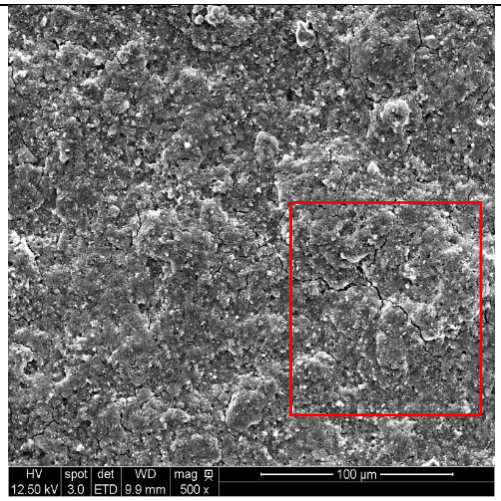
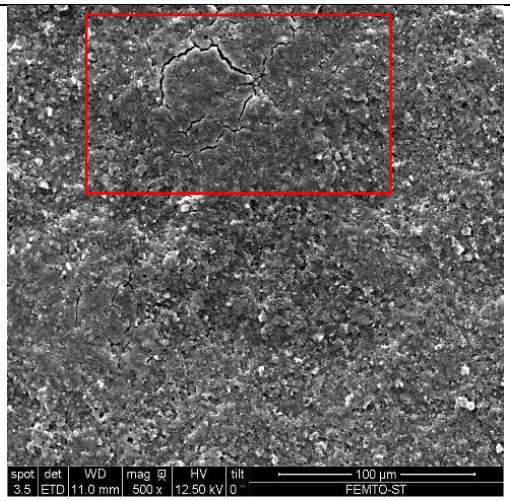
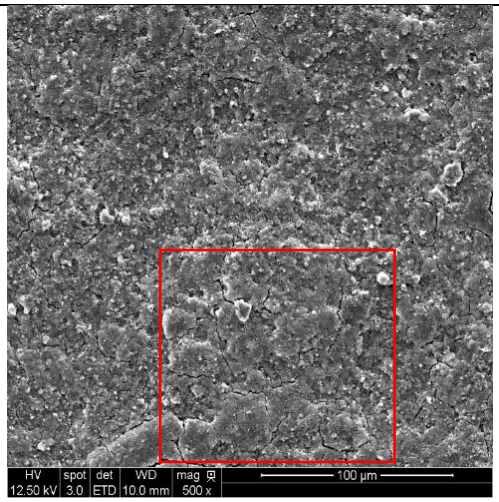
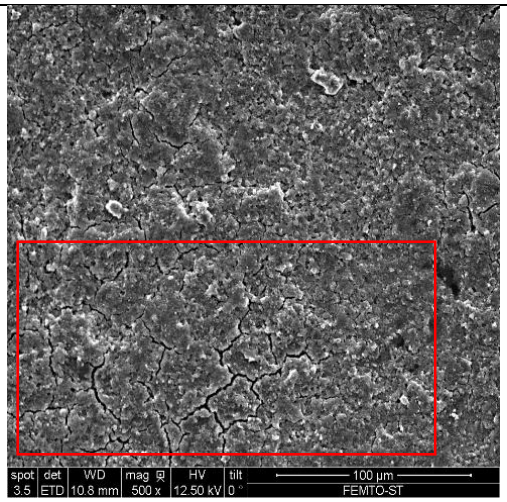
Avant Température à 150 °C	Après Température à 150 °C
g) 	h) 
0,25 $g.L^{-1}$	0,25 $g.L^{-1}$
i) 	j) 
0,50 $g.L^{-1}$	0,50 $g.L^{-1}$
k) 	l) 
1 $g.L^{-1}$	1 $g.L^{-1}$

Figure IV-16 : Images MEB des films $(PDDA/Al_2O_3$-$PEDOT:PSS_{PH})_{10}$ Zoom X500, C_{PDDA} 0,25-1 $g.L^{-1}$, $C_{Particule}$ 10 $g.L^{-1}$.

C. **Conclusion**

Dans ce chapitre, la réalisation et l'utilisation de particules composites constituées d'alumine recouverte de $PEDOT:PSS_{PH}$ ont été étudiées. Les particules d'alumine sont choisies comme particules vecteurs servant de support au polymère conducteur ($PEDOT:PSS_{PH}$). L'objectif est alors d'augmenter la quantité de ce polymère conducteur dans des films multicouches $(PDDA/Al_2O_3\text{-}PEDOT:PSS_{PH})_n$ et ainsi d'accroître la conductivité finale du film par comparaison aux films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$.

Les particules d'alumine ont tout d'abord été caractérisées (taille et potentiel-ζ). La taille moyenne des particules est minimale et de l'ordre de 250 nm à pH 3. Des isothermes d'adsorption du $PEDOT:PSS_{PH}$ sur les particules d'alumine ont donc été réalisées à pH 3, mais également à pH 5,5, pH des solutions de polymères dans la construction des films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ étudiée au chapitre précédent. L'adsorption du $PEDOT:PSS_{PH}$ sur les particules est terminée après quatre heures d'agitation et l'isotherme associée montre une haute affinité entre les groupements $Al\text{-}OH^{2+}$ de l'alumine et les groupements SO_3^{2-} des chaînes de PSS. La quantité de $PEDOT:PSS_{PH}$ adsorbé est plus importante à pH 3 qu'à pH 5,5 mais dans les deux cas, une sédimentation rapide des suspensions est observée, ce qui révèle l'agrégation des particules. Afin d'optimiser le pH de dispersion des particules pour la formation des films multicouches, des mesures du potentiel-ζ des particules ont été réalisées. Le potentiel-ζ des particules d'alumine est positif pour des pH inférieurs à pH 8 et devient négatif pour des pH supérieurs à pH 4 après adsorption du polymère. Mais la taille des particules fonctionnalisées n'a pas pu être caractérisée à cause d'un indice de polydispersité trop élevé. Des mesures de vitesse de sédimentation pourraient être menées afin de déterminer de manière indirecte les tailles des différentes populations de particules composites.

Les particules composites $Al_2O_3\text{-}PEDOT:PSS_{PH}$ ont ensuite été utilisées comme composé anionique pour l'assemblage des films multicouches avec le polyélectrolyte cationique PDDA. Les effets des étapes de rinçage et de séchage lors de la construction des films par dip-coating ont tout d'abord été étudiés. L'étape de séchage accroît fortement l'épaisseur des films. Elle est primordiale pour la construction des films multicouches $(PDDA/Al_2O_3\text{-}PEDOT:PSS_{PH})_n$ conducteurs élaborés par dip-coating. En effet sans cette étape, l'épaisseur de ce type de films multicouches est trop faible pour pouvoir détecter leur conductivité. L'étape de rinçage

consécutive à une étape d'adsorption permet d'éliminer les composés non adsorbés ce qui diminue un peu les épaisseurs. En revanche, le rinçage n'a pas d'effet notable sur la conductivité des films.

La concentration en particules composites est un paramètre essentiel à l'obtention de films conducteurs. En effet, seule une concentration en particules non conductrices de 10 $g.L^{-1}$ a permis d'obtenir des films multicouches conducteurs. Il serait intéressant d'étudier l'influence de la nature et de la concentration de particules conductrices comme des particules d'or ou d'argent sur la conductivité finale des films multicouches.

Comme dans le cas de la construction de films multicouches de polymères (PDDA/PEDOT:PSS_{PH})$_n$, la concentration en polymère cationique impacte à la fois l'épaisseur et la conductivité des films. Les films formés avec une concentration élevée en PDDA sont plus épais mais moins conducteurs. L'augmentation de la quantité de polyélectrolyte isolant et la présence de fissures sont à l'origine de la non conductivité des films.

Les films multicouches construits à partir de particules composites Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH} ne sont pas résistants à l'augmentation de la température. Les observations microscopiques ont montré une augmentation et un élargissement des fissures sur les films multicouches soumis à une température de 150°C.

Enfin, l'utilisation de particules d'alumine fonctionnalisées ne permet pas d'obtenir des films multicouches conducteurs résistant à la température en comparaison avec les films (PDDA/PEDOT:PSS_{PH})$_n$. Mais le film (PDDA/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ le plus conducteur est obtenu après la réalisation de 30 bicouches alors qu'en utilisant les particules d'alumine fonctionnalisées, seulement 5 bicouches sont nécessaires pour obtenir la même conductivité. Cet aspect est intéressant en vue d'une application industrielle mais il est essentiel d'éviter la fissuration lors du séchage. Les films sont séchés sous flux d'air chaud à 60°C. Une étude sur l'étape de séchage sera nécessaire afin de déterminer si d'autres conditions de séchage (débit d'air, température) peuvent éviter la formation de fissures. Les propriétés visco-élastiques de ces films peuvent également être modifiées pour limiter l'apparition de fissures. Les films multicouches pourraient être plongés dans une solution concentrée en NaCl. L'utilisation d'une solution concentrée en NaCl permet de diminuer la rugosité de films multicouches [20]. On peut alors s'attendre à une réorganisation du film multicouche limitant alors la formation de fissures. L'incorporation de particules conductrices pourrait améliorer la conductivité et peut-être en réduisant encore le nombre de couches.

D. **Bibliographie**

[1] Y. Akgöl, C. Hofmann, Y. Karatas, C. Cramer, H.-D. Wiemhöfer, M. Schönhoff, J. Phys. Chem. B., Conductivity Spectra of Polyphosphazene-Based Polyelectrolyte Multilayers†, 2007, 111, 8532.
[2] Y. Liu, Y. Wang, R. O. Claus, Chem. Phys. Lett., Layer-by-layer ionic self-assembly of Au colloids into multilayer thin-films with bulk metal conductivity, 1998, 298, 315.
[3] C. Q. Peng, Y. S. Thio, R. A. Gerhardt, Nanotechnology, Conductive paper fabricated by layer-by-layer assembly of polyelectrolytes and ITO nanoparticles, 2008, 19, 505603.
[4] K. R. Knowles, C. C. Hanson, A. L. Fogel, B. Warhol, D. A. Rider, ACS Appl. Mater. Interfaces, Layer-by-Layer Assembled Multilayers of Polyethylenimine-Stabilized Platinum Nanoparticles and PEDOT:PSS as Anodes for the Methanol Oxidation Reaction, 2012, 4, 3575.
[5] N. Sakai, G. K. Prasad, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, Chem. Mater., Layer-by-Layer Assembled TiO 2 Nanoparticle/PEDOT-PSS Composite Films for Switching of Electric Conductivity in Response to Ultraviolet and Visible Light, 2006, 18, 3596.
[6] L. Q. Pham, J. H. Sohn, C. W. Kim, J. H. Park, H. S. Kang, B. C. Lee, Y. S. Kang, J. Colloid Interface Sci., Copper nanoparticles incorporated with conducting polymer: Effects of copper concentration and surfactants on the stability and conductivity, 2012, 365, 103.
[7] G. B. Alcantara, L. G. Paterno, F. J. Fonseca, P. C. Morais, M. A. G. Soler, J. Magn. Magn. Mater., Morphology of cobalt ferrite nanoparticle–polyelectrolyte multilayered nanocomposites, 2011, 323, 1372.
[8] G. B. Alcantara, L. G. Paterno, F. J. Fonseca, M. A. Pereira-da-Silva, P. C. Morais, M. A. G. Soler, J. Nanofluids, Layer-by-Layer Assembled Cobalt Ferrite Nanoparticles for Chemical Sensing, 2013, 2, 175.
[9] S. Ye, C. Shen, H. Pang, J. Wang, Y. Lu, Polymer, CdTe/PEDOT-PSS hybrid microspheres: Facile fabrication and multiple-color pH-sensing, 2011, 52, 2542.
[10] K. S. W. S. Ferdi Schüth, Jens Weitkamp, Handbook of Porous Solids, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.
[11] L. Dupont, A. Foissy, R. Mercier, B. Mottet, J. Colloid Interface Sci., Effect of Calcium Ions on the Adsorption of Polyacrylic Acid onto Alumina, 1993, 161, 455.
[12] A. López Valdivieso, J. L. Reyes Bahena, S. Song, R. Herrera Urbina, J. Colloid Interface Sci., Temperature effect on the zeta potential and fluoride adsorption at the α-Al2O3/aqueous solution interface, 2006, 298, 1.
[13] B. P. Singh, R. Menchavez, C. Takai, M. Fuji, M. Takahashi, J. Colloid Interface Sci., Stability of dispersions of colloidal alumina particles in aqueous suspensions, 2005, 291, 181.
[14] G. Bertrand, C. Filiatre, H. Mahdjoub, A. Foissy, C. Coddet, J. Eur. Ceram. Soc. , Influence of slurry characteristics on the morphology of spray-dried alumina powders, 2003, 23, 263.
[15] Y.-J. Shin, C.-C. Su, Y.-H. Shen, Mater. Res. Bull., Dispersion of aqueous nano-sized alumina suspensions using cationic polyelectrolyte, 2006, 41, 1964.
[16] Z. Pan, A. Campbell, P. Somasundaran, Colloids Surf., A, Polyacrylic acid adsorption and conformation in concentrated alumina suspensions, 2001, 191, 71.

[17] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl In Physics and Chemistry of Interfaces, (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004; p. 177.
[18] A. M. Blokhus, K. Djurhuus, J. Colloid Interface Sci., Adsorption of poly(styrene sulfonate) of different molecular weights on α-alumina: Effect of added sodium dodecyl sulfate, 2006, 296, 64.
[19] A. Pettersson, G. Marino, A. Pursiheimo, J. B. Rosenholm, J. Colloid Interface Sci., Electrosteric Stabilization of Al2O3, ZrO2, and 3Y–ZrO2 Suspensions: Effect of Dissociation and Type of Polyelectrolyte, 2000, 228, 73.
[20] R. A. Ghostine, R. M. Jisr, A. Lehaf, J. B. Schlenoff, Langmuir, Roughness and Salt Annealing in a Polyelectrolyte Multilayer, 2013, 29, 11742.

Chapitre V

Elaboration d’un film multicouche

à base de deux polyélectrolytes conducteurs

Le chapitre III a été consacré à l'étude de l'auto-assemblage d'un polyélectrolyte isolant et d'un polyélectrolyte conducteur afin de former un film multicouche conducteur. La suite de ce travail est de remplacer le polyélectrolyte isolant (PDDA) par un polyélectrolyte conducteur, le poly(3-hexylthiophène) (P3HT-R). Trois différents types de P3HT-R sont à notre disposition grâce aux travaux de synthèse du Dr. Sébastien Clément de l'équipe Chimie Moléculaire et Organisation du Solide de l'Institut Charles Gerhardt [1]. L'utilisation du P3HT et du PEDOT:PSS a déjà fait l'objet de différentes études mais pas en tant qu'assemblage couche par couche par interactions électrostatiques. Ces polymères sont, dans la majorité des cas, associés ensemble sous la forme d'un assemblage de couches de P3HT et de PEDOT:PSS où chaque polymère correspond à une couche mince d'épaisseur contrôlée afin de former des dispositifs électroniques de type cellule photovoltaïque ou diode électroluminescente organique (OLED) [2-4]. Le P3HT et le PEDOT:PSS ont été peu utilisés pour former des films multicouches. On peut citer les travaux de Rider *et al.* qui portent sur l'auto-assemblage du P3HT possédant un groupement pyridinium et du PEDOT:PSS [5]. Le dispositif testé possède des performances similaires aux dispositifs photovoltaïques organiques de type couche mince et possède une stabilité sur le long terme supérieure à 500 heures. Cependant, l'étude caractérise principalement la cellule solaire créée et donne peu d'informations sur la croissance et les propriétés du film multicouche.

Ce chapitre a donc pour objectif d'étudier l'auto-assemblage des différents P3HT-R avec le PEDOT:PSS_{PH}. Dans un premier temps, une étude par réflectométrie laser sera développée afin d'identifier les paramètres importants pouvant influencer l'adsorption des polyélectrolytes. Puis, différents films multicouches seront élaborés et caractérisés par l'intermédiaire de mesures d'épaisseurs, d'absorbance et de conductivité. Des comparaisons seront effectuées par rapport aux films multicouches (PDDA/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ étudiés au chapitre III.
Des films multicouches (P3HT-Im/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ ont également été construits sur des substrats souples. En effet, le domaine de l'électronique sur substrat souple connaît un essor important ces dernières années [6-9]. Nous avons donc voulu voir si les caractéristiques des films multicouches (P3HT-Im/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ étaient modifiées lorsque ces films sont soumis à une contrainte mécanique.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la formation de films multicouches polymère/particule comme dans le chapitre précédent. Mais cette fois-ci, nous avons cherché à augmenter la quantité de polymère cationique (P3HT-Im) en adsorbant ce polyélectolyte sur

des particules de silice utilisées en tant que support pour la construction du film multicouches. Les particules de silice ont été utilisées car elles possèdent des charges de surfaces négatives sur une vaste gamme de pH, leur taille est petite (22 nm) et elles sont peu onéreuses. Après avoir suivi l'adsorption du P3HT-Im sur les particules de silice et formé les particules composites SiO_2-P3HT-Im, les films multicouches (SiO_2-P3HT-Im/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ ont été construits et caractérisés par des mesures d'épaisseur et de conductivité.

A. **Auto-assemblage d'un film multicouche (P3HT-R/PEDOT:PSS_{PH})$_n$**

Dans cette partie, une étude préliminaire consacrée à l'auto-assemblage des films multicouches (P3HT-R/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ par réflectométrie laser a été réalisée. Les protocoles étant identiques à ceux de l'étude réalisée au chapitre III pour former des films (PDDA /PEDOT:PSS)$_n$, les résultats concernant l'auto-assemblage de ces deux types de films peuvent alors être comparés. Les résultats obtenus par réflectométrie laser ont permis de déterminer les conditions les plus favorables à l'élaboration de films multicouches conducteurs (P3HT-R/PEDOT:PSS_{PH})$_n$.

1. Etude réflectométrique

Grâce au suivi *in situ* de l'adsorption par l'intermédiaire de la réflectométrie laser, la croissance des films (P3HT-R/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ a été étudiée en fonction de la nature des cations (sodium ou baryum) mais aussi en fonction de trois types de P3HT-R.

1.1. Protocole du suivi de l'adsorption par réflectométrie laser

L'adsorption est réalisée sur des wafers de silicium oxydés préalablement nettoyés par une solution piranha. Après une phase de rinçage de 5 minutes, la première adsorption s'effectue par la circulation du polyélectrolyte cationique, le P3HT-R, puis la seconde par celle du PEDOT:PSS_{PH}. Chaque adsorption dure 10 minutes. Etant donné que l'ionisation des groupements cationiques des P3HT-R ne dépend pas du pH et afin de comparer les résultats obtenus avec ceux du chapitre III, le pH des solutions a été ajusté à pH 5,5. Les adsorptions ont été réalisées à même force ionique, soit dans des solutions de NaCl 3.10^{-3} M, soit dans des solutions de $BaCl_2$ 10^{-3}M.

1.2. Influence du groupement–R

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'impact de la terminaison –R des polyélectrolytes P3HT sur la croissance des films multicouches. Les croissances des films $(P3HT\text{-}R/PEDOT:PSS_{PH})_n$ sont également comparées à celles obtenues avec celles des films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$. Les courbes, rassemblées figure V-1, représentent les variations du signal réflectométrique en fonction du nombre de bicouches lorsque les films sont construits en présence de NaCl 3.10^{-3} M (Figure V-1a) ou de $BaCl_2$ 1.10^{-3} M (Figure V-1b).

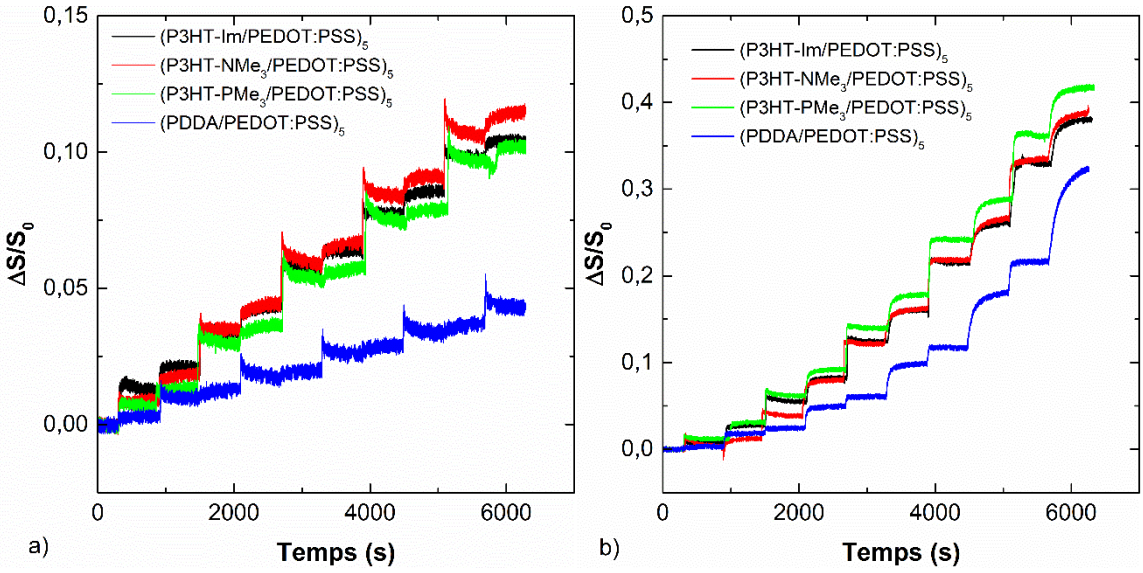


Figure V-1 : Effet de la terminaison –R sur la croissance d'un film multicouche $(P3HT\text{-}R/PEDOT:PSS_{PH})_5$
a) NaCl 3.10^{-3}M et b) $BaCl_2$ 1.10^{-3}M,
Cp 0,01g.L^{-1}, pH 5,5.

Après chaque étape d'adsorption, les valeurs de $\Delta S/S_0$ sont quasiment identiques quelle que soit la terminaison du P3HT-R utilisé. La nature des différents groupements, imidazolium, ammonium et phosphonium, portant les charges positives nécessaires à la croissance des films multicouches, ne semble pas modifier l'adsorption. D'après ces résultats, la taille du groupement et l'atome portant la charge positive n'a pas d'influence sur la quantité de P3HT-R adsorbée.

Même si la croissance semble également de type exponentiel, les films formés en présence de P3HT-R présentent des variations de signal réflectométrique plus importantes que pour les films construits en présence de PDDA. Cet effet est plus marqué pour les films construits en présence d'ions Na^+ que dans le cas de ceux construits en présence d'ions divalents Ba^{2+}. Par conséquent,

après 5 bicouches, la quantité de matière adsorbée est alors plus importante lorsque les films sont construits avec les polyélectrolytes cationiques de type P3HT-R. L'assemblage (P3HT-R/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ semble être favorisé par rapport à un assemblage (PDDA/PEDOT:PSS_{PH})$_n$. Ce résultat est très prometteur dans l'optique de former des films multicouches conducteurs (P3HT-R/PEDOT:PSS_{PH})$_n$.

1.3. Influence de la nature du sel

L'influence de la nature du sel a également été étudiée sur les assemblages (P3HT-R/PEDOT:PSS_{PH})$_n$. Les films ont été construits dans des solutions à force ionique constante, l'une en présence des ions Na^+ et l'autre en présence des ions Ba^{2+}. Les courbes réflectométriques correspondantes sont réunies figure V-2.

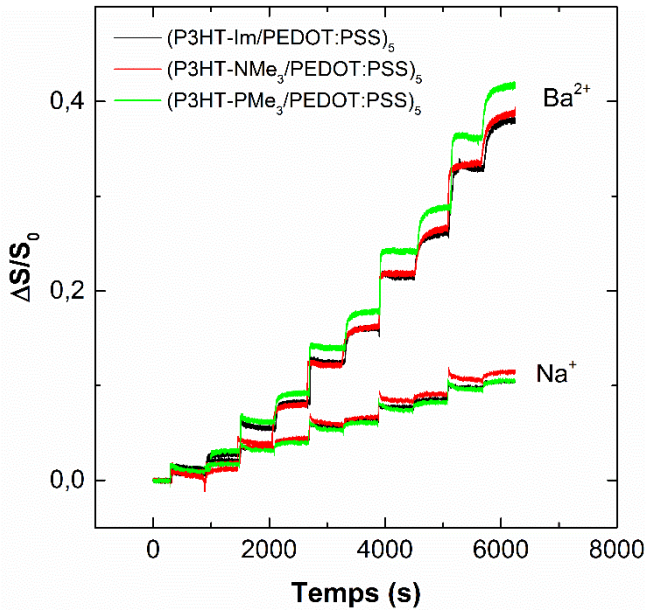


Figure V-2 : Courbes réflectométriques des films (P3HT-R/PEDOT:PSS_{PH})$_5$ en fonction de la nature du sel. NaCl 3.10^{-3}M - $BaCl_2$ 1.10^{-3}M, Cp 0,01g.L^{-1}, pH 5,5.

Les variations du signal réflectométrique sont beaucoup plus importantes lorsque les films sont construits en présence d'ions divalents Ba^{2+}. Après 10 étapes d'adsorption (5 bicouches), la variation du signal réflectométrique est environ de 0,1 en présence d'ions Na^+, alors qu'elle est quatre fois plus importante en présence de cations baryum (0,4). Comme pour l'assemblage (PDDA/PEDOT:PSS_{PH})$_n$, l'utilisation d'ions baryum favorise l'adsorption des polyélectrolytes.

Toutefois, les croissances des films $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$ et $(P3HT\text{-}R/PEDOT:PSS)_n$ ne sont pas tout à fait identiques. La figure V-3 représente la variation du signal réflectométrique en fonction du nombre de couches adsorbées. La variation du signal réflectométrique correspond à la différence entre la valeur du signal réflectométrique avant et après adsorption d'un polyélectrolyte. En d'autres termes, il s'agit de la hauteur de la marche que l'on observe sur les courbes réflectométriques après l'adsorption d'un polyélectrolyte, c'est-à-dire la quantité de polymère adsorbé pour chaque couche. Ainsi, si on compare l'évolution de la variation du signal réflectométrique en fonction du nombre de couches pour les films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ et $(P3HT\text{-}R/PEDOT:PSS_{PH})_n$, quelques différences de croissance peuvent être observées.

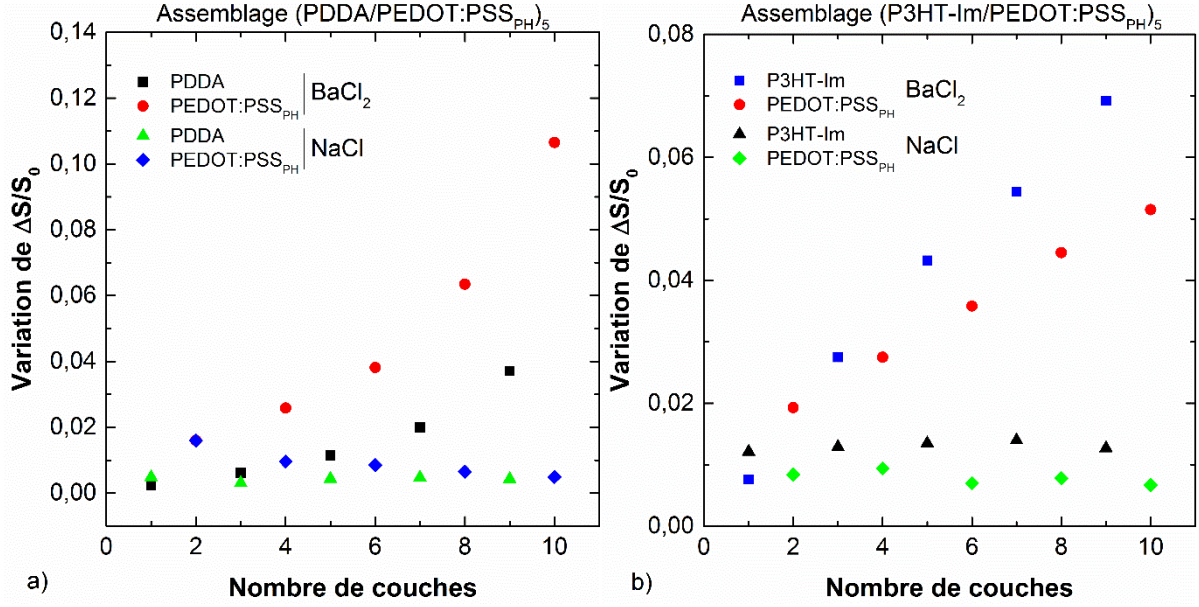


Figure V-3 : Evolution de la variation du signal réflectométrique ($\Delta S/S_0$) en fonction du nombre de couches pour les films $(P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_5$ et $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_5$ NaCl 3.10^{-3}M - $BaCl_2$ 1.10^{-3}M, Cp 0,01g.L^{-1}, pH 5,5.

Concernant les films multicouches à base de PDDA, lorsque l'adsorption est réalisée en présence de NaCl, les quantités de polymères adsorbés sont faibles et constantes. En effet, la croissance étant linéaire, les quantités de polymères adsorbés, que ce soit en PDDA ou en $PEDOT:PSS_{PH}$, restent identiques. Pour les films formés en présence de $BaCl_2$, plus le nombre de couches augmente et plus la variation du signal réflectométrique pour chaque type de polymère est importante. Dans ces conditions, l'augmentation de la quantité de PDDA et de $PEDOT:PSS_{PH}$ adsorbés semble suivre une tendance exponentielle. Au vu des différences importantes de variation de signal réflectométrique entre l'adsorption de PDDA et l'adsorption de $PEDOT:PSS_{PH}$, il semblerait que la quantité de $PEDOT:PSS_{PH}$ adsorbé soit supérieure à la

quantité de PDDA adsorbé. La formation des complexes entre les ions Ba^{2+} et PEDOT:PSS en solution augmente la quantité de polyélectrolyte anionique adsorbé.

Concernant les films multicouches à base de P3HT-Im, les mêmes observations sont faites pour les films formés en présence de NaCl. La croissance étant linéaire, la quantité de polymères adsorbés reste constante pour chaque étape d'adsorption. En revanche, l'évolution de la variation du signal réflectométrique est différente pour les films formés en présence de $BaCl_2$. Comme observé sur la figure V-1, la croissance générale du film semble être de type exponentiel mais la quantité de chacun des polyélectrolytes adsorbés croît de manière linéaire. La présence des ions baryum permet certes d'accroître la quantité de PEDOT:PSS_{PH} adsorbé mais ce phénomène semble également exacerber la quantité de P3HT-Im. Le P3HT-Im étant un polyélectrolyte de petite taille, nous pouvons alors supposer que ce dernier diffuse au sein du film multicouche d'où la forte quantité adsorbée. De plus, la présence des ions baryum favorise l'écrantage des charges négatives des complexes PEDOT:PSS ce qui peut faciliter la diffusion des P3HT-Im au sein du film.

2. Formation et caractérisations des films (P3HT-R/PEDOT:PSS_{PH})$_n$

L'étude par réflectométrie laser a permis d'étudier l'influence des ions sodium et baryum sur la croissance des films multicouches (P3HT-R/PEDOT:PSS_{PH})$_n$. Des films multicouches, présentant un nombre plus important de bicouches, ont été construits manuellement par dip-coating en présence d'ions baryum ou sodium.

2.1. Protocole d'élaboration des films par dip-coating

Les films ont été construits sur des substrats en verre et des wafers de silicium oxydé préalablement nettoyés par une solution piranha. Les concentrations en polyélectrolyte sont de 100 $mg.L^{-1}$ pour le P3HT-R et de 1 $g.L^{-1}$ pour le PEDOT:PSS_{PH}. La concentration en polyélectrolyte cationique est plus faible puisque nous ne disposons que d'une faible quantité de P3HT pour réaliser les différents films.

L'étape de séchage consécutive à l'adsorption ou au rinçage des polyélectrolytes a été conservée. En effet, il a été décrit dans le chapitre précédent que l'étape de séchage permettait d'accroître l'épaisseur des films multicouches en immobilisant les objets faiblement adsorbés (polyélectrolytes ou particules) présents en surface. Cette étape est donc importante dans

l'optique de former des films multicouches conducteurs avec un minimum de couches adsorbées.

2.2. Influence des paramètres d'élaboration des films sur l'épaisseur

Les films de 10 ou 20 bicouches ont été réalisés avec les trois types de P3HT-R, en présence de Na^+ ou Ba^{2+}, avec ou sans étape de rinçage. Les mesures d'épaisseurs relatives aux différents films ont été obtenues par profilométrie. Elles sont rassemblées dans le tableau V-1.

Nom	Sel	Nombre de bicouches	Paramètres d'élaboration	Epaisseur (nm)
			Rinçage	
$(P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_n$	NaCl 0,003M	10	Non	36
$(P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_n$	$BaCl_2$ 0,001M	10	Oui	70
		10	Non	175
		20	Oui	96
		20	Non	324
$(P3HT\text{-}NMe_3/PEDOT:PSS_{PH})_n$	$BaCl_2$ 0,001M	10	Oui	36
		10	Non	134
		20	Oui	121
		20	Non	283
$(P3HT\text{-}PMe_3/PEDOT:PSS_{PH})_n$	$BaCl_2$ 0,001M	10	Oui	39
		10	Non	133
		20	Oui	91
		20	Non	195

Tableau V-1 : Epaisseurs des différents films multicouches $(P3HT\text{-}R/PEDOT:PSS_{PH})_n$ NaCl 3.10^{-3}M - $BaCl_2$ 1.10^{-3}M, $C_{P3HT\text{-}R}$ 0,1 g.L^{-1}, $C_{PEDOT:PSSPH}$ 1 g.L^{-1}, pH 5,5.

Après 10 bicouches, sans étape de rinçage, l'épaisseur du film formé en présence de NaCl est environ 4 fois moins grande que celle obtenue avec $BaCl_2$, respectivement 36 et 175 nm ce qui confirme bien les résultats obtenus par réflectométrie laser. Comme pour les films précédents, l'étape de rinçage élimine les polyélectrolytes faiblement adsorbés et réduit l'épaisseur finale des films multicouches.

Les épaisseurs finales ne sont pas tout à fait identiques en fonction du P3HT-R utilisé. Le P3HT-Im forme des films plus épais que le $P3HT\text{-}NMe_3$ et le $P3HT\text{-}PMe_3$. Les groupements imidazolium, plus volumineux, possèdent un encombrement stérique plus important. Les

polyélectrolytes doivent probablement s'adsorber dans une conformation moins étendue et former des films plus épais. Par conséquent, les groupements terminaux (-R) semblent influencer l'épaisseur des films multicouches.

2.3. Mesure de l'absorbance des films (P3HT-R /PEDOT:PSS_{PH})$_n$

L'absorbance des films a également été mesurée. La bande d'absorbance des différents P3HT-R a été déterminée en réalisant un spectre d'absorption des différentes solutions de P3HT-R à 10 mg.L^{-1}. Les longueurs d'onde balayées sont comprises entre 300 à 1100 nm. Ainsi, les trois polyélectrolytes cationiques présentent un unique pic pour une longueur d'onde de 450 nm caractéristique du polythiophène. Ce pic est également observé pour un P3HT présentant un groupement pyridinium [5]. L'absorbance du P3HT-R a donc été mesurée à cette longueur d'onde. Le PEDOT:PSS_{PH} a été caractérisé à 930 nm. Les valeurs d'absorbance sont présentées figure V-4.

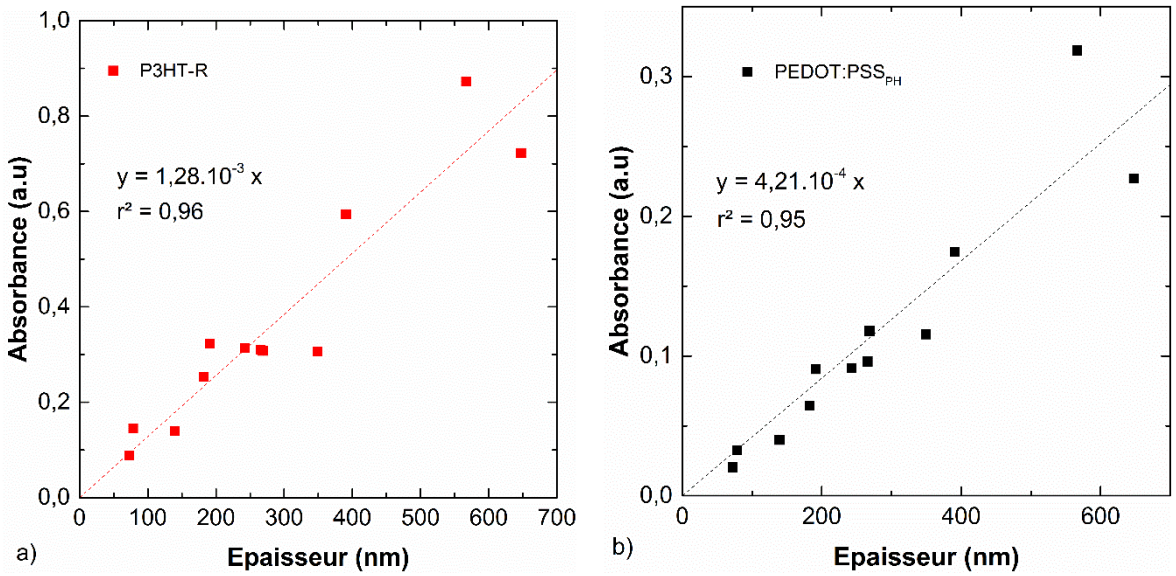


Figure V-4 : Valeurs d'absorbance des films (P3HT-R/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ en fonction de leur épaisseur à a) 450 nm pour P3HT-R, b) 930 nm pour PEDOT:PSS_{PH}.

Les mesures d'absorbance confirment la croissance des films multicouches. Plus l'épaisseur du film croît et plus l'absorbance en polyélectrolytes cationique et anionique augmente. Pour chaque type de polyélectrolyte, si l'on considère que la loi de Beert-Lambert est respectée, la linéarité des résultats d'absorbance semble indiquer que chaque concentration en polymère est

identique quelle que soit l'épaisseur du film. La distribution des deux polyélectrolytes (P3HT et PEDOT:PSS) semble alors être homogène sur toute l'épaisseur du film.
Toutefois, ne connaissant pas les coefficients d'extinction molaire des polyélectrolytes, on ne peut pas savoir si la quantité de P3HT-R adsorbé est supérieure à celle des complexes de PEDOT:PSS bien que les observations réalisées à partir du suivi de l'adsorption par réflectométrie laser semblent aller dans ce sens.

2.4. Mesure de conductivité

La conductivité des films a été déterminée par la méthode van der Pauw. Les conductivités obtenues à différentes températures sont réunies dans le Tableau V-2.

Nom	**Nombre de bicouches**	**Epaisseur (nm)**	**Conductivité ($S.m^{-1}$)**						
			30°C	**50°C**	**100°C**	**150°C**	**100°C**	**50°C**	**30°C**
$(P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_n$	20	324	1,50	1,93	2,88	3,34	2,91	2,70	2,19
$(P3HT\text{-}NMe_3/PEDOT:PSS_{PH})_n$	10	134	2,46	3,10	4,20	5,02	4,23	3,33	3,95
$(P3HT\text{-}NMe_3/PEDOT:PSS_{PH})_n$	20	283	2,19	2,80	4,33	5,39	4,62	3,39	2,63
$(P3HT\text{-}PMe_3/PEDOT:PSS_{PH})_n$	20	195	NV	NV	2,97	3,14	3,33	NV	NV

Tableau V-2 : Conductivité des films $(P3HT\text{-}R/PEDOT:PSS_{PH})_n$ en fonction de la température.

Une conductivité électrique a été détectée pour 4 films. Il s'agit de films élaborés sans étape de rinçage. Pour les autres films, soit aucune conductivité n'a été détectée, soit la mesure ne répondait pas aux critères de validité (coefficient de corrélation de la droite U=RI trop faible). En effet, l'épaisseur des films semble être trop faible (Tableau V-1) pour pouvoir assurer une bonne connexion entre le film et les contacts.
La conductivité augmente avec la température jusqu'à obtenir 3 $S.m^{-1}$ pour les films formés avec le P3HT-Im et 5 $S.m^{-1}$ pour les films formés avec le $P3HT\text{-}NMe_3$. Par ailleurs, un film de 10 bicouches $(P3HT\text{-}NMe_3/PEDOT:PSS_{PH})_n$ suffit à obtenir une conductivité de 5 $S.m^{-1}$. Au-delà de 10 bicouches, l'épaisseur du film croît mais la conductivité reste identique. Bien que

les épaisseurs restent relativement faibles, cela semble signifier que la circulation du courant s'effectue sur toute l'épaisseur du film, contrairement à ce qui a été observé pour les films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_{50}$ où l'adsorption de PDDA semblait limiter la circulation du courant dans la partie supérieure du film.

Les conductivités mesurées pour les films $(P3HT\text{-}R/PEDOT:PSS_{PH})_n$ sont environ 5 à 10 fois plus élevées que celles obtenues pour les films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$. La conductivité des films est décelée à partir d'un nombre plus faible de bicouches (dès 10 à 20 bicouches) et avec des concentrations en P3HT-R de seulement 0,1 $g.L^{-1}$.

La détermination des énergies d'activation a également été effectuée sur les films multicouches présentant de la conductivité électrique. Les énergies d'activation ont été déterminées en traçant $\ln\sigma = f(T^{-1})$ pour les films multicouches $(P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$, $(P3HT\text{-}NMe_3/PEDOT:PSS_{PH})_{10}$ et $(P3HT\text{-}NMe_3/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$ (Figure V-4).

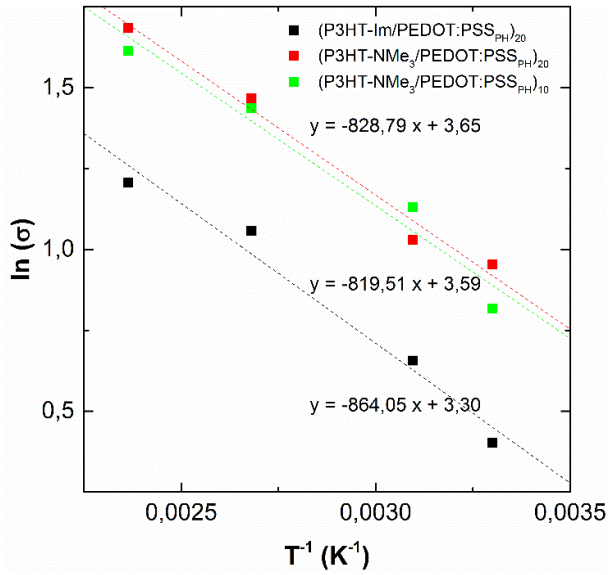


Figure V-5 : Représentation de la loi d'Arrhénius pour les films multicouches $C_{P3HT\text{-}R}$ 0,1 $g.L^{-1}$, $C_{PEDOT:PSSPH}$ 1 $g.L^{-1}$, $BaCl_2$ 1.10^{-3} M, pH 5,5.

Les pentes des droites ont permis de calculer les énergies d'activation (Tableau V-3):

Films multicouches	**Energie d'activation (meV)**
$(P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$	74
$(P3HT\text{-}NMe_3/PEDOT:PSS_{PH})_{10}$	71
$(P3HT\text{-}NMe_3/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$	71

Tableau V-3 : Energies d'activation des films multicouches $C_{P3HT\text{-}R}$ 0,1 g.L^{-1}, $C_{PEDOT:PSSPH}$ 1 g.L^{-1}, $BaCl_2$ 1.10^{-3} M, pH 5,5.

Les valeurs des énergies d'activation sont proches entre un film de 20 bicouches formé avec le P3HT-Im ou le P3HT-NMe_3. De plus, elles restent identiques entre un film de 10 ou de 20 bicouches construit avec le P3HT-NMe_3. Les valeurs nous indiquent que la conduction est bien de type électronique.

2.5. Observation par Microscopie Electronique à Balayage

Les films de 20 bicouches $(P3HT\text{-}R/PEDOT:PSS_{PH})_n$ ont été observés par MEB (Figure V-6). La morphologie de surface du film $(P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$ présente une certaine rugosité de surface. En revanche, la morphologie de surface des films $(P3HT\text{-}NMe_3/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$ et $(P3HT\text{-}PMe_3/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$ est différente. Les films apparaissent plus lisses. La présence des groupements imidazolium peut être à l'origine de cette différence de morphologie. L'encombrement stérique plus important du groupement imidazolium peut amener les polymères à s'adsorber dans une configuration moins étendue et ainsi former davantage de rugosité. Les morphologies de surface des films multicouches peuvent être corrélées aux épaisseurs. En effet, les surfaces présentant plus de rugosité correspondent aux films multicouches les plus épais, respectivement $(P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$ puis $(P3HT\text{-}NMe_3/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$ et enfin $(P3HT\text{-}PMe_3/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$ (Tableau V-1).

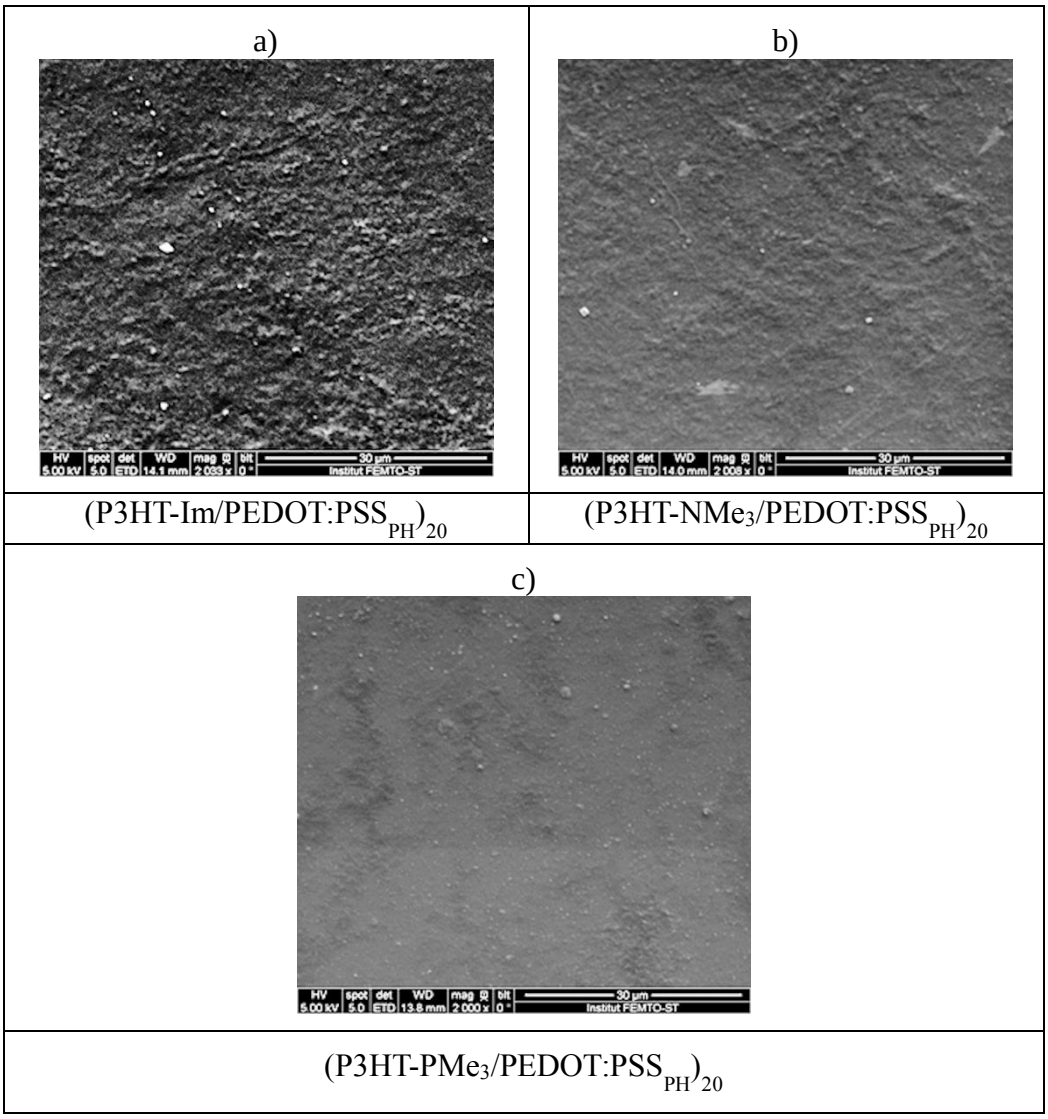


Figure V-6 : Images MEB des films (P3HT-R/PEDOT:PSS$_{PH}$)$_{20}$.

3. Formation de films (P3HT-Im/PEDOT:PSS$_{PH}$)$_n$ sur substrat souple

La réalisation de films multicouches sur substrat souple a pour but d'étudier la conductivité des films lorsqu'ils sont soumis à une déformation. Dans le développement de l'électronique sur substrat souple ou déformable, l'intérêt principal est de conserver au maximum les propriétés conductrices du film formé tout en permettant au dispositif de fonctionner sous diverses contraintes (élongation, torsion, compression…).

3.1. Réalisation des films multicouches

Nous avons réalisé les films sur des substrats souples en polychlorure de vinyle (PVC) de dimensions 40 mm x 25 mm x 0,150 mm préalablement nettoyés à l'éthanol et rincés à l'eau ultra pure. Les polyélectrolytes utilisés sont le P3HT-Im à une concentration de 0,1 $g.L^{-1}$ et le PEDOT:PSS_{PH} à une concentration de 1 $g.L^{-1}$. Comme il a été évoqué précédemment, le P3HT-Im n'est pas le polymère qui présente la meilleure conductivité électronique. Il a cependant été choisi pour des raisons de quantité de polyélectrolytes cationiques conducteurs disponible. Néanmoins, les valeurs de conductivités mesurées précédemment pour les films (P3HT-Im/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ sont tout à fait satisfaisantes.
Des films de 20 bicouches ont été réalisés manuellement, sans étape de rinçage mais avec une étape de séchage consécutive à chaque étape d'adsorption. Des films ont été construits en présence de NaCl (3.10^{-3} M) ou de $BaCl_2$ (1.10^{-3} M).

3.2. Mesures de conductivité

3.2.1 Conductivité en fonction du rayon de courbure

La conductivité des films construits sur un substrat souple en PVC a été déterminée en fonction du rayon de courbure du film. En effet, pour des raisons de mise en forme ou de rangement, les dispositifs sur substrats souples peuvent être légèrement incurvés ou enroulés sur eux-mêmes. Dans ces cas précis, la conductivité du film doit rester constante afin d'assurer le fonctionnement d'un appareil ainsi que sa réutilisation.
Pour réaliser cette expérience, les films multicouches sont placés sur un étau dont les bords se rapprochent par l'intermédiaire d'une vis micrométrique. Chaque extrémité des substrats est accolée au bord de l'étau et maintenue par du ruban adhésif (Figure V-7).

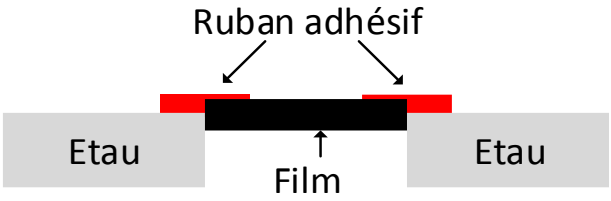


Figure V-7 : Représentation schématique du système de fixation du substrat souple recouvert par le film multicouche.

Quatre fils de cuivre sont collés sur les films multicouches grâce à de la laque d'argent (Elecolit 342). Cette laque composée de particules d'argent, permet d'assurer un contact électrique entre le film multicouche et les fils de cuivre. Les fils de cuivre sont disposés sur le substrat revêtu du film conducteur suivant deux configurations (Figure V-8).

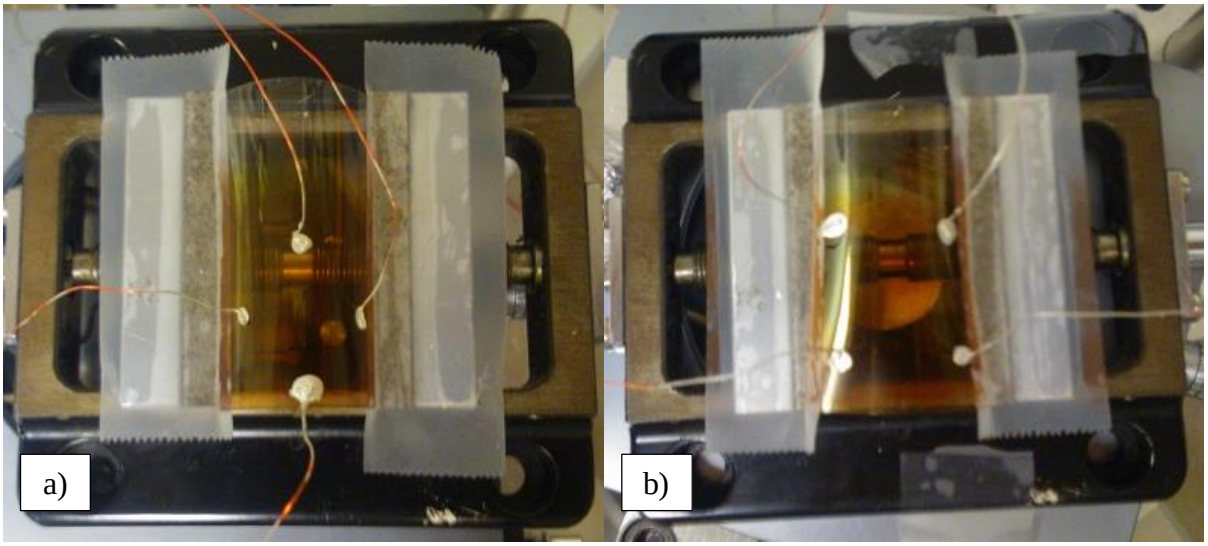


Figure V-8 : Disposition des fils de cuivre suivant a) configuration 1 b) configuration 2.

Pour la configuration 1, deux fils de cuivre sont collés au milieu du substrat, là où les déformations seront les plus grandes, les deux autres fils sont collés vers les bords afin de décrire un carré de 1 cm de côté. Concernant la configuration 2, les quatre fils sont collés vers les bords du substrat décrivant également un carré d'1 cm de côté. Ces deux configurations ont été choisies afin de vérifier si la disposition des contacts avait une influence sur la détection de la conductivité.

Afin de relier ce dispositif à la mesure van der Pauw, l'extrémité de chaque fil de cuivre est enroulée autour d'un des contacts en or. Ce dispositif n'est pas équipé d'un porte substrat chauffant, la conductivité a donc été mesurée uniquement à température ambiante (25°C). Au début de la mesure, l'échantillon est mesuré à plat comme un échantillon standard. Ensuite, l'étau est resserré d'environ 2 mm toutes les 10 minutes. L'écart entre les deux extrémités est réduit de 25 mm (échantillon horizontal) à environ 9 mm (échantillon incurvé) (Figure V-9). Des problèmes liés au décollement des fils de cuivres sont apparus au-delà de cet écart.

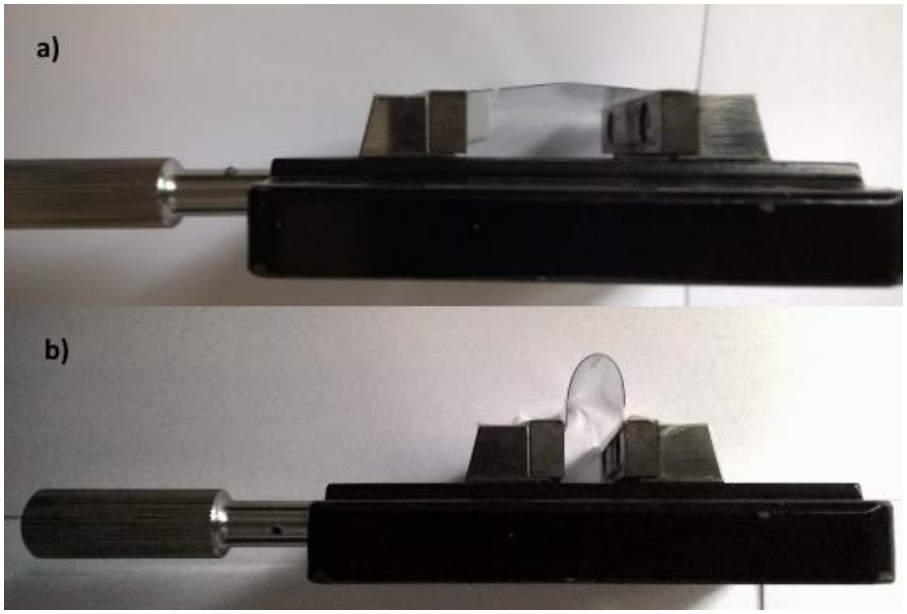


Figure V-9 : Dispositif permettant la mesure de conductivité en fonction du rayon de courbure de l'échantillon. a) Echantillon à plat et b) échantillon incurvé.

Les rayons de courbure des films multicouches ont été déterminés géométriquement. En supposant que le rapprochement des extrémités du substrat permet à l'échantillon de former un arc de cercle, le rayon de ce cercle R (ou rayon de courbure) est déterminé par les relations géométriques suivantes (Figure V-10) :

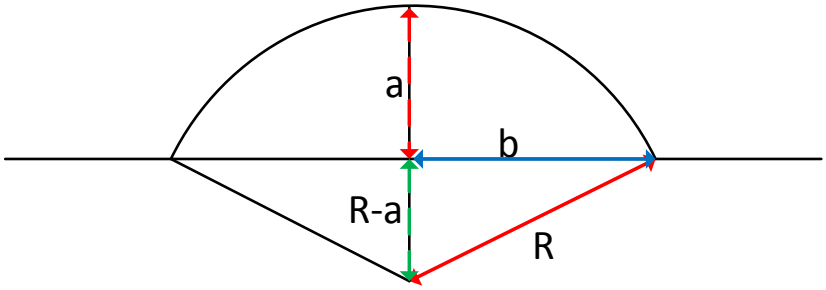


Figure V-10 : Représentation schématique de la géométrie obtenue en incurvant les films multicouches.

Dans le triangle rectangle [(R-a),b,R],

$$R^2 = (R - a)^2 + b^2 \tag{5.1}$$

Ainsi,

$$R = \frac{a^2 + b^2}{2a} \tag{5.2}$$

Toutes les distances nécessaires (2b et a) ont été mesurées en utilisant un pied à coulisse électronique. Le rayon de courbure sera d'autant plus petit que la distance entre les extrémités des films sera faible.

Les résultats des mesures de conductivité obtenues en fonction du rayon de courbure des films multicouches sont rassemblés dans le tableau V-4.

Rayon de courbure (mm)	**Conductivité ($S.m^{-1}$) NaCl 0,003M Configuration 1**	**Rayon de courbure (mm)**	**Conductivité ($S.m^{-1}$) NaCl 0,003M Configuration 2**	**Rayon de courbure (mm)**	**Conductivité ($S.m^{-1}$) $BaCl_2$ 0,001M Configuration 2**
A plat	1,16	A plat	1,15	A plat	1,20
16,83	1,03	16,86	1,22	16,93	1,13
13,13	1,08	13,01	1,27	13,08	1,21
10,43	1,35	10,34	1,40	10,48	1,15
8,77	1,23	8,61	1,74	8,79	1,15
7,53	1,26	7,54	1,71	7,61	1,20
6,81	1,20	6,71	1,27	6,77	1,17
6,28	1,38	6,27	1,28	6,26	1,07
6,02	1,22	6,02	1,43	6,02	1,21

Tableau V-4 : Mesure de conductivité en fonction du rayon de courbure pour les films multicouches $(P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$ $C_{P3HT\text{-}Im}$ 0,1 $g.L^{-1}$, $C_{PEDOT:PSSPH}$ 1 $g.L^{-1}$, pH 5,5.

Trois informations essentielles ressortent de ces résultats :

- L'information la plus importante est que la conductivité des films multicouches $(P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$ reste constante dans toute la gamme de contraintes appliquées avec une conductivité proche de 1,20 $S.m^{-1}$. Ces résultats nous confirment que les films multicouches formés sur substrat souple en PVC sont à la fois conducteurs grâce à l'adsorption multicouche de polyélectrolytes conducteurs et résistent à la flexion appliquée.

- La disposition des contacts n'impacte pas la mesure de conductivité. Les deux configurations testées donnent des résultats similaires. Le courant circule librement d'un contact à l'autre quelle que soit la configuration utilisée.

- Les conductivités obtenues pour les films construits en présence de cations sodium sont équivalentes à celles obtenues pour les films construits avec les cations baryum. La conductivité ne semble pas être modifiée par la présence des ions monovalents ou divalents. Les ions influencent la croissance des films multicouches mais n'ont pas un impact direct sur la conductivité. Ce résultat est en accord avec les valeurs d'énergies d'activation qui indiquent que la conductivité est électronique et pas ionique. Les épaisseurs des films sont environ de 100 nm avec NaCl et de 300 nm avec $BaCl_2$. Il semblerait alors que l'utilisation de fils de cuivre collés par de la laque d'argent permettent de mesurer plus facilement la conductivité des films à faible épaisseur. Pour rappel, la conductivité des films (P3HT-R/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ présentant une faible épaisseur n'avait pu être détectée via l'utilisation des contacts en or directement appliqués sur le film.

3.2.2 Effet Seebeck

Afin de caractériser au mieux les films (P3HT-Im/PEDOT:PSS_{PH})$_n$, nous avons réalisé des mesures de l'effet Seebeck (voir chapitre II, section 3.3). L'effet Seebeck nous informe sur le type de conduction (n ou p) du matériau analysé. Cet effet est déterminé en mesurant l'évolution de la différence de potentiel entre 2 contacts en fonction d'un gradient de température imposé entre un point chaud et un point froid.
Les deux polyélectrolytes conducteurs ont été caractérisés séparément afin de déterminer leur type de conduction. Pour cela, des solutions de P3HT-Im et de PEDOT:PSS_{PH} ont été drop-castées sur des substrats en oxyde de silicium. Les résultats sont regroupés figure V-11.

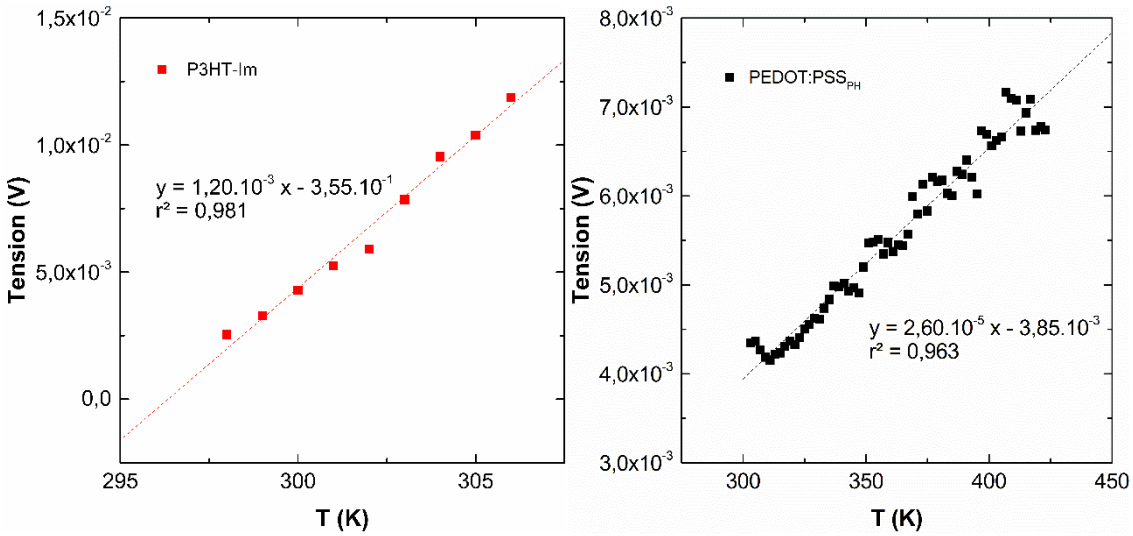


Figure V-11 : Evolution de la tension en fonction d'un gradient de température pour : a) un film drop-casté de P3HT-Im et b) un film drop-casté de PEDOT:PSS$_{PH}$.

Pour ces deux polyélectrolytes conducteurs, l'évolution de la tension en fonction du gradient de température est linéaire. Les pentes des droites correspondantes sont positives avec des coefficients Seebeck de 1,20 mV.K^{-1} pour le P3HT-Im et de 26,0 µV.K^{-1} pour le PEDOT:PSS$_{PH}$. Ces polyélectrolytes sont des conducteurs de type p. Leur conduction s'effectue majoritairement par les charges positives (trous). En effet, le P3HT et le PEDOT:PSS sont connus pour être des semi-conducteurs de type p. Toutefois, le coefficient Seebeck obtenu pour le P3HT-Im est supérieur au coefficient Seebeck relatif au P3HT. Les valeurs obtenues pour le P3HT-Im et le PEDOT:PSS$_{PH}$ sont de l'ordre de grandeur de celles déterminées dans d'autres études [10-15] En effet, les films de P3HT ont des coefficients Seebeck compris entre 40 et 500 µV.K^{-1}. La présence des groupements imidazolium est probablement à l'origine de cette modification. Quant à la valeur du coefficient Seebeck obtenu pour le film de PEDOT:PSS$_{PH}$, elle correspond à celle indiquée dans la littérature [16-18].

L'analyse a ensuite été faite sur des films multicouches réalisés avec les différents types de P3HT-R : (P3HT-Im/PEDOT:PSS$_{PH}$)$_{20}$, (P3HT-NMe$_3$/PEDOT:PSS$_{PH}$)$_{20}$ et (P3HT-PMe$_3$/PEDOT:PSS$_{PH}$)$_{20}$. Les résultats des coefficients Seebeck obtenus sont regroupés dans le tableau V-5 suivant :

Type de films	Coefficient Seebeck ($\mu S.m^{-1}$)
$(P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$	219
$(P3HT\text{-}NMe_3/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$	262
$(P3HT\text{-}PMe_3/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$	270

Tableau V-5 : Coefficients Seebeck des films multicouches $(P3HT\text{-}R/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$ $C_{PEDOT:PSSPH}$ 1 $g.L^{-1}$, $C_{P3HT\text{-}R}$ 0,1 $g.L^{-1}$, NaCl 3.10^{-3} M.

Les coefficients Seebeck des films multicouches $(P3HT\text{-}R/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$ ont des valeurs comprises entre celles obtenus pour chacun des deux polymères conducteurs. Les coefficients étant positifs, les films multicouches possèdent une conduction de type p apportée par les trous de chacun des polymères. Le coefficient Seebeck du film $(P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$ est légèrement inférieur à ceux mesurés pour les autres types de films. On peut alors supposer que le groupement imidazolium a une influence sur les propriétés thermoélectrique du film multicouches. La forte concentration d'électrons apportés à la fois par les groupements imidazolium du P3HT-Im et par les cycles aromatiques présents sur les chaînes de PSS peut alors éventuellement générer des interactions de type Π-Stacking, c'est-à-dire la mise en commun des orbitales Π entre les groupements imidazolium et les cycles aromatiques présents sur les chaînes de PSS (interaction de type n). Des mesures de la concentration en porteur de charge pourraient permettre de savoir si la présence de ces groupements est à l'origine d'une plus grande concentration en porteur négatif. Dans ce cas, cela pourrait provoquer des perturbations de la conduction, apportée par les trous de chacun des polymères et modifier la valeur du coefficient Seebeck.

B. **Elaboration de films multicouches $(SiO_2\text{-}P3HT\text{-}Im/\ PEDOT:PSS_{PH})_n$**

Dans la partie précédente, différents films multicouches conducteurs polymère/polymère ont été élaborés via l'auto-assemblage de polyélectrolytes. Dans cette partie, nous avons cherché à améliorer les propriétés conductrices en augmentant, cette fois ci, la quantité de polyélectrolyte cationique. Pour cela, des particules de silice ont été utilisées comme particule support à

l'adsorption du P3HT-Im. Les particules composites SiO_2-P3HT-Im sont par la suite utilisées pour former des films multicouches $(SiO_2\text{-P3HT-Im/PEDOT:PSS}_{PH})_n$.

1. Préparation des particules composites SiO_2-P3HT-Im

1.1. Dispersion des particules de silice

L'objectif de la préparation de particules composites à base de P3HT-Im est le même que pour la préparation des particules Al_2O_3-PEDOT:PSS_{PH}. L'idée est d'utiliser des particules comme support à l'adsorption d'un polyélectrolyte. Le P3HT-Im étant un polyélectrolyte cationique, la surface de la particule doit présenter des groupements de surface négatifs. Des particules de silice (Bindzil 30/220 – EKA Chemicals) ont donc été choisies comme particule support à l'adsorption du P3HT-Im. L'adsorption de polyélectrolytes sur particules de silice a été étudiée depuis de nombreuses années [19-21]. Le point de charge nulle de ces particules de silice est atteint à un pH proche de pH 2 [22-24]. Elles présentent donc des charges de surface négatives sur une vaste gamme de pH. Nous avons choisi des particules de petite taille afin d'avoir une surface spécifique élevée permettant d'adsorber une grande quantité de polyélectrolyte. Le diamètre des particules de silice, déterminé par DLS à pH 9, est de 24 nm. Elles ont donc une surface spécifique développée de l'ordre de 114 $m^2.g^{-1}$.

1.2. Adsorption du P3HT-Im sur les particules de silice

Les adsorptions de P3HT-Im sont réalisées à concentration croissante en polyélectrolyte dans le but de réaliser l'isotherme d'adsorption. Les particules sont dispersées dans les solutions de polyélectrolytes à 3.10^{-3} M en NaCl afin d'obtenir une concentration en particule dans la suspension de 1 $g.L^{-1}$. Les concentrations initiales en P3HT-Im sont comprises entre 0,025 et 0,5 $g.L^{-1}$. L'adsorption est réalisée à pH 9 pendant 4 heures sous une légère agitation (200 rpm). L'isotherme d'adsorption du P3HT-Im sur des particules de silice est représentée figure V-13.

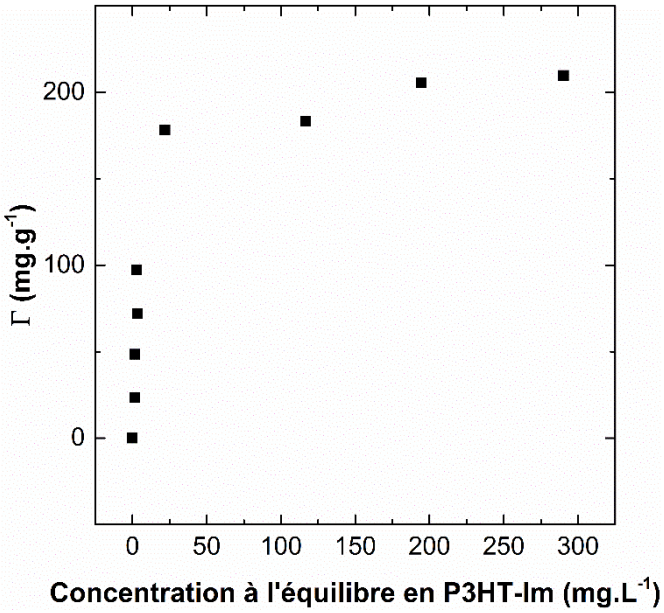


Figure V-12 : Isotherme d'adsorption du P3HT-Im sur particule de silice

La quantité maximale de polyélectrolyte adsorbé est environ de 200 $mg.g^{-1}$. Elle est atteinte pour une concentration initiale en polymère de 500 $mg.L^{-1}$ ce qui correspond à une concentration de P3HT-Im à l'équilibre d'environ 300 $mg.L^{-1}$. La forme de l'isotherme est proche d'une isotherme de type Langmuir [25].

L'isotherme de type Langmuir correspond à l'adsorption d'une couche monomoléculaire de molécules gazeuses à la surface de matériaux cristallisés possédant une surface homogène. Mais ce modèle est également utilisé pour décrire l'adsorption de molécules en solution à la surface de matériaux hétérogènes. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [26,27] :

- la surface du solide est uniforme,
- tous les sites d'adsorption sont équivalents,
- l'aptitude d'une molécule à s'adsorber est indépendante de l'occupation des sites voisins.

Ce modèle relie la quantité de molécules adsorbées par gramme d'adsorbant (Γ) (en $mg.g^{-1}$) à la concentration en adsorbat à l'équilibre en solution (C_{eq}) (en $mg.L^{-1}$), à la constante de Langmuir b (en $L.mg^{-1}$) et à la quantité maximale de substance adsorbée (Γ_{max}) (en $mg.g^{-1}$).

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{max}.b.C_{eq}}{1 + b.C_{eq}} \tag{5.3}$$

En remplaçant 1/b (b étant la constante d'équilibre de l'adsorption) par K on obtient :

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{max}.C_{eq}}{K + C_{eq}} \tag{5.4}$$

ou encore

$$\frac{C_{eq}}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{max}} C_{eq} + \frac{K}{\Gamma_{max}} \tag{5.5}$$

La linéarisation de l'isotherme suivant le modèle de Langmuir (équation 5.5) donne la droite suivante :

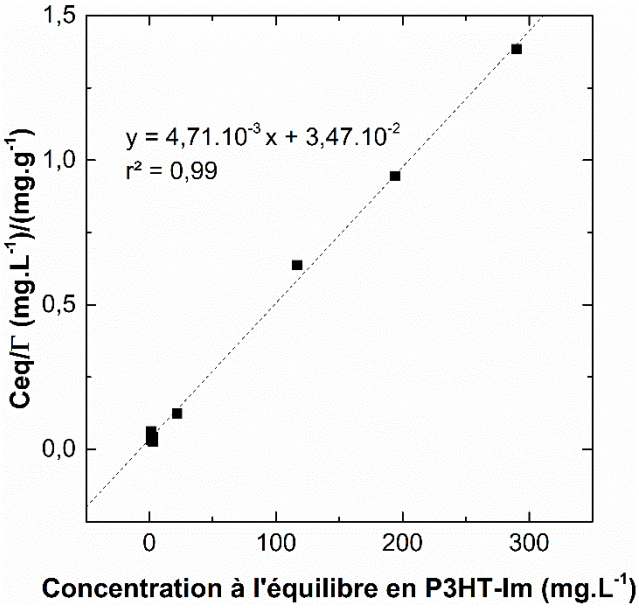


Figure V-13 : Linéarisation de l'isotherme suivant le modèle de Langmuir.

D'après cette linéarisation on obtient Γ_{max} = 212 mg.g^{-1}, K = 7,36 mg.L^{-1} et b = 0,136 L.mg^{-1}.

Selon Hall *et al.*, les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par un paramètre d'équilibre sans dimension R_L, qui est défini par la relation suivante [28]:

$$R_L = \frac{1}{1 + (b\,.C_0)} \tag{5.6}$$

avec R_L le paramètre d'équilibre, b la constante de Langmuir (en L.mg^{-1}) et C_0 la concentration initiale (en mg.L^{-1}).

Le paramètre R_L indique si le type d'adsorption est plutôt défavorable ($R_L > 1$), linéaire ($R_L = 1$), favorable ($0 < R_L < 1$) ou irréversible ($R_L = 0$). Dans nos conditions expérimentales, les concentrations initiales sont comprises entre 25 et 500 mg.L^{-1} et la constante de Langmuir b

vaut 0,136 L.mg^{-1}. Dans ces conditions, R_L est compris entre 0,015 et 0,227 ce qui signifie que l'adsorption du P3HT-Im sur les particules de silice est favorable.

Grâce à l'isotherme d'adsorption, nous connaissons la quantité de P3HT-Im adsorbé sur les particules de silice. Afin d'éviter l'utilisation de la centrifugation pour éliminer l'excès de polyélectrolyte et éviter l'agrégation des particules fonctionnalisées, la concentration initiale de polyélectrolyte introduite dans la suspension de silice est de 100 mg.L^{-1}. A cette concentration, la quantité de matière adsorbée est de 100 mg.g^{-1} et la concentration en polyélectrolyte cationique à l'équilibre est négligeable (2,6 mg.g^{-1}). Par conséquent, il n'est pas nécessaire d'éliminer le polymère en excès et les particules fonctionnalisées peuvent être utilisées sans une étape de centrifugation-redispersion par ultrasons. En effet, dans le chapitre IV, la centrifugation permettait d'éliminer l'excès de polyélectrolyte libre mais la redispersion des particules d'alumines composites nécessitait l'utilisation d'ultrasons afin de réduire les tailles des agrégats.

1.3. Dispersion des particules fonctionnalisées

L'adsorption du P3HT-Im sur la surface de particules de silice a également été déterminée par des mesures de potentiels-ζ. Pour cela, les potentiels-ζ des particules de silice ont été déterminés avant et après adsorption du P3HT-Im. Les différentes suspensions sont préparées à 1 g.L^{-1} puis diluées avant chaque mesure afin d'obtenir les critères de qualité de l'appareil relatifs au bon fonctionnement de la mesure. Les résultats sont présentées figure V-15.

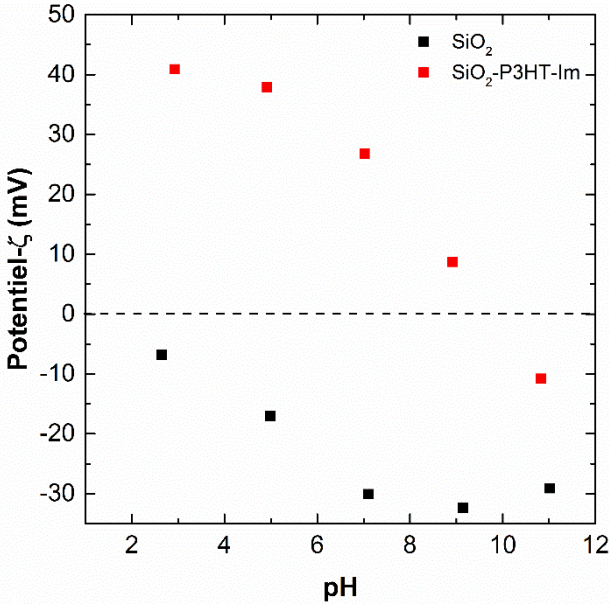


Figure V-14 : Potentiels-ζ des particules de silice avant et après adsorption de polyélectrolyte P3HT-Im.

Avant adsorption les particules de silice ont un potentiel-ζ négatif sur toute la gamme de pH étudiée. Le point de charge nulle se situe à un pH voisin de 2 et la valeur décroît au fur et à mesure que le pH augmente. Ces valeurs sont cohérentes par rapport à celles réalisées au laboratoire dans le cadre d'autres études [20,29-31] et celles publiées dans la littérature [19,21,32].

Après adsorption, les valeurs des potentiels-ζ sont totalement différentes. Le potentiel-ζ est positif sur une gamme de pH allant de pH 3 à pH 9, où le point isoélectrique est atteint, puis le potentiel-ζ devient négatif. Ce changement de potentiel nous confirme la présence de charges positives dues aux polyélectrolytes cationiques adsorbés à la surface des particules. Il y a alors formation de particules fonctionnalisées SiO_2-P3HT-Im.

La stabilité des suspensions de particules fonctionnalisées a été observée à différents pH. Les suspensions sont restées sans agitation pendant 1 heure. L'observation des suspensions est présentée figure V-16.

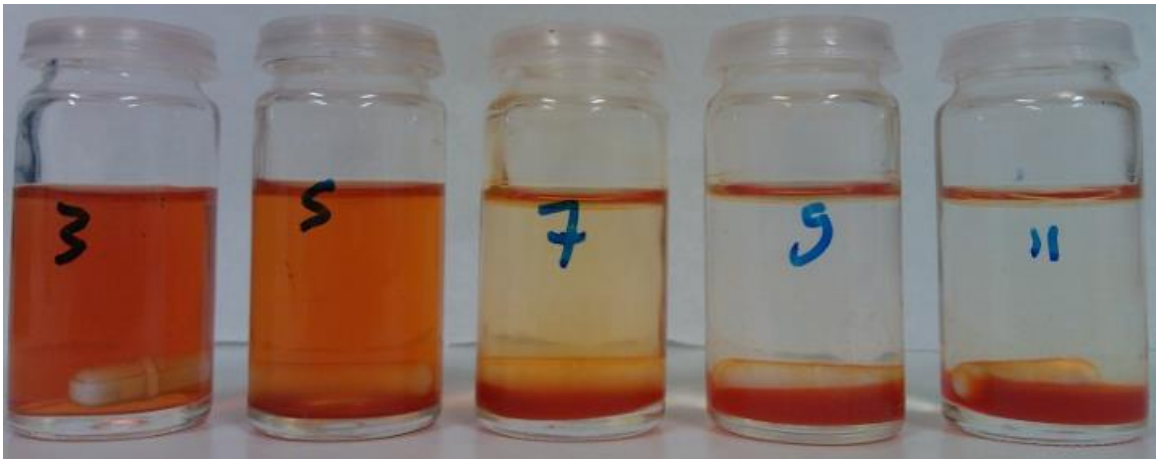


Figure V-15 : Suspension de SiO_2-P3HT-Im en fonction du pH des suspensions après 1 heure de repos.

Après un repos d'une heure, les suspensions de particules fonctionnalisées n'ont pas du tout le même aspect en fonction de leur pH. A pH 3, la suspension est stable alors que plus le pH devient basique et plus la stabilité de la suspension diminue. A pH 9, toutes les particules ont sédimenté. Les potentiels-ζ des particules sont à l'origine de ce phénomène. En effet, à pH 3 les particules fonctionnalisées ont un potentiel-ζ important (+40,9 mV). La répulsion électrostatique est forte et limite l'agrégation des particules. En revanche, lorsque le pH augmente, le potentiel-ζ diminue (+8,74 mV à pH 9), ce qui diminue les répulsions électrostatiques entre particules et favorise l'agrégation.

Par simple observation, il a été possible de choisir le pH le plus adéquat pour disperser les particules SiO_2-P3HT-Im. On peut alors estimer qu'à pH 3, la taille des particules est la plus faible. Les mesures de taille par DLS ont révélé deux populations de particules. Une population de particules présentant un diamètre moyen de 60 nm et une seconde population présentant un diamètre moyen de 360 nm. La population de particules de diamètre moyen de 60 nm représente, en nombre, la population majoritaire.

2. Formation et caractérisations des films multicouches (SiO_2-P3HT-Im/PEDOT:PSS_{PH})$_n$

Après avoir réalisé l'adsorption de P3HT-Im à la surface de particules de silice, les particules composites SiO_2-P3HT-Im ont été dispersées à pH 3 afin d'obtenir un potentiel-ζ positif et des tailles de particules relativement faibles. Ces particules composites peuvent donc être utilisées

comme des blocs positifs en vue de former des films multicouches $(SiO_2\text{-P3HTIm/PEDOT:PSS}_{PH})_n$.

2.1. Protocole d'élaboration des films multicouches $(SiO_2\text{-P3HTIm/PEDOT:PSS}_{PH})_n$

Toutes les solutions ont été préparées à base de NaCl à 3.10^{-3} M. Les particules SiO_2-P3HT-Im ont été préparées à partir d'une suspension de silice à 1 $g.L^{-1}$ avec une concentration initiale en P3HT-Im de 100 $mg.L^{-1}$. Le pH de la suspension est ajusté à pH 9 et le temps d'adsorption est de 4 heures. Après adsorption, la suspension est ajustée à pH 3. La solution de $PEDOT:PSS_{PH}$ est préparée à 1 $g.L^{-1}$ et ajustée à pH 5,5. Les films multicouches sont réalisés sur des substrats de silicium oxydé préalablement nettoyés par une solution piranha. Les films ont été élaborés manuellement par dip-coating sous une légère agitation (100 rpm). La séquence d'assemblage est identique à celle utilisée pour les films multicouches $(PDDA/Al_2O_3\text{-PEDOT:PSS}_{PH})_n$ (Chapitre IV section B.1).

L'influence des étapes de rinçage sur la construction des films multicouches a été étudiée. Les solutions de rinçage sont des solutions de NaCl à 3.10^{-3} M dont le pH est ajusté à pH 3 lorsque le rinçage est consécutif à l'adsorption des particules composites ou à pH 5,5 lorsque le rinçage est consécutif à l'adsorption du polyélectrolyte anionique. Le séchage des films s'effectue après adsorption ou après l'étape de rinçage. Il est effectué par l'intermédiaire d'un flux d'air chaud à 60°C. Les épaisseurs des films ont été mesurées par profilométrie et les résultats sont rassemblés dans le tableau V-6.

Nombre de bicouches	**Paramètre de construction**		**Epaisseur (nm)**
	Rinçage	**Séchage**	
10	Oui	Oui	1428
	Non	Oui	1634
20	Oui	Oui	4217
	Non	Oui	4402

Tableau V-6 : Epaisseurs des films multicouches $(SiO_2\text{-P3HTIm/PEDOT:PSS}_{PH})_n$ en fonction des paramètres de construction - $C_{PEDOT:PSSPH}$ 1 $g.L^{-1}$, $C_{Particule}$ 1 $g.L^{-1}$, NaCl 3.10^{-3} M.

Comme pour les films multicouches $(PDDA/Al_2O_3\text{-}PEDOT:PSS_{PH})_n$, l'étape de rinçage provoque l'élimination des polymères et des particules faiblement adsorbés, ce qui modifie l'épaisseur des films. Ceux construits avec une étape de rinçage sont moins épais que ceux construits sans cette étape. Les épaisseurs des films $(SiO_2\text{-}P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_n$ sont beaucoup plus importantes que celles obtenues pour les films $(PDDA/Al_2O_3\text{-}PEDOT:PSS_{PH})_n$. Après 10 bicouches et des concentrations en particules composites et en polyélectrolytes de 1 $g.L^{-1}$, l'épaisseur des films multicouches composés de particules d'alumine est environ de 589 nm alors qu'elle dépasse les 2 µm pour les films multicouches composés de particules de silice. La taille réduite des particules de silice composite (60nm) semble favoriser la croissance des films multicouches $(SiO_2\text{-}P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_n$. De plus, l'étude de la croissance des films $(P3HT\text{-}R/PEDOT:PSS)_n$ par réflectométrie laser avait démontré une croissance plus importante entre le P3HT-Im et le PEDOT:PSS qu'entre le PDDA et le PEDOT:PSS.

Les films multicouches $(SiO_2\text{-}P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_n$ ont ensuite été caractérisés par la méthode van der Pauw. Les mesures réalisées sur les films $(PDDA/Al_2O_3\text{-}PEDOT:PSS_{PH})_n$ ayant montré des problèmes de tenue à la température, les conductivités ont été uniquement déterminées à 30°C.

Bien que les films multicouches $(SiO_2\text{-}P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_n$ semblent être conducteurs, (mesures avec un multimètre), les mesures par la méthode van der Pauw ont montré que le caractère ohmique des contacts pointe-échantillon n'est pas respecté. En effet, les coefficients directeurs des régressions linéaires associés à la loi d'Ohm sont inférieurs à 0,90. Les mesures ne présentent donc pas les critères de validité. Après observation au microscope électronique à balayage, il s'avère que les films multicouches présentent de très fines fissures (Figure V-16). Par ailleurs, les films multicouches construits sans étape de rinçage (Images b et d) présentent des fissures plus larges que les films construits avec une étape de rinçage (Images a et c). De par son épaisseur plus faible, le film multicouche $(SiO_2\text{-}P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_{10}$ réalisé avec des étapes de rinçage ne présente pas de fissures visibles à ce grandissement mais la surface n'est pas homogène (Image a), les fissures apparaissent lorsque le nombre de bicouches adsorbés est plus élevé (Image c). Comme pour les films multicouches composés de particules d'alumine composite, la présence des fissures provoque une mauvaise circulation des électrons ce qui ne permet pas aux films multicouches $(SiO_2\text{-}P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_n$ d'être conducteurs.

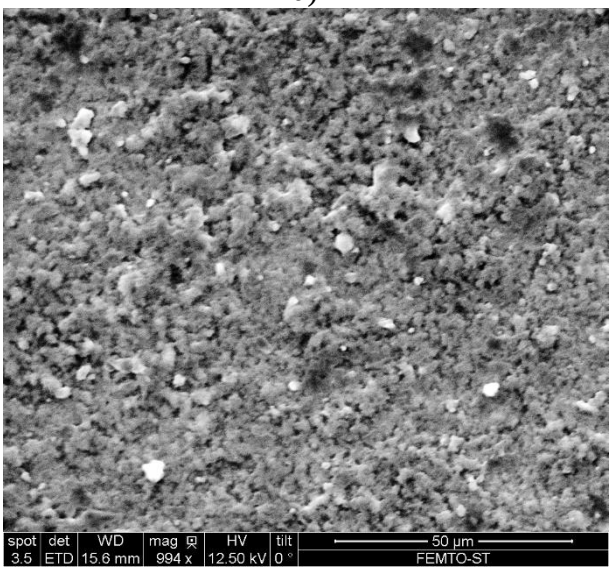
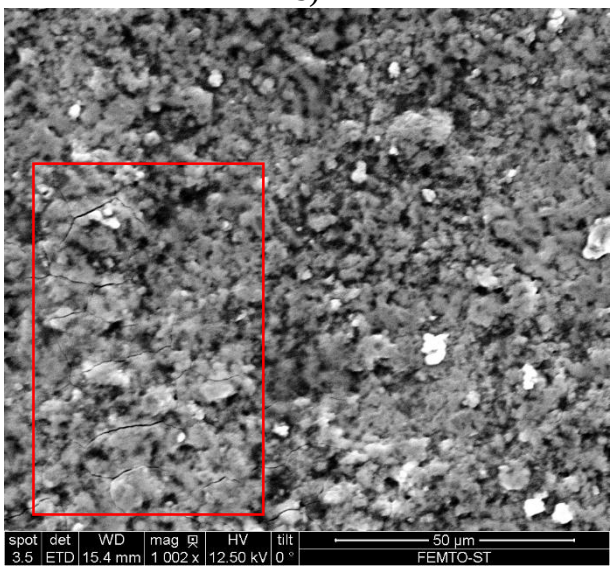
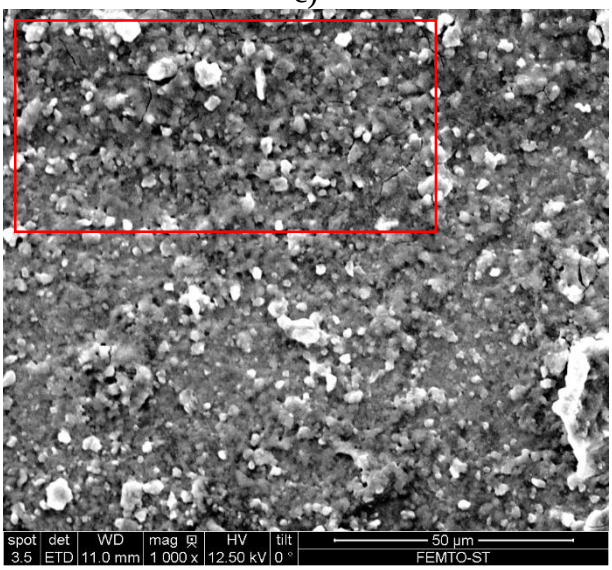
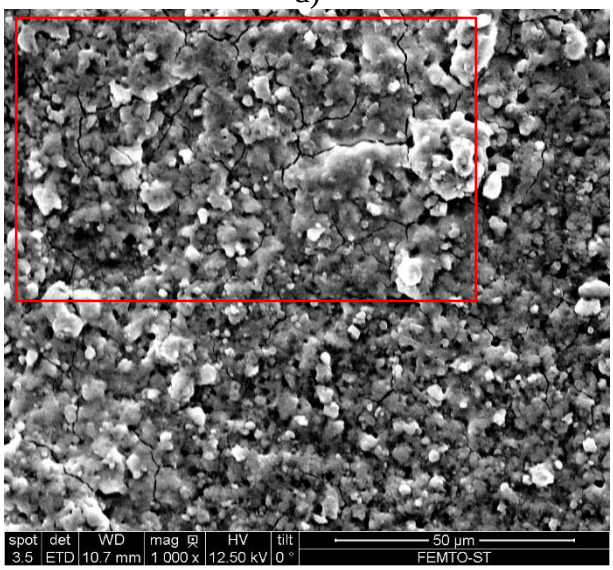
Avec rinçage	Sans rinçage
a) 	b) 
10 bicouches	10 bicouches
c) 	d) 
20 bicouches	20 bicouches

Figure V-16 : Images MEB des films $(SiO_2\text{-}P3HT\ Im/PEDOT:PSS_{PH})_n$ Zoom X1000, $C_{PEDOTPSSPH}$ 0,25-1 g.L^{-1}, $C_{Particule}$ 1 g.L^{-1}.

C. **Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons étudié, dans un premier temps, l'auto-assemblage de polyélectrolytes conducteurs P3HT-R et PEDOT:PSS_{PH} par réflectométrie laser. Nous avons pu mettre en évidence que les différents groupements terminaux des polyélectrolytes cationiques P3HT-R ne semblaient pas avoir d'influence sur la quantité de polymère adsorbé. Les adsorptions réalisées en présence de sel de nature différente ($BaCl_2$ et NaCl) ont montré que, comme dans le cas des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$, les ions baryum permettent d'accroître sensiblement la quantité de polyélectrolyte adsorbé. L'épaisseur des films multicouches $(P3HT\text{-}R/PEDOT:PSS_{PH})_n$ formés est plus faible lorsqu'une étape de rinçage est effectuée après chaque étape d'adsorption. Les films multicouches réalisés avec deux polyélectrolytes conducteurs sont nettement plus conducteurs que les films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS)_n$. Il serait intéressant de réaliser des films multicouches $(P3HT\text{-}R/PEDOT:PSS_{PH})_n$ avec des concentrations en P3HT-R supérieures à 0,1 $g.L^{-1}$ afin d'étudier l'influence de la concentration en polyélectrolyte cationique sur la conductivité des films multicouches.

Des films multicouches $(P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_n$ ont également été construits sur des substrats souples en PVC. Des contraintes mécaniques de flexion ont été appliquées aux films multicouches afin de suivre l'évolution des propriétés conductrices des films. Il s'avère que les films multicouches gardent leur propriété conductrice après avoir subi une flexion importante. Par conséquent, les films multicouches sont conducteurs et résistent à la flexion. D'autres types de contraintes mécaniques pourraient être envisagés comme la torsion, l'étirement ou même une combinaison de ces deux contraintes. Cela permettrait de connaître davantage les limites d'utilisation de ce type de film. Par ailleurs, il s'est avéré plus simple de déterminer la conductivité des films à faible épaisseur en collant des fils de cuivre directement sur les dépôts et de les relier aux contacts en or plutôt que d'appliquer directement les contacts en or sur la surface des films. Des améliorations peuvent donc être envisagées dans le cas des mesures de la conductivité de films minces par la méthode de van der Pauw. Les mesures d'effet Seebeck ont montré que chacun des polyélectrolytes utilisés est un conducteur électronique de type p. Quant aux films multicouches $(P3HT\text{-}R/PEDOT:PSS_{PH})_{20}$, ils présentent également une conduction électrique de type p avec des coefficients Seebeck compris entre ceux du PEDOT:PSS_{PH} et du P3HT-Im, respectivement 26,0 $\mu V.K^{-1}$ et 1,20 $mV.K^{-1}$. Le coefficient

Seebeck du film (P3HT-Im/PEDOT:PSS_{PH})$_{20}$, a une valeur légèrement inférieure aux coefficients obtenus avec les autres types de P3HT-R. La présence du groupement imidazolium, fortement chargé en électron, peut éventuellement créer des perturbations lors du phénomène de conduction. Des mesures de concentrations en porteur de charge sur les films multicouches (P3HT-R/PEDOT:PSS_{PH})$_{20}$ pourraient donner des informations sur l'influence des groupements terminaux des P3HT-R sur les propriétés électriques des films multicouches.

La dernière partie de ce chapitre a été dédiée à la formation et à l'utilisation de particules composites SiO_2-P3HT-Im. La réalisation des particules composites est simple et relativement rapide. L'isotherme d'adsorption du P3HT-Im sur la surface des particules suit le modèle de Langmuir. La détermination du paramètre R_L indique que l'adsorption du P3HT-Im sur les particules de silice est favorable. La réalisation d'isothermes d'adsorption des polyélectrolytes P3HT-NMe_3 et P3HT-PMe_3 serait intéressante afin de déterminer si les différents groupements terminaux influencent d'une manière plus ou moins favorable l'adsorption du P3HT sur les particules de silice. Les particules composites ont ensuite été utilisées afin de former des films multicouches (SiO_2-P3HT-Im/PEDOT:PSS_{PH})$_n$. A concentration massique identique en polyélectrolyte et en particule composite, les films multicouches contenant les particules de silice composites sont plus épais que les films réalisés avec les particules d'alumine composites. Cependant la conductivité des films multicouches (SiO_2-P3HT-Im/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ n'a pas pu être déterminée à cause de fines fissures observées à la surface des films. L'utilisation de solution concentrée en sel peut être envisagée afin de diminuer la formation de fissures. Il serait également possible de construire des films multicouches composés d'alternance de bicouches (polymère/polymère) et (polymère/composites) afin de réduire les tensions internes des films et réduire la formation de fissures.

D. **Bibliographie**

[1] J. Rubio-Magnieto, A. Thomas, S. Richeter, A. Mehdi, P. Dubois, R. Lazzaroni, S. Clement, M. Surin, Chem. Commun., Chirality in DNA-[small pi]-conjugated polymer supramolecular structures: insights into the self-assembly, 2013, 49, 5483.
[2] Y. Kim, A. M. Ballantyne, J. Nelson, D. D. C. Bradley, Org. Electron., Effects of thickness and thermal annealing of the PEDOT:PSS layer on the performance of polymer solar cells, 2009, 10, 205.
[3] S. H. Eom, H. Park, S. H. Mujawar, S. C. Yoon, S.-S. Kim, S.-I. Na, S.-J. Kang, D. Khim, D.-Y. Kim, S.-H. Lee, Org. Electron., High efficiency polymer solar cells via sequential inkjet-printing of PEDOT:PSS and P3HT:PCBM inks with additives, 2010, 11, 1516.
[4] F. J. Zhang, A. Vollmer, J. Zhang, Z. Xu, J. P. Rabe, N. Koch, Org. Electron., Energy level alignment and morphology of interfaces between molecular and polymeric organic semiconductors, 2007, 8, 606.
[5] D. A. Rider, B. J. Worfolk, K. D. Harris, A. Lalany, K. Shahbazi, M. D. Fleischauer, M. J. Brett, J. M. Buriak, Adv. Funct. Mater., Stable Inverted Polymer/Fullerene Solar Cells Using a Cationic Polythiophene Modified PEDOT:PSS Cathodic Interface, 2010, 20, 2404.
[6] M. Vosgueritchian, D. J. Lipomi, Z. Bao, Adv. Funct. Mater., Highly Conductive and Transparent PEDOT:PSS Films with a Fluorosurfactant for Stretchable and Flexible Transparent Electrodes, 2012, 22, 421.
[7] D. J. Lipomi, B. C. K. Tee, M. Vosgueritchian, Z. Bao, Adv. Mater., Stretchable Organic Solar Cells, 2011, 23, 1771.
[8] C. de Saint Aubin, Conception de nouveaux matériaux conducteur extensibles à base de multicouches de polyélectrolytes sur support silicone, Thèses, Université de Haute Alsace, Mulhouse (2013)
[9] S. J. Benight, C. Wang, J. B. H. Tok, Z. Bao, Prog. Polym. Sci., Stretchable and self-healing polymers and devices for electronic skin, 2013, 38, 1961.
[10] Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu, D. Zhu, Energy Environ. Sci., Thermoelectric energy from flexible P3HT films doped with a ferric salt of triflimide anions, 2012, 5, 9639.
[11] M. He, J. Ge, Z. Lin, X. Feng, X. Wang, H. Lu, Y. Yang, F. Qiu, Energy Environ. Sci., Thermopower enhancement in conducting polymer nanocomposites via carrier energy scattering at the organic-inorganic semiconductor interface, 2012, 5, 8351.
[12] C. Bounioux, P. Diaz-Chao, M. Campoy-Quiles, M. S. Martin-Gonzalez, A. R. Goni, R. Yerushalmi-Rozen, C. Muller, Energy Environ. Sci., Thermoelectric composites of poly(3-hexylthiophene) and carbon nanotubes with a large power factor, 2013, 6, 918.
[13] H. Zhu, C. Liu, H. Song, J. Xu, F. Kong, J. Wang, Electron. Mater. Lett., Thermoelectric performance of poly(3-hexylthiophene) films doped by iodine vapor with promising high seebeck coefficient, 2014, 10, 427.
[14] E. J. Meijer, A. V. G. Mangnus, B. H. Huisman, G. W. ‘t Hooft, D. M. de Leeuw, T. M. Klapwijk, Synth. Met., Photoimpedance spectroscopy of poly(3-hexyl thiophene) metal–insulator–semiconductor diodes, 2004, 142, 53.

[15] Y. Xuan, X. Liu, S. Desbief, P. Leclère, M. Fahlman, R. Lazzaroni, M. Berggren, J. Cornil, D. Emin, X. Crispin, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys., Thermoelectric properties of conducting polymers: The case of poly(3-hexylthiophene), 2010, 82, 115454.
[16] N. Massonnet, A. Carella, O. Jaudouin, P. Rannou, G. Laval, C. Celle, J.-P. Simonato, J. Mater. Chem. C., Improvement of the Seebeck coefficient of PEDOT:PSS by chemical reduction combined with a novel method for its transfer using free-standing thin films, 2014, 2, 1278.
[17] H. Park, S. H. Lee, F. S. Kim, H. H. Choi, I. W. Cheong, J. H. Kim, J. Mater. Chem. A., Enhanced thermoelectric properties of PEDOT:PSS nanofilms by a chemical dedoping process, 2014, 2, 6532.
[18] J. Luo, D. Billep, T. Waechtler, T. Otto, M. Toader, O. Gordan, E. Sheremet, J. Martin, M. Hietschold, D. R. T. Zahn, T. Gessner, J. Mater. Chem. A., Enhancement of the thermoelectric properties of PEDOT:PSS thin films by post-treatment, 2013, 1, 7576.
[19] B. Popping, A. Deratani, B. Sebille, N. Desbois, J. M. Lamarche, A. Foissy, Colloids Surf, The effects of electrical charge on the adsorption of a weak cationic polyelectrolyte onto silica, silicon carbide and calcium fluoride, 1992, 64, 125.
[20] T. Roques-Carmes, F. Membrey, A. Deratani, M. Boehmer, A. Foissy, J. Colloid Interface Sci., Study of the Effect of Small Ions as a Key Parameter in the Adsorption of Polyvinylimidazole on Silica and Gold, 2002, 256, 273.
[21] G. M. Lindquist, R. A. Stratton, J. Colloid Interface Sci., The role of polyelectrolyte charge density and molecular weight on the adsorption and flocculation of colloidal silica with polyethylenimine, 1976, 55, 45.
[22] P. Leroy, N. Devau, A. Revil, M. Bizi, J. Colloid Interface Sci., Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of amorphous silica nanoparticles, 2013, 410, 81.
[23] H. Guleryuz, I. Kaus, C. Filiàtre, T. Grande, M.-A. Einarsrud, J Sol-Gel Sci Technol, Deposition of silica thin films formed by sol–gel method, 2010, 54, 249.
[24] G. V. Franks, J. Colloid Interface Sci., Zeta Potentials and Yield Stresses of Silica Suspensions in Concentrated Monovalent Electrolytes: Isoelectric Point Shift and Additional Attraction, 2002, 249, 44.
[25] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., The Adsorption Of Gases On Plane Surfaces Of Glass, Mica And Platinium, 1918, 40, 1361.
[26] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl In Physics and Chemistry of Interfaces, (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004; p. 177.
[27] R. Singhon, Adsorption of Cu(II) and Ni(II) ions on functionalized colloidal silica particles. Model studies for wasterwater treatment, Thèses, Université de Franche-Comté, Besançon (2014)
[28] K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, Ind. Eng. Chem. Fundam., Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions, 1966, 5, 212.
[29] R. Singhon, J. Husson, M. Knorr, B. Lakard, M. Euvrard, Colloids Surf., B, Adsorption of Ni(II) ions on colloidal hybrid organic–inorganic silica composites, 2012, 93, 1.
[30] A. Escoda, M. Euvrard, S. Lakard, J. Husson, A. S. Mohamed, M. Knorr, Sep. Purif. Technol. , Ultrafiltration-assisted retention of Cu(II) ions by adsorption on chitosan-functionalized colloidal silica particles, 2013, 118, 25.

[31] A. F. Monnin, C. C. Buron, L. Guyard, C. Filiâtre, Colloids Surf., A, Electrophoretic deposition of composite silica/latex particles onto gold substrate and polythiophene-based films, 2013, 423, 139.
[32] S. Schwarz, K. Lunkwitz, B. Keßler, U. Spiegler, E. Killmann, W. Jaeger, Colloids Surf., A, Adsorption and stability of colloidal silica, 2000, 163, 17.

Conclusion générale

et perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier la croissance de films multicouches élaborés par auto-assemblage de polyélectrolytes afin de former des films multicouches possédant des propriétés conductrices. La spécificité de ce travail réside dans l'utilisation de polyélectrolytes conducteurs, polymères peu utilisés dans le cas d'assemblage couche par couche. Parmi les différents polyélectrolytes conducteurs, le PEDOT:PSS a été choisi puisque ce polyélectrolyte, utilisé de plus en plus sous la forme de couches minces dans des dispositifs électroniques, possède une très bonne solubilité dans l'eau. De plus, le PEDOT:PSS possède une structure particulière proche d'une structure cœur/coquille. Les oligomères de PEDOT, formant le cœur de la structure, sont liés de manière électrostatique à une longue chaîne de PSS qui forme la coquille. L'excès de groupements sulfonates des complexes PEDOT:PSS permet alors la formation de films multicouches par liaison électrostatique avec un polymère cationique.

Dans un premier temps, les complexes de PEDOT:PSS ont été associés au PDDA, polyélectrolyte cationique isolant couramment utilisé comme polymère modèle pour comprendre les différents mécanismes d'adsorption. Ainsi, l'influence de paramètres physico-chimiques tels que le pH des solutions, la force ionique, la nature des ions présents en solution et la concentration en polyélectrolyte isolant ont été étudiés. L'étude par réflectométrie laser a montré que dans la gamme de pH utilisé (de pH 3 à pH 9), la quantité de polyélectrolyte adsorbé restait identique. L'augmentation de la force ionique, quant à elle, permet d'accroître la quantité de polymère adsorbé grâce notamment à l'augmentation du phénomène d'écrantage des charges. La quantité de polyélectrolytes peut également être augmentée en fonction de la nature des ions présents en solution. En effet, l'utilisation de cations divalents tels que les cations Ca^{2+}, Zn^{2+} et Ba^{2+} permet d'accroître la quantité de polymères adsorbés. La formation d'agrégats entre les cations baryum et les complexes PEDOT:PSS a été observée visuellement et confirmée par des mesures de viscosité des solutions.

Connaissant les paramètres requis (concentration en polyélectrolyte, pH, force ionique et nature des ions) pour élaborer des films multicouches conducteurs $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$, nous nous sommes intéressés à l'influence de la méthode d'assemblage sur la construction des films multicouches. Pour cela, des films multicouches ont été élaborés par dip-coating et par spin-coating. Il s'avère alors que les films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ construit par dip-coating sont plus épais. Après 30 bicouches adsorbées, l'épaisseur du film construit par dip-coating est environ de 3 µm alors qu'elle est de 800 nm lorsque le film est élaboré par spin-coating. La conductivité des films a été mesurée par la méthode van der Pauw. Par spin-coating, la concentration en $PEDOT:PSS_{PH}$ nécessaire à la formation de films conducteurs est plus importante que pour les films formés par dip-coating. En effet, une concentration de 1 $g.L^{-1}$ en

PEDOT:PSS est nécessaire pour former des films multicouches conducteurs par dip-coating alors que par spin-coating, une concentration de 5 $g.L^{-1}$ est utilisée. Dans ces conditions, nous avons privilégié la méthode d'assemblage par dip-coating.

Nous avons ensuite cherché à améliorer les propriétés conductrices des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$. La concentration en PDDA a alors été réduite afin de minimiser la quantité de polyélectrolyte isolant. Les épaisseurs, l'absorbance et la conductivité des films multicouches construits avec des concentrations en PDDA comprises entre 0,25 $g.L^{-1}$ et 1 $g.L^{-1}$ ont été mesurées. Quelle que soit la nature du cation présent en solution (baryum ou sodium), plus la concentration en PDDA est faible et plus le film est mince. Cependant, les films construits en présence de baryum sont plus conducteurs que ceux réalisés en présence de sodium. La formation d'agrégats entre les complexes PEDOT:PSS et les ions Ba^{2+} augmente la quantité de $PEDOT:PSS_{PH}$ adsorbé ce qui améliore les propriétés conductrices des films. Dans le cas de films multicouches construits en présence d'ions baryum, la diminution de la concentration en PDDA permet d'augmenter la conductivité des films. Pour des films de 30 bicouches, la conductivité à 30°C passe de 0,119 $S.m^{-1}$ à 0,432 $S.m^{-1}$ pour des concentrations respectives en PDDA de 1 $g.L^{-1}$ et 0,25 $g.L^{-1}$. Cependant, en dessous de 30 bicouches, aucune conductivité n'est détectée ce qui est sans doute occasionné par une trop faible quantité de PEDOT:PSS adsorbé par rapport à la quantité de polymère isolant ou par des films trop minces pour appliquer correctement les contacts en or nécessaire à la détermination des conductivités par la méthode van der Pauw. Les conductivités des films de 50 bicouches sont, quant à elles, plus faibles que celles mesurées pour des films de 30 bicouches. Il semblerait alors que les films soient trop épais pour que la circulation du courant s'effectue depuis les contacts en or, situés en surface des films, jusqu'aux premières bicouches déposées. Enfin, les mesures de conductivité des films multicouches $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$ en fonction de la température ont montré que la conductivité augmente avec la température et que cet effet est réversible. Les conductivités mesurées à 150°C sont en moyenne deux fois plus importantes que celles obtenues à 30°C.

Toujours dans l'optique d'améliorer les propriétés conductrices des films multicouches, les complexes de PEDOT:PSS ont été adsorbés sur des particules d'alumine. Ces particules sont utilisées comme support à l'adsorption du PEDOT:PSS afin d'augmenter la quantité de PEDOT:PSS incorporé dans le film. Après avoir optimisé les conditions d'élaboration des particules composites (Al_2O_3-$PEDOT:PSS_{PH}$), ces dernières ont été utilisées pour former des films multicouches $(PDDA/Al_2O_3\text{-}PEDOT:PSS_{PH})_n$. Il s'avère que la construction des films multicouches nécessite la présence d'une étape de séchage afin d'obtenir des films épais. La

concentration en particule composite et en PDDA ont un impact important sur les propriétés finales des films. En effet, une concentration en particules composites de 10 $g.L^{-1}$ est nécessaire pour obtenir des films conducteurs. De plus, la conductivité des films augmente lorsque la concentration en PDDA diminue. Les films multicouches $(PDDA/Al_2O_3\text{-}PEDOT:PSS_{PH})_n$ permettent d'obtenir des films conducteurs avec moins de bicouches que les films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$. En seulement 5 bicouches, la conductivité des films élaborés avec une concentration de 0,25 $g.L^{-1}$ en PDDA et une concentration en particules composites de 10 $g.L^{-1}$, est de 0,481 $S.m^{-1}$. Cette conductivité est équivalente à la plus haute conductivité obtenue pour les films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_{30}$ comportant 30 bicouches. Cependant, ces films multicouches (polymère/particules composites) ne supportent pas les augmentations de température. En effet, des fissures apparaissent lorsque les films sont soumis à des températures supérieures à 30°C.

Après avoir étudié l'auto-assemblage entre un polyélectrolyte isolant et un polyélectrolyte conducteur, nous nous sommes intéressés à la formation de films multicouches à base de deux polyélectrolytes conducteurs. Nous avions à notre disposition trois poly(3-hexylthiophène) qui se différencient par leurs groupements terminaux cationiques. L'auto-assemblage de ces trois polyélectrolytes cationiques avec les complexes PEDOT:PSS a été suivi *in situ* par réflectométrie laser. Comme pour les films $(PDDA/PEDOT:PSS_{PH})_n$, la quantité de polyélectrolyte adsorbé est accentuée lorsque les films multicouches $(P3HT\text{-}R/PEDOT:PSS_{PH})_n$ sont construits en présence d'ions baryum. La conductivité des films multicouches $(P3HT\text{-}R/PEDOT:PSS_{PH})_n$ est nettement supérieure à celle obtenue avec le PDDA et dépasse les 1,50 $S.m^{-1}$. Des films multicouches $(P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_n$ ont alors été construits sur substrat souple en PVC afin d'analyser la conductivité du film lorsqu'il est soumis à une contrainte mécanique. Des mesures de conductivité ont été réalisées lorsque les films multicouches sont soumis à des flexions de plus en plus importantes. Aucune diminution de conductivité n'a été détectée ce qui est prometteur quant à l'utilisation de ce type de films multicouches pour des applications nécessitant de l'électronique sur substrat souple. De plus, les mesures de l'effet Seebeck ont permis de déceler que les films multicouches $(P3HT\text{-}R/PEDOT:PSS_{PH})_n$ sont de type p.

Enfin, des particules composites SiO_2-P3HT-Im ont été élaborées afin d'accroître la quantité de polyélectrolyte cationique conducteur incorporé dans les films multicouches. L'adsorption des chaînes de P3HT-Im s'effectue suivant une isotherme de type Langmuir. Après l'élaboration des particules composites, ces dernières ont été utilisées pour former des films multicouches $(SiO_2\text{-}P3HT\text{-}Im/PEDOT:PSS_{PH})_n$. Cependant, les mesures de conductivité

réalisées ne remplissent pas les conditions de validité. En effet, la présence de petites fissures en surface des films ne permet pas d'obtenir un contact ohmique pointe-échantillon suffisant pour valider les mesures de conductivité par la méthode van der Pauw.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont permis à la fois d'étudier la croissance de films multicouches de polyélectrolytes en modifiant différents paramètres physico-chimiques et d'obtenir des films multicouches conducteurs. Toutefois différents paramètres physico-chimiques pourraient bénéficier d'études plus approfondies. Le phénomène d'agrégation des complexes PEDOT:PSS pourrait être davantage étudié en déterminant par exemple la taille des agrégats en fonction de la concentration en baryum. Toujours dans l'optique de promouvoir l'adsorption des complexes PEDOT:PSS, la formation d'agrégats via l'utilisation d'autres ions divalents ou trivalents peut être envisagée. Nous avons également travaillé sur l'influence de la diminution de la concentration en PDDA sur la conductivité des films multicouches. Il serait intéressant d'évaluer l'effet de l'augmentation des concentrations en PEDOT:PSS_{PH} et en P3HT-Im sur les conductivités des films. Ceci devrait permettre de connaître la quantité minimale requise pour obtenir les films les plus conducteurs.

Concernant l'élaboration de particules composites, l'adsorption du P3HT-Im sur les particules de silice est favorable. L'adsorption des deux autres polyélectrolytes (P3HT-NMe_3 et P3HT-PMe_3) pourrait être effectuée afin de connaître l'influence des groupements terminaux sur l'affinité d'adsorption entre le polyélectrolyte et la particule de silice. L'incorporation de particules conductrices seules ou fonctionnalisées par un polymère conducteur pourrait améliorer la conductivité des films multicouches. Il faudrait cependant étudier les conditions d'élaboration (force ionique, concentration en particules, nombre de bicouches…) pour assurer une certaine élasticité des films afin d'éviter la formation de fissures.

La méthode de mesure des propriétés conductrices des films multicouches peut être améliorée. Tout d'abord, le dispositif de mesure des conductivités par l'intermédiaire de fils de cuivre collés sur la surface semble plus adapté que l'utilisation par contact des pointes en or. En effet, les contacts en or peuvent s'enfoncer plus ou moins dans le film et éventuellement créer des rayures ce qui rend le film inutilisable. Par l'intermédiaire d'une colle conductrice, des fils de cuivre peuvent être collés directement à la surface des films et rattachés aux pointes en or. Il serait également possible de disposer, par des techniques issues de la lithographie, des petits plots d'or en surface des films. Les pointes en or pourraient alors venir en contact sur ces plots pour effectuer la mesure. Des mesures de l'effet Seebeck et d'anisotropie permettraient d'approfondir les connaissances sur les films multicouches conducteurs élaborés. En effet, les

mesures de l'effet Seebeck permettraient de déterminer si les films multicouches formés avec le PDDA, le P3HT-NMe_3 et le P3HT-PMe_3 sont de type n ou de type p. Les mesures d'anisotropie permettrait de connaître la résistivité des films suivant un axe horizontal ou vertical. Par l'intermédiaire de ces mesures, nous pourrions alors avoir des informations sur la circulation des électrons et connaître l'influence des premières bicouches adsorbées sur la conductivité finale du film.

Les essais sur substrats souples ont permis d'évaluer la résistance des films (P3HT-Im/PEDOT:PSS_{PH})$_n$ à la flexion. D'autres essais mécaniques peuvent être envisagés comme des essais de torsion ou d'élongation. L'électronique sur substrat souple est un domaine en pleine expansion. Au-delà de l'amélioration des propriétés des films multicouches conducteurs, ces derniers peuvent être utilisés comme des matrices conductrices dans lesquels différents éléments pourraient être adsorbés. Il serait alors possible d'envisager dans un futur proche l'incorporation de capsules sensibles aux stimuli électriques afin d'obtenir une libération contrôlée de principe actif dans le cas d'applications médicales ou d'huile lubrifiante dans le cas d'applications mécaniques.