

THESE

présentée à l'Université de Franche-Comté,
UFR Sciences et Techniques

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE FRANCHE-COMTE
SPECIALITE : CHIMIE-PHYSIQUE

Fonctionnalisations et caractérisations de surfaces par des films polythiophènes et dépôts de particules composites

par

Alexandra Monnin

Soutenance le 3 décembre 2010 devant la commission d'Examen :

Rapporteurs	Sophie Demoustier-Champagne Fabien Thomas	Professeur, Université catholique de Louvain Directeur de recherche CNRS, Institut National Polytechnique de Lorraine
Examineurs	Hamidou Haidara Laurent Guyard Claudine Filiâtre	Chargé de Recherche CNRS, IS2M, Mulhouse Maître de conférences, HDR, Université de Franche-Comté Professeur, Université de Franche-Comté
Encadrants	Claudine Filiâtre Laurent Guyard Cédric Buron	Professeur, Université de Franche-Comté Maître de conférences, HDR, Université de Franche-Comté Maître de conférences, Université de Franche-Comté

Remerciements

Tous les travaux présentés dans cette thèse ont été effectués au sein de l'Institut UTINAM, équipe Matériaux et Surfaces Structurés, avec la collaboration de la Centrale MIMENTO de l'Institut FEMTO-ST et financés par le Conseil Régional de Franche-Comté.

Je remercie tout d'abord Monsieur le Professeur M. Knorr pour m'avoir accueillie pendant ces trois années dans l'équipe Matériaux et Surfaces Structurés de l'Institut UTINAM. Je remercie plus particulièrement mon directeur de thèse, Madame le Professeur C. Filatre pour m'avoir transmis son goût pour la recherche et initiée au vaste domaine de la physico-chimie des interfaces. Sa pédagogie et sa rigueur scientifique m'ont aidée à avancer de manière efficace.

Je voudrais également exprimer mes remerciements à Monsieur L. Guyard, co-encadrant dans ce travail, pour m'avoir fait découvrir la chimie moléculaire. Sa bonne humeur continuelle, son enthousiasme et son dynamisme ont rendu nos séances de travail agréables et détendues, mais très avisées. Et je le remercie pour la confiance et la liberté scientifique qu'il m'a accordées.

Bien entendu, je ne saurais oublier Monsieur C. Buron, qui a sans cesse été présent dans ce travail et qui m'a toujours épaulée. Je le remercie pour sa patience et son éternelle disponibilité qui m'ont profondément aidée. J'ai découvert la réflectométrie laser et toutes les bases de l'optique en sa compagnie et d'autres perspectives qui ont changé ma vie...

J'exprime toute ma gratitude aux différents membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail. A Madame S. Demoustier-Champagne et Monsieur F. Thomas qui ont examiné ce mémoire en tant que rapporteurs. A Monsieur H. Haidara qui a accepté de participer à ce jury.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à la centrale MIMENTO, de l'Institut FEMTO-ST, notamment à tous ceux que j'ai côtoyés pendant ces trois années. Merci de m'avoir initiée à différentes techniques, tel que le dépôt par pulvérisation cathodique, la microscopie électronique à balayage, la profilométrie, l'ellipsométrie spectroscopique... Merci à Jean-Yves, Roland, Blandine, Samuel, Laurent... pour leur disponibilité et pour leur rigoureux travail accompagné de perpétuels sourires (plaisanteries et chants...)

Je tiens également à remercier Monsieur D. Charraut pour avoir caractérisé les substrats de cette étude par microscopie à force atomique et pour m'avoir initiée à cette technique.

Merci également aux « filles » résidant au bâtiment C, avec qui j'ai créé de nombreux liens : Séverine, Magali, Myriam, Marie-Pierre, Virginie, Dominique, Laurence, Dom... qui m'ont aidée de par leurs différentes compétences scientifiques ou/et leur côté humain très chaleureux.

Et je tiens à remercier mes amis, de tout mon cœur, pour avoir gardé constant leur soutien. Ils méritent également d'être cités dans ce mémoire: Céline, Yannick, Mélanie, Sylvain, Stéphanie, Jérôme, Céline, Rémy, Bruno, Gaëlle... Et tous les autres...

Enfin, je tiens à remercier les personnes, sans qui ce travail ne serait pas: mes parents qui m'ont accompagnée tout au long de ma scolarité.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

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

<p style="text-align: center;">CHAPITRE 1 FORMATION DE FILMS POLYMÈRES PAR ÉLECTROPOLYMÉRISATION ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION</p>

1. Les polymères conducteurs.....	6
1.1. Définition et propriétés	6
1.2. Conductivité intrinsèque	7
1.3. Dopage/dédopage.....	9
2. Méthodes électrochimiques	10
2.1. Réactions électrochimiques.....	10
2.2. Modes de transport	11
2.2.1. Diffusion	11
2.2.2. Convection.....	12
2.2.3. Électromigration	12
2.3. Électropolymérisation	12
2.3.1. Mécanisme d'électropolymérisation.....	12
2.3.2. La voltampérométrie cyclique.....	13
2.3.3. Autres techniques électrochimiques.....	14
2.4. La polymérisation chimique.....	15
3. Facteurs influençant l'électropolymérisation	17
3.1. Les substrats	17
3.2. Les substrats d'or.....	17
3.2.1. Fonctionnalisation de substrat d'or par des films polythiophènes	17
3.2.2. Électrodissolution de l'or	18
3.3. Le solvant.....	19
3.3.1. Caractère ionisant	20
3.3.2. Caractère dissociant	20
3.3.3. Caractère solvatant.....	21
3.4. Le sel de fond	22

4. Techniques de caractérisation	22
4.1. Voltamétrie cyclique	22
4.2. Angle de contact	23
4.3. Microscopie classique	23
4.4. Microscope à force atomique (AFM)	24
4.4.1. Instrumentation	24
4.4.2. Mode non-contact	24
4.5. Microscopie électronique à balayage à effet de champ (SE-MEB).....	25
4.5.1. Instrumentation	25
4.5.2. Interactions électron-matière	26
4.6. Spectrophotométrie UV-Visible	26
4.7. Ellipsométrie spectroscopique	28
4.7.1. Définition	28
4.7.2. Principe de la mesure.	29
4.8. Réflectométrie laser à angle fixe	30

CHAPITRE 2

SYNTHÈSE ET CARATÉRISATIONS DES FILMS ÉLECTROPOLYMÉRISÉS SUR SUBSTRAT D'OR

1. Montage de la cellule électrochimique	37
2. Paramètres électrochimiques	39
2.1. Choix des monomères	39
2.1.1. Le 2,2'-bithiophène (BT)	39
2.1.2. Synthèse du tris[5-(2,2'-bithiophène)]méthanol (TMC)	40
2.1.3. Caractérisation du tris[5-(2,2'-bithiophène)]méthanol (TMC)	41
2.2. Choix du sel de fond	41
2.3. Choix du solvant	42
2.4. Voltamétrie cyclique	42
3. Préparation et caractérisation du substrat	43
3.1. Préparation du substrat	43
3.1.1. Technique de dépôt d'or	43
3.1.2. Choix de l'épaisseur d'or	44
3.1.3. Nettoyage et conservation des substrats	45
3.2. Contrôle du dépôt d'or	47
3.3. Effet du substrat d'or sur la formation de films polymères	48
4. Étude électrochimique des films électropolymérisés	50
4.1. Étude du film PBT	50
4.2. Étude du film PTMC	51
4.2.1. Sur Au massif	51
4.2.2. Sur Au 200	52
4.3. Caractérisation électrochimique des films par voltamétrie cyclique	53
4.3.1. Caractérisation électrochimique du film PBT	53
4.3.2. Caractérisation électrochimique du film PTMC	55
4.4. Épaisseur « électrochimique » des films polymères	55
5. Caractérisations des films électrogénérés après séchage	57
5.1. Effet du nombre de cycles	57
5.1.1. Microscopie optique	58
5.1.2. Épaisseurs des films polymères	60
5.1.3. MEB	62
5.1.4. AFM	63

5.1.5.	Bilan des caractérisations.....	64
5.2.	Effet de la vitesse de balayage.....	65
5.2.1.	Microscopie optique.....	65
5.2.2.	MEB.....	68
5.2.3.	AFM.....	68
5.2.4.	Bilan des caractérisations.....	69
5.2.5.	Mécanisme de croissance.....	69
5.3.	Effet du sel de fond.....	70
5.3.1.	Microscope optique.....	71
5.3.2.	MEB.....	71
5.3.3.	AFM.....	74
5.3.4.	Bilan des caractérisations.....	75
5.3.5.	Mécanisme de croissance.....	76
6.	Conclusion.....	78

CHAPITRE 3

CARACTÉRISATIONS OPTIQUES DE LA CROISSANCE DES FILMS POLYBITHIOPHÈNES PAR ELLIPSOMÉTRIE, SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE ET PAR RÉFLECTOMETRIE LASER A ANGLE FIXE

1. Étude « ex-situ » des films polybithiophènes sur or par ellipsométrie spectroscopique et spectrophotométrie UV-Visible	81
1.1. Choix de l'épaisseur du substrat d'or	82
1.2. Spectrophotométrie UV-Visible	83
1.3. Modélisations des films polybithiophènes	85
1.4. Caractéristiques optiques des films polybithiophènes	88
1.4.1. Épaisseurs des films polybithiophènes	88
1.5. Indices de réfraction des films polybithiophènes	89
2. Étude « in situ » de la formation du film polybithiophène par réflectométrie laser à angle fixe	91
2.1. Description optique du système	91
2.2. Schéma du réflectomètre	91
2.3. Signal réflectométrique	93
2.4. Détermination des composantes R_p et de R_s	93
2.4.1. Pour un dioptre	94
2.4.2. Pour deux dioptries	95
2.5. Coefficients de réflexion pour un système comportant un milieu conducteur	98
2.6. Facteur de sensibilité	100
3. Préparation et caractérisation des substrats d'or et d'ITO	101
3.1. Indices de réfraction des différentes couches	101
3.2. Épaisseurs des substrats	102
3.2.1. Optimisation de la couche d'or	102
3.2.2. Optimisation de la couche d'ITO	104
4. Étude « in-situ » de l'électropolymérisation du bithiophène sur substrat d'or par réflectométrie laser	105
4.1. Analyse du signal réflectométrique lors de la croissance du film polybithiophène	105
4.1.1. Recherches bibliographiques	105
4.1.2. Courbes obtenues	108
4.1.3. Phénomènes d'oscillations	109

4.1.4.	Détail de la formation du film au cours du 5 ^{ème} cycle	111
4.1.5.	Stabilité du substrat d'or	113
4.2.	Influence des paramètres physico-chimiques	114
4.2.1.	Caractérisation par voltamétrie cyclique	114
4.2.2.	Influence de la vitesse de balayage	115
4.2.3.	Influence du sel de fond	116
4.2.4.	Bilan de l'électropolymérisation du 2,2'-bithiophène sur or	117
5.	Étude « in-situ » de l'électropolymérisation du bithiophène sur substrat d'ITO par réflectométrie laser	118
5.1.	Analyse du signal réflectométrique lors de la croissance du film PBT	118
5.1.1.	Courbes obtenues	118
5.1.2.	Phénomènes d'oscillations.....	119
5.2.	Influence des paramètres physico-chimiques	120
5.2.1.	Effet du débit	120
5.2.2.	Concentration en 2,2'-bithiophène	121
5.2.3.	Vitesse de balayage.....	122
5.2.4.	Effet du sel de fond	123
5.3.	Observations des films en MEB	123
6.	Conclusion.....	124

CHAPITRE 4

ADHÉSION DE PARTICULES SUR SURFACES MÉTALLIQUES ET SUR FILMS ÉLECTROPOLYMÉRISÉS

1. Techniques de caractérisation des particules	129
1.1. Modèle de la double couche.....	129
1.2. Taille des particules.....	132
1.3. Potentiel zêta des particules	133
1.3.1. Principe de mesure de la mobilité électrophorétique	134
1.3.2. Détermination du potentiel zêta	134
2. Dispositif expérimental utilisé pour le dépôt électrophorétique	135
2.1. La cellule transparente d'adhésion (TAC).....	136
2.2. Observation des particules.....	136
2.3. Hydrodynamique dans la cellule	137
2.4. Forces s'exerçant sur les particules dans la cellule.....	139
3. Interactions particule-particule et particule-substrat.....	142
3.1. Théorie DLVO	142
3.1.1. Interactions particule-particule	142
3.1.2. Interactions particules-substrat	145
3.1.3. Énergie totale d'interactions	146
3.2. Interactions spécifiques	147
4. Caractéristiques des particules.....	149
4.1. Nature des particules et taille des particules	149
4.2. Surface des particules	150
4.3. Mobilité électrophorétique des particules	151
4.4. Potentiel zêta des particules	153
5. Influence des paramètres physico-chimiques sur le dépôt électrophorétique des particules composites.....	154
5.1. Effet de la concentration en particules.....	154
5.2. Effet de la nature du substrat	157
5.3. Effet de la nature du tensioactif	158
5.4. Effet de la concentration en tensioactif	161
5.5. Effet du pH.....	164
5.6. Fixation des particules sur l'électrode	168
6. Dépôt électrophorétique des particules composites sur les films polymères.....	169
6.1. Étude bibliographique.....	170

6.1.1.	Encapsulation de particules par des films polymères	170
6.1.2.	Adhésion de particules sur des films polymères	171
6.1.3.	Dépôt électrophorétique	172
6.2.	Manipulations	173
6.2.1.	Conditions expérimentales choisies pour les films polymères	173
6.2.2.	Conditions expérimentales choisies pour le dépôt des particules composites	174
6.3.	Caractérisation du dépôt de particules	175
7.	Conclusion	179
	Conclusion générale.....	185

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les matériaux hybrides organique/inorganique présentent la possibilité de pouvoir réunir, au sein d'un même composé, les propriétés initiales des constituants organiques (solubilité, flexibilité) et inorganiques (propriétés électroniques, optiques, magnétiques) voire de posséder des propriétés nouvelles supérieures à la simple somme des propriétés initiales [1].

Parmi les matériaux organiques, les polymères conjugués, tels que les polybithiophènes sont des matériaux intéressants car ils présentent des propriétés électriques, électroniques, magnétiques, et optiques similaires à ceux des métaux ou des semi-conducteurs tout en conservant la souplesse et la facilité de traitement [2]. En 2000, le prix Nobel de chimie a été obtenu par A. Heeger, A. MacDiarmid et H. Shirakawa pour la découverte et le développement de polymères électriquement conducteurs [3]. Ces polymères peuvent être synthétisés sur des substrats ou sur des particules. Un autre type de matériau organique, le latex, est très connu car il entre dans la composition de nombreuses applications (pneus, peintures, faïence ...) et existe à l'état naturel [4]. Il est également possible de le synthétiser. Le latex synthétique possède alors des propriétés (mécaniques, thermiques, électriques, optiques, magnétiques) qui peuvent être modulées par l'apport de matériaux, type polymère ou particules inorganiques ou métalliques. Ces matériaux peuvent se situer au sein d'une même particule composite. Par exemple, l'addition de dioxyde de titane à une particule de latex permet, de par son fort indice de réfraction, d'opacifier des peintures. L'ajout de particules de silice permet d'améliorer les propriétés mécaniques [4]... Les particules composites peuvent être sous différentes formes : de type cœur/coquille, dont la coquille peut être le polymère, des particules dites « framboise » constituées de nanoparticules greffées sur des particules de taille micrométrique, ou encore des particules, de type « multicouches », constituées de polymères. Dans notre étude, les substrats sont fonctionnalisés par des films polythiophène et par dépôt de particules composite type « framboise » formées de nanoparticules de silice sur microparticules de latex. Cette étude n'a pas d'application ciblée et les particules composites silice/latex sont utilisées en tant que particule modèle de nature inorganique /organique. Il s'agit d'étudier l'assemblage de ce type de particules sur un film polythiophène.

L'étude exposée dans ce mémoire, est articulée en trois volets. Tout d'abord, la synthèse des films a été réalisée par une technique couramment utilisée, la voltamétrie cyclique. Différents paramètres comme la nature du sel de fond, la vitesse de balayage permettent de moduler la morphologie et la structure des films [5-7]. De plus, l'électropolymérisation met en évidence les différents stades de croissance d'un film polymère, notamment le phénomène de dopage et de dédopage qui intervient afin d'assurer l'électroneutralité du film polymère. Il a donc été intéressant de coupler l'électropolymérisation par voltamétrie cyclique à la réflectométrie laser à angle fixe. En effet, cette technique optique, développée à partir des années 90, permet d'étudier l'adsorption de macromolécules ou de particules sur une surface [8, 9]. Elle a été utilisée au laboratoire

principalement dans l'étude de l'adsorption de polyélectrolytes sur des oxydes ou des substrats métalliques et la formation de films dits « multicouches » obtenus par auto-assemblage de polyélectrolytes [9-11]. La réflectométrie laser, couplée à une technique électrochimique est peu utilisée [12]. Dans notre étude, nous avons développé cette technique afin de suivre *in-situ* la formation du film polymère et de mieux comprendre les différents mécanismes mis en jeu lors de sa formation, notamment l'incorporation d'ions au cours des phases d'oxydation ou de réduction du film polymère. L'assemblage de particules composites sur ces films synthétisés, est ensuite réalisé au moyen du dépôt électrophorétique. Cette technique présente l'avantage de pouvoir contrôler l'adsorption des particules en faisant varier différents paramètres comme le débit, la polarisation, le pH, l'ajout d'un additif qui modifient les propriétés physico-chimiques des particules [13, 14]...

Le premier chapitre sera dédié à une étude bibliographique concernant les polymères conducteurs, notamment leur synthèse électrochimique et les facteurs influençant leur croissance (substrats, nature du sel de fond, solvant). Ensuite les différentes techniques de caractérisations des substrats et des films polythiophènes seront explicitées, comme les microscopies optique, électronique à balayage, à force atomique ou encore l'ellipsométrie spectroscopique, la spectrophotométrie UV-Visible et les mesures de mouillabilité.

Le second chapitre sera destiné à une étude approfondie de la morphologie et de la structure des films obtenus par voltamétrie cyclique sur substrat d'or. Le choix de ce substrat sera défini dans ce chapitre ainsi que les conditions électrochimiques de dépôt (méthode, électrodes). La préparation de ce substrat et le choix de son épaisseur seront également explicités. Dans ce chapitre, la morphologie, la structure des films polythiophènes, selon le monomère étudié, seront détaillées en fonction des différents paramètres électrochimiques (nombre de cycles, vitesse de balayage, sel de fond). Afin de comparer la morphologie des films obtenus, après séchage, les différentes techniques de caractérisation en microscopie sont employées. Certaines conditions expérimentales seront retenues afin de réaliser des films polymères sur lesquels les particules composites seront déposées.

Dans le chapitre 3, d'autres techniques de caractérisation des films électrogénérés sont explicitées, comme la spectrophotométrie UV-Visible, l'ellipsométrie spectroscopique et la réflectométrie laser à angle fixe. L'absorbance des films polymère est mesurée par spectroscopie UV-visible. L'indice de réfraction complexe ainsi que l'épaisseur des substrats et des films polymère après séchage, sont déterminés par ellipsométrie spectroscopie. Ces mesures ont permis de conforter les résultats obtenus en réflectométrie laser. L'influence des différents paramètres physico-chimiques sur la formation du film sont également étudiés dans ce chapitre (concentration en monomère, vitesse de balayage, nature du sel de fond). L'électropolymérisation du 2,2'-bithiophène, couplée à la réflectométrie laser, est étudiée sur substrat d'or et sur substrat d'oxyde d'étain indium.

Enfin le quatrième chapitre concerne l'adsorption des particules composites silice/latex réalisée par dépôt électrophorétique sur divers substrats métalliques ou films polymères. La caractérisation des particules composites et les interactions qui existent entre deux particules et une particule et un substrat sont tout d'abord explicitées. Ces particules composites sont déposées par électrophorèse sur des substrats métalliques (inox, nickel, or). L'influence de différents paramètres physico-chimiques, tels que la nature et la concentration en tensioactif ou le pH, sont étudiés. En effet, les propriétés physico-chimiques des particules peuvent être modifiées par l'ajout d'un additif et influencent alors les différentes interactions entre les particules et le substrat. L'effet du pH sur la stabilité des particules composites est également présenté. Cette partie permet de déterminer les conditions optimales afin de réaliser le dépôt électrophorétique des particules composites sur un substrat d'or fonctionnalisé par les films polythiophènes.

Références bibliographiques

[1] M. Wautelet

"Les nanotechnologies", Dunod, Paris, (2003)

[2] J.-C. Dubois and P. Michel

"Polymères Conducteurs"
Techniques de l'Ingénieurs, N3, n° E 1860, 1-13 (1993)

[3] H. Shirakawa

"Nobel lecture: the discovery of polyacetylene film: the dawning of an area of conducting polymers"
Reviews of Modern Physics, 73, 713 LP - 718 (2001)

[4] J. C. Daniel and C. Pichiot

"Les latex synthétiques - Elaboration - Propriétés - Applications", Tech&Doc, (2006)

[5] G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire and P. R. Teasdale

"Conductive electroactive polymers - Intelligent Polymer Systems", CRC Press Taylor & Francis group, (2009)

[6] B. Trémillon

"Electrochimie analytique et réactions en solution", Masson, Tome 2, Paris, (1993)

[7] J. Roncali

"Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications"
Chemical Reviews, 92, 711-738 (1992)

[8] M. Böhmer

"In situ observation of 2-dimensional clustering during electrophoretic deposition"
Langmuir, 12, 5747 (1996)

[9] 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)

[10] J. Dejeu

"Films de deux polymères auto-assemblés: chlorhydrate de polyallylamine (PAH) et polystyrène sulfonate de sodium (PSS) : mécanisme de croissance et stabilité",
Thèse, Université de Franche-Comté (2007)

[11] T. Roques-Carmes

"Potentialité de la réflectométrie laser à angle fixe pour l'étude des propriétés d'adsorption/désorption du polyvinylimidazole sur des substrats diélectriques et métalliques."
Thèse, Université de Franche-Comté (2002)

[12] G. Garcia and C. D. Garcia

"Reflectometry applied to electrochemically generated phenoxy radical adsorption monitoring"
Journal of Electroanalytical Chemistry, 519, 53-59 (2002)

[13] C. Pignolet

"Etude des interactions entre particules colloïdales et électrode en vue de l'élaboration de dépôts structurés",
Thèse, Université de Franche-Comté (2005)

[14] C. Filiatre

"Analyse et modélisation de la microbalance à quartz en phase liquide en vue de l'étude de dépôts épais",
Thèse, Université de Franche-Comté (1994)

CHAPITRE 1

FORMATION DE FILMS POLYMÈRES PAR ÉLECTROPOLYMÉRISATION ET TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Dans les années 50, les matières plastiques ont été largement utilisées pour leurs propriétés isolantes. Puis l'idée d'associer les propriétés mécaniques des polymères avec les propriétés conductrices des métaux a conduit à la préparation des polymères chargés ou polymères conducteurs intrinsèques, par la présence de charges conductrices dans une matrice polymère. Ainsi, depuis 30-40 ans, une nouvelle classe de polymères conducteurs est apparue. Dans ces films conducteurs, la conductivité résulte de l'introduction de dopants dans sa matrice (cation ou anion permettant le transfert de charges entre le polymère et lui-même) et de la délocalisation des électrons sur l'ensemble de la chaîne organique. Ces polymères ont un grand intérêt dans différentes applications de l'électrochimie (corrosion, capteurs chimiques, applications biomédicales ...) ou des composants pour l'électronique [1]. Dans cette thèse, ces polymères sont utilisés pour fonctionnaliser des substrats conducteurs afin d'assembler des particules à leurs surfaces.

La formation d'un film polymère sur la surface d'un substrat peut être réalisée par différentes voies :

- par adsorption alternée de polymères ioniques appelés polyélectrolytes. Ils peuvent porter des groupements acides, sulfoniques, carboxyliques, amines. Selon la nature du groupement, la charge de ces polyélectrolytes peut être dépendante du pH de la solution.
- par polymérisation chimique ou par électropolymérisation de monomères à la surface d'un substrat. La structure de ces polymères organiques est responsable de leurs différentes propriétés conductrices. Ces films ont alors des propriétés conductrices, électroniques et permettent également de protéger les matériaux des phénomènes de corrosion.

Dans notre étude, la fonctionnalisation de surface par un film polymère est réalisée par cette deuxième voie, à l'aide de polythiophènes. Après avoir décrit la technique de formation des films par électropolymérisation, nous présenterons les différents paramètres jouant un rôle important lors de la synthèse d'un film polymère, comme la nature du substrat, du solvant et du sel de fond. Puis nous décrirons brièvement les différentes techniques utilisées afin de caractériser les substrats et les films obtenus.

1. Les polymères conducteurs

1.1. Définition et propriétés

Un polymère conducteur est constitué d'une alternance de simples et de doubles liaisons formant un système π -conjugué par le recouvrement des orbitales p_z du carbone. Ces matériaux polymères se distinguent pour plusieurs raisons : leurs propriétés conductrices intrinsèques, leurs propriétés mécaniques (flexibilité), la possibilité d'élaborer des matériaux aux propriétés choisies et contrôlées et leur faible coût de mise en œuvre comparé à d'autres systèmes utilisés [2].

Les polymères les plus fréquemment utilisés sont les polyacétylènes, les polypyrroles, les polythiophènes et leurs dérivés, la polyaniline... Leurs structures sont données figure 1-1. Le polyacétylène a été l'un des premiers polymères synthétisés [3, 4]. Sa haute conduction électrique le rend intéressant pour ses propriétés électro-optiques (électroluminescence) et magnétiques, et ses applications en optique non linéaire [5]. Les polypyrroles sont facilement oxydables, ils sont solubles dans l'eau, biocompatibles et ont une grande conduction électrique. En raison de ces propriétés, de nombreuses applications sont développées dans le domaine médical, notamment dans la réalisation d'implants destinés au système nerveux [6, 7]. La polyaniline est aussi un polymère conducteur connu pour sa synthèse aisée et sa stabilité environnementale et est intéressante dans le domaine des capteurs [8]. Par exemple, en présence d'ammoniac (NH_3), la polyaniline passe d'un état conducteur à un état isolant et cette variation de la conductivité permet de mesurer la concentration en ammoniac dans l'atmosphère, NH_3 jouant le rôle de donneur en réduisant le nombre de charges et ainsi la conductivité du polymère [9].

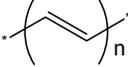
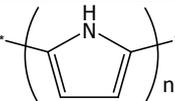
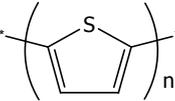
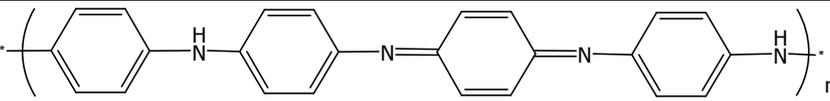
Polymères	Formules
Polyacétylène	
Polypyrrole	
Polythiophène	
Polyaniline	

Figure 1-1 : Structures chimiques de différents polymères.

Les polythiophènes ont déjà fait l'objet de nombreuses études du fait de leurs propriétés optoélectroniques originales (luminescence) caractérisées par une émission de photons UV, visible ou IR [10-13]. De plus, le polythiophène s'est rapidement imposé comme étant une structure d'avenir grâce à une synthèse relativement aisée. Les thiophènes peuvent être fonctionnalisés par divers substituants, permettant ainsi d'obtenir de nombreuses structures dérivées. La présence de ces substituants peut modifier la conductivité de ces films et leur solubilité [14-16].

1.2. Conductivité intrinsèque

La conductivité électrique, exprimée en $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, traduit la facilité avec laquelle le courant électrique peut traverser un matériau. Selon leur conductivité, les matériaux peuvent être classés en trois catégories, les matériaux conducteurs (métaux), semi-conducteurs ou isolants (figure 1-2). Les

isolants ont une conductivité inférieure à 10^{-8}S.cm^{-1} . Les métaux ont une conductivité supérieure à 10S.cm^{-1} et les semi-conducteurs ont une conductivité intermédiaire [1]. Les polymères conducteurs ont une conductivité qui peut varier, selon la nature du polymère, de 10^{-15} à 10^5S.cm^{-1} [1].

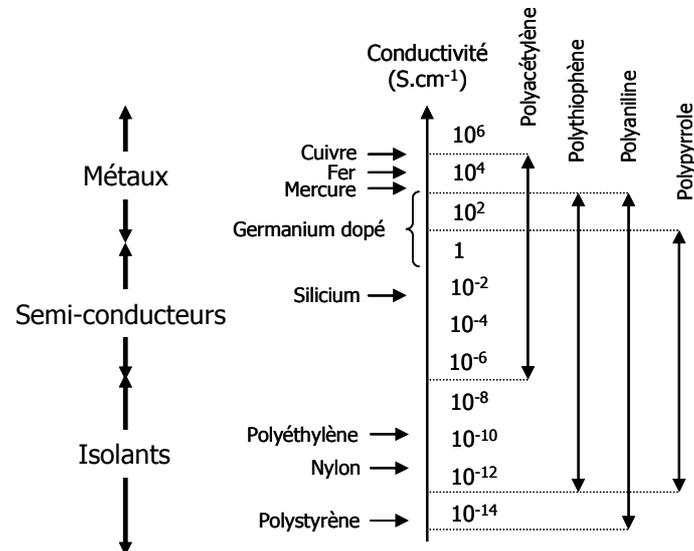


Figure 1-2 : Gamme des conductivités de différents polymères [17].

De nombreuses études ont été réalisées afin d'améliorer les conductivités de films polymères, dérivés de polythiophènes [18-20]. La conversion lumière-courant offre un potentiel intéressant pour des applications au niveau de cellules photovoltaïques [11, 21, 22]. Jusqu'à présent, la conversion lumière-courant est assurée par le biais de la production et du transport de charges électriques positives et négatives dans des matériaux semi-conducteurs, les plaques de silicium. Le principe des cellules photovoltaïques repose sur les propriétés semi-conductrices du matériau mais aussi sur son dopage. Ainsi, les dopants utilisés pour les plaques de silicium sont le bore et le phosphore. Ces dopants créent donc des paires d'électron-trou. Ces paires vont ensuite migrer à l'interface des deux matériaux donneur (silicium dopé par le phosphore) et accepteur (silicium dopé par le bore). Puis l'électron se dissocie du trou et chacun est transporté vers son électrode respective.

Lors de la réalisation d'une cellule photovoltaïque organique, les photons sont adsorbés par le polymère ; des paires d'électron-trou sont donc créées. Cependant ils ont encore une durée de vie limitée et une mobilité réduite dans la matrice polymère. Il est possible de dissocier ces paires d'électron-trou en assurant le transport des trous vers une anode (en ITO par exemple) et le transport des électrons vers une cathode (en aluminium par exemple). Il y a beaucoup d'avantages à remplacer le silicium par des films polythiophènes ; ils sont moins onéreux à la fabrication. En plus, de leurs propriétés conductrices intéressantes, ils sont dégradables après usage, ce qui rentre dans le cadre du développement durable. Ce sont également des produits souples et donc adaptables sur tout type de géométrie de support telle qu'une architecture ronde.

1.3. Dopage/dédopage

En 1977, Shirakawa, Hagger et Diarmid ont découvert l'oxydation partielle du film de polyacétylène par l'iode mettant ainsi en évidence la propriété de conduction électrique du premier film polymère. Ils ont obtenu un prix Nobel de chimie en 2000 pour sa découverte et le développement de polymères conducteurs [23].

Pour assurer le passage du courant électrique, il est nécessaire de doper le film formé en créant des charges tout au long de la chaîne polymère. Le dopage permet de rendre le film positif (dopage p) ou négatif (dopage n) en l'oxydant ou en le réduisant. Afin de garder l'électronéutralité dans la solution, des contre-ions viennent se placer au voisinage des sites positifs ou négatifs du polymère formé. L'alternance de simples et doubles liaisons ne permet pas à elle seule la conduction du courant. Ainsi, grâce aux trous présents le long des chaînes carbonées, les électrons supplémentaires peuvent se déplacer tout au long de la molécule, permettant ainsi le passage du courant. Cet ensemble dopage/dédopage permet la conduction électrique et induit un changement de couleur du polymère [10]. Le schéma sur la figure 1-3 montre la délocalisation des électrons qui permet la conduction du courant.

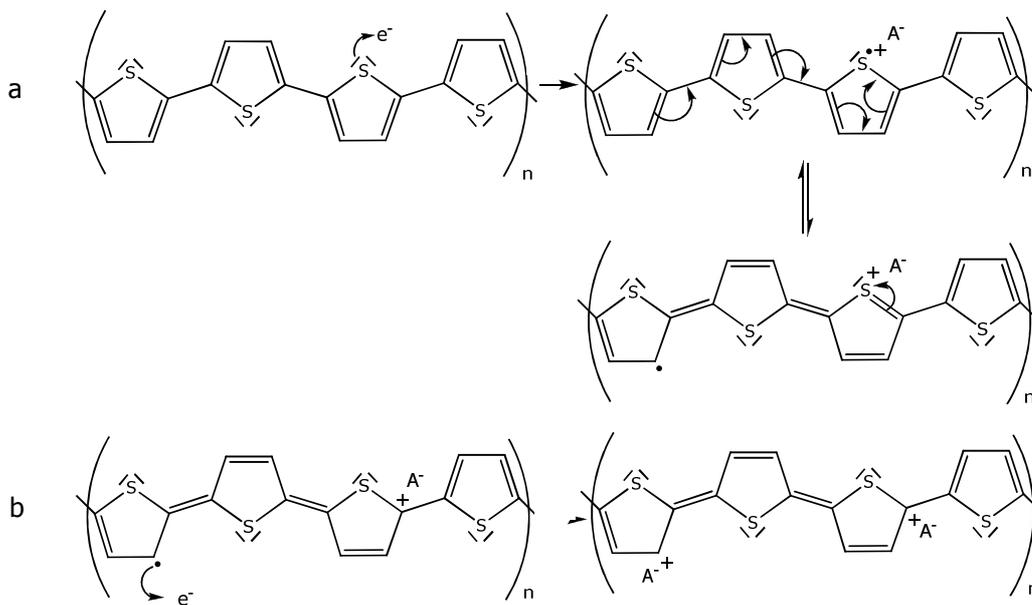


Figure 1-3 : Schéma de l'oxydation d'un film polymère et de la formation d'un polaron (a) et d'un bipolaron (b).

Les anions ou les cations présents dans la solution électrolytique sont les dopants et participent à tous les stades de formation du film et permettent l'électronéutralité du film aussi bien sur la surface du film qu'à l'intérieur. La figure 1-3-a présente l'oxydation du film polymère permettant alors de former un « polaron » à l'intérieur du film et d'inclure des contre-ions « A^- ». Lorsqu'un polaron perd un électron, il a y formation d'un « bipolaron » (figure 1-3-b). Ainsi la nature et la taille du contre-ion va influencer la croissance, la morphologie du film polymère obtenu [24].

2. Méthodes électrochimiques

2.1. Réactions électrochimiques

Une réaction électrochimique correspond au passage d'un électron à travers l'interface métal-solution et permet le passage du courant électrique de la contre-électrode à l'électrode de travail via le solvant et le sel de fond. Cette réaction inclut les réactifs, les produits et les électrons. Les réactifs et les produits peuvent être l'électrode ou les molécules contenues dans l'électrolyte [25].

Lorsque le métal transmet un électron à une molécule, on parle de réduction. Lorsque la molécule transmet un électron au métal, c'est une oxydation (1.1).



Ox représente l'espèce oxydante et *Red* correspond à l'espèce réductrice, ν et ν' sont les coefficients stœchiométriques relatifs aux espèces oxydantes et réductrices respectivement. n est le nombre d'électrons échangés au cours du processus. L'ensemble de ces réactions donne un couple électrochimique appelé couple « oxydo-réducteur ».

La relation de Nernst relie le potentiel thermodynamique E (à l'équilibre), de l'électrode de travail, mesuré par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH) aux activités de l'espèce oxydante et de l'espèce réduite du couple *Ox/Red* :

$$E_{Ox/Red} = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(a_{Ox})^{\nu}}{(a_{Red})^{\nu'}} \quad (1.2)$$

avec $E^{\circ}_{Ox/Red}$, le potentiel standard, R , la constante molaire des gaz parfaits ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T , la température (K), n , le nombre d'électron(s) échangé(s) lors de la réaction électrochimique, F , la constante de Faraday ($96484.5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), a , l'activité de l'espèce chimique.

Lorsque le potentiel de Nernst est inférieur au potentiel standard E° du couple, la polarisation est dite cathodique et l'électrode de travail est la cathode. Le cas inverse donne une polarisation anodique, l'électrode devient l'anode.

La réaction électrochimique comporte plusieurs étapes. Considérons une espèce sous sa forme oxydée et ensuite réduite à la cathode. B. Trémillon [26] propose un schéma des différentes étapes d'une réaction électrochimique. Ce schéma simplifié est représenté sur la figure 1-4.

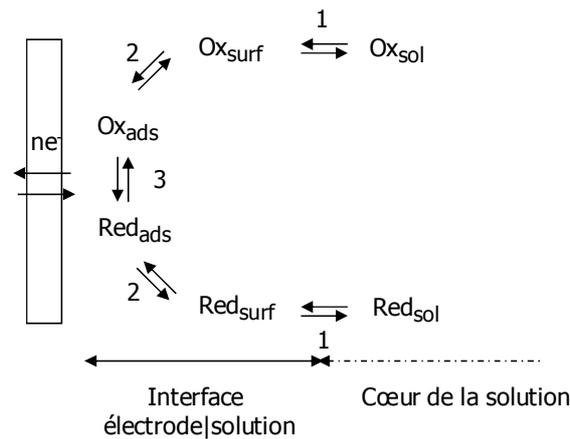


Figure 1-4 : Étapes d'une réaction électrochimique, d'après [26].

Plusieurs étapes sont à considérer :

- (1) Le transfert de matières : c'est le transfert de la forme oxydée (Ox_{sol}) ou réduite (Red_{sol}) du cœur de la solution à l'interface électrode-solution.
- (2) L'adsorption ou la désorption à la surface de l'électrode des différentes espèces oxydées ou réduites, présentes à l'interface (Ox_{surf} ou Red_{surf}).
- (3) Le transfert de charge à la surface de l'électrode des espèces oxydées ou réduites adsorbées sur la surface (Ox_{ads} ou Red_{ads}).

2.2. Modes de transport

Le transport des espèces présentes dans la solution vers l'interface électrode/électrolyte, lieu du transfert d'électrons, est dû à la somme de trois contributions : la diffusion, la convection et l'électromigration [26].

2.2.1. Diffusion

Ce mode de transport concerne toutes les espèces. Les particules se déplacent sous l'effet de l'agitation thermique. Ce déplacement ou mouvement brownien dépend du rayon hydrodynamique des espèces considérées, de la viscosité du milieu dans lequel elles se trouvent et de la température [26]. La diffusion d'une espèce peut également être observée lorsque sa concentration est différente d'un endroit à un autre dans la solution. Elle dépend de la différence de potentiel chimique entre ces deux zones. Ce transport est décrit par les lois de Fick.

2.2.2. Convection

Le mouvement de convection représente le mouvement de l'ensemble du fluide. Ce phénomène peut être naturel mais il existe aussi un régime forcé dans lequel le mouvement est imposé de l'extérieur par exemple par un opérateur sous forme d'agitation mécanique ou par rotation de l'électrode de travail (électrode tournante).

2.2.3. Électromigration

L'existence d'un champ électrique lors de l'électropolymérisation favorise le phénomène de migration des espèces électroactives. Tous les ions présents dans la solution électrolytique participent ainsi au transport du courant [26]. Le phénomène de migration ne peut pas assurer seul l'approvisionnement en matière à la surface de l'électrode car le flux est fonction de la charge des ions. La consommation des espèces dissoutes à la surface de l'électrode entraîne à son voisinage un appauvrissement d'espèces et donc un gradient de concentration. Le phénomène de diffusion entre également en compte.

2.3. Électropolymérisation

2.3.1. Mécanisme d'électropolymérisation

L'électropolymérisation est un processus électrochimique qui consiste à faire croître des chaînes de polymères à la surface d'une électrode à partir d'une solution contenant des monomères solubles [26]. Le polymère doit recouvrir totalement la surface de façon homogène et ne doit pas être soluble dans les solvants utilisés. Les différents paramètres à étudier peuvent être l'influence du solvant, du monomère, du sel de fond, de la vitesse de balayage...

L'électropolymérisation s'effectue en solution organique ou aqueuse en imposant, au moyen d'un potentiostat, un potentiel entre l'électrode de travail (ET) et l'électrode de référence (ER), placées au cœur de la solution électrolytique. L'intensité du courant entre l'électrode de travail et la contre-électrode (CE) est mesurée. La surface de l'électrode de travail constitue le site de la réaction d'oxydation des monomères [26].

Dans cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à la synthèse des polybithiophènes. Le mécanisme d'oxydation, décrit figure 1-5 dans le cas du 2,2'-bithiophène comprend la formation du radical cation issu du monomère en solution auquel a été arraché un électron [27]. Le radical cation va réagir avec un deuxième radical cation se trouvant à l'interface électrode/solution afin de former un dimère en éliminant deux protons. Au potentiel d'oxydation, les monomères, dimères et autres

oligomères formés sur l'électrode de travail s'oxydent et réagissent avec les monomères oxydés encore présents en solution pour former un film électropolymérisé sur la surface.

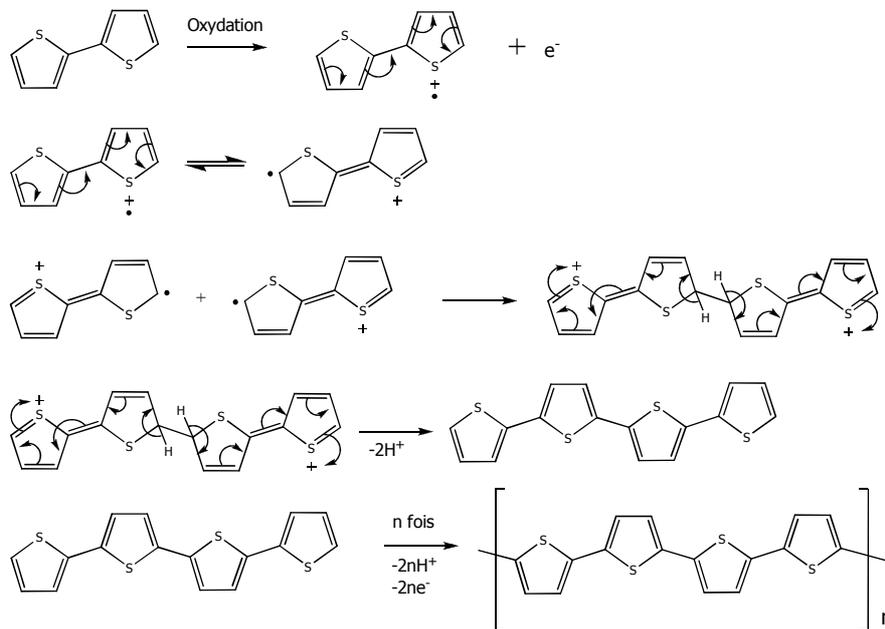


Figure 1-5 : Électropolymérisation du 2,2'-bithiophène [27].

2.3.2. La voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie permet de déterminer différentes caractéristiques de réactions électrochimiques d'une solution électrolytique, comme les potentiels d'oxydation ou de réduction. Cette technique consiste à obtenir une réponse en courant du système étudié en effectuant un balayage en potentiel. Les expériences de voltamétrie sont réalisées au moyen d'une cellule électrochimique (figure 1-6) comprenant trois électrodes, reliées à un potentiostat. Ce dernier permet d'imposer le potentiel, par rapport à l'électrode de référence et d'effectuer des balayages en potentiel à différentes vitesses. L'intensité circulant entre l'électrode de travail et la contre-électrode est alors mesurée. Connaissant la surface de l'électrode de travail, la densité de courant est ensuite calculée.

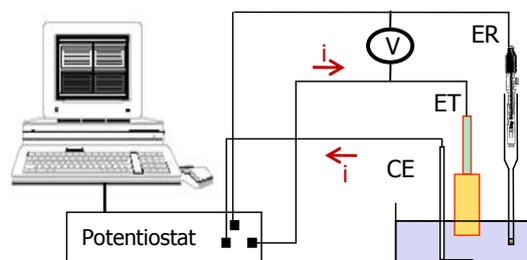


Figure 1-6 : Schéma d'une cellule électrochimique.

Il existe différentes méthodes voltampérométriques qui dépendent du régime de transport des espèces électroactives en solution : la voltampérométrie en régime dynamique ou celle en régime stationnaire. La première méthode permet de travailler en régime de convection à l'aide d'un dispositif à électrode de travail tournante. La deuxième technique consiste à se placer en régime de diffusion. L'électrode de travail reste immobile dans une solution électrolytique non agitée.

La voltampérométrie (ou voltamétrie) cyclique en régime de diffusion, utilisée dans cette étude, renseigne sur l'oxydation et la réduction des espèces (monomères) en solution. Cette technique consiste à faire un balayage de potentiel anodique (aller) d'une part et cathodique (retour) d'autre part et à mesurer l'intensité de courant en fonction du potentiel appliqué. Les courbes obtenues sont appelées des voltampérogrammes (ou voltammogrammes), représentées à la figure 1-7 [25]. Pour un même potentiel, l'intensité mesurée lors du balayage aller n'est pas forcément symétrique à celle du balayage retour. Ceci est dû à une modification de la composition de la surface de l'électrode, siège de la réaction d'oxydation. Le balayage retour induit aussi une modification de surface qui ne sera pas identique à celle obtenue lors de l'oxydation. Les deux phénomènes n'étant plus identiques, il existe donc un décalage entre les potentiels d'oxydation et de réduction de l'espèce étudiée. Dans cette étude, cette technique sera utilisée pour électropolymériser les monomères thiophéniques.

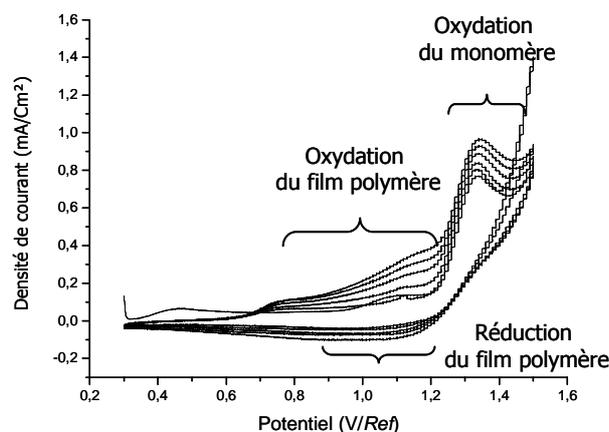


Figure 1-7 : Exemple de voltammogramme.

2.3.3. Autres techniques électrochimiques

D'autres techniques sont employées, pour former le film polymère, comme la chronopotentiométrie [10], la chronoampérométrie ou encore la chronocoulométrie [26].

La chronoampérométrie consiste à imposer un potentiel constant et à mesurer la variation de l'intensité de courant en fonction du temps pour un potentiel imposé. Dans le cas de l'électropolymérisation de monomères en solution, il suffit de se placer légèrement au dessus du potentiel d'oxydation du monomère pour générer le film sur la surface [28, 29]. Le courant est ensuite tracé en fonction du temps. Cette technique est très utilisée pour faire croître des couches de façon

homogène, notamment dans le cas de dépôts métalliques [2]. Le potentiel restant constant, le film est dopé tout au long de sa croissance. Le film ne passe jamais par un état de dédopage, puisqu'il n'est jamais réduit. Cette construction du film est donc intéressante pour étudier les propriétés conductrices et le taux de dopage des films électropolymérisés. A l'inverse, la chronopotentiométrie permet de mesurer la variation du potentiel en fonction du temps, pour une intensité imposée [10]. Elle impose de connaître la densité de courant du système.

La chronocoulométrie permet de mesurer la charge qui traverse l'interface électrode/solution sur une période de temps donnée. Le courant est directement mesuré puis intégré par rapport au temps pour obtenir la charge. La chronocoulométrie remplace donc facilement à la chronoampérométrie. Dans le cas de la formation de film polymère, toutes ces techniques nécessitent l'utilisation de la voltamétrie cyclique en amont afin de déterminer par exemple le potentiel d'oxydation du monomère.

Hu *et al.* [30] étudient l'électropolymérisation du 2,2'-bithiophène à l'aide de la voltamétrie cyclique afin de déterminer le potentiel d'oxydation du monomère, puis la chronopotentiométrie dans différentes solutions électrolytiques, contenant de l'acétonitrile et différents pourcentages d'eau. Ils s'intéressent à l'influence de l'eau sur la morphologie des films polybithiophènes qui diffèrent selon la teneur en eau dans la solution. Innocenti *et al.* [31] étudient la croissance du polybithiophène en potentiostatique ou potentiodynamique. Les résultats obtenus par ces auteurs seront développés au chapitre 2. La conductivité des films polythiophènes est également très étudiée par cette technique afin de déterminer le taux de dopage des films [32, 33].

2.4. La polymérisation chimique

Deux voies sont possibles pour synthétiser des films polymères thiophéniques par voie électrochimique, comme décrit précédemment ou par voie chimique. La solubilité du thiophène et du 2,2'-bithiophène étant limitée dans les solvants aqueux, il est nécessaire de travailler en milieu non aqueux. Inoue *et al.* [34] ont travaillé avec du perchlorate de cuivre qui peut être utilisé comme agent oxydant dans de l'acétonitrile. L'oxydation du 2,2'-bithiophène par le triflate (trifluoromethanesulfonate, CF_3SO_3^-) et le perchlorate de cuivre II donne des polythiophènes dopés ; la réaction du bromure et du chlorure de cuivre II donne les bithiophènes 5,5'-dihalogénés correspondants. Ces réactions sont fortement gouvernées par la solvatation et dépendent des anions. La réaction de Grignard (addition nucléophile d'un halogénure d'organomagnésien sur un groupement électrophile comprenant des carbones qui possèdent des groupements polaires) est également employée pour produire un polythiophène ou polybithiophène (figure 1-8) [27].

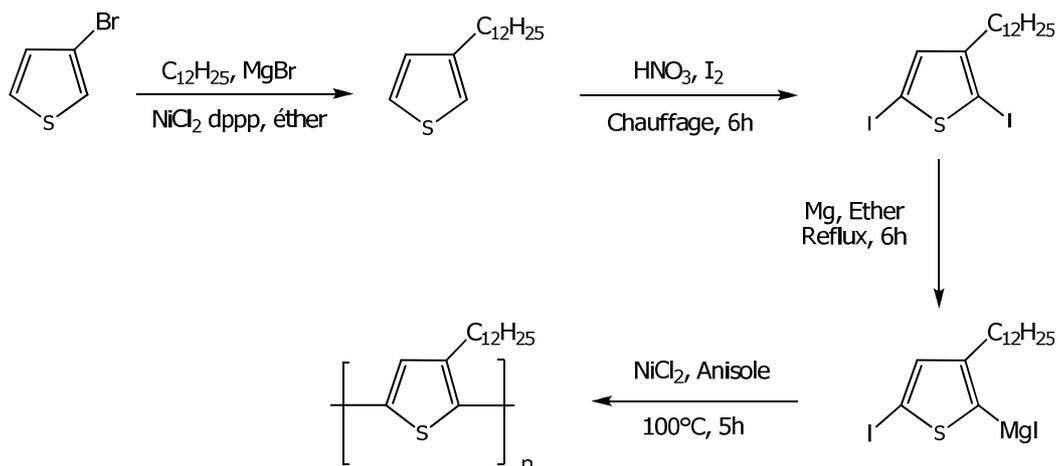


Figure 1-8 : Synthèse d'un polythiophène par voie chimique [27].
(dppp = 1,3-bis(diphénylphosphino)propane).

En 1980, les premières synthèses chimiques de polythiophènes ont été réalisées par deux groupes de recherches, Yamamoto *et al.* [35] et Lin *et al.* [36] en réalisant une autocondensation du 2,5-dibromothiophène (figure 1-9). Dans les deux cas, le 2,5-dibromothiophène réagit tout d'abord avec le magnésium dans du tétrahydrofurane (THF). Des catalyseurs métalliques comme, des dérivés de fer, de nickel, de cuivre permettent alors la polymérisation.

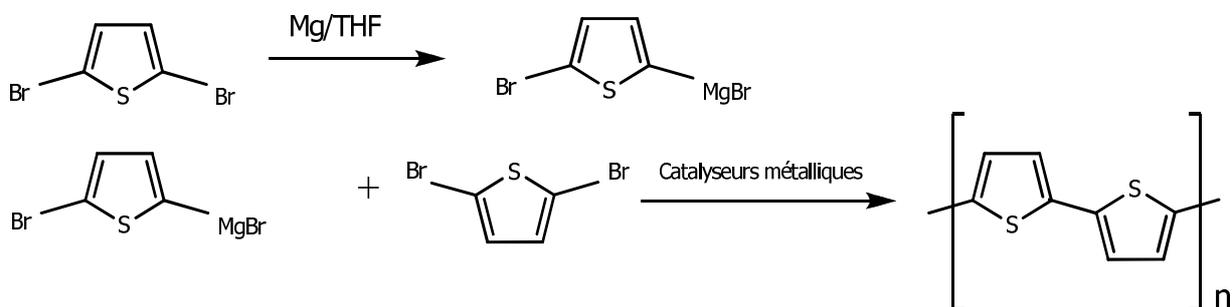


Figure 1-9 : Polymérisation chimique avec catalyseurs métalliques [35].

La polymérisation chimique permet d'obtenir les polymères sous forme de poudre et non sur une surface. Cependant, d'autres techniques, comme la polymérisation par phase vapeur ont été récemment étudiées [37-39]. Ces techniques permettent, comme la polymérisation électrochimique de former un film polymère sur une surface. Winther-Jensen *et al.* [40] ont travaillé sur la polymérisation du pyrrole, du 2,2'-bithiophène et du terthiophène par polymérisation en phase vapeur. Lors de la synthèse du polybithiophène, l'oxydant utilisé est le tosylate de fer III. Le tosylate est composé du toluène et d'un groupement sulfonyle. Une solution contenant des sels de fer III dans du butanol est appliquée sur des lames de verre. Lorsque le revêtement est presque sec, mais avant que le tosylate de fer III ne forme des cristaux, l'échantillon est placé dans une étuve à 75°C. Après trois minutes, le solvant est évaporé. Ensuite l'échantillon est placé, dans le four, dans une bouteille contenant du 2,2'-bithiophène, pendant une heure à 75°C. La température de fusion du 2,2'-bithiophène étant 33°C.

L'échantillon est prélevé de la bouteille et du four et est refroidi à température ambiante pendant une demi-heure avant qu'il ne soit lavé dans de l'éthanol.

La polymérisation photochimique d'oligomères est utilisée par Huisman *et al.* [41]. L'irradiation du 2,2'-bithiophène et du thiophène, à 150W avec une lampe au xénon, a montré une dimérisation donnant un quaterthiophène et sexithiophène respectivement. Des dimérisations similaires ont eu lieu avec des solutions de 2,2'-bithiophène ou de thiophène dans du chloroforme ou du toluène.

3. Facteurs influençant l'électropolymérisation

3.1. Les substrats

Le substrat, sur lequel l'électropolymérisation est réalisée, est très important et nécessite des propriétés physico-chimiques spécifiques. Des métaux nobles tels que le platine, l'or sont très utilisés pour leur haut potentiel d'oxydation, évitant ainsi leur dissolution en solution [24, 29, 32, 33]. Ces matériaux très conducteurs permettent ainsi une meilleure croissance des films polymères.

Les revêtements d'oxyde d'étain-indium (ITO) sur des plaques de verre sont aussi très utilisées [30, 42, 43]. Il est intéressant de les utiliser comme électrodes de travail car ils sont transparents et possèdent des propriétés inoxydables et semi-conductrices. Les polythiophènes sont aussi générés sur d'autres surfaces telles que le fer ou le titane [10]. Le titane est très apprécié des biologistes pour ses propriétés inoxydables et biocompatibles, avec une très bonne tenue contre la corrosion. Il est également plus dur et moins cher que l'or par exemple.

O'Neil *et al.* [44] emploient un substrat de carbone graphite pyrolytique, appelé HOPG (« Highly Ordered Pyrolytic Graphite »), intéressant car il est lisse, fin et apolaire. Ce type de substrat est utilisé généralement comme outil de calibrage pour les microscopies électronique à balayage (MEB) ou à force atomique (AFM).

3.2. Les substrats d'or

3.2.1. Fonctionnalisation de substrat d'or par des films polythiophènes

L'affinité particulière entre l'or et le soufre présent dans les groupements thiophéniques, favorise la réalisation d'un film polymère [45]. Différents groupes utilisent le substrat d'or pour déposer des films polythiophènes par électropolymérisation. Les opticiens se sont intéressés au dépôt de film polythiophène par auto assemblage de monocouches de molécules thiophéniques sur des substrats d'or [46]. Le but est de comprendre le comportement des molécules sous l'application d'un

champ électrique et de mesurer la polarisabilité en fonction du nombre de cycles imposé au système. Tivanski *et al.* [47] travaillent sur la force d'adhésion exercée entre une pointe AFM recouverte de 50nm d'or et une surface d'or de 12mm recouverte de poly(decyl-thiophene). En exerçant une force de pression constante sur le film polymère, les valeurs courant-tension sont alors mesurées afin de déterminer la conductivité du film polymère. Les biologistes [48-50] utilisent l'affinité spécifique or-soufre pour la détection d'oligonucléotides en solution. Les oligonucléotides sont des courts brins d'ADN ou ARN d'environ 20 nucléotides. Des nanocristaux d'or peuvent être fonctionnalisés par des thiols ou des thiophènes. Ensuite l'ensemble nanocristaux-thiols est fonctionnalisé par des oligonucléotides, complémentaires de ceux qui seront détectés en solution. Cet ensemble or-thiols fonctionnalisé se comporte alors comme une sonde.

Dans cette thèse, le choix de l'électrode de travail s'est porté tout d'abord sur le substrat d'or pour deux raisons. D'une part, plusieurs études au laboratoire, notamment sur l'adsorption de polyélectrolytes par réflectométrie laser à angle fixe ont été réalisées avec ce substrat [51, 52]. En effet, l'or est un matériau intéressant car il possède une grande réflectivité et conductivité [53]. Et d'autre part, en raison de la présence de soufre dans les monomères utilisés, l'affinité entre l'atome de soufre et l'atome d'or est grande [50].

Hillman *et al.* [54] ont proposé une étude électrochimique de ce substrat et ont soulevé le problème d'électrodissolution de l'or lors de l'électropolymérisation. Ils ont étudié par chronoampérométrie la croissance de films polythiophènes sur un disque d'or, de surface 0.40cm², dans un mélange tétraéthylammonium tétrafluoroborate/acétonitrile. Ils ont déterminé un potentiel d'oxydation de l'or de +1.35V/ECS (électrode au calomel saturé). Ils supposent que le film empêche l'oxydation complète du disque d'or en formant une couche de film protectrice au fur et à mesure de sa formation.

3.2.2. Électrodissolution de l'or

L'oxydation de l'or a fait l'objet de nombreuses études depuis plus d'une trentaine d'années [55, 56]. La structure de l'électrode de travail (épaisseur, degrés de cristallinité) et les différents traitements imposés lors de la préparation de sa surface influencent ainsi la cinétique d'oxydation et de réduction de l'or.

L'électrodissolution de l'or est connue et a été étudiée pour une solution aqueuse contenant des ions chlorures en milieu acide [57-60]. Différents types de substrats d'or sont utilisés. Ils peuvent être massifs, par exemple d'épaisseur 1.6mm ou sous forme de revêtements de différentes épaisseurs comme un dépôt d'or de 45 à 60nm réalisé sous vide sur un substrat de verre [57] ou un dépôt d'or réalisé par galvanisation dans une solution d'acide chloraurique (HAuCl₄) sur du carbone vitreux [58]. Malgré des épaisseurs considérées importantes, les pics anodiques de l'or sont toujours visibles sur les voltammogrammes.

Les prétraitements et les techniques de nettoyage employés sont des étapes importantes. Le polissage, par exemple avec un léger papier abrasif, est utilisé tout comme le traitement électrochimique et le traitement thermique tel que le recuit. Cependant, l'électrodissolution de l'or est visible quelles que soient ces méthodes employées [61]. Par exemple, J. Zheng *et al.* [59] polissent la surface d'or, avec un papier abrasif, puis elle est ensuite nettoyée aux ultrasons dans de l'eau avant de la nettoyer électrochimiquement en réalisant une voltamétrie cyclique dans une solution d'acide sulfurique. Le pic d'oxydation de l'or est toujours présent à +0.95V/ECS. Sotto *et al.* [55] observent les variations des courbes intensité-potential dans une solution à 0.5M d'acide sulfurique en fonction des conditions expérimentales comme la vitesse de balayage, le polissage électrochimique (prétraitement) et le domaine de polarisation. Les voltammogrammes obtenus sont ensuite comparés à ceux réalisés sur de l'or non prétraité. Les pics d'oxydation et de réduction de l'or sont alors différents selon les conditions utilisées mais toujours présents, ils se situent entre +0.8V/ECS et +0.9V/ECS. Ces études mettent donc en évidence les modifications microscopiques de la surface d'or qui rendent parfois complexes l'interprétation de mécanisme d'oxydation. D'après d'autres études réalisées par le même groupe, la formation d'oxyde d'or est en compétition directe avec l'adsorption spécifique des anions présents dans la solution électrolytique. L'électrodissolution de l'or apparaît dans des milieux très acides. Rappelons que dans notre étude, la formation des films polythiophènes est réalisée en milieu organique.

3.3. Le solvant

Certains polymères sont facilement synthétisés dans l'eau comme les polypyroles. Mais ce n'est pas le cas des polythiophènes qui sont souvent électrogénérés dans des solvants organiques. Les solvants les plus utilisés sont ceux ayant une grande constante diélectrique pour assurer une grande conductivité ionique, une bonne résistance électrochimique sur un grand domaine d'électroactivité (zone de potentiels dans laquelle l'électrode, en présence du solvant et de l'électrolyte support seulement, ne donne aucun courant, quel que soit le potentiel appliqué). C'est le cas du benzonitrile, du nitrobenzène, de l'acétonitrile [10].

Des études montrent que la présence d'eau dans les solvants organiques influence la morphologie du film polymère [42, 62]. Hu *et al.* [30] démontrent que la présence d'eau a un effet sur la structure du film, la morphologie et la stabilité électrochimique. Lorsque le rapport du volume de l'eau sur celui de l'acétonitrile augmente, le film polymère obtenu permet une plus grande vitesse de migration de charge, bien que, la «taille des grains» du film devienne plus petite avec une décroissance du taux de dopage maximal indiquant une moins bonne stabilité électrochimique. Ainsi, pour obtenir un film de plus grande conductivité, il est préférable de le préparer dans un solvant anhydre et de faible nucléophilie [10]. En effet, plus le solvant sera nucléophile, plus il va interagir

avec le radical cation. Le radical cation sera alors très solvaté et le film polymère en sera d'autant plus poreux en raison de l'incorporation des ions dans sa matrice [27].

3.3.1. Caractère ionisant

Dans le cas d'un solvant polaire, le moment dipolaire du solvant entraîne l'ionisation des molécules polaires contenues dans l'électrolyte. Le moment dipolaire (figure 1-10) est fonction de la distance d entre les charges : $\vec{\mu}_d = q \cdot \vec{d}$



Figure 1-10 : Représentation du moment dipolaire.

Le moment dipolaire du solvant interagit avec celui du soluté (espèce dissoute) et le solvant est alors dit ionisant. Pour permettre une bonne séparation des espèces chargées, par exemple cation et anion d'un électrolyte, la molécule de solvant doit être *polaire*.

3.3.2. Caractère dissociant

Le caractère dissociant ou non d'un solvant se traduit par la valeur de sa constante diélectrique. Celle-ci permet d'estimer les forces électrostatiques entre deux espèces chargées. D'après la loi de Coulomb, il s'exerce entre deux charges q et q' éloignées d'une distance r , une force de module :

$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \cdot \frac{qq'}{r^2} \quad (1.3)$$

- ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide
- ϵ_r est la permittivité diélectrique relative du milieu par rapport au vide avec $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$ avec ϵ est la permittivité du milieu considéré

Ainsi, plus la constante diélectrique du solvant est grande, plus la force qui s'exerce entre deux charges est petite. Le solvant est dit dissociant ou dispersant quand il possède une grande valeur de ϵ_r . Un solvant de grande constante diélectrique permet donc de bien dissocier les ions ou contre-ions dans une solution et de bien répartir les charges dans la solution [19].

3.3.3. Caractère solvant

La solvation des ions en solution est l'interaction des ions formés avec les molécules de solvant. Cet effet apparaît en même temps que l'effet ionisant. Différentes interactions entrent en jeu dans la solvation d'ions en solution. Les interactions électrostatiques ion-dipôle mettent en jeu l'orientation et l'attraction des molécules de solvant sous l'action du pouvoir polarisant des ions (figure 1-11). Cet effet étant plus important pour les ions les plus polarisants, donc les plus petits et les plus chargés.

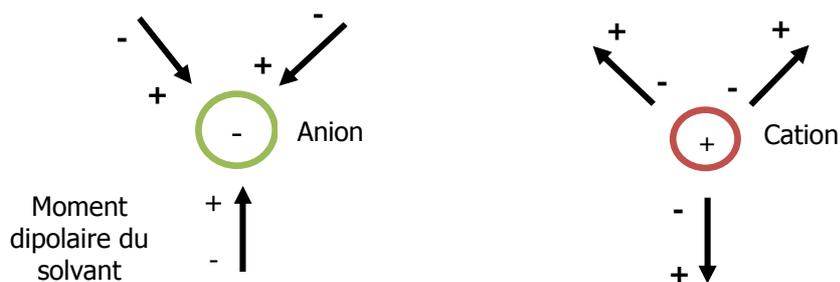


Figure 1-11 : Représentation du moment dipolaire du solvant.

Il existe également des interactions par mise en commun des électrons : si l'effet polarisant du cation est très grand, l'effet de celui-ci sur la polarisabilité du solvant peut entraîner la mise en commun d'électrons entre le solvant et l'ion.

Le solvant le plus utilisé lors de l'élaboration de films polymères thiophéniques est l'acétonitrile, appelé aussi cyanure de méthyle CH_3CN . C'est un solvant, aprotique (absence de protons mobiles) et polaire avec une grande constante diélectrique ($\epsilon_r = 36,5$) par rapport aux solvants organiques. Son fort caractère dissociant assure une bonne conductivité ionique de la solution électrochimique et une bonne résistance électrochimique lors de forts potentiels pendant l'électropolymérisation de monomères soufrés [10]. *Il est recommandé de manipuler ce produit avec précaution du fait de sa forte toxicité. Il est inflammable et peut pénétrer par voie orale, cutanée ou par inhalation. Il se métabolise en acide cyanhydrique et thiocyanate, ce qui en fait un composé très dangereux pour la santé.*

3.4. Le sel de fond

Les sels de fond doivent tout d'abord être solubles dans l'acétonitrile. De plus, nous avons vu au paragraphe 1.3 dédié au dopage/dédopage, que les sels de fond sont très importants lors de la conduction du courant, mais surtout lors de la formation du film. Ils jouent le rôle de contre-ions lors de la formation du radical cation pendant l'oxydation des monomères et du film [10, 19]. Ainsi, les anions les plus utilisés sont ceux de petite taille (en moyenne 0.29nm de rayon) tels que les anions perchlorates ClO_4^- , hexafluorophosphates PF_6^- , tétrafluoroborate BF_4^- [63-66]. Les rayons des cations solvatés (acétonitrile) sont également donnés [63-66]. Le rayon du lithium Li^+ est de 0.068nm alors que le cation NBu_4^+ , qui accompagne l'anion tel que PF_6^- , a un rayon solvaté plus grand, 0.513nm. De nombreuses études montrent que la nature de l'anion a une influence sur la morphologie, la densité, la structure des films polymères [20, 24, 67]. Kabasakaloghu *et al.* [24] ont étudié l'influence du contre-ion sur l'électropolymérisation d'un polybithiophène en présence de trois sels de fond différents : le tétrabutyl ammoniumperchlorate (Bt_4NClO_4), le tétraéthyl ammoniumtétrafluoroborate (Et_4NBF_4) et le tétrabutyl ammoniumhexafluorophosphate (NBu_4PF_6). Il est ainsi montré que la concentration, la nature du sel de fond influence la conductance de la solution et les propriétés électrochimiques du film polythiophène.

4. Techniques de caractérisation

Les différentes caractéristiques d'un film peuvent être la morphologie, l'épaisseur, la conductivité, le dopage et la couleur [68]. Le substrat ainsi que les films obtenus ont été caractérisés par différentes techniques : voltamétrie cyclique, mesures d'angle de contact, microscopie classique, microscopie électronique à balayage à effet de champ (SE-MEB), microscopie à force atomique (AFM), spectrophotométrie UV-Visible, ellipsométrie, réflectométrie laser à angle fixe.

4.1. Voltamétrie cyclique

Une fois le film synthétisé sur le substrat, il est possible de le caractériser et de déterminer ses potentiels d'oxydation et de réduction par voltamétrie cyclique. En effet, il suffit de préparer une solution contenant uniquement le solvant et le sel de fond utilisés lors de l'électropolymérisation. Le film est ensuite plongé dans la solution, dépourvue de monomères, et un balayage aller-retour est effectué. La figure 1-12 présente une double oxydation d'un film polymère polythiophène [27].

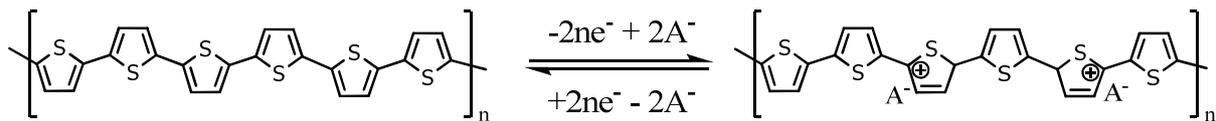


Figure 1-12 : Oxydation et réduction électrochimique d'un film polymère [27].

4.2. Angle de contact

De nombreux domaines font appels au phénomène de mouillabilité et à la mesure d'angle de contact, comme l'adhésion, le traitement de surface (peinture, vernis, verres...). 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, elle prend la forme d'une calotte sphérique. L'angle formé entre la surface du solide et la tangente à la surface du liquide est appelée 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 substrat est alors non mouillable (figure 1-13).

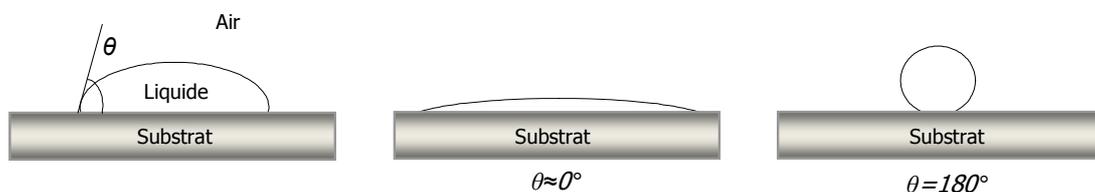


Figure 1-13 : Conditions limites de mouillage d'une surface.

Les mesures d'angle de contact ont été effectuées au moyen d'un angmomètre (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 $1.5\mu\text{L}$ pour toutes les mesures d'angles de contact réalisées sur les différents substrats. Pour chaque goutte, plusieurs mesures sont réalisées en mode manuel ou automatique. Et plusieurs gouttes sont déposées sur chaque substrat à étudier.

4.3. Microscopie classique

La microscopie optique est utilisée pour caractériser la morphologie des films électropolymérisés sur toute la surface de l'échantillon. Le microscope optique est un modèle Polyvar-MET (Reichert Jung) muni de 6 objectifs allant de 2x à 100x en grossissement. L'intensité de la lampe est fixée à son maximum et un système de caméra intégré au microscope est relié au logiciel, Matrox

Inspector 8.0, afin de capturer les images. L'échantillon est fixé sur un porte-substrat horizontal. Une paire d'oculaires permet alors de régler correctement la mise au point. Cette technique permet d'obtenir une vue d'ensemble de l'échantillon après le dépôt de film polymère réalisé. Les images sont alors réalisées en mode réflexion.

4.4. Microscope à force atomique (AFM)

4.4.1. Instrumentation

Le microscope à force atomique permet d'imager la surface des matériaux isolants ou conducteurs tels que les polymères, les céramiques ou les matériaux biologiques. Il est constitué de trois parties : un porte-échantillon, une pointe fixée sur un levier et une unité de contrôle couplée à un ordinateur (figure 1-14). Lorsque la pointe balaie la surface à étudier, les forces inter-atomiques entre la pointe et la surface de l'échantillon induisent le déplacement de la pointe correspondant à la déflexion du levier. Un faisceau laser est focalisé sur le levier. Celui-ci renvoie le faisceau sur un miroir qui le réfléchit dans une photodiode à quatre cadrans. La déflexion du levier entraîne un déplacement du rayon réfléchi sur les photodiodes et donc une variation de tension.

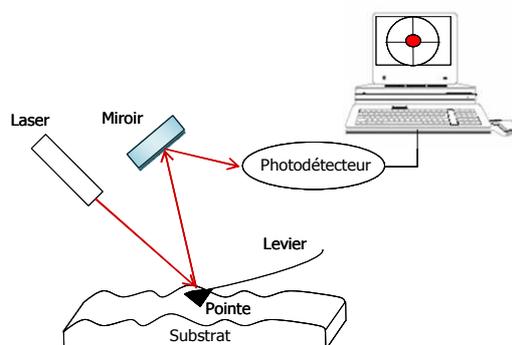


Figure 1-14 : Schéma de l'AFM en mode tapping.

4.4.2. Mode non-contact

Dans cette étude, l'AFM est utilisé en mode tapping (ou mode vibrant) non contact. En effet, les films polythiophènes, étant des matériaux mous, les forces importantes apportées par le mode contact rendent difficiles leur étude. Les forces exercées par la pointe sur ces surfaces organiques doivent donc être les plus faibles possibles pour ne pas détériorer la surface. Dans ce mode, la distance entre la pointe et la surface de l'échantillon à étudier reste constante et environ égale à 10nm. L'appareil est un microscope AFM, Head Stand Alone SMENA, de NT-MDT Corporation. La

pointe est de type Silicon Cantilever NSG10 de NT-MDT, de constante de raideur égale à 11.8N.m^{-1} . La fréquence de résonance, pour une amplitude maximale, est de 240kHz. Ainsi, pour effectuer les mesures, l'amplitude est fixée à la moitié de l'amplitude maximale. La variation d'amplitude pourra être utilisée dans la boucle d'asservissement pour suivre la topographie de la surface de l'échantillon. Le déplacement de l'échantillon est assuré par une cale piézoélectrique, la pointe restant fixe. Les morphologies obtenues doivent avoir une rugosité de surface ne dépassant pas $1.5\mu\text{m}$ à cause de la limite de débattement du piézoélectrique.

Les images ont été réalisées au département d'optique de l'Institut FEMTO-ST par D. Charraut.

4.5. Microscopie électronique à balayage à effet de champ (SE-MEB)

4.5.1. Instrumentation

Un microscope électronique à balayage (figure 1-15) permet d'observer une morphologie fine de la surface avec une profondeur de champ de l'ordre de quelques micromètres. Deux microscopes électroniques à balayage sont utilisés dans cette étude. Le premier provient de chez JEOL et le deuxième est un microscope à effet de champ. Ce dernier microscope utilisé dans cette étude est de type « Thermal Field Emission » muni d'une colonne Gemini (Zeiss). Dans ce type de MEB, l'extraction des électrons se fait par émission à effet de champ. La cathode est en forme de pointe métallique pour affiner le faisceau d'électrons dès sa sortie de canons. Le faisceau d'électrons provient d'un filament chauffé (1800°C) auquel une différence de potentiel, de plusieurs milliers de volt, est imposée pour accélérer le faisceau d'électrons. Ce type de MEB permet d'obtenir une brillance très importante et une très bonne résolution latérale.

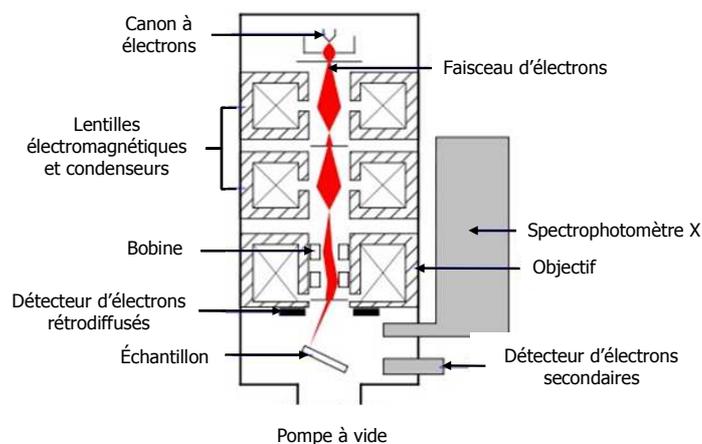


Figure 1-15 : Schéma d'un MEB.

La colonne Gemini, utilisée comme canon à émission de champ, permet de travailler aux basses énergies. Le faisceau frappe alors la surface et les électrons secondaires sont récupérés par le détecteur afin d'obtenir une image.

4.5.2. Interactions électron-matière

Lorsque le faisceau d'électrons primaires arrive sur l'échantillon, des interactions électron-matière créent des phénomènes d'ionisation à sa surface. Différents types de rayonnements sont réémis, les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés, les électrons Auger, ou les rayons X. Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires. De par leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (<10nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur Everhart-Thornley (figure 1-16). Le faisceau d'électrons balaie toute la surface à analyser et permet de reconstruire pixel par pixel l'image topographique de l'échantillon. Les différents niveaux de gris correspondent alors aux différentes intensités enregistrées par le détecteur d'électrons. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés.

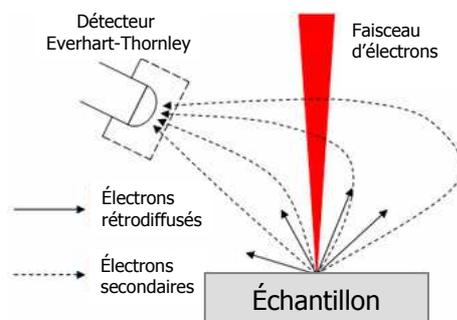


Figure 1-16 : Interaction électron-matière.

Les images ont été réalisées à la Centrale de Technologie MIMENTO, de l'Institut FEMTO-ST par R. Salut.

4.6. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible permet de mesurer l'absorbance, définie par la capacité d'un milieu à absorber la lumière, d'un film polymère ou du substrat d'or. Cette technique est très utilisée

dans les applications des cellules photovoltaïques, afin de connaître la valeur de la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance du film polymère est maximale. Le spectrophotomètre UV-Visible (UV-VIS) permet de mesurer l'absorption du rayonnement électromagnétique de certaines molécules dans les domaines de longueur d'onde, allant de 190 à 800nm. Le principe est schématisé sur la figure 1-17. Un rayonnement incident d'intensité I_0 polychromatique passe dans un prisme permettant ensuite de séparer chaque longueur du spectre étudié et traverse l'échantillon à analyser qui en adsorbe une partie. Le détecteur mesure l'intensité résultante. Les sources les plus employées sont celles au deutérium qui émettent fortement dans l'UV mais peu dans le visible et une lampe au tungstène qui émet fortement dans le visible mais peu dans la région basse de l'UV [69].

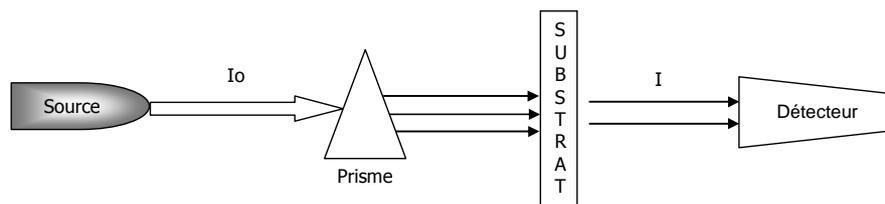


Figure 1-17 : Schéma d'un spectrophotomètre.

Les détecteurs couramment employés sont des tubes photomultiplicateurs et, plus récemment, des photodiodes. L'absorption de la lumière UV-Visible par les molécules se produit, comme pour les atomes, du fait de transitions électroniques entre différents niveaux d'énergie. Une variation d'énergie des molécules ou des atomes apparaît sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique composé de trois termes, une composante électronique, une composante rotationnelle et une composante vibrationnelle. Le premier terme correspond aux variations des énergies des électrons de valence. Quand le rayonnement apporte une énergie E_n un électron de valence passe alors dans son état excité et le rayonnement incident est absorbé. L'énergie est donnée par le modèle de Bohr:

$$E_n = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.4)$$

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

D'autres niveaux d'énergie (dus à des vibrations, des rotations et des transitions moléculaires se superposent aux niveaux d'énergie électroniques, et plusieurs transitions sont alors possibles. Ce qui élargit la bande d'absorption (figure 1-18).

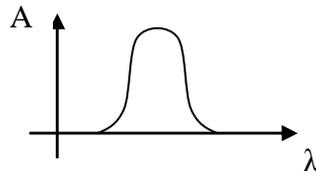


Figure 1-18 : Bande d'absorption.

Au cours de cette étude, le spectromètre d'absorption utilisé lors de la mesure de l'absorbance des films polymères électrogénérés est le spectrophotomètre Specord 205 (Analytik Jena).

4.7. Ellipsométrie spectroscopique

4.7.1. Définition

L'ellipsométrie (figure 1-20) est une technique optique d'analyse permettant de mesurer le changement de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane, à l'aide de modélisation [70]. Cette technique permet de déterminer les deux angles ellipsométriques Δ et ψ (figure 1-19), en fonction de l'angle d'incidence, de la longueur d'onde. Elle permet de déterminer des paramètres physiques d'un échantillon, comme son épaisseur et son indice optique de façon indirecte, puisqu'il est nécessaire d'utiliser un modèle pour décrire l'échantillon. Son utilisation a contribué au développement d'autres méthodes d'analyse comme l'interférométrie ou la réflectométrie.

Cette technique *ex situ* est utilisée dans notre étude pour déterminer les indices de réfraction et l'épaisseur de la couche d'or et des différents films électropolymérisés obtenus après séchage. Les différentes mesures d'épaisseur et d'indice ont été réalisées, en salle blanche, avec l'ellipsomètre Jobin Yvon Uvisel-NIR. La gamme de longueurs d'onde de cet ellipsomètre spectroscopique s'étend de 260nm à 2100nm.

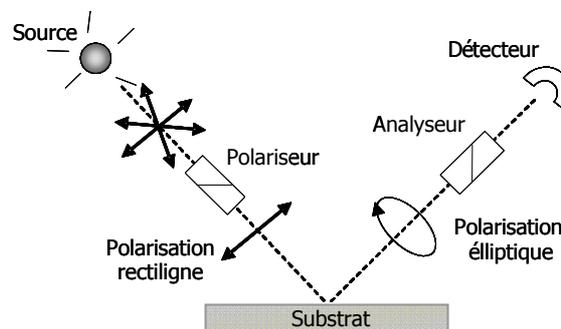


Figure 1-19 : Représentation schématique d'un ellipsomètre.

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° . Les mesures sont

effectuées en réflexion. L'acquisition et la modélisation peuvent avoir lieu simultanément au moyen du logiciel DeltaPsi 2.

4.7.2. Principe de la mesure.

Considérons une onde plane arrivant sur une surface plane (figure 1-20), composée d'un seul dioptre. Un dioptre est défini comme étant une surface séparant deux milieux d'indices de réfraction différents.

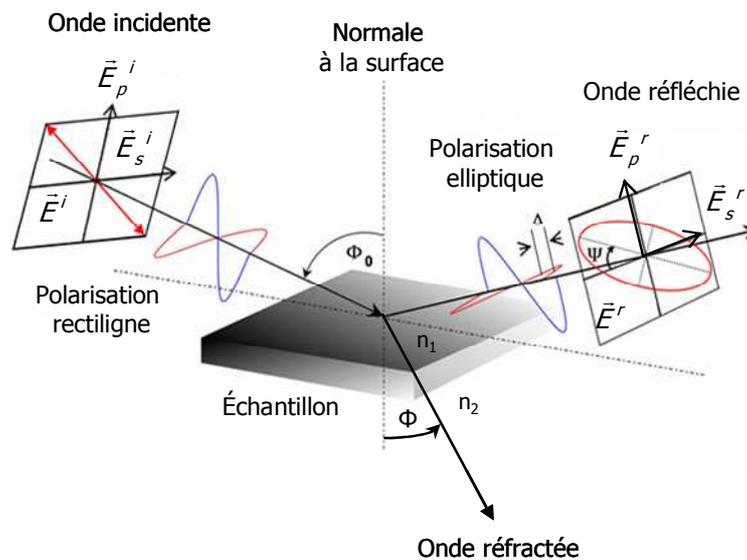


Figure 1-20 : Réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon dans le cas où $n_1 < n_2$.

Le champ électrique incident peut être décomposé suivant deux axes, l'un perpendiculaire au plan d'incidence \vec{E}_p^i et l'autre parallèle à ce même plan \vec{E}_s^i . Une partie de l'onde électromagnétique est transmise à travers la surface, une autre est réfléchi par cette surface. En ellipsométrie, seules les composantes du champ électrique incident \vec{E}^i et réfléchi \vec{E}^r sont considérées. Ainsi \vec{E}_p^r et \vec{E}_s^r correspondent aux composantes du champ électrique réfléchi parallèle et perpendiculaire respectivement.

La modification du champ électrique incident après réflexion, \vec{E}^r peut être représenté par deux coefficients, agissant sur chacune des composantes du champ, appelés les deux coefficients de Fresnel, r_s et r_p sont complexes. Leur module $|r_s|$, $|r_p|$ représente la modification apportée à la composante du champ et leur phase β_p et β_s représente le retard introduit par la réflexion. Les coefficients de Fresnel correspondent au module de la projection du champ électrique \vec{E}_r sur les axes parallèles et perpendiculaires à la normale au dioptre (figure 1-21).

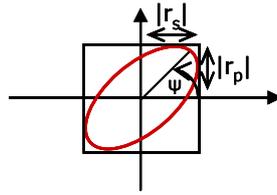


Figure 1-21 : Représentation des coefficients de Fresnel.

La quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \psi \cdot \exp(j\Delta) = \rho \quad \text{avec} \quad \Delta = \beta_p - \beta_s \quad (1.5)$$

avec $\tan \psi$, le rapport des modules et Δ la différence de phase introduite par la réflexion.

Ainsi, l'ellipsomètre permet de déterminer tout d'abord le déphasage Δ entre les deux champs électriques \vec{E}_p^r et \vec{E}_s^r introduit par la réflexion. L'angle ψ est l'angle formé entre le champ électrique réfléchi \vec{E}^r et la normale à la surface. La mesure des angles ellipsométriques permet, après modélisation des différentes couches, de déterminer les indices de réfraction et l'épaisseur des substrats désirés. Les intensités sont définies par les relations suivantes :

$$I_s = \sin 2\psi \sin \Delta \quad (1.6)$$

$$I_c = \sin 2\psi \cos \Delta \quad (1.7)$$

4.8. Réflectométrie laser à angle fixe

Cette technique sera détaillée au chapitre 3. La principale différence avec l'ellipsométrie spectroscopique est qu'elle permet de suivre l'adsorption *in situ* d'une macromolécule ou de particules sur une surface. La réflectométrie laser à angle fixe étudie la modification des composantes du faisceau incident après sa réflexion sur la surface de l'échantillon. Les composantes parallèles et perpendiculaires du faisceau laser sont détectées par deux diodes qui les décomposent en deux signaux. Ces derniers sont enregistrés et leurs variations sont tracées en fonction du temps.

Références bibliographiques

[1] J.-C. Dubois and P. Michel

"Polymères Conducteurs"
Techniques de l'Ingénieurs, N3, n° E 1860, 1-13 (1993)

[2] F. Miomandre, S. Sadki and P. Audebert

"Electrochimie - Des concepts aux applications", Dunod, Paris, (2005)

[3] R. J. Waltman and J. Bargon

"Electrically conducting polymers : a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology"
Canadian Journal of Chemistry, 64, 77-95 (1986)

[4] J. L. Bredas, S. R. Marder and W. R. Salaneck

"Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, and Hideki Shirakawa"
Macromolecules, 35, 1137-1139 (2002)

[5] T. Fulghum, S. M. A. Karim, A. Baba, P. Taranekar, T. Nakai, T. Masuda and R. C. Advincula

"Conjugated poly(phenylacetylene) films cross-linked with electropolymerized polycarbazole precursors"
Macromolecules, 39, 1467-1473 (2006)

[6] A. Kassim, Z. B. Basar and H. N. M. E. Mahmud

"Effects of preparation temperature on the conductivity of polypyrrole conducting polymer"
Journal of Chemical Sciences, 114, (2002)

[7] J. M. Fonner, L. Forciniti, H. Nguyen, J. D. Byrne, Y.-F. Kou, J. Syeda-Nawaz and C. E. Schmidt

"Biocompatibility implications of polypyrrole synthesis techniques"
Biomedical materials, 3, 1-12 (2008)

[8] X. Zhang, W. J. Goux and S. K. Manohar

"Synthesis of polyaniline nanofibers by "nanofiber seeding"
Journal of the American Chemical Society, 126, 4502-4503 (2004)

[9] T. Mérian, D. Debarnot, V. Rouessac and F. Poncin-Epaillard

"Caractérisation de couches polyaniline obtenues par la polymérisation plasma continue ou pulsé pour la détection de l'ammoniac"
GFP 2008, Lyon : France (2008), (2008)

[10] J. Roncali

"Conjugated poly(thiophenes) : synthesis, functionalization, and applications"
Chemical Reviews, 92, 711-738 (1992)

[11] S. Berson

"Synthèse, caractérisation et nanostructuration de dérivés du polythiophène pour des applications en cellules photovoltaïques organiques",
Thèse, Université Joseph Fourier, Grenoble 1 (2007)

[12] J. Roncali

"Synthetic principles for bandgap control in linear π -conjugated systems"
American Chemical Society, 97, 173-206 (1997)

[13] N. Alpatova, O. Semenikhin, E. Ovsyannikova, M. Erenburg, O. Efimov, M. Belov and V. Kazarinov

"Two types of retarded charge in the electron-conducting thiophene polymers"
Russian Journal of Electrochemistry, 36, 919-925 (2000)

[14] L. Pigani, R. Seeber, F. Terzi and C. Zanardi

"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"
Journal of Electroanalytical Chemistry, 562, 231-239 (2004)

[15] S. C. Rasmussen, J. C. Pickens and J. E. Hutchison

"A new general approach to tuning the properties of functionalized polythiophenes : the oxidative polymerization of monosubstituted bithiophenes"
Chemistry of Materials, 10, 1990-1999 (1998)

[16] G. Casalbore-Miceli, N. Camaioni, G. Beggiato, M. Fichera and M. C. Gallazzi

"Influence 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)"
Synthetic Metals, 98, 143-146 (1998)

[17] V. Callegari

"Electrochemically template-grown multi-segmented metal-conjugated polymer nanomires",
Thèse, Ecole polytechnique de Louvain, Université catholique de Louvain (2009)

[18] H. Ding, Z. Pan, L. Pigani, R. Seeber and C. Zanardi

"p- and n-doping processes in polythiophene with reduced bandgap. An electrochemical impedance spectroscopy study"
Electrochimica Acta, 46, 2721-2732 (2001)

[19] V. D. Pokhodenko, V. A. Krylov and N. V. Konoshchuk

"Effect of the electrolyte nature on the electrochemical doping of poly-3-phenylthiophene"
Synthetic Metals, 99, 91-95 (1999)

[20] M. Mastragostino and L. Soddu

"Electrochemical characterization of "N" doped polyheterocyclic conducting polymers-I. Polybithiophene"
Electrochimica Acta, 35, 463-466 (1990)

[21] J. Liu, E. N. Kadnikova, Y. Liu, M. D. McGehee and J. M. J. Frechet

"Polythiophene containing thermally removable solubilizing groups enhances the interface and the performance of polymer titania hybrid solar cells"
Journal of the American Chemical Society, 126, 9486-9487 (2004)

[22] D. Xi, H. Zhang, S. Furst, B. Chen and Q. Pei

"Electrochemical synthesis and photovoltaic property of cadmium sulfide & polybithiophene interdigitated nanohybrid thin films"
The Journal of Physical Chemistry C, 112, 19765-19769 (2008)

[23] H. Shirakawa

"Nobel lecture: the discovery of polyacetylene film : the dawning of an area of conducting polymers"
Reviews of Modern Physics, 73, 713 LP - 718 (2001)

[24] M. Kabasakaloglu, T. Kiyak, H. Toprak and M. L. Aksu

"Electrochemical properties of polythiophene depending on preparation conditions"
Applied Surface Science, 152, 115-125 (1999)

[25] A. Bard and L. R. Faulkner

"Electrochemical methods - Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons Inc, (2001)

[26] B. Trémillon

"Électrochimie analytique et réactions en solution", Masson, Tome 2, Paris, (1993)

[27] G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire and P. R. Teasdale

"Conductive electroactive polymers - Intelligent Polymer Systems", CRC Press Taylor & Francis group, (2009)

[28] O. A. Semenikhin, E. V. Ovsyannikova, M. R. Ehrenburg, N. M. Alpatova and V. E. Kazarinov

"Electrochemical and photoelectrochemical behaviour of polythiophenes in non-aqueous solutions: Part 2. The effect of charge trapping"

Journal of Electroanalytical Chemistry, 494, 1-11 (2000)

[29] A. A. Diagne, M. Fall, M. Guène, M. M. Dieng, F. Deflorian, S. Rossi, P. Bonora and C. D. Volpe

"Electrochemical impedance spectroscopy of polybithiophene films in an aqueous LiClO₄ solution"

Comptes Rendus Chimie

Matériaux naturels, matériaux de synthèse et chimie moléculaire en Afrique de l'Ouest francophone, 10, 558-563 (2007)

[30] X. Hu, G. Wang and T. K. S. Wong

"Effect of aqueous and organic solvent ratio on the electropolymerization of bithiophene in the mixed solutions"

Synthetic Metals, 145-150 (1999)

[31] M. Innocenti, F. Loglio, L. Pigani, R. Seeber, F. Terzi and R. Udisti

"In situ atomic force microscopy in the study of electrogeneration of polybithiophene on Pt electrode"

Electrochimica Acta, 50, 1497-1503 (2005)

[32] H. Tang, L. Zhu, Y. Harima and K. Yamashita

"Chronocoulometric determination of doping levels of polythiophenes : influences of overoxidation and capacitive processes"

Synthetic Metals, 110, 105-113 (2000)

[33] J. M. Pringle, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, K. Wagner, S. B. Hall and D. L. Officer

"The influence of the monomer and the ionic liquid on the electrochemical preparation of polythiophene"

Polymer, 46, 2047-2058 (2005)

[34] M. Inoue, A. Mendivil-Sol, V. H. Grijal and M. B. Inoue

"Oxidizing capacity and solvation of copper (II) ions in acetonitrile : reactivity with 2,2'-bithiophene"

Inorganica chimica acta, 161, (1989)

[35] T. Yamamoto, K. Sanechika and A. Yamamoto

"Preparation of thermostable and electric-conducting poly(2,5-thienylene)"

Journal of Polymer Science : Polymer Letters Edition, 18, 9-12 (1980)

[36] J. W. P. Lin and L. P. Dubeck

"Synthesis and properties of poly(2,5-thienylene)"

Journal of Polymer Science, 18, 2869-2873 (1980)

[37] K. K. Gleason and J. Lock

"Oxidative vapor chemical deposition of electrically conductive and electrochromic polymers"

U.S. Patent, 7, 618, 680 B2, 1-12 (2009)

[38] S. G. Im and K. K. Gleason

"Systematic control of the electrical conductivity of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) via oxidative chemical vapor deposition"

Macromolecules, 40, 6552-6556 (2007)

[39] J. P. Lock, S. G. Im and K. K. Gleason

"Oxidative chemical vapor deposition of electrically conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films"

Macromolecules, 39, 5326-5329 (2006)

[40] B. Winther-Jensen, J. Chen, K. West and G. Wallace

"Vapor phase polymerization of pyrrole and thiophene using Iron (III) sulfonates as oxidizing agents"

Macromolecules, 37, 5930-5935 (2004)

[41] C. L. Huisman, A. Huijser, H. Donker, J. Schoonman and A. Goossens

"UV polymerization of oligothiophenes and their application in nanostructured heterojunction solar cells"

Macromolecules, 37, 5557-5564 (2004)

[42] X. Hu, G. Wang and T. K. S. Wong

"Effect of aqueous and organic solvent ratio on the electropolymerization of bithiophene in the mixed solutions"

Synthetic Metals, 145-150 (1999)

[43] C. Belot, C. Filiatre, L. Guyard, A. Foissy and M. Knorr

"Electrosynthesis of structured derivated polythiophenes : Application to electrodeposition of latex particles on these substrates"

Electrochemistry Communications, 7, 1439-1444 (2005)

[44] K. D. O'Neil, B. Shaw and O. A. Semenikhin

"On the origin of mesoscopic inhomogeneity of conducting polymers"

Journal of Physical Chemistry B, 111, 9253-9269 (2007)

[45] N. Sändig and F. Zerbetto

"Molecules on gold"

The Royal Society of Chemistry (Chemical communications), 46, 667-676 (2009)

[46] E. Mishina, Y. Miyakita and Q.-K. Yu

"Nonlinear optical properties of oligothiophene self-assembled monolayers on gold substrate"

Journal of chemical physics, 117, 8, (2002)

[47] A. V. Tivanski, J. E. Bemis, B. B. Akhremitchev, H. Liu and G. C. Walker

"Adhesion forces in conducting probe atomic force microscopy"

Langmuir, 19, 1929-1934 (2003)

[48] Z.-S. Wu, M.-M. Guo, S.-B. Zhang, Chen, J.-H. Jiang, G.-L. Shen and R.-Q. Yu

"Reusable electrochemical sensing platform for highly sensitive detection of small molecules based on structure-switching signaling aptamers"

Analytical Chemistry, 79, 2933-2939 (2007)

[49] F. Le Floch, H. A. Ho and M. Leclerc

"Label-free electrochemical detection of protein based on a ferrocene-bearing cationic polythiophene and aptamer"

Analytical Chemistry, 78, 4727-4731 (2006)

[50] L. Cademartiri and G. A. Ozin

"Concepts of nanochemistry", Wiley-VCH, (2009)

[51] T. Roques-Carmes

"Potentialité de la réflectométrie laser à angle fixe pour l'étude des propriétés d'adsorption/désorption du polyvinylimidazole sur des substrats diélectriques et métalliques."
Thèse, Université de Franche-Comté (2002)

[52] 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)

[53] D. Gonçalves and E. A. Irene

"Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry"
Quimica Nova, 25, 794-800 (2002)

[54] A. R. Hillman and E. F. Mallen

"Nucleation and growth of polythiophene films on gold electrodes"
Journal of Electroanalytical Chemistry, 220, 351-367 (1987)

[55] M. Sotto

"Partie I. Conditions expérimentales. Prétraitement anodique. Evolution de la surface activée"
Journal of Electroanalytical Chemistry, 69, 229-237 (1976)

[56] M. Sotto

"Partie III. Etude de la formation du film d'oxyde par la méthode de chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel"
Journal of Electroanalytical Chemistry, 72, 287-306 (1976)

[57] J. Wang, Y. Shao, Y. Jin, F. Wang and S. Dong

"Electrochemical Thinning of Thicker Gold Film with Qualified Thickness for Surface Plasmon Resonance Sensing"
Analytical Chemistry, 77, 5760-5765 (2005)

[58] A. P. O'Mullane, S. J. Ippolito, Y. M. Sabri, V. Bansal and S. K. Bhargava

"Premonolayer Oxidation of Nanostructured Gold : An Important Factor Influencing Electrocatalytic Activity"
Langmuir, 25, 3845-3852 (2009)

[59] J. Zheng, W. Huang, S. Chen, Z. Niu and Z. Li

"New oscillatory phenomena during gold electrodisolution in sulfuric acid containing Br⁻ or in concentrated HCl"
Electrochemistry Communications, 8, 600-604 (2006)

[60] Z. L. Li, T. H. Wu, Z. J. Niu, W. Huang and H. D. Nie

"In situ Raman spectroscopic studies on the current oscillations during gold electrodisolution in HCl solution"
Electrochemistry Communications, 6, 44-48 (2004)

[61] A. Hamelin

"Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces. Part 1. Behaviour at low-index faces"
Journal of Electroanalytical Chemistry, 407, 1-11 (1996)

[62] S. Carquigny, Segut, O.

"Effect of electrolyse solvent on the morphology of polypyrrole film : Application to the use of polypyrrole in pH sensors"
Synthetic Metals, (2008)

[63] P. Marque, J. Roncali and F. Garnier

"Electrolyte effect on the electrochemical properties of poly(3-methylthiophene) thin films"
Journal of Electroanalytical Chemistry, 218, 107-118 (1987)

[64] H. L. Yeager and B. Kratochvil

"Conductance measurements of thallium perchlorate and fluoroborate in acetonitrile"
Journal of Physical Chemistry, 74, 3 (1970)

[65] H. L. Yeager and B. Kratochvil

"Conductance study of copper and silver salts of symmetrical anions in acetonitrile"
Journal of Physical Chemistry, 73, 1963-1968 (1968)

[66] L. R. Kay, B. J. Hales and G. P. Cunningham

"The conductance and association behaviour of the alkali metal perchlorates and tetraphenylborides in anhydrous acetonitrile"
Journal of Physical Chemistry, 71, 3925-3930 (1967)

[67] F. Mohammad

"Comparative studies on diffusion behaviour of electrochemically prepared polythiophene and polypyrrole: effect of ionic size of dopant"
Synthetic Metals, 99, 149-154 (1999)

[68] P. Vallat

"Synthèse et étude des structures électronique et macromoléculaire d'un polyélectrolyte conjugué : le poly(thiophène 3-acide acétique)",
Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg (2006)

[69] D. D. Benedetto and P. Breuil

"Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible"
Techniques de l'Ingénieurs, P 2795, 1-23 (2007)

[70] F. Bernoux

"Ellipsométrie, traité Mesures et Contrôle"
Techniques de l'ingénieur, R 6490, (2003)

CHAPITRE 2

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DES FILMS ÉLECTROPOLYMÉRISÉS SUR SUBSTRAT D'OR

Avant de réaliser les dépôts électrochimiques, il est nécessaire d'optimiser le dispositif expérimental choisi afin d'avoir des mesures fiables et répétables. Ainsi le premier travail a consisté à trouver l'ensemble des paramètres permettant l'électropolymérisation de monomères en solution. Différents paramètres ont dû être ajustés, comme le choix des électrodes (référence, substrat pour l'électrode de travail) et les différents paramètres électrochimiques (nombre de cycles, vitesse de balayage, nature du sel de fond).

Dans un premier temps, la cellule électrochimique est explicitée et choisie de telle sorte à pouvoir réaliser les manipulations dans des conditions expérimentales voisines quelle que soit la méthode requise pour électropolymériser. Puis le choix des monomères (le 2-2'-bithiophène et le tris[5-(2,2'-dithienyl)]méthanol) est explicité, l'électropolymérisation du tris[5-(2,2'-dithienyl)]méthanol ayant déjà fait l'objet d'études au laboratoire, notamment en vue de l'assemblage de nanoparticules sur une surface [1, 2]. Après avoir déterminé la méthode de préparation du substrat d'or, l'étude électrochimique de la formation des films polymères sera présentée et discutée en fonction du nombre de cycles, de la vitesse de balayage, de la nature du sel de fond. Enfin, dans la dernière partie, les différentes caractérisations des films en microscopie optique, microscopie électronique à balayage et microscopie à force atomique sont montrées, afin de comparer les morphologies et les structures des films obtenus. Une fois la caractérisation des différents films réalisée, le choix des films polymères, sur lesquels les particules seront adsorbées, sera établi.

1. Montage de la cellule électrochimique

Lors des mesures électrochimiques, il est important de pouvoir contrôler la différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et de mesurer le courant qui traverse le circuit. Ce double rôle est tenu par un potentiostat (Voltalab PST 006). La cellule électrochimique se composant d'un système de trois électrodes, la première étape a été de déterminer le type de chaque électrode.

L'électrode de travail est un substrat d'or d'épaisseur 10nm ou 200nm, détaillée ultérieurement.

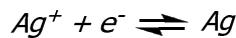
La contre électrode la plus utilisée est en règle générale l'électrode de platine car ce métal fait partie des métaux nobles et est inerte vis-à-vis de la polarisation. La surface de cette électrode est en général supérieure à celle de l'électrode de travail. Mais dans notre étude, la cellule de réflectométrie, qui sera détaillée au chapitre 3, nécessite l'utilisation d'électrodes de petit diamètre de par leur encombrement géométrique dans la cellule. Ainsi, il a été nécessaire de choisir un fil de platine ayant un diamètre de 1.5mm et une longueur de 4,5cm (IJ Cambria Scientific Ltd).

De même que pour le choix de la contre-électrode, il est indispensable d'utiliser une électrode de référence de petit diamètre. Différentes électrodes de référence ont été testées: une électrode Ag/AgCl réalisée par trempage d'un fil d'argent dans de l'acide chlorhydrique (HCl) concentré puis dans du chlorure de potassium (KCl), des électrodes de seconde espèce telles que l'électrode d'argent

Ag/AgCl dans KCl 1M, KCl 3M ou KCl saturé ou l'électrode au calomel saturée Hg₂Cl₂. Des voltammogrammes corrects (large bande de potentiels lors de l'oxydation du film et large bande retour lors de sa réduction) ont été obtenus avec ces électrodes hormis celle constituée uniquement du fil d'argent. Une forte surtension s'est créée au sein de la cellule, c'est-à-dire que la résistance de l'électrode auxiliaire devient infinie. Afin de réaliser les expériences d'électropolymérisation couplée à la réflectométrie laser, il a été possible de trouver une électrode de référence Ag/AgCl, KCl 3M, de diamètre 0,5cm et de hauteur 4,5cm (IJ Cambria Scientific Ltd).

C'est une électrode de seconde espèce, c'est-à-dire que le métal M est en équilibre avec l'un de ses sels peu solubles MX, le tout plongeant dans une solution contenant l'anion X⁻ du précipité (M/MX, X⁻).

La réaction à l'électrode est :



La relation de Nernst donne le potentiel du couple Ag⁺/Ag, avec n=1 :

$$E_{Ag / Ag^+} = E^{\circ}_{Ag / Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{(a_{Ag^+})}{(a_{Ag})} \quad (2.1)$$

L'équation de dissociation d'AgCl s'écrit :



avec la constante de dissociation, K_s = [Ag⁺][Cl⁻].

L'équation (2.1) devient, en considérant que l'activité d'un ion équivaut à sa concentration et en remplaçant (a_{Ag⁺}) en fonction de K_s :

$$E_{Ag / Ag^+} = \left(E^{\circ}_{Ag / Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln K_s \right) - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-] \quad (2.2)$$

D'où le potentiel de l'électrode d'argent s'écrit :

$$E_{Ag / Ag^+} = E^{\circ}_{AgCl / Ag} - \frac{RT}{F} \ln [Cl^-] \quad (2.3)$$

avec $E^{\circ}_{AgCl / Ag} = E^{\circ}_{Ag / Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln K_s$, le potentiel standard ou potentiel apparent du couple AgCl/Ag.

Le potentiel de cette électrode reste constant à condition que la concentration des ions chlorure ne varie pas.

2. Paramètres électrochimiques

2.1. Choix des monomères

L'un des objectifs de l'étude est de structurer la surface à l'aide des films polymères, il était donc intéressant d'utiliser des polymères qui peuvent s'organiser en édifices super-structurés et former des réseaux. Ainsi les polybithiophènes de par leur affinité avec l'or mais aussi de part leurs dérivés permettant d'obtenir des structures en forme d'étoile, sont de bons candidats.

Les deux monomères, représentés sur la figure 2.1, sont le 2,2'-bithiophène (Sigma-Aldrich) et le tris[5-(2,2'-dithienyl)]méthanol (synthétisé au laboratoire). Par la suite ces deux monomères seront nommés respectivement BT et TMC.

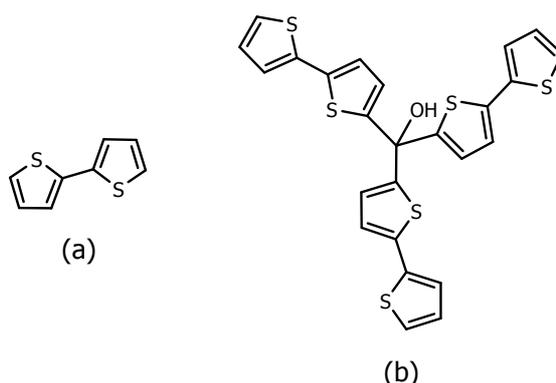


Figure 2-1: Représentation du 2,2'-bithiophène (a) et du tris[5-(2,2'-dithienyl)]méthanol (b).

2.1.1. Le 2,2'-bithiophène (BT)

Beaucoup de travaux de recherche sur la formation du poly[2,2'-bithiophène] (PBT) ont été réalisés au cours cette dernière décennie [2-5]. Dans notre étude, la synthèse de ce film polymère a tout d'abord permis de se familiariser avec la technique d'électropolymérisation, puis de comparer la morphologie, la structure, l'épaisseur du film PBT avec celles obtenues par d'autres groupes de recherches. Ce polymère servira de référence dans l'étude des propriétés du film PTMC.

2.1.2. Synthèse du tris[5-(2,2'-bithiophène)]méthanol (TMC)

Ce composé possède trois groupements bithiophènes attachés à un carbone lié à une fonction hydroxyle (figure 2-2). Ce monomère a été choisi pour sa structure en étoile et également pour la possibilité de fonctionnaliser le carbone tétraédrique par l'intermédiaire du groupement hydroxyle. La synthèse que j'ai réalisée à partir du 2,2'-bithiophène a été effectuée d'après le protocole décrit par Chérioux *et al.* [6].

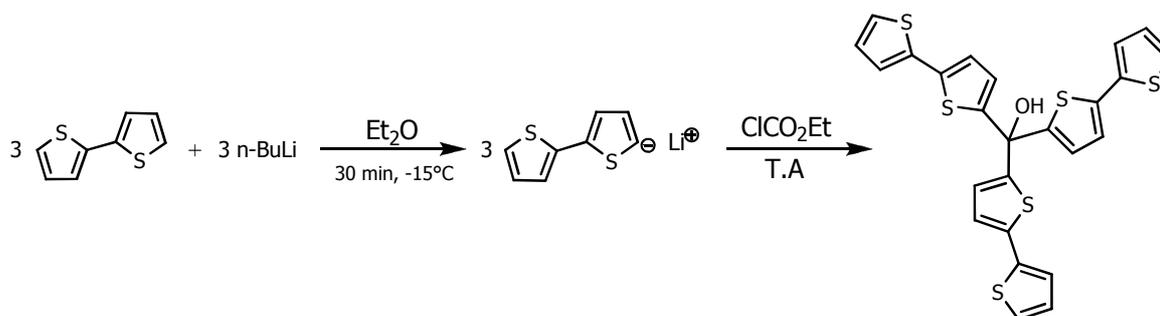
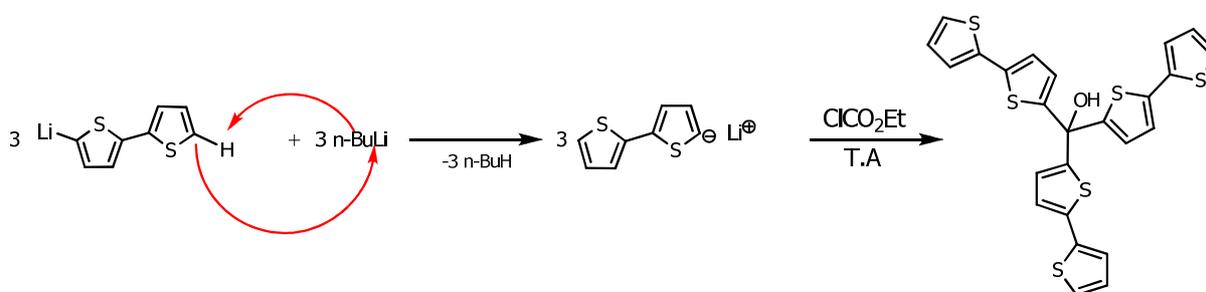


Figure 2-2: Synthèse du tris[5-(2,2'-bithiophène)]méthanol.

Le mécanisme (figure 2-3) est basé sur la triple addition nucléophile du 5-(2,2'-bithiényl)lithium sur le chloroformate d'éthyle sous atmosphère contrôlée (Azote) [1, 6]. Après hydrolyse, les produits sont séparés par chromatographie sur gel de silice grâce à l'éluant éther de pétrole : dichlorométhane (1:1).



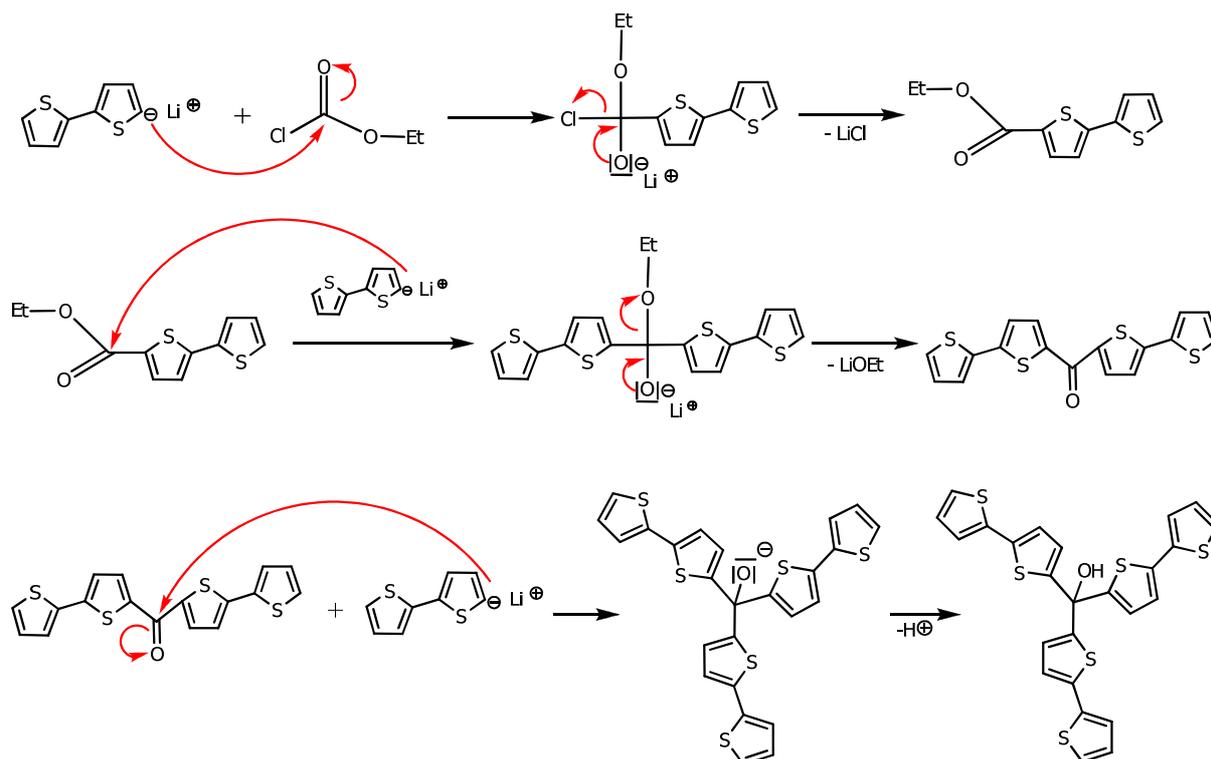


Figure 2-3: Mécanisme de formation du monomère TMC.

2.1.3. Caractérisation du tris[5-(2,2'-bithiophène)]méthanol (TMC)

Après purification du monomère TMC synthétisé, ce composé a été analysé en Infra-Rouge (IR) et en RMN du proton. En IR, la bande caractéristique de la liaison OH est visible pour un nombre d'onde $\bar{\nu} = 3472\text{cm}^{-1}$.

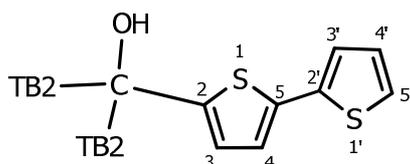


Figure 2-4: Représentation du monomère TMC.

Les déplacements chimiques obtenus sont $\delta = 7.77\text{ppm}$ (s, 1H, OH), $\delta = 7.51\text{ppm}$ (dd, $J=1.1\text{Hz}$ et $J=5.2\text{Hz}$, 3H, H^5), $\delta = 7.30\text{ppm}$ (dd, $J=1.1\text{Hz}$ et $J=3.6\text{Hz}$, 3H, $\text{H}^{3'}$), $\delta = 7.17\text{ppm}$ (d, $J=3.8\text{Hz}$, 2H, H^3), $\delta = 7.07\text{ppm}$ (d, $J=3.6\text{Hz}$ et $J=5.2\text{Hz}$, 3H, $\text{H}^{4'}$), $\delta = 6.95\text{ppm}$ (d, $J=3.8\text{Hz}$, 2H, H^4).

2.2. Choix du sel de fond

L'électrolyte support est indispensable pour assurer le transport du courant au sein de la cellule électrochimique, sans nécessiter un fort champ électrique. Il doit avoir une grande solubilité dans le solvant afin de réaliser des solutions concentrées pour conduire fortement le courant [7]. Le

sel, lors des mesures électrochimiques, doit répondre à certains critères, comme l'absence de réactivité chimique et une faible électroactivité. L'anion et le cation doivent être difficilement oxydables et réductibles dans le solvant utilisé. En solvant organique, les anions utilisés sont le plus souvent le perchlorate (ClO_4^-), le tétrafluoroborate (BF_4^-) ou l'hexafluorophosphate (PF_6^-), contre-ions de sels d'alkylammonium NR_4^+ (R = éthyle ou butyle) en règle générale.

Deux sels de fond sont choisis dans cette étude, le tétrabutylammonium hexafluorophosphate (NBu_4PF_6) et le perchlorate de lithium (LiClO_4), leurs formules semi développées sont représentées sur la figure 2-5.

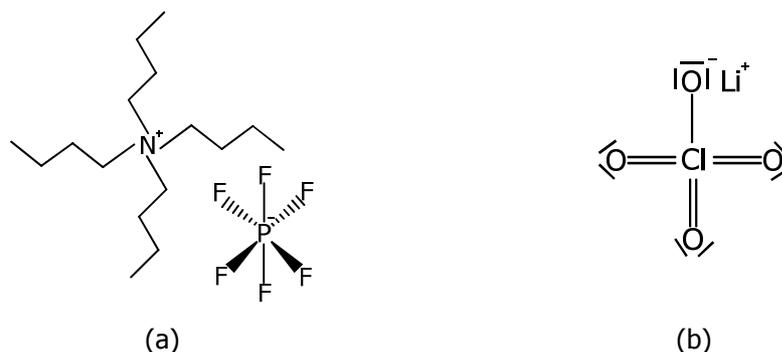


Figure 2-5: Formules semi-développées du NBu_4PF_6 (a) et du LiClO_4 (b).

2.3. Choix du solvant

Un bon solvant organique pour les mesures électrochimiques réalisées doit être anhydre, aprotique, polaire et de grande constante diélectrique [7]. Outre l'eau, les solvants les plus couramment utilisés en électrochimie sont l'acétonitrile (CH_3CN), le diméthylformamide (DMF), le dichlorométhane (CH_2Cl_2), le diméthylsulfoxyde (DMSO) [2, 7, 8]...

Le choix du solvant s'est porté sur l'acétonitrile déjà très utilisé en électropolymérisation de dérivés thiophéniques [7]. C'est un composé relativement stable à température ambiante, miscible à l'eau et à de nombreux solvants organiques. C'est un solvant considéré toxique du fait de la production de cyanure d'hydrogène. Il est donc nécessaire de le manipuler avec précaution, sous hotte ; gants, lunettes et blouse sont obligatoires.

2.4. Voltamétrie cyclique

Les films polymères réalisés dépendent des paramètres expérimentaux. La morphologie, la densité, l'épaisseur, la couleur du film... sont différents selon la nature du substrat, l'intensité du courant, la concentration en monomère, le solvant, la nature du sel de fond, la vitesse de balayage, le nombre de cycles réalisés [9]. La voltamétrie cyclique est la méthode la plus communément utilisée pour suivre l'oxydation et la réduction d'un film polymère dans ces différentes conditions.

Les analyses par voltamétrie cyclique ont permis d'accéder aux potentiels d'oxydation des monomères (BT et TBM) en solution, conduisant alors à la formation des films électropolymérisés sur le substrat. Cette technique permet également de déterminer les potentiels d'oxydation et de réduction des deux films polymères et ainsi de les comparer du point de vue électrochimique.

3. Préparation et caractérisation du substrat

L'état de surface de l'électrode de travail est très important lors des mesures électrochimiques car la cinétique de réaction, la morphologie et les caractéristiques électrochimiques en dépendent [7].

3.1. Préparation du substrat

3.1.1. Technique de dépôt d'or

Les substrats sont des disques de silicium, de diamètre 4 pouces (environ 10 cm) et d'épaisseur 500 ± 25 nm. Des dépôts d'or sur ces substrats sont réalisés par pulvérisation dite « cathodique ». Une couche très fine de titane (épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres) est tout d'abord déposée en tant que couche d'accroche sur le support de silicium (figure 2-6), afin d'augmenter l'adhérence entre l'or et le silicium. Puis la couche d'or est ensuite déposée sur la couche de titane.

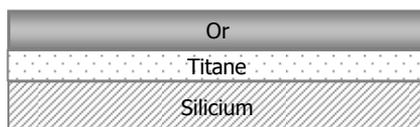


Figure 2-6: Représentation de la tranche d'un wafer.

La technique employée est la PVD «Physical Vapor Deposition » (pulvérisation DC PLASSYS). Elle permet de déposer des métaux sur tout type de substrats conducteurs ou non. Ce travail est effectué en salle blanche à l'Institut FEMTO-ST. Dans une enceinte sous vide, un porte substrat joue le rôle d'anode, polarisée positivement sur laquelle le substrat est fixé. Des cibles cylindriques, solides, sont placées en haut de l'enceinte, en regard des substrats à recouvrir. Différentes cibles peuvent être utilisées comme l'aluminium, le titane, le chrome, le cuivre, l'or... Avant tout dépôt métallique, une opération de décapage ionique est effectuée dans l'enceinte afin de nettoyer le substrat. De l'argon est introduit dans cette enceinte de façon contrôlée afin de permettre le passage du courant et la formation d'un plasma (figure 2-7).

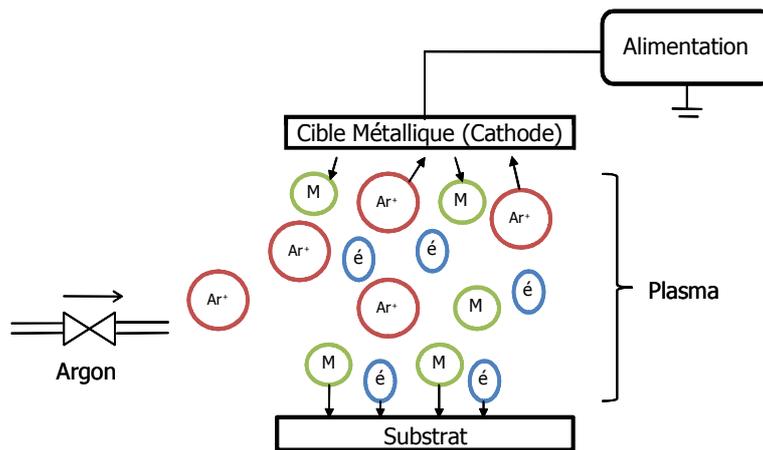


Figure 2-7: Schéma du principe de la pulvérisation cathodique.

Le champ électrique créé entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz. Les ions argon Ar^+ sont accélérés dans l'enceinte par le champ électrique et bombardent la cible métallique du fait de sa polarisation négative. Les particules de métal, électriquement neutres, sont alors arrachées de la cible et diffusent dans l'enceinte et se déposent sur le substrat placé en vis-à-vis de la cible. Cette ionisation apparaît sous forme d'un nuage luminescent, localisé entre les deux électrodes et visible au moment du dépôt.

3.1.2. Choix de l'épaisseur d'or

Selon les techniques de caractérisation utilisées dans cette étude, pour définir la morphologie ou l'épaisseur des films par électropolymérisation, l'épaisseur d'or est très importante.

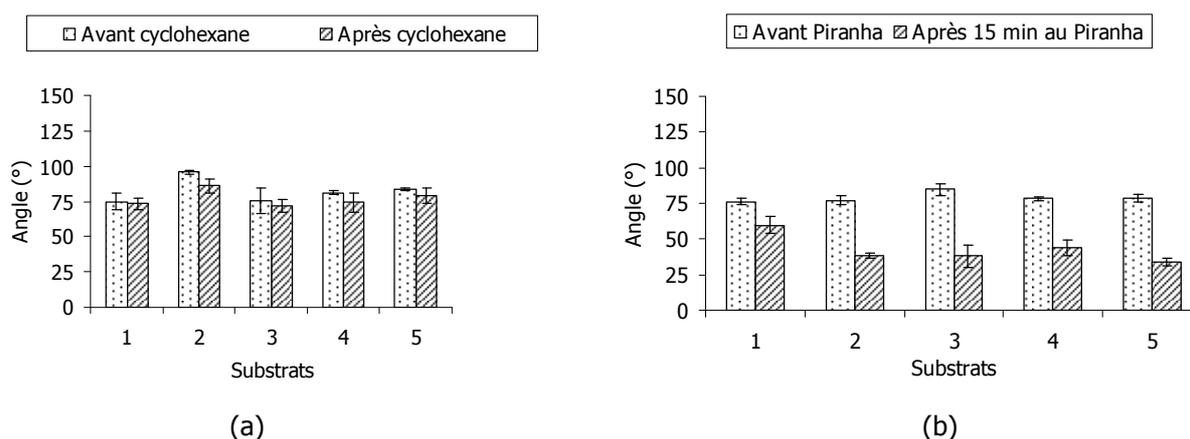
Pour les techniques d'analyse de surfaces telles que l'AFM, le MEB et la microscopie classique, toute épaisseur d'or peut être utilisée. En ce qui concerne l'ellipsométrie et la réflectométrie laser qui sont des techniques utilisant un rayonnement lumineux, le choix de l'épaisseur d'or est primordial. En effet, l'or étant un matériau possédant un indice de réfraction complexe, avec un indice d'absorption non nul, il est donc important de bien choisir l'épaisseur du dépôt d'or afin que le faisceau laser puisse être réfléchi par le substrat [10]. Deux séries de substrats ont été réalisées. Une première série où l'épaisseur d'or est fixée à 200nm est utilisée pour les techniques de caractérisation telles que la microscopie classique, le MEB, l'AFM et l'ellipsométrie spectroscopique. La détermination de cette valeur a été effectuée selon le formalisme de Born et Wolf [11] et sera détaillée au chapitre 3. Cette première série de substrats est constituée d'une couche de titane d'épaisseur 15/20nm et d'une couche d'or de 200nm. Elle a été réalisée pour les expériences d'électropolymérisation en bécher. Les substrats, découpés à la scie circulaire (DISCO DAD 310), ont une dimension de 2cm x 0.7cm.

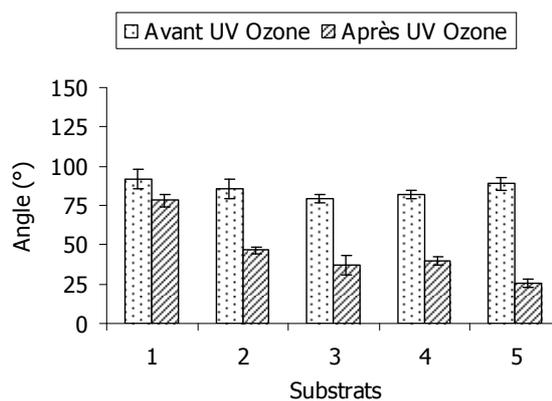
La deuxième série de substrats (4cm x 0.7cm) est préparée pour les expériences de voltamétrie cyclique couplée à la réflectométrie laser à angle fixe. L'épaisseur d'or choisie est de 10nm avec une épaisseur de titane de 3nm. Le choix de cette valeur sera également explicité au chapitre 3.

3.1.3. Nettoyage et conservation des substrats

L'étape de nettoyage du substrat est réalisée juste avant chaque expérience d'électropolymérisation. Différents types de nettoyage ont été effectués: nettoyage par une solution de cyclohexane sous ultras sons, ou une solution « Piranha » à chaud ou à froid, ou au four à UV Ozone. Les deux premiers procédés consistent à immerger les substrats soit dans une solution de cyclohexane sous ultrasons (1.9kHz) pendant 5 minutes soit dans une solution appelée « Piranha » qui est un mélange d'acide sulfurique à 99% et d'eau oxygénée 32%. *Cette dernière réaction est très exothermique et nécessite beaucoup d'attention lors de la manipulation.* Les substrats sont trempés 15 ou 30 minutes dans ce mélange et sont ensuite abondamment rincés à l'eau déionisée (18 MOhm.cm⁻¹, milliQ Ultra Pure, Millipore Corporation) avant d'être séchés dans un flux d'azote. Un troisième procédé de nettoyage a été testé, les substrats sont placés dans un four UV Ozone (10 minutes) ce qui permet également de détruire les molécules organiques se trouvant sur la surface du substrat.

Des mesures d'angle de contact sont effectuées avant et après nettoyage des substrats afin de déterminer le meilleur protocole de nettoyage. La mesure d'angle de contact évalue la mouillabilité du substrat. Les molécules, poussières présentes à la surface du substrat sont souvent de nature hydrophobe, ce qui diminue la mouillabilité des substrats par l'eau. La méthode de nettoyage sera retenue pour la plus faible valeur d'angle de contact. Les histogrammes (figure 2-8) résument les valeurs des angles de contact obtenues lors des différentes méthodes de nettoyage utilisées. Chaque mesure a été effectuée 8 fois sur chaque substrat avec deux gouttes d'eau déionisée différentes, de même volume. Les résultats sont donnés pour 5 substrats.





(c)

Figure 2-8: Mesures d'angles de contact avant et après nettoyage des substrats d'or.

L'angle de contact mesuré, après passage du substrat dans le cyclohexane (a), diminue légèrement par rapport à la mesure faite avant nettoyage. Dans le cas du nettoyage des substrats au Piranha ou de leur passage dans un four à l'UV Ozone, les angles de contacts sont quasiment deux fois plus petits que ceux mesurés avant nettoyage et ceci est valable pour 4 substrats sur 5. Ainsi, ces résultats montrent que la mouillabilité augmente beaucoup plus dans le cas du passage des substrats au Piranha à chaud pendant 15 min ou au four UV Ozone. La méthode de nettoyage avec le cyclohexane n'est donc pas retenue.

Cependant, pendant ces études de nettoyage, certains revêtements d'or n'ont pas résisté à l'attaque acide provoquée par la solution de Piranha à chaud (15 min). En effet la couche d'or déposée s'est détériorée laissant apparaître le substrat de silicium, surtout sur les bords de l'échantillon. La couche d'or est donc instable et fragile par endroit. Après une immersion de 30 min dans la solution de Piranha à chaud, l'or était décollé sur la moitié de la surface du substrat. Face à ce problème, le nettoyage du substrat d'or au Piranha a été abandonné. Le four UV Ozone, n'étant pas facilement accessible avant chaque manipulation, une autre solution a dû être trouvée.

Ainsi, avant chaque sortie de salle blanche, une photorésine à base de diazonaphtoquinone (DNQ-Novolac), est déposée par enduction centrifuge, communément appelée « spin-coating », sur les substrats d'or fraîchement réalisés. La résine est ensuite séchée à l'aide d'une plaque chauffante. Cette opération permet de protéger la surface des substrats une fois sortie de salle blanche et d'éviter leur contamination par des poussières. Ensuite, une étape de découpe par une scie circulaire de précision est réalisée. Cette technique permet de dimensionner les substrats d'or en morceaux de mêmes cotes avec une précision au micromètre près entre deux traits de découpe. Une fois la découpe effectuée, les substrats sont conservés à l'abri de la lumière, dans un endroit sec. La résine est ensuite dissoute avant chaque manipulation en plongeant le substrat dans différents bains comprenant de l'acétone, de l'éthanol et de l'eau déionisée, puis séchés à l'azote. Ce nettoyage est effectué jusqu'à ce que la surface d'or soit complètement brillante et sans trace de séchage.

3.2. Contrôle du dépôt d'or

Le dépôt d'or est contrôlé par différentes techniques comme le MEB, l'AFM ou encore par ellipsométrie.

La figure 2-9 montre une vue de la tranche de deux substrats. Les échantillons analysés sont inclinés de 80°. Les épaisseurs indiquées sur les images MEB sont calculées en tenant compte de cet inclinaison.

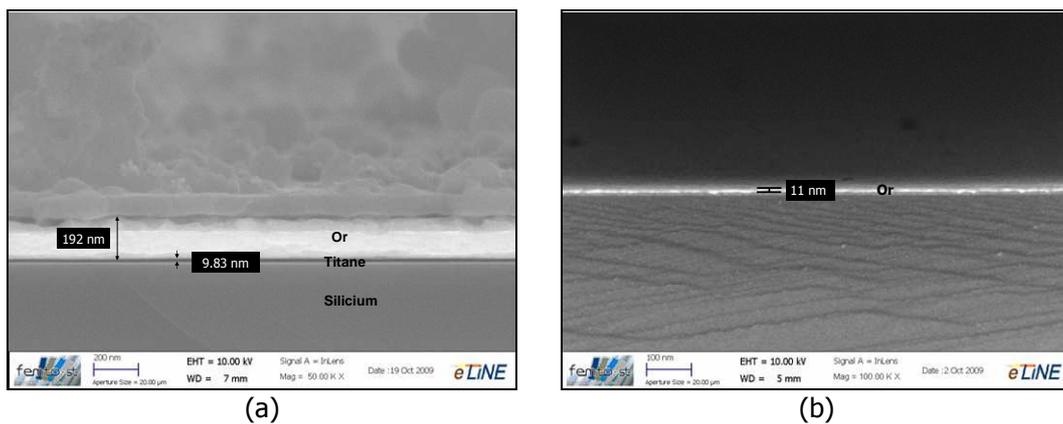


Figure 2-9: Images MEB des substrats d'or de 192nm (a) et de 11nm (b).

Sur la figure 2-9-a, correspondant à la première série de substrats réalisés, les différentes couches de silicium, de titane et d'or sont bien discernables. Leur épaisseur correspond à celles souhaitées. Ces substrats seront appelés « Au 200 ». Cependant tous les échantillons découpés dans les disques n'ont pas donné d'aussi bons résultats. En effet, certaines épaisseurs d'or fluctuent entre 130nm et 200nm. La figure 2-9-b correspond à l'image MEB obtenue d'un substrat destiné aux études réalisées par réflectométrie laser. Seuls le silicium et la couche d'or sont clairement visibles sur l'image MEB. Le titane ayant une épaisseur trop fine, il n'est pas visible sur l'image. L'épaisseur d'or se situe autour de 10nm. L'épaisseur des dépôts a également été mesurée par ellipsométrie sur différentes zones de chaque échantillon. La valeur trouvée est du même ordre de grandeur, soit 10.8 ± 0.5 nm. Ces dépôts d'or seront appelés « Au 10 ».

Les images AFM, en deux dimensions (2D) et en trois dimensions (3D), ont été réalisées afin d'étudier la rugosité de surface des substrats Au 10 et Au 200 (figure 2-10). Il faut noter que sur les images 3D, l'échelle des z est en nanomètres. Le dépôt d'or est uniforme sur toute la surface observée. Le dépôt d'or croît sous forme de colonnes. Les profils de rugosité montrent une faible rugosité de surface, de l'ordre de quelques nanomètres quel que soit le substrat d'or utilisé, avec quelques pics de l'ordre de 15nm (e) dans le cas de Au 200 et de 3 à 7nm au maximum (f) pour un substrat Au 10.

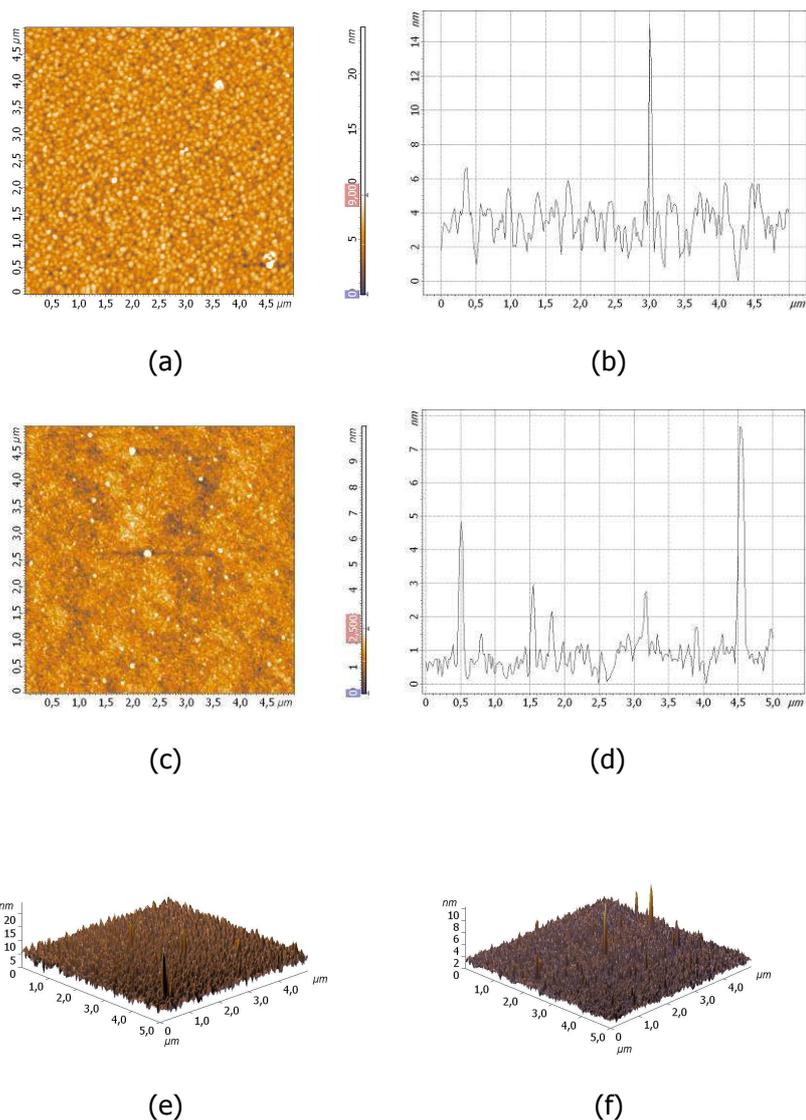


Figure 2-10: Images AFM du substrat Au 200 en 2D (a) et de profil de rugosité (b), du substrat Au 10 en 2D (c) et de profil de rugosité (d) et du substrat Au 200 en 3D (e) et du substrat Au 10 en 3D (f).

3.3. Effet du substrat d'or sur la formation de films polymères

Avant d'étudier la formation des films PBT et PTMC en fonction de différents paramètres, nous avons étudié l'effet de l'épaisseur du substrat d'or sur la croissance des films polymères (or massif et dépôts Au 200 et Au 10). Pour chaque série de manipulations présentées dans ce chapitre, l'électropolymérisation des monomères est tout d'abord réalisée sur une électrode en or massif (type électrode tournante, avec une vitesse de rotation nulle).

L'électropolymérisation du 2,2'-bithiophène dans un mélange 0.1M NBu_4PF_6 /acétonitrile a été réalisée en bécher. Le nombre de cycles est fixé à 5 et la vitesse de balayage s'élève à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Les différents voltammogrammes sont représentés sur la figure 2-11.

Tous les potentiels, donnés par la suite, seront exprimés en Volt par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl (KCl 3M).

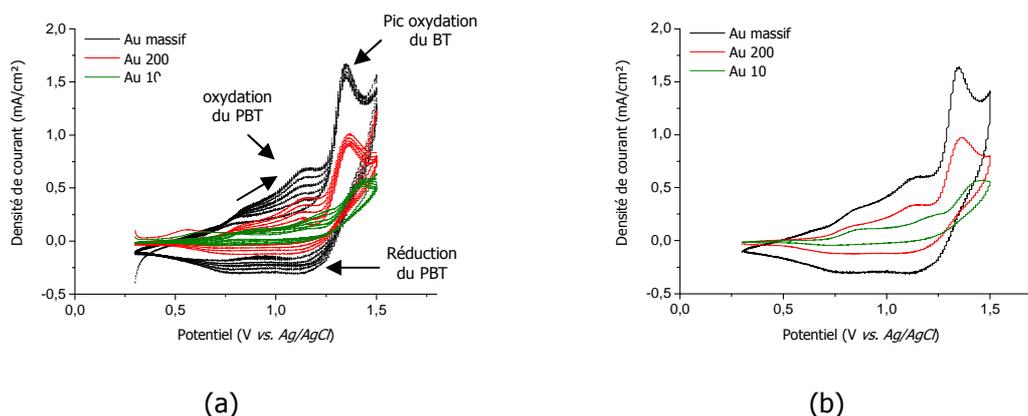


Figure 2-11: Voltammogrammes du BT, 0.1M NBu_4PF_6 , acétonitrile, de 1 à 5 cycles (a) et du 5^{ème} cycle (b), $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur différents substrats d'or.

D'après les voltammogrammes, pour un même nombre de cycles et un même potentiel d'oxydation du film polymère, les densités de courant anodiques et cathodiques augmentent avec l'épaisseur d'or. En effet, plus l'épaisseur d'or est grande, plus le substrat est conducteur. Ainsi plus la densité de courant est importante.

Le tableau 2-1 donne les différentes valeurs des potentiels d'oxydation E_{ox} du monomère en fonction des substrats, déterminés à partir des voltammogrammes précédents.

	Au massif	Au 200	Au 10
E_{ox} BT (V)	$+1.34 \pm 0.08$	$+1.36 \pm 0.05$	$+1.44 \pm 0.07$

Tableau 2-1: Potentiels d'oxydation du monomère BT.

Les potentiels d'oxydation du monomère BT sont du même ordre de grandeur quel que soit le substrat d'or utilisé, avec une valeur légèrement supérieure en ce qui concerne Au 10. Quel que soit le substrat d'or utilisé, le radical cation formé reste le même, les valeurs de potentiel obtenues sont alors similaires pour une même nature de surface. On peut toutefois remarquer qu'un pic est présent à $+0.4\text{V}$ à la première oxydation pour les substrats d'or déposés par PVD. Il n'est ensuite plus présent lors de la formation du film. Les différents processus de lavage décrits précédemment ont été effectués pour nettoyer les substrats afin de déterminer si ce pic provenait de la préparation du substrat. Cependant quelle que soit la méthode utilisée, le pic à $+0.4\text{V}$ est toujours présent. La croissance du film PBT a également été réalisée dans un mélange 0.1M LiClO_4 /acétonitrile (cf.

paragraphe 4-1). Le pic d'oxydation, présent à +0.4V dans le cas du sel de fond NBu_4PF_6 , n'est alors plus visible. Ce pic peut être attribué à une interaction spécifique entre le sel et le substrat.

4. Étude électrochimique des films électropolymérisés

Différents paramètres (nombre de cycles, vitesses de balayage, sels de fond) ont été étudiés lors de la synthèse des deux films polymères PBT et PTMC. Il semble important, dans un premier temps, de discuter des potentiels électrochimiques mesurés au cours des différentes électropolymérisations et de comparer les voltammogrammes obtenus pour les deux films polymères.

4.1. Étude du film PBT

Le film PBT a été synthétisé sur un substrat Au 200 dans un mélange 0.1M NBu_4PF_6 /acétonitrile puis dans un mélange 0.1M de LiClO_4 /acétonitrile, pour 5 cycles et $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Les réponses en densité de courant obtenues lors de la formation du film PBT, sont montrées sur la figure 2-12.

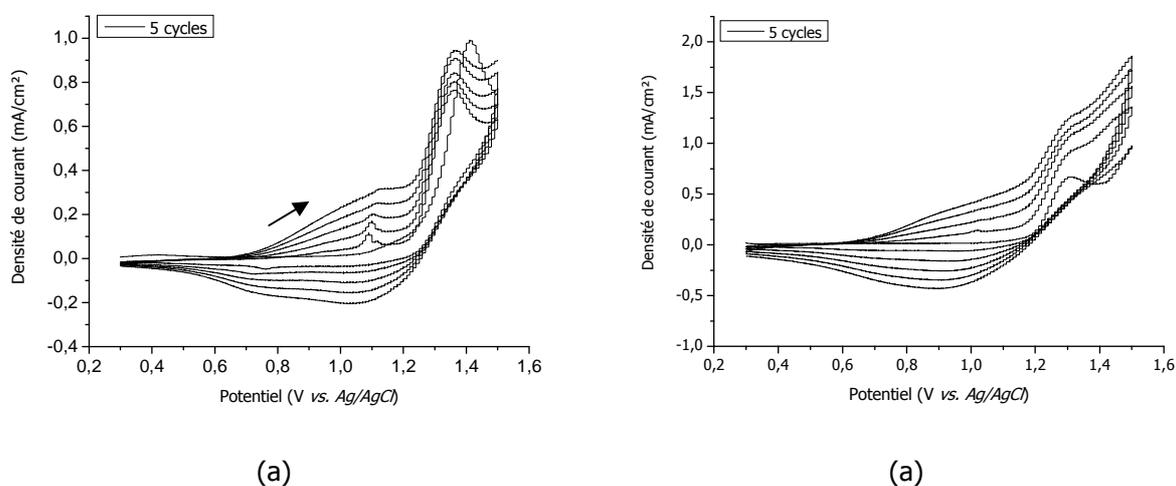


Figure 2-12: Voltammogrammes du monomère BT sur substrat Au 200 synthétisé dans 0.1M NBu_4PF_6 /acétonitrile (a) et dans 0.1M LiClO_4 /acétonitrile (b) pour 5 cycles et $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les voltammogrammes ont même allure pour les deux sels de fond utilisés. L'oxydation du monomère commence autour de $+1.22\pm 0.04\text{V}$ dans le cas du sel NBu_4PF_6 et à $+1.19\pm 0.06\text{V}$ lors de l'utilisation du sel LiClO_4 . La différence entre ces potentiels est négligeable. Le pic d'oxydation du monomère BT, électropolymérisé avec NBu_4PF_6 est situé à environ $+1.36\pm 0.04\text{V}$. Celui du monomère BT, synthétisé dans un milieu comprenant le sel LiClO_4 , est situé à $+1.25\pm 0.06\text{V}$. Cette valeur est légèrement plus faible mais compte-tenu des incertitudes, il est difficile de déterminer si cette différence est significative.

Une différence entre ces potentiels est généralement interprétée par la formation de complexes non identiques entre l'anion de l'électrolyte support et le radical cation, selon le sel étudié [3]. Les contre-ions interviennent dans la formation du film. La première étape d'oxydation (figure 2-13) du monomère est la suivante, avec $A^- = PF_6^-$ ou ClO_4^- .

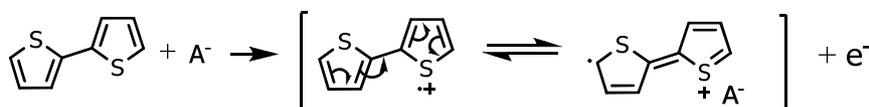


Figure 2-13: Oxydation du BT.

Plus la formation de ce complexe adsorbé sur la surface est facilement réalisable, plus la valeur du potentiel d'oxydation du BT est faible. Ces complexes adsorbés sur la surface constituent des sites favorables à la croissance des films polymères. L'affinité entre l'atome de soufre, présent dans les radicaux cations, et l'or doit jouer un rôle.

4.2. Étude du film PTMC

L'électropolymérisation du TMC a été réalisée sur un substrat en or massif et sur des substrats d'or déposés par PVD (Au 200).

4.2.1. Sur Au massif

L'électropolymérisation du TMC a été obtenue dans 0.1M NBu_4PF_6 /acétonitrile de 1 à 5 cycles et à une vitesse de balayage de $100mV.s^{-1}$. Au cours de l'électropolymérisation du TMC, un changement de couleur apparaît dans la solution, au niveau de l'électrode. La formation de « fils » bleus est alors observable. Ceci correspond à la formation de carbocations présents en solution. Le mécanisme proposé par Chérioux *et al.* [1] est représenté figure 2-14.

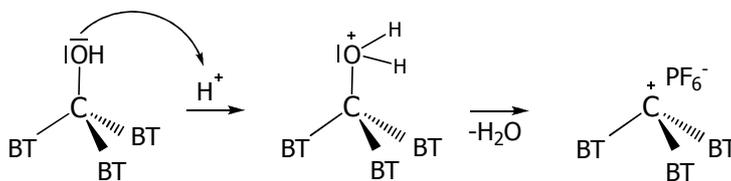


Figure 2-14: Formation d'un carbocation en solution.

Les groupements hydroxyles OH du monomère peuvent réagir avec des ions hydronium H^+ de la solution. Ces ions peuvent provenir, des sels de fond parfois hydroscopiques ou de l'eau résiduelle

présente dans le solvant. Cependant, la formation du carbocation est continue tout au long de la formation du film PBT. Ainsi, ces ions H^+ proviennent surtout de la réaromatisation qui s'effectue lors de la formation du film polymère (cf. figure 2-3).

Les expériences de voltamétrie cyclique ont été renouvelées en prenant une gamme de potentiel plus grande, de +0.1V à +1.5V. Le voltammogramme correspondant est tracé sur la figure 2-15.

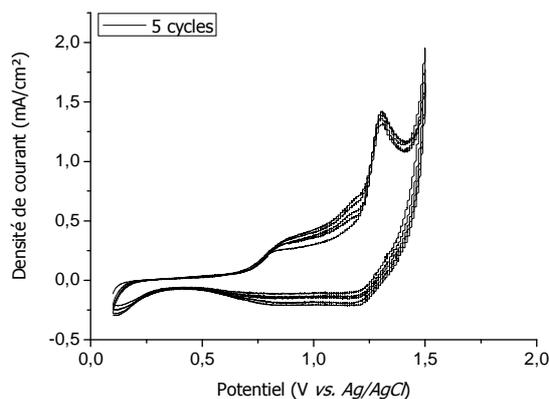


Figure 2-15: Voltammogramme du monomère TMC, 0.1M NBu_4PF_6 /acétonitrile, 5 cycles, $100mV.s^{-1}$.

Un pic de réduction dû aux carbocations apparaît autour de +0.1V. Mais leur pic d'oxydation n'est pas présent car les carbocations sont des espèces très stables et donc très durs à oxyder car ils sont déficitaires en électrons. La valeur du pic d'oxydation du monomère TMC est environ de $+1.27 \pm 0.05V$.

4.2.2. Sur Au 200

Les voltammogrammes obtenus sur les substrats Au 200 dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment sont tracés sur la figure 2-16.

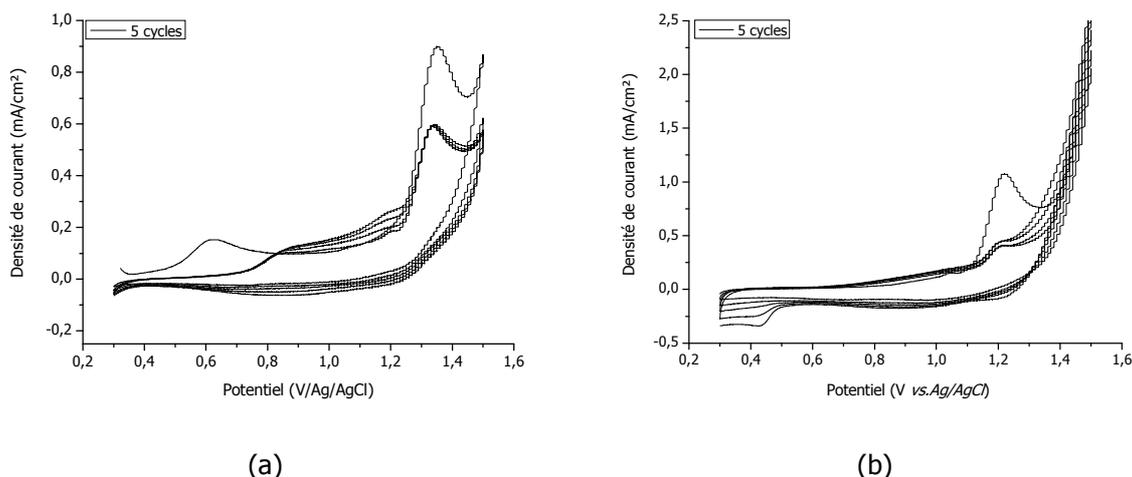


Figure 2-16 : Voltammogrammes du monomère TMC dans 0.1M NBu_4PF_6 /acétonitrile (a) et dans 0.1M LiClO_4 /acétonitrile (b) pour 5 cycles et $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les courbes représentant la densité de courant en fonction du potentiel ont même allure que celles obtenues dans l'électrolyte 0.1M NBu_4PF_6 /acétonitrile pour le monomère BT sur or massif. Lors de la première oxydation sur ce dépôt d'or, un pic d'oxydation est également présent, situé vers +0.6V. Le voltammogramme enregistré dans le cas du monomère TMC a même allure que celui enregistré pour le monomère BT. Les pics d'oxydation de ces monomères sont identiques, la valeur du pic d'oxydation du monomère TMC est situé à $+1.32\pm 0.06\text{V}$. Il en est de même pour les voltammogrammes tracés dans un mélange de LiClO_4 /acétonitrile. Le potentiel du pic d'oxydation du monomère TMC est $+1.20\pm 0.06\text{V}$.

Ainsi quel que soit le monomère et le sel de fond utilisés pour synthétiser les films polymères, du point de vue électrochimique, la croissance apparaît identique. L'affinité entre l'atome de soufre et l'or semble avoir un rôle prépondérant. Dans tous les cas, l'augmentation de la densité de courant anodique et cathodique du film polymère, au fur et à mesure des cycles, indique une augmentation du dépôt de film polymère sur la surface d'or [3]. Les densités de courant des films PBT et PTMC sont voisines pour un même sel de fond. Il est cependant difficile de déterminer les potentiels d'oxydation et de réduction des films en utilisant les voltammogrammes obtenus au cours de leur électropolymérisation. Ainsi, ces films ont été caractérisés après synthèse par voltamétrie cyclique.

4.3. Caractérisation électrochimique des films par voltamétrie cyclique

4.3.1. Caractérisation électrochimique du film PBT

Un film polymère peut être caractérisé en électrochimie par voltamétrie cyclique en l'oxydant puis en le réduisant (1 cycle), notamment pour déterminer les différents potentiels d'oxydation et de

réduction (figure 2-17). Pour ce faire, il suffit d'utiliser une solution d'acétonitrile contenant un sel de fond (NBu_4PF_6 ou LiClO_4), et dépourvue de monomères.

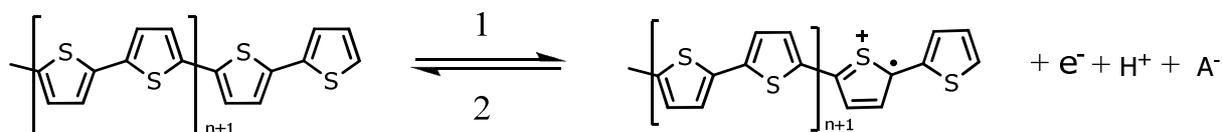


Figure 2-17: Oxydation (1) et réduction (2) du film PBT.

Les voltammogrammes obtenus lors de la caractérisation du film PBT (5 cycles et $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) dans NBu_4PF_6 et LiClO_4 , sont représentés sur la figure 2-18.

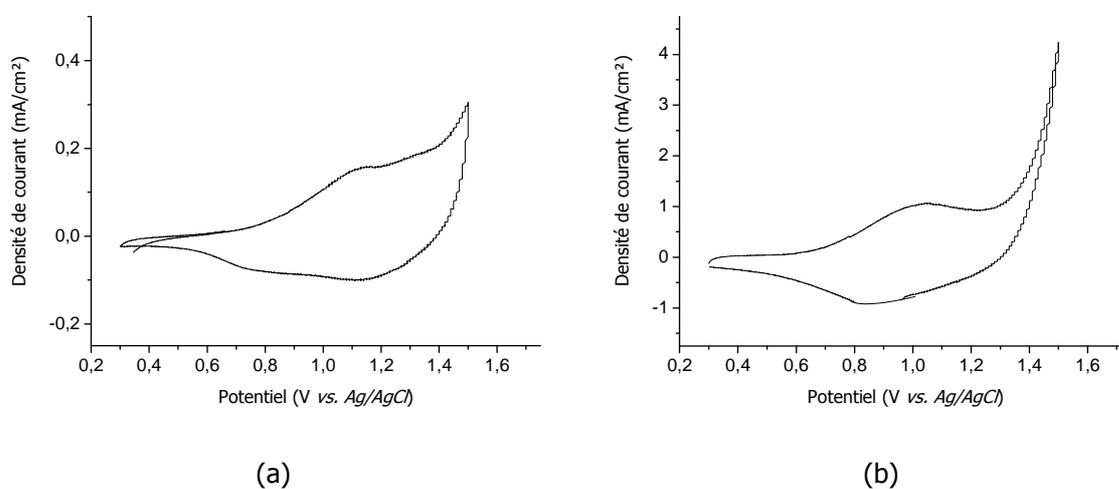


Figure 2-18: Caractérisations par voltamétrie cyclique du film PBT obtenu après 5 cycles, à une vitesse de balayage $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans $0.1\text{M NBu}_4\text{PF}_6/\text{acétonitrile}$ (a) et dans $0.1\text{M LiClO}_4/\text{acétonitrile}$ (b).

Les voltammogrammes obtenus sont caractéristiques des films de polymères conducteurs. Les pics d'oxydations et de réduction du film PBT sont bien visibles sur les voltammogrammes de caractérisations.

Le tableau 2-2 répertorie les valeurs des pics anodiques et cathodiques observés.

	NBu_4PF_6	LiClO_4
E_{ox} PBT (V)	$+1.05 \pm 0.05$	$+1.03 \pm 0.08$
E_{red} PBT (V)	$+1.02 \pm 0.04$	$+0.91 \pm 0.06$

Tableau 2-2: Potentiels d'oxydation et de réduction du film PBT.

Quel que soit le sel support utilisé, les pics d'oxydation et de réduction du film sont au même potentiel.

4.3.2. Caractérisation électrochimique du film PTMC

Les voltammogrammes de caractérisation du film PTMC sont représentés sur la figure 2-19 pour 5 cycles et $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ dans les deux sels de fond NBu_4PF_6 et LiClO_4 .

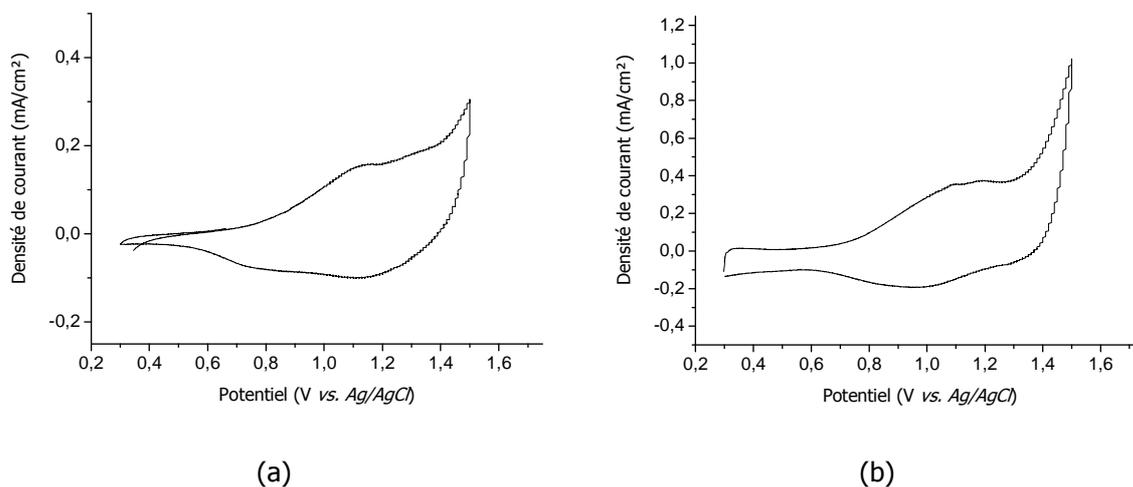


Figure 2-19: Caractérisations par voltamétrie cyclique du film PTMC dans $0.1\text{M NBu}_4\text{PF}_6/\text{acétonitrile}$ (a) et dans $0.1\text{M LiClO}_4/\text{acétonitrile}$ (b), après 5 cycles, $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les voltammogrammes obtenus sont également caractéristiques des films de polymères conducteurs. Les pics d'oxydation et de réduction du film PTMC sont également bien visibles sur les voltammogrammes.

Le tableau 2-3 répertorie les valeurs des pics anodiques et cathodiques des films PTMC obtenus.

	NBu_4PF_6	LiClO_4
$E_{\text{ox}} \text{ PTMC (V)}$	$+1.12 \pm 0.05$	$+1.10 \pm 0.07$
$E_{\text{red}} \text{ PTMC (V)}$	$+1.05 \pm 0.03$	$+0.99 \pm 0.05$

Tableau 2-3: Potentiels d'oxydation et de réduction du film PTMC.

Les potentiels obtenus des pics d'oxydation et de réduction sont très proches quel que soit le sel de fond utilisé.

4.4. Épaisseur « électrochimique » des films polymères

Les voltammogrammes permettent également de déterminer l'épaisseur moyenne d'un film polymère au moyen des quantités de charges générées par le film lors de sa croissance [12]. A partir de la loi de Faraday, l'épaisseur h des films sur toute la surface peut être estimée (équation 2.4) :

$$h = \frac{2.29 Q_{ox} W}{0.29 Fd} \times 10^4 \quad (2.4)$$

en considérant n nombres de cycles, Q_{ox} est la quantité de charge de la $n^{ième}$ oxydation ($C.cm^{-2}$). F est la constante de Faraday ($C.mol^{-1}$). Le nombre 2.29 [12-14] correspond au nombre d'électrons consommé par un monomère thiophénique lors de la croissance du polythiophène. Le nombre 0.29 [12-14] est le nombre d'électrons consommés par monomère pendant l'oxydation anodique. La masse molaire W est de $166g.mol^{-1}$ pour le BT est $527g.mol^{-1}$ pour le TMC. d est la masse volumique du film polymère et sera considérée égale à $1.4g.cm^{-3}$ [15] pour les deux films polymères étudiés.

La figure 2-20 représente les épaisseurs des différents films électropolymérisés en fonction de la vitesse de balayage ou des sels de fond utilisés au fur et à mesure de leur croissance. La concentration en monomères est de $10^{-3}M$. Ces figures montrent, tout d'abord, que l'épaisseur du film augmente régulièrement avec le nombre de cycles.

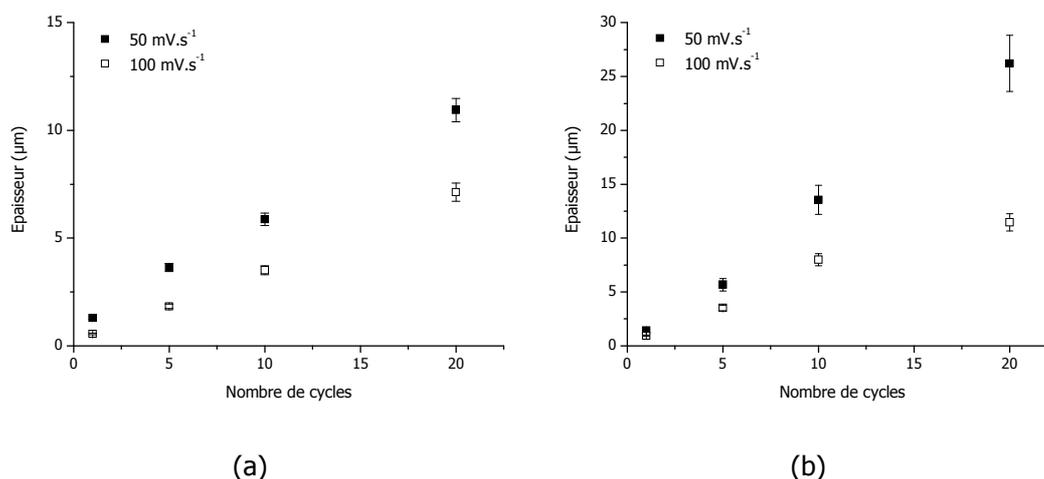


Figure 2-20: Épaisseurs de films PBT (a) et PTMC (b), synthétisés dans $10^{-3}M$ monomère, $0.1M$ NBu_4PF_6 déterminées avec la loi de Faraday en fonction du nombre de cycles et de la vitesse de balayage.

D'après la figure 2-20-a, plus la vitesse de balayage est faible, plus l'épaisseur du film PBT est grande lors de sa croissance sur le substrat d'or. Le film croît lorsque le potentiel est supérieur au potentiel d'oxydation du monomère. Le temps de dépôt est moins important dans le cas où la vitesse de balayage est plus rapide, $100mV.s^{-1}$. Par conséquent, le film a plus le temps de se former à une vitesse de balayage de $50mV.s^{-1}$ qu'à $100mV.s^{-1}$, ce qui explique une épaisseur plus importante. La même tendance est observée pour le film PTMC (figure 2-20-b). De plus, le film PTMC semble plus épais que le film PBT, en considérant que ces deux films ont la même densité.

La figure 2-21 représente l'épaisseur des différents films polymères obtenus lors de l'utilisation des deux sels de fond.

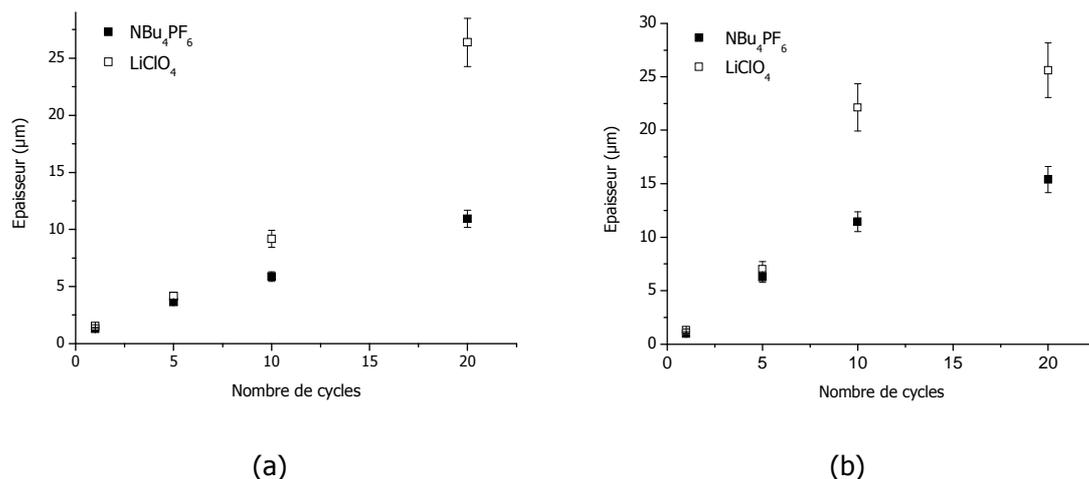


Figure 2-21: Épaisseurs de films PBT (a) et PTMC (b), synthétisés dans 10^{-3}M monomère, 0.1M sel de fond, $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. déterminées avec la loi de Faraday en fonction du nombre de cycles et de la nature du sel de fond.

Dans le cas du LiClO_4 , les épaisseurs obtenues avec la loi de Faraday sont plus importantes après 10 cycles pour les deux types de films électropolymérisés.

Le film PTMC semble plus épais que le film PBT et notamment lorsque le film est synthétisé dans le sel de fond LiClO_4 . La loi de Faraday détermine une épaisseur à partir de la densité de courant mesurée pendant la croissance du film. Cette mesure ne tient compte ni de la rugosité, ni de la morphologie du film obtenu. Elle sera donc discutée, après observations, avec les images des films réalisées en microscopie.

5. Caractérisations des films électrogénérés après séchage

Cette partie permet de comparer la croissance, la morphologie, la structure ou encore l'épaisseur des deux films électropolymérisés, après séchage. En faisant varier différents paramètres, comme le nombre de cycles, la vitesse de balayage, le sel de fond, les différentes techniques de caractérisation (microscopie optique, MEB, AFM) ont permis de choisir les films les plus adaptés afin de réaliser le dépôt de particules.

5.1. Effet du nombre de cycles

Les films PBT et PTMC ont été synthétisés dans un mélange de 0.1M NBu_4PF_6 /acétonitrile à une vitesse de balayage de $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et pour une concentration en monomère de 10^{-3}M .

5.1.1. Microscopie optique

Ces films ont été observés en microscopie optique après 1, 5, 10 et 20 cycles d'électropolymérisation (figures 2-22 et 2-23). L'intensité lumineuse d'éclairage est maximale et constante pour chaque image optique. La surface d'or est considérée réfléchissante et totalement uniforme, de même épaisseur pour tous les échantillons analysés. Les images sont réalisées en mode réflexion. Le film recouvre toute la surface du substrat d'or et les zones lumineuses et sombres correspondent au film polymère.

Dès le premier cycle, la surface d'or est recouverte de film polymère. Il y a formation de quelques agrégats de film sur toute la surface, ceux-ci sont plus larges dans le cas du film PBT (zones noires). Au fur et à mesure de la croissance du film sur le substrat d'or, le nombre et la taille des agrégats de film polymère augmentent.

La comparaison des images optiques des deux films PBT et PTMC, montre que la lumière réfléchie est moins visible et moins détectable dans le cas du film PTMC, surtout à partir de 10 cycles. En effet, en dehors des zones sombres, les zones claires apparaissent moins lumineuses dans le cas du film PTMC. Ce résultat laisse supposer que l'épaisseur du PTMC est plus importante que celle du PBT ou que le film PTMC est plus dense et plus compact que le film PBT.

Le film apparaît constitué d'une couche homogène (zones claires), appelée par la suite « couche de base » et d'agrégats (zones noires).

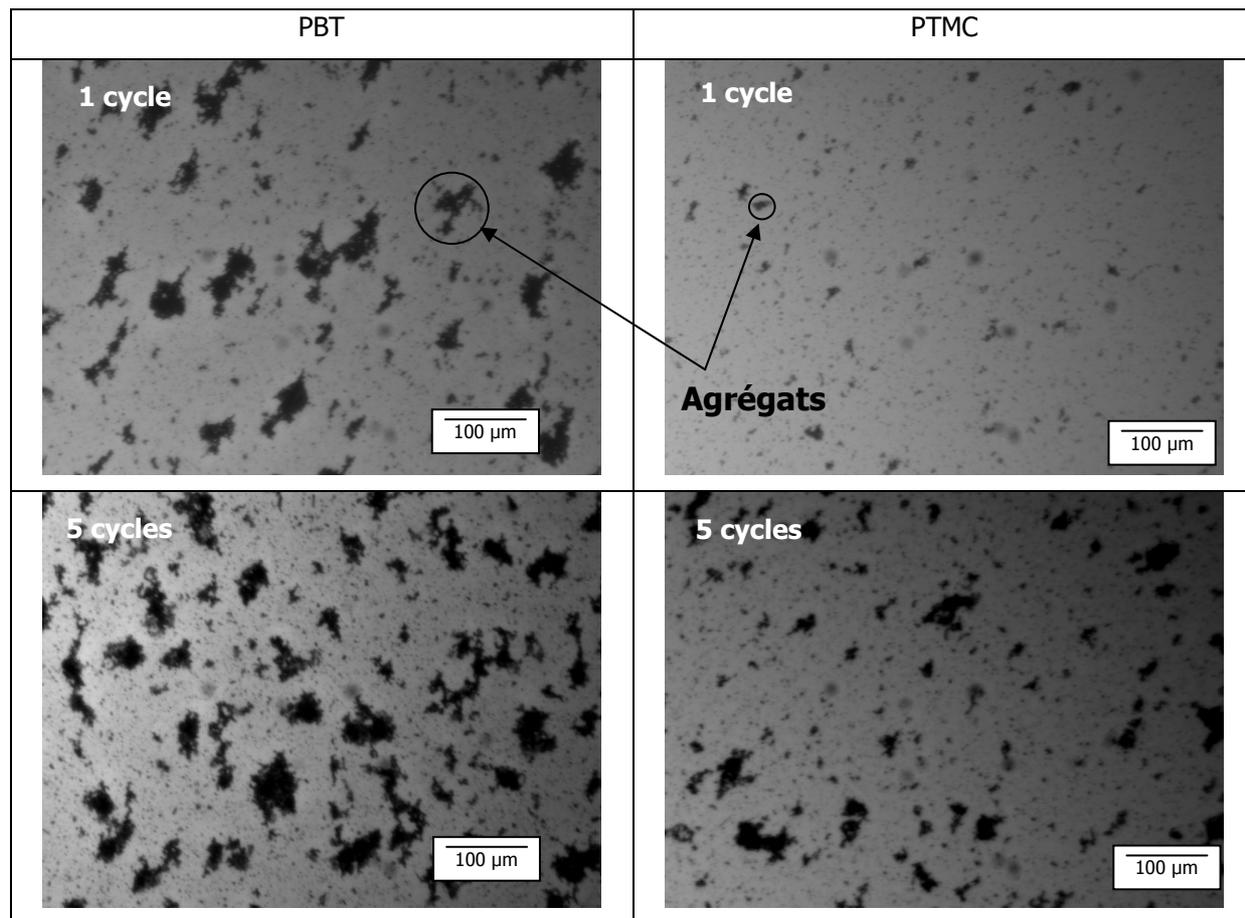


Figure 2-22: Images au microscope optique des films PBT et PTMC, synthétisés dans $10^{-3}M$ monomère, $0.1M$ NBu_4PF_6 /acétonitrile pour 1 et 5 cycles et $100mV.s^{-1}$.

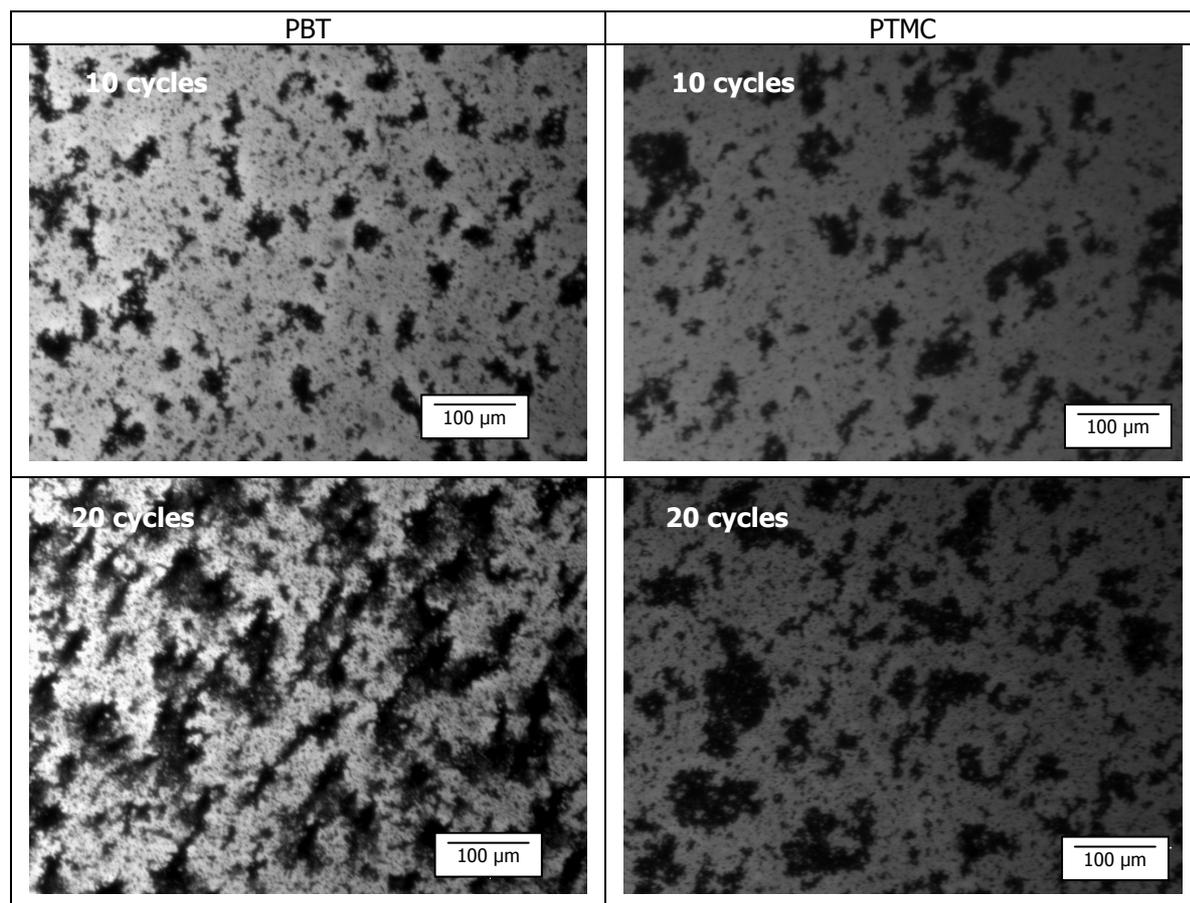


Figure 2-23: Images au microscope optique des films PBT et PTMC, synthétisés dans $10^{-3}M$ monomère, $0.1M$ NBu_4PF_6 /acétonitrile pour 10 et 20 cycles et $100mV.s^{-1}$.

5.1.2. Épaisseurs des films polymères

Les épaisseurs des films polymères déterminées au paragraphe 4 à partir des densités de charges, sont répertoriées dans le tableau 2-4.

Nombre de cycles	1	5	10	20
h_{PBT} (μm)	0.5	1.8	3.5	7.1
h_{PTMC} (μm)	0.9	3.5	8.0	11.5

Tableau 2-4: Épaisseurs des films obtenues par la loi de Faraday.

Il faut rappeler que cette épaisseur prend en compte la couche de base et les agrégats et une même densité pour tous les films. D'après ce tableau, l'épaisseur du film PTMC est plus importante que celle du film PBT. L'observation au microscope optique semble confirmer cette tendance. Cependant, les images optiques peuvent également indiquer que le film PTMC est plus dense que le film PBT. Ainsi pour confirmer cette tendance, des observations au MEB (figure 2-24) des deux films

polymères à 20 cycles et $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, ont été réalisées en coupe, les échantillons ayant un angle d'inclinaison de 80° ou de 90° avec le détecteur. Les différentes couches, silicium, or et film polymère, se distinguent très clairement.

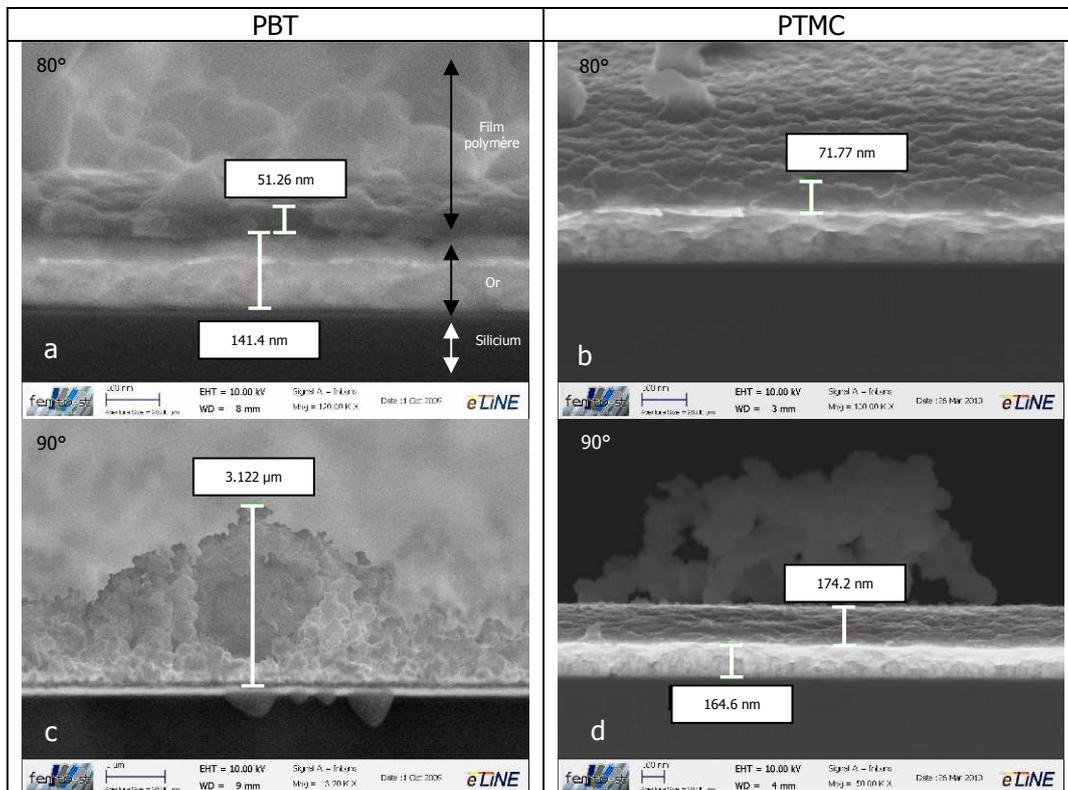


Figure 2-24: Images MEB, vue en coupe, des films polymères synthétisés dans 10^{-3}M monomère, 0.1M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{acétonitrile}$, 20 cycles, $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

L'image 2-24-a présente une fine couche de film PBT très discernable sur l'or avec la présence de nombreux agrégats en arrière plan. D'après cette image, l'épaisseur de cette couche de base serait de l'ordre d'une cinquantaine de nanomètres. L'image 2-24-c montre que les agrégats, présents dans le cas du film PBT peuvent atteindre une hauteur de plus de $3\mu\text{m}$. Le film PTMC, image 2-24-b, possède une couche de base d'épaisseur d'environ 70nm . Cependant, une autre image (figure 2-24-d) du film PTMC avec un angle d'inclinaison de 90° donne comme épaisseur de cette fine couche, 174nm . Les images MEB des substrats, vue en coupe, montrent qu'il est difficile de visualiser la limite de cette couche de base et donc de déterminer une réelle épaisseur des films. En effet, en cassant les substrats afin d'obtenir une vue de la tranche des films polymères, les films ont pu se déformer. Le film semble, de ce fait assez ductile. Si les épaisseurs de films polymères semblent difficiles à mesurer, les images en coupe permettent de discuter de la structure des films. Les deux films polymères semblent constitués d'une fine couche de base dont la structure apparaît en « feuillets ». Le film PTMC semble avoir une couche de base plus structurée que celle du film PBT. Les feuillets visibles sur l'image 2-24-b apparaissent plus fins, réguliers et de même hauteur que ceux constituant la couche de base du film PBT.

5.1.3. MEB

La morphologie de la surface des films a été étudiée à partir des images MEB (figure 2-25).

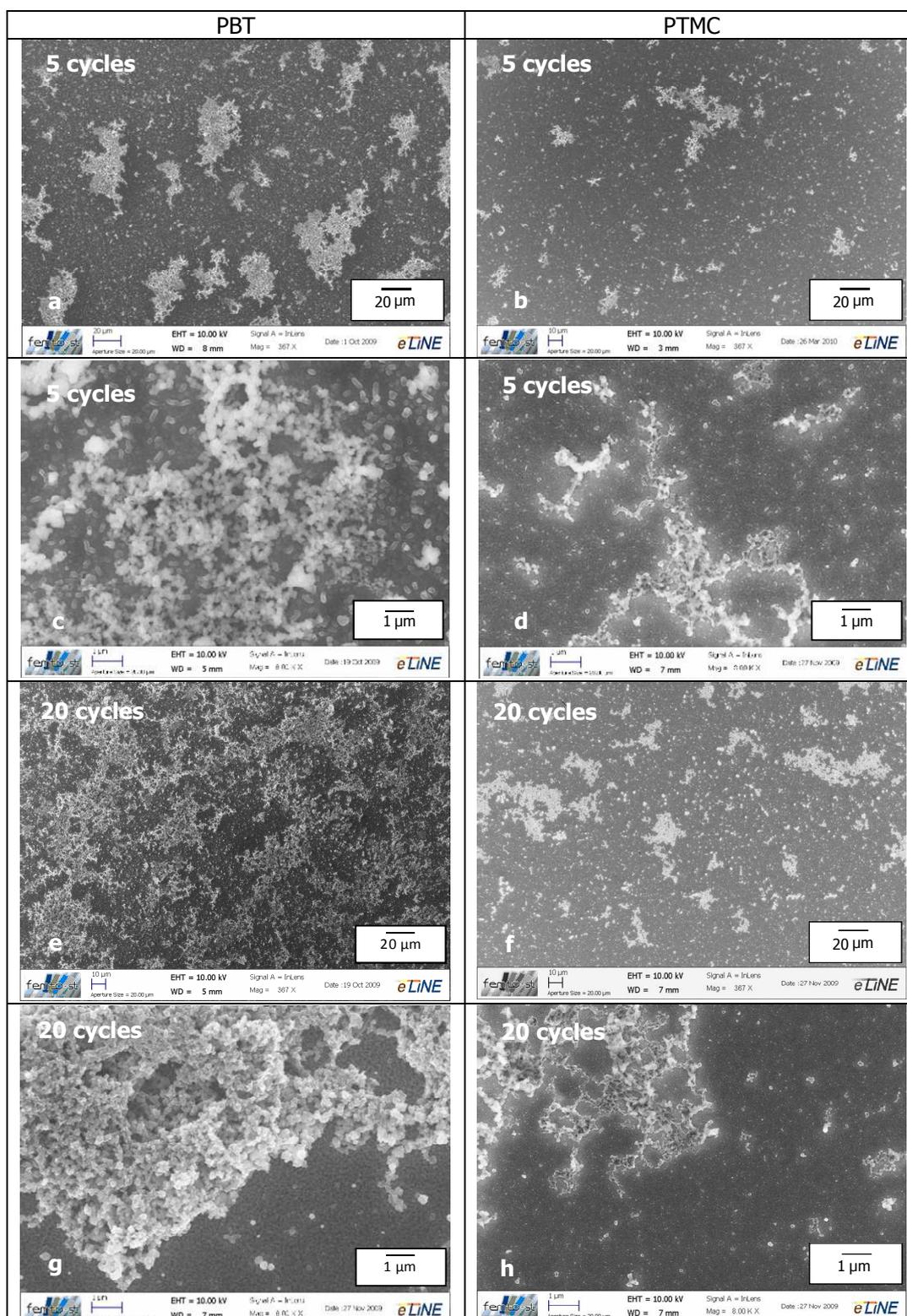


Figure 2-25 : Images MEB des films PBT et PTMC à différents grossissements, dans $10^3 M$ monomère, $0.1 M$ NBu_4PF_6 /acétonitrile, 5 et 20 cycles, $100 mV.s^{-1}$.

Les zones lumineuses et les zones sombres correspondent également au film polymère. Dans le cas du film PBT, les agrégats sont plus nombreux et plus larges que dans le cas du film PTMC (images 2-25-a, 2-25-b). Pour caractériser les agrégats présents sur les deux films, des images MEB, avec un grossissement plus important, ont été réalisées. Celles-ci montrent que les agrégats sont plus larges dans le cas du film PBT que dans celui du film PTMC (images 2-25-c, 2-25-d). Puis au fur et à mesure des cycles, les agrégats des films grossissent en trois dimensions (images 2-25-e et 2-25-f), en particulier pour le film PBT. Après 20 cycles les agrégats du film PBT sont plus gros et plus compacts que ceux présents sur le film PTMC (images 2-25-g et 2-25-h).

De plus, les grains constituant la couche de base du film PTMC apparaissent plus fins que ceux du film PBT qui apparaissent sous forme de bâtonnets (figure 2-26).

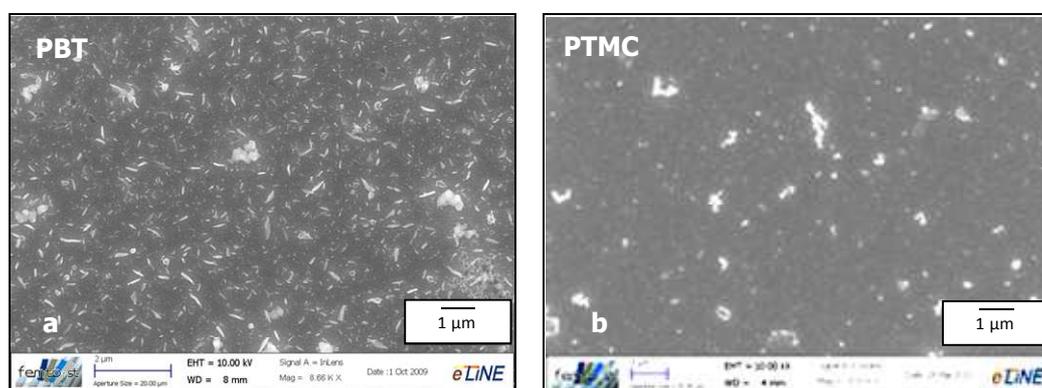


Figure 2-26: Images MEB de la couche de base des films PBT (a) et PTMC (b) dans $10^{-3}M$ monomère, $0.1M$ NBu_4PF_6 /acétonitrile, 5 cycles, $100mV.s^{-1}$.

5.1.4. AFM

Afin d'affiner la caractérisation de la couche de base des films polymères, c'est-à-dire la surface des films polymères dépourvue d'agrégats, des images AFM $10\mu m \times 10\mu m$, en 3D, sont présentées sur la figure 2-27. Ces images montrent les deux films polymères à 5 cycles et 20 cycles pour une vitesse de balayage de $100mV.s^{-1}$. Les observations ont été réalisées sur plusieurs zones d'un film polymère et le même aspect a été retrouvé sur les différentes zones analysées. Il faut noter que l'échelle des hauteurs de l'image 2-27-d, dans le cas du PTMC est deux fois plus petite que celle de l'image 2-27-c, pour le film PBT. Le logiciel de traitements d'images AFM ne permet pas de modifier les échelles. Donc à même échelle, les pics présents sur le film PTMC apparaîtraient beaucoup plus écrasés.

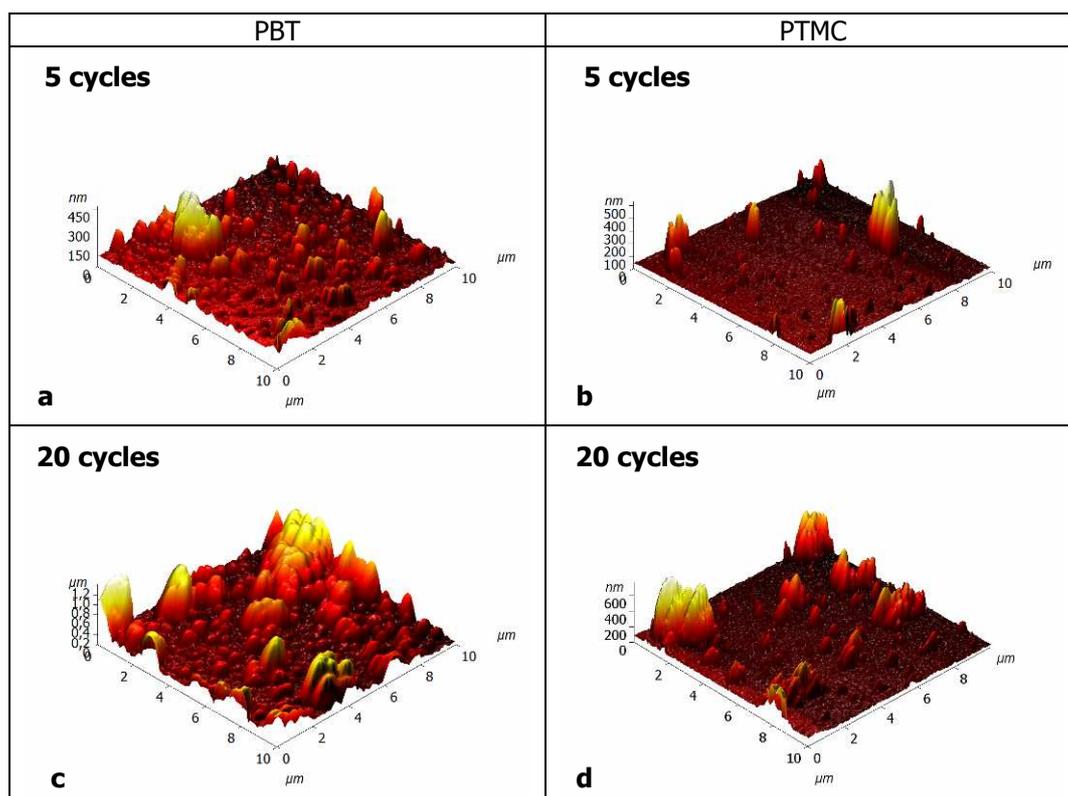


Figure 2-27: Images AFM du film PBT, 5 cycles (a) et 20 cycles (c) et du film PTMC, 5 cycles (b) et 20 cycles (d), synthétisés dans $10^{-3}M$ monomère, $0.1M$ NBu_4PF_6 /acétonitrile, $100mV.s^{-1}$.

La couche de base du film PTMC apparaît plus homogène et moins rugueuse que celle du film PBT quel que soit le nombre de cycles effectué. Ce film PTMC a une croissance qui se développe sur toute la surface, plutôt en deux dimensions, par rapport au film PBT, qui se développe plus en trois dimensions sous forme de gros agrégats. Cette croissance en 2D est due à la présence du carbone central et notamment au groupement OH présent dans le monomère TMC (figure 2-28). Du fait de la géométrie en étoile de cette molécule, la croissance du film PTMC est bloquée dans une direction, celle de la liaison C-OH.

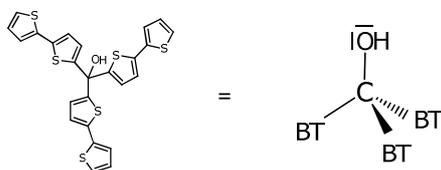


Figure 2-28: Représentation du tris[5-(2,2'-dithienyl)]méthanol.

5.1.5. Bilan des caractérisations

Les observations en microscopies optique et électronique à balayage confirment les déterminations des épaisseurs obtenues par caractérisation électrochimique: les films PTMC apparaissent plus épais que les films PBT. Les deux films de polymère PBT et PTMC sont constitués

d'une couche de base et d'agrégats. L'épaisseur de la couche de base et la taille des agrégats augmentent avec le nombre de cycles. Cependant les agrégats formés dans le cas du PBT sont plus larges, plus hauts et plus compacts que ceux des films PTMC, cet effet est plus marqué à 20 cycles. Sur les images AFM, la couche de base du PTMC apparaît plus homogène et moins rugueuse que celle du film PBT. La couche de base du film PBT apparaît constituée de bâtonnets. Pour les deux polymères, la rugosité de cette couche semble augmenter avec le nombre de cycles. Cette différence de morphologie des films polymères accentuée avec l'augmentation du nombre de cycles peut s'expliquer par les structures différentes des monomères. En effet la structure du monomère 2,2'-bithiophène permet plus de degré de liberté dans les trois directions de croissance du film que celle du tris[5-(2,2'-dithienyl)]méthanol.

5.2. Effet de la vitesse de balayage

La vitesse de balayage est un paramètre important que l'expérimentateur doit fixer lors de l'électropolymérisation. En effet, plus la vitesse de balayage est grande, plus le temps de formation du film est court.

5.2.1. Microscopie optique

La figure 2-29, ci-dessous, montre des images optiques réalisées à différents stades de formation du film PBT dans un mélange de 10^{-3} M en BT, 0.1M NBu_4PF_6 /acétonitrile, pour deux vitesses de balayages : $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

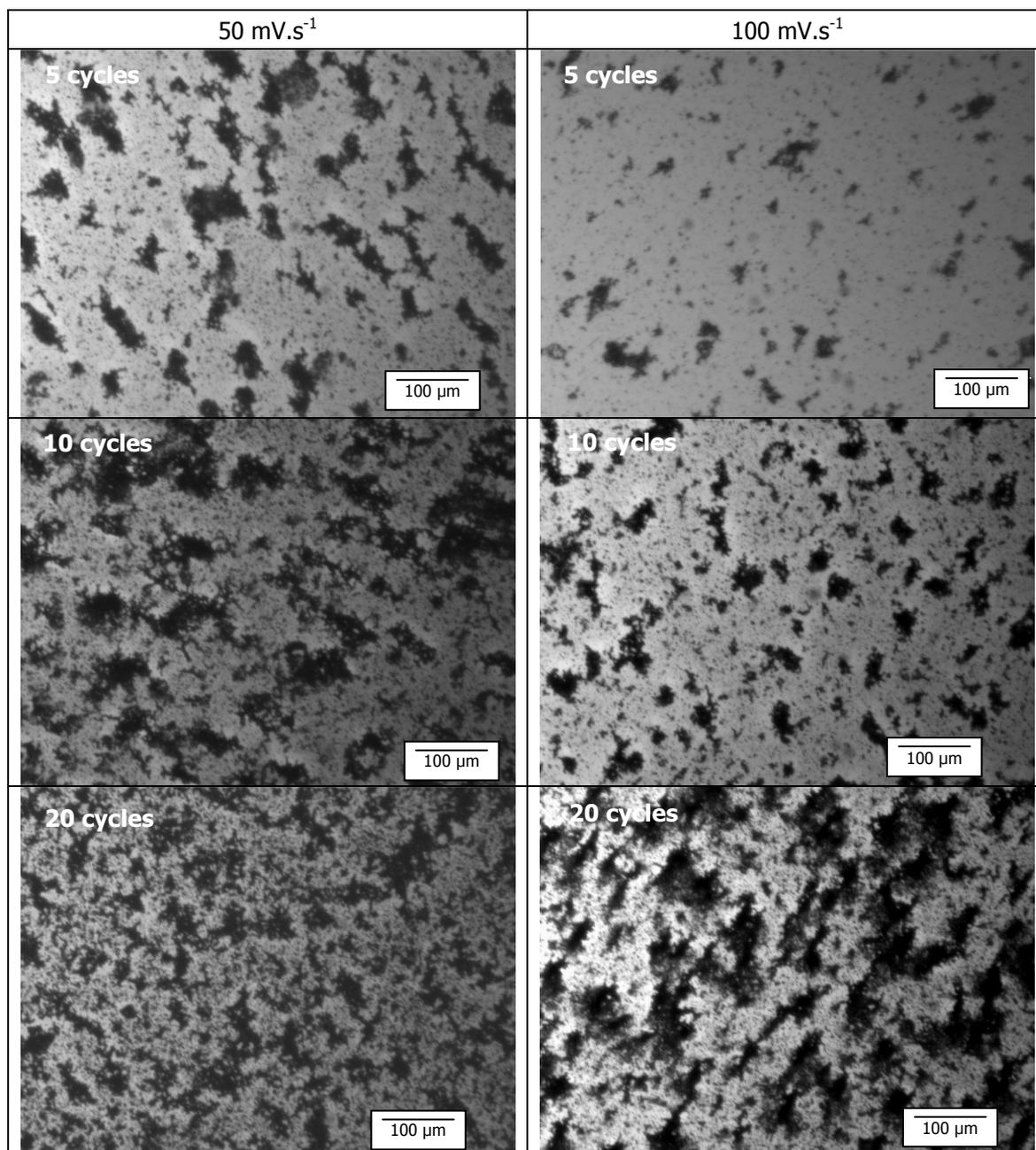


Figure 2-29: Images au microscope optique du film PBT à différents stades de croissance synthétisé dans $10^{-3}M$ BT, $0.1M$ NBu_4PF_6 /acétonitrile et pour deux vitesses de balayage, $50mV.s^{-1}$ et $100mV.s^{-1}$.

Les images au microscope optique montre que la couche de base semble moins épaisse pour la vitesse de balayage la plus rapide. Les épaisseurs calculées avec la loi de Faraday confirment cette tendance (figure 2-20).

La croissance du film PTMC également été étudiée dans $0.1M$ NBu_4PF_6 /acétonitrile pour les mêmes vitesses de balayage (figure 2-30).

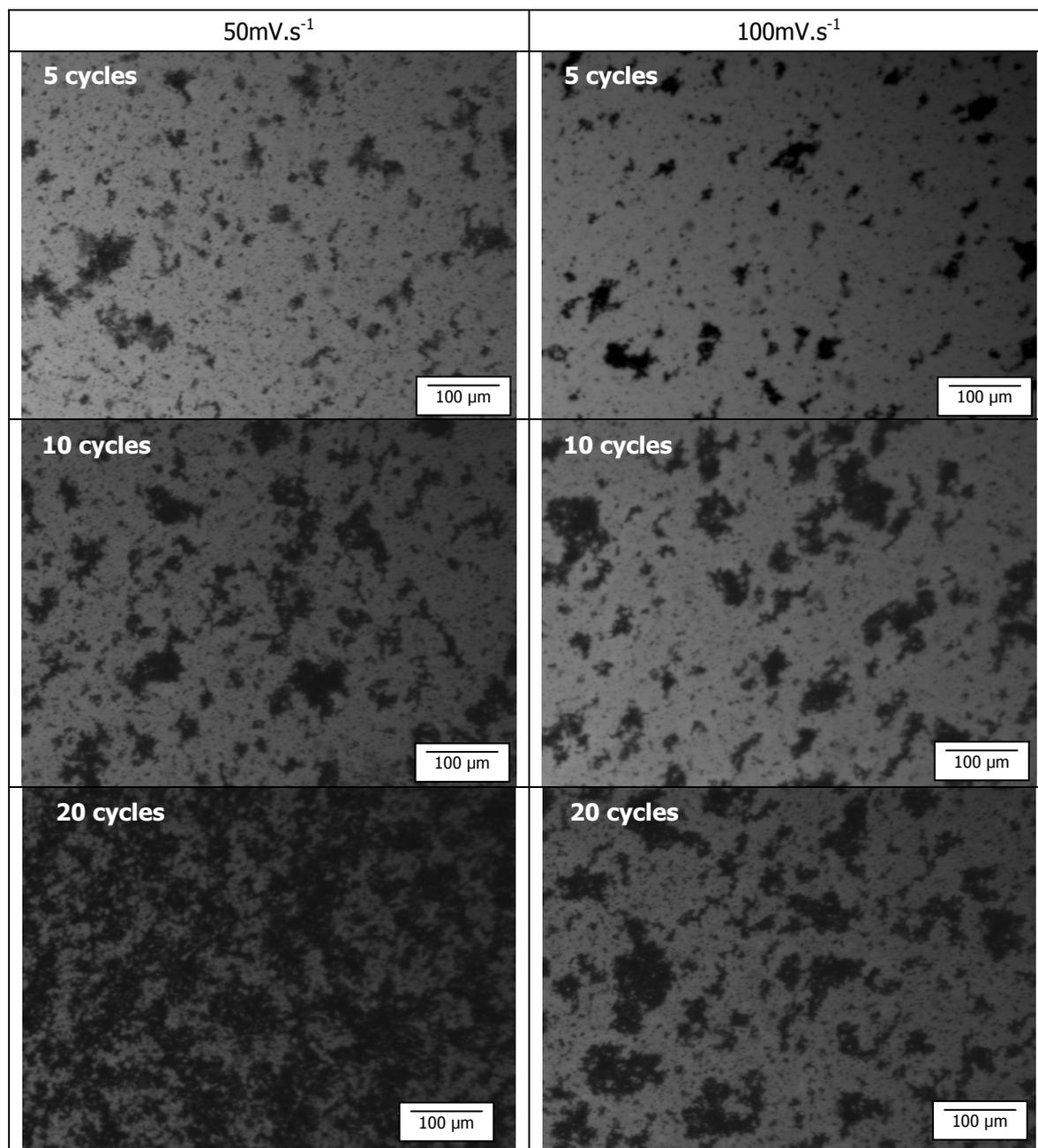


Figure 2-30: Images au microscope optique du film PTMC à différents stades de croissance synthétisé dans 10^{-3} M BT , $0.1 \text{ M NBu}_4\text{PF}_6$ /acétonitrile et pour deux vitesses de balayage, 50 mV.s^{-1} et 100 mV.s^{-1} .

Ces images au microscope optique montrent qu'en dehors des agrégats, la lumière est beaucoup moins visible à 50 mV.s^{-1} . L'épaisseur de la couche de base du film PTMC semble plus importante dans le cas où la vitesse de balayage est la plus faible. Ce qui est en accord avec les épaisseurs calculées avec la loi de Faraday (figure 2-21).

5.2.2. MEB

La figure 2-31 présente les images MEB des deux films polymères synthétisés dans un mélange de 10^{-3} M en monomère, 0.1M NBu_4PF_6 /acétonitrile, pour les deux vitesses de balayage étudiées.

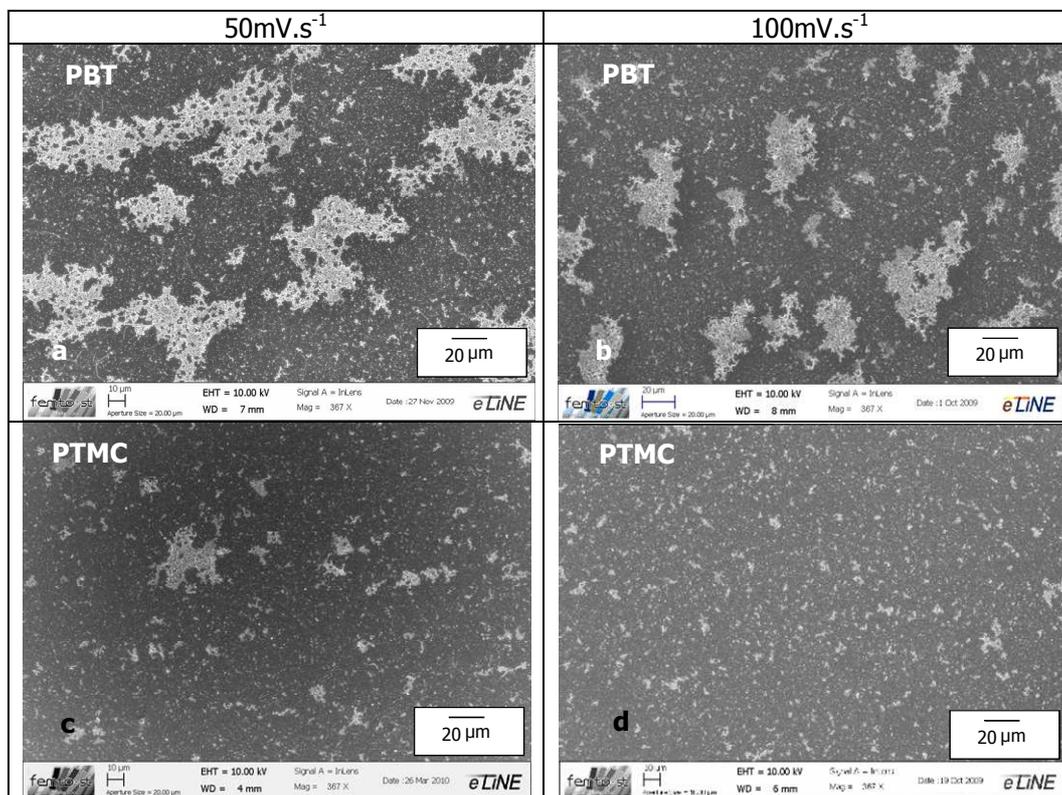


Figure 2-31: Images MEB du film PBT à $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (a) et $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (b) et du film PTMC (c) à $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et (d), synthétisés dans 10^{-3} M monomères, 0.1M NBu_4PF_6 /acétonitrile.

Ces images sont en accord avec les images réalisées en microscopie optique. Pour les deux films polymères, les agrégats sont plus petits lorsque la vitesse de balayage augmente. La vitesse de balayage impose le temps de vie des radicaux cations. Plus la vitesse de balayage est faible, plus le temps de vie des radicaux cations est grand. Ainsi, les grains de films qui se forment à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sont moins gros que ceux qui se forment à $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Cet effet est d'autant plus marqué dans le cas du film PTMC.

5.2.3. AFM

Des images AFM (figure 2-32) des deux films polymères PBT et PTMC sont réalisées pour les deux vitesses de balayage et dans un mélange de 10^{-3} M en monomères, 0.1M NBu_4PF_6 /acétonitrile afin de caractériser la couche de base. L'effet de la vitesse n'est pas très marqué pour les deux films polymères. La couche de base du film PTMC apparaît plus homogène dans le cas du film PBT.

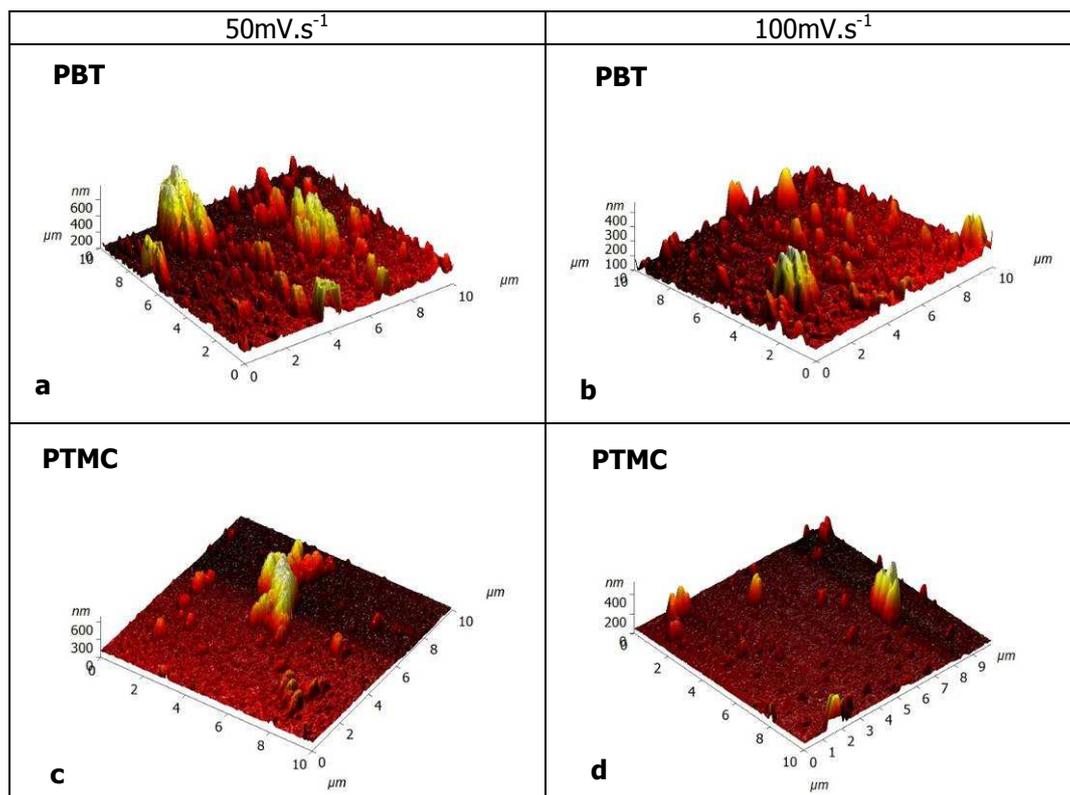


Figure 2-32: Images AFM du film PBT à 50mV.s⁻¹ (a) et 100mV.s⁻¹ (b) et du film PTMC (c) à 50mV.s⁻¹ et (d) à 100mV.s⁻¹ synthétisés dans 10⁻³M monomères, 0.1M NBu₄PF₆/acétonitrile, pour 5 cycles.

5.2.4. Bilan des caractérisations

Pour les deux films polymères PBT et PTMC, l'épaisseur du film formé à une vitesse de balayage de 50mV.s⁻¹ est supérieure à celle obtenue à une vitesse de 100mV.s⁻¹. La morphologie de la couche de base présente un aspect similaire pour les deux vitesses de balayage d'un même film polymères. Les agrégats sont plus petits pour les films obtenus par électropolymérisation à vitesse de balayage élevée. La vitesse de balayage imposant le temps de vie des radicaux cations, plus elle est grande, moins les agrégats du film ont le temps de se former.

5.2.5. Mécanisme de croissance

L'effet de la vitesse de balayage informe des temps de vie des radicaux cations, plus ou moins longs, qui influencent la croissance du film. La structure de films polythiophènes constituée d'une couche homogène et d'agrégats a été observée par d'autres auteurs qui ont proposé des mécanismes de croissance. Innocenti *et al.* [16] et O'Neil *et al.* [17] synthétisent des films dans des conditions potentiostatiques et étudient les premiers stades de formation du film. La formation des films polymères se fait en plusieurs étapes. L'oxydation du monomère en solution, formant des radicaux

cations couplés avec les ions du sel de fond, la formation du film polymère sur l'électrode, due à l'assemblage d'une partie des radicaux cations entre eux. Au voisinage de la surface, une partie des radicaux cations peuvent s'assembler et former des oligomères dans la solution. Ainsi, la réoxydation de ces oligomères en solution peut conduire à leur dépôt sur le film déjà électropolymérisé ou à l'assemblage à d'autres radicaux cations ou oligomères présents à l'interface. Ainsi la formation de films polymères débute par des premiers grains qui se forment sur la surface lors des premiers stades de nucléation du film. Puis d'autres grains de différents poids moléculaires (dimères, oligomères de la solution) viennent former des « grappes » sur les grains de polymères déjà présents. Des sites de nucléation se développent au fur et à mesure que le film croît et forment des agrégats de film en 3 dimensions sur la surface [17, 18]. De plus, les chaînes de molécules de faible poids moléculaire diffusent plus rapidement vers la surface que celles de plus grand poids moléculaire, ce qui expliquerait la présence d'une couche de base homogène sur la surface au début de la polarisation. Puis les oligomères forment un film polymère sur cette couche mais de façon inhomogène au vu du nombre de motifs plus nombreux et variable. Ainsi, la formation des films polythiophéniques se fait de façon hétérogène et leur croissance est tri-dimensionnelle. Cependant, les épaisseurs et la rugosité de surface des films polymères obtenus par ces équipes (de l'ordre de 20nm) restent bien inférieures à celles que nous avons obtenues, les pics pouvant atteindre plus de 3µm. Hwang *et al.* [19] propose un schéma (figure 2-33) simplifié de la croissance de polyaniline sur une surface de carbone HOPG.

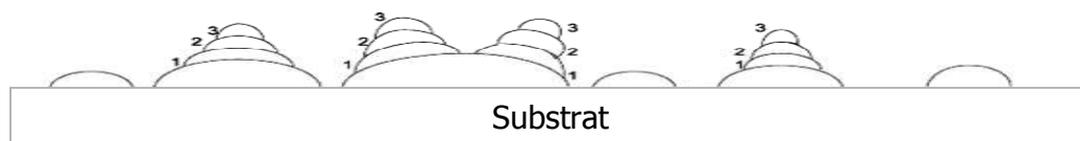


Figure 2-33: Schéma représentant la croissance de film polymères [19].

Trois stades de nucléation de film polymère sont représentés. Les agrégats (2 et 3) se développent sur la surface sur des sites de nucléation déjà présents (1).

5.3. Effet du sel de fond

Le sel support est très important lors de la formation des films polymères. Ces ions interviennent pendant l'oxydation et la réduction des films afin d'en assurer l'électroneutralité. Les films PBT et PTMC ont été synthétisés dans deux sels de fond différents, le sel NBu_4PF_6 et le sel LiClO_4 dans l'acétonitrile et pour une concentration de 0.1M. La concentration en monomères est de 10^{-3}M .

5.3.1. Microscope optique

Les images de ces films en microscopie optique sont données sur la figure 2-34 pour différents cycles.

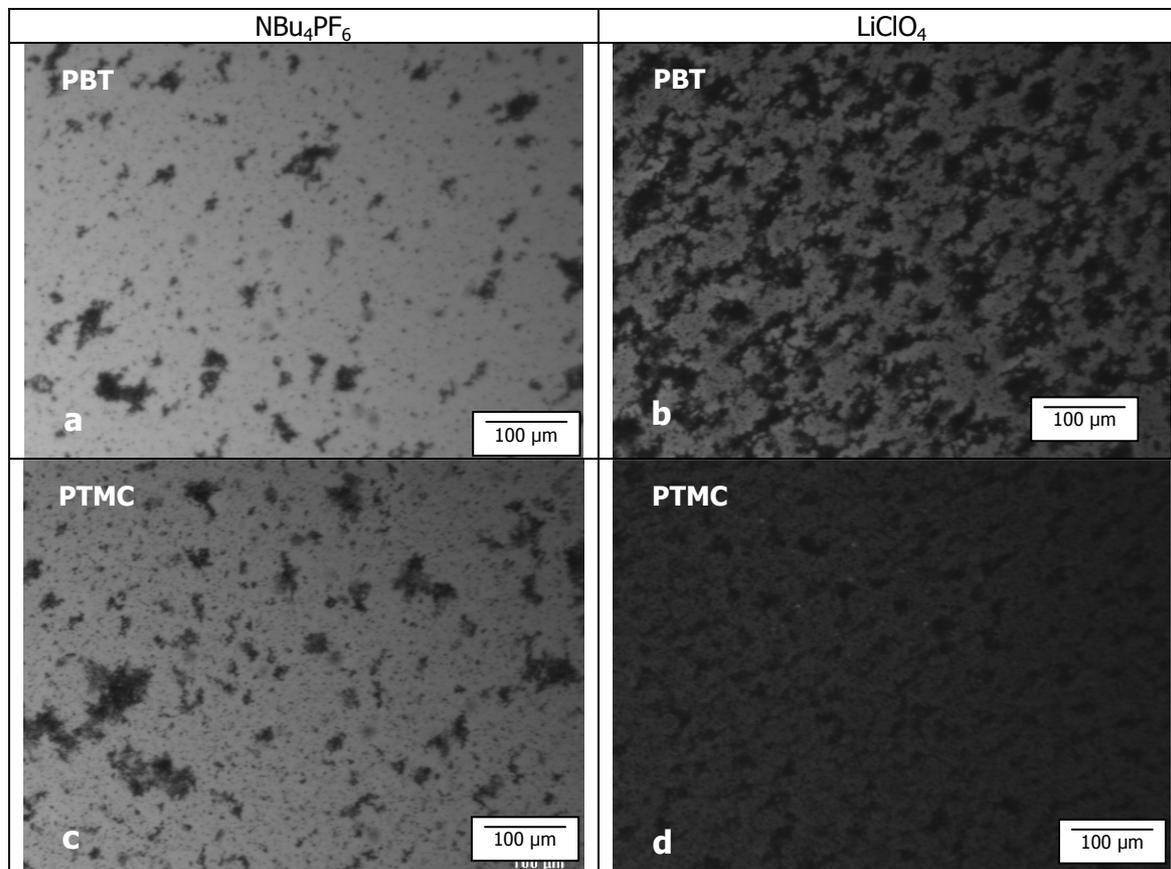


Figure 2-34: Images au microscope optique du film PBT (a) à (b) et du film PTMC (c) à (d) synthétisés dans 10^{-3}M monomères, deux sels de fond différents (0.1M) pour 5 cycles et $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

La lumière réfléchiée est beaucoup moins visible dans le cas du sel LiClO_4 , quel que soit le film polymère étudié. De même qu'en présence de NBu_4PF_6 , le film PTMC préparé dans LiClO_4 semble plus épais que le film PBT préparé dans les mêmes conditions. Ces observations sont en accord avec les épaisseurs estimées par la loi de Faraday.

5.3.2. MEB

Des images MEB de la surface des films PBT et PTMC électropolymérisés dans ces deux sels ont également été réalisées (figure 2-35).

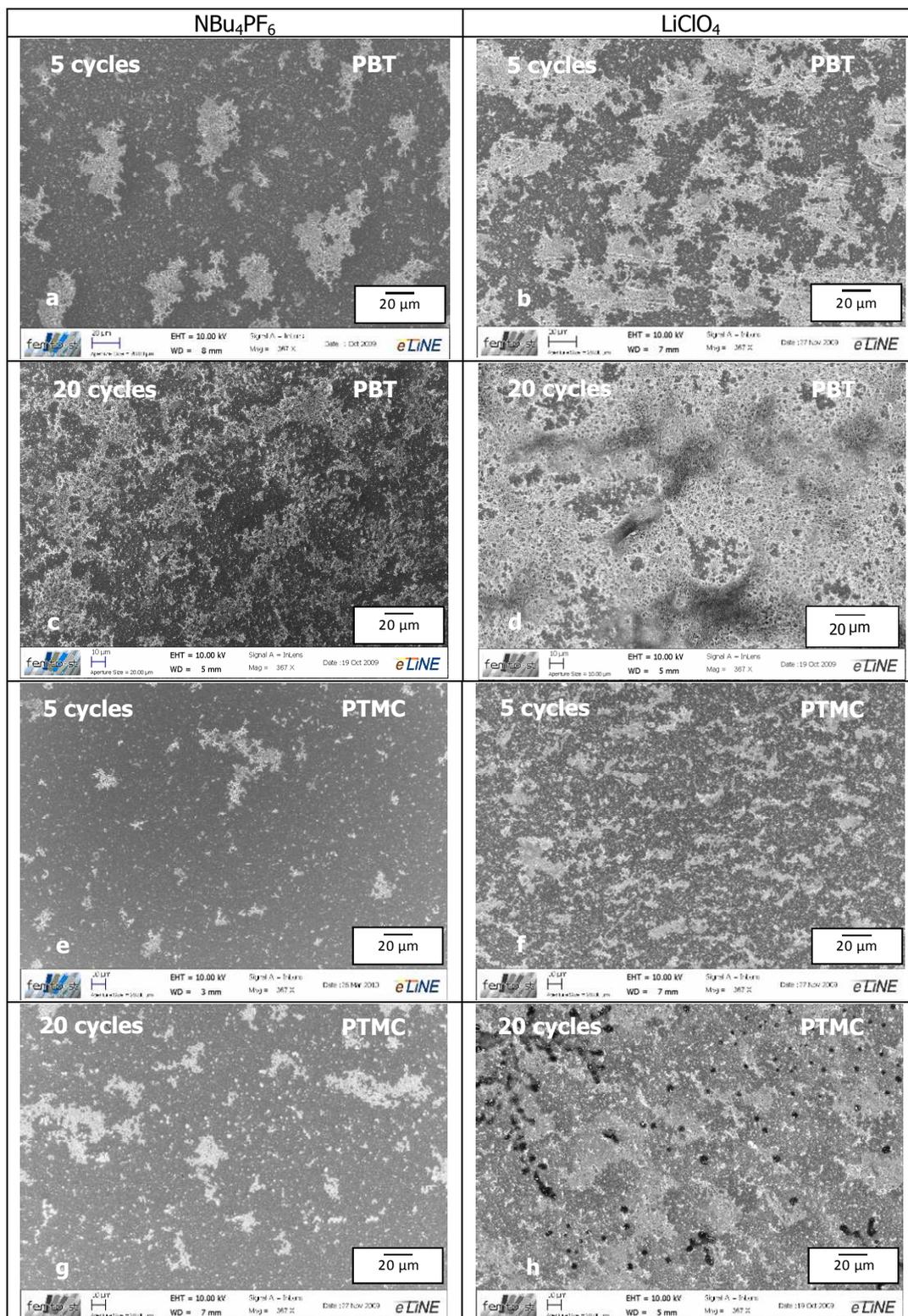


Figure 2-35: Images MEB du film PTMC dans $0.1M NBu_4PF_6/acétonitrile$ après 5 cycles (a) et après 20 cycles (b) et dans $0.1M LiClO_4/acétonitrile$ après 5 cycles (c) et après 20 cycles (d) et du film PBT dans $0.1M NBu_4PF_6/acétonitrile$ après 5 cycles (e) et après 20 cycles (f) et dans $0.1M LiClO_4/acétonitrile$ après 5 cycles (g) et après 20 cycles (h).

Les images MEB montrent que les agrégats sur la surface sont plus nombreux et plus larges pour les deux films polymères lorsqu'ils sont synthétisés en présence $LiClO_4$. L'image d du film PBT

montre qu'à 20 cycles, les agrégats recouvrent toute la surface et de façon qui semble homogène. Les points noirs sur la surface (image 2-35-h) sont apparus au cours de l'observation et sont dus à une interaction entre le faisceau d'électrons incidents et le film polymère.

Les vues en coupe des films polymères sont montrées figure 2-36.

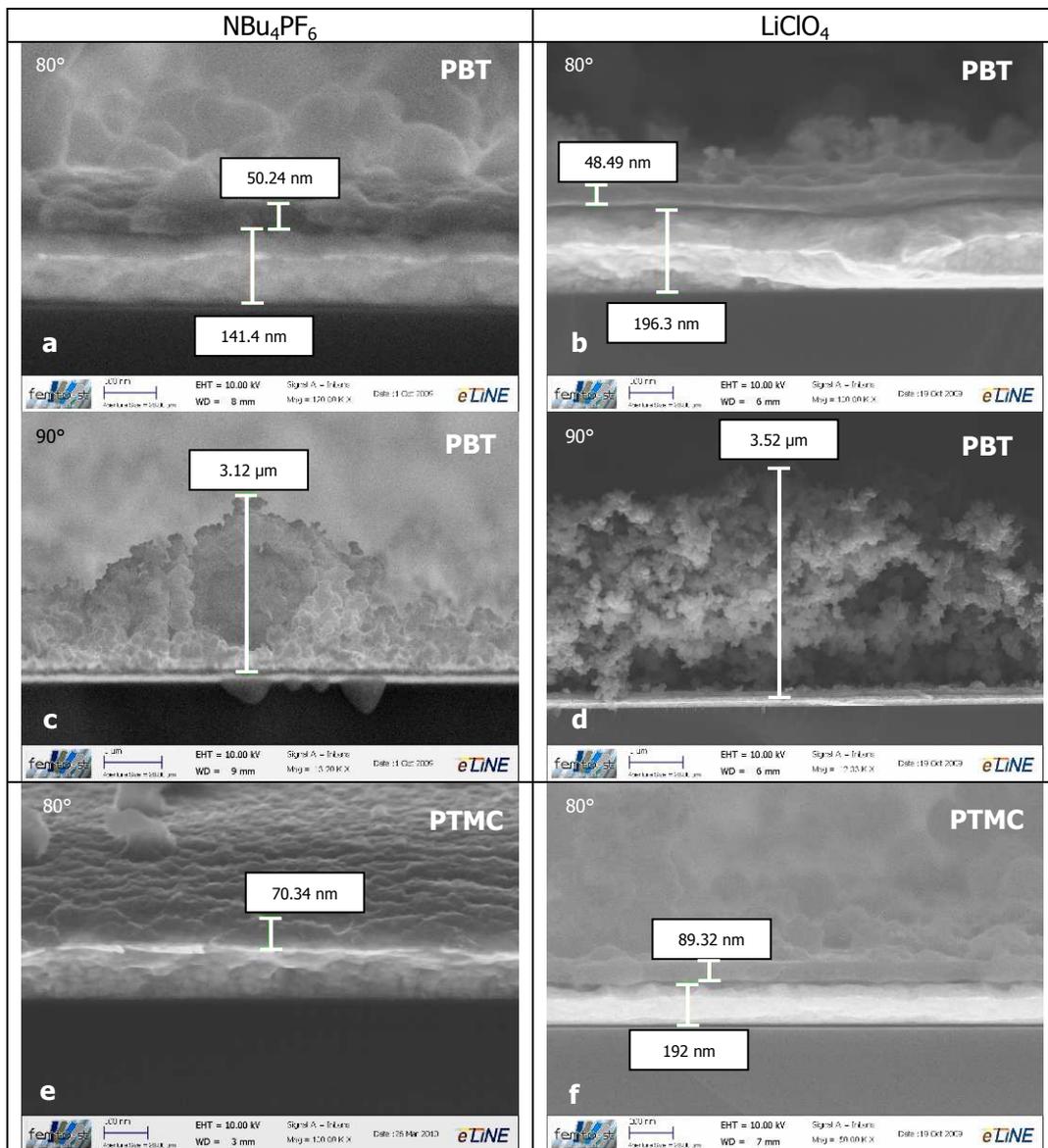


Figure 2-36: Vue en coupe des films polymères PBT (a) à (d), et PTMC (e) et (f), synthétisés dans $10^{-3}M$ monomères, $0.1M$ de sels de fond, pour 20 cycles et $100mV.s^{-1}$.

Les images MEB montrent que selon le sel de fond utilisé, la structure du film est modifiée. Les films PBT et PTMC apparaissent beaucoup plus denses et compacts dans le cas du sel $LiClO_4$ alors que le sel NBU_4PF_6 apporte une structure « en feuillet » aux deux films polymères. La croissance des agrégats des films PTMC semble favorisée en présence de $LiClO_4$. Les ions du sel jouent donc un rôle important dans la formation du film et notamment sur leur structure.

5.3.3. AFM

Des images AFM de la couche de base du film PBT (images 2-37-a à 2-37-d) et du film PTMC (images 2-38-a à 2-38-d) ont également été réalisées pour 5 et 20 cycles.

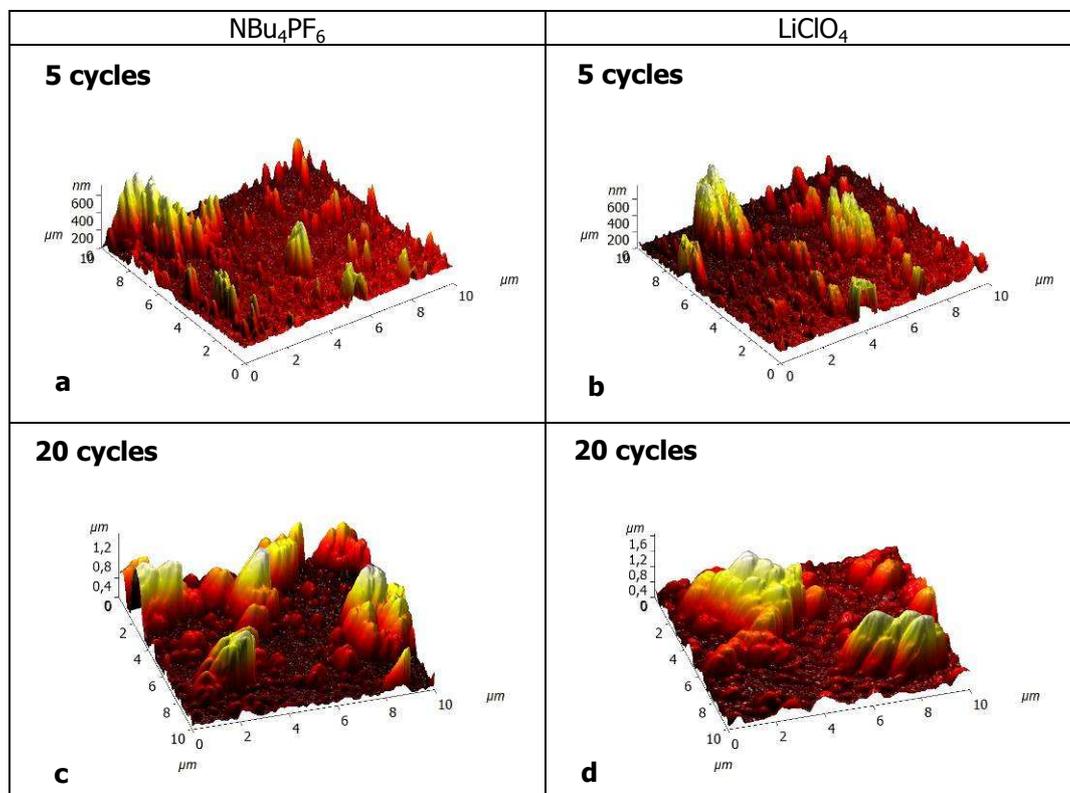


Figure 2-37: Images AFM du film PBT dans $10^{-3}M$ monomères, $0.1M$ NBu₄PF₆/acétonitrile après 5 cycles (a) et après 20 cycles (c) et dans $0.1M$ LiClO₄/acétonitrile après 5 cycles (b) et après 20 cycles (d), pour $100mV.s^{-1}$.

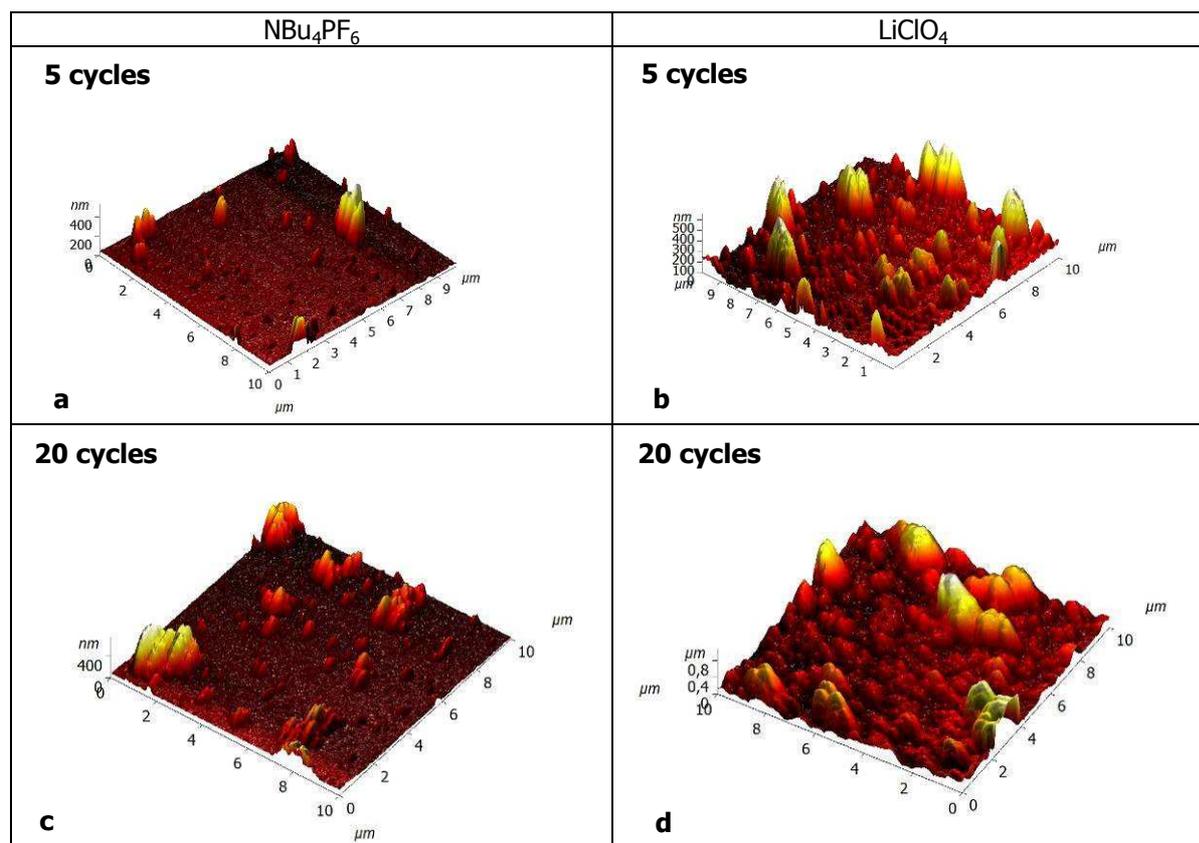


Figure 2-38 : Images AFM du film PBT dans $10^{-3}M$ monomères, $0.1M$ NBu₄PF₆/acétonitrile après 5 cycles (a) et après 20 cycles (c) et dans $0.1M$ LiClO₄/acétonitrile après 5 cycles (b) et après 20 cycles (d), pour $100mV.s^{-1}$.

Les images AFM montrent que le sel a une influence sur la couche de base des films polymères. En effet, la présence de LiClO₄ montre une rugosité de film beaucoup de la couche de base plus importante, en particulier pour le film PTMC.

5.3.4. Bilan des caractérisations

Le sel a une grande influence dans la morphologie du film polymère. L'observation MEB des films vus en coupe révèle que la couche de base des films réalisés en présence de LiClO₄ est plus compacte. Son épaisseur peut ainsi être plus aisément évaluée. L'épaisseur de cette couche pour les films PTMC est environ deux fois plus grande que celle des films PBT. La taille des agrégats des films PTMC augmente nettement en présence de LiClO₄ et la couche de base devient plus rugueuse et plus dense. Ainsi les ions peuvent jouer un rôle dans la formation des films polymères, cet effet est discuté au paragraphe suivant.

5.3.5. Mécanisme de croissance

La nature des contre-ions joue un rôle important dans la croissance des polymères. Il a été défini dans le chapitre 1 que le processus de diffusion des agents dopants dans un polymère est très complexe. Différentes réactions peuvent avoir lieu simultanément comme la réaction entre le contre-ion et le film polymère, le transfert de charge du dopant avec le film polymère, et d'autres réactions comme le gonflement du film dû à l'apport des contre-ions dans le film, et à sa réticulation lors de sa formation.

Mohammad *et al.* [20] propose un schéma (figure 2-39) représentant les différentes interactions possibles dans les films polymères (polythiophène et polypyrole) électropolymérisés sur ITO. Différentes interactions de type électrostatiques existent dans la matrice polymère et sont représentées sur la figure 2-39: (1) correspond à la répulsion ionique, (2) correspond à l'attraction ion-polaron et (3) à la répulsion des polarons présents lors de la formation du film.

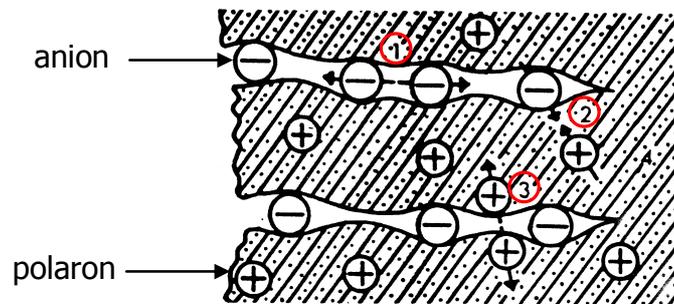


Figure 2-39: Interaction dans la matrice polymère [20].

De plus, la taille des anions et des cations du sel de fond joue un rôle important. En effet, il y a incorporation des anions au cours de l'oxydation. Le rayon de l'anion PF_6^- vaut 0.030nm et celui de l'anion 0.029nm [8]. Ces valeurs sont très proches. Des contre-ions de type Li^+ , Na^+ pourrait également être incorporés dans le film au cours de sa réduction. Par contre, le cation NBu_4^+ étant de taille plus importante (0.513nm de rayon) que Li^+ (0.068nm de rayon), il ne pourrait pas intégrer le film [8, 21]. L'incorporation de cations de type Li^+ a fait l'objet d'études concernant le dopage et dédopage des films polythiophènes. En effet, l'incorporation de cations positifs dans le film a tendance à le doper positivement et l'incorporation d'anions, à le doper négativement [21].

La morphologie des films observés dans notre étude peut être expliquée par la présence des ions du sel de fond et de leurs interactions avec les ions et polarons présents dans le film polymère (schéma de la figure 2-40).

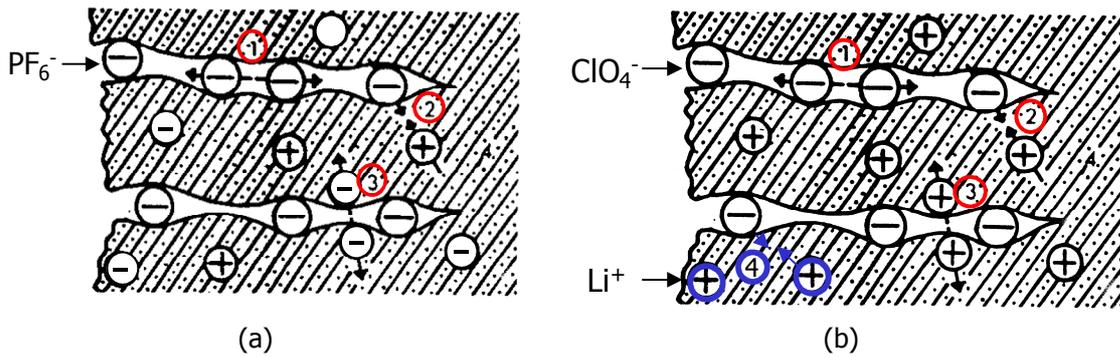


Figure 2-40 : Interactions des ions du sel dans la matrice polymère en fonction des différents sels de fond, NBu_4PF_6 (a) et LiClO_4 (b).

Dans le cas du sel NBu_4PF_6 , le contre-ion NBu_4^+ ne rentre pas dans le film polymère pendant la phase de réduction (cf. chapitre 1). Il existe donc des interactions répulsives anion-anion entre les ions PF_6^- (1 et 3) et des interactions attractives entre les polarons et anions (2), représentées sur la figure 2-40-a. En ce qui concerne le sel LiClO_4 (figure 2-40-b), les anions ClO_4^- neutralisent les charges des films polymère pendant leur oxydation, ils incorporent le film et créent des interactions répulsives anion-anion (1), des interactions attractives anion-polaron (2), comme dans le cas du sel NBu_4PF_6 . Cependant, l'incorporation de contre-ions Li^+ (cercles bleus sur la figure b) au cours de la réduction peut provoquer d'autres interactions, comme des interactions répulsives contre-ion-contre-ion (3) mais peut également engendrer des interactions attractives anion-contre-ion (4). Ainsi cet ensemble d'interactions pourrait expliquer la structure plus compacte des films polymère.

La différence entre les valeurs des pics d'oxydation du monomère (très faible dans notre étude), en fonction de la nature du sel, a été expliquée par différents auteurs et notamment par Pearson [3, 22]. Dans les années 60, Pearson a développé sa théorie en expliquant le comportement des ions en termes d'accepteurs et de donneurs d'électrons (acides/bases de Lewis). Il considère deux catégories d'acides et de bases : le type A, acide fort de Lewis (base) et le type B, acide faible de Lewis (base). L'énoncé de son principe est le suivant : *les acides durs (mous) préfèrent se lier aux bases dures (molles)*. Les métaux sont classés dans les acides de type B, les ions PF_6^- (ou BF_4^-) sont des bases molles et l'anion ClO_4^- est considéré comme une base dure. Selon cette théorie, l'or et le platine, étant considérés comme des acides mous, seule la nature de l'anion semble intervenir lors de la croissance du film. Ainsi l'affinité des ions PF_6^- serait plus grande pour le métal que celle des ions ClO_4^- . Dans le cas de l'utilisation du sel NBu_4PF_6 , les films polymères développent moins d'agrégats sur leur surface et ont une couche de base plus épaisse. Ceci pourrait s'expliquer par les affinités or-soufre et or- PF_6^- qui pourraient favoriser le nombre de grains de polymères formés dès la première couche de film sur le métal. Dans ce cas, la croissance des films se fait plutôt en deux dimensions (couche de base) en présence de PF_6^- , alors qu'avec le sel LiClO_4 , la croissance se fait en trois dimensions. Les grains de polymères grossissent dans toutes les directions [16-18]. Ce qui conduit à une morphologie avec des agrégats plus larges et plus hauts dans ce cas.

6. Conclusion

L'étude électrochimique des deux films polymères étudiés, le film polybithiophène et le film polytris[5-(2,2'-bithiophène)]méthanol présentent de nombreuses similitudes. Les potentiels des pics d'oxydations sont très proches quel que soit le sel de fond utilisé. Cependant, ils diffèrent de par leur morphologie et leur épaisseur.

Les films polymères obtenus présentent une couche de base et des agrégats sur cette couche. L'oxydation des monomères en solution permet d'obtenir des motifs de différents poids moléculaires (dimères, oligomères), présents dans la solution. Certains radicaux cations se fixent directement sur la surface d'or alors que d'autres s'assemblent en solution avant de former du film polymère sur la surface.

La couche de base du film PTMC apparaît plus homogène et moins rugueuse que celle du film PBT quel que soit le nombre de cycles effectué. Le film PTMC apparaît donc plus homogène et plus plat que le film PBT, mais d'épaisseur plus importante. Ce film PTMC a donc une croissance qui se développe sur toute la surface, en deux dimensions, par rapport au film PBT, qui se développe moins de façon bi-dimensionnelle (plus gros agrégats). Ainsi, les films PTMC obtenus sont moins rugueux que les films PBT. Ceci peut s'expliquer par la présence du groupement hydroxyle sur le carbone centrale du monomère TMC, qui bloque la croissance du film dans une direction.

Les paramètres électrochimiques tels que la vitesse de balayage et la nature du sel de fond sont très importants lors du processus d'électropolymérisation. La vitesse de balayage modifie notamment le nombre d'agrégats présents. En effet, pour une vitesse de balayage faible, le temps de vie des radicaux cations étant plus long, l'épaisseur des films polymères est plus grande ainsi que le nombre d'agrégats présents sur le film polymère. La nature du sel de fond montre que l'épaisseur du film est plus grande lorsque le sel de fond employé est le LiClO_4 . Cependant, d'après les images MEB réalisées en coupe, la structure des films est différente selon le choix du sel. En présence du sel LiClO_4 , une structure dense de la couche de base est mise en évidence alors qu'avec le sel NBu_4PF_6 , le film apparaît avec une couche homogène en feuillets et dont l'épaisseur est difficile à évaluer. Cette différence pourrait être due à l'incorporation des cations Li^+ dans le film.

Le but étant de déposer des particules de taille submicronique sur les différents films polymères, le choix des films avec des nombreux agrégats de plusieurs micromètres de hauteur, risque de rendre la caractérisation des particules adsorbées sur le film difficile. Ainsi les deux monomères seront utilisés pour comparer le dépôt de particules. La vitesse de balayage choisie est $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ afin de limiter l'épaisseur des films polymères ainsi que le nombre et la taille des agrégats. Ensuite, les deux sels de fond seront également utilisés pour synthétiser les films dédiés à l'adhésion des particules du fait de la structure de film différente selon le sel employé. Ainsi le dépôt de particules pourra être influencé par la nature et la morphologie des films polymères.

Par la suite, la morphologie du film électropolymérisé pourrait être modulée en faisant varier différents paramètres physico-chimiques, comme augmenter la vitesse de balayage ou encore changer

de solvant organique. Il serait également intéressant de modifier le monomère synthétisé, le tris[5-(2,2'-bithiophène)]méthanol, en remplaçant le carbone central par d'autres groupement, comme un cycle benzénique pour atteindre la planéité de la molécule. Il est également possible de greffer d'autres groupements alkyles sur les molécules thiophéniques.

Références bibliographiques

[1] F. Chérioux, L. Guyard and P. Audebert

"Synthesis, electrochemical properties and molecular computations of new tris(thienyl)methyl cations"
Advanced Materials, 10, No13, (1998)

[2] C. Belot, C. Filiatre, L. Guyard, A. Foissy and M. Knorr

"Electrosynthesis of structured derivated polythiophenes: Application to electrodeposition of latex particles on these substrates"
Electrochemistry Communications, 7, 1439-1444 (2005)

[3] M. Kabasakaloglu, T. Kiyak, H. Toprak and M. L. Aksu

"Electrochemical properties of polythiophene depending on preparation conditions"
Applied Surface Science, 152, 115-125 (1999)

[4] J. M. Pringle, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, K. Wagner, S. B. Hall and D. L. Officer

"The influence of the monomer and the ionic liquid on the electrochemical preparation of polythiophene"
Polymer, 46, 2047-2058 (2005)

[5] X. Hu, G. Wang and T. K. S. Wong

"Effect of aqueous and organic solvent ratio on the electropolymerization of bithiophene in the mixed solutions"
Synthetic Metals, 145-150 (1999)

[6] F. Chérioux and L. Guyard

"Synthesis and electrochemical properties of new star-shaped thiophene oligomers and their polymers"
Chemical Communications, (1998)

[7] J. Roncali

"Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications"
Chemical Reviews, 92, 711-738 (1992)

[8] V. D. Pokhodenko, V. A. Krylov and N. V. Konoshchuk

"Effect of the electrolyte nature on the electrochemical doping of poly-3-phenylthiophene"
Synthetic Metals, 99, 91-95 (1999)

[9] T. Fulghum, S. M. A. Karim, A. Baba, P. Taraneekar, T. Nakai, T. Masuda and R. C. Advincula

"Conjugated poly(phenylacetylene) films cross-linked with electropolymerized polycarbazole precursors"
Macromolecules, 39, 1467-1473 (2006)

[10] T. Roques-Carmes

"Potentialité de la réflectométrie laser à angle fixe pour l'étude des propriétés d'adsorption/désorption du polyvinylimidazole sur des substrats diélectriques et métalliques."
Thèse, Université de Franche-Comté (2002)

[11] M. Born and A. Wolf

"Principles of optics, electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light",
Pergamon Press, (1970)

- [12] R. Schrebler, M. A. del Valle, H. Gomez, C. Veas and R. Cordova**
"Preparation of polythiophene-modified electrodes by electrodeposition of Pt and Pt+Pb. Application to formic acid electro-oxidation"
Journal of Electroanalytical Chemistry, 380, 219-227 (1995)
- [13] E. Leguenza, R. Patyk, R. Mello, L. Micaroni, M. Koehler and I. Hammelgen**
"High open-circuit voltage single-layer polybithiophene-based photovoltaic devices"
Journal of Solid State Electrochemistry, 11, 577-580 (2007)
- [14] T. A. Skotheim**
"Handbook of conducting polymers", Dekker M., 1, New Yoark and Basel, (1986)
- [15] T.-C. Chung, J. H. Kaufman, A. J. Heeger and F. Wudl**
"Charge storage in doped poly(thiophene): Optical and electrochemical studies"
Physical Review B, 30, 702 LP - 710 (1984)
- [16] M. Innocenti, F. Loglio, L. Pigani, R. Seeber, F. Terzi and R. Udisti**
"In situ atomic force microscopy in the study of electrogeneration of polybithiophene on Pt electrode"
Electrochimica Acta, 50, 1497-1503 (2005)
- [17] K. D. O'Neil, B. Shaw and O. A. Semenikhin**
"On the origin of mesoscopic inhomogeneity of conducting polymers"
Journal of Physical Chemistry B, 111, 9253-9269 (2007)
- [18] K. D. O'Neil and O. A. Semenikhin**
"AFM phase imaging of electropolymerized polybithiophene films at different stages of their growth"
Journal of Physical Chemistry C, 111, 14823-14832 (2007)
- [19] B.-J. Hwang, R. Santhanam, C.-R. Wu and Y.-W. Tsai**
"Nucleation and growth mechanism for the electropolymerization of aniline in trifluoroacetic acid/lithium perchlorate/propylene carbonate medium"
Journal of Solid State Electrochemistry, 7, 678-683 (2003)
- [20] F. Mohammad**
"Comparative studies on diffusion behaviour of electrochemically prepared polythiophene and polypyrrole: effect of ionic size of dopant"
Synthetic Metals, 99, 149-154 (1999)
- [21] H. Ding, Z. Pan, L. Pigani, R. Seeber and C. Zanardi**
"p- and n-doping processes in polythiophene with reduced bandgap. An electrochemical impedance spectroscopy study"
Electrochimica Acta, 46, 2721-2732 (2001)
- [22] J. D. Lee**
"Concise Inorganic Chemistry", Harper & Row, New York, (1983)

CHAPITRE 3

CARACTÉRISATIONS OPTIQUES DE LA
CROISSANCE DES FILMS
POLYBITHIOPHÈNES PAR ELLIPSOMÉTRIE,
SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE ET PAR
RÉFLECTOMÉTRIE LASER À ANGLE FIXE

Dans le chapitre précédent, la caractérisation morphologique des films après séchage a été réalisée par microscopies optique, électronique à balayage et à force atomique. Dans ce chapitre, nous allons employer des techniques optiques, notamment l'ellipsométrie, la spectrophotométrie UV-Visible mais aussi une technique in situ, la réflectométrie laser à angle fixe couplée à la voltamétrie cyclique. Ces techniques ont permis de compléter la caractérisation des films (épaisseur, indice de réfraction complexe, absorbance) et également de comprendre la formation du film polymère à différents stades de sa croissance. Ces techniques sont basées sur l'interaction entre un rayon lumineux et le film polymère. Ainsi des mesures d'absorbance, réalisées en spectrophotométrie UV-Visible, et des mesures d'indices de réfraction complexes et d'épaisseurs, réalisés en ellipsométrie, sur les films synthétisés, ont fait l'objet d'études préliminaires afin de conforter les résultats obtenus par réflectométrie laser.

La réflectométrie laser à angle fixe est une technique permettant de suivre des phénomènes d'adsorption sur une surface diélectrique ou métallique. Développée initialement par Dijt *et al.* en 1994, elle a permis d'étudier l'adsorption de différents polymères tels que les polyélectrolytes [1-3] ou encore des protéines [4]. Au laboratoire, la réflectométrie laser a été utilisée pour l'étude de l'adsorption du polyvinylimidazole sur des substrats diélectriques ou métalliques tel que l'or [5], ou encore pour étudier le mécanisme de formation de films multicouches par adsorption alternée de polyélectrolytes cationique et anionique sur des substrats d'oxydes de silicium [1].

Dans notre cas, l'étude consiste à suivre in situ, par réflectométrie laser, la formation du film polybithiophène par voie électrochimique sur un substrat d'or. Les paramètres, à définir préalablement avant l'utilisation de cette technique optique sont l'épaisseur et l'indice de réfraction du substrat sur lequel l'électropolymérisation du 2,2'-bithiophène est réalisée. Ainsi dans cette étude, l'influence de différents paramètres sur la croissance du film comme la vitesse de balayage, la nature du sel de fond, le nombre de cycles est présentée. Afin d'étudier l'effet de substrat, les signaux réflectométriques enregistrés lors de l'électropolymérisation du 2-2'-bithiophène sur de l'oxyde d'étain dopé à l'indium (ITO) ont été également exploités.

1. Étude « ex-situ » des films polybithiophènes sur or par ellipsométrie spectroscopique et spectrophotométrie UV-Visible

L'ellipsométrie a été utilisée pour déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur du film PBT déposé sur un substrat d'or. Rappelons que cette technique consiste à mesurer les angles ψ et Δ correspondant aux angles ellipsométriques. Afin de déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction d'un matériau à partir de ces deux angles, il est nécessaire d'utiliser une représentation mathématique correspondant à l'échantillon à analyser. Cette représentation idéale est appelée modèle. Le film polymère et le dépôt d'or sont considérés comme des couches homogènes, chacune d'elle ayant une épaisseur et un indice de réfraction donnés. La modélisation de chaque couche sera explicitée dans

cette partie. Enfin la spectrophotométrie UV-Visible a permis de suivre la variation d'absorbance des films PBT au cours de leur croissance.

1.1. Choix de l'épaisseur du substrat d'or

Afin de faciliter l'analyse de la formation des films électropolymérisés sur une surface d'or par ellipsométrie, il est possible de déterminer une épaisseur d'or optimale, épaisseur à partir de laquelle la couche d'or peut être considérée comme un matériau massif. Ce matériau d'or massif permet alors de s'affranchir des réflexions multiples normalement présentes dans les différentes couches successives qui composent le substrat utilisé (silicium, titane, or). L'indice de réfraction complexe de la couche d'or est défini par l'expression suivante :

$$\hat{n} = n + ik = n(1 + iK) \text{ avec } k = n \cdot K \quad (3.1)$$

La partie réelle n est l'indice de réfraction et la partie imaginaire K correspond au coefficient d'extinction, relatif à l'absorption de la lumière. Leurs valeurs sont respectivement, 0.18 et 19.11 [6]. L'épaisseur d'or doit être suffisamment grande pour que les réflexions successives R^r , proviennent uniquement des différents rayons réfléchis à la surface du dépôt d'or et pas de l'interface or/substrat sous-jacente (figure 3-1).

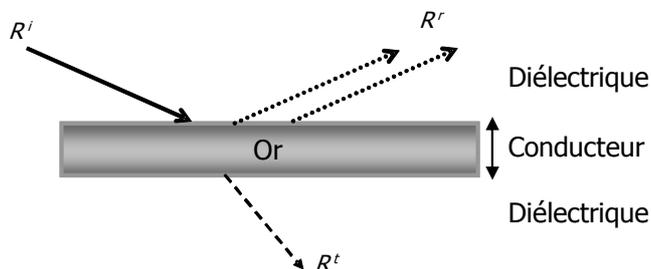


Figure 3-1 : Représentation du système optique considéré.

Afin de se placer dans cette configuration, l'épaisseur minimale du dépôt d'or est obtenue par le modèle diélectrique-conducteur-diélectrique de Born et Wolf [7], dans lequel la partie transmise R^t est minimale pour un système comprenant trois couches. L'épaisseur d'or est déterminée à partir de la relation suivante [7]:

$$\frac{4\pi hnK}{\lambda} \geq \log 100 \quad (3.2)$$

où h est l'épaisseur du conducteur, n et k les parties réelles et imaginaires de son indice de réfraction complexe, avec $k=nK$ et λ la longueur d'onde du rayon incident.

Cette formule signifie que la transmission du rayon, au travers du substrat est très faible, c'est-à-dire qu'elle est inférieure au centième de sa valeur. Nous avons alors choisi de calculer l'épaisseur d'or h nécessaire pour que la transmission soit inférieure à un million. Ainsi, nous obtenons :

$$\frac{4\pi hnK}{\lambda} \geq \log 10^6$$

$$h \geq \frac{6\lambda}{4\pi nK}$$

$$h \geq 87 \text{ nm}$$

Afin de s'affranchir totalement de toutes les réflexions R^r dans le matériau et de tenir compte de l'incertitude sur l'épaisseur d'or déposée par PVD, des épaisseurs de 200nm ont été choisies.

1.2. Spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-Visible a été mise en œuvre afin de suivre l'évolution de l'absorbance du film PBT. Ces films ont été synthétisés dans 0.1M NBu₄PF₆/acétonitrile, 100mV.s⁻¹, pour différents stades de croissance. L'absorbance est ainsi représentée sur la figure 3-2, dans deux cas. PBT⁰ indique que le film PBT se trouve dans son état réduit, c'est-à-dire lorsque le nombre de cycle est entier. Et PBT⁺ indique que le film PBT se trouve dans son état oxydé. La légende « 1 Ox » correspond à la première oxydation (de +0.3V à +1.5V), « 1C » correspond à un balayage complet de +0.3V à +0.3V, en passant par +1.5V. Puis « 1C+1Ox », correspond donc à un balayage aller-retour complet et un balayage anodique de +0.3V à +1.5V et ainsi de suite.

L'absorbance est mesurée pour une gamme de longueurs d'onde allant de 350 à 800nm.

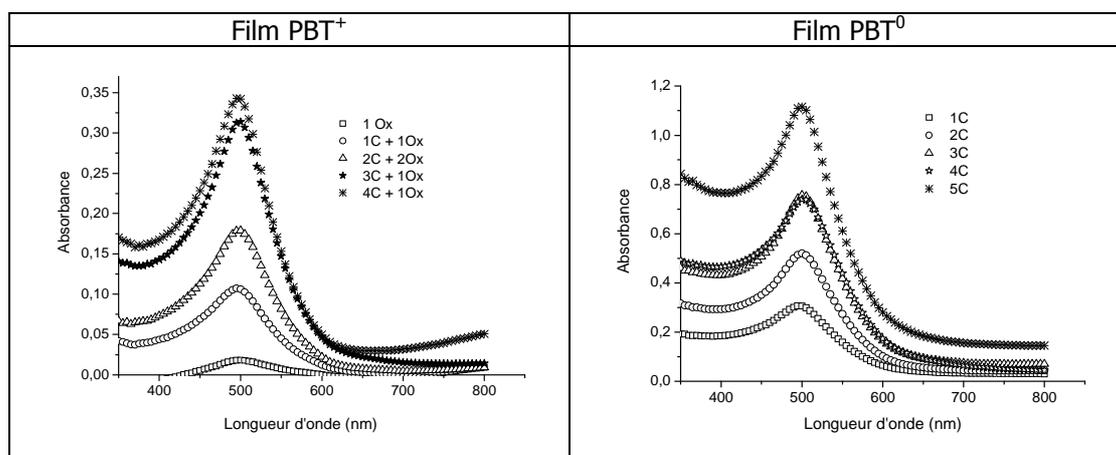


Figure 3-2 : Absorbance du film PBT chargé (PBT⁺) et du film PBT neutre (PBT⁰).

D'après ces courbes d'absorbance, le film PBT absorbe au maximum pour une longueur d'onde d'environ 500nm. L'absorbance augmente avec le nombre de cycles, que le film soit sous forme oxydé ou réduit. Plus il y a de film sur la surface d'or, plus la lumière est absorbée par le film. D'après ces résultats, le film PBT possède un coefficient d'extinction non nul et donc un indice de réfraction complexe. D'autres groupes ont utilisé la spectrophotométrie UV-Visible pour caractériser les films polythiophènes et ont également obtenu des spectres avec un maximum d'absorption autour de 496nm [8-10]. De plus, comme la longueur d'onde du laser utilisé en réflectométrie est de 632.8nm, il est donc intéressant de savoir si le film PBT absorbe ou non à cette valeur. D'après les courbes, à 632.8nm, l'absorbance est minimale mais non nulle.

La figure 3-3 donne les valeurs d'absorbance en fonction de la croissance du film PBT pour deux longueurs d'onde : $\lambda_{max}=500\text{nm}$ et $\lambda=632.8\text{nm}$. Les notations pour l'axe des abscisses sont les mêmes que celles de la légende de la figure précédente.

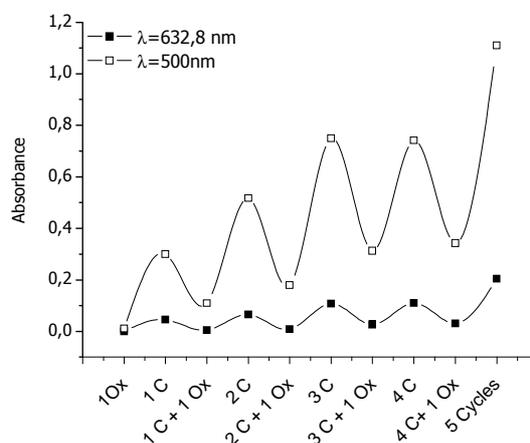


Figure 3-3 : Variations de l'absorbance du film PBT en fonction de son état oxydé ou réduit.

Quelle que soit la longueur d'onde, l'absorbance oscille selon l'état du film, réduit (neutre, n balayages aller-retour) ou oxydé (chargé, n balayages aller-retour et un balayage anodique). Cet effet est visible pour les deux longueurs d'onde étudiées mais est d'autant plus marqué pour la longueur d'onde à laquelle l'absorbance du film PBT est maximale. L'allure générale des deux courbes montre que l'absorbance du film, dans son état oxydé et dans son état réduit, augmente avec le nombre de cycles. L'absorbance est supérieure pour le film dans l'état neutre à celle obtenue pour le film à l'état chargé. De plus le film PBT absorbe peu à la longueur d'onde de 632.8nm par rapport à la longueur d'onde de 500nm. Les variations d'absorbance reflètent ainsi les variations de l'indice de réfraction du film.

1.3. Modélisations des films polybithiophènes

Afin de déterminer les épaisseurs et les indices de réfraction complexes des films PBT en ellipsométrie spectroscopique, il a fallu développer un modèle (simulation mathématique du film considéré) qui prend en compte la morphologie et la rugosité de l'échantillon à analyser. En effet, d'après les images réalisées en microscopie électronique (cf. chapitre 2), le film PBT possède des agrégats sur sa surface de plusieurs micromètres de hauteur et présente une forte rugosité. Il faut ainsi définir un modèle dont les variations de l'indice de réfraction complexe peuvent correspondre à celles du film PBT et notamment tenir compte de cette rugosité. Dans le logiciel de modélisation utilisé (DeltaPsi2), la rugosité est simulée par une fraction de vide introduite dans le modèle. Par conséquent la modélisation choisie pour la représentation des films PBT, au vu des images réalisées en microscopie, est 50% de vide et 50% d'un matériau modèle. L'or d'épaisseur 200nm, étant considéré comme un matériau massif la modélisation se fait avec deux couches interférométriques : le substrat Au 200 et l'ensemble film polymère-vide.

Le plus difficile dans la modélisation est de choisir le modèle le plus significatif de la couche à analyser. En effet l'indice de réfraction complexe issu de la mesure et de la modélisation doit être le plus représentatif de la réalité. Afin de modéliser la réflexion d'un faisceau de lumière sur une succession de couches interférométriques (PBT sur or), différents modèles sont disponibles dans la littérature. Ceux-ci étant déjà compilés dans le logiciel DeltaPsi2. Cependant, il est nécessaire de les modifier et de les adapter pour chaque système étudié. Afin de comparer les résultats obtenus en ellipsométrie à ceux obtenus en spectrophotométrie, la même gamme de longueurs d'onde a été utilisée. Pour chaque modèle développé, un coefficient de corrélation (X^2) est calculé et doit être le plus petit possible. Ce dernier est très important, il rend compte de l'erreur qui existe entre les points expérimentaux et la courbe théorique. Ainsi la meilleure modélisation sera obtenue en minimisant ce paramètre.

Différents modèles ont été testés pour le film PBT comme les modèles de Lorentz, d'Adachi, de Forouhi-Bloomer [11, 12], utilisé pour les semi-conducteurs, de Cauchy [13], utilisé par exemple pour le poly-p-phénylènevinylène. Dans notre cas les deux premiers modèles testés sont ceux de Lorentz et d'Adachi employés lors de la modélisation de films polymères organiques. Ces modèles permettent de représenter des couches de polymères absorbants. En effet comme le montre la figure 3-4, les variations de l'indice de réfraction complexe en fonction de la longueur d'onde (appelées dispersions) présentent des coefficients d'extinction K non nuls (courbes en rouge).

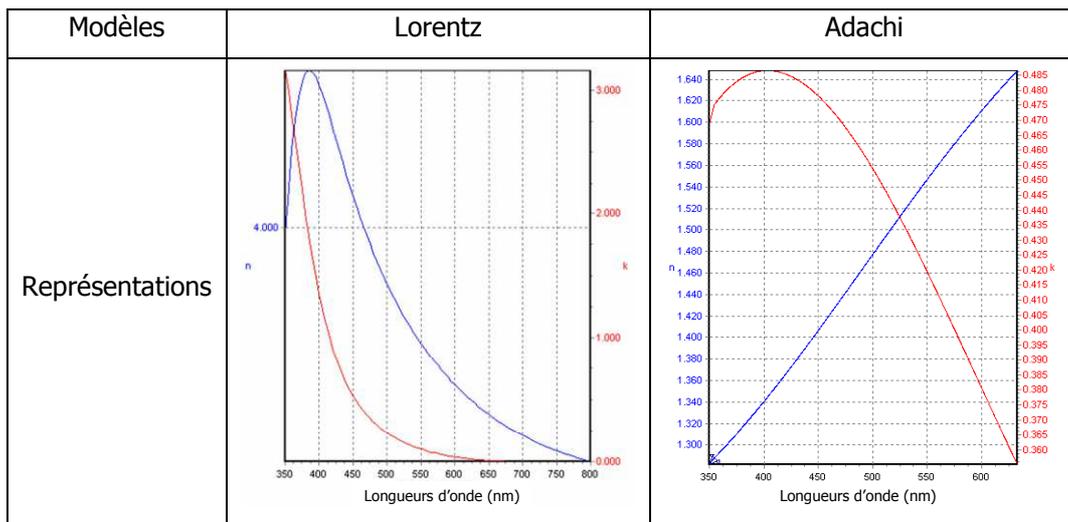


Figure 3-4 : Variations des parties réelle n et imaginaire k de l'indice de réfraction pour le système film polymère-*vide* selon les modèles de Lorentz et d'Adachi.

Ces modèles sont également en accord avec les mesures d'absorbance réalisées préalablement. Les indices n et K passent par des maximums, se situant autour de 400nm suivant le modèle. A l'aide de ces dispersions, il est alors possible de déterminer une modélisation simulant le film PBT sur un substrat d'or. Après l'analyse de l'échantillon, les épaisseurs et les indices de réfraction complexes des films sont calculés en ajustant le modèle théorique choisi sur la mesure réalisée. Rappelons que l'ellipsométrie permet de déterminer les angles ellipsométriques Δ et ψ , qui sont ensuite reliés aux intensités par les relations suivantes :

$$I_s = \sin 2\psi \sin \Delta \quad (3.3)$$

$$I_c = \sin 2\psi \cos \Delta \quad (3.4)$$

Les intensités I_s et I_c sont ensuite tracées en fonction des longueurs d'onde. Dans la figure 3-5, ces deux paramètres I_c et I_s obtenus, en utilisant les modèles de Lorentz et d'Adachi, sont représentés pour un film PBT synthétisé en présence de NBU_4PF_6 , dans l'acétonitrile, pour 1 cycle à une vitesse de balayage de $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Les points (bleus et rouges) correspondent à l'échantillon analysé et les traits pleins (bleus et rouges) à la courbe théorique du modèle choisi.

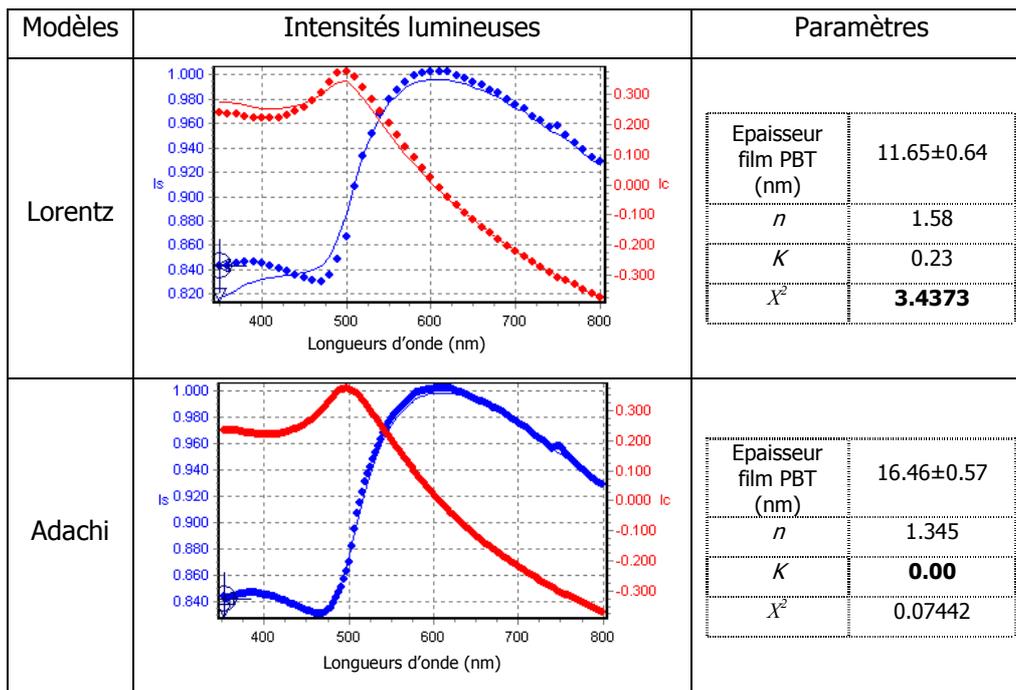


Figure 3-5 : Modélisations obtenues avec les modèles de Lorentz et d'Adachi.

A partir de la simulation des variations théoriques de I_c et I_s , et de la comparaison avec les points expérimentaux, il est alors possible de déterminer l'épaisseur du film et les indices n et K pour une longueur d'onde donnée. Pour le modèle de Lorentz, les courbes théorique et expérimentale ne se superposent pas correctement comme le montre la valeur de χ^2 (3.4373), malgré une épaisseur et un indice de réfraction n réalistes. Le modèle d'Adachi quant à lui, présente une bonne superposition des points expérimentaux avec la courbe théorique (χ^2 faible). Cependant, la valeur de l'indice K montre que le film n'est pas adsorbant à 632.8nm, puisque l'indice est nul. Ce qui n'est pas en accord avec les mesures d'absorbance issues de l'analyse spectrophotométrique. Ainsi, ces deux modèles ne reflètent pas correctement le film PBT étudié.

Le modèle Tri Amorphe a ensuite été utilisé et les représentations des paramètres I_s et I_c (théoriques et expérimentaux) sont données dans la figure 3-6.

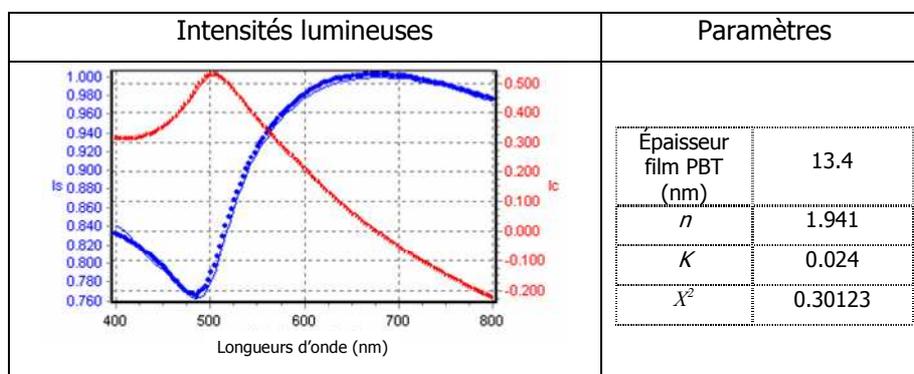


Figure 3-6 : Modélisations obtenues avec le modèle Tri Amorphe.

D'après la figure ci-dessus, les courbes bleues (I_s) de la modélisation choisie et de l'échantillon sont superposables. Il en est de même pour les courbes rouges (I_c) où les points expérimentaux coïncident parfaitement avec la modélisation théorique du système. De plus, la valeur de l'indice K est non nulle, pour $\lambda=632.8\text{nm}$, comme indiqué par les mesures d'absorbance. Par conséquent, le modèle Tri Amorphe est choisi pour l'ensemble des analyses ellipsométriques des films PBT.

1.4. Caractéristiques optiques des films polybithiophènes

1.4.1. Épaisseurs des films polybithiophènes

Les épaisseurs obtenues après mesures et interprétations pour différents films PBT sont présentées sur la figure 3-7. Les films ont été synthétisés dans un mélange de 0.1M NBu_4PF_6 /acétonitrile, pour deux vitesses de balayage 50 et 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

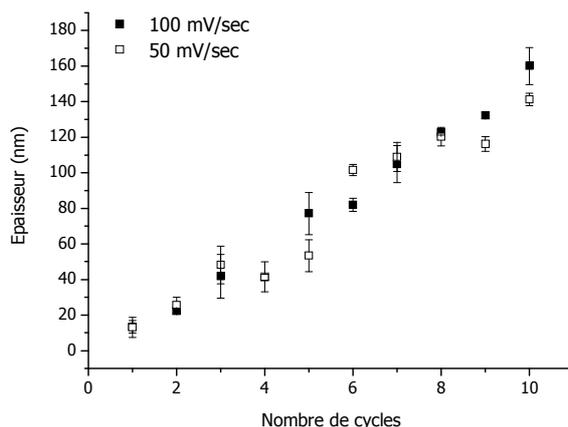


Figure 3-7 : Épaisseurs des films PBT, synthétisés dans 0.1M NBu_4PF_6 /acétonitrile pour deux vitesses de balayage, mesurées en ellipsométrie.

Les épaisseurs mesurées en ellipsométrie varient de l'ordre d'une dizaine de nanomètres à plus d'une centaine de nanomètres, pour 10 cycles. Elles sont du même ordre de grandeurs quelle que soit la vitesse de balayage employée. Cependant les valeurs d'épaisseurs déterminées par ellipsométrie sont très différentes de celles calculées avec la loi de Faraday. En effet ces épaisseurs sont de l'ordre de la centaine de nanomètres alors que les épaisseurs issues de la loi de Faraday donnent des valeurs de l'ordre de plusieurs micromètres. Le faisceau lumineux analyse donc une couche moyenne (entre la couche de base et les agrégats) constituée du film PBT et d'air (figure 3-8). Par ailleurs, la détermination des épaisseurs par ellipsométrie est effectuée sur les échantillons après séchage, ce qui modifie certainement la morphologie du film, en particulier au niveau des agrégats. Au vu des images MEB du film PBT (chapitre 2) réalisées en coupe, l'épaisseur déterminée, en ellipsométrie, est du même ordre de grandeur que celle de la couche de base.

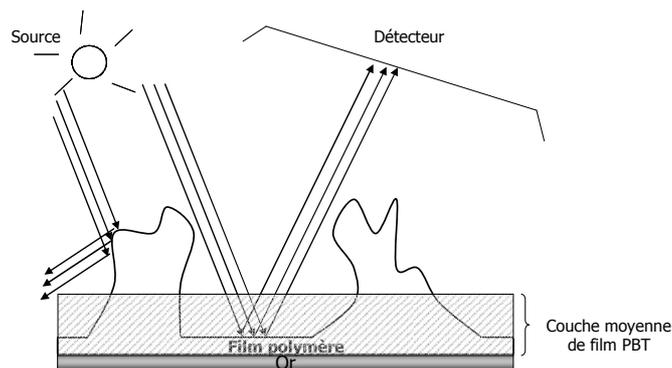


Figure 3-8 : Représentation schématique de la mesure de l'épaisseur des films PBT en ellipsométrie.

1.5. Indices de réfraction des films polybithiophènes

A partir du modèle défini précédemment, il est possible de déterminer les variations de n et K du film PBT en fonction de la longueur d'onde. Les courbes de la figure 3-9 représentent l'indice de réfraction du film PBT synthétisé dans 0.1M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{acétonitrile}$, pour une vitesse de balayage de $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et un cycle.

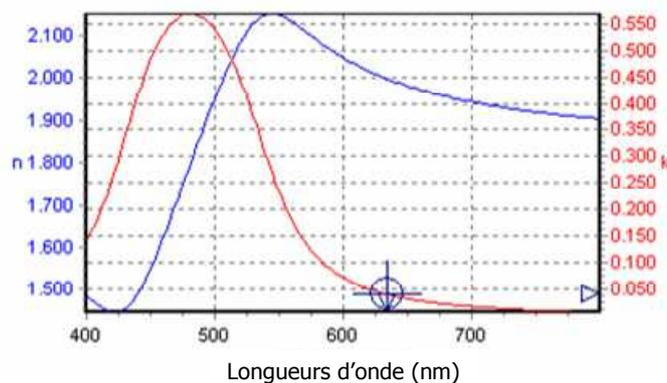


Figure 3-9 : Variations des indices n et K du film PBT.

Les deux indices n et K passent par des maxima, pour des longueurs d'onde de 530nm et 480nm respectivement. Ces mesures coïncident donc avec les mesures réalisées en spectrophotométrie UV-Visible, le maximum d'absorbance se situant autour de 500nm pour un cycle. Le tableau 3-1 répertorie toutes les valeurs des indices n et K déterminées par ellipsométrie en fonction du nombre de cycles à une longueur d'onde de 632.8 nm. Les valeurs de n et de K varient au fur et à mesure de la formation du film.

Nombre de cycles	1	2	3	4	5
$n_{632,8}$	1.944±0.025	1.636±0.034	1.895±0.028	1.687±0.042	1.664±0.061
$K_{632,8}$	0.045±0.006	0.047±0.004	0.123±0.08	0.261±0.07	0.385±0.08
χ^2	0.12±0.015	0.19±0.017	0.24±0.08	0.33±0.010	0.32±0.045

Tableau 3-1 : Indices de réfraction du film PBT.

D'après ces valeurs, la partie réelle n oscille autour d'une valeur moyenne de l'ordre de 1.76 et l'indice K semble augmenter progressivement avec le nombre de cycles. Ces valeurs confirment que l'indice de réfraction du polythiophène varie pendant sa formation. Les variations de n et k en fonction de l'état oxydé ou réduit sont représentées sur la figure 3-10.

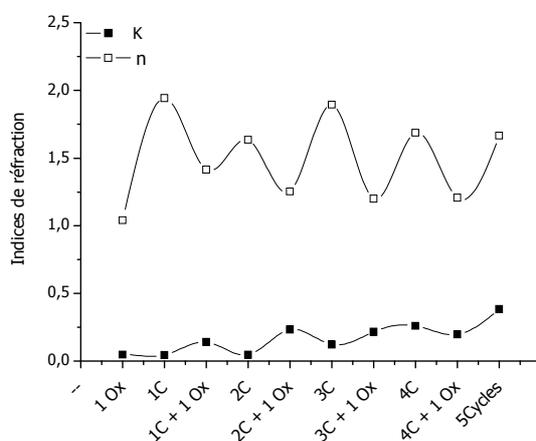


Figure 3-10 : Variations de l'indice de réfraction en fonction des différents états du film PBT, réduit ou oxydé.

La partie réelle n de l'indice de réfraction complexe oscille au fur et à mesure de la croissance du film PBT lorsqu'il passe d'un état chargé à un état neutre. Lors de la croissance du film PBT, le coefficient d'extinction K augmente mais les variations des valeurs entre les états oxydé et réduit étant faibles, il est difficile de conclure sur son oscillation. Ces variations sont en accord avec l'allure des courbes d'absorbance. Les valeurs présentées dans la littérature indiquent également une variation de l'indice de réfraction complexe en fonction de l'état neutre ou oxydé. Par exemple, Hamnett *et al.* [14] donnent une valeur d'indice de réfraction complexe du polymère sous forme neutre :

$$\hat{n} = 1.40 + i0.084 = 1.40(1 + i0.06) (\lambda = 633\text{nm})$$

L'indice de réfraction est déterminé par ellipsométrie, pour le polythiophène, synthétisé sur de l'or (100nm) dans un mélange de tétraéthylammonium tétrafluoroborate/acétonitrile. Le film est obtenu en chronoampérométrie. Cette étude montre également que le film chargé, suite à son

oxydation, possède un indice de réfraction complexe \hat{n} dont la valeur réelle n est supérieure à celui du polythiophène sous sa forme neutre. Cet indice a pour valeur :

$$\hat{n} = 1.61 + i0.056 = 1.61(1 + i0.035) (\lambda = 633\text{nm})$$

2. Étude « in situ » de la formation du film polybithiophène par réflectométrie laser à angle fixe

2.1. Description optique du système

La qualité du substrat utilisé en réflectométrie laser à angle fixe est très importante. Le substrat doit permettre une bonne réflexion de la lumière, posséder une faible rugosité de surface afin d'éviter des phénomènes de diffusion du faisceau laser. Le silicium a été choisi comme support car il possède un indice de réfraction élevé avec un coefficient d'extinction faible ($n_{Si} = 3.78(1 + i4.13 \cdot 10^{-3})$) [15], ce qui assure une grande réflexion. De plus, il possède une très faible rugosité de surface. Les films de polymères ont été synthétisés sur deux substrats différents : l'or et l'ITO. La représentation optique de ces substrats supportés par le silicium, est schématisée de la manière suivante :

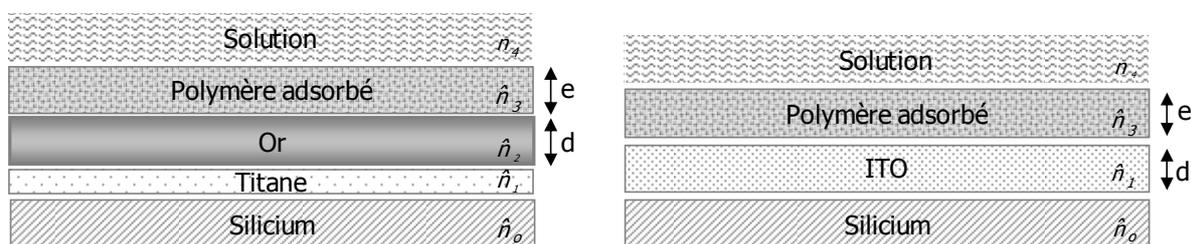


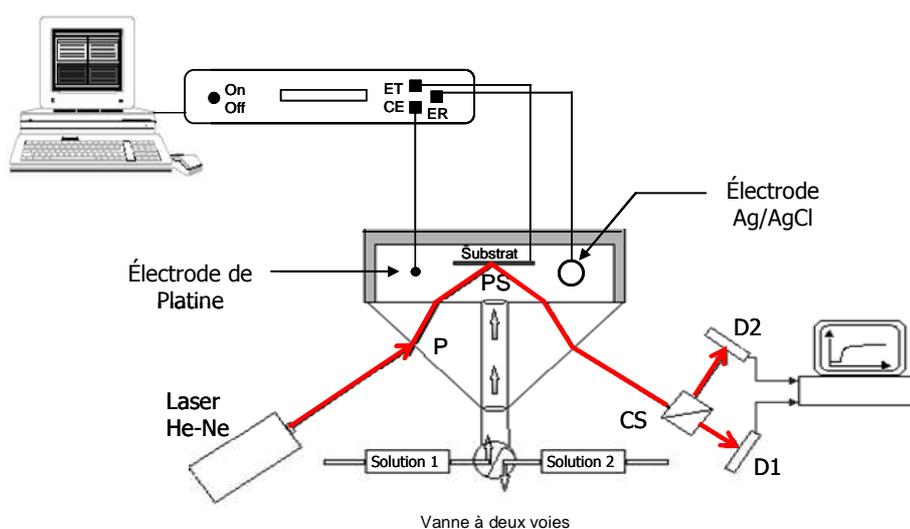
Figure 3-11 : Représentation schématique des différentes couches utilisées.

L'empilement de ces couches successives peut être assimilé à un interféromètre. Il est donc important d'optimiser les couches d'or et d'ITO avant de réaliser les expériences en réflectométrie laser. De plus, il est nécessaire de déterminer avec précision les indices de réfraction de chaque couche.

2.2. Schéma du réflectomètre

Le réflectomètre (figure 3-12) se compose d'une cellule à jet munie d'une partie en téflon® et d'un prisme en quartz transparent percé en son centre. Le substrat est inséré dans la cellule, en vis-à-vis de la face interne du prisme. Un rayon lumineux polarisé linéairement, provenant d'un tube Hélium/Néon, entre par la première face du prisme. La longueur d'onde à laquelle le laser émet est

632.8nm pour une puissance de 1.5mW. Ce rayon est réfléchi ensuite sur le substrat au point de stagnation *PS*; point du substrat pour lequel le flux de diffusion-convection est connu et calculable. Il ressort ensuite par la deuxième face du prisme et arrive dans le cube séparateur de polarisation *CS* qui permet de séparer le champ électrique en deux composantes parallèle *p* et perpendiculaire *s*. Ces composantes *p* et *s* sont ensuite détectées par deux photodiodes *D₁* et *D₂* qui les convertissent en intensités électriques *I_p* et *I_s*. Ces intensités sont ensuite transformées en tensions, *U_p* et *U_s*. Un système d'acquisition permet enfin de suivre l'évolution de ces tensions en temps réel. Afin d'introduire les différentes solutions, un système d'injection est également présent. Il est constitué d'une vanne à deux voies directement liée au canal de la cellule réflectométrique.



Légende :

- PS Point de stagnation
- P Prisme $n_p=1.515$
- $D_{1,2}$ Photodiodes
- CS Cube séparateur
- ET Électrode de travail=Substrat
- CE Contre-électrode=Pt
- ER Électrode de référence=Ag/AgCl

Figure 3-12 : Adaptation du réflectomètre pour l'étude des films électropolymérisés.

Différentes études par réflectométrie laser ont déjà été effectuées au laboratoire sur l'adsorption de particules ou de polyélectrolytes sur des substrats [1, 5]. Ces adsorptions sont basées sur des interactions électrostatiques entre le substrat et les polymères. Cependant, notre étude consiste à former un film par voie électrochimique dans la cellule réflectométrique et à étudier sa croissance simultanément à l'aide de la réflectométrie laser et de la voltamétrie cyclique. Il a donc été nécessaire d'ajouter une contre-électrode et une électrode de référence dans la cellule réflectométrique. Ces électrodes doivent avoir de petits diamètres afin de les insérer dans la cellule, sans toucher les parois et l'électrode de travail placée au centre de la cellule. L'électrode de travail (substrat), la contre-électrode (fil de platine) et l'électrode de référence (Ag/AgCl, KCl 3M) sont

connectées à un potentiostat (Voltalab PST 006) qui est relié à un ordinateur. Ces électrodes sont identiques à celles utilisées pour l'électropolymérisation en bécher (cf. premier paragraphe du chapitre 2). La contre-électrode en platine et l'électrode de référence Ag/AgCl, sont placées dans le réflectomètre de part et d'autre du substrat.

L'ensemble du dispositif comprend ainsi deux systèmes d'acquisition, l'un pour enregistrer les voltammogrammes et l'autre pour mesurer le signal réflectométrique.

2.3. Signal réflectométrique

Le signal réflectométrique est défini comme étant une combinaison des deux tensions U_p et U_s . Ainsi :

$$S = \frac{U_p}{U_s} = \frac{R \cdot I_p}{R \cdot I_s} = \frac{I_p}{I_s} \quad (3.5)$$

Les intensités réfléchies peuvent ensuite 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 .

$$I_p = f_p \cdot R_p \cdot I_p^i \quad (3.6)$$

$$I_s = f_s \cdot R_s \cdot I_s^i \quad (3.7)$$

Ainsi, nous obtenons la relation suivante :

$$S = \frac{f_p \cdot R_p \cdot I_p^i}{f_s \cdot R_s \cdot I_s^i} = f \cdot X \quad \text{avec } f = \frac{f_p \cdot I_p^i}{f_s \cdot I_s^i} \text{ et } X = \frac{R_p}{R_s} \quad (3.8)$$

f est un facteur d'appareil qui dépend de l'angle d'incidence, de la perte d'intensités au fur et à mesure des réflexions sur les différents dioptres, du facteur de conversion intensité/potentiel des 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.

2.4. Détermination des composantes R_p et de R_s

Les deux composantes R_p et R_s peuvent être déterminées théoriquement à l'aide d'un modèle optique de l'interface. Les différentes couches successives étant séparées par des dioptres, les réflectivités seront calculées en fonction du nombre de dioptres.

2.4.1. Pour un dioptre

Le système le plus simple à considérer est le système à un dioptre (surface séparant deux milieux d'indices de réfraction différents). Considérons une onde électromagnétique (figure 3-13) arrivant sur un dioptre séparant deux milieux d'indices n_1 et n_2 , avec $n_2 < n_1$. Une partie de cette onde incidente est transmise et l'autre partie est réfléchie.

Rappelons que toutes les dénominations et grandeurs citées par la suite ont déjà été explicitées au chapitre 1, paragraphe « ellipsométrie spectroscopique ». Il faut juste ajouter que θ_2 correspond à l'angle d'incidence (entre le faisceau incident et la normale au substrat), θ_1 est l'angle de transmission (entre le faisceau transmis et la normale au substrat) et θ_3 , l'angle de réflexion (entre le faisceau réfléchi et la normale au substrat).

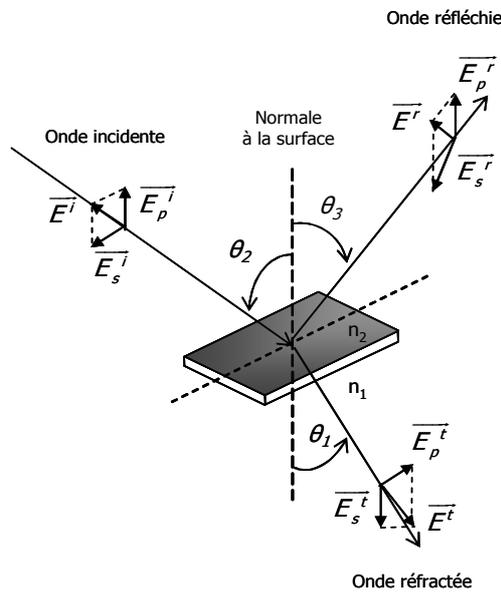


Figure 3-13 : Représentation des ondes électriques incidente, réfractée et réfléchie pour un système à un dioptre [1].

En considérant les lois de Snell-Descartes (équations 3.9 et 3.10) et les relations de Fresnel (équations 3.11 et 3.12), nous obtenons les relations suivantes où r_{21p} et r_{21s} sont les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire pour le dioptre considéré :

$$\theta_2 = \theta_3 \tag{3.9}$$

$$n_2 \cdot \sin \theta_2 = n_1 \cdot \sin \theta_1 \tag{3.10}$$

$$r_{21p} = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{n_1 \cdot \cos \theta_2 - n_2 \cdot \cos \theta_1}{n_1 \cdot \cos \theta_2 + n_2 \cdot \cos \theta_1} \tag{3.11}$$

$$r_{21s} = \frac{E_s^r}{E_s^i} = \frac{n_2 \cdot \cos \theta_2 - n_1 \cdot \cos \theta_1}{n_2 \cdot \cos \theta_2 + n_1 \cdot \cos \theta_1} \tag{3.12}$$

En utilisant les relations trigonométriques, ces expressions peuvent aussi s'écrire :

$$r_{21p} = \frac{E_p^r}{E_p^i} = \frac{\tan(\theta_2 - \theta_1)}{\tan(\theta_2 + \theta_1)} = -\frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_2 + \theta_1)} \quad (3.13)$$

$$r_{21s} = \frac{E_s^r}{E_s^i} = -\frac{\sin(\theta_2 - \theta_1)}{\sin(\theta_2 + \theta_1)} = \frac{\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_2 + \theta_1)} \quad (3.14)$$

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

$$R_p = \left\| \frac{E_p^r}{E_p^i} \right\|^2 = \|r_{21p}\|^2 \quad (3.15)$$

$$R_s = \left\| \frac{E_s^r}{E_s^i} \right\|^2 = \|r_{21s}\|^2 \quad (3.16)$$

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

2.4.2. Pour deux dioptres

Dans cette étude, deux dioptres sont à considérer : l'interface substrat/film (dioptré 10) et l'interface film/solution (dioptré 21) (figure 3-14). Ces dioptres séparent des milieux d'indice de réfraction réel. Les rayons incident, réfléchi et transmis sont notés respectivement R^i , R^r et R^t .

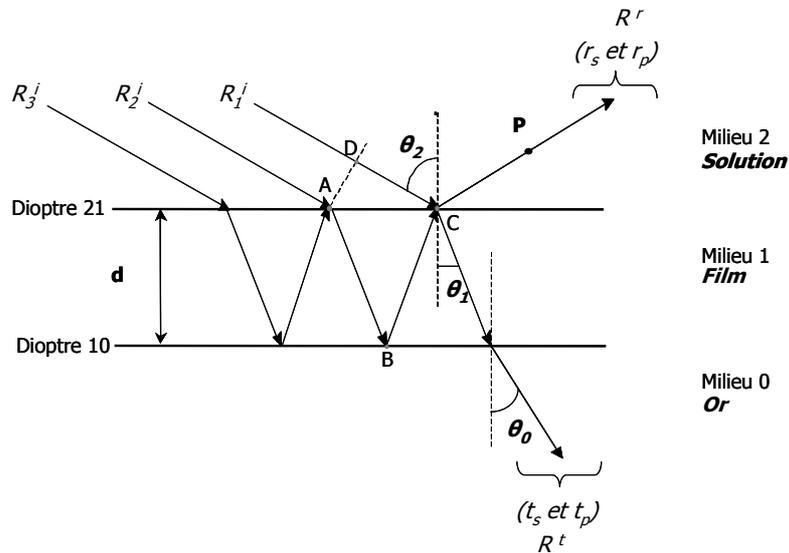


Figure 3-14 : Réflexions présentes sur deux dioptres.

Le rayon R^r est défini comme étant la somme d'une infinité de termes prenant en compte toutes les réflexions et les transmissions de l'onde sur les dioptres 21 et 10 ainsi que les retards de phase des différents rayons. Le rayon R^t nous importe peu puisque seul le rayon émergent R^r est

analysé. Toutefois, il sera nécessaire de l'introduire pour une meilleure compréhension de la suite du formalisme présenté.

En un point P du rayon R' , le retard de phase ϕ entre les deux fractions d'onde est proportionnelle à une différence de chemin optique L égale à :

$$L = (AB + BC) \cdot n_1 - DC \cdot n_2 = 2 \cdot d \cdot n_1 \cdot \cos \theta_1 \quad (3.17)$$

La différence de phase ϕ est définie par :

$$\phi = \frac{2\pi L}{\lambda_o} = \frac{4\pi \cdot d \cdot n_1 \cdot \cos \theta_1}{\lambda_o} \quad (3.18)$$

Le déphasage β s'exprime de la manière suivante :

$$\beta = \frac{\phi}{2} = \frac{2\pi \cdot d \cdot n_1 \cos \theta_1}{\lambda_o} \quad (3.19)$$

Considérons l'amplitude complexe de l'onde réfléchie A_R pour ce système à deux dioptries. Cette amplitude est donnée par une somme de termes due aux réflexions et aux transmissions multiples pondérées par l'amplitude initiale a^i du rayon incident. Dans ce cas, les expressions sont à la fois valables pour les deux composantes s ou p . Soient r le coefficient de réflexion et t le coefficient de transmission.

$$A_R = a^i \cdot \left(r_{21} + \sum_{p=1}^{\infty} t_{21} \cdot t_{12} \cdot r_{12}^{p-1} \cdot r_{10}^p \cdot e^{-2ip\beta} \right) \quad (3.20)$$

$$A_R = a^i \cdot \left(r_{21} + t_{21} \cdot t_{12} \cdot r_{10} \cdot e^{-2i\beta} + t_{21} \cdot t_{12} \cdot r_{12} \cdot r_{10}^2 \cdot e^{-4i\beta} + t_{21} \cdot t_{12} \cdot r_{12}^2 \cdot r_{10}^3 \cdot e^{-6i\beta} + \dots \right) \quad (3.21)$$

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

$$A_R = a^i \cdot \left(r_{21} + t_{21} \cdot t_{12} \cdot r_{10} \cdot e^{-2i\beta} \cdot \left(1 + r_{12} \cdot r_{10} \cdot e^{-2i\beta} + r_{12}^2 \cdot r_{10}^2 \cdot e^{-4i\beta} + \dots \right) \right) \quad (3.22)$$

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

$$A_R = a^i \cdot \left(r_{21} + \frac{t_{21} \cdot t_{12} \cdot r_{10} \cdot e^{-2i\beta}}{1 - r_{12} \cdot r_{10} \cdot e^{-2i\beta}} \right) \quad (3.23)$$

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, donnés en réflexion (équations 3.8 et 3.9), peuvent également être exprimés pour une onde transmise selon les expressions suivantes :

$$t_{21p} = \frac{E_p^t}{E_p^i} = \frac{2 \cdot n_2 \cdot \cos \theta_2}{n_2 \cdot \cos \theta_1 + n_1 \cdot \cos \theta_2} = \frac{2 \cdot \cos \theta_2 \cdot \sin \theta_1}{\sin(\theta_2 + \theta_1) \cdot \cos(\theta_2 - \theta_1)} \quad (3.24)$$

$$t_{21s} = \frac{E_s^t}{E_s^i} = \frac{2 \cdot n_2 \cdot \cos \theta_2}{n_2 \cdot \cos \theta_2 + n_1 \cdot \cos \theta_1} = \frac{2 \cdot \cos \theta_2 \cdot \sin \theta_1}{\sin(\theta_2 + \theta_1)} \quad (3.25)$$

Ainsi, en corrélant les différents coefficients de Fresnel, en réflexion et en transmission, nous obtenons $r_{12}^2 + t_{21} \cdot t_{12} = 1$. L'amplitude devient :

$$A_R = a^i \cdot \left(\frac{r_{21} + r_{10} \cdot e^{-2i\beta}}{1 + r_{21} \cdot r_{10} \cdot e^{-2i\beta}} \right) \quad (3.26)$$

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

$${}_1r_j = \frac{A_R}{a^i} \quad (3.27)$$

et en multipliant le numérateur et le dénominateur de l'équation 3.25 par $e^{-i\beta}$, on obtient :

$${}_1r_j = \frac{r_{21j} \cdot e^{i\beta} + r_{10j} \cdot e^{-i\beta}}{e^{i\beta} + r_{21j} \cdot r_{10j} \cdot e^{-i\beta}} \quad (3.28)$$

Ainsi, l'indice j peut être remplacé par les indices p ou s afin de définir le calcul des coefficients de réflexion parallèle ${}_1r_p$ ou perpendiculaire ${}_1r_s$.

Le même raisonnement est appliqué pour déterminer l'expression du coefficient de transmission global ${}_1t_s$. Ainsi après développement et simplification, ${}_1t_s$ est exprimé par :

$${}_1t_j = \frac{t_{21_j} \cdot t_{10_j}}{e^{i\beta} + r_{21_j} \cdot r_{10_j} e^{-i\beta}} \quad (3.29)$$

Les expressions des réflectivités, pour une couche, sont alors données par :

$${}_1R_p = \left\| {}_1r_p \right\|^2 = \frac{\left(r_{21_p} \right)^2 + \left(r_{10_p} \right)^2 + 2 \cdot r_{21_p} \cdot r_{10_p} \cdot \cos(2\beta)}{1 + \left(r_{21_p} \right)^2 \cdot \left(r_{10_p} \right)^2 + 2 \cdot r_{21_p} \cdot r_{10_p} \cdot \cos(2\beta)} \quad (3.30)$$

$${}_1R_s = \left\| {}_1r_s \right\|^2 = \frac{\left(r_{21_s} \right)^2 + \left(r_{10_s} \right)^2 + 2 \cdot r_{21_s} \cdot r_{10_s} \cdot \cos(2\beta)}{1 + \left(r_{21_s} \right)^2 \cdot \left(r_{10_s} \right)^2 + 2 \cdot r_{21_s} \cdot r_{10_s} \cdot \cos(2\beta)} \quad (3.31)$$

Pour un système à deux dioptries, les réflectivités parallèle et perpendiculaire dépendent des coefficients de réflexions des deux dioptries considérés et du déphasage β .

2.5. Coefficients de réflexion pour un système comportant un milieu conducteur

Les différents coefficients de réflexion ont été déterminés pour des dioptries séparant des milieux d'indices de réfraction réels. Les expressions précédentes sont donc valables pour des matériaux diélectriques. Lorsque un milieu est absorbant, l'indice de réfraction devient complexe, avec une partie réelle n et une partie imaginaire k , non nul. C'est le cas des semi conducteurs, tel que le silicium, et des matériaux conducteurs, tels que l'or et l'ITO. Il est donc nécessaire de redéfinir les composantes R_p et R_s pour des systèmes comprenant des indices de réfraction complexes.

Considérons un système comportant un dioptrie séparant un milieu d'indice de réfraction réel n_1 et un milieu d'indice de réfraction complexe \hat{n}_o .

La loi de Snell-Descartes s'écrit alors :

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = \hat{n}_o \cdot \sin \theta_o \quad (3.32)$$

Le terme de droite de cette équation est un nombre complexe. Cependant 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 [7] ont effectué une modélisation pour des milieux diélectriques et métalliques en introduisant une nouvelle équation (3.33).

$$\hat{n}_o \cdot \cos \theta_o = U_o + i \cdot V_o \quad (3.33)$$

où U_o et V_o sont réels.

En combinant les équations (3.10) (3.11) avec les équations (3.32) et (3.33), il est donc possible de déterminer les coefficients de réflexions parallèle et perpendiculaire, par rapport au dioptre 10.

$$r_{10p} = \frac{\left[n_o^2 \cdot (1 - k_o^2) + 2 \cdot i \cdot n_o^2 \cdot k_o \right] \cos \theta_1 - n_1 \cdot (U_o + i \cdot V_o)}{\left[n_o^2 \cdot (1 - k_o^2) + 2 \cdot i \cdot n_o^2 \cdot k_o \right] \cos \theta_1 + n_1 \cdot (U_o + i \cdot V_o)} \quad (3.34)$$

$$r_{10s} = \frac{n_1 \cdot \cos \theta_1 - (U_o + i \cdot V_o)}{n_1 \cdot \cos \theta_1 + (U_o + i \cdot V_o)} \quad (3.35)$$

Il reste ainsi à déterminer les grandeurs réelles U_o et V_o pour calculer ces coefficients de réflexion relatifs au dioptre 10.

Pour ce faire, les équations 3.32 et 3.33 sont élevées au carré :

$$n_1^2 \cdot \sin^2 \theta_1 = \hat{n}_o^2 \cdot \sin^2 \theta_1 \quad (3.36)$$

$$(U_o + i \cdot V_o)^2 = \hat{n}_o^2 \cdot \cos^2 \theta_1 \quad (3.37)$$

En additionnant membre à membre les deux équations, il reste :

$$\hat{n}_o^2 = (U_o + i \cdot V_o)^2 + n_1^2 \cdot \sin^2 \theta_1 \quad (3.38)$$

En identifiant et égalant les parties réelles et les parties imaginaires et en utilisant l'équation $\cos^2 \theta + \sin^2 \theta = 1$, il en résulte un système de deux équations à deux inconnues :

$$\begin{cases} U_o^2 - V_o^2 = n_o^2 \cdot (1 - K_o^2) - n_1^2 \cdot \sin^2 \theta_1 \\ U_o \cdot V_o = n_o^2 \cdot K_o \end{cases} \quad (3.39)$$

La solution de cette équation permet donc de trouver des solutions réelles de U_o et de V_o :

$$U_o = \left(\frac{1}{2} \left\{ n_o^2 \cdot (1 - K_o^2) - n_1^2 \cdot \sin^2 \theta_1 + \left[\left\{ n_o^2 \cdot (1 - K_o^2) - n_1^2 \cdot \sin^2 \theta_1 \right\}^2 + 4 \cdot n_o^4 \cdot K_o^2 \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.40)$$

$$V_o = \left(-\frac{1}{2} \left\{ n_o^2 \cdot (1 - K_o^2) - n_i^2 \cdot \sin^2 \theta_i + \left[n_o^2 \cdot (1 - K_o^2) - n_i^2 \cdot \sin^2 \theta_i \right]^2 + 4 \cdot n_o^4 \cdot K_o^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.41)$$

2.6. Facteur de sensibilité

Le facteur de sensibilité A_s est un paramètre important lors de la mesure de signaux réflectométriques. C'est le paramètre de sensibilité de l'expérience. Le calcul de ce coefficient s'effectue par une représentation du système comme une succession de couches parallèles et d'épaisseurs constantes (figure 3.11). Ce paramètre permet de déterminer l'épaisseur des différentes couches constituant le substrat pour lequel ce facteur de sensibilité sera optimal. La grandeur A_s est fonction du signal S_o correspondant au signal enregistré lorsque la solution est introduite sans le polymère, du signal S enregistré pendant l'électropolymérisation et de la quantité de polymères déposé Γ .

$$\Delta S = S - S_o = f \left(\frac{R_p}{R_s} \right)_{\Gamma} - f \left(\frac{R_p}{R_s} \right)_o \quad (3.42)$$

Lorsque les réflectivités dépendent linéairement de Γ , il est possible d'écrire :

$$\frac{\Delta S}{f} = \frac{S - S_o}{f} = \left(\frac{R_p}{R_s} \right)_{\Gamma} - \left(\frac{R_p}{R_s} \right)_o = \frac{d \left(\frac{R_p}{R_s} \right)}{d\Gamma} \Gamma \quad (3.43)$$

Le facteur de sensibilité A_s (en $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) qui en découle est défini par :

$$A_s = \frac{1}{S_o} \cdot \frac{dS}{d\Gamma} = \frac{1}{\left(\frac{R_p}{R_s} \right)_o} \cdot \frac{d \left(\frac{R_p}{R_s} \right)_{\Gamma}}{d\Gamma} \quad (3.44)$$

On obtient alors la relation suivante :

$$\Gamma = \frac{1}{A_s} \cdot \frac{\Delta S}{S_o} \quad (3.45)$$

Ainsi, la quantité de matière déposée est proportionnelle aux variations de signal, via le facteur de sensibilité A_s . Cependant cette relation n'est applicable que pour des faibles quantités de polymère formé à la surface du substrat, la limite de son utilisation est fonction de l'indice et de l'épaisseur du film de polymère [1].

3. Préparation et caractérisation des substrats d'or et d'ITO

Comme il est expliqué précédemment, l'optimisation de la sensibilité de l'appareil se fait au moyen du facteur A_s . Ainsi pour chaque couche du substrat, il est nécessaire de déterminer l'épaisseur pour laquelle le facteur de sensibilité est optimal. Le choix des épaisseurs des différentes couches interférométriques est déterminé après modélisation du système au moyen du logiciel Mathématique. Pour réaliser ces modélisations, il faut tout d'abord déterminer les indices de réfraction des différentes couches successives (silicium, titane, or et ITO) qui constituent le système.

3.1. Indices de réfraction des différentes couches

Chaque matériau, absorbant ou non interagit avec la lumière. Ainsi il est caractérisé par une courbe de dispersion. Le logiciel DeltaPsi2 de l'ellipsomètre Jobin-Yvon répertorie un grand nombre de références concernant les dispersions de différents matériaux. Ces références sont reprises d'ouvrages bibliographiques. A une longueur d'onde de 632.8nm, les indices de réfraction choisis sont pour le silicium, la valeur donnée par Jellison [15] et pour le titane et l'or, les valeurs données par Johnson *et al.* [6]. En ce qui concerne la couche d'ITO, la référence citée est celle donnée par Jobin-Yvon ; aucune référence bibliographique n'est indiquée. Les indices de réfraction des couches d'or et d'ITO, réalisées par PVD, ont été vérifiés par ellipsométrie. Les indices de réfraction des différentes couches interférométriques sont répertoriés dans le tableau 3-2, pour une longueur d'onde de 632.8nm. Les valeurs trouvées par ellipsométrie sont proches de celles données dans les références bibliographiques.

	Silicium	Titane	Au	ITO
Valeurs données dans la bibliographie	$3.877(1+i4.133.10^{-3})$ [15]	$2.143(1+i1.13)$ [6]	$0.18(1+i19.11)$ [6]	$1.76(1+i5.6.10^{-3})$ [16]
Valeurs mesurées par ellipsométrie			$0.181(1+i18.84)$	$1.76(1+i0.01)$

Tableau 3-2 : Indices de réfractons du silicium, du titane, de l'or et de l'ITO.

Le silicium possède un indice de réfraction n élevé. Son coefficient d'extinction k est faible, il en est de même pour l'ITO. Par contre le coefficient d'extinction k de l'or est élevé (3.40) ainsi que celui du titane (2.41), ce qui signifie que le rayonnement incident sera en partie absorbé dans la couche. Connaissant les indices de réfraction des différentes couches qui composent le substrat, il est désormais possible de déterminer leurs épaisseurs optimales.

3.2. Épaisseurs des substrats

Après avoir déterminé les indices de réfraction des différentes couches constituant le substrat, il est possible de tracer les variations du facteur de sensibilité A_s en fonction de l'épaisseur de la couche d'or, de titane ou d'ITO. Les courbes sont réalisées en utilisant le logiciel Mathematica 3.0. Afin de tracer ces courbes, il est nécessaire de considérer que le polymère forme une couche homogène sur la surface, puisque le facteur A_s dépend de la quantité de polymère déposé Γ .

La première étape consiste à calculer les coefficients de réflexion perpendiculaire r_s et parallèle r_p afin d'obtenir les réflectivités perpendiculaire R_s et parallèle R_p . Dans cette partie, les calculs des réflectivités sont développés pour deux dioptries. Lorsque le système passe à n dioptries, les calculs des coefficients de réflexion et les réflectivités correspondantes sont réalisées à partir de matrice. Ces matrices proviennent du formalisme matriciel d'Abelès. Un précédent travail réalisé sur le suivi de l'adsorption de polyélectrolytes par réflectométrie laser, a explicité ces équations [1]. Ces réflectivités tiennent compte du déphasage de chaque onde électrique, des angles d'incidence, de réflexion et de transmission et des indices de réfraction des polymères adsorbés.

Une fois les réflectivités du système déterminées, le signal réflectométrique S peut être défini et il est alors possible de remonter au rapport $\frac{dS}{d\Gamma}$. La deuxième étape consiste à calculer S_0 qui est obtenu pour une quantité de polymère Γ nulle. La simulation de la variation du facteur de sensibilité A_s en fonction de l'épaisseur peut ensuite être effectuée. Certains paramètres doivent auparavant être fixés, comme les indices de réfraction des différents milieux, la longueur d'onde, la quantité $\frac{dn}{dc}$ correspondant à la variation d'indice de réfraction de la solution en fonction de la concentration en polymère en solution, l'angle d'incidence et la quantité de polymère déposé Γ sur la surface.

3.2.1. Optimisation de la couche d'or

Afin de tracer la variation du facteur de sensibilité en fonction de l'épaisseur des couches de titane et d'or (figure 3.15), les valeurs choisies des différents indices de réfraction sont : pour la couche de titane, $2.143(1+i 1.13)$, celle du dépôt d'or, $0.181(1+i 18.84)$ et de la solution acétonitrile/NBu₄PF₆, 1.347. L'indice de réfraction de la solution solvant/sel de fond a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre (Mettler Toledo). Les valeurs des autres paramètres fixés, comme la quantité $\frac{dn}{dc}$, la quantité de polymère adsorbé et l'épaisseur e de polymère déposé, ont été choisis en se basant sur un précédent travail réalisé au laboratoire concernant le suivi de l'adsorption de polyélectrolytes sur des substrats d'oxyde de silicium [1]. La modélisation en 3D de la figure 3.15,

montre que le facteur de sensibilité A_s augmente pour de faibles épaisseurs de titane et d'or (inférieures à 5nm).

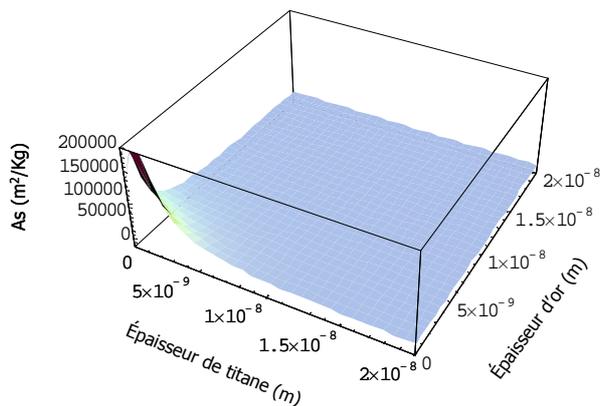


Figure 3-15 : Variation de A_s en fonction des épaisseurs de titane et d'or.

$$\left(\frac{dn}{dc} = 0.185.10^{-3} m^3.kg^{-1}, \Gamma = 5.10^6 kg.m^{-3}, e = 5nm\right)$$

La variation du facteur de sensibilité de la couche d'or est représentée sur la figure 3-16, pour une épaisseur d'or variant de 0 à 450nm et avec une sous couche de titane de 5nm d'épaisseur.

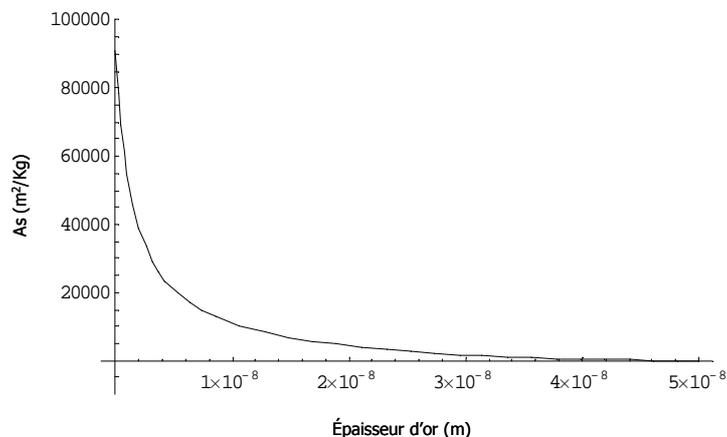


Figure 3-16 : Variation de A_s en fonction de l'épaisseur de la couche d'or.

$$\left(\frac{dn}{dc} = 0.185.10^{-3} m^3.kg^{-1}, \Gamma = 5.10^6 kg.m^{-3}, e = 5nm\right)$$

Le facteur de sensibilité décroît avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'or et devient très faible pour des valeurs d'épaisseurs d'or supérieures à 20nm. Il est donc préférable de choisir une valeur en dessous de cette limite. De ce fait, l'épaisseur choisie de l'or est 10nm, le facteur de sensibilité restant encore important et vaut environ $13\,642 m^2.Kg^{-1}$, pour une épaisseur de titane de 5nm. De plus, en dessous de cette valeur, il devient difficile de contrôler l'épaisseur du dépôt d'or par PVD. En effet, le temps d'ouverture de la cible d'or pour obtenir une couche d'or de 10nm, mesuré par l'expérimentateur, est de 3 secondes. Pour de plus faibles épaisseurs du revêtement d'or, il n'est plus possible de chronométrer avec précision le temps de dépôt.

L'épaisseur de la couche d'or a été caractérisée par ellipsométrie. Chaque substrat Au 10 est analysé à trois endroits différents sur la surface. Il en résulte, après modélisation que l'épaisseur trouvée pour les substrats Au 10 est égale à $10.8 \pm 0.5 \text{ nm}$. Les valeurs obtenues de l'épaisseur du dépôt d'or, à partir des images MEB réalisées en coupe et présentées au chapitre 2, sont proches de cette valeur (11nm).

3.2.2. *Optimisation de la couche d'ITO*

De la même manière que précédemment, la variation du facteur de sensibilité a également été modélisée (figure 3-17) en fonction de l'épaisseur de la couche d'ITO, en utilisant les mêmes paramètres, l'indice de réfraction de l'ITO étant $1.76(1+i 0.01)$. Le facteur de sensibilité est calculé pour une épaisseur d'ITO variant de 0 à 400nm.

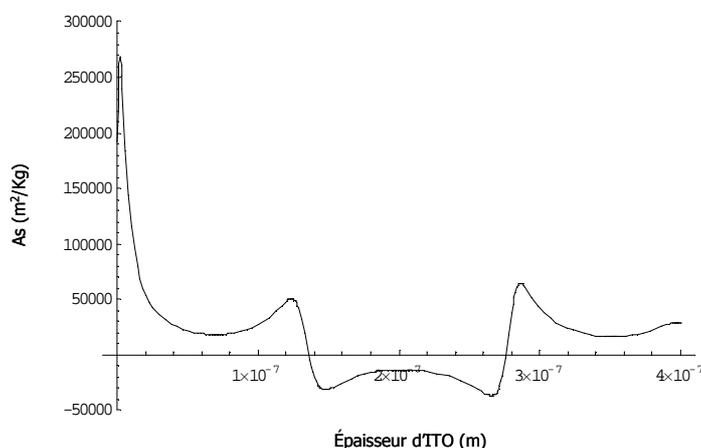


Figure 3-17 : Variation de A_s en fonction de l'épaisseur de la couche d'ITO.

$$\left(\frac{dn}{dc} = 0.185 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}, \Gamma = 5 \cdot 10^6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}, e = 5 \text{ nm}\right)$$

La variation du facteur de sensibilité A_s est très différente de celle obtenue pour le substrat d'or. Le facteur A_s peut être négatif selon les valeurs des épaisseurs du substrat. Entre 40nm et 100nm, les valeurs du facteur A_s varient peu avec l'épaisseur du revêtement d'ITO. L'effet d'une faible inhomogénéité de l'épaisseur du dépôt sur le wafer n'aura pas d'effet notable sur le facteur de sensibilité A_s . Les dépôts d'ITO sur les wafers de silicium réalisés par la société SOLEM ont une épaisseur de 100nm. Ainsi pour 100nm, le facteur de sensibilité est de $27\,500 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

4. Étude « in-situ » de l'électropolymérisation du bithiophène sur substrat d'or par réflectométrie laser

Dans cette partie, nous allons étudier, au moyen de la réflectométrie laser, l'influence de différents paramètres électrochimiques comme, la vitesse de balayage ou encore l'influence du sel de fond sur la croissance des films polybithiophènes.

4.1. Analyse du signal réflectométrique lors de la croissance du film polybithiophène

4.1.1. Recherches bibliographiques

Il est tout d'abord important de discuter de l'allure des signaux réflectométriques. Ainsi les différents signaux exploités par plusieurs groupes sont explicités dans ce paragraphe. Ils concernent l'adsorption de nanoparticules, de polymères et l'adsorption alternée de polyélectrolytes cationique et anionique. La réflectométrie laser a été utilisée lors de l'adsorption de nanoparticules de silice (de 16nm de diamètre) sur une surface d'oxyde de silicium, par exemple, développée par Böhmer *et al.* [17]. Afin d'adsorber ces nanoparticules, la surface d'oxyde de silicium a été fonctionnalisée avec un polycation faible, le polyvinylimidazole (PVI). La solution, ajustée à pH10, contient également 10^{-2} M de nitrate de potassium (KNO_3). Le signal réflectométrique est présenté par la courbe suivante.

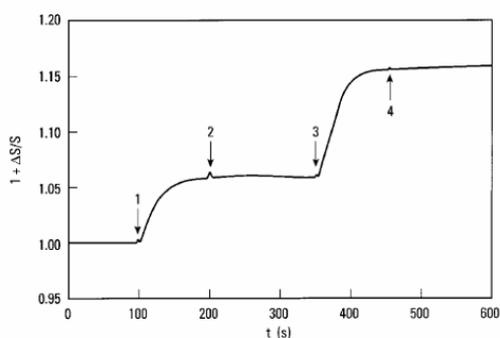


Figure 3-18 : Signal réflectométrique obtenu lors de l'adsorption de nanoparticules de silice sur PVI dans 10^{-2} M KNO_3 , pH10 [17].

La partie linéaire, parallèle à l'axe du temps, tracée du temps $t=0$ s au temps $t=100$ s correspond à la « ligne de base ». C'est-à-dire que le substrat est mis en contact avec une solution dépourvue en polymère et en particules. A $t=100$ s, le PVI est injecté dans la cellule réflectométrique. Le signal augmente alors. Ceci est dû à l'adsorption du PVI sur l'oxyde de silicium. A $t=200$ s, la solution de rinçage est introduite, le signal devient constant et n'augmente plus. Par conséquent, aucune adsorption ne se fait sur le substrat. Ensuite, l'augmentation du signal, à $t=350$ s, correspond à

l'injection de la solution contenant les nanoparticules de silice. Le signal augmente instantanément. Ce qui correspond à l'adsorption des nanoparticules sur le PVI.

Ce signal est représentatif des signaux habituellement enregistrer. Le signal augmente, ce qui est représentatif d'une augmentation de l'indice de réfraction de la couche considérée (PVI ou nanoparticules) et/ou de l'épaisseur de la couche adsorbée.

Hayes et *al.* [18] se sont intéressés à l'adsorption de nanoparticules de silice sur un substrat de silicium fonctionnalisé par de l'aminopropylsilane (APS). La figure 3-19 représente les différents signaux réflectométriques obtenus lors de l'adsorption de nanoparticules de silice de différentes tailles, dans une solution de $10^{-3}M$ KNO_3 ajustée à pH5.6.

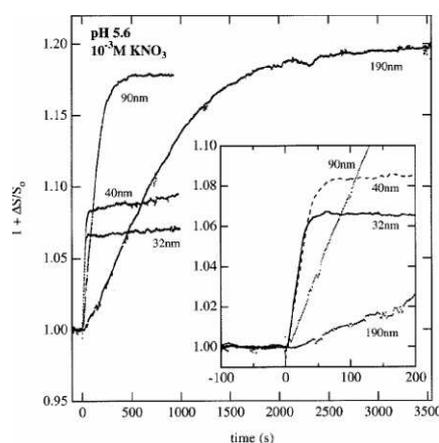


Figure 3-19 : Signaux réflectométriques obtenus lors de l'adsorption de nanoparticules de silice de différentes tailles sur APS dans $10^{-3}M$ KNO_3 , pH5.6 [18].

Avant $t=0s$, la courbe présente une petite partie correspondant à la ligne de base quelles que soient les expériences. A $t=0s$, les particules sont injectées dans la cellule réflectométrique, le signal augmente alors. Ainsi, plus les particules sont de petit diamètre, plus la pente du signal à l'origine, est forte. Ceci montre que la cinétique d'adsorption est plus grande dans le cas de petites particules. Puis le signal atteint un palier, très rapidement (quelques secondes après l'injection des particules), dans le cas des nanoparticules de 32nm et 40nm. Ainsi, les signaux réflectométriques permettent de discuter sur la vitesse d'adsorption. Au bout d'un certain, les courbes présentent un plateau, ceci est dû à l'arrêt de l'adsorption des particules. Le taux de recouvrement de la surface par les particules étant très important, une répulsion électrostatique (barrière de potentiel) apparaît entre les particules déjà déposées et celles qui arrivent sur la surface et limite l'adsorption ultérieure de particules provenant de la solution. L'origine de cette barrière de potentiel sera décrite au chapitre 4.

Un substrat d'or a été utilisé lors de l'adsorption de polyélectrolytes et de PVI [19-21]. La figure 3-20-a représente l'influence du pH lors de l'adsorption du PVI dans une solution de $10^{-2}M$ KNO_3 [20]. Le substrat d'or utilisé a une épaisseur de 14nm, il est supporté par du silicium à l'aide d'une couche d'accroche de titane de 1nm. Le signal augmente dès l'injection du PVI, ce qui montre une cinétique d'adsorption importante. Lorsque le pH est élevé, la quantité de polymère adsorbé est plus

grande. Le signal atteint ensuite un palier caractéristique de l'arrêt de l'adsorption. L'adsorption est plus importante à pH 8 lorsque le polymère est très peu chargé. A ce pH le polymère a une conformation en pelote et la barrière de potentiel entre les molécules déjà adsorbées et celles provenant de la solution est faible, l'adsorption est favorisée. A pH acide, le polymère présente une charge plus élevée et a une conformation étirée, la quantité de polymère adsorbée est limitée par la présence de la barrière de potentiel, de la même manière que dans le cas des nanoparticules.

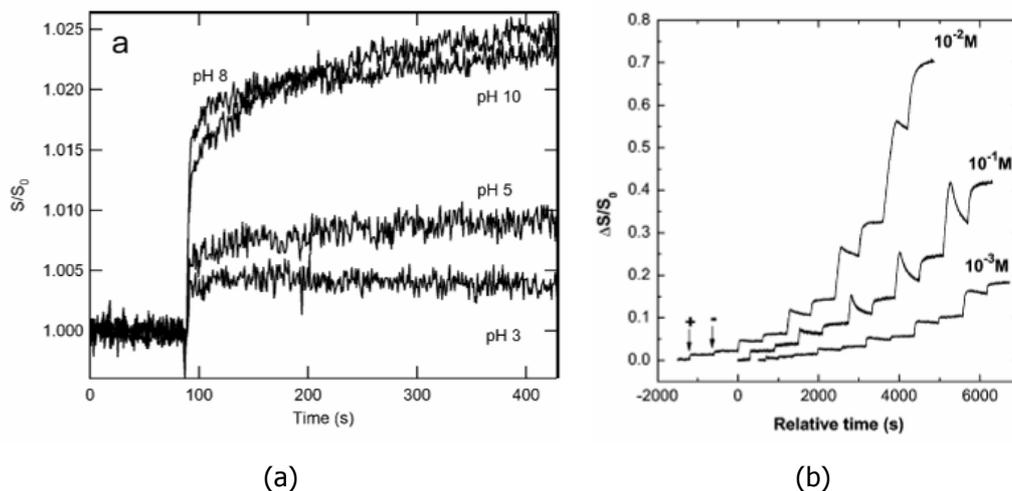


Figure 3-20 : Signaux réflectométriques obtenus sur substrat d'or lors de l'adsorption du PVI à différents pH [21] (a) et de l'ensemble MADQUAT/PAA à différentes concentrations en NaCl [19] (b).

L'adsorption alternée de polyélectrolytes cationique (MADQUAT) et anionique (PAA) dans une solution de NaCl à différentes concentrations est représentée sur la figure 3-20-b [19]. La notation « + » correspond à l'introduction de la solution de MADQUAT et la notation « - » à celle de la solution de PAA. Le substrat d'or est d'épaisseur 15nm avec une couche d'accroche de 1nm de titane, réalisé en PVD. Le signal augmente lors de l'introduction de chaque type de solution et atteint un palier lors de l'adsorption du polyélectrolyte anionique. La raison de la diminution du signal observée après introduction du MADQUAT n'est pas clairement identifiée. Elle pourrait être due à une réorganisation de la couche de polymère ou à une désorption partielle. La quantité de polymère adsorbé après 10 étapes d'adsorption est plus importante pour une concentration en sel de $10^{-2} \text{mol.L}^{-1}$. Ainsi la force ionique influence le dépôt de films « multicouches » sur substrat d'or et en particulier la quantité de polyélectrolytes adsorbés. Le mécanisme proposé pour la croissance du film « multicouches » en fonction du pH, de la nature et de la concentration en sel, est présenté dans les références [1, 22].

La combinaison de la réflectométrie laser avec une étude électrochimique (chronoampérométrie) a été réalisée par Garcia *et al.* [23]. Elle concerne l'adsorption de composés phénoliques oxydés électrochimiquement sur des électrodes de carbone vitreux. Les meilleures conditions d'adsorption ont été obtenues à une concentration en composés phénoliques de 0.1M, à un pH de 10 et un potentiel d'oxydation supérieur à 0,6V/Ag/AgCl (KCl, 3M). L'oxydation du phénol

est réalisée par chronoampérométrie et est suivi en même temps par réflectométrie laser. La figure 3-21 montre le signal réflectométrique enregistré.

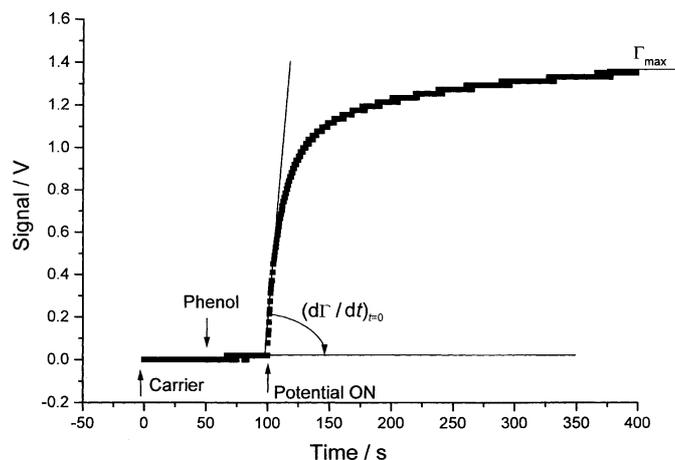


Figure 3-21 : Signal réflectométrique d'une solution contenant $10^{-3}M$ de phénol [23].

L'allure de la courbe reste identique à celles observées lors des études précédentes. Lorsque la polarisation atteint le potentiel d'oxydation à $t=100s$, le signal augmente. La croissance des composés phénoliques sur la surface est alors visible. Le signal atteint ensuite un palier autour de 200s, ce qui correspond à l'arrêt de l'adsorption du phénol sur le substrat.

En résumé, les courbes réflectométriques présentent une augmentation de signal, caractéristique d'une adsorption des composés étudiés. Plus le signal est grand, plus la quantité de polymères déposés ou/et de particules est importante sur le substrat. De plus, l'allure de ces signaux permet également de discuter de la cinétique d'adsorption des composés étudiés en utilisant les pentes à l'origine. En général, lorsque l'adsorption est terminée, le signal atteint alors un palier. A notre connaissance, la combinaison de la réflectométrie laser et de la voltampérométrie cyclique pour l'étude de la formation de films polythiophènes n'a pas encore été réalisée.

4.1.2. Courbes obtenues

L'électropolymérisation du monomère BT dans NBu_4PF_6 /acétonitrile, pour $50mV.s^{-1}$ et pour 10 cycles est étudiée au moyen de la réflectométrie laser. Le signal réflectométrique obtenu est représenté sur la figure 3-22. Comme nous pouvons le constater, le signal est très différent de ceux présentés précédemment. Des oscillations apparaissent dont les amplitudes croissent au fur et à mesure des cycles de balayage. On remarque également que dès le début de la polarisation, le signal diminue. Rappelons que lors des expériences présentées dans le paragraphe précédent, le signal augmente dès l'injection de polyélectrolytes ou de particules en raison de leur adsorption immédiate sur le substrat considéré. Par conséquent, le phénomène d'oscillations et la chute du signal, dès le début de la polarisation sont propres à la croissance du film PBT électrodéposé sur le substrat d'or.

Lorsque le balayage anodique est appliqué de +0.3V à +1.5V, le signal diminue puis il remonte lorsque la densité de courant diminue. Ces oscillations sont probablement liées à la variation de l'indice de réfraction du film polymère qui se forme sur la surface. Les mesures réalisées en ellipsométrie montrent également que les indices n et K oscillent selon l'état du film PBT, oxydé ou réduit et notamment selon si la densité de courant est minimale ou maximale.

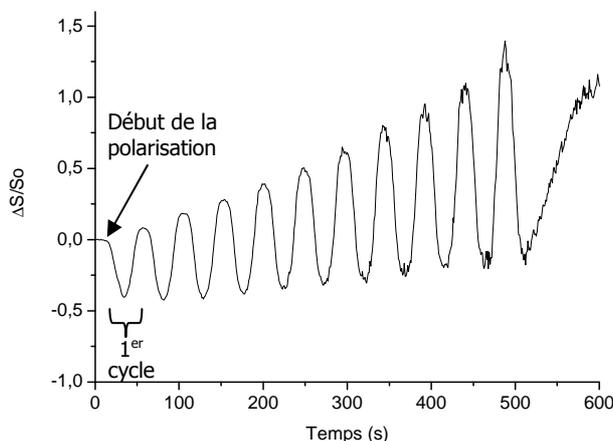


Figure 3-22 : Signal réflectométrique obtenu pendant l'électropolymérisation du film PBT. ($10^{-3}M$ BT, $0.1M$ NBu_4PF_6 /acétonitrile, 10 cycles, $50mV.s^{-1}$).

De plus, l'allure générale de la courbe présente une augmentation du signal, ce qui montre la formation du film électropolymérisé. Ceci est représentatif de la croissance du film PBT sur substrat d'or. A partir de six cycles, les extrémités des oscillations sont bruitées. Ceci correspond au phénomène de diffusion de la lumière due à un fort recouvrement de la surface d'or par le film polymère. Les images MEB et AFM détaillées au chapitre 2 montrent que le film est très rugueux du fait de la présence d'agrégats de plusieurs micromètres de hauteur. Ainsi le film étant devenu trop épais et rugueux, l'ensemble des rayons lumineux réfléchis n'est alors pas complètement détecté. Par conséquent, le nombre de cycle est fixé à cinq pour la suite des manipulations.

4.1.3. Phénomènes d'oscillations

Afin d'étudier le phénomène d'oscillation, l'électropolymérisation du BT est réalisée dans NBu_4PF_6 /acétonitrile jusqu'à 5 cycles, à une vitesse de balayage de $50mV.s^{-1}$. La figure 3-23-a représente la variation de la densité de courant (■) et du signal réflectométrique (□). Une courbe de tendance est également tracée (+). Cette dernière est une courbe « moyenne » des oscillations enregistrées. Les oscillations sont toujours présentes sur le signal enregistré lors de la synthèse du film PBT. Lorsque la densité de courant augmente, le signal diminue et inversement. Les minima du signal réflectométrique correspondent aux maxima de la densité de courant.

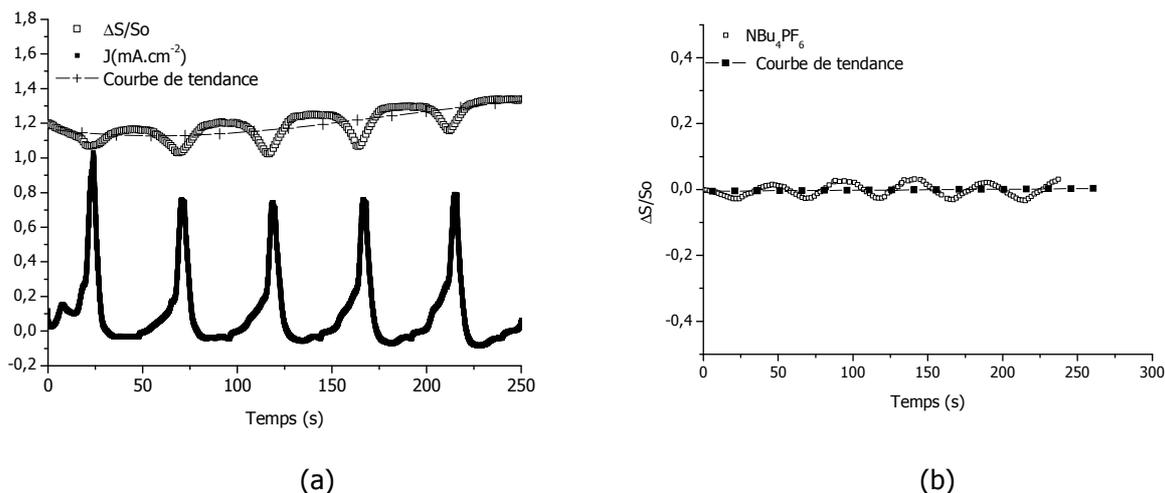


Figure 3-23 : Variations du signal réflectométrique et de la densité de courant lors de synthèse du film PBT dans $10^{-3}M$ BT, $0.1M$ NBu_4PF_6 /acétonitrile, 5 cycles, $50mV.s^{-1}$ (a) et lors de la même expérience sans monomères (b).

La figure 3-23-b indique la variation du signal réflectométrique (■) et la courbe de tendance (□) obtenues lors de la polarisation d'une solution contenant le solvant et le sel de fond NBu_4PF_6 , mais dépourvue de monomère. Au vu du signal représenté sur cette courbe, le phénomène d'oscillations apparaît également, mais avec une amplitude beaucoup plus faible. Ce phénomène oscillatoire correspond aux mouvements des ions. En effet, dès le début de la polarisation anodique, la surface d'or est chargée positivement, deux phénomènes sont alors possibles. Les anions du sel de fond (PF_6^- dans ce cas) migrent probablement près de la surface sous l'effet du champ électrique. Et les cations peuvent, quant à eux, être entraînés dans le cœur de la solution. Dans le cas où la concentration en anions augmente au voisinage de la surface, une modification du signal (il diminue) est ainsi enregistrée. Par conséquent, l'augmentation de la concentration des anions près de l'électrode d'or crée une nouvelle « couche » qui modifie le système optique au voisinage de la surface du substrat entraînant alors une diminution du signal. Lorsque la densité de courant arrive à son maximum, le signal change de comportement (il augmente). La polarisation positive de la surface d'or diminue. Ce qui diminue l'apport d'anions présents au voisinage de l'électrode. L'indice de réfraction se modifie alors car il apparaît un nouveau système interférométrique représentant une concentration en anions plus faible au voisinage de la surface. De plus, la moyenne des signaux, représentée par la courbe de tendance, apparaît sous forme d'une droite parallèle à l'axe des abscisses. Ceci montre qu'il n'y a aucun phénomène d'adsorption sur la surface d'or. Il y a donc autant d'anions, qui pendant l'oxydation se rapprochent de la surface que d'anions qui s'en éloignent lors de la réduction.

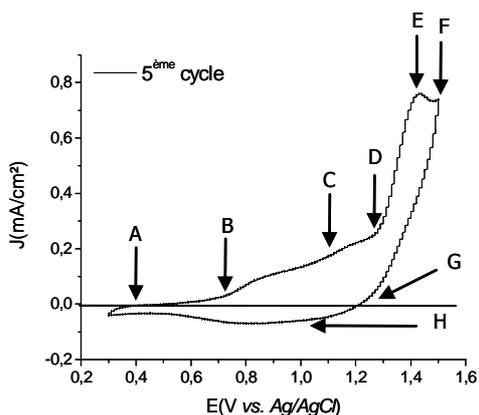
Dans le cas de la synthèse du film PBT, figure 3-23-a, les amplitudes des oscillations augmentent au fur et à mesure des cycles et sont plus grandes que celles observées dans le cas de la polarisation de la solution sans monomère. Si le signal n'enregistrait que la formation du film sur l'électrode, le signal ne ferait qu'augmenter, or il oscille. Ainsi les oscillations ne peuvent pas être uniquement dues à l'assemblage des radicaux cations sur la surface. Les oscillations sont probablement dues à deux contributions : les ions du sel de fond et la croissance du film PBT, celle-ci

étant assurée par la formation de radicaux cations, accompagnés de leur contre-ion (anion) au niveau de la surface. Ensuite, l'augmentation des amplitudes des oscillations au fur et à mesure des cycles peut représenter un apport d'anions plus important sachant que le film croît et qu'il a besoin de plus en plus besoin d'anions pour assurer son électroneutralité. La courbe de tendance indique une augmentation du signal réflectométrique au fur et à mesure des cycles. Ce phénomène montre alors la croissance du film PBT.

Enfin, lors du début de la polarisation anodique, à +0.3V, le signal réflectométrique diminue. Ce phénomène est présent que la solution soit dépourvue de monomères ou non. On peut supposer que l'apport de matière (monomères oxydés et/ou anions) ferait augmenter le signal. Or, ce n'est pas le cas. Pour expliquer ce phénomène, des simulations mathématiques du signal théorique obtenues pour le système suivant : silicium, titane, or et $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{solvant}$, ont été effectuées. Cette simulation du signal réflectométrique nécessite de choisir une épaisseur et un indice de réfraction n de la nouvelle couche considérée. La solution $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{solvant}$ possède un indice de réfraction initial n (sans polarisation) de 1.3471, ce qui donne un signal réflectométrique théorique initial S_0 calculé de 0.192. Ensuite, supposons qu'une nouvelle couche de $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{solvant}$ apparaît, due à la polarisation et à une concentration en anions solvatés plus grande au voisinage de la surface. En considérant que l'indice de réfraction de cette couche $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{solvant}$ augmente (par exemple, $n=1.3571$) et en prenant en compte dans le calcul une épaisseur de la couche de 100nm, le signal réflectométrique théorique calculé est alors de 0.212. Cela conduirait à une augmentation du signal. Or une décroissance du signal réflectométrique est observée (figure 3-23-b). Si l'on considère deux autres épaisseurs de cette couche, 300nm et 500nm, la valeur du signal théorique est alors respectivement de 0.185 et de 0.174. Ainsi, pour une épaisseur de la couche $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{solvant}$ au voisinage de l'électrode plus grande, le signal réflectométrique diminue.

4.1.4. *Détail de la formation du film au cours du 5^{ème} cycle*

Afin de discuter plus précisément du signal précédent, la courbe de polarisation et la variation du signal réflectométrique sont exploitées pour un seul cycle. Le voltammogramme obtenu au cours du 5^{ème} cycle de polarisation est rappelé sur la figure 3-24. Ensuite le signal réflectométrique et la densité de courant enregistrés pendant ce 5^{ème} cycle sont détaillés sur la figure 3-25.



Légende :

- A : début polarisation de la polarisation anodique
- B : début de l'oxydation du film PBT
- C : $E_{ox}PBT$
- D : début de l'oxydation du monomère BT
- E : $E_{ox}BT$
- F : borne +1.5V
- G : début polarisation cathodique
- H : $E_{red}PBT$

Figure 3-24 : Voltammogramme du film PBT, $NBu_4PF_6/acétonitrile$, 10 cycles, $50mV.s^{-1}$.

Le voltammogramme permet de localiser certains potentiels, repérés par les lettres A à H, lors de la synthèse du film PBT. Ces points sont reportés également sur les courbes de la figure 3-24 afin de comparer leur emplacement. La légende ci-dessus donne les différentes correspondances.

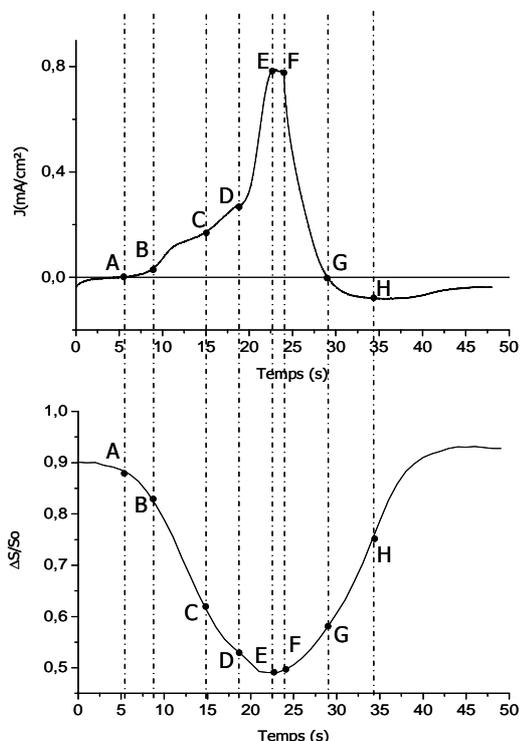


Figure 3-25 : Densité de courant mesurée et signal réflectométrique obtenu pendant l'électropolymérisation du film PBT dans 10-3M BT, 0.1M $NBu_4PF_6/acétonitrile$, $50 mV.s^{-1}$, 5^{ème} cycle.

Dès le début de la polarisation anodique (point A), le signal réflectométrique chute. La densité de courant augmente ensuite progressivement (section BD), due à l'oxydation du film PBT qui incorporent les anions PF_6^- permettant son électroneutralité. Puis la densité de courant augmente fortement dès le point D, début de l'oxydation du monomère BT. Le film croît, avec un maximum de monomères oxydés au point E. Sur la courbe représentant le signal réflectométrie, il y a diminution du signal du point A au point E. Entre l'oxydation du film PBT (pic d'oxydation au point C) et la formation de la nouvelle couche de film PBT par les monomères oxydés, le signal diminue également. Au point E, la densité de courant diminue, mais reste toujours anodique, la formation des radicaux cations continue mais le nombre diminue fortement. Ainsi le nombre d'anions présents au voisinage de la surface diminue également. La couche interférométrique se modifie alors et un changement de pente est visible sur le signal réflectométrique. L'indice de réfraction du film PBT est modifié. Au point G, la densité de courant devient cathodique. A ce stade, lors de la réduction du film PBT, les anions sont expulsés du film PBT, le film passant en partie sous sa forme neutre. Le signal continue alors à augmenter, et ce jusqu'à la prochaine polarisation anodique.

Le signal réflectométrique enregistre la croissance du film et la migration des anions au travers ce film. L'apport de ces ions, au voisinage de la surface, est continu et maximal lorsque la polarisation anodique augmente. Et lorsque la polarisation diminue jusqu'à devenir cathodique, la quantité d'anions au voisinage de la surface diminue. Ainsi, plus la densité de courant augmente, plus le signal diminue et inversement.

4.1.5. Stabilité du substrat d'or

Sur la figure 3-23, une augmentation générale du signal réflectométrique est observée tandis que pour certains échantillons, la courbe de tendance diminue dès le premier cycle de balayage pour ensuite augmenter à partir du deuxième ou troisième. Au moyen du logiciel de modélisation Mathématica, le signal réflectométrique théorique S_o a été calculé (sans film polymère), il est de 0.1943 pour une épaisseur d'or de 10nm. Lorsque cette épaisseur d'or est fixée à 8nm, la modélisation cette couche d'or donne une valeur de S_o de 0.1328. Par conséquent, lorsque l'épaisseur de la couche d'or diminue, le signal diminue. Ainsi dès la polarisation, la diminution du signal pourrait être expliquée par la détérioration du substrat d'or.

La figure 3-26 représente le signal enregistré pour deux surfaces d'or sur lesquelles l'électropolymérisation du BT a eu lieu, dans les mêmes conditions que précédemment.

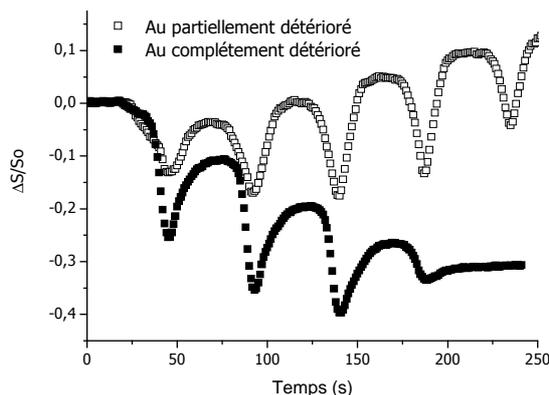


Figure 3-26 : Signal réflectométrique obtenu pendant l'électropolymérisation du film PBT, dans $10^{-3}M$ BT, $0.1M$ NBu_4PF_6 /acétonitrile, $100mV.s^{-1}$ lorsque le substrat d'or est partiellement détérioré (5 cycles) ou complètement détérioré (3 cycles).

Ces courbes montrent que selon les échantillons utilisés, l'or ne se détériore pas de la même manière. Lorsque l'or est complètement détérioré (■), le signal réflectométrique diminue beaucoup plus dès le premier cycle par rapport à l'autre courbe (□). La valeur des maxima et des minima diminue avec le nombre de cycles de balayage et atteint alors un palier à partir de 200 secondes, au bout de 3 cycles. Le substrat est dégradé et le film n'a pas pu se former sur la surface. Lorsque l'échantillon est retiré de la cellule du réflectomètre, la quasi-totalité de la couche d'or a disparu et la surface de silicium est alors visible. Dans l'autre cas (courbe (□)), il est supposé que la surface d'or se détériore lors des premiers cycles et qu'elle est ensuite recouverte du film polymère. Au fur et à mesure des cycles, le film PBT croît sur la surface et protège donc le revêtement d'or.

De nombreuses études ont montré que l'électrodissolution de l'or peut avoir lieu dans un milieu acide [24-27]. A aucun moment, les courbes obtenues par voltamétrie cyclique, ont montré des pics d'oxydation de l'or (cf. chapitre 2). L'or est poreux, surtout à faible épaisseur, et la couche d'accroche de titane semble trop faible, pour certains substrats. Ainsi, un problème d'adhérence de la couche d'or sur le support de silicium peut être à l'origine de la chute du signal dès polarisation.

4.2. Influence des paramètres physico-chimiques

4.2.1. Caractérisation par voltamétrie cyclique

Le film PBT (5 cycles, $100mV.s^{-1}$) a été caractérisé par voltamétrie cyclique, dans $0.1M$ NBu_4PF_6 /acétonitrile. Les signaux réflectométriques réalisés lors de la synthèse du film PBT et lors de la caractérisation de ce film sont tracés sur la courbe de la figure 3-27. Lorsque l'électropolymérisation est terminée, le signal devient constant ($t=135s$). Le film est rincé dans la cellule avec une solution contenant uniquement le solvant. Puis la solution d'acétonitrile contenant le sel de fond NBu_4PF_6 ,

dépourvue en monomères, est ensuite injectée au moyen de la deuxième voie, pendant 10 minutes. Puis l'injection de cette solution est arrêtée et la polarisation est démarrée pour un cycle. Afin de discuter sur l'amplitude des oscillations les deux signaux sont superposés.

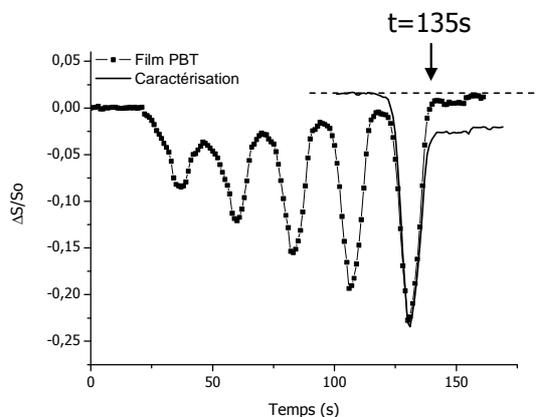


Figure 3-27 : Caractérisation par voltamétrie cyclique du film PBT synthétisé dans $10^{-3}M$ BT, dans $0.1M$ NBu_4PF_6 /acétonitrile, $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 5 cycles.

Tout d'abord, le début du signal concernant la caractérisation commence à la même valeur où s'est arrêtée l'électropolymérisation du BT (traits en pointillé). L'oscillation correspondant à l'oxydation puis à la réduction du film PBT, lors de la caractérisation par voltamétrie cyclique, est quasiment identique à la dernière enregistrée lors du dernier cycle de construction du film PBT. La caractérisation par voltamétrie cyclique prouve également que les oscillations du signal réflectométrique sont dues à la migration des anions au niveau du film, la solution ne comprenant pas de monomères. De plus, la fin du signal de la courbe de caractérisation ne remonte pas jusqu'au début de celle-ci. Ceci montre que l'éjection des anions n'est pas complète et que le film peut éventuellement en garder une partie et ainsi rester en partie oxydé. Ceci est également visible sur les voltammogrammes. Les valeurs absolues des densités de courant anodique et cathodique du film, pour un même cycle, ne sont pas identiques. Ainsi, le film ne se réduit pas autant qu'il s'est oxydé.

4.2.2. Influence de la vitesse de balayage

La formation du film polymère a été analysée au chapitre 2 pour deux vitesses de balayage, $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Ces deux vitesses sont alors choisies pour étudier l'influence de la vitesse de balayage sur l'électropolymérisation du BT sur substrat d'or en réflectométrie laser. Le film PBT est synthétisé dans les mêmes conditions que précédemment mais à la vitesse de balayage de $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

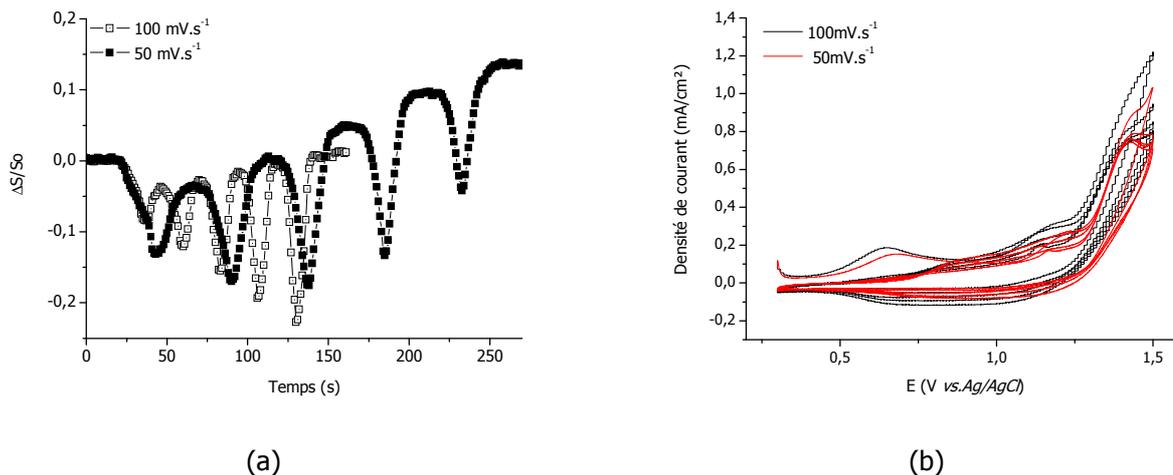


Figure 3-28 : Variations du signal réflectométrique (a) et voltammogramme (b) obtenus pendant l'électropolymérisation du film PBT dans 10^{-3}M BT , $0.1\text{M NBU}_4\text{PF}_6$, 5 cycles et pour deux vitesses de balayage.

Pour les deux vitesses de balayage, la même décroissance du signal réflectométrique est observée au début du premier cycle de balayage qui correspond à la dissolution du substrat d'or puis une remontée du signal est observée (valeur des maxima). Il y a bien formation du film polymère. Cependant après 5 cycles de balayage, la valeur du signal réflectométrique est plus élevée (environ +0.15) pour une vitesse de balayage de $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, alors que pour $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, elle est environ de +0.05. L'épaisseur du film PBT serait donc plus grande pour une vitesse de balayage plus petite. Ces résultats sont en accord avec les images réalisées en microscopie qui ont montré que les films PBT ont une épaisseur plus faible dans le cas d'une vitesse de balayage plus grande. De plus, les amplitudes des oscillations sont plus grandes pour une vitesse de balayage de $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, pour un même cycle. Ceci montre que l'apport d'anions au voisinage de la surface est plus important, le film étant plus épais, lorsque la vitesse de balayage est faible.

Enfin, en comparant les voltammogrammes obtenus, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, la densité de courant est plus élevée lors de la formation du film qu'à une vitesse de $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Ceci peut expliquer le fait que les oscillations du signal réflectométrique sont plus grandes pour une vitesse de balayage plus élevée.

4.2.3. Influence du sel de fond

Nous avons vu au paragraphe 4.1.3 que les oscillations du signal réflectométrique étaient liées à l'entrée et à la sortie des anions dans le film de polymère et à sa croissance. De plus, il a été montré au chapitre 2 que la nature du sel de fond a une influence sur la morphologie du film de polymère (couche de base et agrégats). La synthèse du PBT a donc été suivie par réflectométrie laser pour un autre sel de fond, LiClO_4 , jusqu'à 5 cycles et à une vitesse de balayage de $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La figure 3-29 représente le signal obtenu en présence de chaque sel de fond ainsi que les voltammogrammes et les densités de courant correspondantes.

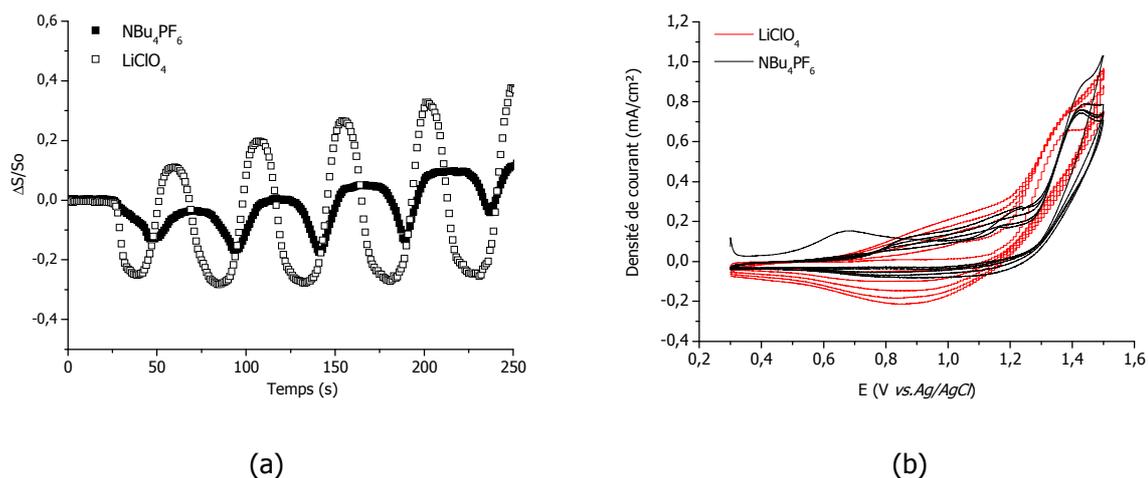


Figure 3-29 : Variations des signaux réflectométriques (a), voltammogramme (b) de la formation de films PBT dans $10^{-3}M$, $50mV.s^{-1}$, 5 cycles, $0.1M$ de deux sels de fond.

Les signaux enregistrés diffèrent selon la nature de l'électrolyte utilisé. Les oscillations sont beaucoup plus grandes lors de la synthèse du film PBT dans LiClO_4 . En présence de LiClO_4 , les épaisseurs des films obtenus sont plus grandes qu'en présence de NBu_4PF_6 . Ainsi l'apport d'anions est plus important pour un film polymère plus épais. De plus, ceci peut mettre en évidence le fait que les densités de courant, lors de l'oxydation du film et lors de sa construction, en présence de LiClO_4 , sont plus grandes au fur et à mesure des cycles, que lors de l'utilisation du sel NBu_4PF_6 .

Ainsi, en fin de polarisation, le signal réflectométrique est plus élevé (0.4) dans le cas de LiClO_4 , que dans celui de NBu_4PF_6 où la valeur finale est de 0.1. La quantité de film électrodéposé est donc plus grande en présence de sel LiClO_4 . Les images en microscopie ont montré que le film PBT synthétisé dans LiClO_4 est plus épais et plus rugueux que celui électropolymérisé dans NBu_4PF_6 .

Ensuite, dès la polarisation, le signal chute beaucoup plus rapidement dans le cas du sel LiClO_4 qu'en présence de NBu_4PF_6 . La migration des anions et des radicaux cations lors de la formation du film PBT se fait de façon différente selon la nature du sel de fond. Les images en coupe réalisées en MEB montrent effectivement des structures de films différentes. La structure du film apparaît en feuillets dans le cas de l'utilisation de NBu_4PF_6 alors qu'elle se présente sous forme plus compacte dans le cas du sel LiClO_4 .

4.2.4. Bilan de l'électropolymérisation du 2,2'-bithiophène sur or

Les variations du signal réflectométrique représentent le mouvement des ions contenus dans le sel de fond et plus particulièrement des anions ainsi que la formation du film polymère. Ces anions neutralisent le film électroformé sur la surface d'or pendant son oxydation et accompagnent les radicaux cations pendant la croissance du film polymère. La vitesse de balayage, la nature et la taille des cations du sel de fond modifient le signal qui garde cependant la même allure.

Cette étude a révélé des problèmes d'adhérence de la couche d'or sur le support de silicium lors de l'électropolymérisation du 2,2'-bithiophène. Afin de discuter du comportement du signal, notamment dès le début de la polarisation, un effet de substrat a également été étudié. La partie suivante explicite l'électropolymérisation du 2,2'-bithiophène sur un substrat d'ITO.

5. Étude « in-situ » de l'électropolymérisation du bithiophène sur substrat d'ITO par réflectométrie laser

Afin de s'affranchir de l'éventuelle dissolution du substrat, observée pour le dépôt d'or, l'électropolymérisation du 2,2'-bithiophène sur un substrat d'ITO a été suivie par réflectométrie laser. Après avoir détaillé les signaux réflectométriques obtenus pour ce substrat, différents paramètres physico-chimiques tels que l'effet du débit, de la concentration en monomères, de la vitesse de balayage et du sel de fond sont expliqués dans cette partie.

5.1. Analyse du signal réflectométrique lors de la croissance du film PBT

5.1.1. Courbes obtenues

L'électropolymérisation du BT est étudiée, pour une vitesse de $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ avec le sel de fond NBu_4PF_6 , jusqu'à 10 cycles. Sur la figure 3-30, les variations du signal réflectométrique (en rouge) et de la densité de courant (en noir) sont représentées lors de l'électropolymérisation du BT.

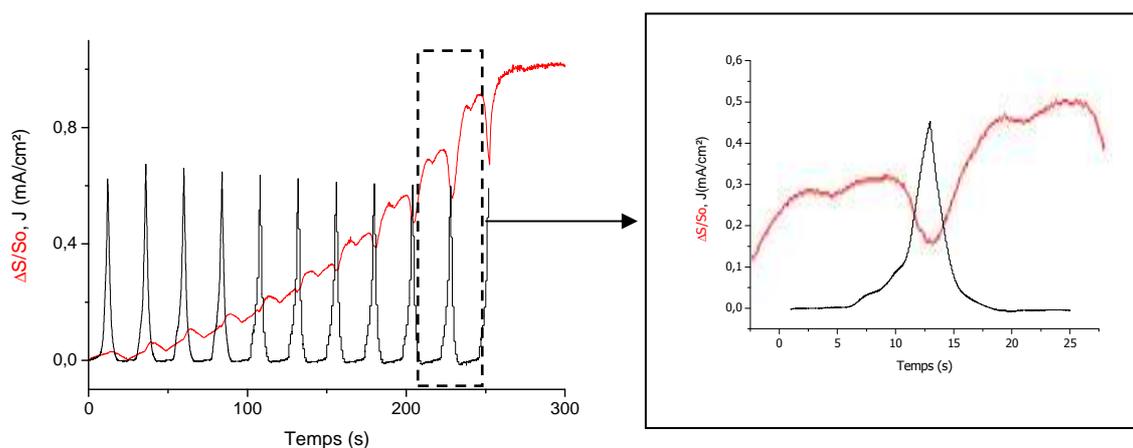


Figure 3-30 : Signal réflectométrique enregistré lors de l'électropolymérisation du BT, dans 10^{-3}M BT, 0.1M NBu_4PF_6 , $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 10 cycles et agrandissement du $10^{\text{ème}}$ cycle dans l'encart de droite (échelle des ordonnées arbitraires).

Le signal augmente dès le début du balayage anodique puis il croît très fortement au cours des cycles (valeur des maxima et des minima). Ceci montre la formation du film électropolymérisé. Les oscillations sont toujours présentes. Le signal réflectométrique est minimal lorsque la densité de courant est maximale. Mais la « forme » du signal se modifie lorsque le nombre de cycles augmente, ce qui n'est pas visible sur les signaux enregistrés sur substrat d'or.

Ensuite, une autre différence avec les signaux enregistrés sur substrat d'or est le comportement du signal dès le début de la polarisation anodique. En effet, dans le cas de l'ITO, le signal augmente dès le début alors que le signal diminue sur substrat d'or. Le dépôt d'ITO semble stable lors de l'électropolymérisation.

La dernière observation concerne la fin du signal enregistré. En effet, d'après la densité de courant, le potentiel après 10 cycles est de +1.5V. A ce potentiel, le signal réflectométrique est minimal lors de la dernière oscillation et le film est sous son état oxydé. Or le signal remonte en l'absence de polarisation et atteint un plateau. On peut supposer que les derniers monomères oxydés s'assemblent sur le film et que les anions sont éjectés de l'interface.

5.1.2. *Phénomènes d'oscillations*

Afin de vérifier, comme pour l'étude du signal réflectométrique sur le substrat d'or, si les oscillations sont dues à la formation du film et/ou à l'incorporation et à l'expulsion des ions, regardons plus en détail les oscillations du signal. La figure 3-31 représente les variations du signal réflectométrique (■) et courbe de tendance (□) lors de la croissance du PBT (3-31-a) et lors de la polarisation du sel de fond NBu_4PF_6 (3-31-b).

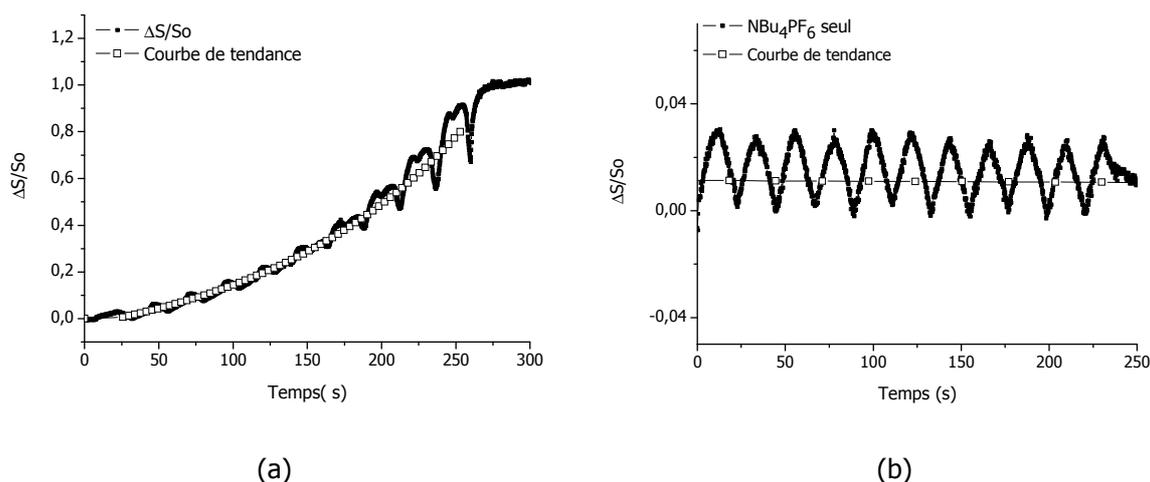


Figure 3-31 : Variations du signal réflectométrique et courbe de tendance de la croissance du PBT (a) et du sel de fond NBu_4PF_6 (b) pendant la polarisation, $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 10 cycles.

D'après le signal enregistré pour une solution dépourvue en monomère (figure 3-36-b), les oscillations correspondent toujours à la migration des anions présents dans la solution. Dans le cas de l'or, lorsque les anions se rapprochent de la surface, le signal diminue. Dans le cas du substrat d'ITO,

le signal augmente lorsque les anions approchent de l'électrode. Lors des simulations mathématiques réalisées sur le substrat d'ITO, le signal théorique pour le système silicium, ITO et $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{solvant}$ a une valeur S_0 de 1.116. Si l'épaisseur de la couche $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{solvant}$ est de 100nm et que l'indice de réfraction de cette couche augmente au voisinage du substrat (1.3571, indice choisi identique à celui utilisé lors la simulation réalisée sur substrat or), le signal théorique S calculé est de 1.133. La variation du signal réflectométrique est donc positive. Cependant, si l'on considère une épaisseur de 300nm, comme dans les calculs effectués avec le substrat d'or, le signal théorique est de 0.98. Ce qui conduit à une diminution du signal réflectométrique. Expérimentalement, sur substrat d'ITO, on observe une croissance du signal dès le début de la polarisation (figure 3-31-b), ce qui signifie que la couche d'anions/solvant au voisinage du substrat d'ITO serait moins importante qu'au voisinage de la surface d'or. Le substrat d'or est plus conducteur que la surface d'ITO. Les interactions entre les espèces chargées et le substrat d'or seraient donc plus importantes. La concentration en ions serait plus grande au voisinage de cette électrode. La courbe de tendance est également parallèle à l'axe des abscisses, il n'y a donc aucune adsorption sur la surface. Il y a autant d'ions qui s'en approchent et qui s'en éloignent.

En présence de monomères BT, la croissance du film au fur et à mesure des cycles est visible, la courbe de tendance augmente dès le début de polarisation. Tout comme l'or, les oscillations représentent le mouvement d'espèces chargées sur la surface de l'électrode. Lors du premier cycle, le signal réflectométrique augmente contrairement à celui étudié dans le cas de l'or pour les mêmes raisons que précédemment.

5.2. Influence des paramètres physico-chimiques

Les effets de la vitesse du balayage ou l'influence du sel de fond sur le signal réflectométrique ont également été réalisés sur substrat d'ITO. Les effets du débit et de la concentration en monomères ont également été étudiés. Vu les problèmes de stabilité de la couche d'or, ces deux derniers effets n'ont pas été étudiés sur le substrat d'or.

5.2.1. Effet du débit

D'après la représentation schématique de la cellule réflectométrique, sur la figure 3-13, il est montré que la solution peut être injectée à flux constant, par gravité. En faisant varier la hauteur du bécher contenant la solution, il est possible de faire varier le débit de la solution. Ainsi, quatre débits (D_0, D_1, D_2, D_3) ont été étudiés lors de l'électropolymérisation du BT dans 0.1M $\text{NBu}_4\text{PF}_6/\text{acétonitrile}$, pour une vitesse de $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et pour 10 cycles. D_0 correspond à un débit nul et $D_1 < D_2 < D_3$. La variation du signal réflectométrique au cours de l'électropolymérisation en statique (D_0) ou en écoulement (D_1, D_2, D_3) est représentée sur la figure 3-32.

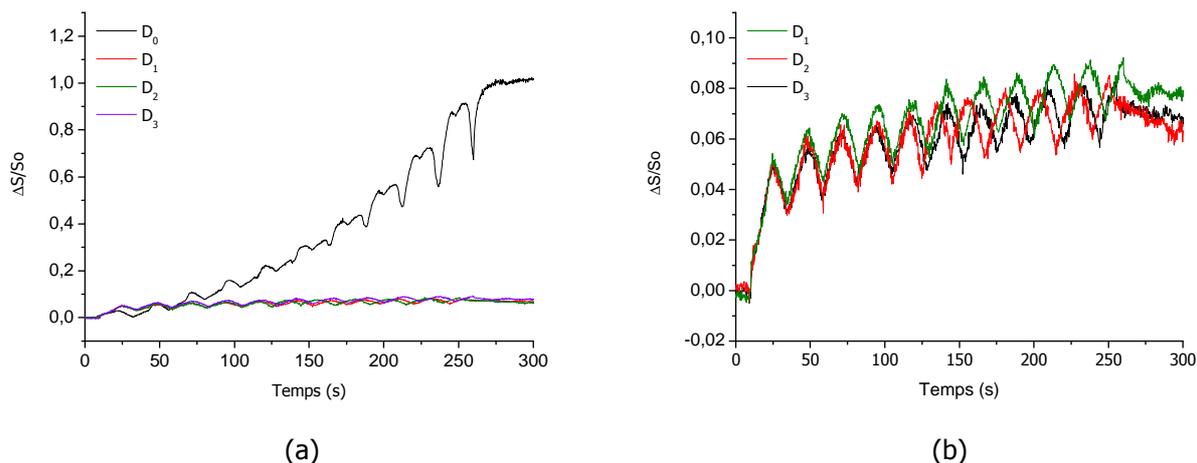


Figure 3-32 : Variations du signal réflectométrique lors de la formation du PBT, sel de fond NBu_4PF_6 , $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 10 cycles, pour différents débits et en statique (a), pour différents débits et pour la solution sans monomères

La variation du signal, lorsque le débit est nul, est plus grande et passe de 0 à 1.2 en valeur. Les oscillations du signal, lorsque la solution est injectée constamment, passent de 0 à 0.08. La formation du film PBT est donc plus importante dans le cas où le débit est nul. Les autres signaux sont moins marqués. Ceci indique la formation du film PBT sur la surface d'ITO mais en quantité beaucoup plus faible que celle formée en statique. Malgré l'apport continu de matières et notamment de monomères à l'interface substrat/solution, le débit perturbe la formation du film PBT. Ainsi, il est préférable que l'apport des monomères soit régi uniquement par un régime diffusionnel.

La figure 3-32-b montre les signaux pour les trois débits différents. Les quatre signaux présentent la même pente initiale au début du premier cycle, ce qui doit correspondre à l'arrivée des anions à l'interface. Il ne semble pas y avoir d'effet notable du débit dans la cellule à jet sur la formation du film polymère dans la gamme de débit étudié.

5.2.2. Concentration en 2,2'-bithiophène

L'électropolymérisation a toujours lieu dans $0.1\text{M NBu}_4\text{PF}_6/\text{acétonitrile}$, pour une vitesse de $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et 10 cycles. Les différents signaux obtenus sont enregistrés sur la figure 3-33.

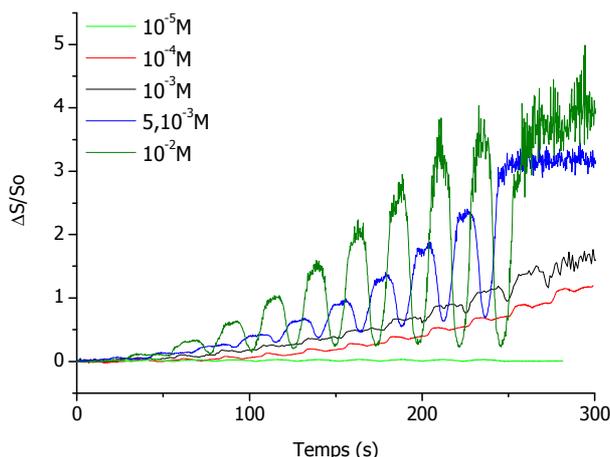


Figure 3-33 : Variations du signal réflectométrique de la synthèse du film PBT dans $0.1M$ NBu_4PF_6 , $100mV.s^{-1}$, 10 cycles, en fonction des différentes concentrations en BT

Lorsque la concentration en monomères augmente, le signal réflectométrique présente des oscillations de plus en plus prononcées avec des valeurs de maxima croissantes. D'après l'allure générale des courbes, plus la concentration en monomère augmente, plus l'épaisseur du film est grande. Pour une concentration en monomères de $10^{-2}M$, la valeur finale du signal est autour de 4 alors que pour une concentration de $10^{-4}M$, le signal finit à une valeur de 1 environ. Plus l'épaisseur de film est importante, plus la quantité d'anions pour assurer l'électroneutralité du film PBT est grande, ce qui explique l'amplitude croissante des oscillations.

Le phénomène de diffusion de la lumière apparaît de nouveau pour une concentration supérieure à $5.10^{-3}M$, l'épaisseur du film devenant trop grande.

5.2.3. Vitesse de balayage

La vitesse de balayage a été étudiée, toujours dans les mêmes conditions de synthèse du film PBT (figure 3-34).

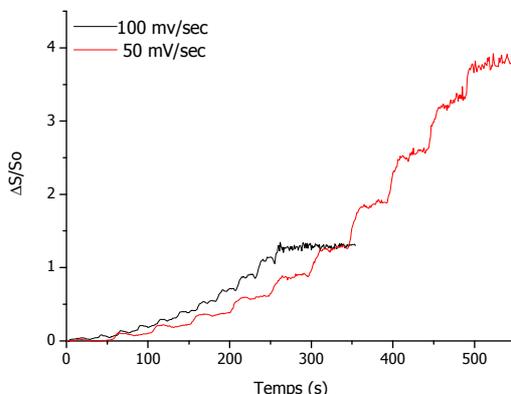


Figure 3-34 : Signal réflectométrique enregistré pour deux vitesses de balayage lors de la synthèse du film PBT dans $10^{-3}M$ BT, $0.1M$ NBu_4PF_6 , 10 cycles, pour deux vitesses de balayage.

Le signal réflectométrique atteint une valeur plus grande dans le cas d'une vitesse de balayage plus faible, ce qui indique une croissance de film PBT plus importante sur le substrat d'ITO. On retrouve la même tendance que sur le revêtement d'or.

5.2.4. Effet du sel de fond

Le deuxième sel de fond, LiClO_4 , a également été utilisé lors de l'électropolymérisation du BT sur ITO dans $0.1\text{M LiClO}_4/\text{acétonitrile}$ pour une vitesse de balayage de $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et pour 10 cycles.

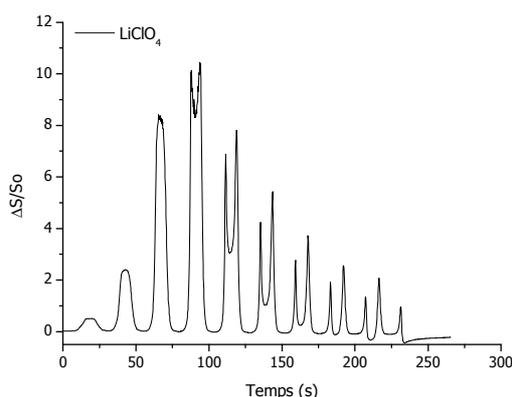


Figure 3-35 : Variations du signal réflectométrique lors de la formation du film PBT dans 10^{-3}M BT , $0.1\text{M LiClO}_4/\text{actéonitrile}$, 10 cycles.

Le signal réflectométrique possède de grandes oscillations en présence de LiClO_4 . Les amplitudes des oscillations atteignent des valeurs très fortes (supérieur à 8) par rapport à l'utilisation du sel support NBu_4PF_6 . Il a été montré précédemment que les oscillations sont dues à la croissance du film polymère et à l'apport d'anions dans le film. Il peut être supposé que plus les oscillations sont fortes, plus l'épaisseur du film est grande car plus l'apport d'anions et la croissance du film sont importants.

A partir du 4^{ème} cycle, le signal réflectométrique montre une augmentation puis une diminution des pics au fur et à mesure des cycles. La quantité de film PBT étant trop grande sur la surface, il y a inversion du facteur de sensibilité (de la même façon que dans le cas de l'oscillation du facteur A_s en fonction de l'épaisseur d'ITO, figure 3.17).

5.3. Observations des films en MEB

Deux images MEB du film PBT synthétisé sur substrat d'ITO sont représentées sur la figure 3-36. Les films sont obtenus pour 10 cycles, $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ et en présence des deux sels de fond, NBu_4PF_6 et LiClO_4 (0.1M).

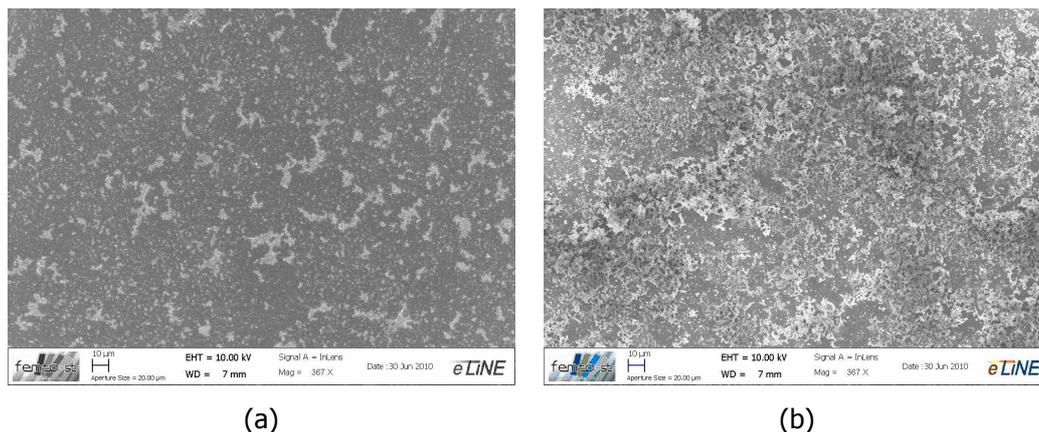


Figure 3-36 : Images MEB du film PBT synthétisé dans $10^{-3}M$ BT, 10 cycles, $100mV.s^{-1}$, dans $0.1M$ NBu_4PF_6 /acétonitrile (a) et $0.1M$ $LiClO_4$ /acétonitrile (b).

Quel que soit le film PBT, il y a toujours la présence d'agrégats. Les agrégats sont plus nombreux dans le cas du sel $LiClO_4$, que dans celui du sel NBu_4PF_6 .

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence un phénomène oscillatoire de l'indice de réfraction complexe des films polybithiophènes, par ellipsométrie spectroscopique. En effet, les indices n et K de film PBT mesurés oscillent selon l'oxydation et la réduction du film tout en augmentant au fur et à mesure de la croissance du film sur le substrat d'or. Des mesures d'absorbance en spectrophotométrie UV-Visible ont également été réalisées et les résultats obtenus confortent cette tendance. L'absorbance du film polybithiophène au cours de sa formation augmente et oscille selon l'état oxydé ou réduit. De plus, les mesures réalisées en spectrophotométrie UV-Visible, montrent que le film absorbe au maximum autour de 500nm et absorbe légèrement à 632.8nm.

La réflectométrie laser a mis en évidence une augmentation du signal au cours des différents cycles effectués. Ceci montre la croissance du film polymère sur les surfaces d'or et d'ITO. Un phénomène d'oscillations est également visible, quel que soit le substrat utilisé. Elles seraient dues à la migration des ions au niveau du film polymère pendant sa croissance.

Une étude systématique de l'influence des paramètres physico-chimiques de la variation du signal réflectométrique a ensuite été réalisée. Dans le cas de l'utilisation du substrat d'or, plus la vitesse de balayage est faible, plus le signal réflectométrique est élevé. Ceci met en évidence une épaisseur de film électrodéposé plus élevée. Le signal réflectométrique montre également des oscillations plus grandes dans le cas de l'utilisation du sel de fond $LiClO_4$, par rapport à NBu_4PF_6 . Ceci peut s'expliquer par une épaisseur de film polymère plus grande lorsque le film est synthétisé dans $LiClO_4$. De plus, la réflectométrie laser a également permis de mettre en évidence un problème d'adhérence de la couche d'or sur le support de silicium qui entraîne une partie de la chute du signal dès polarisation.

Dans le cas du substrat d'ITO, les variations de signal montrent une augmentation des oscillations et du signal, en général, quel que soit la vitesse de balayage et quel que soit le sel de fond utilisé. Des effets de débit et de concentrations en monomères ont également été étudiés. L'écoulement de la solution dans la cellule réflectométrique perturbe la formation du film polymère, les signaux présentant de très faibles variations par rapport à un débit nul. Plus la concentration en monomères augmente, plus le signal augmente et plus les amplitudes des oscillations sont importantes. Ainsi, plus l'épaisseur du film électroformé sur la surface d'ITO est élevée.

Afin d'obtenir une épaisseur des films polymères moins importante sur les différents substrats, il faudrait changer les différents paramètres électrochimiques. Les vitesses de balayage pourraient être choisies plus grandes, l'électrolyte pourrait être modifié en changeant le sel de fond ou le solvant, afin de limiter le nombre et la taille des agrégats de film. Le couplage entre la voltamétrie et la réflectométrie laser a montré que l'interprétation des signaux était délicate, les différentes étapes électrochimiques étant nombreuses. D'autres techniques électrochimiques pourraient être utilisées, comme la chronoampérométrie ou la chronopotentiométrie. De plus, il serait intéressant de suivre *in-situ* les variations de l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche interférométrique durant la formation du film polymère.

Références bibliographiques

[1] 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)

[2] E. M. Furst, E. S. Pagac and R. D. Tildon

"Coadsorption of polylysine and the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide on silica"
Industrial and Engineering Chemistry Research, 35, 1566-1574 (1996)

[3] J. C. Dijt, M. A. Cohen Stuart and G. J. Fleer

"Reflectometry as a tool for adsorption studies"
Advances in Colloid and Interface Science, 50, 79-101 (1994)

[4] J. W. T. Lichtenbelt, W. J. M. Heuvelsland, M. E. Oldenzeel and R. L. Zsom

"Adsorption and immunoreactivity of proteins on polystyrene and on silica. Competition with surfactants"
Colloids and Surfaces B : Biointerfaces, 1, 75-82 (1993)

[5] T. Roques-Carmes

"Potentialité de la réflectométrie laser à angle fixe pour l'étude des propriétés d'adsorption/désorption du polyvinylimidazole sur des substrats diélectriques et métalliques."
Thèse, Université de Franche-Comté (2002)

[6] P. B. Johnson and R. W. Christy

"Origin of the reference: Optical constants of transition metals"
Physical Review B, 9, 50-56 (1974)

[7] M. Born and A. Wolf

"Principles of optics, electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light",
Pergamon Press, (1970)

[8] Y. Furukawa

"Electronic Absorption and Vibrational Spectroscopies of Conjugated Conducting Polymers"
The Journal of Physical Chemistry, 100, 15644-15653 (1996)

[9] A. Bock, A. Topeters and C. Kryschi

"A spectroscopic study of the growth and redox processes of electrodeposited polybithiophene films"
Synthetic Metals
Indo-French Workshop on Electronic Conducting Polymers, 75, 133-139 (1995)

[10] Q.-T. Vu, M. Pavlik, N. Hebestreit, J. Pflieger, U. Rammelt and W. Plieth

"Electrophoretic deposition of nanocomposites formed from polythiophene and metal oxides"
Electrochimica Acta, 51, 1117-1124 (2005)

[11] A. R. Forouhi and I. Bloomer

"Optical properties of crystalline semiconductors and dielectrics"
Physical Review B, 38, 1865 -1874 (1988)

[12] A. R. Forouhi and I. Bloomer

"Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics"
Physical Review B, 34, 7018-7026 (1986)

[13] D. Gonçalves and E. A. Irene

"Fundamentals and applications of spectroscopic ellipsometry"

Quimica Nova, 25, 794-800 (2002)

[14] A. Hamnett

"An ellipsometric study the nucleation and growth of polythiophene films"
Electrochemical Science and Technology, (1988)

[15] G.E.Jellison

"Optical functions of silicon determined by two-channel polarization modulation ellipsometry"
Optical Materials, 1, 41-47 (1992)

[16] Y. Yang, X. W. Sun, B. J. Chen, C. X. Xu, T. P. Chen, C. Q. Sun, B. K. Tay and Z. Sun

"Refractive indices of textured indium tin oxide and zinc oxide thin films"
Thin Solid Films, 510, 95-101 (2006)

[17] M. R. Böhmer, E. A. van der Zeeuw and G. J. M. Koper

"Kinetics of particle adsorption in stagnation point flow studied by optical reflectometry"
Journal of Colloid and Interface Science, 197, 242-250 (1998)

[18] R. A. Hayes, M. R. Böhmer and L. G. J. Fokkink

"A study of silica nanoparticle adsorption using optical reflectometry and streaming potential techniques"
Langmuir, 15, 2865-2870 (1999)

[19] C. C. Buron, C. Filiâtre, F. Membrey, H. Perrot and A. Foissy

"Mass and charge balance in self-assembled multilayer films on gold. Measurements with optical reflectometry and quartz crystal microbalance"
Journal of Colloid and Interface Science, 296, 409-418 (2006)

[20] T. Roques-Carmes, F. Membrey

"Study of the effect to small ions as a key parameter in the adsorption of polyvinylimidazole on silica and gold"
Journal of Colloid and Interface Science, 256, 273-283 (2002)

[21] T. Roques-Carmes, F. Membrey, M. Kaisheva, C. Filiâtre and A. Foissy

"Reflectometric study of the adsorption of poly(vinyl imidazole) on a gold electrode, effects of pH, and applied potential"
Journal of Colloid and Interface Science, 299, 504-512 (2006)

[22] J. Dejeu

"Films de deux polymères auto-assemblés: chlorhydrate de polyallylamine (PAH) et polystyrène sulfonate de sodium (PSS): mécanisme de croissance et stabilité",
Thèse, Université de Franche-Comté (2007)

[23] G. Garcia and C. D. Garcia

"Reflectometry applied to electrochemically generated phenoxy radical adsorption monitoring"
Journal of Electroanalytical Chemistry, 519, 53-59 (2002)

[24] A. Hamelin and A. M. Martins

"Cyclic voltammetry at gold single-crystal surfaces. Part 2. Behaviour of high-index faces"
Journal of Electroanalytical Chemistry, 407, 13-21 (1996)

[25] D. J. Trevor, C.E.D Chidsey, Loiacono, D.N.

"In situ Scanning-Tunneling Observation of roughening, annealing, and dissolution of gold (111) in an electrochemical cell"
Physical Review Letters, 62, 929-932 (1988)

[26] R. P. Frankenthal and D. E. Thompson

"The anodic behavior of gold in sulfuric acid solutions"
Journal of Electrochemical Society., 123, 799-804 (1976)

[27] J. N. Gaur and G. M. Schmid

"Electrochemical behavior of gold in acidic chloride solutions"
Electroanalytical Chemistry, 24, 279-286 (1970)

CHAPITRE 4

ADHÉSION DE PARTICULES SUR SURFACES MÉTALLIQUES ET SUR FILMS ÉLECTROPOLYMÉRISÉS

Le dépôt électrophorétique de particules composites silice/latex a été réalisé sur un substrat métallique puis sur un substrat fonctionnalisé par les films polymères décrits précédemment. Ces particules, constituées de nanoparticules inorganiques adsorbées sur une particule organique de taille plus importante de l'ordre du micromètre, sont utilisées en tant que particule composite modèle. L'intérêt de ce type de particules est multiple. En effet les nanoparticules apportent la fonctionnalité tandis que les microparticules permettent le transport électrophorétique des particules vers le substrat. Ces dernières peuvent également, de par leur nature, contribuer aux propriétés du revêtement. Compte tenu de la grande diversité de la nature des particules nano-ou micrométriques ainsi que de la possibilité de fonctionnaliser leur surface, ces colloïdes organo-minéraux assemblés sur des substrats, offrent un fort potentiel de fabrication de matériaux multifonctionnels aux propriétés innovantes (optiques, mécaniques...) [1].

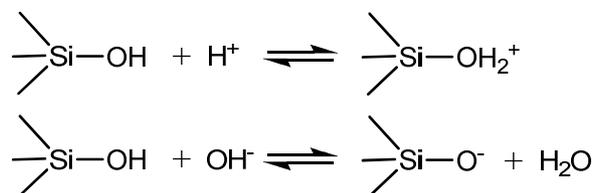
Après avoir rappelé brièvement les modèles décrivant l'interface solide/liquide, nous présenterons dans ce chapitre les techniques de caractérisation des particules (taille et charge) et le dispositif utilisé pour réaliser le dépôt de particules. Les différentes forces à longues et courtes portées auxquelles sont soumises les particules dans la cellule seront ensuite décrites ainsi que les interactions particule/substrat et particule/particule qui entrent en jeu dans le dépôt de ces particules. Après avoir caractérisé les particules en solution, il a été nécessaire, dans un premier temps, de déterminer les conditions optimales d'adhésion de ces particules composites sur des substrats métalliques avant de réaliser leur dépôt sur les films polymères. Le dépôt électrophorétique de particules de latex a déjà fait l'objet d'études au laboratoire [2, 3]. Ainsi, Céline Pignolet dans le cadre de sa thèse a étudié les effets de différents paramètres physico-chimiques sur le dépôt de particules de latex sur substrats métalliques: débit, polarisation, concentration en particules, nature et concentration en tensioactifs, nature des contre-ions [2]. Dans notre étude, le débit, la polarisation, la nature et la concentration en tensioactifs ont été choisies en se basant sur ses résultats. L'influence de la concentration en particules, de la concentration en tensioactif et de la nature de son contre-ion, du pH et de la nature du substrat sur le dépôt des particules composites sera analysée. Après avoir sélectionné les conditions expérimentales afin d'obtenir un dépôt uniforme de particules composites sur les substrats métalliques, le dépôt de ces particules est réalisé sur les films polymères obtenus par électropolymérisation.

1. Techniques de caractérisation des particules

1.1. Modèle de la double couche

Les particules et les substrats acquièrent une charge de surface (ou charge structurale σ_0) lorsqu'ils sont introduits dans un milieu polaire tel que l'eau. L'origine de cette charge peut être due à l'ionisation ou la dissociation des sites de surface, à l'adsorption ou la désorption d'ions...

La surface des oxydes et des hydroxydes en milieu aqueux sera essentiellement constituée de groupements hydroxyles [4]. Différentes réactions sont alors possibles en surface. Par exemple dans le cas de particules de silice en suspension dans l'eau, la réaction des groupements silanols de surface, notés ≡Si-OH conduit à une charge de surface qui dépend du pH de la solution. Les équilibres réactionnels au niveau de la surface sont écrits de la même façon que les équilibres chimiques en solution :



Ainsi par des mesures de variation de pH, il est possible de déterminer, sous certaines conditions, la charge de surface de particules. Entre la surface du solide et le cœur de la solution, il existe une zone, appelée interface solide/liquide, où l'organisation des molécules de solvant et la concentration en ions et en additifs seront différentes de celles au cœur de la solution. Différents modèles décrivent l'interface solide/liquide. Le modèle le plus souvent utilisé est le modèle de Gouy-Chapman, plus connu sous le nom de modèle double-couche. L'interface est alors considérée comme une double couche constituée :

- d'une couche interne formée par la surface chargée et les molécules de solvant adsorbées (figure 4-1-a).

- d'une couche externe appelée couche diffuse où les ions ont des interactions électrostatiques avec la surface (figure 4-1-b). Ainsi les ions de charge opposée à celle de la surface (appelés contre-ions) sont en plus forte concentration que les ions de même charge que la surface (appelés co-ions). Les contre-ions, plus ou moins hydratés, ont une taille finie et ne peuvent approcher qu'à une certaine distance d de la surface qui dépend des couches d'hydratation de l'ion et de la surface. La couche diffuse s'étend du plan d , appelé également plan externe d'Helmholtz (PEH) par les électrochimistes, jusqu'à une distance où on retrouve l'électroneutralité de la solution.

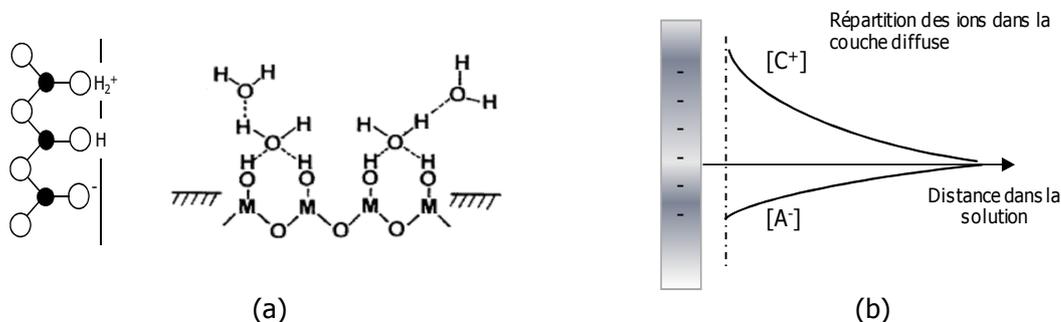


Figure 4-1: Ionisation de la surface et adsorption de molécules d'eau dans la couche interne (a), répartition des contre-ions (C^+) et des co-ions (A^-) dans la couche diffuse (b).

Ce modèle a été modifié par Stern qui a pris en compte les ions spécifiquement adsorbés sur la surface, c'est-à-dire les ions qui peuvent pénétrer dans la couche interne et former des liaisons spécifiques avec la surface. L'interface est alors constituée de la surface du solide, d'une couche compacte comprenant les ions adsorbés spécifiquement et de la couche diffuse. On parle alors d'un modèle triple-couche ou modèle de Gouy-Chapman-Stern (figure 4-2).

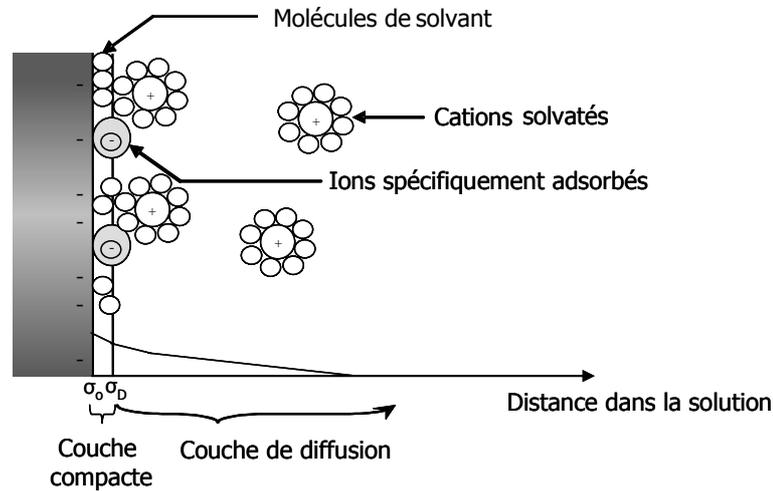


Figure 4-2: Modèle triple-couche électrique d'après Goodwin [5].

La couche interne a une épaisseur de l'ordre d'un rayon d'ion hydraté, c'est-à-dire environ 0.5 nm. Nous verrons plus loin dans ce chapitre qu'il est nécessaire d'estimer l'épaisseur de la couche diffuse. A chacune de ces couches sont associés une densité de charge et un potentiel. La variation du potentiel dans la couche diffuse peut être décrite par une décroissance exponentielle :

$$\psi(x) = \psi_d \cdot \exp(-\kappa x) \quad (4.1)$$

où x est la distance au plan d , κ la constante de Debye (en m^{-1}) et ψ_d le potentiel dans le plan d . Cette expression est la solution de Debye-Huckel obtenue à partir de la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann en prenant certaines hypothèses [6].

La constante de Debye κ est définie par :

$$\kappa = \left[\frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k T} \sum_i z_i^2 n_{i\infty} \right]^{1/2} \quad (4.2)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_r la permittivité diélectrique relative du milieu, e la charge électronique, k la constante de Boltzmann et T la température, $n_{i\infty}$ la densité des ions (nombre d'ions par m^3) dans la solution (loin de la surface) et z_i la charge des ions i . Elle peut aussi être exprimée en fonction de la force ionique :

$$\kappa = \left(\frac{2000 \cdot F^2 \cdot I}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot RT} \right)^{1/2} \quad (4.3)$$

avec F la constante de Faraday ($96500 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

La force ionique I dépend de la concentration et de la charge des ions :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (4.4)$$

avec z_i la charge des ions i et C_i leur concentration (M).

L'inverse de la constante de Debye κ^{-1} a la dimension d'une longueur, appelée longueur de Debye. Elle donne une estimation de l'épaisseur de la couche diffuse et traduit la portée des interactions du potentiel électrique dans la couche diffuse. Plus la concentration ionique sera élevée et plus la charge des ions sera grande, plus la longueur de Debye sera faible, par conséquent plus la portée des interactions sera courte. Par exemple pour des particules en suspension dans une solution saline de chlorure de sodium à 0.1mM, sa valeur est de 30nm, tandis qu'elle chute à 3nm si la concentration en sel est de 10mM.

1.2. Taille des particules

La taille des particules est déterminée par diffusion dynamique de la lumière au moyen d'un granulomètre laser (zetasizer 4, Malvern). Cette technique également appelée spectroscopie de corrélation de photons (PCS) est basée sur la mesure du mouvement brownien des particules. Les particules en mouvement sous l'effet de l'agitation thermique sont freinées par la force de friction due au liquide. Le coefficient de diffusion de la particule est défini par le rapport de l'énergie thermique par cette force de friction. Pour une particule sphérique, il est possible à partir de l'expression du coefficient de diffusion d'en déduire le diamètre hydrodynamique de la particule. Ce diamètre est donné par la loi de Stokes-Einstein :

$$d_H = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (4.5)$$

avec k la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité du milieu, D le coefficient de diffusion. Ainsi, à une température donnée et connaissant la viscosité de la solution, la taille des

particules est obtenue à partir de la détermination de leur coefficient de diffusion. Le diamètre hydrodynamique prend en compte le diamètre de la particule mais aussi l'épaisseur de la couche constituée des molécules d'eau et des ions qui l'entourent et qui se déplacent avec la particule.

Le principe de la mesure consiste à éclairer les particules par un faisceau laser, l'intensité de la lumière diffusée est ensuite détectée avant d'être traitée par un logiciel pour déterminer une fonction de corrélation et remonter à la distribution en taille des particules en utilisant un algorithme. La conversion de l'intensité lumineuse en distribution de taille est obtenue par la théorie de Mie. Dans cette théorie, la particule est modélisée comme une sphère décrite par son indice de réfraction complexe $\hat{n} = A + iB$ où A est la partie réelle et B la partie imaginaire définie comme l'indice d'absorption (figure 4-3).

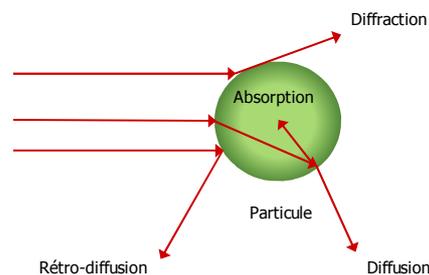


Figure 4-3: Interaction entre la lumière et une particule.

Cette technique, basée sur le mouvement brownien des particules, est utilisable pour des particules de diamètre submicronique à nanométrique. Plus les particules sont grosses, plus elles se déplacent lentement et moins elles diffusent la lumière.

Afin d'effectuer des mesures de taille de particule par cette technique, il faut donc imposer la température, connaître la viscosité et l'indice de réfraction de la solution ainsi que l'indice de réfraction de la particule. Il est également nécessaire d'optimiser la concentration en particules dans la suspension afin d'avoir suffisamment d'intensité diffusée et afin que le déplacement des particules ne soit pas gêné par la présence des autres particules pendant le temps de la mesure.

1.3. Potentiel zêta des particules

Lorsqu'une particule est en mouvement, elle se déplace avec les ions et les molécules d'eau qui lui sont liés. Il existe donc une zone qui limite le nuage d'ions et de molécules de solvants entraînés par la particule et ceux restants dans la solution. Cette limite est appelée plan de glissement ou plan de cisaillement. Expérimentalement il est possible de mesurer la vitesse de déplacement des particules (mobilité électrophorétique) et d'en déduire le potentiel électrocinétique ou potentiel zêta (ζ) qui correspond à la valeur du potentiel au niveau du plan de cisaillement. Le potentiel zêta sera utilisé pour caractériser l'adsorption des tensioactifs sur les particules et pour calculer les forces d'interactions entre particules et entre une particule et le substrat.

1.3.1. Principe de mesure de la mobilité électrophorétique

Le principe consiste à mesurer le déplacement des particules dans une cellule, à une vitesse V ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), sous l'action d'un champ électrique E ($\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$). La mobilité électrophorétique μ est définie comme étant le rapport entre la vitesse de déplacement de la particule ($V = d/t$) sur le champ électrique appliqué ($E = U/L$) :

$$\mu = \frac{V}{E} \quad (4.6)$$

L'unité de la mobilité électrophorétique s'exprime donc :

$$\mu = \frac{d \cdot L}{U \cdot t} \quad \text{en } \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (4.7)$$

Le système de mesures est un appareil de microélectrophorèse (Rank Brothers II). Il se compose d'une cellule de mesure en verre surmontée de deux électrodes de platine platinées, d'un système optique permettant de visualiser les particules à l'écran, d'un potentiostat permettant d'imposer la tension et d'un milliampèremètre mesurant les intensités. Un chronomètre digital, au 1/100 de seconde permet de donner le temps que met la particule pour parcourir une distance donnée. La suspension contenant les particules est placée dans une cellule parallélépipédique d'une longueur (L) de 5cm (figure 4-4). La différence de potentiel (U), d'environ 100V, est appliquée entre les deux électrodes de platine. Les mesures de vitesse de particules sont effectuées pour une dizaine de particules. La valeur de la mobilité électrophorétique est obtenue en faisant la moyenne de ces valeurs mesurées.

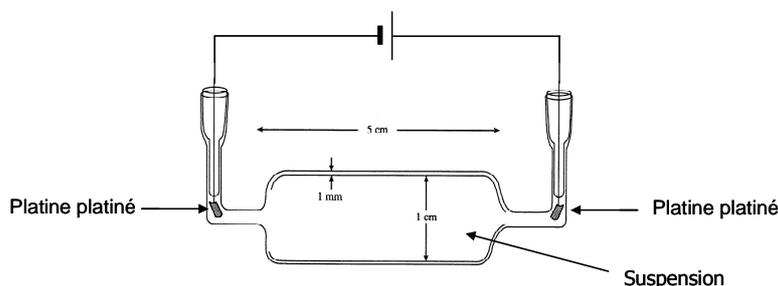


Figure 4-4: Cellule rectangulaire.

1.3.2. Détermination du potentiel zêta

Une fois la mobilité électrophorétique déterminée, il est possible de calculer le potentiel zêta ζ à l'aide de la relation suivante [6, 7]:

$$\mu = \frac{2}{3} \left(\frac{\varepsilon \zeta}{\eta} \right) \cdot f(\kappa a) \quad (4.8)$$

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. Deux bornes sont possibles qui découlent des valeurs de κa .

Ainsi quand $\kappa a \ll 1$, la fonction $f(\kappa a)$ tend vers 1, la relation devient la relation de Hückel [8]:

$$\zeta = \frac{3}{2} \frac{\mu \eta}{\varepsilon} \quad (4.9)$$

Cette condition sous-entend que le diamètre de la particule est inférieur à l'épaisseur de la couche diffuse.

Et quand $\kappa a \gg 1$, la fonction $f(\kappa a)$ tend vers 1.5, la relation obtenue est alors celle de Smoluchowski [9]:

$$\zeta = \frac{\mu \eta}{\varepsilon} \quad (4.10)$$

Cette relation considère que le diamètre des particules est grand par rapport à l'épaisseur de la couche diffuse. Les particules composites utilisées dans cette étude ont un diamètre de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, et l'épaisseur de cette couche diffuse étant de quelques dizaines de nanomètres, nous utiliserons donc la relation de Smoluchowski pour calculer le potentiel zêta.

2. Dispositif expérimental utilisé pour le dépôt électrophorétique

Le dépôt électrophorétique est réalisé à l'aide d'un dispositif conçu au laboratoire [3]. Il est constitué d'une cellule à écoulement laminaire et d'un système optique. Cette cellule a comme particularité d'apporter en continu le flux de particules vers l'électrode. La plupart des cellules utilisées lors des dépôts électrophorétiques ne permet pas l'apport de matière, la solution reste statique et le nombre de particules présentes dans la solution s'appauvrit. Un système de visualisation permet également de suivre le dépôt de particules sur la surface du substrat, qu'il soit transparent ou non. Ce dispositif utilisé a été présenté en détail dans la thèse de C. Pignolet [2].

2.1. La cellule transparente d'adhésion (TAC)

La figure 4-5 représente un schéma de la cellule en vue de dessus. Le liquide s'écoule dans un canal, entre deux plaques parallèles en polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Le haut de la figure montre le bouchon amovible équipé d'une électrode métallique, une pastille circulaire de surface 1cm^2 qui joue le rôle d'électrode de travail (cathode). Un fil d'argent, inséré au travers du bouchon fait office d'électrode de référence Ag/AgCl. Sa préparation a été décrite dans le deuxième chapitre. L'autre plaque de PMMA contient une fenêtre de verre, recouverte d'un film d'oxyde d'étain indium électriquement conducteur, agissant à la fois comme une fenêtre, donc transparente, et comme une contre-électrode. Les électrodes sont reliées à un potentiostat (Voltalab PST 006) ; l'intensité et le potentiel sont enregistrés avec le logiciel Voltmaster IV.

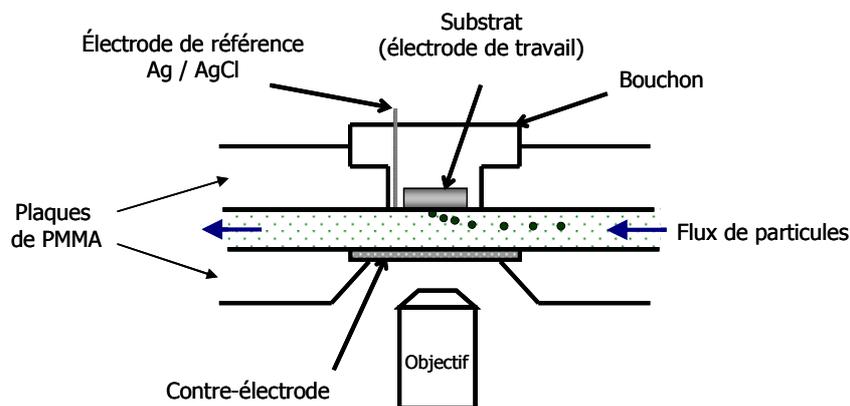


Figure 4-5: Schéma de la cellule transparente d'adhésion.

2.2. Observation des particules

La visualisation du dépôt électrophorétique des particules se fait grâce à un ensemble microscope/système vidéo, représenté sur la figure 4-6. Le système optique comprend un microscope équipé d'un objectif longue frontale ($\times 20$) et relié à une caméra. Cet ensemble permet la visualisation in situ, du déplacement des particules dans la cellule et de leur dépôt sur la surface de la cathode. Un magnétoscope enregistre en continu les images qui proviennent de la caméra. Ces enregistrements permettent ensuite la capture d'images et leur analyse par un logiciel (Essilab, ARIES ou Elix, MICROVISION Instruments) après expérience. Ce système étant basé sur la microscopie optique, l'observation du comportement des particules au voisinage de l'électrode est possible lorsque leur taille est de l'ordre du micromètre. Le taux de recouvrement, la répartition des objets et leur morphologie peuvent alors être déterminés. Pour des particules de taille submicronique, il est possible de suivre leur dépôt, leur désorption, la formation d'agrégats mais l'analyse d'image n'est pas

réalisable du fait que la qualité des images est insuffisante. Toutefois ce dispositif est utilisé dans notre étude afin de sélectionner les conditions expérimentales permettant de réaliser un dépôt des particules sur les films polymère. L'observation ultérieure au MEB de l'électrode après lavage et séchage permet d'étudier la répartition des particules à la surface du substrat.

Le flux de particules dans la cellule est obtenu par gravité (différence de niveau entre deux erlenmeyers). Une pompe péristaltique permet de recycler la solution et ainsi de maintenir le débit constant.

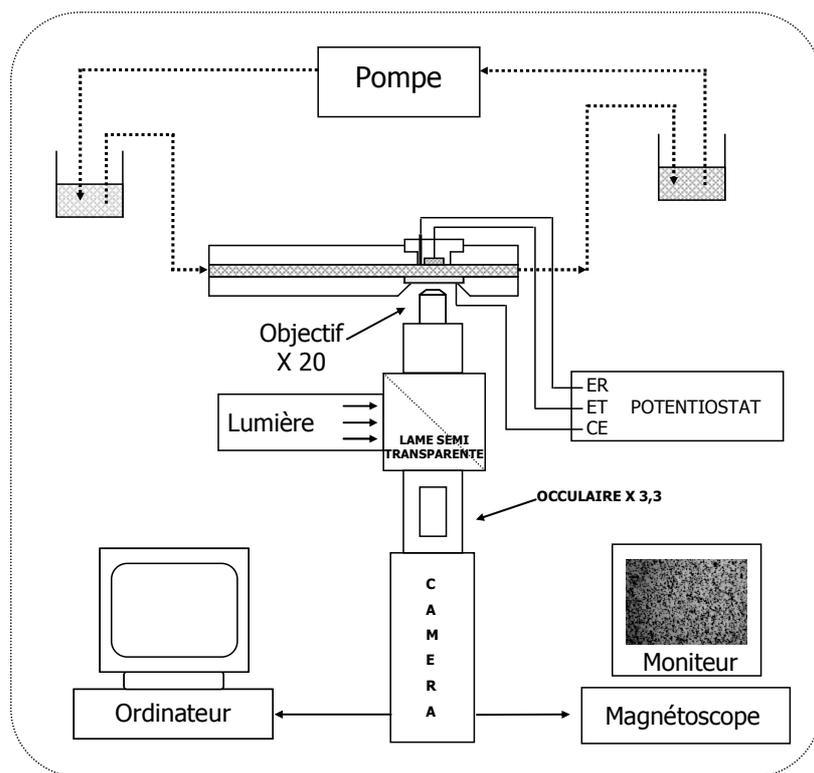


Figure 4-6: Appareil d'observation du dépôt électrophorétique des particules.

2.3. Hydrodynamique dans la cellule

L'écoulement de la suspension dans la cellule est un paramètre important et le débit de la solution doit être contrôlé. La géométrie de la cellule a été déterminée afin d'avoir un écoulement laminaire. Le canal a une épaisseur e de 2mm, une largeur l de 20mm et une longueur L de 200mm (figure 4-7).

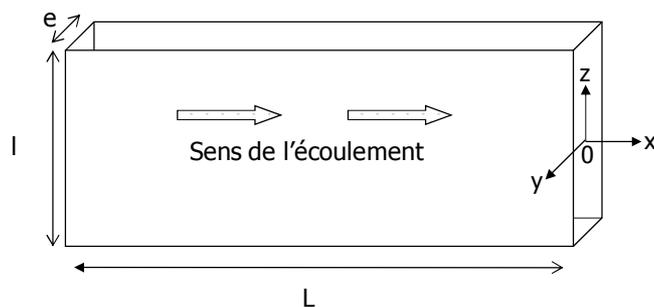


Figure 4-7: Représentation du canal d'écoulement.

Un écoulement laminaire est défini par une vitesse du fluide indépendante du temps, mais fonction de la géométrie du canal dans lequel il s'écoule et du plan de cisaillement. Dans ce type de canal, considéré unidirectionnel selon l'axe x , le profil de vitesse est parabolique, pour un fluide incompressible en écoulement stationnaire (figure 4-8). Il a été montré expérimentalement par mesure de la vitesse des particules, selon les différents plans de cisaillement entre l'électrode de travail et la contre-électrode (direction y), que le profil de vitesse V_x suivait bien un profil parabolique avec une vitesse maximale au centre de la cellule [3].

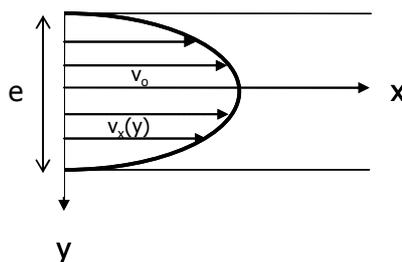


Figure 4-8: Ecoulement du fluide dans la cellule (vue de dessus).

L'écoulement de la solution au voisinage des électrodes peut être perturbé par la présence d'objets tels que des particules déjà déposées ou des agrégats de films polymères observés sur les films obtenus par électropolymérisation. Ainsi lors de l'écoulement de la suspension dans le canal, la présence de ces objets sur la paroi va modifier la trajectoire des autres particules qui arrivent à son voisinage (figure 4-9). Une zone d'ombre est créée derrière l'objet et sa surface dépend de la taille et de la charge de l'objet et du débit du fluide. Elle est caractérisée par un coefficient de blocage C_{Ih} . Les calculs effectués dans les conditions expérimentales de nos études montrent que ce coefficient est faible [10]. Néanmoins il est suffisant pour empêcher le recouvrement total de la surface par les particules au cours des expériences de dépôts de particules. Dans la configuration géométrique de la cellule décrite ci-dessus, Adamczyk *et al.* [11] ont montré théoriquement qu'il est impossible d'obtenir un recouvrement complet de la surface, sans l'effet de forces extérieures [12].

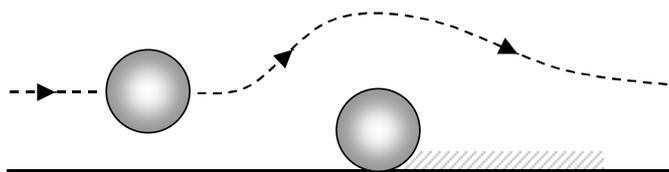


Figure 4-9: Représentation de la trajectoire d'une particule se déplaçant le long d'une surface et interagissant avec une particule déjà déposée ainsi que de la zone d'ombre en résultant [2].

Par ailleurs l'ajout de particules dans la solution peut perturber l'écoulement du fluide. L'effet des particules sur le flux peut être négligé tant que la fraction volumique en particules reste inférieure à 5% soit environ 10^{11} particules.cm⁻³ [13]. Afin de se placer dans ces conditions, les expériences de dépôts de particules seront toujours réalisées à des concentrations en particules inférieures à cette valeur.

2.4. Forces s'exerçant sur les particules dans la cellule

Le dépôt électrophorétique des particules sur un substrat peut être décomposé en trois étapes : le transport des particules dans la solution, la migration de ces particules vers l'électrode et leur adsorption sur le substrat. Nous venons de voir que le transport des particules dans la cellule est assuré par l'écoulement laminaire, c'est-à-dire par la force hydrodynamique \vec{F}_h pour les particules de taille micrométrique. Dans ce dispositif la force extérieure qui induit la migration des particules vers l'électrode est la force électrophorétique \vec{F}_e . Les particules sont en plus soumises à la gravité \vec{G} et à la poussée d'Archimède $\vec{\Pi}$. Ces forces, dites de longues portées, sont orthogonales entre elles (figure 4-10). La résultante de toutes ces forces contrôle donc le déplacement des particules dans la cellule.

L'adsorption des particules sur le substrat est régie par des forces à courtes portées qui résultent des différentes interactions entre la surface des particules et celle du substrat (interactions de van der Waals, de double-couche, spécifiques). Elles seront décrites dans le paragraphe suivant.

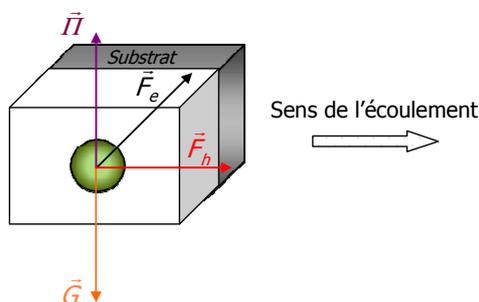


Figure 4-10: Forces s'exerçant sur une particule dans la cellule.

- La force hydrodynamique

Dans un écoulement laminaire, la force de Stokes (figure 4-11), pour une sphère se traduisant à la vitesse V_x , est déterminée à partir de l'équation de Stokes et s'exprime par la relation suivante [6]:

$$\vec{F}_h = 6\pi \cdot \eta \cdot a \cdot \vec{V}_x \quad (4.11)$$

avec η la viscosité de la solution, a le rayon de la particule et V_x la vitesse translationnelle de la particule. Par ailleurs, du fait du gradient de vitesse, la particule roule sur elle-même.

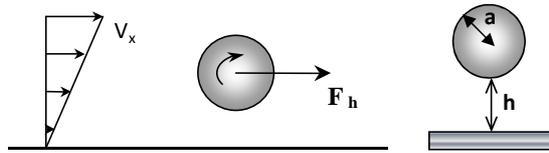


Figure 4-11: Particule dans un écoulement laminaire.

Au voisinage de la paroi, la force hydrodynamique est modifiée. L'expression comprend un terme multiplicatif, fonction de la distance sans dimension H entre la particule et la paroi ($H=a/h$). Par exemple, Goldman *et al.* [14] proposent la relation suivante :

$$\vec{F}_h = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot a \cdot \vec{V}_x \left(1 + \frac{9}{16} \frac{1}{H+1} \right) \quad (4.12)$$

Le déplacement des particules dans un fluide dépend du type d'écoulement mais également pour les particules de taille inférieure au micromètre, de leur mouvement brownien. Le nombre de Péclet permet de définir l'importance relative du transport par diffusion de la masse par rapport au transport par convection.

$$Pe = \frac{Va}{D_\infty} \quad (4.13)$$

avec V la vitesse de l'écoulement, a le rayon des particules et D le coefficient de diffusion des particules défini précédemment ($D=kT/6\pi\eta a$). Pour un écoulement laminaire, le nombre de Péclet s'écrit en fonction du gradient de cisaillement G :

$$Pe = \frac{Ga^2}{D_\infty} \quad (4.14)$$

Les valeurs du nombre de Péclet calculé pour un débit dans la cellule de $3\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, à 20°C sont données dans le tableau 4-1. Dans nos conditions expérimentales et pour les particules dont la taille est proche du micromètre, le nombre de Péclet est de l'ordre de l'unité, le transport des particules est alors régi par la force hydrodynamique. Dans le cas de particules nanométriques, le nombre de Péclet calculé étant très inférieur à 1, les phénomènes de diffusion sont prédominants dans le mouvement des particules.

Diamètre des particules	1 μm	500nm	100nm	10nm
Coefficient de diffusion $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$4.29 \cdot 10^{-13}$	$8,59 \cdot 10^{-13}$	$4.29 \cdot 10^{-12}$	$4.29 \cdot 10^{-11}$
Nombre de Péclet	2.1	0.27	$2.18 \cdot 10^{-3}$	$2.18 \cdot 10^{-6}$

Tableau 4-1: valeurs du coefficient de diffusion et du nombre de Péclet pour différents diamètres de particules sphériques à une température de 20°C .

- La force électrophorétique

La force électrophorétique joue un rôle très important dans le dépôt des particules, elle doit être suffisante pour déplacer les particules vers le substrat. Une particule chargée en suspension dans un liquide infini et soumise à un champ électrique, va se déplacer sous l'effet de la force électrophorétique \vec{F}_e . Pour une épaisseur de la double couche κ^{-1} très inférieure au rayon a de la particule, cette force est définie par [15]:

$$\vec{F}_e = \frac{3}{2} \varepsilon \cdot \zeta \cdot a \cdot \vec{E} \quad (4.15)$$

où ε est la permittivité du fluide, ζ est le potentiel zêta de la particule, a est le rayon de la particule et E le champ électrique appliqué au centre de la particule.

De même que pour la force hydrodynamique, lorsque la particule s'approche de la surface de l'électrode, la force électrophorétique est modifiée par la présence de la paroi. Son expression est alors complexe [15].

- La force de gravité et la poussée d'Archimède

La particule en suspension dans la solution est également soumise à la résultante de la force de gravité et la poussée d'Archimède :

$$\vec{F}_g + \vec{F}_b = (m_p - m_f) \vec{g} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot a^3 (\rho_p - \rho_f) \vec{g} \quad (4.16)$$

avec m_p et m_f les masses de la particule et de la solution déplacée, g l'accélération de la pesanteur et ρ_p et ρ_f les masses volumiques de la particule et de la solution, respectivement.

3. Interactions particule-particule et particule-substrat

Les forces qui entrent en jeu lors des interactions entre particules dans la solution et au voisinage de l'électrode et également lors de l'adsorption des particules sur le substrat peuvent être classées en deux catégories : *les forces décrites par la théorie DLVO et les forces spécifiques*.

3.1. Théorie DLVO

Le nom DLVO provient des noms des chercheurs ayant proposés cette théorie : Derjaguin et Landau et Verwey et Overbeek. Elle est basée sur l'addition des interactions attractives de dispersion et répulsives d'origine coulombienne [6, 16]. Cette théorie ne prend pas en compte les interactions spécifiques, telles que par exemple les interactions de solvation. Dans la théorie DLVO, les interactions sont décrites en terme d'énergie : une énergie potentielle d'interaction positive correspond à des forces d'interaction répulsives tandis qu'une énergie potentielle d'interaction négative correspond à des forces d'interaction attractives. L'aspect énergétique des interactions permet également d'introduire le concept de barrière d'énergie. Ces interactions interviennent entre particules et aussi entre une particule et le substrat (figure 4-12).

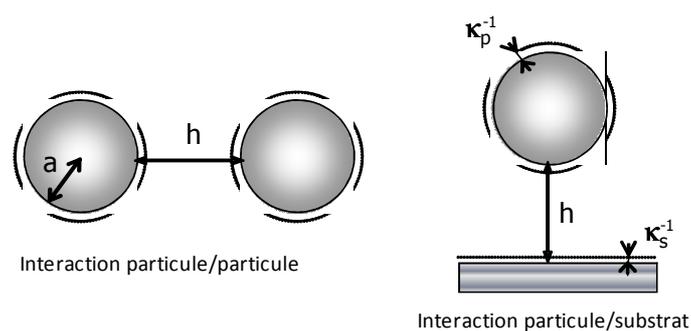


Figure 4-12: *Interactions particule/particule et particule /substrat en présence des doubles couches d'épaisseurs respectives κ_p^{-1} et κ_s^{-1} [17].*

3.1.1. Interactions particule-particule

Les forces DLVO regroupent les *interactions de van der Waals et les interactions électrostatiques de double-couche*.

- Interactions de van der Waals

Les interactions de van der Waals (vdw) proviennent de la fluctuation du nuage électronique des atomes qui entraîne l'apparition de dipôles instantanés. Pour un atome, la variation de ces dipôles génère une onde électromagnétique qui se propage dans l'espace « entourant » l'atome et induit la création de dipôles au niveau des atomes voisins qui, à leur tour, interagissent avec le nuage électronique de l'atome initial.

Pour deux particules de même nature et de même taille, l'énergie d'interactions de van der Waals s'écrit [18].

$$V_{vdW} = -\frac{A_{121}a}{12h} \quad (4.17)$$

avec a le rayon de la particule, h leur distance de séparation. A_{121} est la constante de Hamaker effective. Elle traduit la différence de polarisabilité entre le matériau et la solution. Pour des particules et des substrats immergés dans l'eau, cette constante est comprise entre 10^{-21} J et $5 \cdot 10^{-20}$ J [19]. Le choix de sa valeur aura un effet important dans le calcul de l'énergie totale d'interaction. Pour deux corps d'un même matériau 1 immergés dans un milieu 2, elle est reliée aux constantes de Hamaker du milieu 1, A_{11} , et du milieu 2, A_{22} par [20] :

$$A_{121} = (A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})^2 \quad (4.18)$$

Pour deux sphères de rayons a_1 et a_2 , distantes de h , l'énergie d'interaction de van der Waals est donnée par la relation [21]:

$$V_{vdW} = -\frac{A_{121}a}{12h} \left[\frac{2,45}{10\pi} \left(\frac{\lambda}{h}\right) - \frac{2,17}{60\pi^2} \left(\frac{\lambda}{h}\right)^2 + \frac{0,59}{280\pi^3} \left(\frac{\lambda}{h}\right)^3 \right] \quad (4.19)$$

$$\text{avec } a = 2a_1a_2 / (a_1 + a_2)$$

L'expression entre crochets est une formule semi empirique qui rend compte de l'effet retard, c'est-à-dire du temps de propagation de l'onde électromagnétique entre les objets. λ est la longueur d'onde caractéristique de l'interaction. Cet effet peut devenir important pour des distances supérieures à quelques dizaines de nanomètres (figure 4-13).

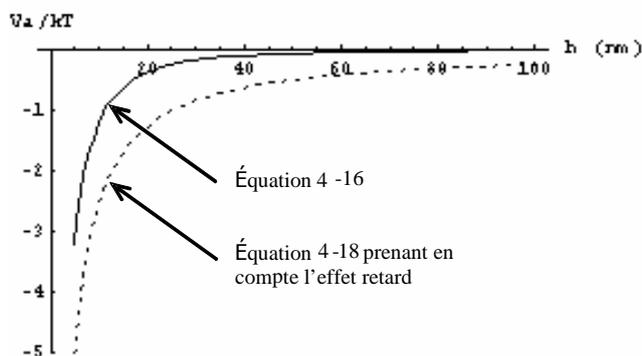


Figure 4-13: Variation de l'énergie de van der Waals entre deux particules de même diamètre (500nm) en fonction de leur distance de séparation d'après la relation 4-16 (a) et d'après la relation 4-18 (b).
Constante de Hamaker $5 \cdot 10^{21}$ J.

L'énergie d'interaction de van der Waals décroît en $1/h$, elle est proportionnelle au rayon de la particule. Elle est de l'ordre de kT ($4,1 \cdot 10^{-21}$ J à 20°C) à la dizaine de kT selon la distance de séparation et la valeur de la constante de Hamaker. Ces interactions attractives, entrent toujours en compte, même dans les cas de molécules ou d'atomes neutres.

- Interactions de double-couche

Quant aux interactions de double-couche, elles peuvent être attractives ou répulsives selon la charge de la particule et du substrat. Lorsque deux particules s'approchent l'une de l'autre ou lorsqu'une particule s'approche d'une surface, les couches diffuses se superposent (figure 4-14). Il y a alors accumulation des contre-ions entre les deux surfaces, ce qui se traduit par une variation du potentiel chimique de chaque type d'ions dans la région située entre les deux surfaces par rapport à celui dans la solution loin des surfaces (les ions condensés sur les surfaces ne sont pas considérés). Cela conduit à l'apparition d'une pression osmotique qui est proportionnelle à la concentration en ions et qui s'oppose au rapprochement des deux particules, l'interaction est alors répulsive.

A cet effet osmotique répulsif, s'ajoute la contribution électrostatique répulsive entre les deux particules de même charge et une contribution électrostatique attractive entre une surface et les contre-ions de l'autre surface en vis-à-vis. Le bilan de ces énergies d'interaction conduit à des forces répulsives. L'énergie résultante n'a pas une origine purement électrostatique et la contribution de la pression osmotique est majeure. Ces interactions sont souvent appelées électrostatiques mais afin de prendre en compte l'effet de la pression osmotique, nous les appellerons « interactions de double-couches ».

Le potentiel total d'interaction est estimé en faisant la somme des potentiels qu'aurait chaque particule en l'absence de l'autre (figure 4-14). Cette méthode de calcul, appelée **LSA** (**L**inear **S**uperposition **A**pproximation), s'applique lorsque les particules ne sont pas trop proches l'une de l'autre c'est-à-dire pour une distance de séparation h supérieure à la longueur de Debye (κ^{-1}).

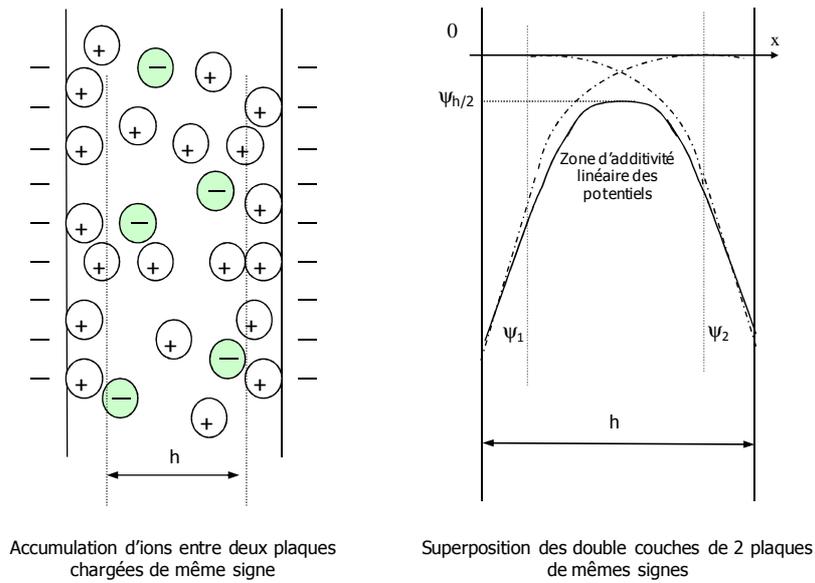


Figure 4-14: Compression des double-couches lorsque deux surfaces se rapprochent l'une de l'autre. En tirets: profils des potentiels des surfaces indépendamment l'une de l'autre, en traits pleins gris superposition des potentiels pour des potentiels faibles (<60mV) [17].

A potentiel constant, pour deux particules sphériques de même rayon a et de potentiels zêta respectifs ζ_1 et ζ_2 , l'expression suivante de l'énergie d'interaction a été obtenue par Hogg *et al.* [22] pour des potentiels pas trop élevés (<60mV) :

$$V_{EDL} = \frac{a\epsilon}{4} \left\{ 2\zeta_1\zeta_2 \ln \frac{1+e^{-\kappa h}}{1-e^{-\kappa h}} + (\zeta_1^2 + \zeta_2^2) \ln [1 - e^{-2\kappa h}] \right\} \quad (4.20)$$

Les interactions de double-couches sont fonction du potentiel zêta et du rayon des particules, et de la constante de Debye c'est-à-dire de la valence et de la concentration en ions présents dans l'électrolyte. Dans nos conditions expérimentales, les valeurs sont de l'ordre de quelques dizaines de fois kT .

3.1.2. Interactions particules-substrat

La théorie DLVO décrit les interactions particules-particules mais aussi les interactions particules-substrat. Ces interactions sont à prendre en compte lorsqu'une particule arrive à proximité de la surface.

- Interactions de van der Waals

En faisant tendre le rayon d'une sphère vers l'infini, on obtient l'expression de l'énergie d'interaction de van der Waals entre une sphère de rayon a et une plaque, distantes de h . Czarnecki a établi la relation suivante pour des valeurs de h supérieures à $\lambda/4\pi$ [23]:

$$V_{vdW} = A_{123} \left[\frac{2,45\lambda}{60\pi} \left(\frac{h-a}{h^2} - \frac{h+3a}{(h+2a)^2} \right) - \frac{2,17\lambda^2}{720\pi^2} \left(\frac{h-2a}{h^3} - \frac{h+4a}{(h+2a)^3} \right) + \frac{0,59\lambda^3}{5040\pi^3} \left(\frac{h-3a}{h^4} - \frac{h+5a}{(h+2a)^4} \right) \right] \quad (4.21)$$

avec A_{123} la constante de Hamaker effective qui peut être reliée aux constantes A_{11} de la particule et A_{33} du substrat 3 à celle du milieu 2 par la relation :

$$A_{123} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})(\sqrt{A_{33}} - \sqrt{A_{22}}) \quad (4.22)$$

- Interactions de double-couche

Selon les hypothèses utilisées, différentes expressions décrivent l'interaction sphère-plaque. Citons celle proposée par Ruckenstein *et al.* [24] valable pour des électrolytes 1:1 (type NaCl) quand $\kappa h > 2$ et $\kappa a > > 1$:

$$V_{EDL} = 16\varepsilon \left(\frac{kT}{e} \right)^2 a \cdot \tanh\left(\frac{ze\zeta_1}{4kT}\right) \tanh\left(\frac{ze\zeta_2}{4kT}\right) e^{-\kappa h} \quad (4.23)$$

3.1.3. Énergie totale d'interactions

L'énergie totale d'interaction est la somme des interactions de van der Waals V_{vdW} et de double-couches V_{EDL} :

$$V_{Tot} = V_{vdW} + V_{EDL} \quad (4.24)$$

La figure 4-15 représente les énergies d'interactions attractives de van der Waals, répulsives de la double-couche (courbes en pointillés) et la somme des deux contributions (courbe en trait plein) en fonction de la distance entre deux surfaces (particule-particule ou particule-substrat). La courbe en trait plein montre qu'à faible distance l'énergie totale est attractive. Les interactions attractives sont très fortes par rapport aux interactions répulsives (minimum primaire W_p), les particules ont tendance à s'agréger en solution et à se déposer irréversiblement sur le substrat. Puis l'énergie totale d'interactions devient positive lorsque la distance augmente, les interactions répulsives sont alors prédominantes. On parle alors de barrière d'énergie ou barrière de potentiel. Selon sa valeur elle peut empêcher l'agrégation des particules ou le dépôt des particules sur un substrat plan. A plus grande distance l'énergie totale peut devenir à nouveau attractive, on observe un minimum secondaire (W_s),

les interactions attractives sont légèrement plus importantes que celles de la double-couche. Dans ce cas les particules s'agrègent de façon réversible dans la suspension. A la surface du substrat, le dépôt des particules est réversible, c'est-à-dire que les particules sont immobilisées vers la surface et selon les conditions expérimentales, elles peuvent se désorber.

Si on prend en compte uniquement les interactions décrites par la théorie DLVO, les particules s'adsorberont ou non sur la surface du substrat selon la hauteur de la barrière de potentiel.

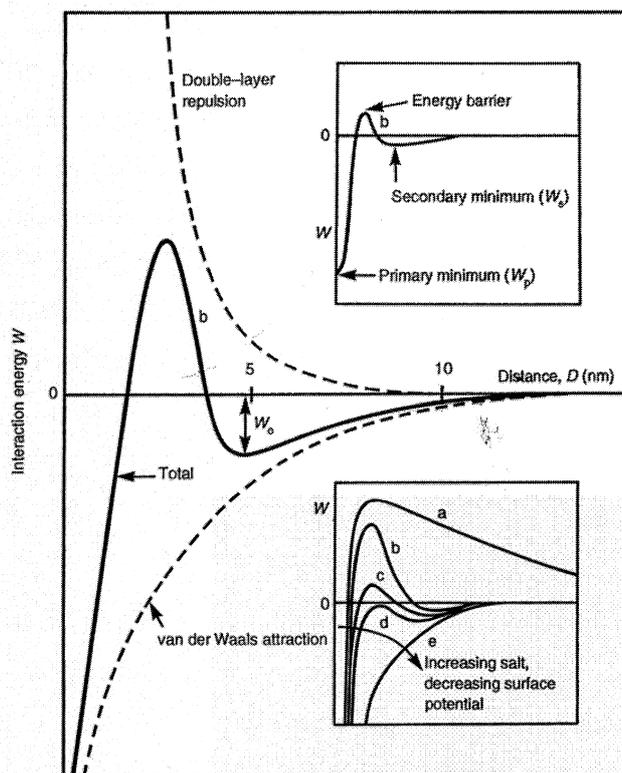


Figure 4-15: Profil de l'énergie d'interaction DLVO en fonction de la distance [25].

De plus, d'après l'encart inférieur, plus la concentration en sel augmente (courbes a à e), c'est-à-dire plus la force ionique augmente, plus la barrière de potentiel va diminuer. Les forces de van der Waals deviennent prédominantes et l'énergie totale d'interaction est alors attractive quelle que soit la distance de séparation. Le contrôle de la force ionique permet de moduler la hauteur de la barrière de potentiel et ainsi le dépôt des particules sur le substrat.

3.2. Interactions spécifiques

D'autres interactions peuvent s'ajouter aux interactions décrites par la théorie DLVO : interactions stériques, interactions de solvatation.

- Interactions stériques

L'adsorption de molécules sur la surface de particules induit un encombrement stérique qui empêche les particules de se rapprocher à une distance où les interactions de van der Waals pourraient intervenir.

- Forces de solvation

Les molécules de solvant peuvent s'organiser autour des ions et sur les surfaces et vont par conséquent jouer un rôle dans les interactions entre particules ou entre les particules et le substrat. Les forces de solvation peuvent être répulsives ou attractives, selon le milieu dans lequel la suspension est étudiée mais aussi selon les propriétés physico-chimiques des surfaces des particules et du substrat. Le milieu étant aqueux, nous parlerons de forces d'hydratation.

Les surfaces ayant une forte affinité pour les molécules d'eau sont dites hydrophiles. Dans le cas contraire elles sont dites hydrophobes. Le caractère hydrophile/hydrophobe peut être modulé par adsorption de tensioactifs. Il est caractérisé par des mesures d'angle de contact entre une goutte d'eau et la surface. Plus l'angle de contact est faible, plus le mouillage de la surface est important, c'est-à-dire plus la surface est hydrophile.

Les forces répulsives d'hydratation apparaissent lorsque les surfaces des particules mais aussi du substrat deviennent hydrophiles. Les surfaces peuvent être de nature hydrophile (groupements polaires à la surface) ou rendues hydrophiles par adsorption des tensioactifs. Ces forces ont été mesurées en fonction de la nature des ions en solution pour deux plaques de mica [26] ou entre une bille et un substrat en silice [27].

Expérimentalement cette force décroît exponentiellement avec la distance, la relation empirique suivante a été proposée [25]:

$$F_{hydra} = aK_{hydra} e^{-\frac{h}{\lambda_0}} \quad (4.25)$$

avec le terme K_{hydra} qui dépend du degré d'hydratation de la surface, h est la distance séparant les deux surfaces.

Ces forces sont dues aux molécules d'eau liées à la surface, leur portée d'interaction est donc très courte (environ le nanomètre) mais leurs énergies peuvent être très grandes et supérieures aux interactions DLVO. Elles assurent une séparation minimale entre deux surfaces hydrophiles en raison de la présence d'un film d'eau. Ce film sera très difficile à enlever et il pourra empêcher le dépôt irréversible des particules sur le substrat.

Les forces d'interactions hydrophobes sont attractives. Lorsque deux surfaces approchent l'une de l'autre, les molécules d'eau sont expulsées dans la solution, provoquant alors l'attraction

entre les deux surfaces. L'origine de ces interactions n'est pas encore clairement identifiée. Ces interactions peuvent être à plus longues portées que les interactions d'hydratation, de l'ordre de la dizaine de nanomètre.

4. Caractéristiques des particules

4.1. Nature des particules et taille des particules

Les particules choisies sont des particules composites organique/inorganique constituées de particules de latex (poly(styrène/4-vinylpyridine) de taille submicronique sur lesquelles sont adsorbées des nanoparticules de silice. Elles ont été synthétisées à l'Institut de Recherche d'Ingénierie de Procédé Chimique de l'université de Thessalonique (Grèce) [28]. Pour réaliser la synthèse de ces particules, du styrène (Aldrich, +99%) et du 4-vinylpyridine (Aldrich, +95%) ont été introduits dans une bouteille de borosilicate à 25°C, suivi de l'ajout de Ludox (solution colloïdale de silice, Coventya, 30% en masse, pH8.9) et d'un mélange méthanol/eau (rapport de volume MeOH: H₂O égal à 4:1). L'azobisisobutyronitrile (AIBN, Aldrich) a été ensuite ajouté, pour initier la réaction et le mélange réactionnel a été placé sous azote. Enfin, la bouteille borosilicate a été placée dans un bain d'eau, sous agitation pendant 24 heures et une température de 60°C est maintenue constante. Il en résulte une dispersion colloïdale d'un blanc laiteux qui a été purifiée par une succession de centrifugation-redispersion. La polymérisation entre le styrène et le 4-vinylpyridine permet de fonctionnaliser le polystyrène à l'aide de la fonction basique apportée par l'amine du 4-vinylpyridine.

La nature de l'interaction entre une particule de silice et la particule de latex est de nature acide/base (figure 4-16). La charge des nanoparticules de silice et des particules de latex dépendent du pH.

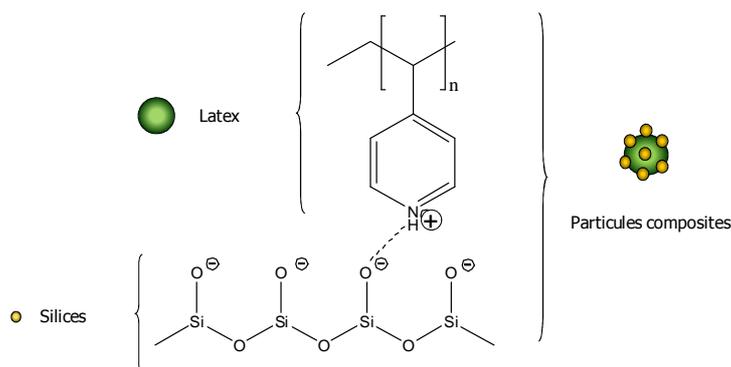


Figure 4-16: Interaction silice/latex des particules composites [28].

La taille des particules composites a été déterminée par diffusion dynamique de la lumière (ZetaSizer et NanoZS, Malvern), les particules étant dispersées dans de l'eau milliQ à pH4 (pH de la

solution pour les expériences de dépôts électrophorétiques). La mesure donne un diamètre moyen des particules de $450\text{nm} \pm 20\text{nm}$.

L'image MEB (figure 4-17) montre deux particules composites.

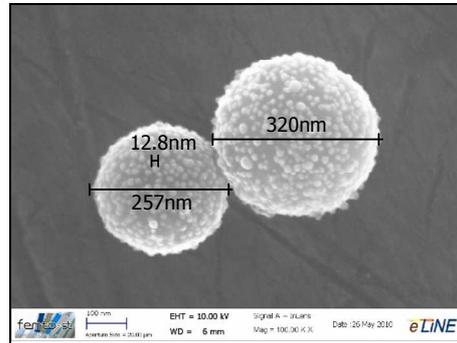


Figure 4-17: Images MEB des particules composites.

Les nanoparticules de silice sont très distinctes et forme une monocouche. Elles ont un diamètre de $12 \pm 3\text{nm}$ alors que les diamètres des particules de latex sont sur cette image de 257nm et 320nm . Les diamètres mesurés sur les différentes images MEB varient de 250nm à 480nm . Cependant, il est normal de trouver une taille, obtenue par diffusion dynamique de la lumière, supérieure à celle donnée par analyse d'image MEB. En effet, la mesure effectuée par diffusion dynamique de la lumière prend en compte l'environnement autour de la particule, et donne le diamètre hydrodynamique. Dans de l'eau à pH4, la longueur de Debye est de l'ordre de 30nm , ce qui augmente le diamètre environ de 60nm par rapport à la mesure de la taille au MEB.

4.2. Surface des particules

La surface des particules composites a été estimée en calculant la surface développée par les nanoparticules de silice à la surface des microparticules de latex.

Une particule de latex est considérée comme une sphère de surface S_L et de rayon R_L :

$$S_L = 4\pi R_L^2 \quad (4.26)$$

La surface projetée S_{Si} (figure 4-18) considérée pour une nanoparticule de silice est :

$$S_{pSi} = \pi R_{Si}^2 \quad (4.27)$$

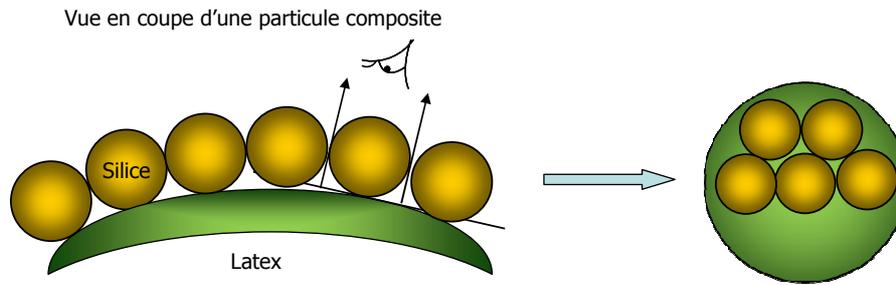


Figure 4-18: Projection des nanoparticules de silice sur la particule de latex.

En prenant comme hypothèse que les nanoparticules de silice forment un empilement compact sur une monocouche recouvrant toute la surface de la particule de latex, le nombre maximal de particules de silice adsorbées sur une bille de latex est de l'ordre de :

$$n_{Si} = \frac{\pi S_L}{2\sqrt{3}S_{pSi}} = \frac{4\pi R_L^2}{2\sqrt{3}R_{Si}^2} \quad (4.28)$$

Connaissant le nombre de nanoparticules de silice par particule de latex, on peut estimer la surface développée par ces nanoparticules. Si l'on considère que la particule de silice a un point de contact avec la particule de latex, la surface développée S_{dSi} par les particules de silice sur la particule de latex est :

$$S_{dSi} = n_{Si} \times S_{Si} = \frac{2\pi R_L^2}{\sqrt{3}R_{Si}^2} \times 4\pi R_{Si}^2 = \frac{8\pi^2}{\sqrt{3}} R_L^2 \quad (4.29)$$

$$S_{dSi} = 3.6 S_L$$

L'adsorption des nanoparticules pour former les particules composites augmente la surface d'un facteur 3 à 4 par rapport à celle d'une particule de latex.

4.3. Mobilité électrophorétique des particules

Afin de comparer le comportement des particules composites avec celui des particules de latex étudié par Céline Pignolet, les particules composites sont dispersées dans une solution aqueuse à pH4 puis déposées sur la cathode. Dans l'eau à pH4, les mesures de mobilité électrophorétique indiquent que les particules sont chargées négativement et donnent une valeur de $8.40 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, soit un potentiel zêta de $-10.8 \pm 0.9 \text{ mV}$. Il est donc nécessaire d'inverser leur charge et de les rendre positives, notamment par adsorption d'un additif, un tensioactif cationique.

Les tensioactifs sont utilisés pour modifier la charge mais aussi les propriétés hydrophobes/hydrophiles des particules. Ce sont des molécules constituées d'une partie hydrophile, la

tête pouvant être ionique ou non et d'une partie hydrophobe et apolaire, la queue pouvant être des chaînes ou des cycles carbonés.

Les tensioactifs utilisés dans cette étude sont constitués d'un même radical cation cétyltriméthyl ammonium CTA^+ et diffèrent par leur contre-ion (X^-) (figure 4-19).

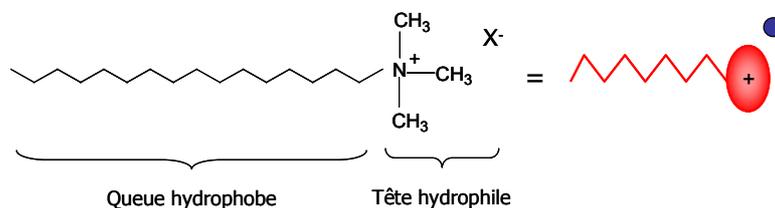


Figure 4-19: Tensioactifs utilisés avec $X = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{HSO}_4^-$.

Ces tensioactifs sont commercialisés et proviennent de la société Merck, pour le CTAB et de la société Fluka pour le CTAC et le CTAHS. Leurs caractéristiques sont répertoriées dans le tableau 4-2. La cmc est la concentration micellaire en solution et la cac la concentration micellaire d'agrégation sur une surface [29]. La valeur de cac est inférieure à la cmc.

Nom	Abréviation	Formules	Contre-ion	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Pureté	cmc (mol/L)	cac (mol/L)
bromure de cétyltriméthyl ammonium	CTAB	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	Br^-	364.46	≥99.0	$9.4 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$
chlorure de cétyltriméthyl ammonium	CTAC	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{ClN}$	Cl^-	320.61	≥98.0	$1.3\text{--}1.6 \cdot 10^{-4}$	$0.5\text{--}0.64 \cdot 10^{-4}$
hydrogènesulfate de cétyltriméthyl ammonium	CTAHS	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}(\text{HSO}_4)\text{N}$	SO_4^{2-}	381.61	>97.0	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$

Tableau 4-2: Caractéristiques des tensioactifs utilisés.

L'ajout de tensioactif inverse la charge des particules. Les mesures de mobilité électrophorétique permettent de choisir les concentrations les plus adaptées pour obtenir des particules positives et plus ou moins hydrophobes. La courbe de mobilité électrophorétique est tracée, figure 4-20, en fonction de la concentration des trois tensioactifs (CTAB, CTAC et CTAHS).

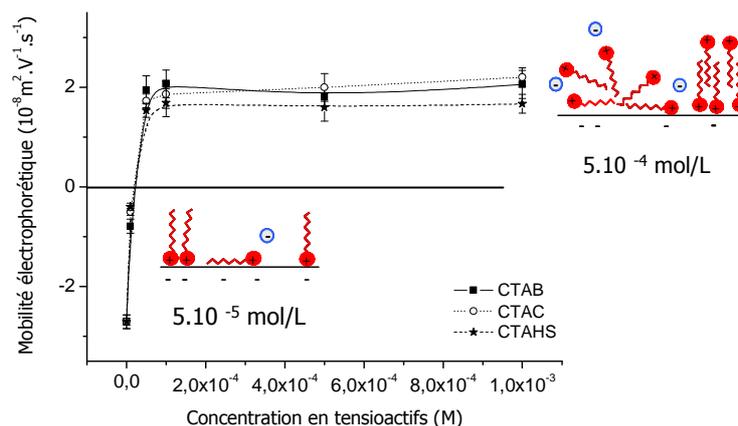


Figure 4-20: Mobilité électrophorétique des particules composites à pH4 en fonction de la concentration en tensioactif.

L'inversion de la charge des particules est réalisée pour une même concentration ($1.80 \cdot 10^{-5} \text{M}$) quel que soit le tensioactif. Celui-ci s'adsorbe par sa tête polaire cationique principalement sur les sites négatifs des particules de silice en neutralisant progressivement les charges de surface (encart de gauche). Les particules de latex étant positives, les molécules de tensioactifs pourraient éventuellement s'adsorber sur ces particules mais par leur partie hydrophobe. Puis en augmentant la concentration en tensioactif, les molécules s'adsorbent par leur partie hydrophobe sur les molécules déjà adsorbées et inversent progressivement la charge (encart de droite). On remarque que dans le cas du CTAHS les valeurs de mobilité électrophorétique sont plus faibles que celles des deux autres tensioactifs. Le contre-ion du tensioactif joue donc un rôle sur la charge des particules. A pH4, le contre-ion du CTAHS est sous forme d'hydrogénosulfate HSO_4^- et aussi d'ions sulfates SO_4^{2-} (la constante de dissociation vaut $1.2 \cdot 10^{-2} \text{M}$). Cet ion divalent écrante plus la charge de la tête polaire du tensioactif que les ions monovalents chlorure et bromure.

4.4. Potentiel zêta des particules

Le potentiel zêta ζ des particules composites a été calculé à partir de la mobilité électrophorétique en utilisant la relation de Smolukovski, pour deux concentrations en tensioactif : à 5.10^{-5}M qui correspond au début du palier observé sur la figure 4-20, juste quand la charge est inversée, la particule est positive et partiellement hydrophobe. A 5.10^{-4}M la particule est positive et hydrophile. Les mesures sont effectuées pour une concentration en particules de $2.5 \cdot 10^{10} \text{part.cm}^{-3}$ à pH4 et également à pH3 pour le CTAB. Cette concentration est inférieure à la valeur limite qui induirait une perturbation de l'écoulement (cf. paragraphe 2.3). Le tableau 4-3 répertorie les valeurs du potentiel zêta et de la conductivité λ des suspensions mesurées avant les expériences de dépôt. Les mesures sont effectuées à température ambiante.

	CTAB 5.10 ⁻⁵ M pH4	CTAB 5.10 ⁻⁴ M pH4 pH3		CTAC 5.10 ⁻⁵ M pH4	CTAC 5.10 ⁻⁴ M pH4	CTAHS 5.10 ⁻⁴ M pH4
ζ (mV)	+18.8±3.6	+23.1±2.4	+35.8±6.7	+19.2±2.8	+28.2±2.8	+13.1±1.6
λ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	51.1±2.5	53.3±2.5	272±5.6	70.2±2.4	113.7±1.5	676±0.5

Tableau 4-3: Potentiel zêta des particules composites et conductivités des suspensions.

Il faut noter que la conductivité de la solution contenant le CTAHS est très forte. Ceci est dû aux ions sulfates, divalents, présents dans la solution.

5. Influence des paramètres physico-chimiques sur le dépôt électrophorétique des particules composites

Avant d'effectuer le dépôt des particules sur les films de polymère obtenus par électropolymérisation, nous avons étudié leur dépôt sur des substrats métalliques. Ces expériences nous ont permis de sélectionner les conditions opératoires afin d'avoir un maximum de recouvrement de la surface par les particules. En outre le dépôt de particules composites sur un substrat métallique présente un intérêt dans le traitement de surface. En effet ces particules déposées en surface du métal ou incorporées dans des co-dépôts métal/particules peuvent modifier les propriétés du revêtement telles que les propriétés anti-corrosion ou lubrifiantes.

Certains effets, comme la polarisation de l'électrode, le débit, la nature du substrat... ont déjà fait l'objet d'études au laboratoire [2]. Ainsi, compte tenu des résultats obtenus, ces paramètres peuvent déjà être fixés. En effet, afin d'avoir un recouvrement maximum de l'électrode par les particules, le débit et la polarisation seront fixés à 3mL.min⁻¹ et à -1.5V/Ag/AgCl pour un temps de polarisation de 50 minutes. Tous les substrats sont rincés à l'eau milliQ après chaque expérience d'adhésion puis séchés sous flux d'azote. Les expériences sont réalisées à température ambiante. La salle est climatisée à 20°C en cas de fortes températures extérieures (saison d'été).

5.1. Effet de la concentration en particules

Une électrode en nickel est choisie afin d'étudier l'effet de la concentration en particules. Une étude préalable a montré que le taux de recouvrement de latex est plus grand sur une électrode en nickel, comparé à d'autres surfaces (zinc, inox, cuivre) [2]. Le tensioactif est le CTAB, à une concentration de 5.10⁻⁴M. Le pH est de 4. La figure 4-21 montre les surfaces obtenues au bout de 50 minutes de polarisation, pour deux concentrations en particules.

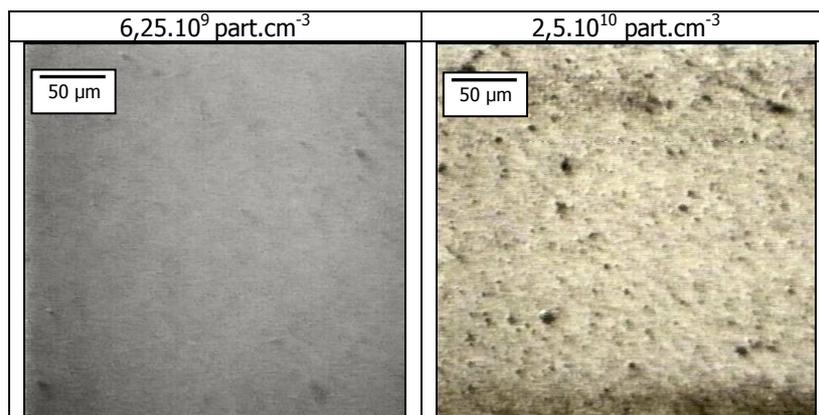


Figure 4-21: Images optiques des particules composites sur nickel, pour deux concentrations en particules, après 50 minutes d'expériences.

D'après ces images optiques, le recouvrement des particules est plus important pour une concentration de $2,5.10^{10}$ part.cm⁻³. L'image de gauche ne montre quasiment pas de dépôt. Les expériences présentées par la suite ont donc été réalisées à une concentration en particules de $2,5.10^{10}$ part.cm⁻³.

La taille des particules est limitée pour l'observation avec la cellule à écoulement laminaire. Il est possible de suivre à l'écran le déplacement des particules sur l'électrode mais la qualité des images n'est pas suffisante pour effectuer une analyse d'image afin d'obtenir le taux de recouvrement ou la morphologie des agrégats.

Les images de la figure 4-22 montrent le recouvrement de la surface par les particules composites à différents stades du dépôt électrophorétique. Les temps choisis sont 0, 10, 30 et 50 minutes.

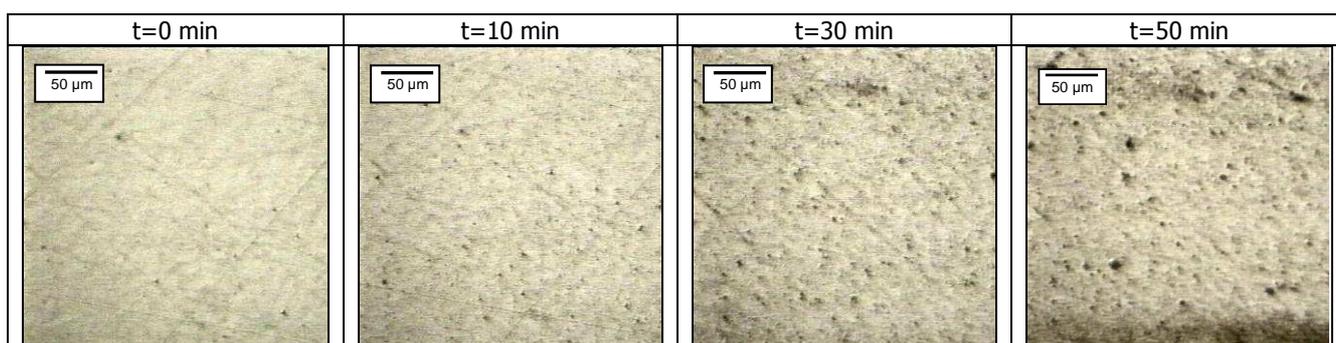


Figure 4-22: Images optiques du dépôt de particules composites à différents stades de croissance.

Sur nickel, lorsque le champ électrique est appliqué, les particules arrivent sur la surface, roulent dessus, s'immobilisent et se fixent sur l'électrode. Les particules qui arrivent par la suite se déplacent sur l'électrode et lorsqu'elle passe à proximité d'une particule déjà déposée (ou d'un agrégat), elles migrent à côté de cette particule. Cet effet est visible sur l'écran pour une distance de

plusieurs rayons de particules. Ainsi la croissance d'agrégats se développe en 2 puis en 3 dimensions sur l'électrode.

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer ce phénomène d'agrégation. Le premier modèle, développé à partir d'expériences réalisées sous champ constant est basé sur le phénomène d'électro-osmose [30, 31]. En effet, les particules déposées sur l'électrode (noté 1 sur la figure 4-23) sont entourées de contre-ions qui vont se déplacer sous l'effet du champ électrique normal à l'électrode (figure 4-23-a). La variation de concentration en ions induit ainsi un flux du liquide, au voisinage de la particule, qui va de l'électrode vers le cœur de la solution. Ce mouvement de fluide va entraîner le déplacement d'une particule (notée 2 sur la figure) arrivant au voisinage de la particule immobilisée à la surface. Les ions dans la double couche de l'électrode ne sont pas pris en compte dans ce modèle. Le deuxième modèle considère la perturbation du champ électrique au niveau de l'électrode provoquée par la présence d'une particule immobilisée [32-34]. La constante diélectrique de la particule étant différente de celle de la solution, les lignes de champs sont déviées et une composante du champ électrique tangentielle à l'électrode est ainsi créée à son voisinage (figure 4-23-b). Elle provoque le mouvement des ions parallèlement à l'électrode.

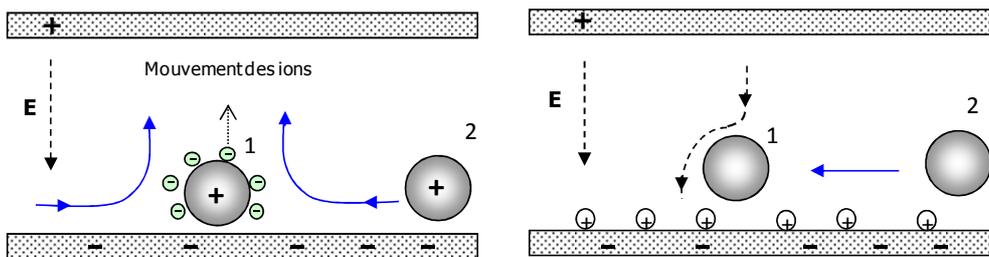


Figure 4-23: Représentation schématique des phénomènes électrosmotique (a) et électrohydrodynamique (b) au voisinage d'un substrat conducteur. Le champ électrique est représenté en tirets et le flux hydrodynamique localisé en traits plein [35].

Par une combinaison de ces deux phénomènes, un écoulement hydrodynamique sous forme de boucles est généré autour de la particule au voisinage de l'électrode et attire ainsi les particules qui passent à proximité (figure 4-24). Dans notre cas, l'interprétation est complexe du fait de la combinaison de ces phénomènes et de l'écoulement laminaire dans la cellule.

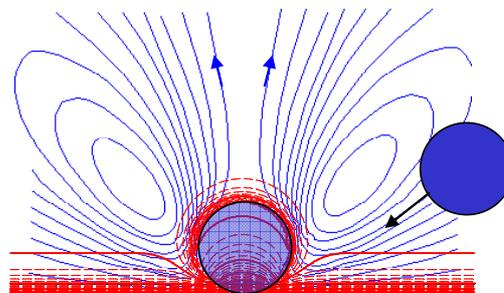


Figure 4-24 : Écoulement hydrodynamique localisé (traits pleins bleus) et perturbation de la couche chargée au niveau de l'électrode (tirets rouges) [13].

5.2. Effet de la nature du substrat

L'effet de différents substrats comme l'inox, le nickel et l'or sur le dépôt des particules a été étudié (figure 4-25). L'inox et le nickel ont déjà fait l'objet d'une étude concernant le dépôt électrophorétique de particules de latex [2]. Le taux de recouvrement étant le plus important sur le nickel, nous avons voulu comparer cette tendance dans le cas des particules composites. Le substrat d'or a été obtenu par PVD sur une pastille d'inox. L'épaisseur d'or est de 200nm. La concentration en CTAB est de $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$.

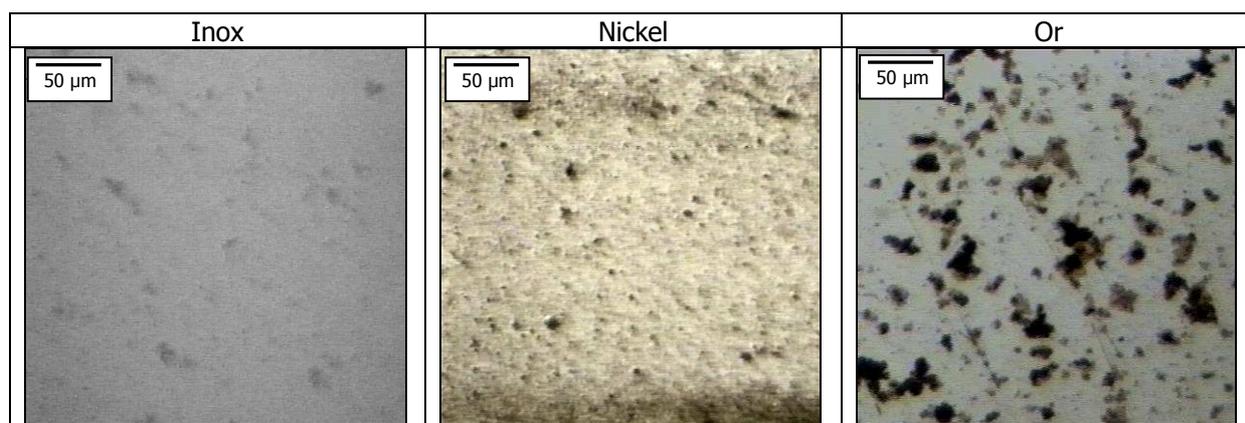


Figure 4-25: Images optiques des particules composites sur différentes électrodes en inox, en nickel et en or, après 50 minutes d'expériences.

Les images optiques montrent que les particules s'adsorbent préférentiellement et de façon plus homogène sur l'électrode de nickel. Quelques agrégats sont visibles sur l'électrode en inox. En cours d'expérience peu de particules s'immobilisent sur la surface et s'adsorbent.

En ce qui concerne les dépôts sur or, les particules s'adsorbent surtout sous forme d'agrégats. Cependant, il a été difficile de répéter ces manipulations du fait de la présence de nombreuses bulles se formant sur la surface et perturbant alors l'adhésion des particules. Lorsque les bulles se forment sur le substrat, elles regroupent alors les particules déposées entre elles. L'image MEB de la surface d'or montre de nombreux cratères après une polarisation de 50 minutes ; la surface d'or s'est donc dégradée (figure 4-26).

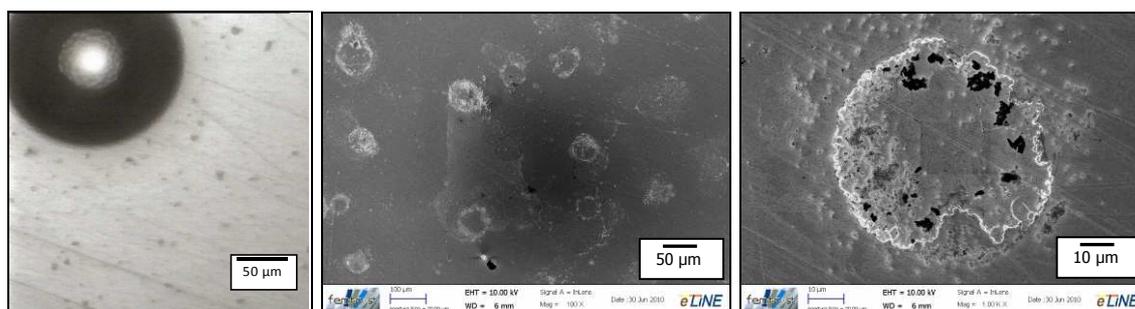


Figure 4-26: Image optique (a) à 50 minutes de polarisation et MEB après manipulation. et images MEB (b), après polarisation, des particules composites sur une surface d'or.

Le dépôt d'or étant effectué sur un substrat en inox, nous avons comparé les courbes de chronoampérométrie réalisées sur le substrat en inox et sur le film d'or, Au 200, mais aussi sur un substrat en or massif. La courbe représentant le potentiel libre de l'inox dans la solution de CTAB acidifiée à pH4, montre que la surface s'oxyde légèrement (figure 4-27). Le potentiel libre de l'électrode en inox recouverte du film d'or (Au 200) semble suivre la même tendance, il chute d'environ 30 mV en 5 minutes dès le début de la mesure. Par contre le potentiel libre de l'électrode en or massif, mesuré dans les mêmes conditions, reste constant au cours du temps. Le potentiel dans le cas du film d'or Au 200 n'étant pas stable, cette électrode se comporte comme une électrode mixte, le film d'or semble donc poreux. Ainsi, l'adhésion des particules devient difficile sur une électrode non stable et mixte, sachant que sur l'inox le taux de recouvrement était plutôt faible.

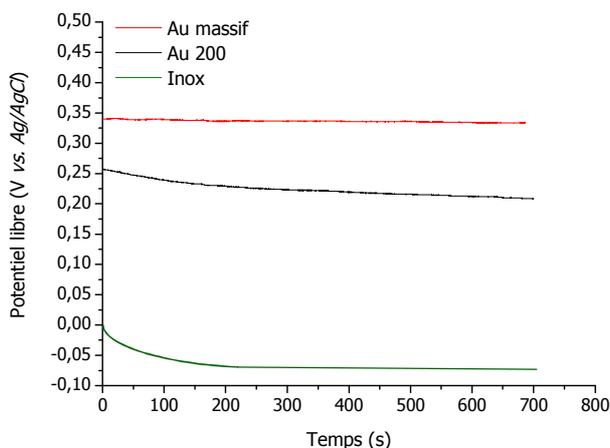


Figure 4-27 : Potentiels libres d'une électrode d'or massive, d'une pastille Au 200 et d'un pastille en inox mesurés dans CTAB, eau milliQ à pH4.

Compte tenu de ces résultats, par la suite le comportement des particules sera étudié sur un revêtement de nickel.

5.3. Effet de la nature du tensioactif

Les dépôts électrophorétiques des particules sur nickel ont été effectués avec différents tensioactifs, le CTAB, le CTAC et le CTAHS à une concentration de $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, supérieure à la cac. La figure 4-28 montre des images optiques réalisées après 50 minutes de polarisation pour les trois tensioactifs.

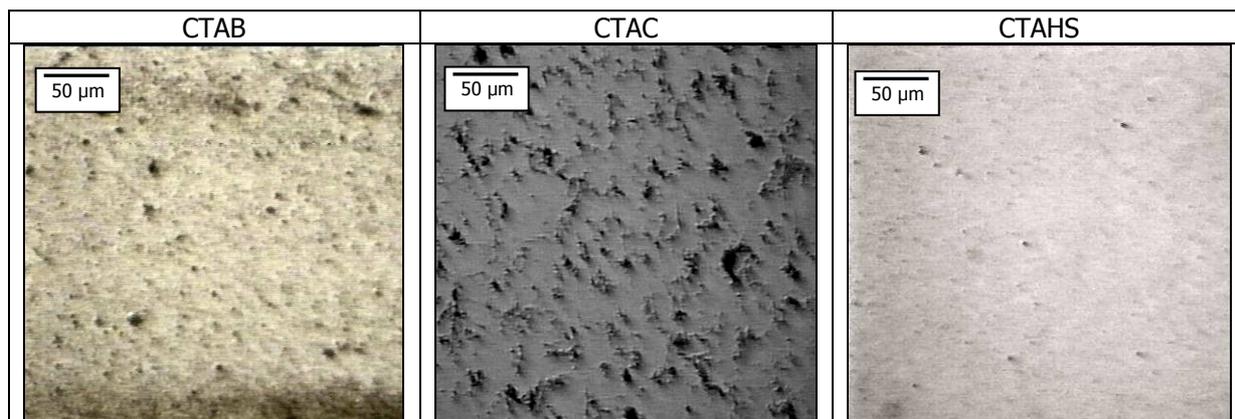


Figure 4-28: Images optiques des particules composites sur nickel, en présence de différents tensioactifs de concentration $5.10^{-4}M$.

Ces images optiques montrent un recouvrement de l'électrode par les particules composites différent selon le tensioactif utilisé. Tout d'abord, en présence de CTAHS, il y a très peu de dépôt de particules sur la surface de nickel. Dans le cas de CTAC, les particules composites se regroupent sous forme d'agrégats sur l'électrode. Très peu de particules sont adsorbées de façon individuelle. Elles forment des genres de « filets » contrairement au cas du CTAB. Au vu des images optiques obtenues pour les trois tensioactifs, à $5.10^{-4}M$, la nature du tensioactif, et notamment de son contre-ion, influence le dépôt des particules sur une surface. On retrouve les mêmes tendances de comportement des particules que dans le cas du dépôt des particules de latex [29].

Dans le cas de CTAHS, le potentiel zêta des particules est faible (+13mV), le transport des particules étant surtout régi par la force électrophorétique, la quantité de particules qui migrent vers la surface est faible, ce qui explique qu'il y a peu de particules déposées sur l'électrode.

En présence de CTAB ou de CTAC les particules se déplacent sur l'électrode avant de s'immobiliser. Afin d'essayer de comprendre ce phénomène, la simulation de la variation de l'énergie totale d'interaction décrite par la théorie DLVO entre une particule sphérique et un substrat (équations 4-20 et 4-22) a été réalisée; elle est représentée sur la figure 4-29. Cette énergie, normalisée par rapport à kT , est calculée pour une particule de diamètre 500nm, une force ionique de $6.10^{-4}M$ (correspondant à la solution de tensioactif $5.10^{-4}M$ à pH4) et une constante de Hamaker de $5.10^{-21}J$.

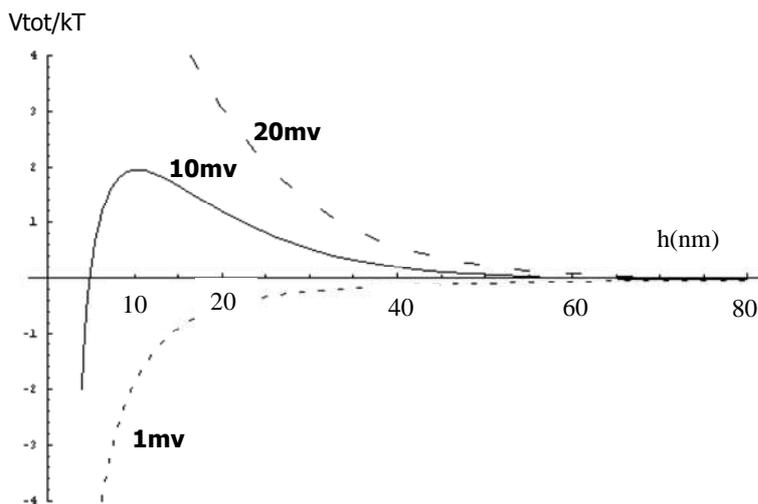


Figure 4-29: Variation de l'énergie totale d'interactions (kT) en fonction de la distance particule/substrat pour une force ionique de $6 \cdot 10^{-4} M$, une température de $20^\circ C$, une constante de Hamaker de $5 \cdot 10^{-21} J$ et un diamètre de particules de $500 nm$.

Pour des particules ayant un potentiel zêta de $+23 mV$, l'énergie totale d'interaction est attractive si la charge de surface est juste compensée (zêta du substrat $+1 mV$) et devient répulsive dès que les valeurs du potentiel zêta du substrat augmentent. Une simulation pour un potentiel zêta de particules de $+28 mV$ indique la même tendance. Cette analyse montre que le caractère attractif ou répulsif des interactions entre la particule et le substrat est très sensible à la charge de surface de l'électrode, elle-même liée à l'adsorption du tensioactif. La difficulté dans cette modélisation est de connaître le potentiel zêta de l'électrode sous polarisation et en présence de tensioactifs. La détermination directe de ce potentiel n'est pas possible dans nos conditions expérimentales. Des mesures de potentiel d'écoulement sur des feuilles de mica en fonction de la concentration en tensioactif ont été effectuées [29]. Le potentiel zêta de l'électrode est inversé en présence de tensioactif. Alors qu'il est de $-53 mV$ dans l'eau, il est de $+132 mV$ en présence de CTAB à une concentration de $5 \cdot 10^{-4} M$, et de $+156 mV$ en présence de CTAC à la même concentration. De la même manière que sur les particules, les molécules de tensioactif doivent s'adsorber sur l'électrode par leur tête polaire puis par interaction hydrophobe entre les chaînes hydrogénocarbonées des molécules de tensioactifs de la solution et celles des molécules adsorbées sur l'électrode. La concentration en tensioactif étant supérieure à la cac, les molécules peuvent s'arranger pour former une deuxième « couche », l'électrode sera donc positive et hydrophile. Par ailleurs Schuhmann *et al.* [37, 38] ont montré que la quantité de molécules adsorbées sur une électrode de mercure était plus grande pour le CTAB que pour le CTAC. Les ions bromures écrantent plus la charge des têtes polaires du tensioactif, ce qui diminue les répulsions électrostatiques entre ces parties polaires et l'adsorption des molécules sur l'électrode est favorisée. En résumé, il y aurait plus de molécules de tensioactif sur l'électrode dans le cas du CTAB que dans le cas du CTAC mais la charge serait moins grande. D'après la simulation précédente, la charge positive du substrat favorise l'apparition d'une barrière de potentiel qui empêche les particules de se déposer sur l'électrode. De plus à cette concentration en tensioactif, les particules sont hydrophiles. L'électrode est également hydrophile. Des mesures d'angle de contact

donnent une valeur de l'ordre de 40° [2]. Le fait que les particules qui migrent vers l'électrode ne se déposent pas mais se déplacent horizontalement selon la direction de l'écoulement laminaire, pourrait être expliqué par la contribution des interactions répulsives des double-couches et de solvation. L'arrêt des particules après un certain temps de déplacement le long de l'électrode peut être dû aux hétérogénéités de surface sur l'électrode. En effet le film de tensioactif n'est certainement pas uniforme sur toute l'électrode, les interactions particule/surface peuvent devenir localement attractives soit par diminution de la barrière de potentiel (cf. figure 4.29) soit par interactions hydrophobes.

Sur la figure 4-28, nous pouvons remarquer que le dépôt des particules diffère selon le tensioactif utilisé. La formation d'agrégats 3D au niveau de l'électrode (interaction particule/particule) au cours de l'expérience d'électrodéposition en présence de CTAC, peut également s'expliquer par le caractère plus ou moins hydraté des contre-ions. Les ions chlorures moins liés aux têtes polaires du tensioactif, vont être plus mobiles, ce qui va favoriser les flux électro-osmotique et électro-hydrodynamique au niveau de l'électrode et donc la formation d'agrégats de particules.

5.4. Effet de la concentration en tensioactif

La concentration en tensioactif est un paramètre très important dans le dépôt électrophorétique. Au vu des résultats obtenus sur la nature des tensioactifs, seuls les dépôts de particules en présence de CTAB ou de CTAC seront étudiés dans cette partie. L'adsorption des particules a été effectuée pour deux concentrations en tensioactif à pH4, $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ (début du palier de la courbe de mobilité) et $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$. Des images optiques sont présentées sur la figure 4-30.

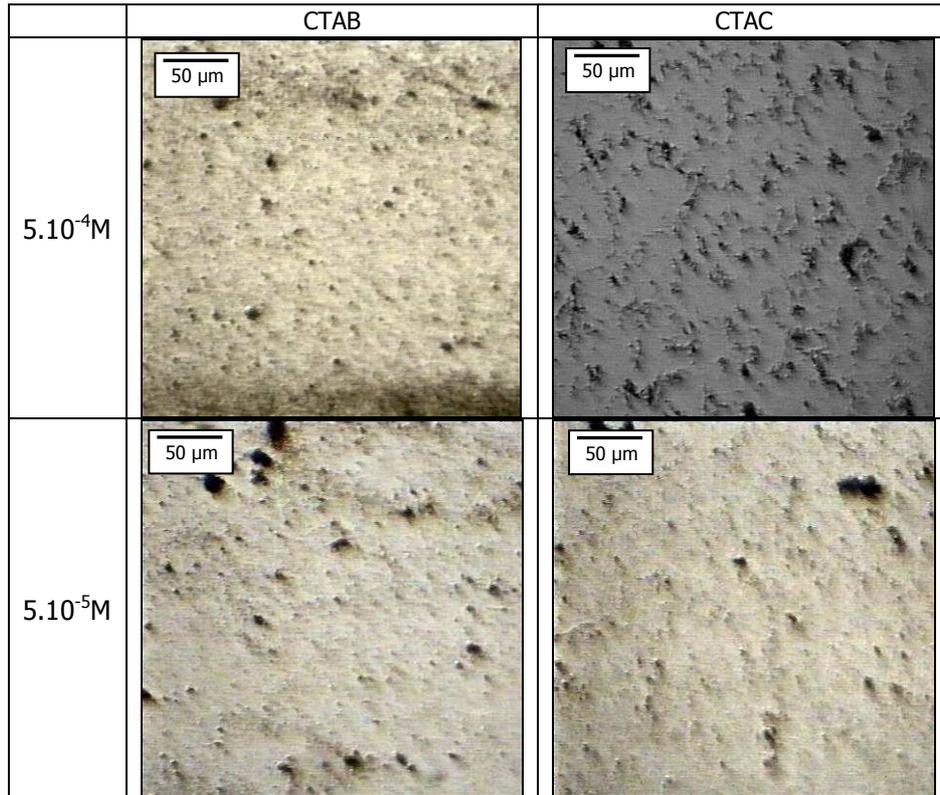


Figure 4-30: Images optiques des particules composites pour deux concentrations en CTAB et CTAC.

Le recouvrement de la surface par les particules est différent selon la concentration utilisée, quel que soit le tensioactif. Les particules composites se regroupent moins sous forme d'agrégats dans le cas d'une concentration en tensioactif de $5.10^{-5}M$, cet effet est très visible dans le cas du CTAC.

Jusqu'à présent, nous avons discuté du dépôt des particules lorsque la polarisation est maintenue pendant une durée de 50 minutes. Mais qu'en est-il du dépôt lorsque le champ électrique est ramené à zéro ?

La figure 4-31 répertorie les images optiques du dépôt des particules aux deux concentrations en CTAB ($5.10^{-4}M$ et $5.10^{-5}M$), pH4, après 50 minutes de polarisation à $-1.5V/ref$, puis lorsque la polarisation est ramenée à zéro.

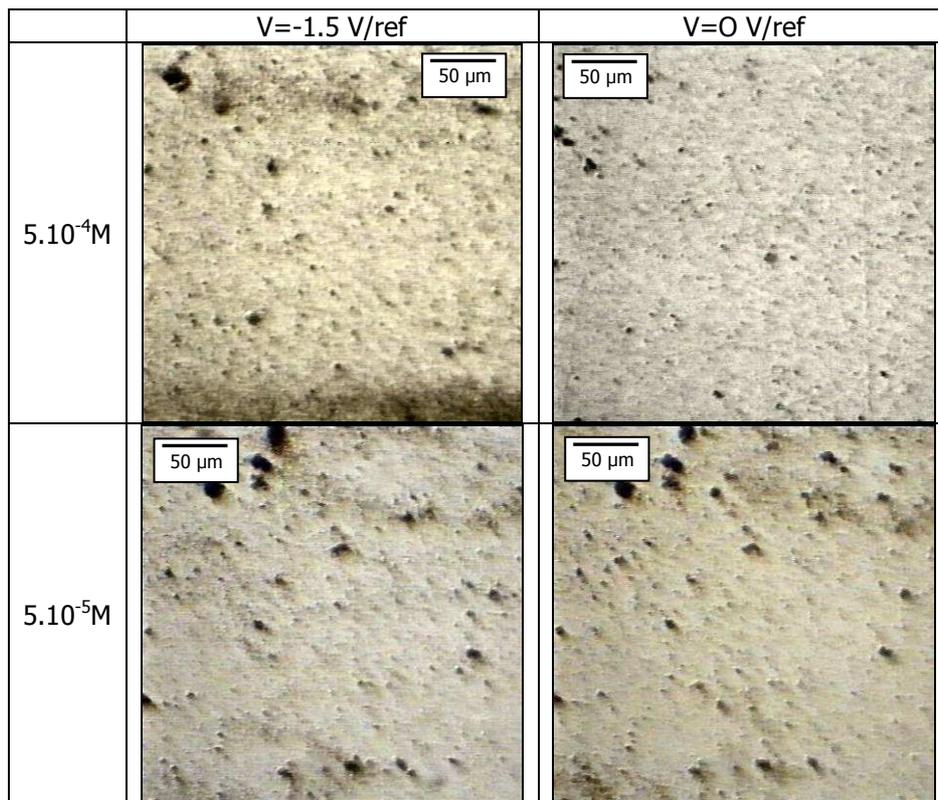


Figure Tableau 4-31: Images optiques des particules composites pour deux concentrations en tensioactif.

Lorsque la concentration en CTAB vaut $5.10^{-4}M$, lors de l'arrêt de la polarisation, la surface de nickel est moins recouverte de particules. L'observation du film vidéo montre une désorption d'une partie des particules lorsque la polarisation est ramenée à zéro ; seules les particules déposées en début d'expérience avant la formation d'agrégats en 3D restent adsorbées sur la surface. L'adsorption est *partiellement réversible*, les particules formant les agrégats en 3D sont uniquement immobilisées par le champ électrique, près de la surface. Lorsque la concentration de CTAB est égale à $5.10^{-5}M$, peu de particules se désorbent de la surface de nickel quand la polarisation est annulée, l'adsorption est *quasiment irréversible*.

Ainsi, la concentration en tensioactif influence le mécanisme d'adsorption des particules composites. En effet, ce mécanisme dépend de la force électrophorétique qui entraîne les particules vers le substrat, mais également des interactions spécifiques entre les particules et la surface.

Le schéma de la figure 4-32 récapitule les différentes configurations supposées pour les deux concentrations étudiées, $5.10^{-5}M$ et $5.10^{-4}M$. A une faible concentration en tensioactifs ($5.10^{-5}M$), ceux-ci s'adsorbent sur les surfaces chargées négativement par leur tête polaire cationique, par conséquent, en plus des interactions décrites par la théorie DLVO, les interactions attractives hydrophobes entrent en jeu. A plus forte concentration ($5.10^{-4}M$), les particules et la surface de l'électrode étant rendues positives et hydrophiles, ceci entraîne l'apparition d'interactions répulsives entre les deux surfaces.

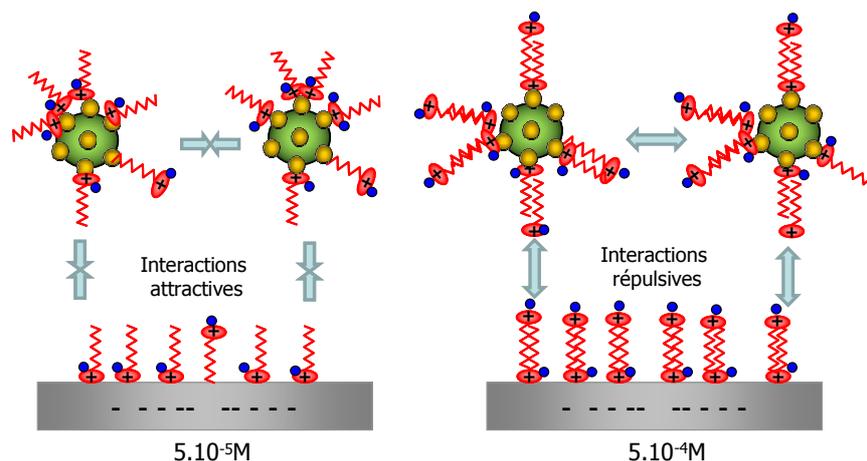


Figure 4-32 : Représentation schématique des interactions entre les particules et le substrat en fonction de la nature du tensioactif.

La nature du tensioactif joue un rôle lors du recouvrement de la surface de l'électrode par les particules. Il ne faut pas perdre de vue le but de cette étude qui est de déposer des particules composites sur une surface fonctionnalisée par un film polymère. Les particules composites se déposent sur la surface de l'électrode de façon individuelle et plus homogène en présence de CTAB à 5.10^{-4}M , nous choisisons ce tensioactif afin d'optimiser le recouvrement.

5.5. Effet du pH

L'effet du pH est étudié pour une concentration en particules de $2.5 \cdot 10^{10} \text{ part.cm}^{-3}$, le tensioactif est le CTAB à 5.10^{-4}M . Les expériences sont réalisées à pH3 (HCl), pH4 (HCl) et pH 4 en milieu tamponné. L'acide borique, H_3BO_3 sert de tampon, sa concentration est 40g. L^{-1} [39]. Les images optiques sont montrées dans la figure 4-33 après 50 minutes de polarisation et après l'arrêt de la polarisation.

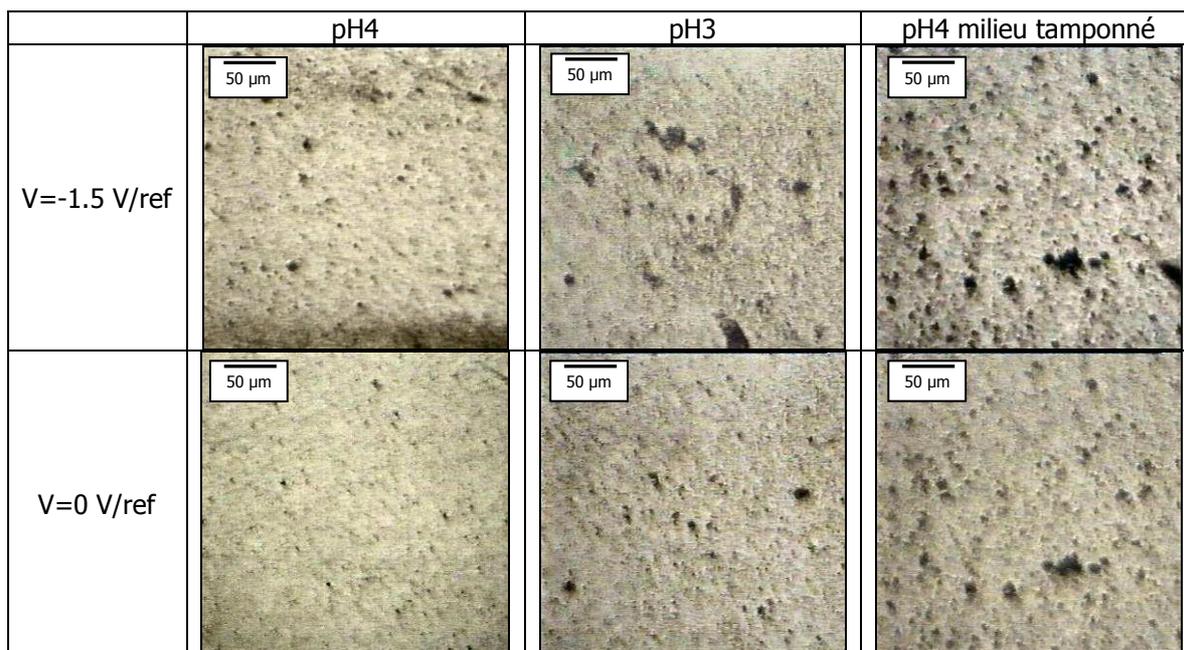


Figure 4-33 : Images optiques des particules composites sur une surface de nickel.

Le recouvrement du substrat par les particules composites semble plus important à pH3. En milieu tamponné, pH4, de nombreux agrégats sont visibles sur la surface. Dans tous les cas, après l'arrêt de la polarisation, l'adsorption reste partiellement irréversible.

Les images MEB (figure 4-34) montrent les particules qui restent sur le substrat après rinçage et séchage du substrat. Les images ont été réalisées avec deux microscopes électroniques à balayage (MEB Jeol pour les plus faibles grossissements et SE-MEB, décrit au chapitre 1, en salle blanche pour l'observation des nanoparticules). Les particules composites déposées forment des agrégats en 2D (images 4-34-a et b). Lorsque la même suspension est réutilisée pour répéter l'expérience de dépôt, des petites particules sont visibles sur l'électrode de nickel (image 4-34-c). Elles peuvent être des nanoparticules de silice qui se sont désorbées des microparticules de latex.

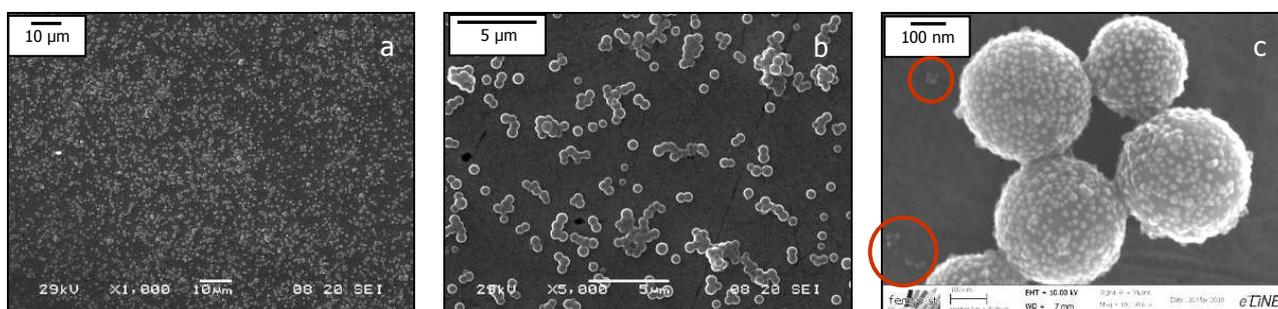


Figure 4-34 : Images MEB des particules composites sur substrat de nickel, à différents grossissements, pH4.

En utilisant la même suspension, une deuxième expérience a été réalisée sur un substrat d'or dans les mêmes conditions. On peut observer que la surface de certaines particules de latex est

dépourvue de nanoparticules de silice (image 4-35-a) et quelques particules de taille nanométrique sont visibles sur la surface (image 4-35-b).

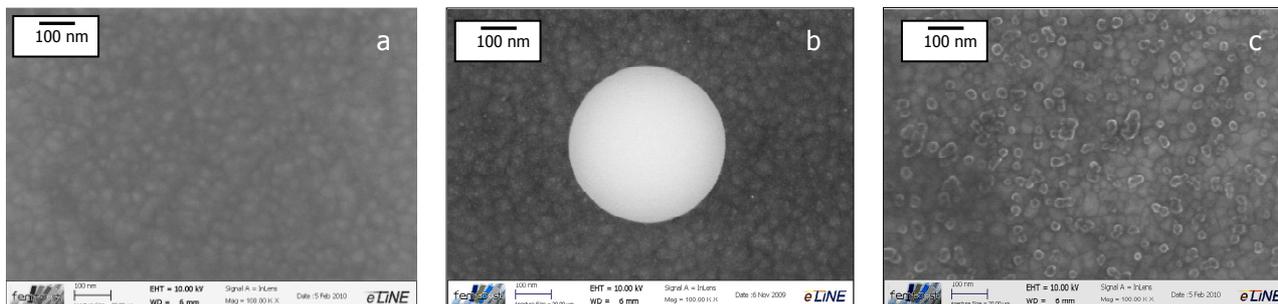


Figure 4-35 : Images MEB du substrat d'or (a) et d'une particule de latex (b) et des nanoparticules de silice (c).

Il a été montré qu'au niveau de la cathode, il existe une augmentation du pH local dû à la réduction de l'oxygène dissous [39-41] (équation 4.29).



Cette réaction montre la formation d'ions hydroxydes au voisinage de l'électrode. Une expérience de polarisation à 1.5V/ref, sans écoulement, réalisée à pH4 en présence d'un indicateur coloré (rouge de Crésol) montre un changement de couleur, du jaune au rouge, dans la cellule au niveau des électrodes. La zone de virage de cet indicateur étant située entre 7.2 et 8.8, cela révèle un changement de pH dans la cellule. La teneur en oxygène dissous dans la solution est de 5.3 mg/L [2] et sa réduction se situe à une polarisation de -0.4V/Ag/AgCl [2].

Les nanoparticules de silice sont adsorbées sur les microparticules par une force électrostatique [28]. Cette variation de pH entraîne une modification d'ionisation des groupements de la surface des particules de latex et de silice, donc de l'énergie d'interaction entre ces particules. Avec l'augmentation du pH, l'ionisation des groupements silanols augmente (voir paragraphe 1.1) et la silice est plus chargée [42], ce qui doit favoriser l'adsorption des molécules de tensioactifs. Par ailleurs la charge des groupements « amine » à la surface des latex diminue avec l'augmentation du pH [43]. Le nombre d'interactions attractives entre les nanoparticules de silice et la particule de latex doit diminuer. Du fait de l'affinité du CTAB pour la silice, la présence de tensioactif peut favoriser cette désorption. L'augmentation de pH provoque la désorption des nanoparticules de silice à la surface des particules de latex et engendre leur relargage en solution. Cet effet peut également avoir un rôle sur le dépôt partiellement réversible des particules composites à la surface de l'électrode. Les nanoparticules observées sur les images 4-34-c et 4-35-b peuvent provenir des particules composites qui étaient déposées sur l'électrode au début de l'expérience d'électrodéposition ou des nanoparticules provenant de la solution qui se sont déposées ultérieurement.

Afin de limiter ce changement de pH, des expériences ont été réalisées à pH 3 ou en présence d'une solution tampon à pH 4. Les images MEB de la figure 4-36 représentent le dépôt de particules après expérience à pH3 et à pH4, milieu tamponné.

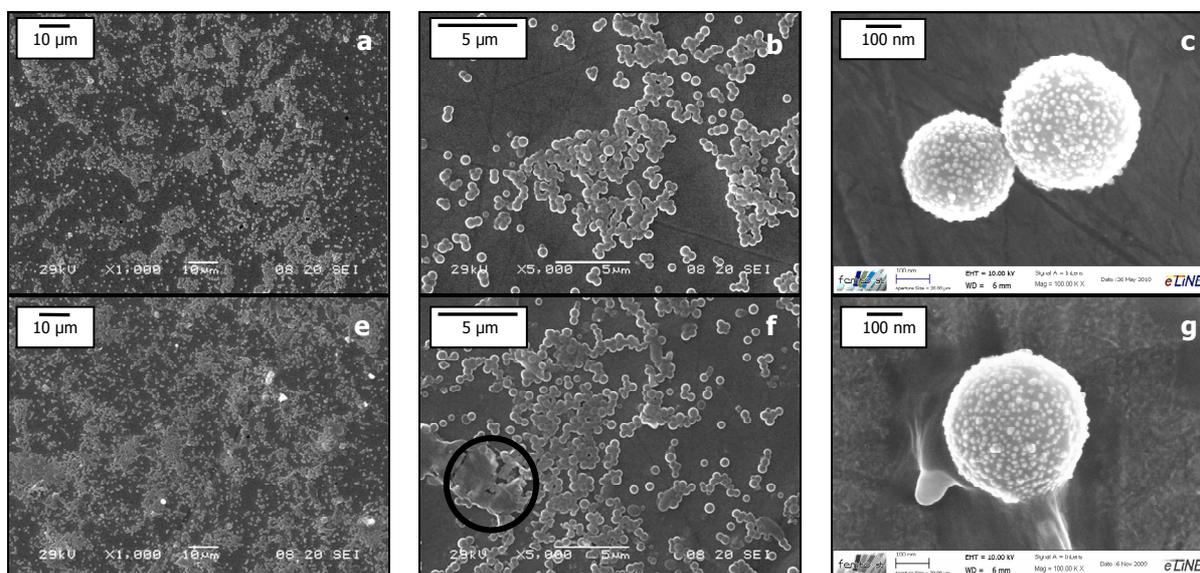


Figure 4-36 : Images MEB des particules sur nickel à différents grossissements, pH3 (a) à (c) et en milieu tamponné (e) à (g).

Dans les deux cas, des agrégats, essentiellement en 2D, sont répartis de façon homogène sur la surface du nickel et les nanoparticules de silice sont présentes sur les microparticules de latex. En milieu tamponné, un film est visible par endroit sur les agrégats (image 4-36 f) et autour des particules (image 4-36 g), bien que l'électrode ait été rincée dans la cellule par circulation d'eau à pH4 après expérience. Une observation au MEB, réalisée dans les mêmes conditions que précédemment mais sans rinçage après l'expérience d'électrodéposition, révèle que le film est visible sur pratiquement toute la surface. Sa nature n'a pas été identifiée. Comme il s'agit par la suite de déposer les particules sur le film polymère, nous n'avons pas retenu cette condition de pH pour réaliser les expériences de dépôts.

Par ailleurs les mesures des conductivités des différentes solutions, avant et après les expériences d'adhésion des particules composites sur nickel sont représentées sur la figure 4-37. A pH4, la conductivité de la suspension augmente après expérience tandis qu'à pH3, quasiment aucune variation de la conductivité n'est observée.

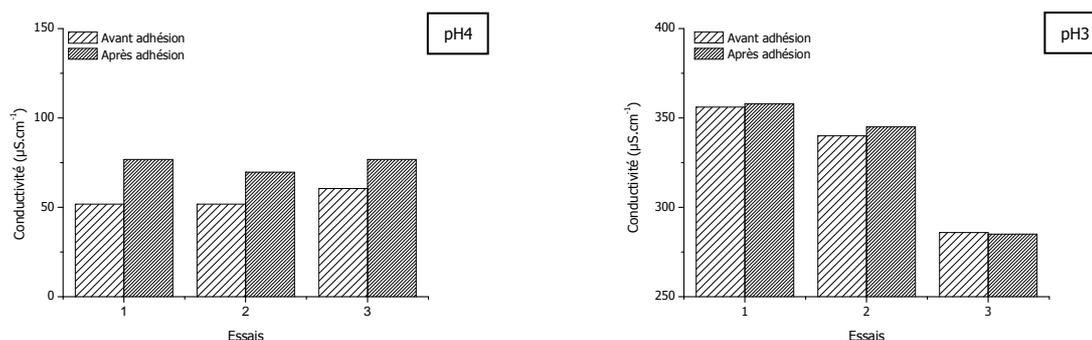


Figure 4-37: Mesures des conductivités en présence de $5.10^{-4}M$ en CTAB avant et après expériences, à pH4 et pH3.

Cette augmentation de la conductivité peut être due aux relargages des silices en solution. A pH4, la surface des silices peut être sous forme de Si-OH et Si-O⁻. L'augmentation du pH au niveau de l'électrode peut provoquer un changement de charges de surfaces des silices. Le nombre de groupements Si-O⁻ augmente avec le pH.

Afin d'éviter l'effet du changement de pH sur la désorption des nanoparticules et probablement sur l'adhésion des particules composites sur l'électrode, les dépôts des particules sur les films polymères seront effectués à pH3.

5.6. Fixation des particules sur l'électrode

Nous avons vu précédemment que les particules composites s'adsorbent de manière réversible dans le cas du CTAB à $5.10^{-4}M$, quel que soit le pH. Sur les enregistrements vidéo, la désorption semble moins importante à pH3 et qu'à pH4. Une fois l'adhésion des particules composites réalisée, de l'eau déionisée est introduite dans la cellule en maintenant la polarisation puis en l'augmentant.

Les images MEB avant et après polarisation dans l'eau déionisée sont représentées figure 4-38 pour une expérience réalisée à pH3, en présence de CTAB à $5.10^{-4}M$.

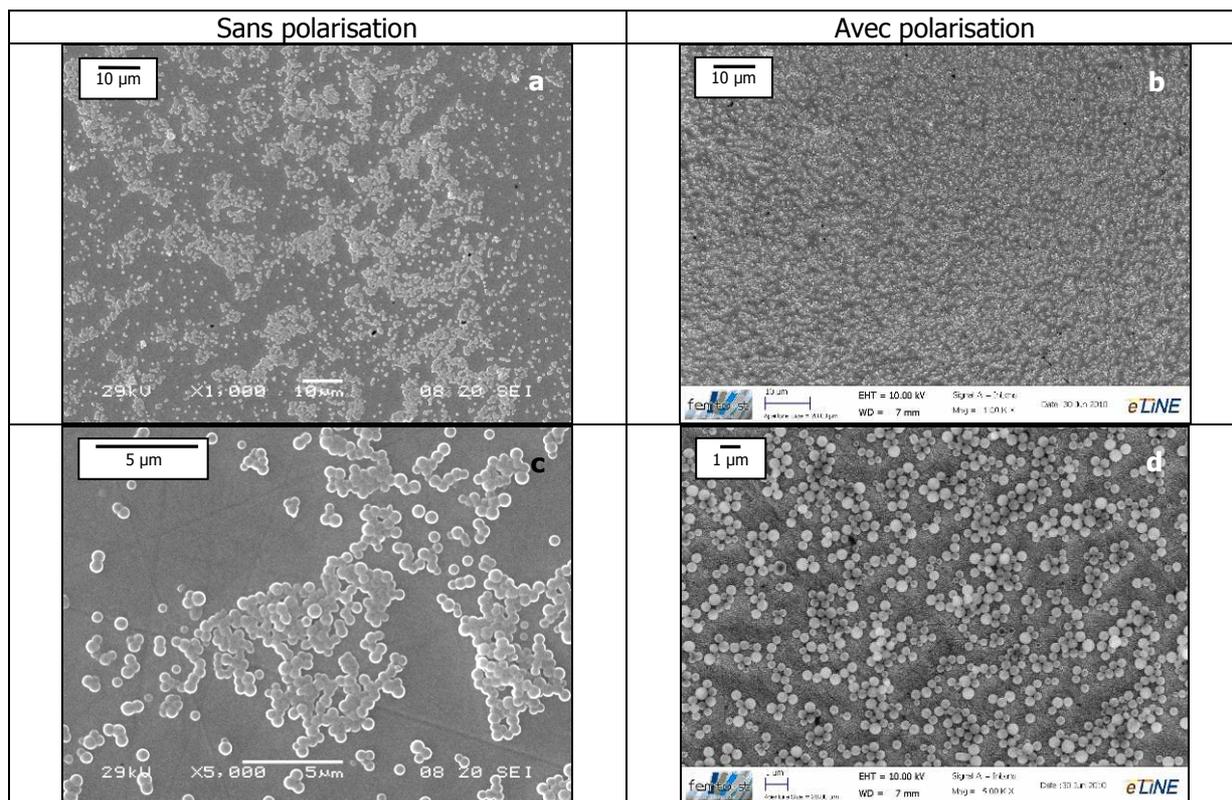


Figure 4-38 : Images MEB des particules composites, CTAB $5.10^{-4}M$, sans maintien de la polarisation (a) et (c) et avec maintien de la polarisation (b) et (d), à différents grossissements.

Les images 4-38-b et 4-38-d montrent que le recouvrement de la surface est plus important et plus homogène après cette étape de rinçage sous polarisation, contrairement aux images 4-38-a et 4-38-c. Le recouvrement par les particules composites est donc beaucoup plus important lors du maintien de la polarisation pendant le temps de rinçage. Lorsque la polarisation est augmentée, elle permet de fixer les particules qui sont immobilisées vers la surface. Le rinçage modifie l'organisation des molécules de tensioactifs sur la surface de l'électrode et des particules. Une partie des molécules de tensioactif est éliminée avec la solution de rinçage. Pour cela il est nécessaire de maintenir un certain temps de polarisation avant d'enlever l'électrode. Les interactions particule/substrat doivent alors être de nature hydrophobe ce qui permet un dépôt irréversible des particules.

6. Dépôt électrophorétique des particules composites sur les films polymères.

La synthèse de matériaux hybrides organique-inorganique, à base de particules et de films polymères, peut être réalisée de deux manières différentes [44] :

- par encapsulation de la particule par le polymère, donnant une structure « cœur-coquille » à la nouvelle particule.
- par auto-assemblage des particules sur un support choisi, comme les films polymères qui permet de réaliser des bicouches (film polymère-particules) ou des multicouches.

Quelques exemples de ces deux techniques d'assemblage de particules et de films polymères seront détaillés par la suite. Notre étude s'intéresse particulièrement à la deuxième technique.

6.1. Étude bibliographique

6.1.1. Encapsulation de particules par des films polymères

Plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à l'encapsulation de particules par des films polymères, comme des particules d'oxyde de titane dans du polythiophène [45-47] ou encore des particules d'or dans divers polymères, comme le PEDOT [48], la polytyramine [49] ou encore la polyaniline [50]. Le dépôt de ces matériaux composites (particules-polymère) sur une surface permet d'améliorer les propriétés électrocatalytiques des revêtements et les transferts de charges entre ces matériaux et la solution. Les particules peuvent accentuer les propriétés électroniques, magnétiques des films polymères.

Zhu *et al.* [46] préparent des composites oxyde de titane/film PBT (Figure 4-39). Une suspension de nanoparticules de TiO_2 de diamètre 15nm, est mise en agitation, pendant 30 minutes, en présence de thiophène ; c'est le temps nécessaire pour que le thiophène s'adsorbe sur les particules. Ces composites sont utilisés pour les procédés de dégradation photocatalytique afin de dégrader les polluants organiques.

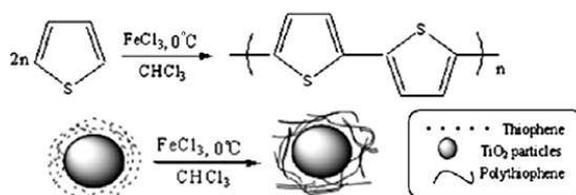


Figure 4-39 : Fonctionnalisation de particules de TiO_2 par des films PT [46].

Lee *et al.* [51] préparent également par polymérisation chimique avec FeCl_3 , des nanoparticules de latex, encapsulées dans un film poly(styrène/thiophène) afin de créer des matériaux « cœur-coquille ». Zanardi *et al.* [48] synthétisent des nanoparticules d'or de diamètre 5nm, dans le but de les encapsuler dans du poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT). Pour ce faire, un agent zwitterionique, le N-dodécyl-N,N-diméthyl-3-ammonium-1-propane-sulfonate (SB12), dont la formule est représentée figure 4-40, est utilisé. Cet additif SB12 est très intéressant de par ses deux groupements chargés. En effet, l'affinité entre le groupement amine N^+ et l'or permet à cette molécule de s'adsorber sur les nanoparticules d'or. Quant au groupement trioxyde de soufre SO_3^- , « pointé » vers la solution, il possède des interactions avec le monomère EDOT.

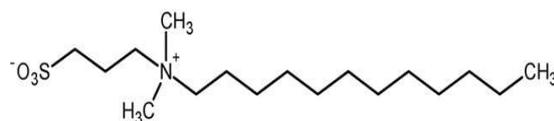


Figure 4-40 : Formule du le *N*-dodécyl-*N,N*-diméthyl-3-ammonium-1-propane-sulfonate [48].

Ensuite, l'électropolymérisation du EDOT sur un substrat d'ITO, se fait par galvanostatique ($0.4\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) dans un mélange aqueux contenant LiClO_4 et les particules d'or liées au SB12. Il est également possible d'utiliser d'autres additifs, type tensioactifs comme le bromure de dodécyltriméthyl ammonium ($\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{BrN}$) et l'octyl triméthyl ammonium ($\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{BrN}$). Ces additifs sont modifiés afin de porter un groupement thiophène en fin de queue hydrophobe, au niveau des carbones en bout de chaîne [52]. Les molécules de tensioactif s'adsorbent par leur tête polaire sur les particules d'or, l'autre extrémité portant les groupements thiophènes est orientée côté solution. Puis une polymérisation chimique, à base de FeCl_3 est réalisée, formant ainsi un polythiophène autour des particules.

6.1.2. Adhésion de particules sur des films polymères

Le dépôt de particules sur (ou dans) des films polymères présente un intérêt dans la fabrication de matériaux hybrides organique-inorganique. Les films polymères polythiophènes peuvent apporter des propriétés conductrices alors que les particules peuvent modifier ou ajuster ces propriétés de par leur propriétés intrinsèques (hydrophilie, hydrophobie, conductivité ...) [53]. Les particules d'or sont très étudiées lors de la réalisation de matériaux hybrides en raison de l'affinité entre l'atome d'or et le soufre. Zotti *et al.* [54, 55] forment des films polymères multicouches hybrides à base de dérivés thiophènes ou pyroles et de nanoparticules d'or (5nm de diamètre). L'agrégation des nanoparticules d'or, en solution, est différente selon si le mélange contient des dérivés thiophènes ou pyroles. Ces derniers jouent donc le rôle d'agents d'agrégation. Ainsi, les films polymères hybrides, synthétisés par chronocoulométrie sur substrat d'ITO, ont des conductivités de l'ordre de $5.10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, conductivités proches de celles sans nanoparticules. Ce qui montre que les nanoparticules d'or ne modifient pas le transport des électrons dans les chaînes polymères. La « liaison » polymère-or permet alors de préparer des surfaces conductrices hybrides organique-inorganique avec le même pouvoir conducteur (figure 4-41).

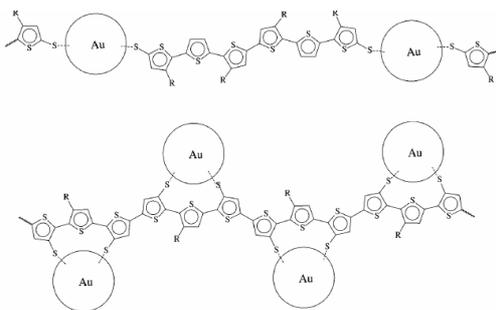


Figure 4-41 : Incorporation de particules d'or dans un dérivé de polythiophène [54].

Les nanocristaux sont de bons candidats pour réaliser des dépôts particules-films polymère. Comme discuté au chapitre 1, les cellules photovoltaïques font l'objet de nombreux travaux de recherche afin de développer ces matériaux hybrides [56]. Xi *et al.* [56] synthétisent, sur une surface en verre recouverte de 10nm d'or, des nanobaguettes (de 25nm par 150nm en moyenne) de sulfure de cadmium (CdS) afin de déposer sur ces nanobaguettes, du film PBT. Ce film PBT est obtenu par chronoampérométrie ($E=660\text{mV}/\text{Ag}/\text{AgCl}$) du 2,2'-bithiophène dans du carbonate de propylène contenant du perchlorate de lithium. Un dépôt de calcium et d'aluminium est réalisé sur l'ensemble CdS-PBT, afin de créer une jonction. Ces films sont éclairés sous une lumière blanche de puissance $35\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ et le rendement de conversion lumière-courant de ce système est ensuite mesuré. Le rendement obtenu (0.38%) est encore faible.

6.1.3. Dépôt électrophorétique

Dans notre étude, l'adhésion de particules étant effectuée par dépôt électrophorétique, je me suis intéressée aux groupes de recherche ayant utilisée cette technique pour réaliser des matériaux hybrides. La plupart des dépôts électrophorétiques étudiés concernent des assemblages de particules de structure « cœur-coquille » sur un substrat. Par exemple, Vu *et al.* [57] ont préparé différents types de composites qui comprennent, au cœur, des particules (TiO_2 de diamètre 21nm, Al_2O_3 de diamètres 13nm ou une centaine de nanomètres, ou SiO_2 de diamètre 7nm) enveloppées dans 3nm de film PT. Le dépôt électrophorétique de ces structures « cœur-coquille » est ensuite réalisé sur différents substrats, comme l'acier, l'aluminium, le platine ou encore des plaques d'ITO et dans différents solvants, tels que l'éthanol, l'acétate d'éthyle et le glycérol. Par exemple, dans le cas de l'éthanol, les potentiels zêta des particules composites PT- TiO_2 , PT- Al_2O_3 (7nm), PT- Al_2O_3 (100nm) et PT- SiO_2 sont respectivement +54.5mV, +41.3mV, +34.7mV et -20.2mV. Le dépôt électrophorétique de ces composites est effectué pour un potentiel de 100V/ECS sur du platine. Les résultats montrent qu'il est impossible de réaliser les dépôts électrophorétiques des composites PT- SiO_2 , le potentiel zêta étant négatif, mais que les dépôts de PT- Al_2O_3 sont très homogènes et compacts. De plus, pour caractériser les films PT, les voltamétries cycliques des composites PT- Al_2O_3 et PT- TiO_2 ont été réalisées dans un mélange de 0.5M de $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$. Les pics d'oxydation des monomères sont +0.75V/ECS et +0.70V/ECS respectivement. Ils démontrent enfin que la masse, déterminée au moyen d'une microbalance à quartz, de composites déposée est d'autant plus grande que le potentiel augmente [57]. Le dépôt électrophorétique de nanocristaux de sélénure de cadmium (CdSe) sur un film de polystyrène est présenté par Hasan *et al.* [58]. Le film de polystyrène est tout d'abord réalisé par « spin-coating » sur un substrat de silicium. L'épaisseur du film obtenu est inférieure à 150nm avec une rugosité de surface de 0.3nm. Le recouvrement de nanocristaux sur le film polystyrène est ensuite comparé à celui sur le substrat de silicium dépourvu de film. Le dépôt des nanocristaux a une morphologie homogène qu'il soit réalisé sur le film de polystyrène ou sur silicium à nu. La principale différence entre les films est leur épaisseur, mesurée avec un profilomètre. L'épaisseur des

nanocristaux mesurée sur la surface de silicium fonctionnalisée par le film de polystyrène est plus faible que celle mesurée sur le substrat de silicium seul.

Notre étude n'a pas une application ciblée, notre but est de comprendre le comportement de particules modèles silice/latex lors du dépôt électrophorétique de celles-ci sur un film polymère. Une première étude de dépôt de nanoparticules de latex sur des films polymères a été réalisée au laboratoire avec le film PBT et le film PTMC synthétisés dans du dichlorométhane, à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, pour 20 cycles par voltamétrie cyclique [59]. Les particules de latex, d'un diamètre de 50nm et rendues positives avec le tensioactif CTAB, ont été adsorbées grâce à une polarisation de $-1\text{V}/\text{ECS}$ pendant 10min. Les images AFM (figure 4-42) de ces substrats ont montré un dépôt de particules assez homogène sur la surface des films polymères. Les films obtenus par électropolymérisation avaient une épaisseur de 200nm.

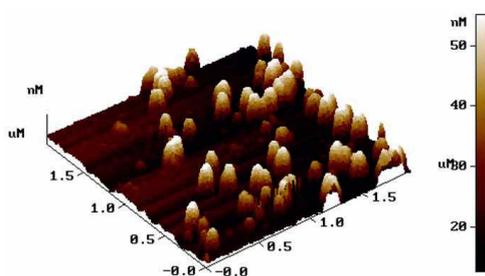


Figure 4-42 : Images AFM des particules de latex sur le film PTMC.

La surface des films étant uniforme, les particules sont réparties sur la surface. Il était donc intéressant dans notre étude de créer un genre de réseau, dû aux agrégats des films et de voir le comportement des particules sur une surface de forte rugosité.

6.2. Manipulations

6.2.1. Conditions expérimentales choisies pour les films polymères

Dans les chapitres précédents, la synthèse des films polymères a été réalisée sur des films d'or d'épaisseur déposée par PVD sur des wafers de silicium. Cependant, le dépôt électrophorétique, dans la cellule, peut être uniquement effectué sur des pastilles métalliques de diamètre 12mm. Nous avons donc utilisé des pastilles en inox sur lesquelles une épaisseur de 200nm d'or a été déposée par PVD. Le procédé de dépôt est identique à celui décrit au chapitre 2. Les films sont ensuite synthétisés en bécher sur les pastilles. Après lavage et séchage, les pastilles fonctionnalisées par le film de polythiophène, sont placées dans la cellule afin de réaliser le dépôt électrophorétique des particules composites.

Afin de visualiser le dépôt des particules sur le film de polymère, l'épaisseur de ce dernier ne doit pas être trop importante. Il a donc été nécessaire de choisir des épaisseurs de film de façon à ce

que la lumière puisse traverser le film polymère afin d'être réfléchi par l'or. Ainsi, les films choisis sont des films synthétisés après 5 cycles et à une vitesse de 100mV.s^{-1} , les agrégats de film étant également les plus petits. Les deux monomères BT et TMC ayant une structure différente, il était intéressant d'utiliser les deux films PBT et PTMC pour fonctionnaliser la surface d'or. Et enfin, la morphologie et la structure des films polymères étant différentes selon les sels utilisés, nous avons donc choisi les deux sels de fond, NBu_4PF_6 et LiClO_4 . Les conditions expérimentales pour réaliser les films par électropolymérisation sont résumées dans le tableau 4-4 suivant.

Monomères	Concentration (M)	Nombre de cycles	Vitesse de balayage (mV.s^{-1})	Sels de fond à 0.1M
BT	10^{-3}M	5	100	NBu_4PF_6 et LiClO_4
TMC				

Tableau 4-4: Conditions expérimentales des films polymères.

6.2.2. Conditions expérimentales choisies pour le dépôt des particules composites

Les particules composites ont montré différents comportements lors de leur adhésion sur une surface de nickel. Ainsi, en présence de CTAB, le dépôt de particules composites étant plus important et les particules s'adsorbant de façon individuelle sur la surface, nous avons choisi d'utiliser ce tensioactif lors de l'adhésion de ces particules sur un film polymère. La concentration choisie est de 5.10^{-4}M car le recouvrement de l'électrode par les particules est plus important qu'à une concentration plus faible. De plus, il a été montré que le pH joue un rôle évident. Afin d'éviter la désorption des nanoparticules de silice des microparticules de latex, le pH a été fixé à 3. Le tableau 4-5 regroupe les conditions expérimentales de dépôt des particules.

Tensioactif	Concentration (M)	pH	Polarisation (V/ref)	Temps de dépôt (min)
CTAB	5.10^{-4}M	3	-1.5	50

Tableau 4-5: Conditions expérimentales des particules composites.

Afin de fixer les particules sur le film, après chaque expérience de dépôt pendant 50 minutes, la polarisation a été maintenue pendant le rinçage des substrats dans la cellule par une solution aqueuse à pH3.

6.3. Caractérisation du dépôt de particules

Les images MEB des particules sur le film PBT, sont présentées sur les figures 4-43. Afin de rappeler la morphologie générale des films, les images des films PBT dépourvus de particules, ont été représentées à un grossissement de 367. Les particules ayant un diamètre 450nm, il est impossible de les détecter sur la surface de film polymères au même grandissement (367). Ainsi, les images des films polymères avec particules sont grossies (2000 x) par rapport à celles dépourvues de particules. Les cercles noirs présents sur les images, correspondent à des zones où se situent les particules.

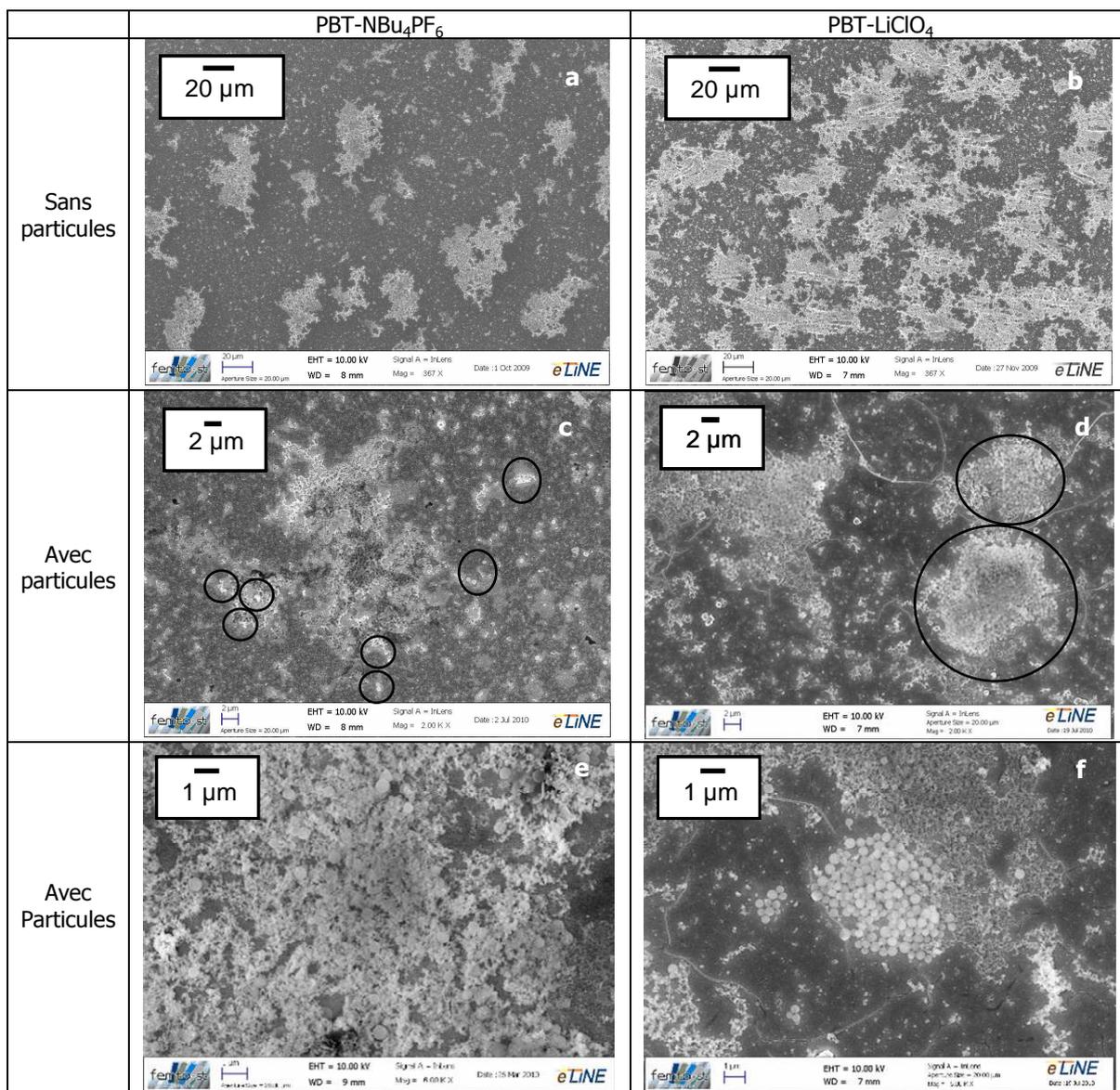


Tableau 4-43 : Images MEB du film PBT synthétisé en présence de NBu₄PF₆ (a), après le dépôt électrophorétique de particules (c) et (e), et du film PBT synthétisé en présence de LiClO₄ (b), après le dépôt électrophorétique de particules (d) et (f).

Ces images montrent que les particules ne sont pas adsorbées de façon homogène sur les films. Sur les films synthétisés en présence de NBu₄PF₆, peu de particules sont visibles sur la surface

du film. Par contre, dans le cas du sel LiClO_4 , il y a un fort recouvrement par les particules, autour des agrégats de films. Des particules sont également observées dans les agrégats de films polymères pour les deux films sur les images 4-43-g et 4-43-h. A plus fort grossissement sur la figure 4-44, on observe que les nanoparticules de silice sont toujours présentes sur les particules de latex et que les particules composites semblent partiellement recouvertes de film polymère.

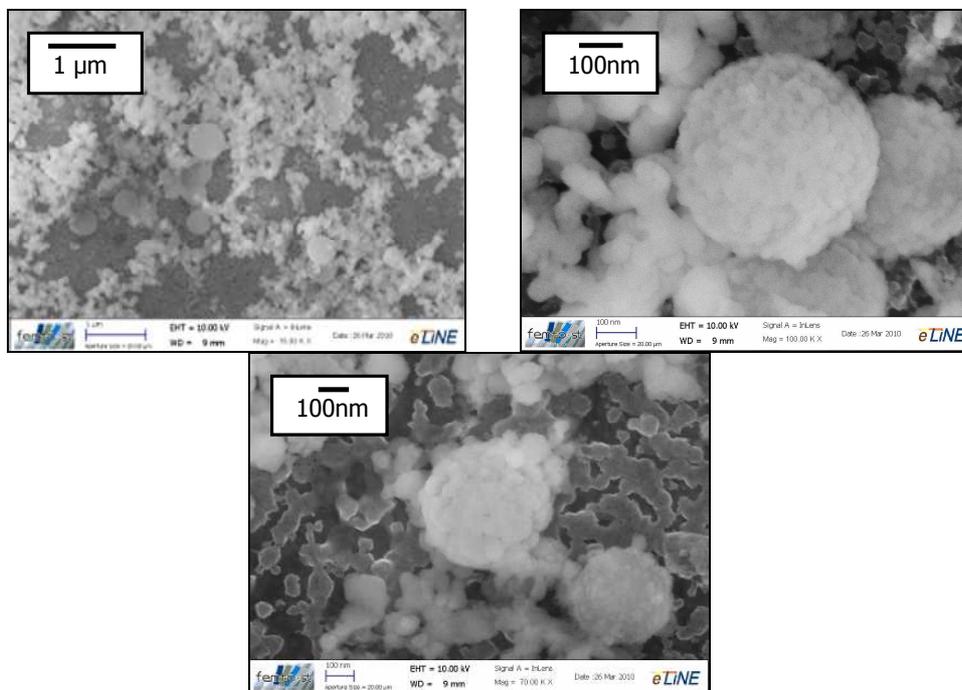
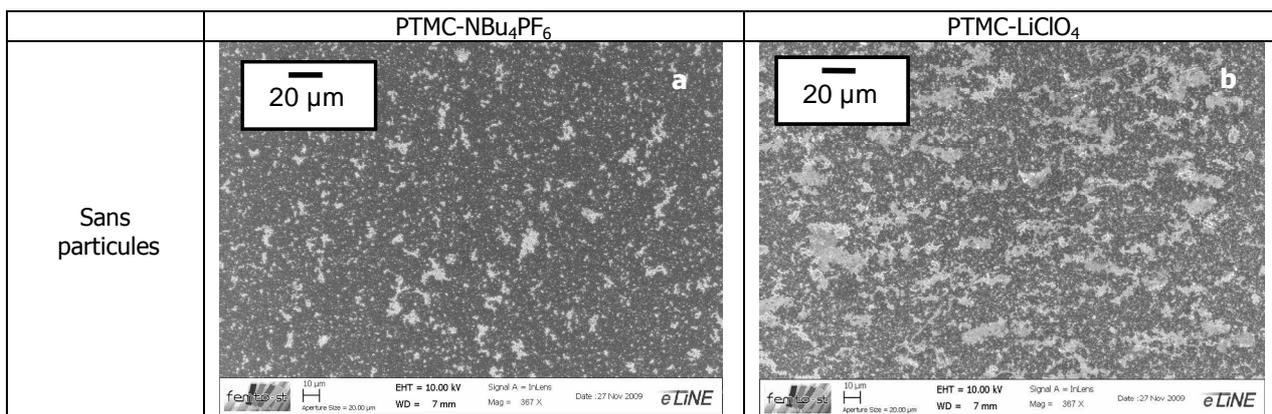


Figure 4-44: Images MEB des premières particules composites déposées, dans le cas de PBT, LiClO_4 .

La figure 4-45 représente les particules composites sur le film PTMC pour les deux sels de fond.



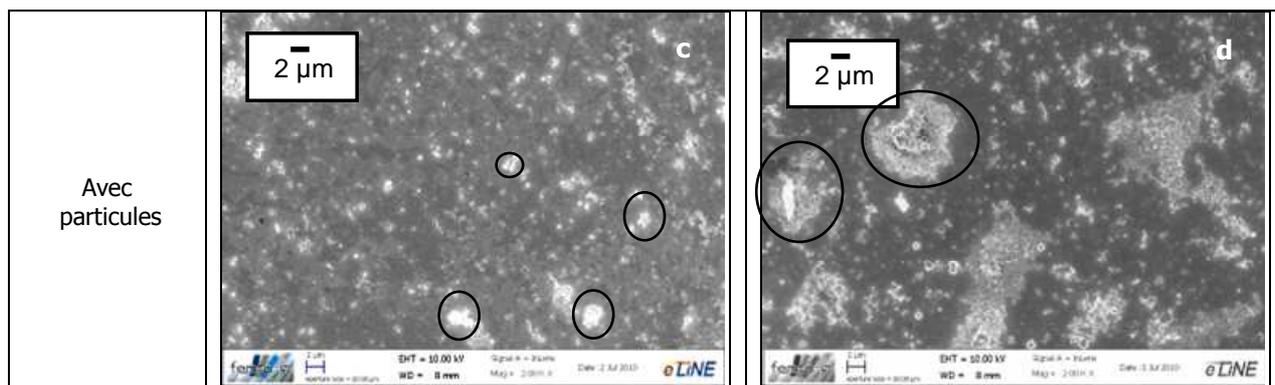


Figure 4-45: Images MEB du film PTMC (a), (b) et du film PTMC avec particules (e) et (f), pour deux types de films, synthétisés dans NBu_4PF_6 et dans LiClO_4 .

En ce qui concerne le dépôt des particules composites sur le film PTMC, il y a également plus d'agrégats de particules lorsque le film PTMC a été synthétisé dans LiClO_4 . Les agrégats de films polymères étant moins nombreux par rapport à ceux présents sur le film PBT, le dépôt de particules semble donc moins important sur le film PTMC que sur le film PBT.

Afin d'affiner la caractérisation des particules sur les films, d'autres images à plus forts grossissements ($\times 5000$ et $\times 10\,000$) ont été réalisées sur les agrégats des films polymères PBT et PTMC (figures 4-46 et 4-47).

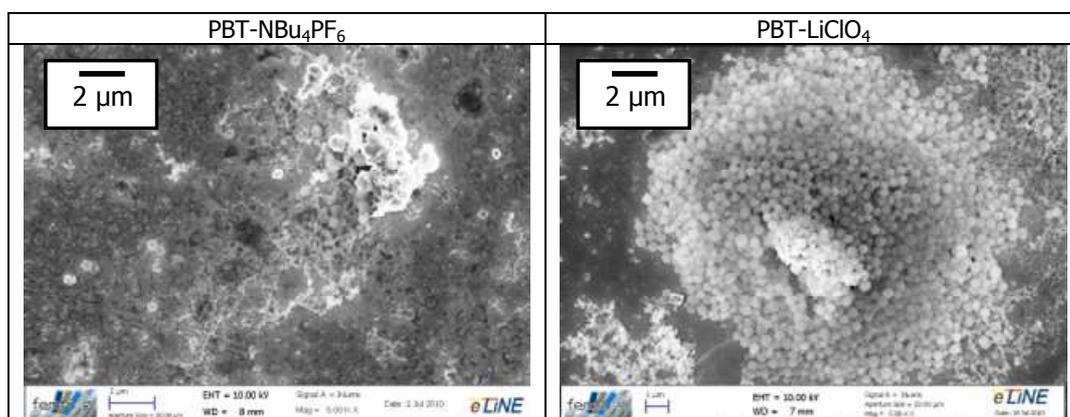


Figure 4-46: Images MEB des particules composites sur les agrégats des films PBT, pour deux sels de fond NBu_4PF_6 et LiClO_4 .

Dans le cas du dépôt électrophorétique des particules sur le film PBT, synthétisé dans le sel NBu_4PF_6 , les particules sont peu visibles sur l'enregistrement. En effet, les agrégats de film étant très importants, il est difficile de faire la mise au point sur les particules. Cependant, le comportement des particules montre qu'elles ont tendance à se placer derrière les agrégats de film, ce déplacement est dû à l'effet combiné des flux hydrodynamique et électro-osmotique.

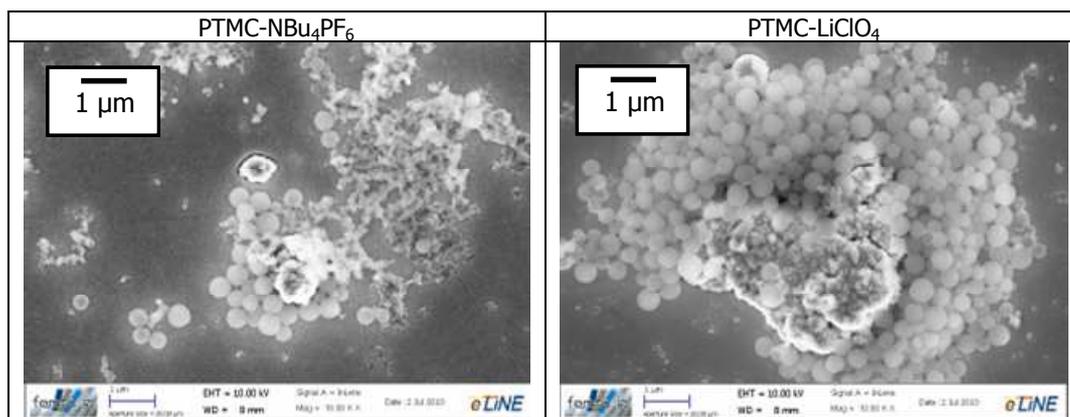


Figure 4-47: Images MEB des particules composites sur les agrégats des films PTMC, pour deux sels de fond NBU_4PF_6 et LiClO_4 .

Ce comportement est également visible sur le film PTMC. Dans le cas de l'utilisation du sel LiClO_4 , les particules composites sont piégées plus rapidement autour des agrégats qu'en présence d'un film synthétisé dans le sel NBU_4PF_6 . Une fois les premières particules déposées sur les films, la croissance tri-dimensionnelle des agrégats de particules est beaucoup plus importante dans le cas des films électropolymérisés en présence de sel LiClO_4 .

Le tableau 4-6 donne les valeurs des angles de contact mesurés sur les différents films étudiés. Les valeurs donnent une moyenne des angles obtenus pour plusieurs gouttes $1.5\mu\text{L}$ d'eau déionisée (pH 5.5 et une température ambiante) déposées sur leur surface.

Films	Angle de contact θ (°)
PBT- NBU_4PF_6	86.6 ± 0.5
PBT- LiClO_4	34.6 ± 0.8
PTMC- NBU_4PF_6	77.5 ± 1.5
PTMC- LiClO_4	52.5 ± 0.9

Tableau 4-6: Angles de contact mesurés sur les différents films polymères.

Le film PTMC semble plus hydrophile que le film PBT. Ces valeurs montrent également que les angles de contact différent en fonction du sel de fond utilisé. Le sel LiClO_4 permet de synthétiser un film plus hydrophile que le sel NBU_4PF_6 . Du fait de la forte rugosité de ces films, il est difficile de discuter de l'origine des différences de mouillabilité observées. Cependant la mouillabilité des films a certainement une influence sur le dépôt des particules. Les films synthétisés en présence de sel LiClO_4 étant plus hydrophiles, les interactions répulsives entre les particules hydrophiles et le film polymère sont plus importantes que dans le cas du film synthétisé en présence de NBU_4PF_6 . Cela facilite le déplacement des particules autour des agrégats des films de polymère par les effets électro-osmotique et électro-hydrodynamique et donc la formation d'agrégats de particules. Lorsque la polarisation est ramenée à zéro, après 50 minutes de dépôt les particules se désorbent. Il est donc

nécessaire de rincer le dépôt en maintenant la polarisation puis de l'augmenter afin de fixer les particules à la surface du film de polymère et les particules entre elles dans les agrégats. L'adhésion des particules sur le film polymère peut être due aux interactions hydrophobes et également aux interactions hydrogènes entre les silanols de la silice et le film polymère.

7. Conclusion

Le comportement des particules composites pendant le dépôt électrophorétique sur un substrat de nickel a permis de choisir les conditions optimales afin de réaliser ce même dépôt sur les films polymères. Différents tensioactifs (CTAB, CTAC et CTAHS) ont été utilisés, mais le CTAB semble le meilleur candidat car le dépôt obtenu est le plus homogène. Une augmentation du pH local de la suspension au niveau de l'électrode modifie l'interaction entre l'amine du latex et le groupement oxyde de la silice. Ainsi, une modification de l'ionisation de la surface du latex entraîne un relargage des nanoparticules de silice en solution. Cependant, dans le cas des dépôts de particules sur films polymères, il était préférable de garder les particules composites intactes. Ainsi le dépôt a été réalisé à pH3. Les dépôts réalisés sur substrat métallique ont permis d'obtenir un revêtement de particules composites homogène.

Le dépôt électrophorétique sur les films polymères a montré de grandes différences par rapport au dépôt sur substrat métallique. En effet, les particules se sont placées surtout autour des agrégats des films polymères. Puis elles ont développées une croissance tri-dimensionnelle autour de ces agrégats, surtout dans le cas de films électropolymérisés dans le sel LiClO_4 . Les films étant de nature hydrophiles, comme les particules, les interactions répulsives entre particule et film peuvent avoir lieu. Le maintien du champ électrique et son augmentation dans une solution aqueuse, permettent alors de fixer les particules sur les films. La concentration de 5.10^{-4}M en tensioactif a rendu les particules hydrophiles. Il en est de même pour les films polymères en présence de LiClO_4 . Il serait intéressant de réaliser ce dépôt sur les films polymères synthétisés dans NBu_4PF_6 , avec une concentration en tensioactif plus faible afin de les rendre hydrophobes. Les interactions hydrophiles et hydrophobes, entre les particules et les films polymères, pourraient être alors comparées. D'autres particules, telles que les particules d'or peuvent être utilisées afin de tenir compte de l'affinité déjà existante, or-soufre, entre les particules et les films. Les particules d'or étant également très réfléchissante, elles seraient d'autant plus visibles sur l'écran. La taille des particules est également très importante, le système de visualisation reste limité pour des particules trop petites (diamètre $<450\text{nm}$). Le choix pourrait se porter sur des particules microniques.

Les films polymères synthétisés en présence du sel NBu_4PF_6 , sont plutôt hydrophobes. Il serait intéressant d'étudier le dépôt des particules composites dans une solution contenant du tensioactif à une concentration de 5.10^{-5}M . A cette concentration en tensioactif, les particules sont également hydrophobes. Ainsi, des interactions attractives hydrophobes pourraient fixer les particules sur la surface.

Références bibliographiques

[1] J. C. Daniel and C. Pichiot

"Les latex synthétiques - Elaboration - Propriétés -Applications", Tech&Doc, (2006)

[2] C. Pigolet

"Etude des interactions entre particules colloïdales et électrode en vue de l'élaboration de dépôts structurés",
Thèse, Université de Franche-Comté (2005)

[3] C. Filiâtre

"Analyse et modélisation de la microbalance à quartz en phase liquide en vue de l'étude de dépôts épais",
Thèse, Université de Franche-Comté (1994)

[4] J. P. Jolivet

"De la solution à l'oxyde", CNRS Editions, Paris, (1994)

[5] J. W. Goodwin

"Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers - An Introduction", Wiley, Chichester, (2004)

[6] R. J. Hunter

"Foundation of colloid science", Oxford University Press, New York, (2001)

[7] D. C. Henry

"The cataphoresis of suspended particles. Part I - The equation of cataphoresis"
Proceedings of the Royal Society of London A, 133, 106-129 (1931)

[8] E. Hückel

"Die Kataphorese der Kugel"
Physik Zeitschr, 25, 204-210 (1924)

[9] M. von Smoluchowski

"Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs"
Bulletin internationale de l'Académie des Sciences de Cracovie, 8, 182-199 (1903)

[10] C. Filiâtre, C. Pigolet, A. Foissy, M. Zembala and P. Warszynski

"Electrodeposition of particles at nickel electrode surface in a laminar flow cell"
Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects
A collection of papers presented at the International Symposium on Electrokinetic Phenomena,
Cracow, Poland, August 18-22, 2003, 222, 55-63 (2003)

[11] Z. Adamczyk, G. Para and P. Warszynski

"Influence of ionic strength on surface tension of cetyltrimethylammonium Bromide"
Langmuir, 15, 8383-8387 (1999)

[12] Z. Adamczyk

"Understanding hetero system adsorption can it be achieved", Kraków, (2005)

[13] P. Warszynski

"Coupling of hydrodynamic and electric interactions in adsorption of colloidal particles"
Advances in Colloid and Interface Science, 84, 47 (2000)

[14] A. J. Goldman, R. G. Cox and H. Brenner

"Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall - II Couette flow"
Chemical Engineering Science, 22, 653-660 (1967)

[15] J. Fransaer

"Study of the behaviour of particles in the vicinity of electrodes",
Thèse, Katholieke Universiteit Leuven (1994)

[16] X. Jia and R. A. Williams

"Particle deposition at a charged solid/liquid interface"
Chemical Engineering Communication, 91, (1990)

[17] C. Filiâtre

"Chimie de Surface et interactions pour le dépôt et l'assemblage de particules sur des substrats",
HDR, Université de Franche-Comté, Besançon, (2006)

[18] R. J. Hunter

"Introduction to modern science", Oxford Science Publications, New York - Melbourne, (1993)

[19] J. Visser

"On Hamaker constants: a comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants"
Advances in Colloid and Interface Science, 3, 331 (1972)

[20] H. C. Hamaker

"The London-van der Waals attraction between spherical particles"
Physica IV, 10, (1937)

[21] J. H. Schenkel and J. A. Kitchener

Transactions of the Faraday Society, 56, 161 (1960)

[22] R. Hogg, T. W. Healy and D. W. Fuerstenau

"Mutual coagulation of colloidal dispersions"
Transactions of the Faraday Society, 62, 1638 (1966)

[23] J. Czarnecki

"Van der Waals attraction energy between sphere and half-space"
Journal of Colloid and Interface Science, 72, (1979)

[24] E. Ruckenstein and D. C. Prieve

"Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation"
AIChE Journal, 22, (1976)

[25] J. N. Israelachvili

"Intermolecular and surfaces forces", Academic Press, London, (1991)

[26] R. M. Pashley and J. N. Israelachvili

"DLVO and hydration forces between mica surfaces in Mg_2^+ , Ca_2^+ , Sr_2^+ , and Ba_2^+ chloride solution"
Journal of Colloid and Interface Science, 97, 446 (1984)

[27] A. C. Hillier, S. Kim and A. Bard

"Measurement of Double-layer forces at the electrode/interface using the atomic force microscope: potential and anion dependent interactions"
Journal of Physical Chemistry, 10, 18808 (1996)

[28] S. Chaitidou, O. Kotrotsiou, K. Kotti, O. Kammona, M. Bukhari and C. Kiparissides

"Precipitation polymerization for the synthesis of nanostructured particles"
Materials Science and Engineering: B
4th International Workshop on Nanosciences and Nanotechnologies (NN07), 152, 55-59 (2008)

[29] C. Pignolet, C. Filiatre and A. Foissy

"Influence of surfactant counterions during electrophoretic particle deposition"
Langmuir, 24, 10181-10186 (2008)

[30] M. Böhmer

"In situ observation of 2-dimensional clustering during electrophoretic deposition"
Langmuir, 12, 5747 (1996)

[31] Y. Solomentsev, M. Böhmer and J. L. Anderson

"Particle clustering and pattern formation during electrophoretic deposition: a hydrodynamic model"
Langmuir, 13, 6058 (1997)

[32] M. Trau, D. A. Saville and I. A. Aksay

"Field-induced layering of colloidal crystals"
Science, 272, 706 (1996)

[33] M. Trau and D. A. Saville

"Assembly of colloidal crystals at electrode interfaces"
Langmuir, 13, 6375-6381 (1997)

[34] P. J. Sides

"Electrohydrodynamic particle aggregation on an electrode driven by an alternating electric field normal to it"
17, 5791-5800 (2001)

[35] C. Filiâtre

"Chimie de Surface et interactions pour le dépôt et l'assemblage de particules sur des substrats"
HDR, Université de Franche-Comté (2006)

[36] J. Burgess

"Ions in solution. Basic principles of chemical interactions", Horwood Publishing, Chichester, (1999)

[37] M. Hamdi, R. Benes, D. Schuhmann and V. P.

"A study of superficial association at a mercury electrode in the case of tetrabutylammonium halide solutions"
Journal of Electroanalytical Chemistry, 108, 255-270 (1980)

[38] G. Naficy, P. Vanel, D. Schuhmann, R. Benes and E. Tronel-Peyro

"Adsorption on electrodes and micellization of some alkyl sulfates"
Journal of Physical Chemistry, 85, 1037-1042 (1981)

[39] C. Lupi and D. Pilon

"Electrodeposition of nickel-cobalt alloys: the effect of process parameters on energy consumption"
Minerals Engineering, 14, 1403-1410 (2001)

[40] H. Deligianni, L.T. Romankiw

"In situ surface pH measurement during electrolysis using a rotating pH electrode"
Journal of Research and Development, 37, (1993)

[41] C. Deslouis, I. Fracteur, G. Maurin, B. Tribollet

"Interfacial pH measurement during the reduction of dissolved oxygen in a submerged impinging jet cell"
Journal of Applied Electrochemistry, (1996)

[42] R. K. Iler

"The Chemistry of Silica", Wiley-Interscience, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, (1979)

[43] C. Buron

"Mise en œuvre 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)

[44] B. Chaudret

"Synthesis and surface reactivity of organometallic nanoparticles"
Top Organometallic Chemistry, 16, 233–259 (2006)

[45] A. Uygun, O. Turkoglu and E. E. b. Songul Sen, Ayse Gul Yavuz, Gokhan Guven Batira

"The electrical conductivity properties of polythiophene/TiO₂ nanocomposites prepared in the presence of surfactants"
Current Applied Physics, 9, 866–871 (2009)

[46] Y. Zhu, S. Xu, L. Jiang, K. Pan and Y. Dan

"Synthesis and characterization of polythiophene/titanium dioxide composites"
Reactive and Functional Polymers, 68, 1492-1498 (2008)

[47] Q.-T. Vu, M. Pavlik, N. Hebestreit, U. Rammelt, W. Plieth and J. Pflieger

"Nanocomposites based on titanium dioxide and polythiophene: Structure and properties"
Reactive and Functional Polymers
Proceedings of the 11th International Conference on Polymers and Organic Chemistry 2004 (POC'04), 65, 69-77 (2005)

[48] C. Zanardi, F. Terzi, L. Pigani, A. Heras, A. Colina, J. Lopez-Palacios and R. Seeber

"Development and characterisation of a novel composite electrode material consisting of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) including Au nanoparticles"
Electrochimica Acta, 53, 3916-3923 (2008)

[49] R. Knake, A. W. Fahmi, S. A. M. Tofail, J. Clohessy, M. Mihov and V. J. Cunnane

"Electrochemical nucleation of gold nanoparticles in a polymer film at a liquid-liquid interface"
Langmuir, 21, 1001-1008 (2005)

[50] T. Lei

"Preparation of novel core-shell nanoparticles by electrochemical synthesis"
Science Press, 17, 1343-1346 (2007)

[51] J. M. Lee, S. J. Lee, Y. J. Jung and J. H. Kim

"Fabrication of nano-structured polythiophene nanoparticles in aqueous dispersion"
Current Applied Physics
Nano Korea 2006 Symposium, 4th Nano Korea 2006 Symposium, 8, 659-663 (2008)

[52] Z. Yang, X. Kou, W. Ni, Z. Sun, L. Li and J. Wang

"Fluorescent mesostructured polythiophene silica composite particles synthesized by in situ Polymerization of structure-directing monomers"
Chemistry of Materials, 19, 6222-6229 (2007)

[53] M. Tanaka, R. Fujita and H. Nishide

"Alternate network film of thiol group-terminated polythiophene and gold nanoparticle"
Polymer, 48, 5884-5888 (2007)

[54] G. Zotti, B. Vercelli and A. Berlin

"Monolayers and multilayers of conjugated polymers as nanosized electronic components"
Acc. Chem. Res., 41, 1098-1109 (2008)

[55] G. Zotti, B. Vercelli and A. Berlin

"Gold nanoparticle linking to polypyrrole and polythiophene: monolayers and multilayers"
Chemical Materials, 20, 6509-6516 (2008)

[56] D. Xi, H. Zhang, S. Furst, B. Chen and Q. Pei

"Electrochemical synthesis and photovoltaic property of cadmium sulfide & polybithiophene interdigitated nanohybride thin films"
The Journal of Physical Chemistry C, 112, 19765-19769 (2008)

[57] Q.-T. Vu, M. Pavlik, N. Hebestreit, J. Pflieger, U. Rammelt and W. Plieth

"Electrophoretic deposition of nanocomposites formed from polythiophene and metal oxides"
Electrochimica Acta, 51, 1117-1124 (2005)

[58] S. A. Hasan, D. W. Kavich, S. V. Mahajan and J. H. Dickerson

"Electrophoretic deposition of CdSe nanocrystal films onto dielectric polymer thin films"
Thin Solid Films, 517, 2665-2669 (2009)

[59] C. Belot, C. Filiatre, L. Guyard, A. Foissy and M. Knorr

"Electrosynthesis of structured derivated polythiophenes: Application to electrodeposition of latex particles on these substrates"
Electrochemistry Communications, 7, 1439-1444 (2005)

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse est de synthétiser des matériaux hybrides organiques-inorganiques à base de films polythiophènes et de particules. Cette étude a permis de réaliser et de caractériser les films polythiophènes à l'aide de techniques de caractérisation *ex-situ*, de suivre et de comprendre la formation de film polymère *in situ* au moyen de la réflectométrie laser à angle fixe, de déposer sur ces films des particules composites de type « framboise », constituées de nanoparticules de silice adsorbées sur des particules de latex.

Dans un premier temps, la synthèse électrochimique des deux films polymères étudiés, le film polybithiophène et le film polytris[5-(2,2'-bithiophène)]méthanol, a été réalisée et a mis en évidence des différences d'épaisseurs et de morphologie des films selon les paramètres physico-chimiques étudiés : nature du monomère, nature du sel de fond et vitesse et nombre de cycle de balayage. Ces films polymères, électropolymérisés sur substrat d'or, possèdent, tous deux, une couche de base et une couche inhomogène, représentée par un ensemble d'agrégats de plusieurs micromètres de hauteur. Cependant, de par sa géométrie moléculaire le monomère tris[5-(2,2'-bithiophène)]méthanol a permis de synthétiser des films polytris[5-(2,2'-bithiophène)]méthanol moins rugueux dont la morphologie présente un nombre d'agrégats moins important comparé aux films polybithiophènes, quel que soit le nombre de cycles de balayage effectué. La vitesse de balayage modifie notamment le nombre d'agrégats présents. A une vitesse de $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, le nombre et la taille des agrégats de film augmentent par rapport à une vitesse de balayage plus grande ($100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$). De plus la nature du sel de fond joue un rôle essentiel sur la morphologie et sur la structure des films polymères. Nous avons montré qu'en présence du sel LiClO_4 , une structure dense de la couche de base est mise en évidence alors qu'avec le sel NBu_4PF_6 , le film apparaît avec une couche homogène ayant une structure plus en feuillet quel que soit le monomère utilisé. Les ions présents dans le sel de fond jouent un rôle important lors de la croissance du film, et notamment les anions. La taille des ions et les différentes interactions qui existent entre ces ions et le film chargé, peuvent modifier la structure du film polymère. Les films ont été caractérisés après séchage par microscopies optiques et à électronique balayage, ellipsométrie, spectroscopie UV-Visible. L'ellipsométrie spectroscopique a permis de déterminer les épaisseurs d'une couche moyenne (entre la couche de base et la couche inhomogène) des films polymères. Cette technique a également permis de mettre en évidence un phénomène d'oscillations de l'indice de réfraction complexe des différents films étudiés, en fonction de leur oxydation et leur réduction. Les indices n et k du film polybithiophène mesurés oscillent selon l'oxydation et la réduction du film et augmentent au fur et à mesure de la croissance du film sur le substrat d'or. Ces résultats sont appuyés par les mesures d'absorbance des films oxydés et réduits, en spectrophotométrie UV-Visible. L'absorbance du film oscille également selon son état neutre ou chargé et augmente lors de sa croissance. De plus, ces mesures montrent que le film absorbe au maximum autour de 500nm et absorbe légèrement à 632.8nm, longueur d'onde du laser utilisé en réflectométrie laser.

Afin de compléter les caractérisations *ex situ* des films polythiophènes, la réflectométrie laser à angle fixe couplée à la voltamétrie cyclique a été employée afin de suivre en temps réel et *in situ* la formation des films polymères par électropolymérisation. Afin de comparer les résultats obtenus lors de l'électropolymérisation du film polybithiophène par voltamétrie cyclique, l'effet des mêmes paramètres physico-chimiques sur la formation du film ont été étudiées par cette technique. Nous avons mis en évidence la croissance du film au fur et à mesure des cycles effectués par l'augmentation du signal réflectométrique enregistré. Elles sont attribuées à la migration des ions dans le film polymère durant sa croissance. Le signal réflectométrique montre des oscillations de plus fortes amplitudes dans le cas d'une vitesse de balayage plus faible. Ceci peut être relié à la densité de courant qui est plus forte à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ qu'à $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ qui conduit à un film plus épais. En effet, nous avons montré par ellipsométrie et l'observation en coupe des films que l'épaisseur du film obtenu pour une vitesse de $50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ est plus grande que pour un film synthétisé à $100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Ensuite, l'utilisation du sel de fond LiClO_4 , par rapport à NBu_4PF_6 montre que la nature du sel de fond influence le signal enregistré. Le signal enregistré a même allure quel que soit le sel de fond, cependant, les oscillations ont une amplitude beaucoup plus grande dans le cas de LiClO_4 , ce qui montre une affinité différente entre le sel de fond et le polymère lors de sa construction.

Les signaux diffèrent également selon la nature du substrat. Un phénomène d'oscillations du signal est également visible, quel que soit le substrat utilisé (or ou ITO). La principale différence entre les signaux obtenus lors de la formation du film polymère sur ces deux types de substrats provient du fait que le signal augmente dans le cas de l'ITO dès le début de la polarisation alors qu'il diminue dans le cas de l'or. Cette diminution du signal est liée à un problème d'adhésion de la couche d'or sur le support de silicium, accentuant une chute du signal dès la polarisation. Le substrat d'ITO est plus stable dans les conditions d'électropolymérisation, l'augmentation du signal réflectométrique est directement liée à la formation du film. Afin de compléter l'étude de formation du film sur ITO, des mesures d'absorbance et d'indices de réfraction des films sont à réaliser. D'autres effets tels que la nature des monomères, du solvant pourraient également être étudiés.

Pour compléter l'étude, il serait intéressant de comparer les résultats obtenus en réflectométrie laser de l'électropolymérisation du 2,2'-bithiophène avec le suivi de la formation du film polymère au moyen d'une microbalance à quartz à dissipation d'énergie afin de déterminer la masse de film déposé au cours des différents cycles.

La deuxième partie de cette thèse a été d'étudier le dépôt de particules composites sur différents substrats métalliques (acier inox, nickel, or) afin de choisir les conditions optimales permettant d'adsorber ces particules sur les films polythiophènes obtenus au préalable. Les particules composites sont constituées de nanoparticules de silice adsorbées sur des particules de latex de taille submicronique. Différents tensioactifs (CTAB, CTAC et CTAHS) ont été utilisés afin de modifier les propriétés de surface des particules et du substrat (charge et caractère hydrophile/hydrophobe) et par conséquent leurs interactions. L'effet de la concentration en tensioactif et de la nature de son contre-ion sur le dépôt des particules a été montré. Le CTAB a semblé le meilleur candidat, à une concentration de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, car le dépôt obtenu est le plus homogène. Un effet de changement de

pH local de la suspension au niveau de l'électrode a été mis en évidence lorsque les dépôts sont réalisés à pH4. L'augmentation de pH a pour conséquence de modifier l'interaction entre la surface du latex et celle des nanoparticules de silice en solution provoquant une désorption des nanoparticules de silice. Ce changement de pH local pourrait être mis à profit pour déposer des nanoparticules à un endroit précis d'une surface. En effectuant les dépôts à pH 3, et en maintenant la polarisation pendant le rinçage, le recouvrement de la surface de l'électrode de nickel par les particules a été obtenu, sans désorption des nanoparticules.

Enfin dans la dernière partie de cette thèse, le dépôt électrophorétique des particules sur les films polymères a montré de grandes différences par rapport au dépôt sur substrat métallique. En effet, les particules se sont placées surtout autour des agrégats des films polymères et ont formé des agrégats de particules tridimensionnels, cet effet étant nettement plus marqué dans le cas de films électropolymérisés dans le sel LiClO_4 . La formation des agrégats de particules au niveau des agrégats de polymère est liée à une modification locale du flux hydrodynamique. En effet dans le cas du dépôt de particules sur l'électrode (sans film de polymère), la croissance d'agrégats tridimensionnels de particules autour des premières particules déposées peut être expliquée par des effets électro-osmotique et électro-hydrodynamique dus, respectivement, aux ions présents dans la double-couche autour des particules et au niveau de l'électrode. Ce phénomène, plus ou moins marqué selon la nature du contre-ion du tensioactif, est mis à profit pour réaliser un recouvrement complet de l'électrode par les particules. Mais le système particules composites/tensioactif/film polymère étant plus complexe, la modification locale du flux hydrodynamique peut être liée à d'autres paramètres, par exemple la forte rugosité des films de polymère ou l'adsorption différente des molécules de tensioactif sur le film polymère. Il serait intéressant de réaliser le dépôt de particules composites d'une part sur des films de plus faible rugosité et d'autre part avec une suspension sans tensioactif. Dans ce cas, les particules composites silice/latex devraient être déposées sur l'anode. La cellule à écoulement laminaire utilisée dans cette étude ne permettant pas cette configuration, une autre cellule est en cours de réalisation. Elle permettra de réaliser des expériences de réflectométrie et de dépôts de particules sur une lame de verre revêtue d'un film d'ITO qui pourra constituer l'anode ou la cathode de la cellule à écoulement laminaire. D'autres types de particules pourraient être déposés sur le film polymère, telles que les particules d'or afin de tenir compte de l'affinité or-soufre, entre les particules et les films. De plus, les films polythiophènes font l'objet d'études afin de remplacer le silicium présent dans les cellules photovoltaïques. Le problème actuel est que le rendement lumière/courant reste encore faible avec ce genre de matériau. Ainsi les particules d'or pourraient être incorporées au film polymère afin d'apporter de meilleures propriétés conductrices au film.