

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences

Département de Physique

THESE DE DOCTORAT

Option : Matériaux et composants

**ELABORATION ET CARACTERISATION DES STRUCTURES
MULTICOUCHES DE POLYPYRROLE (PPY)/TiO₂/ITO
ET DE (TiN ET CH_x)/SILICIUM POREUX**

Par

BENZEKKOUR Nadjat

Devant le jury composé de :

Mme O. MOHAMMEDI	Professeur à USDB	Président
Mr M.L. BENAMAR	Professeur à USDB	Examineur
Mme N. BENBRAHIM	Professeur à UMMTO	Examineur
Mr M. DERBAL	Maître de conférence-A à USDB	Examineur
Mr A. DENOYELLE	Maître de conférences, Grenoble INP-LEPMI	Examineur
Mr. N. GABOUZE	Directeur de recherche à CRTSE	Rapporteur

Soutenue le 25 juin 2014

REMERCIEMENTS

Une partie de ce travail de thèse a été réalisée au Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) à Grenoble, au sein de l'ancienne groupe de Photo et Opto-Electrochimie (POE). L'autre partie a été réalisée à l'Unité de développement de la Technologie du Silicium (UDTS) qui est devenue Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE) à Alger. Cette deuxième partie a été réalisée au sein de l'équipe CMA11.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Monsieur N. GABOUZE, Directeur de Recherche au CRTSE, de m'avoir accueilli au sein de son équipe, m'initié à la recherche, m'accordé sa confiance et m'avoir fait bénéficier de sa compétence. Je lui exprime ma gratitude.

Je remercie vivement Mr A. Denoyelle, Maître de conférences au LEPMI, de m'avoir fait confiance pendant les dix-huit mois de mon séjour au sein de son équipe et d'avoir su compléter ma formation. Je le remercie également pour sa disponibilité, l'intérêt qui a montré pour l'avancement de ce travail et avoir accepté de le juger.

J'exprime mes sincères remerciements aux personnes qui m'ont soutenu en dépit de nombreuses contraintes afin de réaliser cette thèse et je tiens à remercier également tous les responsables qui ont mis leurs avis favorables concernant ma bourse d'étude (algéro-française) sans oublier les responsables du programme inter-universitaire franco-algérienne PROFAS/CMEP (Comité Mixte d'Evaluation et de Prospective).

Toute ma gratitude à :

Mme O. MOHAMMEDI, Professeur à l'Université Saad Dahleb de Blida, d'avoir accepté de présider ce jury de thèse.

M^f M.L. Benamar, Professeur à l'Unité Saad Dahleb de Blida, qui malgré ses multiples tâches a accepté de juger ce travail. Je le remercie également de m'avoir orienté sur certaines démarches administratives.

Mme N. Benbrahim, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, et Mr M. Derbal, Maître de conférences (A) à l'Université Saad Dahleb de Blida, je les remercie d'avoir accepté d'analyser et de juger mon travail de thèse.

J'adresse mes remerciements à messieurs M. Langlet et S. Briche de laboratoire des Matériaux et Génie Physique (LMGP), et Mr S. Kermadi de CRTSE, pour m'avoir autorisé et aidé à la réalisation des couches minces de TiO₂ au sein de leurs organismes.

Je remercie également Mr K. Henda et Mme N. Saoula du Centre Algérien de Développement des Technologies Avancées (CDTA) pour les dépôts de CH_x et de TiN réalisés par ces deux personnes sur nos échantillons de silicium poreux.

Je souhaite remercier Mr. D. Delabouglise, qui a été le responsable de l'ancienne équipe POE, pour son accueil, sa disponibilité et pour m'avoir autorisé de faire une petite formation en biologie avec son groupe. Je remercie également Mme V. Stambouli de LMGP de m'avoir permis et aidé à l'utilisation du dispositif de la microscopie de fluorescence.

Je tiens à remercier Mr Y. Wouters et son thésard Mr A. Loucif pour leurs collaborations lors des manips de la Micro-PhotoElectroChimie (MPEC) au Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP). Mes remerciements vont également à Mr M. Holzinger du Département de Chimie Moléculaire (DCM) de l'Université de Grenoble pour la synthèse des molécules de pyrrole-N-modifiées et pour les analyses spectroscopiques de fluorescence réalisées sur notre solution.

J'adresse mes remerciements à messieurs H. MENARI, D. BOUHAFS de CRTSE et Mr L.Guerbous de CRNA pour toutes leurs disponibilités dans la caractérisation de mes échantillons par spectrophotométrie, ellipsométrie et par le dispositif de photoluminescence, sans oublier Mme Belhouse pour les analyses FTIR.

Je remercie également messieurs T. Pagnier, N. Rosman et N. Sergent de l'équipe des Couches Minces et Spectroscopie des Surfaces et des Interfaces Electrochimiques (CMESSIE) au LEPMI pour avoir mis à ma disposition le dispositif de la spectroscopie Raman et de m'avoir initié à son utilisation, je les remercie également pour leurs disponibilités et leurs gentillesse. Je remercie Mr Berthomé pour la caractérisation de nos échantillons par le microscope à force atomique (AFM) et par spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

Je remercie aussi le personnel de la formation de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et Microanalyse X pour la formation et pour leurs aides et leurs conseils avisés lors des observations et l'analyse de nos échantillons.

Je tiens à remercier tous les thésards que j'ai rencontrés aux LMGP : Maël, Marius, Paolo, Baya et en particulier C. Renaud pour sa gentillesse, son aide et son encouragement. Mes remerciements vont également au membre de l'équipe (CMA11) en particulier Mlle S. Sam pour sa sympathie et sa gentillesse. Je pense également à mes amies Nassima, Souad, Hayet, Fatmezohra, Ahlem, je les remercie pour leurs soutiens.

Je tiens également à remercier et à témoigner toute ma reconnaissance à mes parents qui m'ont toujours encouragée et soutenue tout au long de mes études. Je remercie vivement mon mari pour son aide et sa compréhension. Je remercie mes sœurs et mes frères pour leurs soutiens. J'adresse mes remerciements à ma belle sœur Safia pour son aide. Enfin, je remercie toutes les personnes que je n'est pas citées et qui m'ont toujours soutenue et m'ont encouragée pour réaliser ce travail de thèse.

Enfin, je dédie ce travail à mes parents que je leur souhaite une longue vie pleine de santé et de bonheur (inchallah) ainsi qu'à mon mari qui m'a toujours soutenue.

RESUME

Dans la première partie de cette thèse, nous montrons la potentialité d'utilisation de la microscopie photoélectrochimique (MPEC) comme un outil de dépôt pour la fabrication de multicapteurs biologiques ou biopuces. En fait, des spots de polypyrrole (PPy) de taille micrométrique réalisés photoélectrochimiquement (PEC) sur le TiO_2 ont été rendu possible par focalisation du faisceau laser sous un objectif longue focale. Un résultat qui ouvre des possibilités vers la conception de micro-réseau de plots de PPy fonctionnels avec des brins d'ADN pour la détection biologique. De ce fait, l'étude et la caractérisation de notre support (TiO_2) et des dépôts polypyrrole (PPy) étaient nécessaires. Les caractérisations électrochimique et de spectroscopie Raman ont montré que le polypyrrole formé sur le TiO_2 était de bonnes caractéristiques, stable électrochimiquement et il avait la structure conjuguée typique de la chaîne PPy. D'autres analyses ont montrées que le film avait une bonne réactivité électrochimique en fonction du potentiel appliqué, et une sensibilité à la lumière visible similaire à celle d'un semiconducteur de type-p où l'énergie de gap a été estimée à 2.2 eV. À la fin, nous avons constaté que le film PPy synthétisé PEC sur TiO_2 possède des propriétés similaires au PPy synthétisé électrochimiquement (EC) sur substrat conducteur. La génération des spots de polypyrrole fonctionnalisés par la fluorescéine ou par le complexe biotine-avidine était réalisable par co-polymérisation photoélectrochimique des monomères de pyrrole et de pyrrole-N-modifié. La microscopie de fluorescence était le moyen de caractérisation qui a permis d'optimiser les conditions de dépôts pour avoir des spots fonctionnels et reproductibles. Des résultats prometteurs ont permis d'envisager aux perspectives une nouvelle voie de fabrication de multicapteurs biologiques et de biopuces à ADN par la PEC et la MPEC sur TiO_2 .

Dans la deuxième partie de la thèse, nous avons étudié les modifications apportées aux propriétés optiques et électriques du silicium poreux à travers le dépôt de couches minces de nitrure de titane (TiN) et d'hydrocarbure (CH_x). Les résultats de caractérisations obtenues avant et après le dépôt ont montré qu'on a intérêt à déposer de fine couche de (TiN) et de (CH_x) comme couche protectrice. En plus, nous avons remarqué que les dépôts de CH_x augmentent sensiblement la photoluminescence du silicium poreux. En fait, les résultats confirment le rôle du dépôt CH_x pour le silicium poreux dans les applications optoélectroniques, antireflet et de revêtement.

Abstract

In the first part of the thesis, we show the potential for the use of photoelectrochemistry microscopy (MPEC) as a deposition tool for the manufacture of biological multi-sensors or biochips. In reality, micrometric PPy spots completed photoelectrochemically (PEC) on TiO₂ were made possible by focusing the laser beam at a long focal lens. A result that opens possibilities to micro-array fabrication of functional PPy spots with DNA for biological detection. Therefore, the study and characterization of our support (TiO₂) and polypyrrole deposits (PPy) was necessary. The electrochemical and Raman spectroscopy characterizations have shown that the polypyrrole formed on the TiO₂ is good, electrochemically stable and has the typical structure of the conjugal PPy chain. Other analyzes show that the film had a good electrochemical reactivity depending on the applied potential, and sensitivity to light similar to that of a p-type semiconductor in which the energy gap was estimated to be 2.2 eV. In the end, we found that the PPy film synthesized PEC on TiO₂ has similar properties to the PPy synthesized electrochemically (EC) on conductive substrate. The generation of functionalized polypyrrole spots, by the fluorescein or biotin-avedine, was achieved photoelectrochemically by co-polymerization of the pyrrole and modified-N-pyrrole monomers. The fluorescence microscopy was the characterization means allowing for optimized the deposition conditions for functional and reproducible spots. Promising results have to consider the prospects of a new way of manufacturing biological multisensor and DNA microarrays on TiO₂ by the PEC and MPEC.

In the second part of the thesis, we studied the modification made to electrical and optical properties of porous silicon through deposition of titanium nitride (TiN) and hydrocarbon (CH_x) thin layers. Results of characterizations obtained before and after the deposition of the film revealed that it is desirable to deposited a thin layer of (TiN) or (CH_x) as a coating. In addition, we noticed that a deposition of CH_x layer increase significantly the photoluminescence of porous silicon. In fact, the results confirm the role of CH_x deposit for porous silicon in optoelectronic, antireflection and coating applications.

الملخص

الجزء الأول من هذه الأطروحة، يبين لنا إمكانية استخدام الكهروكيمياء الضوئية المجهرية (Microscopie photoelectrochemistry - MPEC) كأداة مختلفة لصناعة أجهزة استشعار بيولوجية متعددة الكشف أو biochips . في الواقع، إن إجراء بقع البوليبيرول المصغر على ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) بالطريقة الكهروكيميائية الضوئية PEC ممكن من خلال تركيز شعاع الليزر على عدسة محورية طويلة. النتائج المتحصل عليها فتحت إمكانيات لتصميم مجموعة من البقع الدقيقة ل PPY موصولة مع حمض نووي للكشف البيولوجي. على هذا الأساس، تبين لنا أنه من الضروري معرفة و دراسة خصائص (TiO_2) و (PPY) البوليبيرول. الدراسة أظهرت أن الخصائص الكهروكيميائية وفحص التحليل الطيفي رامون Raman أن البوليبيرول المتشكل على سطح ال TiO_2 جيد، مستقر كهروكيميائيا ويتمتع بالهيكل النموذجي لسلسلة البوليبيرول PPY. بينت التحليلات أيضا أن الفيلم أظهر تفاعلا كهروكيميائيا جيد مرتبط بالكمون المطبق على البنية، و أيضا حساسية للضوء المرئي مماثلة لحساسية أشباه النواقل نوع-P إذ قدرت فجوة الطاقة ب 2.2 إلكترون فولت.

في النهاية، وجدنا أن الفيلم PPY المشكل على TiO_2 له خصائص مشابهة ل PPY المشكل كهر وكيميائيا على عينات ناقلة. إن بقع البوليبيرول الموظف بالفلوريسيين fluorescéine و بالبيوتين- أفيدين biotine-avedine من الممكن تحقيقه PEC عن طريق المشاركة في بلمرة مونومرات البيروول و البيروول-N- مغير (pyrrole-N-modifier). لقد إستعمل الومض المجهرية (microscopie de fluorescence) كوسيلة أمثل لتحديد الشروط التجريبية الأنسب في تشكيل بقع موظفة وذات مردودية عالية في الإشعاع الضوئي. تعتبر هذه النتائج واعدة إذ نتطلع في الأفاق إلى طريقة جديدة لتصنيع multisensor و biochips للكشف البيولوجي المتعدد و ذلك باستعمال MPEC و TiO_2 .

في الجزء الثاني من الأطروحة، قمنا بدراسة التغييرات التي أدخلت على الخواص الكهربائية والضوئية للسيلكون المسامي من خلال ترسب طبقات رقيقة من نيتريد التيتانيوم (القصدير TiN) والهيدروكربونات (CH_x). أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها قبل وبعد ترسب هذه الطبقات أنه يفضل تشكيل طبقة رقيقة من القصدير و الهيدروكربونات كطبقة واقية للسيلكون المسامي. بالإضافة إلى ذلك، لاحظنا أن تواجد طبقة الهيدروكربونات على سطح السيلكون المسامي تزيد بنسبة كبيرة للمعان الضوئي لهذا الأخير. في الواقع، إن النتائج تؤكد دور طبقة الهيدروكربونات على السيلكون المسامي في التطبيقات الضوئية، مضادات الانعكاس و كطبقة واقية.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1-1. Schéma de bande d'un semiconducteur de type n.	28
Figure 1-2 : Modélisation des bandes d'énergie en fonction de la taille du cristal.	28
Figure 1-3. Situation énergétique d'un semiconducteur et d'un électrolyte avant contact	29
Figure 1-4. Schéma d'une interface semiconducteur/électrolyte sous éclaircissement en circuit ouvert.	33
Figure 1-5. Schéma d'une interface semi-conducteur/électrolyte en circuit fermé.	34
Figure 1-6. Schéma de principe de la photocatalyse par une particule et le plan énergétique correspondant.	38
Figure 1-7. Structures cristallines anatase et rutile de TiO ₂	39
Figure 1-8. Transmittance du dioxyde de titane	40
Figure 2-1 : Principe de fonctionnement des biocapteurs	48
Figure 2-2 : Schéma d'une puce à ADN	49
Figure 2-3 : Réaction d'électropolymérisation du polypyrrole dopé par ClO ₄ ⁻ , n étant le nombre d'unités pyrrole, et δ le taux de dopage qui est le nombre d'anions dopant pour n unités pyrrole.	51
Figure 2-4 : Copolymérisation électrochimique entre un pyrrole et un pyrrole fonctionnalisé par un oligonucléotide (ODN).	53
Figure 2-5 : Puce MICAM TM : image (A) de la puce, (B) des connections électriques	54
Figure 2-6 : Dispositif de l'électrospotting développé au laboratoire CREAB	54
Figure 2-7 : Electrodepôt avec Bioplume a) Image au microscope optique et au MEB d'une barrette de plumes b) Schéma de principe de l'électrodepôt	55
Figure 2-8 : a. Schéma de principe du microscope électrochimique à balayage b. Image SPRi d'une lame d'or sur laquelle sont électrogénérés des spots de polypyrrole-oligonucléotide	56

Figure 2-9 : Schéma du mécanisme réactionnel proposé par Lehmann et Gösele pour la dissolution du silicium par voie électrochimique.	60
Figure 2-10 : Photos prises par microscopie électronique à balayage (MEB) de deux échantillons de silicium poreux: (a) type p, (b) type n.	61
Figure 3-1 : Schéma de principe de l'installation de photoélectrochimie	68
Figure 3-2 : Photo du dispositif de la microscopie photoélectrochimique (MPEC)	71
Figure 3-3 : Représentation schématique du montage de MPEC réalisé au LTPCM	71
Figure 3-4 : Schémas de la cellule électrochimique « grand volume » et du porte échantillon (support et embout)	74
Figure 3-5 : Schémas de la cellule électrochimique usinée par groupe DKER « petit volume »	74
Figure 3-6 : (a) Electrode au calomel saturé ; (b) Electrode Ag/Ag ⁺	75
Figure 3-7: Schéma du réacteur de la pulvérisation RF (a) coupe longitudinale et (b) transversale	77
Figure 3-8 : Génération d'électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) suite à l'interaction entre un faisceau électronique incident et la matière.	78
Figure 3-9 : Principe de fonctionnement de l'AFM	79
Figure 3-10 : Photographie du microscope de fluorescence utilisé dans ce travail de thèse	80
Figure 3-11 : Diffusion de la lumière par la matière	81
Figure 3-12 : (a) Principe de la dureté Vickers ; (b) Une image MEB d'une indentation réalisée sur un substrat.	86
Figure 3-13 : Schéma du montage ellipsométrique	87
Figure 4-1 : Etapes du processus de dépôt par spin-coating	93
Figure 4-2 : Etapes du processus de dépôt par dip-coating	94
Figure 4.3 : Images AFM (aire analysée de 1µm × 1µm) pour un échantillon MS de TiO ₂ , recuit à 500°C	96
Figure 4.4 : La fraction molaire de la décomposition de l'acide malique en fonction du temps d'exposition à l'UV pour des films de MS à (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C et (d) 700°C.	97
Figure 4.5 : Schématisation du devenir d'une paire électron-trou photogénérée	98

Figure 4.6 : Schéma représentatif de la préparation de l'échantillon pour la cellule photoélectrochimique et la structure de nos échantillons	100
Figure 4.7 : (a) Photocaractéristique en potentiel pour différents nombres de couches de TiO ₂ ; (b) Evolution du photocourant en fonction de la puissance du laser pour différents nombres de couches de TiO ₂ .	101
Figure 4.8 : Photocaractéristique en énergie d'un film de TiO ₂ (~60 nm) ; (0.1M LiClO ₄ ; U _{app} = 500 mV _{/ECS})	103
Figure 4.9 : (I _{ph} ×E) ^{1/2} en fonction de E à partir de la courbe de la Fig. 4.8	103
Figure 4.10 : Diffractogramme X d'une couche de TiO ₂ (MS) ; recuites à 500°C	104
Figure 4.11 : Voltampérorammes des films minces de TiO ₂ /ITO (1, 2 et 5 couches) dans une solution de (0.1M) LiClO ₄ à l'obscurité.	105
Figure 4.12 : Série d'images en photocourant de 300 × 300 μm (pas de 3 μm), réalisées entre -600 et 500 mV _{/ECS} . Dans une solution de 0.1M LiClO ₄ . λ = 351 nm et P _{Laser} = 10 mW	106
Figure 4.13 : La variation du photocourant en fonction du potentiel appliqué, pris en quatre endroits différents de la surface analysée	107
Figure 4.14 : Spectres d'absorbances UV-Visible de dépôts en nombre variable de monocouches de TiO ₂ obtenu à partir de la solution MS de LMGP.	108
Figure 4.15 : Spectres de transmission UV-Visible de films sol-gel de TiO ₂ ; a) pour différentes températures de recuit, b) pour un nombre variable de monocouches (recuit à 600 °C)	109
Figure 4.16 : (αhv) ^{1/2} en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique incidente (E = hv) avec l'extrapolation de la partie linéaire de ces courbes	110
Figure 5.1 : Caractéristiques I-V de l'électrode TiO ₂ /ITO dans une solution de (0.1M) LiClO ₄ sans et avec (0.1M) pyrrole (v _b = 50 mV/s), à l'obscurité et sous éclairage (λ=351 nm).	117
Figure 5.2 : Des images photographiques de films polypyrrole produits sur nos échantillons à différentes conditions	118
Figure 5.3 : Voltampérogrammes cycliques obtenus lors d'un balayage répété des potentiels -800 à 1000 mV _{/ECS} (v _b = 50 mV/s), sur une électrode a) de Pt et b) d'ITO. La solution utilisée est de (0.1M) LiClO ₄ + (0.1M) pyrrole	119
Figure 5-4 : Voltampérogrammes cycliques obtenus lors d'un balayage répété des potentiels -800 à 800 mV _{/ECS} (v _b = 50 mV/s), sur une électrode de	122

TiO₂/ITO. La solution utilisée est de (0.1M) LiClO₄ + (0.1M) pyrrole

- Figure 5.5 :** La caractéristique I(t) pendant la photoélectrosynthèse du polypyrrole 123
- Figure 5.6 :** Images MEB présent sur les surfaces constituant la structure PPy/TiO₂/ITO 124
- Figure 5.7 :** Analyses EDX de l'échantillon précédent en deux endroit de la surface, sans et avec dépôt de Ppy. 125
- Figure 5.8 :** Spectres Raman de films polypyrrole déposés (a-1) EC sur Pt, (a-2) PEC sur TiO₂/ITO b) la citation des bandes proposées par Furukawa et al. 127
- Figure 5.9 :** Voltampérogrammes cycliques de l'électrode TiO₂/ITO sans et avec le film PPy réalisés dans une solution de (0,1M) LiClO₄ à une vitesse de balayage de 50 mV/s. 130
- Figure 5.10 :** Plusieurs cycles I-V de l'électrode PPy/TiO₂/ITO relevés dans les mêmes conditions précédentes. 130
- Figure 5.11 :** Les spectres Raman in-situ d'un film PPy sur TiO₂/ITO pris à différents potentiels dans une solution de (0.1M) LiClO₄ a) sens cathodique, b) sens anodique. Le film PPy a été synthétisé PEC à 600 mV_{/ECS} pour une charge totale de 13.9 mC. 131
- Figure 5.12 :** Les spectres Raman ex-situ de films PPy synthétisés PEC sur des électrodes de TiO₂/ITO à différents potentiels à partir d'une solution de (0.1M) LiClO₄ + (0.1M) pyrrole. La charge totale est de 36 mC. 133
- Figure 5.13:** Photos MEB de films PPy déposés PEC sur la surface de TiO₂, synthétisés à (a) 600, (b) 200 and (c) -200 mV_{/ECS} (la charge totale de la synthèse est de 36 mC). 135
- Figure 5.14 :** $(I_{ph} \times E)^{1/2}$ en fonction de l'énergie de la structure TiO₂/ITO avec et sans PPy (U = -800 mV_{/ECS}). 136
- Figure 5.15 :** Photocaractéristique en potentiel de la structure PPy/TiO₂/ITO 137
- Figure 5.16.** Réponse temporelle en photocourant à -800 mV_{/ECS} sous deux excitations lumineuses (488 et 501nm) des structures TiO₂/ITO et Ppy/TiO₂/ITO. la solution utilisée est de (0.1M) LiClO₄. 138
- Figure 6.1 :** Schéma simplifié du système PEC et une photo optique d'un plot PPy prise par le dispositif de la spectroscopie Raman. 144
- Figure 6.2 :** Image optique d'un réseau de plots de PPy réalisé sur la surface de TiO₂ à des potentiels compris entre -600 et 600 mV_{/ECS}. Dans une solution de (0.1M) pyrrole + (0.1M) LiClO₄. $\lambda = 351 \text{ nm}$ et $P_{\text{Laser}} = 5 \text{ mW}$. 146
- Figure 6-3 :** Série d'images en photocourant de $500 \times 700 \mu\text{m}^2$ (pas de $10\mu\text{m}$), réalisées 147

tous les 200 mV entre -400 et 400 mV_{/ECS}. Dans une solution de 0.1M LiClO₄. $\lambda = 351$ nm et P_{Laser} = 5 mW.

Figure 6.4 : Evolution du photocourant mesuré par la MPEC à 400 mV _{/ECS} pendant un balayage selon X sur la série de plots formés à 400 mV _{/ECS} pendant différentes durées.	149
Figure 6.5 : La taille des spots en fonction du temps de dépôt	150
Figure 6.6 : Photos MEB de deux micro-réseaux de plots de PPy obtenu sur la surface de TiO ₂ à des potentiels compris entre -600 et 600 mV _{/ECS} . Dans une solution de (0.1M) pyrrole + (0.1M) LiClO ₄ . $\lambda = 351$ nm et P _{Laser} = 5 mW.	151
Figure 6.7 : Miniaturisation des dépôts de PPy ; a) par focalisation du faisceau laser sous un microscope (les dépôts précédents), b) par éclaircissement macroscopique d'un motif plots de TiO ₂ .	152
Figure 6.8 : Photo MEB d'un motif ligne de TiO ₂ formé sur la surface de l'ITO	153
Figure 6.9 : Analyse EDX ponctuelles hors (a) et sur (b) la ligne de TiO ₂	154
Figure 6.10 : Photo MEB d'un plot PPy sur le motif ligne de TiO ₂ identifié par les micro-indentations situées au périphérique.	156
Figure 6.11 : Photos MEB, en SE et BSE, présent hors et sur les plots PPy n° 2 et 3	157
Figure 6.12 : Photos MEB, FEG et AFM hors et sur les plots PPy avec les profils de leurs reliefs selon une ligne.	158
Figure 6.13 : Analyses ponctuelles EDX réalisées sur les plots n°1 et 2 hors et sur les lignes PPy/TiO ₂ sur ITO.	159
Figure 6.14 : Cycle de fabrication/régénération d'un capteur à ADN	161
Figure 6.15 : Structure chimique de pyrrole-N-fluorescéine et ses constituants	164
Figure 6.16 : UV visible du 6-aminofluorescein, du pyrrole-N-fluorescein et du pyrrole	165
Figure 6.17 : Spectres de fluorescences de deux solutions, de fluorescéine (6-aminofluorescein) et de pyrrole-N-fluorescéine, aux longueurs d'ondes excitatrices : 245, 265, 275, 325, 340 et 495 nm.	168
Figure 6.18 : a) Spectre FTIR et b) structure chimique de pyrrole-N-fluorescéine	169
Figure 6.19 : Transfert d'énergie entre un fluorophore et une autre molécule	173
Figure 6.20: a) Spectres de fluorescences de deux solutions contenant les unités de pyrrole-N-fluorescéine pour deux différents solvants : (l'éthanol) et	174

(l'éthanol + un tampon de pH 8). b) Spectres d'absorbances de la fluorescéine en solution pour deux solvants différents : (l'éthanol) et (l'eau à pH 9).

Figure 6.21 : Images optiques et de fluorescences de spots de polypyrrole et de polypyrrole fonctionnalisé par la fluorescéine.	175
Figure 6.22 : Images en microscopie de fluorescence de spots de co-polymères à différentes conditions.	176
Figure 6.23 : Schéma simplifié de l'état du fluorophore en surface	178
Figure 6.24 : Voltampérogrammes cycliques obtenus lors d'un balayage répété des Potentiels -800 à 1500 mV _{/ECS} ($v_b = 50$ mV/s), sur une électrode de TiO ₂ /ITO. La solution utilisée est de (0.1M) pyrrole + (1mM) de pyrrole-N-fluorescéine + (0.1M) LiClO ₄ (solvant 50/50 eau/éthanol), illumination UV ($\lambda = 351$ nm).	179
Figure 6.25 : Influence du temps de dépôt sur la reproductibilité en fluorescence des spots	180
Figure 6.26 : Influence du temps de co-polymérisation et du potentiel appliqué sur les images en fluorescence de spots fonctionnalisés par la fluorescéine.	181
Figure 6.27 : Influence du temps de co-polymérisation et du potentiel appliqué sur l'intensité de fluorescence moyenne sur l'ensemble du spot	181
Figure 6.28 : Spectres XPS entiers de la surface de a) polypyrrole, b) polypyrrole fonctionnalisé par la fluorescéine	184
Figure 6.29 : Spectres XPS de PPy (à droite) et de PPy fonctionnalisé par la fluorescéine (à gauche) dans les zones a) C1s, b) O1s et c) N1s.	185
Figure 6.30 : Structure chimique de pyrrole-N-biotine	187
Figure 6.31 : Images en fluorescence de spots de polypyrrole biotinylé après incubation avec la streptavidine- fluorescéine.	188
Figure 6.32 :a) Image optique, b) image de fluorescence et c) profil ligne de fluorescence, d'un dépôt de poly(pyrrole-biotine) après incubation avec la streptavidine-fluorescéine.	189
Figure 6.33 : Influence de la formation de pré-couches de polypyrrole avant l'électrogénération des spots de polypyrrole biotinylé suivi d'incubation avec la streptavidine- fluorescéine.	190
Figure 6.34 : Images MEB caractéristiques d'un dépôt poly(pyrrole-biotine) a) avant et b) après ; ancrage de l'avidine	192
Figure 6.35 : Analyse EDX du film poly(pyrrole-biotine) avant ancrage de l'avidine	192
Figure 6.36 : Spectres XPS de film PPy fonctionnalisé par la biotine dans les zones a) C1s, b) O1s, c) N1s et d) S 2p.	194

Figure 7.1 : Schéma de montage à trois électrodes	202
Figure 7.2 : Les spectres SIMS de TiN et de Si en fonction du temps de pulvérisation de la surface. Conditions de dépôt de TiN = 1.8×10^{-2} mbar, 250 W, 10min.	203
Figure 7.3 : Photos MEB obtenues après le dépôt de TiN sur le silicium poreux conditions de dépôt de TiN : 1.8×10^{-2} mbar, 250 W et a) 20 min, b) 15 min.	205
Figure 7.4 : Micro-analyse EDS de la surface de notre échantillon TiN/SiP/Si	205
Figure 7.5 : Un schéma représentatif de la structure TiN/SiP/Si après la réalisation des contacts ohmiques.	206
Figure 7.6 : Les caractéristiques I-V de la structure TiN/PS/Si pour différentes épaisseurs du film TiN.	207
Figure 7.7 : la réponse spectrale de deux structures TiN/PS/Si comparées avec la référence. (a) Uncoated; (b) t = 5 min; (c) t = 20 min.	209
Figure 7.8: Les courbes C-V et $1/C^2$ -V de la structure TiN/PS/Si à la fréquence de 5KHz.	210
Figure 7-9 : Spectres de réflexion du silicium poreux sans (a) et avec (b,c,d) le dépôt de film TiN en surface. Conditions de dépôts de TiN: 1.8×10^{-2} mbar, 250 W.	211
Figure 7.10 : Indice de réfraction et coefficient d'extinction en fonction de l'épaisseur de la couches de TiN.	212
Figure 7.11 : a) Photo MEB obtenue après le dépôt de la couche de CH_x sur silicium poreux (temps de dépôt = 4 min), b) Une analyse EDS de la surface.	213
Figure 7.12 : Spectres d'absorption infrarouge du silicium poreux avant et après le dépôt de CH_x	214
Figure 7.13 : les caractéristiques I-V de la structure CH_x /SiP/Si pour différentes épaisseurs du film CH_x	215
Figure 7.14: La réponse spectrale de la structure SiP/Si et CH_x /SiP/Si	216
Figure 7.15 : Spectres de réflectivité du silicium poreux sans et avec la couche CH_x	217
Figure 7.16 : La variation de l'épaisseur de la couche CH_x en fonction du temps de dépôt. Les conditions du dépôt de CH_x sont : Pression = 266×10^3 Pa, Pui = 200 W, Ar (80%)/ CH_4 (20%).	217
Figure 7.17: Spectres de Photoluminescences (PL) des structures SiP/Si et de CH_x /SiP/Si.	218
Figure 7.18 : Variation de l'intensité du pic de PL en fonction de l'épaisseur de la couche CH_x .	218
Tableau 1.1. Indices de réfraction des polymorphes de TiO_2 , diamant et ZnO	40

Tableau 4.1 : Les valeurs d'énergie de gap estimées à partir de l'exploitation des courbes de la figure 4-15	110
Tableau 4.2 : Indice de réfraction et porosité des couches minces de TiO ₂ traité à 300 et 600°C pour un nombre différent de monocouches.	111
Tableau 5.1 : Le rapport des intensités des pics sensibles aux potentiels imposés	132
Tableau 7.1 : Les différents paramètres électriques de la structure TiN/SiP/Si pour différentes épaisseurs de TiN.	208

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	4
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	7
TABLE DES MATIERES	15
INTRODUCTION.....	20

Chapitre 1: ASPECTS THEORIQUE DE LA PHOTO-ELECTROCHIMIE

1.1 Introduction	26
1-2 Les matériaux semiconducteurs.....	26
1-2-1 Généralité	26
1-2-2 Effet de taille quantique	28
1-3 Principe de la photoélectrochimie	29
1-3-1 Principe général.....	29
1-3-2 L'interface semiconducteur-électrolyte à l'équilibre.....	29
1-3-4 Interface semi-conducteur / électrolyte sous lumière	33
1-3-5 Photocatalyse et photoélectrochimie	37
1-4 Dioxyde de titane, matériau photocatalytique.....	39
1-4-1 Propriétés structurales et thermodynamiques de TiO ₂	39
1-4-2 Propriétés optiques et électroniques de TiO ₂	40
1-4-3 Principales utilisations	41

Chapitre 2: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES BIOPUCES ET LE SILISIUM POREUX

2-1 Introduction.....	47
2-2 Principe des biopuces	47

2-3 Principales méthodes d'immobilisation du biorécepteur	49
2-3-1 La technologie des polymères conducteurs.....	51
2-3-2 Le polypyrrole.....	51
2-3-3 Immobilisation des oligonucléotides via le polypyrrole	52
2-4 Technique de détection et d'analyse sur puces.....	57
2-4-1 Méthodes de détection avec traceur.....	57
2-4-2 Méthodes de détection sans traceur.....	58
2-5 Le silicium poreux.....	58
2-5-1 Formation du silicium poreux.....	59
2-5-2 Mécanisme de formation des pores.....	59
2-5-3 Morphologie du silicium poreux.....	60
2-5-4 Domaines d'application du silicium poreux.....	61

Chapitre 3: TECHNIQUES ET METHODES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION

3-1 Introduction	67
3-2 Technique de la photoélectrochimie	67
3-2-1 La photoélectrochimie (PEC).....	67
3-2-2 La Microphotoélectrochimie (MPEC).....	69
3-2-3 Les cellules photoélectrochimiques.....	73
3-3 Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron	75
3-4 Technique de microscopie.....	77
3-4-1 Microscope électronique à balayage MEB.....	77
3-4-2 Microscope à force atomique AFM.....	79
3-4-3 Microscope optique de fluorescence.....	80
3-5 Technique de spectroscopie.....	81
3-5-1 Spectroscopie Raman.....	81
3-5-2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	82
3-5-3 Microanalyse par spectrométrie X à sélection d'énergie (EDX).....	83
3-5-4 Spectrométrie UV-Visible.....	84
3-5-5 Spectrométrie de masse des ions secondaires.....	84
3-5-6 Photoluminescence.....	85

3-6 Le Microduromètre.....	85
3-7 Ellipsométrie.....	86
3-8 Conclusion.....	87

**Chapitre 4: ELABORATION ET CARACTERISATION DES DEPOTS
SOL-GEL DE TiO₂**

4-1 Introduction.....	90
4-2 Formulation de solution sol-gel TiO ₂ et application au dépôt des couches minces photocatalytiques.....	90
4-2-1 Elaboration d'une solution mère (MS) de TiO ₂	90
4-2-2 Les substrats des dépôts.....	91
4-2-3 Méthodes de revêtement sol-gel.....	92
4-2-4 Le traitement thermique des dépôts.....	94
4-2-5 Observation microscopique d'une couche photocatalytique typique.....	95
4-2-6 Teste de l'activité photocatalytique des couches de TiO ₂	96
4-3 Etudes préliminaires.....	99
4-3-1 Caractérisation photoélectrochimique des films de TiO ₂	99
4-3-1-1 Caractérisation Macro-photoélectrochimique.....	100
4-3-1-2 Caractérisation microphotoélectrochimique (MPEC).....	105
4-4 Caractérisations par spectrométrie UV-Visible en transmission.....	107
4-5 Conclusion.....	111

**Chapitre 5: ETUDE DU FILM POLYPYRROLE SYNTHETISE
« PEC » SUR LE TiO₂**

5-1 Introduction.....	116
5-2 Polymérisation photoélectrochimique du pyrrole	116
5-2-1 Polymérisation de pyrrole par voltammétrie cyclique	119
5-2-2 Etude potentiostatique de la polymérisation de pyrrole	122
5-3 Caractérisation du film polypyrrole	123
5-3-1 Caractérisation morphologique et structurale du film PPy	123
5-3-2 Comportement redox du film PPy	129
5-3-3 Propriétés photosensibles	136

5-4 Conclusion	138
----------------------	-----

Chapitre 6: DEPOT LOCALISE DE PLOTS DE POLYPYRROLE
ET POLYPYRROLE-N-MODIFIE SUR LA SURFACE DE TiO₂

6-1 Introduction.....	134
6-2 Dépôt localisé de polypyrrole	144
6-2-1 Dépôt localisé de polypyrrole par l'utilisation de la PEC	144
6-2-2 Dépôt localisé de polypyrrole par l'utilisation de la Micro-PEC.....	145
6-2-3 Dépôt localisé de polypyrrole par l'utilisation d'un motif ligne de TiO ₂	152
6-2-4 Conclusion sur ces résultats.....	160
6-3 Elaboration des co-polymères fonctionnels à base de PPy	161
6-3-1 Synthèse des co-polymères de pyrrole et pyrrole-(fluorescéine ou biotine).....	162
6-3-2 Détection par microscopie de fluorescence.....	162
6-3-3 Etude expérimentale de la photo-électrogénération des spots fonctionnels.....	163
a) Synthèse et caractérisation du pyrrole-N-fluorescéine.....	163
a-1) Synthèse du pyrrole-N-fluorescéine.....	163
a-2) Caractérisation UV-Visible du produit.....	164
a-3) Caractérisation par émission.....	165
a-4) Caractérisation chimique du pyrrole-N-fluorescéine par le FTIR.....	169
b) Faisabilité du concept et problèmes rencontrés aux dépôts des co-polymères.....	170
b-1) La démarche suivie et les premiers dépôts réalisés par PEC.....	171
b-2) Premiers dépôts fonctionnels.....	175
b-3) Etude des voltammogrammes cycliques.....	178
b-4) Influence de la diminution du temps de polymérisation et l'effet du potentiel appliqué.....	180
b-5) Analyse du co-polymère par la spectroscopie XPS.....	183
c) Synthèse et caractérisation du poly(pyrrole-N-biotine).....	187
c-1) Synthèse du pyrrole-N-biotine.....	187
c-2) Photoélectropolymérisation pyrrole et pyrrole-biotine.....	188
c-3) Caractérisation des films de poly(pyrrole-biotine) par fluorescence.....	188
c-4) Dépôt d'une pré-couche de polypyrrole avant l'électrogénération..... du spot fluorescent	190
c-5) Caractérisation des films de poly(pyrrole-biotine) par le MEB et EDX.....	191

c-6) Analyse du co-polymère par la spectroscopie XPS.....	193
6-4 Conclusion.....	194

Chapitre 7: ELABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS DE TiN ET DE CH_x SUR SILICIUM POREUX

7-1 Introduction	200
7-2 Formation du silicium poreux	201
7-3 Modification de la surface de SiP par deux types de dépôts	202
7-3-1 Modification de la surface par le dépôt de TiN	203
a) Caractérisation de la structure TiN/SiP/Si par le SIMS.....	203
b) Observation de la surface par le MEB et analyse EDS.....	204
c) Propriétés électriques de la structure TiN/SiP/Si.....	206
d) Conclusion.....	212
7-3-2 Modification de la surface par le dépôt de CH _x	212
a) Observation de la surface par le MEB et analyse EDS.....	213
b) Caractérisation de la surface par le FTIR.....	213
c) Propriétés électriques et optique de la structure CH _x /SiP/Si.....	214
d) Epaisseur des films CH _x	217
e) La photoluminescence de la structure CH _x /SiP/Si.....	218
7-4 Conclusion.....	219
 CONCLUSION.....	 222



Introduction

INTRODUCTION

Les revêtements et les couches minces font appel à une compréhension approfondie des phénomènes physiques fondamentaux pour relever les défis technologiques associés à des applications de plus en plus exigeantes. Les avancées dans ce domaine requièrent une collaboration multidisciplinaire afin de comprendre et de maîtriser le comportement de la matière, de l'échelle de l'atome à celle du millimètre. L'intégration des processus de modélisations, de fabrications et de caractérisations est essentielle au développement de revêtement, couches fonctionnalisées et dispositifs novateurs qui trouvent des applications dans des domaines aussi variés que l'optique, la photonique, les télécommunications, l'aérospatiale et les domaines biomédical et pharmaceutique. Selon le type d'application les procédés de fabrication sont plus ou moins complexes.

Les biopuces, nées du couplage entre les microtechnologies et la chimie des biomolécules, constituent un domaine en plein développement. Ce sont des systèmes de multi-capteurs miniaturisés capables d'analyser en parallèle un grand nombre d'informations génétiques différentes, telles que des brins d'ADN (l'acide désoxyribonucléique), des hormones, des anticorps ou des antigènes, ou encore des protéines. Les étapes clés de la fabrication et de l'utilisation d'une biopuce à ADN sont l'immobilisation spatialement adressée de l'ODN (oligonucléotides : séquence courte, oligomère de simple brin d'ADN) sonde sur un micro-plot, l'étape d'hybridation, puis la détection du plot où a eu lieu cette hybridation. A ce niveau de parallélisation, les systèmes de micro-plaque des biologistes ne permettent pas une miniaturisation suffisante, de ce fait l'apport des microtechnologies est devenu fondamental. Généralement, l'oxydation électrochimique du pyrrole et du pyrrole-oligonucléotide produit un co-polymer solide qui se dépose à la surface d'une électrode. Selon la littérature, la sélectivité de ces films est accomplie par différentes méthodes électrochimiques : La puce MICAMTM, l'électrospotting et la microscopie électrochimique à balayage(SECM).

Comme première partie de ce travail, nous avons étudié la possibilité d'utiliser une autre technique différente des techniques citées auparavant et utilisées dans la littérature pour la conception de microplots de polypyrrole fonctionnalisés. Cette technique est la

photoélectrochimie PEC, connue principalement comme technique de caractérisation. Donc, nous l'avons utilisée à la fois pour l'élaboration de dépôts localisés de polypyrrole fonctionnalisés en se basant sur la photoélectrochimie et les propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane, et aussi pour caractériser ces dépôts en surface.

En fait, le dioxyde de titane a été utilisé en tant que surface semiconductrice pour la conception des micro-plots de PPy ou de PPy fonctionnalisés. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la technologie de ce dernier (polypyrrole) vu la possibilité rencontrée de la mise en œuvre de la sélectivité des dépôts fonctionnels de ces films.

Enfin, l'objectif de cette partie du travail a donc été triple : (i) mettre en évidence la possibilité de réaliser des spots de taille micrométrique sur la surface de TiO_2 par l'utilisation du dispositif de la microscopie photoélectrochimie, (ii) vérifier si les films PPy synthétisés par l'activation des propriétés photocatalytiques de TiO_2 se dégradent ou se sur-oxydent ou non dans les conditions opératoires, et (iii) déterminer les paramètres expérimentaux optimaux pour la réalisation de co-polymérisation fonctionnelles de pyrrole et de pyrrole-N-modifié par un fluorophore (fluorescéine) ou par le complexe biotine-avidine. La microscopie de fluorescence a été utilisée comme méthode de référence.

Cependant, dans la deuxième partie de cette étude, nous nous sommes orientés vers le silicium poreux et ses diverses applications, car un intérêt nouveau pour les semiconducteurs poreux a émergé dans la communauté scientifique dans les années 90, notamment grâce à la découverte de la photoluminescence de ce dernier dans le domaine visible par Canham. Les procédés électrochimiques sont devenus des méthodes phares de nano-structuration de la plupart des semiconducteurs et ont permis la génération de réseaux poreux auto-ordonnés. Ils ont dès lors été largement étudiés car ils ont ouvert des perspectives pour la fabrication de nano-objets à propriétés nouvelles, en particulier électroniques et optiques. Par la suite, les domaines d'applications potentielles de ces structures poreuses, n'ont cessé de croître et d'évoluer. En particulier, le silicium poreux doté de fonctionnalités variées a révélé un potentiel considérable pour des applications en opto- et microélectronique, capteurs, matériaux pour l'énergie, ainsi que pour la nanomédecine. Beaucoup de travaux de recherches sur ce matériau ont été exposés et ce jusqu'à nos jours, il a été aussi dans notre domaine d'intérêt.

En raison de la dégradation de la luminescence du silicium poreux et du faible rendement quantique, différentes méthodes et tentatives de stabilisation de la surface pour améliorer sont

rendement quantique ont été présentées dans la littérature. Habituellement, ces méthodes comportent des traitements visant la limitation de l'oxydation du silicium poreux et l'amélioration de son rendement quantique en luminescence.

Dans une partie de ce manuscrit nous avons traité le revêtement du silicium poreux par des couches minces de nitrure de titane TiN et d'hydrocarbure CH_x , réalisées par pulvérisation RF. Le nitrure de titane a été choisi comme couche protectrice pour le silicium poreux contre l'oxydation vu sa transparence qui conserve ses propriétés photoluminescentes. Cependant les films d'hydrocarbures CH_x , permet d'améliorer et de stabiliser la luminescence du silicium poreux.

Notre objectif était d'étudier les propriétés optiques et électriques du silicium poreux et les modifications apportées sur elles à travers les dépôts de deux types de couches minces, le TiN et le CH_x . La caractérisation de ces nouvelles structures à base de silicium poreux a été effectuée par différentes techniques. Cette partie de thèse, inscrite dans le cadre des recherches menées au sein de l'équipe « Couches minces et applications (CMA11) » de l'Unité de Développement et de la Technologie du Silicium (U.D.T.S), est une étude complémentaire aux travaux déjà réalisés.

Le présent manuscrit est composé de sept chapitres :

Le premier chapitre constitue une revue bibliographique sur les interfaces électrochimiques et le principe de la photoélectrochimie. Nous montrerons également l'intérêt du dioxyde de titane à la photocatalyse, ses propriétés et ses applications.

La première partie du chapitre II consacrée aux biopuces et aux techniques utilisées dans la littérature pour l'électrogénération de spots de polypyrrole-oligonucléotide de manière sélective et leur utilisation à la réalisation des biopuces miniaturisées. Dans la deuxième partie nous présentons le silicium poreux, sa formation électrochimique, ses propriétés et ses applications afin de comprendre l'intérêt de l'étude menée au septième chapitre.

Le chapitre III expose les différentes techniques utilisées dans ce travail de thèse pour l'élaboration et la caractérisation des différents films réalisés.

Dans le chapitre IV nous décrivons la méthode sol-gel à l'élaboration de nos films de TiO_2 et nous exposons les propriétés et l'état du film constaté après le traitement des résultats de sa caractérisation.

Dans le chapitre V, nous montrerons les conditions de formation du film PPy optimisés à travers le comportement et les propriétés photoélectrochimiques de TiO_2 en présence des monomères de pyrrole en solution. L'état du film et ses propriétés seront détaillés dans ce chapitre.

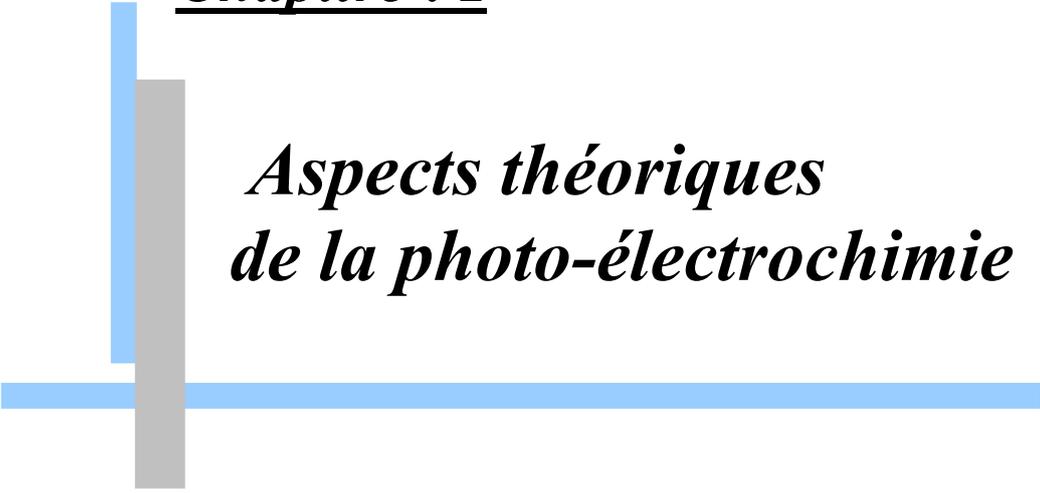
Le chapitre VI mettra en évidence l'intérêt du pouvoir oxydant de TiO_2 à la conception d'une série de plots de PPy. La miniaturisation de ce réseau de plots à l'échelle microscopique par la MPEC ouvre des potentialités et des perspectives à la réalisation des biopuces par cette technique. La suite de l'étude est de mettre en évidence la possibilité d'avoir des dépôts sélectifs de PPy fonctionnalisé par la fluorescéine (un fluorophore) et aussi par le complexe biotine-avidine.

Le chapitre VII sera consacré à l'étude des propriétés du silicium poreux avant et après la formation en surface de deux types de couches minces, le nitrure de titane (TiN) et l'hydrocarbure (CH_x). Comme les propriétés du silicium poreux sont sensibles à toute modification de la surface, différentes caractérisations de la structure ont été réalisées.

Enfin, nous terminerons la thèse par une conclusion qui englobe l'ensemble des résultats obtenus. Ces résultats nous permettent d'évaluer et d'analyser les potentialités des structures étudiées et de présenter des perspectives qui nous paraîtront intéressantes à développer.

Chapitre : I

*Aspects théoriques
de la photo-électrochimie*



CHAPITRE 1

ASPECTS THEORIQUE DE LA PHOTO-ELECTROCHIMIE

1.1 Introduction

La photoélectrochimie est la discipline scientifique qui s'intéresse à l'effet photovoltaïque résultant de l'éclairement d'une jonction semiconducteur/électrolyte. Le phénomène est connu depuis plus de 150 ans [1]. Dès 1955, à la suite des premiers travaux de Brattain et Garrett en électrochimie des semiconducteurs [2], il a commencé à être utilisé dans l'étude des réactions électrochimiques aux interfaces semiconducteur/électrolyte. Cependant, la communauté scientifique ne s'est vraiment intéressée à la photoélectrochimie qu'au début des années 70, lorsqu'il est apparu possible de réaliser des cellules photoélectrochimiques permettant la conversion de l'énergie solaire en énergie électrique ou chimique. Cet intérêt a favorisé l'approfondissement des bases théoriques et le développement des techniques de la photoélectrochimie, qui est devenue aujourd'hui un outil de choix pour la caractérisation de matériaux à propriétés semiconductrices : matériaux pour l'électronique, couches passives sur métaux et alliages, et couches d'oxyde et de polymères semiconducteurs.

De ce fait, et pour une meilleure compréhension, nous proposons ci-dessous des généralités sur les semiconducteurs et une introduction aux notions de base de l'électrochimie et de la photoélectrochimie que nous utiliserons par la suite dans notre travail, ainsi qu'une description de l'interface semiconducteur/électrolyte à laquelle l'interface couche d'oxyde/électrolyte est souvent assimilée. A la fin, nous présenterons le matériau de prédilection de la communauté des photoélectrochimistes, l'oxyde de titane (TiO_2), et ses applications.

1-2 Les matériaux semiconducteurs

1-2-1 Généralité

En raison du très grand nombre d'atomes, l'énergie des électrons dans un cristal est définie à l'aide de bandes, contrairement aux atomes isolés dont les niveaux d'énergie des électrons sont discrets. La plus haute bande d'énergie occupée par les électrons est appelée bande de valence, on désigne par E_v le niveau énergétique le plus élevé. La plus basse bande d'énergie

non occupée est appelée bande de conduction, et on désigne par E_c son niveau énergétique le plus bas.

La conduction est assurée par le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction.

- si la bande de conduction et la bande de valence se recouvrent sur un domaine énergétique donné, les électrons peuvent donc se déplacer librement dans la bande, c'est le cas d'un métal.
- Dans le cas où la bande de conduction est vide, il faut fournir une énergie aux électrons (énergie thermique, lumineuse...) supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite, le GAP (E_g : différence d'énergie entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction), pour créer des paires électrons-trous. Quand la largeur de la bande interdite est supérieure à 6 eV le matériau est considéré comme isolant. Pour des valeurs inférieures à 6 eV le matériau est dit semi-conducteur.

En absence d'impuretés, le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, est accompagné de la création d'un trou d'électron dans la bande de valence. Dans ce cas, les concentrations "n" en électrons et "p" en trous d'électrons sont égales. Le niveau de Fermi qui caractérise le potentiel électrochimique des électrons dans le matériau, se trouve au milieu de bande interdite.

La présence d'impuretés dans le solide conduit à l'existence de niveaux d'énergie permis dans la bande interdite, donneurs d'électrons à la bande de conduction, E_d , ou accepteurs d'électrons de la bande de valence, E_a . Dans ce cas, n devient différent de p, et l'on parle de semiconducteur extrinsèque. Si les impuretés sont donneuses d'électrons, on a $n > p$: le semiconducteur est dit de type n (les porteurs de charge majoritaires sont des électrons) et son niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction. Au contraire si les impuretés sont accepteuses d'électrons, alors $p > n$: le semiconducteur est de type p (les porteurs majoritaires sont les trous) et son niveau de Fermi se rapproche de la bande de valence.

Ainsi le TiO_2 est un semiconducteur extrinsèque de type n, dès que son réseau devient légèrement sous-stoechiométrique en oxygène, les lacunes d'oxygène jouant le rôle d'états donneurs à la bande de conduction.

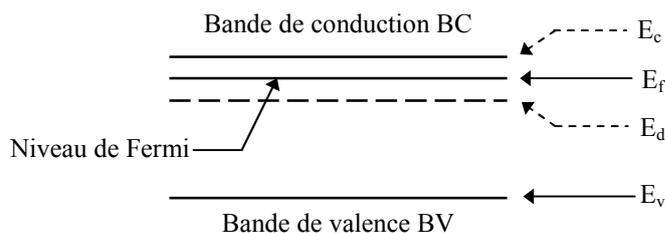


Figure 1-1. Schéma de bande d'un semiconducteur de type n.

1-2-2 Effet de taille quantique

La taille quantique a une influence sur le gap du semiconducteur. Lorsque le semiconducteur est nanoparticulaire (diamètre inférieur à quelque dizaines de nanomètres), la théorie des bandes présentée dans le paragraphe précédent et faisant l'hypothèse que le cristal est infini, doit être adaptée car le nombre d'atomes des cristallites devient inférieur à quelques milliers. La figure 1-2 montre que les deux bandes sont plus séparées et la bande interdite est plus grande lorsque le nombre de particule est plus petit. L'extension du recouvrement des orbitales atomiques dans le cristal diminue, les bandes d'énergie s'amincissent, la situation est une situation intermédiaire entre niveaux discrets et bandes d'énergies. Comme conséquence, le gap deviendra plus important avec l'amincissement des bandes d'énergie. Ce phénomène s'appelle *l'effet de taille quantique*.

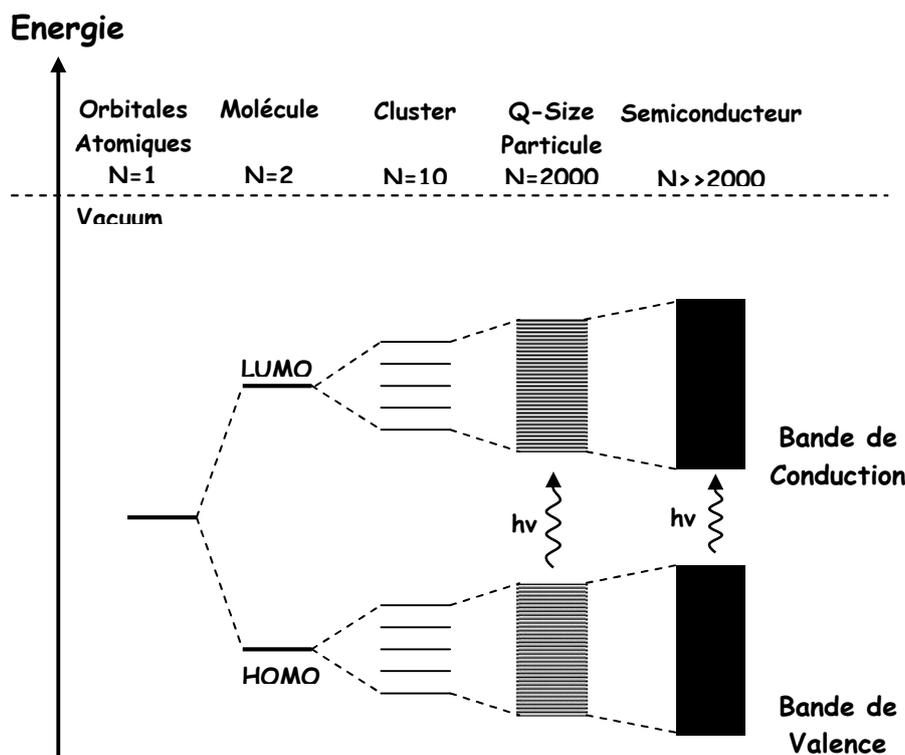


Figure 1-2 : Modélisation des bandes d'énergie en fonction de la taille du cristal [3].

1-3 Principe de la photoélectrochimie [4]

1-3-1 Principe général

La photoélectrochimie s'intéresse au comportement des interfaces entre un matériau semiconducteur et un électrolyte. Elle consiste à éclairer séquentiellement, par un faisceau monochromatique, la surface d'un échantillon semiconducteur faisant office d'électrode de travail dans un montage potentiostatique à trois électrodes. La différence du courant sous lumière et sous obscurité est appelée photocourant, celui-ci correspond à la collection d'un courant dû aux paires électron-trou photogénérées dans le matériau. Dans cette partie, on présentera le comportement de ces interfaces à l'obscurité et sous illumination.

1-3-2 L'interface semiconducteur-électrolyte à l'équilibre

Gerischer [5] a décrit le comportement électrochimique d'une électrode semiconductrice en contact avec un électrolyte en terme de niveaux énergétiques au sein de l'électrode et dans l'électrolyte.

Un couple redox est ainsi représenté par un niveau énergétique correspondant à un état d'énergie électronique occupé pour la forme réduite ou vide pour la forme oxydée. Le niveau d'énergie est fixé par l'énergie de solvation de l'espèce considérée correspondant à l'énergie de la structure de solvation la plus stable. La distribution des états électroniques de l'espèce oxydée ou réduite peut être représentée par une fonction gaussienne centrée sur l'énergie de solvation respectivement E_{ox} et E_{red} (séparées par 2Λ avec en général $\Lambda = 0.5$ eV à 1 eV (figure 1-3)). $W(E_{ox})$ (resp. $W(E_{red})$) représente la probabilité de trouver l'espèce oxydée (resp. réduite) à l'énergie E .

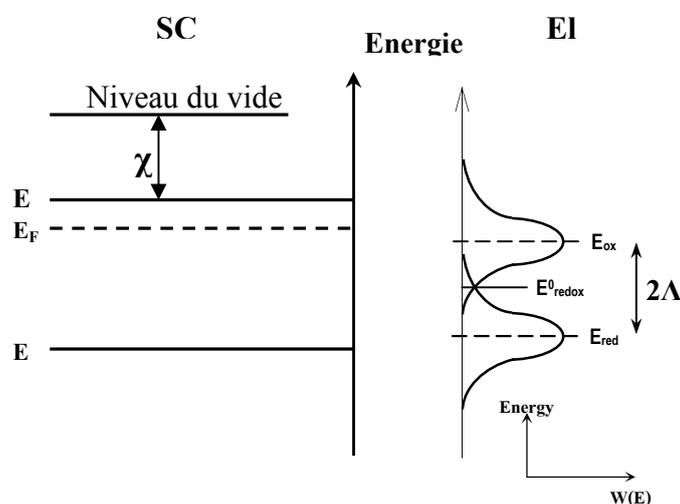


Figure 1-3. Situation énergétique d'un semiconducteur et d'un électrolyte avant contact

Dans tous les cas, $E_{F,redox}$ est définie comme l'énergie pour laquelle il y a équiprobabilité de trouver la forme oxydée et la forme réduite.

Pour que l'équilibre entre un semi-conducteur et un électrolyte soit atteint, il faut que les potentiels électrochimiques et niveaux de Fermi soit égaux. Cette égalisation des niveaux de Fermi correspond pratiquement à l'alignement du niveau de Fermi du semi-conducteur sur celui du couple redox. Cette mise à l'équilibre se traduit par une modification des profils énergétiques et de la répartition des charges dans chacune des phases au voisinage de l'interface. Dans le semi-conducteur, la variation de charge s'effectue dans la zone de charge d'espace W et dans l'électrolyte, la variation de charge s'effectue dans la double couche d'Helmholtz.

Généralement, le transfert de charge à l'interface semiconducteur/électrolyte étant isoénergétique, on distingue quatre types de ce dernier :

En réduction :

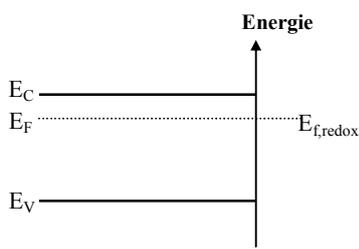
- Soit par transfert d'un électron de la bande de conduction vers la solution, capté par l'espèce oxydée, selon : $Ox + e^- \rightarrow Red$
- Soit par transfert d'un électron de la bande de valence vers la solution, ce qui est équivalent à l'injection d'un trou dans la bande de valence, selon $Ox \rightarrow Red + h^+$

En oxydation :

- Soit l'injection d'électron par l'espèce réduite dans la bande de conduction, selon : $Red \rightarrow Ox + e^-$
- Soit l'injection d'électron dans la bande de valence, ce qui est équivalent à la capture d'un trou de la bande de valence par l'espèce réduite, selon : $Red + h^+ \rightarrow Ox$

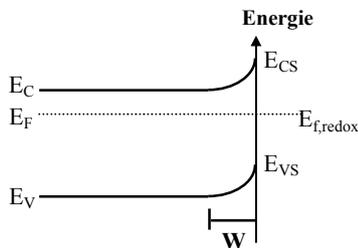
Pour un semi-conducteur de type n, on distingue aussi trois situations [6]

a) Situation dite de bandes plates ($E_{F,SC} = E_{F,redox}$)



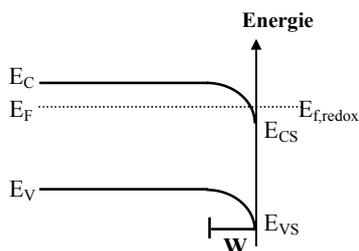
Les niveaux initiaux de Fermi sont équivalents. L'énergie des bords de bandes de valence E_V et de conduction E_C est identique dans tout le matériau. Il n'y a aucun gradient de potentiel dans le semi-conducteur : les bandes sont dites plates.

b) Situation dite d'appauvrissement (en porteur majoritaire) ($E_{F,SC} > E_{F,redox}$)



Les bords de bandes de valence E_V et de conduction E_C en surface restent fixes en énergie, le gradient de potentiel (courbure de bandes) est dans le semi-conducteur au voisinage de l'interface dans la zone de charge d'espace W . Les porteurs majoritaires (dans notre cas, les électrons) se déplacent vers l'électrolyte et donc vers le niveau énergétique le plus bas, ce qui correspond à une région de charge d'espace W appauvrie en porteurs majoritaires.

c) Situation dite d'accumulation ($E_{F,SC} < E_{F,redox}$)



Dans ce cas la zone de charge d'espace est enrichie en porteurs majoritaires (en électrons). La courbure de bande dans cette région correspond à une accumulation des porteurs majoritaires.

Pour le semi-conducteur de type p, les conditions vont être inversées : on est en situation d'appauvrissement quand $E_{F,SC} < E_{F,redox}$ et en situation d'accumulation quand $E_{F,SC} > E_{F,redox}$.

Ces différentes situations peuvent également être obtenues en polarisant l'électrode semiconductrice par rapport à une référence dans l'électrolyte. Il convient aussi de signaler que l'interface semi-conducteur / électrolyte a un comportement analogue à celui d'une diode.

Capacité différentielle de la région de charge d'espace. Relation de Mott-Schottky :

La description quantitative de l'interface SC/El la plus simple est adaptée de celle de l'interface SC/Métal proposé par Schottky. Cette description est fondée sur l'hypothèse d'un semiconducteur idéal (cristallin, semi-infini, comportant un seul niveau donneur totalement ionisé, non dégénéré et sans états de surface) en contact avec un électrolyte de telle sorte que la situation de *Band Level Pinning* soit réalisée. Dans ces conditions :

- en situation d'accumulation, la région de charge d'espace atteint une profondeur constante (une dizaine de nanomètres) dès que la courbure de bandes dépasse quelques dizaines de meV.
- en situation d'appauvrissement, le profil de potentiel dans la région de charge d'espace suit une loi parabolique ; la profondeur W dépend du potentiel d'électrode V selon l'équation :

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon\varepsilon_0}{eN} \left(U - U_{Bp} - \frac{kT}{e} \right)} \quad \text{I-1}$$

avec U_{Bp} : potentiel de bandes plates

N : concentration en porteurs majoritaires (taux de dopage)

Cette dernière relation est plus souvent exprimée sous une autre forme, appelée relation de Mott-Schottky [7] :

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\varepsilon\varepsilon_0 e N_D S^2} \left(U - U_{Bp} - \frac{kT}{e} \right) \quad \text{I-2}$$

où S est la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte, C_{SC} représente la capacité différentielle de charge d'espace, donnée par la relation $\delta Q = C_{SC} \cdot \delta U$, δQ étant la variation de charge électrique induite par une variation δU du potentiel appliqué U .

En traçant $1/C_{SC}^2$ en fonction du potentiel appliqué U , l'extrapolation de la droite obtenue à $1/C_{SC}^2 = 0$ nous donne la valeur du potentiel de bande plate U_{Bp} (à $\frac{kT}{e} = 25mV$ près à température ambiante), la pente de la droite nous renseigne sur le nombre de porteurs majoritaires (nombre de donneurs N_D pour un semiconducteur de type n), connaissant la largeur de la bande interdite, E_g , cela permet de déterminer les positions E_{CS} et E_{VS} par rapport à une référence de potentiel dans l'électrolyte.

1-3-4 Interface semi-conducteur / électrolyte sous lumière

Lorsque le semi-conducteur est éclairé par un flux de photons dont l'énergie est supérieure à son gap, cela engendre la création de paire électron-trou ; l'électron monté dans la bande de conduction laisse un trou dans la bande de valence. Ces paires électron-trou séparées par le champ électrique dans la région de charge d'espace, vont migrer ou diffuser vers le centre ou la surface du semiconducteur.

En circuit ouvert, il ne peut pas y avoir écoulement des charges photogénérées comme le montre la figure 1-4. Les électrons et les trous vont avoir une tendance naturelle à se recombiner soit directement, soit par des pièges (impuretés, défauts cristallins), soit en surface ou en volume.

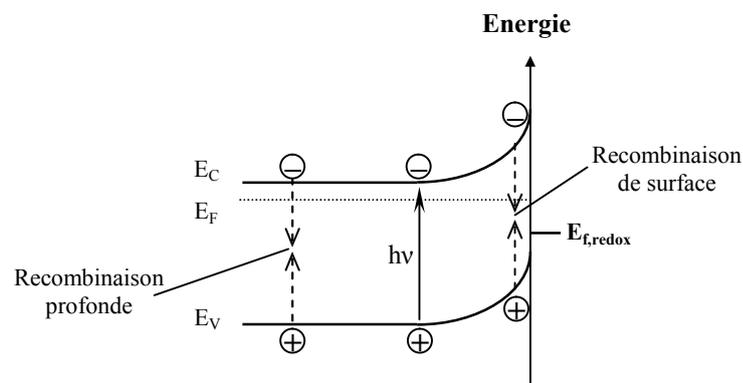


Figure 1-4. Schéma d'une interface semiconducteur/électrolyte sous éclairage en circuit ouvert.

Par contre en circuit fermé (Figure 1-5) l'action du champ électrique fait migrer les électrons et les trous en sens contraire dans la bande de conduction et la bande de valence. Si le semiconducteur est en situation d'appauvrissement, les porteurs de charge majoritaires peuvent être collectés au sein du matériau tandis que les porteurs minoritaires sont transférés aux espèces redox de la solution s'il existe des niveaux redox accessibles [6]. Le choix du potentiel appliqué à l'électrode semiconductrice agit sur la position du niveau de Fermi et donc sur la courbure des bandes qui contrôle la cinétique de séparation des paires électron-trou. Il en résulte un courant supplémentaire, appelé photocourant, anodique pour un semiconducteur de type n ou cathodique pour un semiconducteur de type p. La diode semiconducteur/électrolyte polarisée en inverse, éclairée convenablement, devient conductrice.

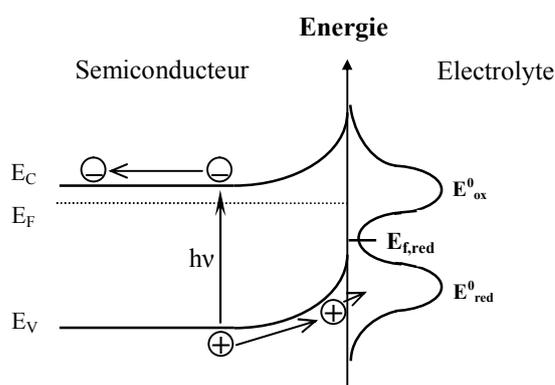


Figure 1-5. Schéma d'une interface semi-conducteur/électrolyte en circuit fermé.

$E_{f,redox}$: niveau de Fermi redox (potentiel électrochimique) du couple Red/Ox considéré

E^0_{ox} : état d'énergie le plus probable de l'espèce Ox

E^0_{red} : état d'énergie le plus probable de l'espèce Red

Les mesures photoélectrochimiques les plus couramment rapportées dans la littérature, s'intéressent aux variations du photocourant en fonction de la longueur d'onde ou l'énergie du faisceau incident, le potentiel auquel est polarisé l'électrode, et la fréquence à laquelle est hachée ce faisceau. L'analyse de ces mesures va permettre d'avoir des informations sur le matériau semiconducteur considéré. On peut réaliser donc trois types d'expériences :

a) Photocaractéristiques en énergie

Evolution d'un photocourant avec la longueur d'onde du faisceau incident à fréquence de modulation constante et à potentiel fixé à l'électrode de travail

- Permet de déterminer le gap du semi-conducteur
- Permet d'obtenir le rendement quantique du matériau (rapport nombre d'électrons collectés / nombre de photons incidents)

b) Photocaractéristiques en potentiel

Evolution d'un photocourant avec le potentiel appliqué sur l'échantillon (électrode de travail), à la fréquence de hachage de la lumière constante et à la longueur d'onde du faisceau incident fixée

- Permet de déterminer le type de semiconducteur (type n ou p).
- Permet de déterminer le potentiel de bandes plates et dans les cas favorables, concentration en porteur majoritaire.
- Permet d'obtenir le rendement quantique du matériau (à une énergie donnée)

c) Photocaractéristiques en fréquence

Evolution d'un photocourant avec la fréquence de modulation du faisceau incident à la longueur d'onde et potentiel fixés à l'électrode de travail

- Permet de visualiser la cinétique de génération et/ou de transfert de charge du système (photoimpédance).

Description quantitative :

Les paramètres mis en jeu lors des mesures photoélectrochimiques sont très nombreux et ne sont pas tous contrôlés. La mise au point d'un modèle décrivant le comportement de l'interface SC idéal/El sous éclairage a été proposée par Gärtner[8] et Butler[9].

Dans ce modèle, établi dans le cas d'une surface idéale (c'est-à-dire sans phénomène de recombinaison, et le transfert de charge étant non limitant), le photocourant s'écrit, en valeur absolue

$$I_{ph} = e.J_0 \left(1 - \frac{e^{-\alpha_\lambda W_{SC}}}{1 + \alpha_\lambda L} \right) \quad \text{I-3}$$

e : charge de l'électron.

J_0 : flux de photons incidents.

α_λ : coefficient d'absorption de la lumière à la longueur d'onde λ .

L : longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

W_{SC} : largeur de charge d'espace.

Pour une profondeur de pénétration de la lumière α_λ^{-1} très importante par rapport à W_{SC} et L , i.e. $\alpha_\lambda \cdot W_{SC} \ll 1$ et $\alpha_\lambda \cdot L \ll 1$, l'équation (I-3) peut être linéarisée en faisant un développement limité à « $\exp(-\alpha_\lambda W_{SC})$ » pour obtenir « $1 - \alpha_\lambda W_{SC}$ » et en négligeant le terme $\alpha_\lambda L$ devant 1. La nouvelle expression du photocourant est présentée dans l'équation (I-4) :

$$I_{ph} = e.J_0 \cdot \alpha_\lambda \cdot W_{SC} = e.J_0 \cdot \alpha_\lambda \cdot \sqrt{\frac{2\epsilon\epsilon_0}{N.e}} \cdot \sqrt{U - U_{BP}} \quad \text{I-4}$$

Le photocourant dans ces conditions est proportionnel à J_0 , α_λ et W_{SC} . Il dépend aussi de l'énergie $E = h\nu$ des photons par l'intermédiaire de α_λ .

L'expression du coefficient d'absorption pour les matériaux cristallins est gouvernée par la relation :

$$\alpha_\lambda = A \cdot \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \text{I-5}$$

où $n=1/2$ pour une transition permise directe et $n=2$ pour une transition permise indirecte.

Dans les conditions où I_{ph} est proportionnel à α_λ , cette relation peut se réécrire

$$(I_{ph} \cdot h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g) \quad \text{I-6}$$

si on trace le graphe $(I_{ph}.h\nu)^{1/n} = f(E = h\nu)$ à partir des photocaractéristiques en potentiel, la linéarité permet de déterminer le type de transition et l'extrapolation à zéro permet de déterminer la valeur du gap E_g .

Calcul du rendement quantique

Le rendement quantique (ou IPCE : Incident monochromatic Photon to Current conversion Efficiency) est défini comme étant le nombre d'électrons générés par la lumière dans un circuit extérieur divisé par le nombre de photons incidents. Il est représenté en fonction de la longueur d'onde d'excitation et il est calculé à partir de l'équation suivante [10,11,12] :

$$IPCE(\%) = \frac{1.24 \times 10^3 \times i_{sc} (\mu A.cm^{-2})}{\lambda(nm).Inc(W.m^{-2})} = \frac{1240 \times i_{sc} (\mu A.cm^{-2})}{\lambda(nm) \times Inc(\mu W.cm^{-2})} \times 100 \quad I-7$$

où i_{sc} est la densité de photocourant, λ est la longueur d'onde et Inc est l'intensité lumineuse.

Ou plus simplement : $IPCE = 100 \times \frac{I_{ph}}{J_0}$ avec les notations précédentes.

Pratiquement, ce rendement est difficile à quantifier précisément de manière absolue. D'une part, les mesures précises de puissance lumineuse sont lourdes à mettre en œuvre. D'autre part, pour le photoélectrochimiste, il peut être plus intéressant de rapporter le photocourant mesuré au flux de photons absorbés par le semiconducteur plutôt qu'au flux de photons incidents. Il faudra donc par exemple tenir compte de la fraction du flux de photons qui est simplement transmise ou réfléchi par le semiconducteur.

Remarque : en photocatalyse, on définit le rendement quantique d'un matériau comme étant le rapport entre le nombre de molécules ayant réagi par nombre de photons incidents.

1-3-4 Photocatalyse et photoélectrochimie

Le principe de la photocatalyse, illustré en figure 1-6, est fondé sur la création d'une paire électron-trou dans un matériau à propriétés semiconductrices, irradié par rayonnement d'énergie supérieure ou égale à la largeur de sa bande interdite.

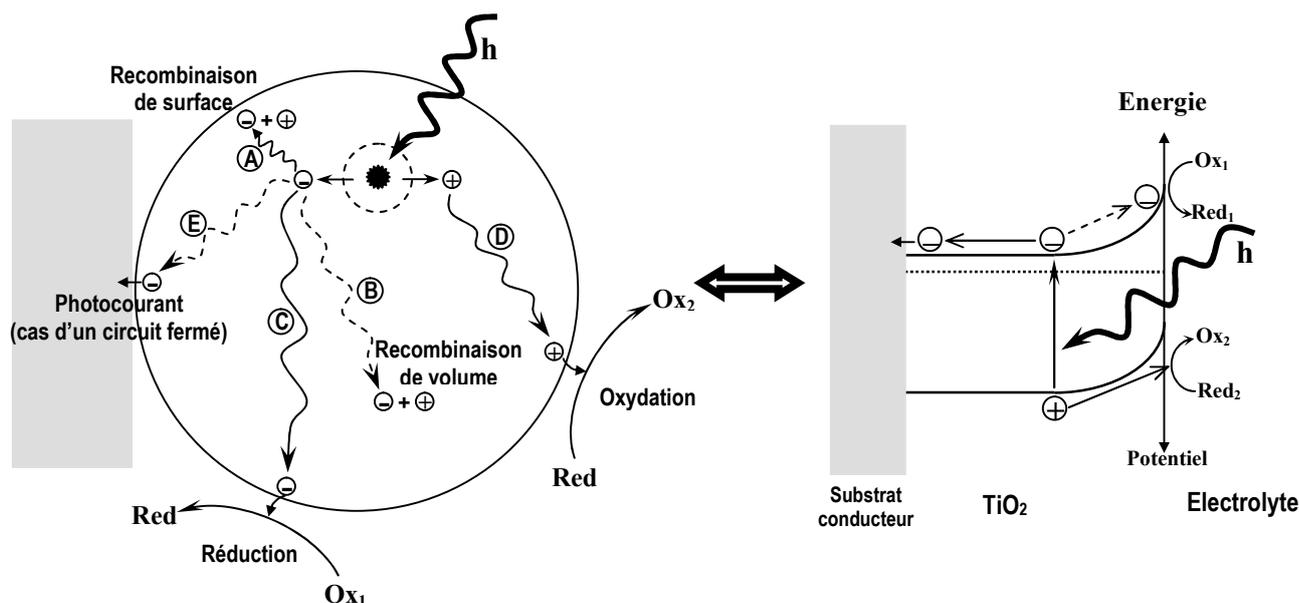


Figure 1-6. Schéma de principe de la photocatalyse par une particule [13] et le plan énergétique correspondant.

Un photon d'énergie $h\nu$ excite le matériau semiconducteur ; un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction. Puis, l'électron est, soit transféré en surface à un accepteur d'électron voie (C) (par exemple l'oxygène ou le proton), soit contribue à la génération d'un photocourant voie (E) (en circuit fermé); le trou est transféré à un donneur d'électron voie (D) (par exemple l'eau ou une molécule organique en surface [14]). L'électron et le trou peuvent également simplement se recombiner dans le volume voie (B) ou en surface du matériau voie (A), ce qui est évidemment préjudiciable au rendement de la photocatalyse.

On constate évidemment que la photocatalyse est à la base un processus photoélectrochimique. La situation est tout à fait comparable à celle d'une électrode semiconductrice sous illumination en circuit ouvert. Et elle ne diffère de celle d'un semiconducteur dans une cellule photoélectrochimique que par le devenir des porteurs majoritaires photogénérés qui sont collectés majoritairement à la contre-électrode dans cette cellule alors qu'ils doivent être transférés à une espèce redox adsorbée à la surface du matériau en photocatalyse.

Le matériau de photocatalyse le plus étudié est le dioxyde de titane. C'est aussi un matériau de prédilection de la communauté des photoélectrochimistes. Le paragraphe suivant présente ce matériau et ses applications.

1-4 Dioxyde de titane, matériau photocatalytique

Dans ce paragraphe, nous présenterons quelques propriétés générales du dioxyde de titane et nous exposerons ensuite brièvement ses utilisations dans différentes applications.

1-4-1 Propriétés structurales et thermodynamiques de TiO₂

Le dioxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales. Une forme rhomboédrique, la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et deux formes tétraogonales : rutile et l'anatase. La forme anatase est thermodynamiquement stable à basse température (jusqu'à environ 800°C) alors que la forme rutile est stable à plus haute température.

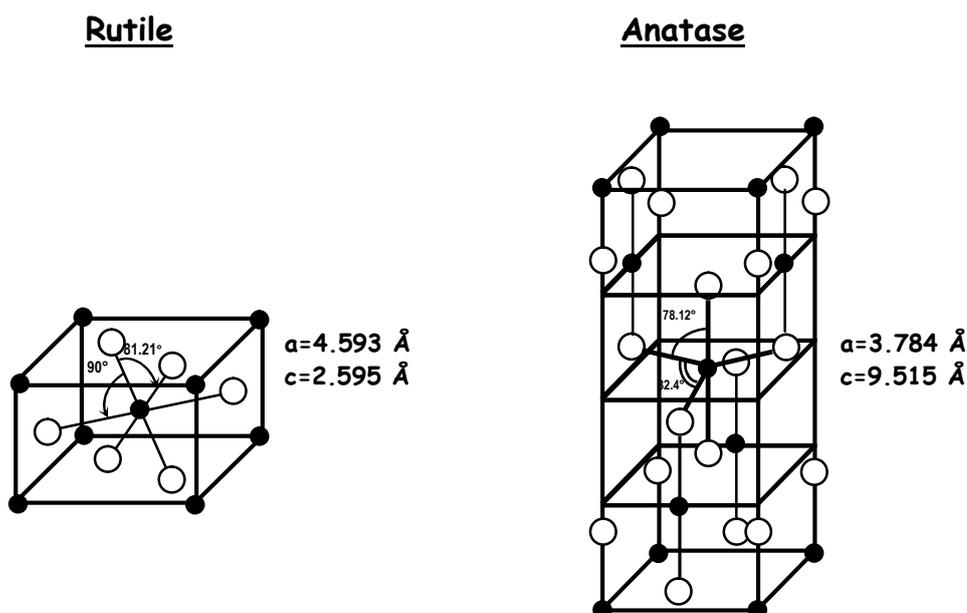


Figure 1-7. Structures cristallines anatase et rutile de TiO₂ [15]

Dans la structure rutile d'une part et anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal compact, et cubique à faces centrées compact d'ions O²⁻. Chaque octaèdre est une structure TiO₆ centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO₂ diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO₆, qui peuvent être

reliés entre eux par des arrêtes et/ou des sommets. La figure I-7 présente les mailles de ces structures cristallines.

1-4-2 Propriétés optiques et électroniques de TiO_2

Le dioxyde de titane sous sa forme anatase a une bande interdite de 3,23 eV (384 nm), et sous sa forme rutile de 3,02 eV (411 nm) [16]. Le TiO_2 est de ce fait un semi-conducteur reconnu pour son excellente activité photocatalytique [17, 18], mais aussi pour son utilisation dans la fabrication de cellules photovoltaïques [19, 20].

En plus, parmi les trois phases cristallines du TiO_2 , le rutile a l'indice de réfraction le plus élevé (tableau 1-1), en plus de son grand pouvoir couvrant, ce qui fait de lui un pigment de choix, massivement utilisé dans l'industrie des peintures.

Tableau 1-1. Indices de réfraction des polymorphes de TiO_2 , diamant et ZnO [19].

	<i>Rutile</i>	<i>Anatase</i>	<i>Brookite</i>	<i>Diamant</i>	<i>ZnO</i>
<i>Indice de réfraction</i>	2,61-2,89	2,48-2,56	2,58-2,70	2,45	2,2

La figure 1-8 présente des spectres de transmittance typiques du rutile et de l'anatase. On constate que les deux variétés transmettent les longueurs d'onde de l'ensemble du spectre visible. Cela est en accord avec les valeurs de gap de ces matériaux et leur couleur blanche.

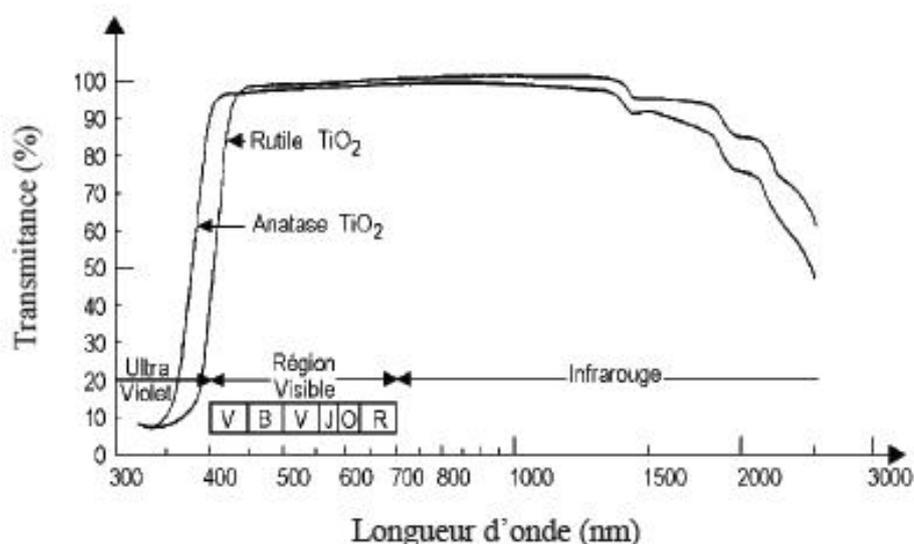


Figure 1-8. Transmittance du dioxyde de titane

1-4-3 Principales utilisations

Le TiO_2 est utilisé à l'industrie pour deux principales applications : une application pigmentaire (peinture) qui utilise sa couleur blanche et qui représente la majeure partie de la production d'oxyde de titane, et une application photocatalytique. Ces applications imposent des contraintes différentes en termes de photoactivité. Ainsi l'oxyde de titane pigmentaire devra avoir une activité photocatalytique minimale (pour ne pas photo-dégrader la résine des peintures) alors que la photoactivité devra être évidemment maximisée pour la photocatalyse.

a) Photocatalyse hétérogène:

La forme anatase est utilisée en raison de sa grande activité photocatalytique, c'est ce que montrent les travaux de Tanaka et al [21]. Cette meilleure activité photocatalytique de l'anatase peut s'expliquer en partie par une meilleure faculté d'hydroxylation de sa surface [22].

L'état de surface joue un rôle primordiale dans l'activité photocatalytique [23,24], car il influence l'adsorption des réactants ou des intermédiaires réactionnels, et par là le transfert photoélectrochimique des paires électron-trou. En particulier, à la surface de TiO_2 l'eau est chimisorbée : une partie reste sous forme moléculaire et une autre se dissocie pour former des groupes hydroxyles [25,26].

Les applications en photocatalyse de TiO_2 déposé sur un substrat sont de plus en plus variées. En premier lieu, il est utilisé, à la place des poudres, pour la purification de l'eau. L'efficacité photocatalytique de TiO_2 déposé sur un substrat est certes moindre car la surface active pouvant être développée est très inférieure à celle d'un matériau pulvérulent, mais l'étape de filtration des poudres qui est supprimée, est tellement compliquée et coûteuse que le système en devient intéressant. En second lieu, le TiO_2 immobilisé peut être utilisé pour le traitement de l'air et pas seulement de l'eau.

TiO_2 anatase est utilisé aussi pour fonctionnaliser des surfaces particulières en leur conférant des propriétés auto-nettoyantes [27,28], anti-bactériennes [29], dépolluantes,

désodorisantes[30] et super-hydrophile (ou anti-buée)[31]. Le dioxyde de titane peut être déposé sur du verre [27], sur des céramiques (carrelage) [31] ou encore sur du papier [32] tant que les constituants du support résistent à l'oxydation photocatalytique.

Mécanismes réactionnels de la photocatalyse par TiO₂ :

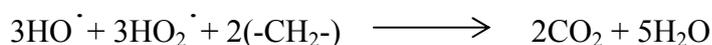
Les mécanismes réactionnels proposés sont le plus souvent voisins du mécanisme proposé par Völz et al [33], il y a une quarantaine d'années. Il fait intervenir une espèce hydroxylée de surface [Ti⁴⁺-OH⁻] ; il est écrit comme suit :

- 1) $\text{TiO}_2 \xrightarrow{h\nu} e^- + h^+$
- 2) $[\text{Ti}^{4+} - \text{OH}^-] + h^+ \rightarrow [\text{Ti}^{4+}] + \text{HO}^\bullet$
- 3) $[\text{Ti}^{4+}] + e^- \rightarrow [\text{Ti}^{3+}]$
- 4) $[\text{Ti}^{3+}] + \text{O}_2 \rightarrow [\text{Ti}^{4+} - \text{O}_{2,\text{ads}}^-]$
- 5) $\text{H}_2\text{O} + [\text{Ti}^{4+} - \text{O}_{2,\text{ads}}^-] \rightarrow [\text{Ti}^{4+} - \text{OH}^-] + \text{HO}_2^\bullet$

L'équation bilan correspondante est la suivante :



Les défauts Ti³⁺ et les radicaux OH[•] ont été effectivement détectés, notamment par résonance paramagnétique RPE [33]. Ce sont ces radicaux qui oxydent les molécules organiques selon une réaction du type :



et lorsque la photodégradation est complète, les produits finaux sont minéralisés en dioxyde de carbone et en eau.

On notera que le mécanisme évoqué ci-dessus est compatible avec l'approche de la communauté des photoélectrochimistes [34]. La libération de HO[•] à partir de [Ti⁴⁺-OH⁻] peut être vue comme l'oxydation de H₂O en HO[•] par un trou de la bande de valence. La libération

d'un radical HO_2^\cdot à partir de la réaction entre une espèce Ti^{3+} de surface et l'oxygène peut être regardée comme la réduction par un électron de la bande de conduction de O_2 en H_2O_2 .

b) Autres applications

Le TiO_2 est également utilisé comme revêtements pour la protection contre la corrosion [35,36], en photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération de pile solaire sensibilisée dite de type Grätzel [37] et en matériaux photochromiques [38, 39].

REFERENCES

1. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, et al., *Science*; 293(5528); p.269-271, 2001.
2. H. Zhang and J.F. Banfield. *J.Phys.Chem.B*, 104: p. 3481, 2000.
3. L. Brus, *Electronic Wave Function in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory*, *J. Phys. Chem. B*, 90 (12), 2555, 1986.
4. R. GARREC, Rapport de projet de fin d'étude ; Carractérisation photoélectrochimique de couches minces semi-conductrices d'oxyde de titane nanoparticulaire déposées sur verre- Application aux vitrages auto-nettoyants, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1998.
5. H. Gerischer, *Advance in electrochemistry and electrochemical engineering I* (Interscience Publ., New York) (1961).
6. H. Gerisher, *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactor*, *Nato Asi Series*, Dordrecht, C146, 39-106, 1985.
7. W. Schottky, *Z. Physik* ., 118, p.539, 1942.
8. W.W. Gärtner, *Phys. Rev.*, 116, p.84, 1959.
9. M.A. Butler, *J. Appl. Phys.*, 15, p.1914, 1977.
10. M.K. Nazeeruddin, A. Kay, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* 115, p.6832, 1993.
11. D. Liu, R. W. Fessenden, G. L. Hug, P.V.Kamt, *J. Phys. Chem. B* 101, p.2590, 1997.
12. Y.Wang, H.Cheng, L. Zhang, Y. Hao, J. Ma, B. Xu, W. Li, *J. Mol. Cat. A*151, p.205, 2000.
13. A. Linsebigler et al., *Chem. Rev.*, 95, p.735, 1995.
14. M.R. Hoffman, S.C. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95, p.69, 1995.
15. A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Chem. Rev.* 95, p.735, 1995.
16. K. Rajeshwar, *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (12): p. 1067-1082, 1995.
17. M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi Et D.W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 95, p.69 – 96, 1995.
18. A. Fujishima, K. Hoshimoto Et W. Toshiya, and Bkc, Inc, 1999. Japon.

19. M. Grätzel, ,CRC press:Boca Raton, Fl., 1989.
20. U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J.E. Moser, et al., Nature, 395: p. 583-585, 1998.
21. K. Tanaka, M.F. Capule, T. Hisanaga, Chem. Phys. Let. 187, p.73, 1991.
22. A. Wold, Chem. Mater. 5, p.280, 1993.
23. R. Rodriguez, M. Blesa, A.E. Regazzoni,. J. Colloid Interf. Sci., 177, p.122, 1996.
24. N. Spanos, I. Georgiadou, A. Lycourghiotis, J. Col. Interf. Sci., 172, p.374, 1995.
25. T.J. Wiseman, Characterization of Powder Surfaces, Eds., Academic : London, 1976; Chap. 4.
26. M. Primet, P. Pichat, M. Mathieu, J. Phys. Chem., 75, p.1216, 1971.
27. S. Sitkiewitz, A. Heller, New J. Chem., 20, p.233, 1996.
28. A. Heller, Acc. Chem. Rev., 28, p.503, 1995.
29. Y. Kikuchi, K. Sunada, K. Hashimoto, A. Fujishima, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 106, p.51, 1997.
30. K. Suzuki, Now & Future, 9, p.6, 1994.
31. Toto Ltd, Super-hydrophilic photocatalyst and its applications, url: <http://www.toto.co.jp>
32. A. Morcrette, Etude de la photoactivité du dioxyde de titane : Apport de la résonance paramagnétique électronique, Université Paris VI, 2000.
33. H.G. Völtz, G. Kämpf, H.G. Fitzky, Prog. Org. Coat., 2, 233, 1973-74.
34. N. Alonso-Vante, H. Tributsch, Electrochemistry of Novel Materials, VCH Publishers, Inc., p.1, 1993.
35. V. Ngaotrakanwivat, T. Tatsuma, S. Saitoh, Y. Ohko, et al.,Phys. Chem.Chem. Phys., 5: p. 3234-3237, 2003.
36. Y. Ohko, S. Saitoh, T. Tatsuma, and A. Fujishima, J. Electrochem. Soc. 148 p. B24-B28, 2001.
37. B. O'regan and M. Grätzel, Nature, 353: p. 737-740, 1991.
38. K. Naoi, Y. Ohko and T. Tatsuma, J. Am. Chem. Soc., 126: p. 3664-3668, 2004.
39. Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi et al., Nature Mater., 2: p. 29-31, 2003.

Chapitre : II

***Revue bibliographique sur les
biopuces et le silisium poreux***

CHAPITRE 2

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES BIOPUCES ET LE SILICIUM POREUX

2-1 Introduction

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons tout d'abord rappeler les principes fondamentaux d'une biopuce et nous exposerons les méthodes d'immobilisation de brins d'ADN sur le substrat. Ensuite, nous expliquerons l'intérêt de la technologie du polypyrrole à la réalisation de ces biopuces. Nous nous intéresserons beaucoup plus aux techniques expérimentales, qui se basent sur l'électrochimie, qui permettront d'obtenir des micro-plots de polypyrrole fonctionnalisé par des sondes oligonucléotidiques, et aussi aux techniques de détection et d'analyse sur une puce.

La deuxième partie a pour objectif de présenter de manière générale la formation des pores sur silicium massif et les principales propriétés morphologiques et optiques du silicium poreux.

2-2 Principe des biopuces

Une biopuce à ADN peut se définir comme un biocapteur multiparamétrique d'analyses en parallèle. Ce dernier est la combinaison intime d'un composant biologique, le «biorécepteur», et d'un « transducteur » qui représente le mode de détection afin d'assurer la transformation du phénomène biologique en un signal interprétable, généralement de type électrique, optique ou chimique (Fig. 2-1).

L'élément sensible ou le biorécepteur sert à identifier spécifiquement l'espèce à détecter, ou espèce cible (analyte), grâce à son site de reconnaissance moléculaire particulièrement sélectif. S'il y a compatibilité entre le biorécepteur et le transducteur, ce dernier va exploiter la modification physicochimique résultant de la réaction de reconnaissance biologique, afin d'obtenir un signal sensible, fiable et facilement interprétable.

Le premier biocapteur, introduit sous le terme d'électrode enzymatique, a été réalisé en 1967 par S. J. Updike et G. P. Hicks et permettait le dosage du glucose [1]. Il a été commercialisé

au milieu des années 1970 par Yellow Spring Instrument. Actuellement, il existe une large variété d'éléments biologiques utilisés comme système de reconnaissance, dont les enzymes [2,3,4], les protéines [5], les tissus [6] ou encore les brins d'ADN [7,8].

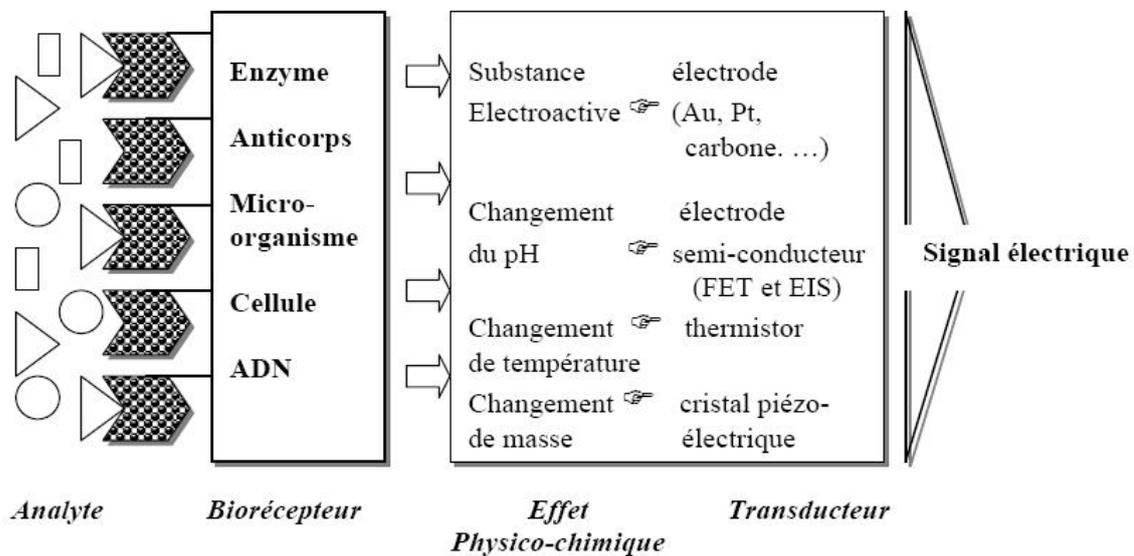


Figure 2-1 : Principe de fonctionnement des biocapteurs.

Les puces à ADN font partie de ces nouvelles technologies basées sur la sélectivité de l'interaction entre deux acides nucléiques et dont le développement a été suscité par la séquençage du génome humain. Ce sont des systèmes de multi-capteurs miniaturisés capables d'analyser en parallèle un grand nombre d'informations génétiques différentes. Grâce à cette technique, il est devenu possible d'identifier et même de doser, en parallèle, un nombre considérable de séquence d'ADN contenues dans un échantillon biologique (sang, biopsie, aliments...). Pratiquement une puce à ADN est constituée d'une surface rigide d'environ 1cm^2 sur laquelle nous pouvons greffer jusqu'à 400 000 brins d'ADN. Un schéma illustrant la structure d'une telle puce est présenté à la figure 2-2.

A ce niveau de parallélisation, les systèmes de micro-plaque des biologistes ne permettent pas une miniaturisation suffisante et l'apport des microtechnologies devient fondamental. Les étapes clés de la fabrication et de l'utilisation d'une biopuce à ADN sont l'immobilisation spatialement adressée de l'ODN (séquence courte, oligomère de simple brin d'ADN) sonde sur un micro-plot, l'étape d'hybridation, puis la détection du plot où a eu lieu cette hybridation (Figure 2-2).

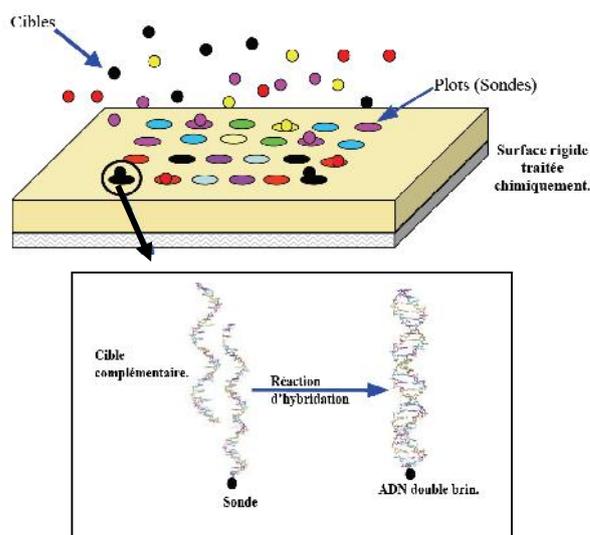


Figure 2-2 : Schéma d'une puce à ADN

Les applications de tels outils sont très variées : le domaine médical (diagnostic de maladies infectieuses, détection de virus ou mutations génétiques), l'industrie alimentaire (détection de bactéries productrices de ferments lactiques, recherche de fraude trompère sur la nature d'un produit alimentaire), l'environnement (détection d'agents infectieux dans l'air et dans l'eau) et le domaine militaire (détection de menaces bactériologiques).

Par conséquent, les deux étapes clés à la réalisation d'une biopuce sont l'accrochage (ou l'immobilisation) d'un brin d'ADN sonde sur la surface et la détection de l'événement biologique d'hybridation. Les deux étapes exploitent des méthodes issues de disciplines très diverses. Certaines relèvent des sciences chimiques, comme la chimie et l'électrochimie des surfaces, la biochimie de synthèse des séquences d'ODN, la transduction électrochimique.

Donc, il semble nécessaire de présenter les différentes techniques permettant de fixer ces molécules biologiques sur une surface.

2-3 Principales méthodes d'immobilisation du biorécepteur

Dans la construction d'une biopuce, l'immobilisation sélective du biorécepteur sur la surface du transducteur est une étape cruciale. En effet, le but est de fixer l'élément biologique (ex : ADN) sur la surface du substrat de manière sélective. Donc, on distingue deux méthodes de préparation de puce ADN en fonction du type d'utilisation recherchée :

- La technologie « on chip » (ou synthèse *in situ* par lithographie), dont les brevets sont détenus par le leader mondial américain Affymetrix. Elle consiste à synthétiser directement les molécules biologiques, base nucléique par base nucléique. Couche par couche, les molécules sont édifiées en utilisant des masques photolithographiques pour exposer les zones de façon sélective sur le substrat. Cette technique permet d'immobiliser une grande quantité de divers oligonucléotides, et donc de créer des biopuces, dites de haute complexité, capables d'analyser simultanément des milliers de gènes différents [9,10]. Mais malheureusement cette technique est très lourde à mettre en place et très chère à l'usage.

- La technologie « off chip », elle comporte deux étapes : elle consiste à synthétiser les oligonucléotides à partir d'un synthétiseur par condensation d'unités nucléotidiques protégées, puis à immobiliser ces ODN sur le substrat par des moyens mécaniques, électrochimiques ou par jet d'encre. Cette technique présente deux avantages majeurs : les séquences obtenues sont plus longues (contrairement à celles obtenues par la synthèse *in situ*) et plus spécifiques, et les ODN sont purifiés avant d'être immobilisés. Cette méthode de synthèse ne s'adapte qu'aux puces de basse complexité [9,11].

Tout d'abord, l'immobilisation peut être réalisée par adsorption physique qui conduit à des liaisons faiblement énergétiques (forces de Van Der Waals, liaisons hydrogènes, liaisons électrostatiques), ou par chimisorption par laquelle des liaisons quasi-covalentes sont obtenues. Ainsi, J. Wang et al. ont immobilisé des sondes oligonucléotidiques sur une surface de pâte de carbone pré-traitée au préalable en polarisant le substrat à 0,2 V vs. Ag/AgCl pendant 2 minutes [12]. K. Hashimoto et al. ont immobilisé par chimisorption des sondes d'ADN en plongeant le substrat d'or dans une solution contenant la sonde portant un groupement mercaptohexyl à 4°C pendant 12 heures [13]. L'immobilisation peut également être réalisée par création d'une liaison covalente entre un groupe fonctionnel de la biomolécule et celui du support. Ainsi, S. Liu et al. ont immobilisé de manière covalente de l'ADN simple brin sur une électrode de graphite qu'ils ont préalablement fonctionnalisée par des groupements $-NH_2$ [14].

D'autres groupes ont exploité les propriétés des polymères conducteurs électroniques pour piéger les sondes oligonucléotidiques, et plus particulièrement le polypyrrole, qui a une large utilisation à la conception des biocapteurs et des biopuces. Ainsi, J. Wang et son équipe ont développé une technique de fabrication d'un matériau génocomposite basé sur le piégeage d'oligonucléotides en tant que contre-ions dans du polypyrrole conducteur électronique [15,16].

Nous nous intéressons dans notre étude à la technologie « off chip », précisément, les méthodes électrochimiques qui utilisent le polypyrrole en tant que support d'ancrage aux oligonucléotides. De ce fait, il semble primordial de définir la technologie du polypyrrole et les techniques électrochimiques employées pour la conception d'une puce à ADN.

2-3-1 La technologie des polymères conducteurs

Deux propriétés essentielles des polymères conducteurs électroniques, l'électropolymérisation et leur fonctionnalisation aisée, expliquent leur implication dans la conception de capteurs à ADN. Du fait de sa biocompatibilité et d'une électropolymérisation qui peut être menée en milieu aqueux et à des pH biologiques, le polypyrrole (PPy) et de loin le polymère conjugué le plus utilisé. Ainsi, l'électropolymérisation du monomère pyrrole ou de ses dérivées en solution aboutit au dépôt à la surface d'une électrode d'un film mince de PPy. Cette réaction d'électrosynthèse est stoechiométrique ; par conséquent, l'épaisseur du film polymère est directement reliée à la quantité d'électricité utilisée.

2-3-2 Le polypyrrole

Comme tout polymère conducteur électronique, le polypyrrole (PPy) est un semi-conducteur constitué de chaînes organiques conjuguées comportant une alternance de simples et doubles liaisons. Une conductivité importante apparaît lorsque des espèces chimiques, appelées dopants, sont insérées dans le polymère. Le dopage est une réaction d'oxydo-réduction réversible qui est à la base de la réaction charge-décharge du polymère.

Ainsi, le polypyrrole est conducteur à l'état oxydé, c'est-à-dire lorsqu'il est dopé, et il est isolant à l'état neutre.

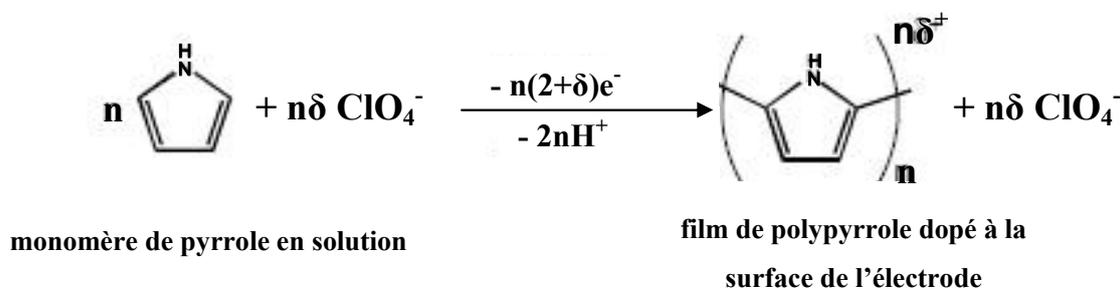


Figure 2-3 : Réaction d'électropolymérisation du polypyrrole dopé par ClO_4^- , n étant le nombre d'unités pyrrole, et δ le taux de dopage qui est le nombre d'anions dopant pour n unités pyrrole.

La synthèse du polypyrrole par oxydation électrochimique des monomères de pyrrole conduit à la formation d'un film électroactif sur la surface de l'électrode (Fig. 2-3). Plusieurs mécanismes ont été proposés et diffèrent par leur étape d'initiation qui peut être soit un transfert d'électrons, soit de protons ou encore la formation d'un radical [17]. De plus, d'autres facteurs tels que la nature de l'électrolyte, la température et le pH, peuvent avoir une influence sur le mécanisme de la réaction d'électropolymérisation du pyrrole. Le mécanisme le plus probable et le plus fréquemment rencontré dans la littérature est celui de Diaz [18].

Selon le mécanisme proposé par l'équipe de A. F. Diaz [18], le monomère de pyrrole est d'abord oxydé à la surface de l'électrode en un radical cation. Le couplage radicalaire, suivi de l'élimination de deux ions hydrogènes, va conduire au dimère du pyrrole. Ensuite, celui-ci va s'oxyder selon le même principe, entraînant l'élongation de la chaîne oligomérique de polypyrrole jusqu'à ce qu'elle atteigne une taille critique, devienne insoluble et précipite sur la surface de l'électrode sous forme d'un film. Cette technique d'élaboration du polypyrrole par électropolymérisation permet de contrôler l'épaisseur du polymère qui est fonction de la charge et du temps de polymérisation appliqués.

2-3-3 Immobilisation des oligonucléotides via le polypyrrole

Plusieurs types d'immobilisation d'oligonucléotides liés de manière covalente au polypyrrole peuvent être réalisées. La première approche est celle de B. Saoudi et al. et consiste à adsorber l'ADN dans des poudres de polypyrrole synthétisées par voie chimique [19]. Le polypyrrole chargé positivement établit des liaisons électrostatiques avec les oligonucléotides chargés négativement. Les sondes biologiques ont alors le rôle de dopant du polypyrrole oxydé.

L'équipe de J. Wang a développé de nouveaux matériaux bio-composites basés sur l'incorporation de dopants, les acides nucléiques, dans du polypyrrole conducteur électronique lors de l'électropolymérisation [15,16].

F. Garnier et ses collègues ont également utilisé le polypyrrole en tant que système d'ancrage [20]. Leur technique comporte deux étapes. Au cours de la première, un film de polypyrrole fonctionnalisé par des groupements N-hydroxyphthalimide est synthétisé électrochimiquement sur une électrode de platine. Les oligonucléotides fonctionnalisés par une amine pourront réagir, dans un second temps, avec ces groupements fonctionnels portés par le polypyrrole.

A. Dupont-Filliard et al. ont développé un nouveau type de biocapteur à ADN basé sur la forte affinité entre la biotine et l'avidine [21]. Ils ont tout d'abord déposé une couche de

polypyrrole biotinylé sur un support par électropolymérisation de monomères pyrroles fonctionnalisés par la biotine. Dans un second temps, ces biotines permettent l'immobilisation de l'avidine. Cette dernière possédant quatre sites de reconnaissance de l'interaction biotine/avidine, trois sites restent encore disponibles après son immobilisation sur la surface pour interagir avec des biomolécules marquées, telles que des oligonucléotides biotinylés.

Enfin, la société CIS Biointernational et le CEA Grenoble ont développé une nouvelle technique d'immobilisation directe d'oligonucléotides dans le polypyrrole par électrocopolymérisation. Cette méthode consiste en l'électropolymérisation simultanée de monomères pyrroles et de monomères pyrroles fonctionnalisés par des oligonucléotides via un bras espaceur (Fig. 2-4).

Cette technique présente certains avantages : elle est réalisée rapidement et en une seule étape, dans un électrolyte aqueux et à pH neutre, et elle permet d'adresser spécifiquement la zone d'élaboration du fait de la synthèse par voie électrochimique.

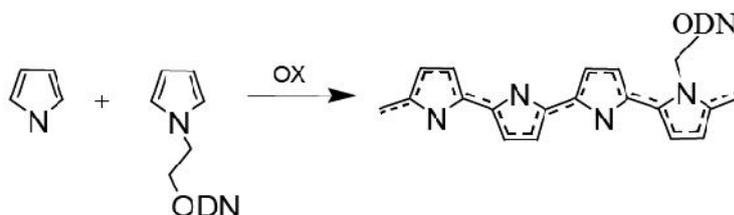


Figure 2-4 : Copolymérisation électrochimique entre un pyrrole et un pyrrole fonctionnalisé par un oligonucléotide (ODN).

L'adressage électrochimique des sondes ADN utilise la technologie des polymères conducteurs, le polypyrrole. L'oxydation électrochimique du pyrrole et du pyrrole-oligonucléotide produit un co-polymère solide qui se dépose à la surface d'une électrode. La sélectivité de ces films est accomplie par différentes méthodes :

a) La puce MICAMTM

La méthode d'immobilisation par électrocopolymérisation a permis le développement de la puce MICAMTM (Micro Capteurs pour l'Analyse Médicale). Cette puce, développée en France par le CEA, est constituée d'un support en silicium dans lequel est intégré l'électronique permettant de contrôler 128 microélectrodes multiplexées en or, indépendantes, carrées, de 50 µm de côté et séparées de 100 µm, tout en limitant le nombre de connections électriques (Fig. 2-5). Le potentiel de chacune des microélectrodes pouvant être géré individuellement, il est possible d'adresser sélectivement des sondes oligonucléotidiques par

électropolymérisation du pyrrole. Ainsi, en changeant la solution de pyrrole-oligonucléotide, 128 plots distincts peuvent être obtenus sur une même puce, constituant alors un capteur multiparamétrique parallélisé.



Figure 2-5 : Puce MICAMTM : image (A) de la puce, (B) des connections électriques.

b) L'électrospotting

T. Livache et al. ont développé au laboratoire CREAD (Chimie pour la Reconnaissance et l'Étude d'Assemblages Biologiques) une nouvelle voie de fonctionnalisation de substrats d'or bruts par des sondes biologiques par électrocopolymérisation de pyrrole et de pyrrole-oligonucléotide [22,23]. Cette méthode est basée sur l'utilisation d'une cellule mobile permettant la localisation mécanique de spots de polypyrrole biologiquement actifs (Fig. 2-6). Dans un premier temps, cette cellule mobile est constituée d'un embout de pipette automatique dans lequel est inséré un fil de platine qui jouera le rôle de contre-électrode. Une différence de potentiel entre l'électrode de travail (le substrat d'or) et la contre-électrode est appliquée. L'électrosynthèse du film de polymère fonctionnalisé est alors réalisée par contact entre le substrat d'or et le ménisque de l'embout de pipette. Le diamètre des spots ainsi obtenus est déterminé par le diamètre du cône (300 à 600 μm).

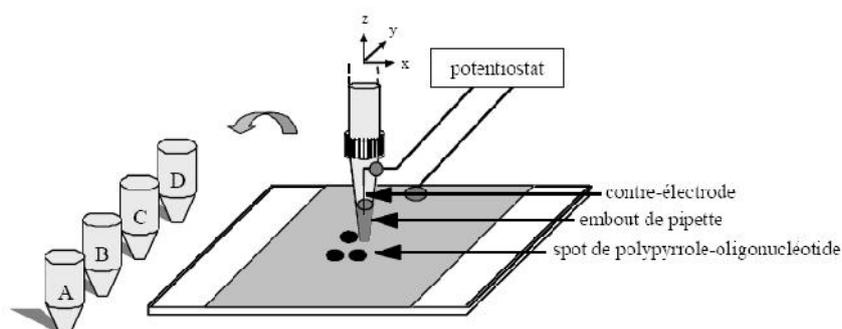


Figure 2-6 : Dispositif de l'électrospotting développé au laboratoire CREAB.

Ensuite, dans le but de miniaturiser ces biopuces par la même technique (électrospotting), un peigne de microlevier appelée bioplume (Fig. 2-7) a été utilisé. Ce dernier a permis la fabrication de puce d'oligonucléotides comportant des plots d'un diamètre de l'ordre du micron [24]. Cette méthode basée sur l'utilisation de l'électrochimie du polypyrrole a été optimisée dans des volumes réduits de l'ordre du femtolitre. La parallélisation de dix microleviers déposants au sein d'un même peigne et le dépôt de différentes séquences montre les possibilités de cette technique en termes de densification et de complexification de l'information biologique.

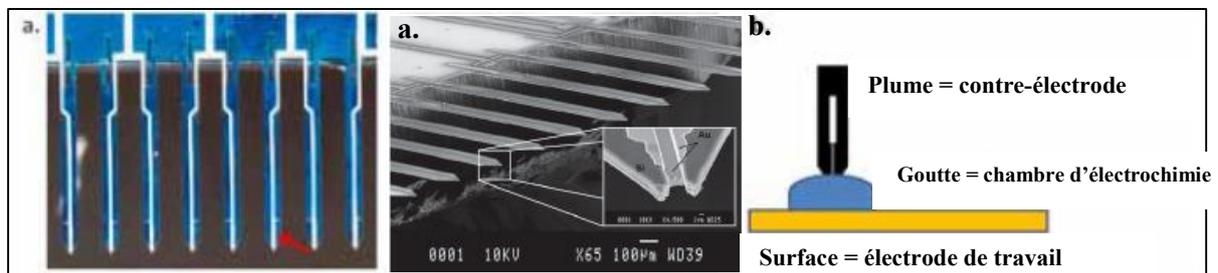


Figure 2-7 : Electrodepôt avec Bioplume

- a- Image au microscope optique et au MEB d'une barrette de plumes
b- Schéma de principe de l'électrodepôt

c) La microscopie électrochimique à balayage (SECM)

La microscopie électrochimique à balayage ou SECM correspond à un système constitué de quatre électrodes : deux électrodes de travail (substrat et microélectrode), une électrode de référence et une contre-électrode (Fig. 2-8). Un bipotentiostat est relié à ce système afin de contrôler ou mesurer le potentiel et le courant à la fois au substrat et à la sonde. Cette technique est basée sur le déplacement de la microélectrode au voisinage de l'interface. Elle permet la caractérisation des surfaces par imagerie et également d'obtenir des informations sur la nature chimique et électrochimique des espèces réagissant à l'interface. De plus, elle permet la modification locale du substrat par électrodissolution ou électrodéposition. De ce fait, aux travaux de recherche de E. FORTIN et al [25], des spots de polypyrrole fonctionnalisés par des oligonucléotides ont été mis en évidence par le mode direct de la microscopie électrochimique SECM.

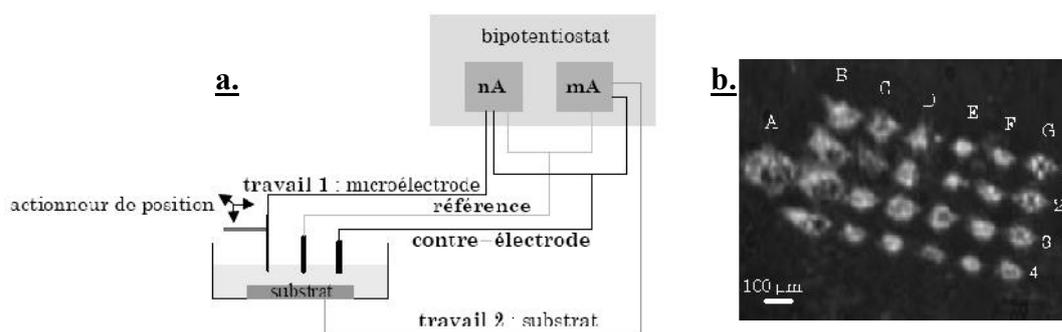


Figure 2-8 : a. Schéma de principe du microscope électrochimique à balayage.
b. Image SPRi d'une lame d'or sur laquelle sont électrogénérés des spots de polypyrrole-oligonucléotide [25].

Dans ces travaux, des spots de polypyrrole-oligonucléotide de taille micrométrique et d'épaisseur nanométrique ont été électrogénérés sur une surface conductrice. La technique de fonctionnalisation SECM était rapide et reproductible. Le phénomène d'hybridation de ces spots a été détecté par le même dispositif, microscopie électrochimique SECM, et aussi par l'utilisation de l'imagerie de résonance plasmonique de surface (SPRi). Ce couplage des deux techniques a permis de modifier et de caractériser une surface en une seule étape.

d) La photoélectrochimie et la microscopie photoélectrochimique (MPEC)

Nous avons remarqué que la technologie polypyrrole est une technique rapide permettant de micro-structurer des substrats par des oligonucléotides en utilisant une réaction de copolymérisation de pyrrole et de pyrrole fonctionnalisé par la sonde biologique.

Nous avons utilisé cette technologie afin d'élaborer localement des spots de polypyrrole-N-modifié sur des surfaces de TiO_2 et cela en utilisant le principe de la photocatalyse et de la photoélectrochimie. L'oxyde de titane déposé sur l'ITO sera l'électrode de travail à laquelle nous appliquerons une série de tension, sous éclairage focalisé, afin de générer la copolymérisation du pyrrole et du pyrrole-modifié. Ainsi, la microscopie photoélectrochimie sera utilisée afin de miniaturiser la taille des spots PPy car elle permet ici une focalisation à l'échelle microscopique du faisceau lumineux et par conséquent la localisation du dépôt PPy. En plus, une partie d'étude sera consacrée à l'élaboration de spots de polypyrrol-N-modifié et l'influence des paramètres expérimentaux utilisés sur ces derniers. Pour cela, nous utiliserons la microscopie de fluorescence comme méthode de détection de référence.

Plus de détails sur cette étude et les problématiques rencontrées seront formulés dans la partie expérimentale de ce manuscrit.

2-4 Technique de détection et d'analyse sur puces

Dans un système d'analyse biologique, la détection est un procédé qui consiste à transformer un signal physico-chimique (la présence d'une molécule d'intérêt réagissant spécifiquement avec une molécule connue) en un signal physique qui peut être de nature variée : optique, mécanique, électrique, etc. Ce signal physique est toujours lui-même affiché et enregistré par l'intermédiaire d'un signal électrique numérisé par un système électronique. La détection est un élément essentiel de tout système d'analyse biologique. Elle en conditionne fortement les performances, en particulier en terme de sensibilité. Les techniques de détection des biomolécules sur puces les plus couramment utilisées peuvent être classées en deux grands groupes selon qu'elles utilisent ou non un traceur.

L'objectif de ce paragraphe est de décrire brièvement les principales techniques utilisées dans le domaine des biopuces.

2-4-1 Méthodes de détection avec traceur

Les traceurs, comme leur nom l'indique, permettent de suivre une interaction (sonde/cible). Ainsi, une des deux biomolécules impliquées doit subir une première étape de marquage. Un marqueur doit répondre aux exigences suivantes :

- Sensibilité par des instruments analytiques de faible coût.
- Stable et permettre à la molécule marquée de rester soluble dans le milieu.
- Marquage simple, efficace, peu coûteux et conduire à un produit ayant une réactivité proche de la molécule non marquée.
- Durée de vie élevée et être sans risque pour la santé du manipulateur.
- Conduire à un bruit de fond minimal.

Généralement, on trouve de nombreux marqueurs performants et commercialisés pour faire la :

- a) Détection par radioactivité [26,27]
- b) Détection par les enzymes [28,29]

- c) Détection par les nanoparticules "quantum dot" [30,31]
- d) Détection par fluorescence [32,33,34]

Dans notre travail nous nous intéressons beaucoup plus à la détection par fluorescence, car elle est le mode le plus utilisé dans les systèmes miniaturisés [32,33,34]. Son principe est basé sur le marquage de la cible par un fluorophore. Les fluorophores sont des molécules qui absorbent de l'énergie lumineuse à une longueur d'onde donnée (excitation) et la restituent en partie sous forme de lumière fluorescente (émission). L'excitation et l'émission est une propriété intrinsèque du fluorophore.

Actuellement, plusieurs fluorophores sont disponibles sur le marché avec une gamme assez large de longueur d'onde. La mesure de l'émission du fluorophore est réalisée par un scanner qui permet de balayer la surface de la puce.

2-4-2 Méthodes de détection sans traceur

Les méthodes de détection sans traceur permettent d'analyser en temps réel de nombreuses interactions en évitant les étapes de marquage pouvant dénaturer la protéine ou du moins modifier l'interaction. On peut distinguer des techniques optiques ou mécaniques :

- a) La microbalance à quartz [35]
- b) La résonance plasmonique de surface [36,37]
- c) La technique Sarfus [38]
- d) La microscopie à force atomique [39,40]

2-5 Le silicium poreux

Le silicium poreux a été mis en évidence pour la première fois en 1956 par Uhlir [41] et Turner [42] lors d'une étude sur l'électro-polissage du silicium monocristallin. Les auteurs constatent qu'une faible densité de courant circulant dans un milieu acide fluorhydrique concentré conduit à la formation d'un film uniforme en surface, de couleur sombre (brun), différent de l'aspect métallique du silicium cristallin après polissage. Les études ultérieures de Memming et Schwandt [43] et enfin Theunissen [44] montreront la nature poreuse de ce film

et permettront de conclure qu'il s'agit d'une dissolution localisée du silicium et non d'une redéposition en surface. C'est seulement en 1990, avec la découverte de l'intense luminescence à température ambiante du silicium poreux par L.T. Canham [45], que ce matériau attira l'attention du monde scientifique.

2-5-1 Formation du silicium poreux

La surface d'une électrode de travail en Si massif sous polarisation anodique en milieu fluoré se dissout partiellement dans certaines conditions. Le résultat est la formation d'un matériau poreux SiP, formé de silicium dont le caractère cristallin est maintenu. Le régime galvanostatique (densité de courant constante) est généralement préféré au régime potentiostatique car il permet d'obtenir des couches poreuses dont la formation est mieux contrôlée.

2-5-2 Mécanisme de formation des pores

Parmi les différents mécanismes de dissolution du Si dans l'acide fluorhydrique présentés dans la littérature, c'est celui proposé par Lehmann et Gôsele [46] qui a obtenu le plus grand consensus, la séquence des différentes réactions chimiques et électro-chimiques est reportée sur la figure 2-9. Après avoir été immergé dans l'acide fluorhydrique, le substrat de silicium a une surface saturée en liaison Si-H. Quand le circuit électrique est fermé, un électron arrive à la cathode et un trou à l'anode. La première étape correspond à la cassure d'une liaison Si-H à la surface du silicium. La présence d'un ion fluor favorise la rupture de la liaison Si-H selon la réaction :



Pour briser deux liaisons superficielles Si-H, deux électrons sont nécessaires pour mettre en solution un atome de Si. Ce type de processus est appelé divalent. La surface est à nouveau passivée par des liaisons Si-H qui permettent à la réaction de continuer. Les réactions électrochimiques puis simplement chimiques s'enchaînent et permettent de briser progressivement les liaisons autour de chaque atome de surface.

Le processus se répète sur les atomes suivants. La surface est donc alternativement recouverte d'atomes d'hydrogène et de fluor. Comme les liaisons Si-F sont plus fortement polarisées que

les liaisons Si-Si, une molécule Si-F₄ se libère sous l'attaque du complexe par l'acide fluorhydrique. La surface résultante est ensuite passivée de nouveau par des atomes d'hydrogène.

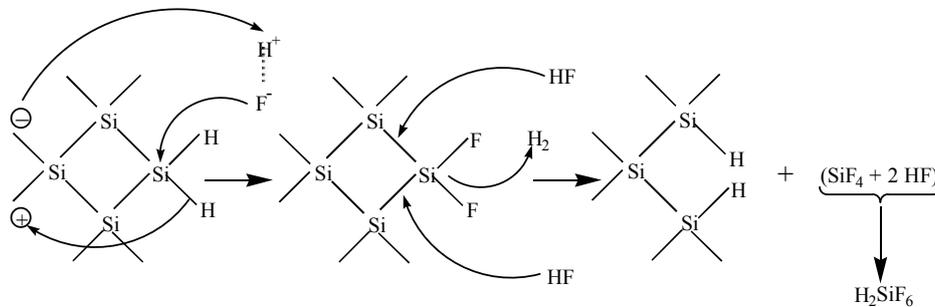


Figure 2-9 : Schéma du mécanisme réactionnel proposé par Lehmann et Gösele pour la dissolution du silicium par voie électrochimique [46].

2-5-3 Morphologie du silicium poreux

La morphologie du silicium poreux, c'est-à-dire essentiellement la taille et la forme de ses pores, est assez compliquée et dépend principalement du type de substrat utilisé et le temps d'anodisation [47,48].

Nous pouvons parler essentiellement de trois familles de pores [45]:

- Les mésopores (dimension moyenne comprise entre 5 et 50 nm) obtenus soit avec des substrats fortement dopés *p* (communément appelés *p+*) ou fortement dopés *n* (communément appelés *n+*),

- Les macropores (dimension moyenne supérieure à 50 nm) fabriqués à partir de substrats dopés négativement (*n*).

- Les nanopores, auxquels nous allons nous intéresser pour l'élaboration de nos films (Figure 2-10).

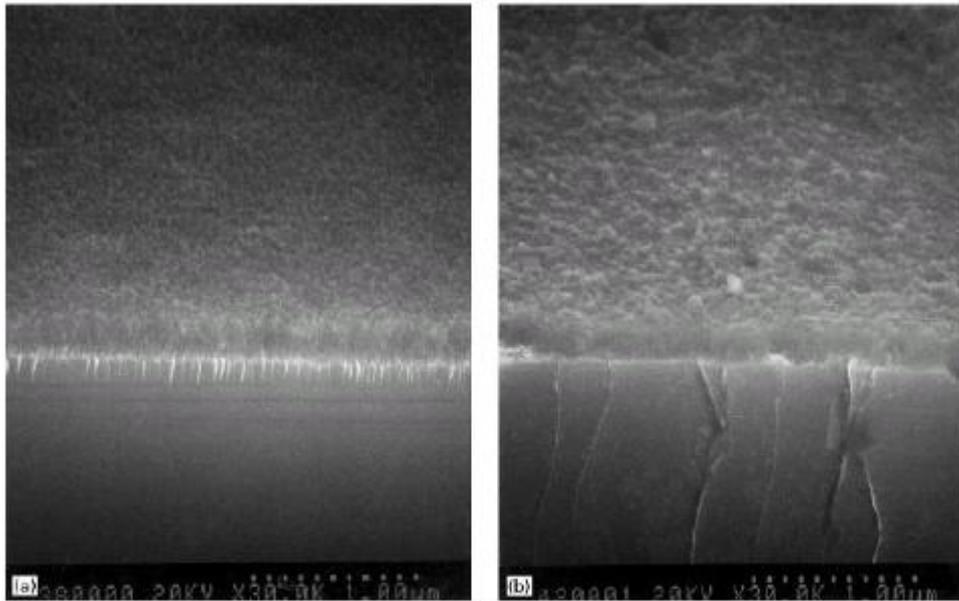


Figure 2-10 : Photos prises par microscopie électronique à balayage (MEB) de deux échantillons de Silicium poreux: (a) type p, (b) type n [48].

Silicium nanoporeux :

Le silicium nanoporeux est obtenu à partir d'une plaquette de silicium de type p faiblement dopé. Il peut également être obtenu à partir de type n faiblement dopé et éclairé pour favoriser la création de paires électron-trou dont les trous activeront la gravure [49]. La gravure a lieu sans difficultés et la taille des pores obtenus devient de plus en plus petite au cours de la gravure jusqu'à atteindre 1 à 3 nm.

Les couches de silicium nanoporeux peuvent être assimilées à un arrangement aléatoire de nanocristallites de silicium quasi-sphériques de rayon 1 à 3 nm, séparées par des pores de même taille.

2-5-4 Domaines d'application du silicium poreux

Grâce à ses multiples propriétés, le silicium poreux permet de nombreuses applications dans des domaines très différents.

- **Electroluminescence** : On peut envisager la fabrication de
- diodes (LED) [50,51].
- diodes lasers

De tels dispositifs, fabriqués à partir de silicium, auront un coût de production très inférieur à celui des diodes actuelles.

- **Porosité et épaisseur variables** : Il est possible de moduler l'indice des couches de silicium poreux, et donc de réaliser:

- des couches antireflets [52].
- des guides d'ondes.
- des miroirs de Bragg

- **Sélectivité de formation vis à vis du dopage** :

A l'obscurité, le silicium poreux ne se développe que dans les régions de type P. On peut ainsi faire du micro-usinage et des structures silicium sur isolant (SOI), en enlevant ou en oxydant des couches enterrées de silicium poreux formées dans des régions dopées P sur des substrats initialement de type N.

- **Grande surface spécifique**

La grande réactivité du matériau, due à l'importante surface de contact, lui permet d'être très sensible aux espèces environnantes pouvant ainsi fabriquer des capteurs très sensibles.

REFERENCES

1. S. J. Updike, G. P. Hicks, *Nature* 1967, 214, 986-988.
2. M. Albareda-Sirvent, A. Merkoçi, S. Alegret, *Sensors and Actuators B: Chemical* 2000, 69, 153-163.
3. A.-M. Gué, H. Tap, P. Gros, F. Maury, *Sensors and Actuators B: Chemical* 2002, 82, 227-232.
4. S. Cosnier, S. Szunerits, R. S. Marks, A. Novoa, L. Puech, E. Perez, I. Rico-Lattes, *Talanta*, 2001, 55, 889-897.
5. Z. Siwy, L. Trofin, P. Kohli, L. A. Baker, C. Trautmann, C. R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 5000-5001.
6. B. Cheun, H. Endo, T. Hayashi, Y. Nagashima, E. Watanabe, *Biosensors & Bioelectronics* 1996, 11, 1185-1191.
7. J. Wang, *Anal. Chim. Acta* 2002, 469, 63-71.
8. J. Wang, G. Rivas, X. Cai, E. Palecek, P. Nielsen, H. Shiraishi, N. Dontha, D. Luo, C. Parrado, M. Chicharro, P. A. M. Farias, F. S. Valera, D. H. Grant, M. Ozsoz, M. N. Flair, *Anal. Chim. Acta* 1997, 347, 1-8.
9. M. Billon, T. Livache, P. Mailley et A. Roget ; «Ingénierie et électrochimie moléculaires pour la conception de puces à ADN », *l'Actualité Chimique ; Molécules et matériaux d'intérêt médical ;* p 39-46, novembre-décembre 2003
10. M. Beir, I.D. Hoheisel, *Nucleic Acids Res.*, 2000, 28, p. 11.
11. E. Fortain; Thèse « Microscopie électrochimique pour l'élaboration et la caractérisation de bio-assemblages sur électrode : application aux biopuces »; Université Joseph Fourier Grenoble I, 2005.
12. J. Wang, X. Cai, G. Rivas, H. Shiraishi, P. A. M. Farias, N. Dontha, *Anal. Chem.* 1996, 68, 2629-2634.
13. K. Hashimoto, K. Ito, Y. Ishimori, *Anal. Chem.* 1994, 66, 3830-3833.
14. S. Liu, J. Ye, P. He, Y. Fang, *Anal. Chim. Acta* 1996, 335, 239-243.
15. J. Wang, M. Jiang, A. Fortes, B. Mukherjee, *Anal. Chim. Acta* 1999, 402, 7-12.
16. J. Wang, M. Jiang, *Langmuir* 2000, 16, 2269-2274.

17. S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.* 2000, 29, 283-293.
18. E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.* 1983, 149, 101-113.
19. B. Saoudi, N. Jammul, M.-L. Abel, M. M. Chehimi, G. Dodin, *Synth. Metals* 1997, 87, 97-103.
20. F. Garnier, H. Korri-Youssoufi, P. Srivastava, B. Mandrand, T. Delair, *Synth. Metals* 1999, 100, 89-94.
21. A. Dupont-Filliard, A. Roget, T. Livache, M. Billon, *Anal. Chim. Acta* 2001, 449, 45-50.
22. T. Livache, P. Guedon, C. Brakha, A. Roget, Y. Levy, G. Bidan, *Synth. Metals* 2001, 121, 1443-1444.
23. T. Livache, E. Maillart, N. Lassalle, P. Mailley, B. Corso, P. Guedon, A. Roget, Y. Levy, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 2003, 32, 687-696.
24. E. Descamps et al, *Advanced Materials*, 2007, 19, pp 1916.
25. E. Fortin, P. Mailley, L. Lacroix, S. Szunerits, *Analyst* 2006, 131(2), pp 186-193.
26. H. Zhu, M. Bilgin, R. Bangham, D. Hall, A. Casamayor, P. Bertone, N. Lau, R. Jansen, S. Bidlingmaier, T. Houfek, *Science*, 2001, 293, 2101-2105
27. G. MacBeath, S. L. Schreiber, *Science*, 2000, 289, 1760-1763.
28. M. D. Moody, S. W. Van Arsedell, K. P. Murphy, S. F. Oremcole, C. Burns, *Biotech.* 2001, 31, 186-190.
29. R. Wiese, Y. Belosludtsev, T. Powdrill, P. Thompson, M. Hogan, *Clin. Chem.* 2001, 47, 1451-1457.
30. X. Wu, H. Liu, J. Liu, K. N. Haley, J. A. Treadway, J. P. Larson, N. Ge, F. Peale, M. P. Bruchez, *Nat. Biotechnol.* 2003, 21, 41-46.
31. L. Wang, C. Lofton, M. Popp, W. Tan, *Bioconjugate Chem.* 2007, 18, 610-613.
32. H. Zhu, M. Snyder, *Protein Chip Technology. Curr. Opin. Chem. Biol.* 2003, 7, 55-63.
33. B. T. Houseman, M. Mrksich, *Carbohydrate Arrays for the Evaluation of Protein Binding and Enzymatic Modification. Chem. Biol.* 2002, 9, 443-454.
34. G. MacBeath, S. L. Schreiber, *Printing Proteins as Microarrays for High-Throughput Function Determination. Science*, 2000, 289, 1760-1763.
35. R. J. Rawle, C. R. D. Selassie, M. S. Johal, *Langmuir*, 2007, 23, 9563-9566.
36. J. M. Brockman, A. G. Frutos, R. M. A. Corn, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 8044-8051.

37. E. A. Smith, W. D. Thomas, L. L. Kiessling, R. M. Corn., J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 6140-6148.
38. O. Carion,; V. Souplet,; C. Olivier,; C. Maillat,; N. Medard,; O.El-Mahdi,; J.O. Durand, O. Melnyk, ChemBioChem. 2006, 7, 1-9.
39. S. P. Florin, V. T. Moy, H. E. Gaub, Science, 1991, 264, 415-417.
40. O. H. Willemsen, M. M. Snel, A. Cambi, J. Greve, B. G. De Grooth, C. G. Figdor, Biophys. J. 2000, 79, 3267-3281.
41. A. Uhler, Bell Syst. Tech. J. 35 (1956) 333.
42. D. R. Turner, J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 402.
43. R. Memming at G. Schwandt, Surf. Sci. 4 (1966) 109.
44. M. J. J. Theunissen, J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 351.
45. L. T canham, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1046.
46. V. Lehmann, U. Gösele, Appl. Phys. Lett. 58 (1991) 856.
47. I. Kleps, D.Nicolaescu, N.Garcia, P.Serena, A.Gil, A.Zlatkin. Investigation of porous silicon morphology for electron emission applications. Ultramicroscopy 73, 237–245(1998).
48. P. Vitanov, M. Delibasheva, E. Goranova, Ch. Angelov, V. Dimov. Structure and morphological studies of thin porous silicon Layers. Vacuum 58, 351-357(2000).
49. M. Thönissen, M.G. Berger, R. Arens-Fischer, O. Glück, M. Krüger, H. Lüth Illumination-assisted formation of porous silicon, Thin solid Films (276), 21-24(1996).
50. L. Pavesi. Porous Silicon Based Light Emitting Diodes: A Progress Report. Phys. Stat. Sol. (a) 165, 91 (1998).
51. Z. Gaburro, P. Bellutti, L. Pavesi, CMOS Fabrication of a light Emitting Diode Based on Silicon/Porous Silicon Heterojunction, Phys. Stat. sol(a) 182, 407-412 (2000).
52. R.J. Martin-Palma, J.M. Martinez-Duart, L.Li, R.A. Levy, Electrical behavior of double-sided metal porous silicon structures for optoelectronic devices, Materials science and Engineering C 737, (2001).

Chapitre : III

***Techniques et méthodes
d'élaboration et de caractérisation***

CHAPITRE 3 TECHNIQUES ET METHODES D'ELABORATION ET DE CARACTERISATION

3-1 Introduction

Ce chapitre présente les systèmes de dépôts à l'aide desquels diverses structures ont été déposées sous forme de films minces plus les principes et appareillages des différentes méthodes de caractérisation utilisées régulièrement dans ce travail de thèse. Tout d'abord, nous montrons les dispositifs de la photoélectrochimie (PEC) et de la microscopie photoélectrochimique (MPEC) que nous avons utilisés pour caractériser les films sol-gel de TiO_2 et également les films de polypyrrole (polymère conducteur) déposés photoélectrochimiquement par les mêmes appareils sur le TiO_2 . Après, une brève description le principe de la pulvérisation cathodique magnétron sera exposé. Ensuite, nous présenterons les différents dispositifs de caractérisation utilisés dans notre étude et nous décrirons leurs modes de fonctionnement.

3-2 Technique de la photoélectrochimie

3-2-1 La photoélectrochimie (PEC)

La figure 3-1 donne le schéma de principe de l'installation de photoélectrochimie utilisée. Ce dispositif est constitué des éléments suivants :

- Le montage électrochimique qui comporte une cellule photoélectrochimique constituée d'une fenêtre inférieure en Quartz (permettant le passage du faisceau lumineux UV-Visible), trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence, une contre électrode, et un potentiostat (DEA 332- IMT 101, Radiometer Analytical).
- Le montage optique illuminant l'échantillon: Composé d'une source lumineuse, lampe à arc Xénon (1000 W, Müller LAX 1000) permettant de balayer de l'UV au proche infrarouge (λ : 220 à 1100nm), ou un Laser Argon UV-Visible (Spectra Physics Beamlock 2060), un monochromateur (Digital Triple Grating Spectrograph Model 1235, EGG Instruments) et un

hacheur mécanique (197, EGG Instruments, fréquence de modulation 15Hz à 3kHz) ayant pour rôle de moduler le faisceau lumineux.

- La partie qui permet la mesure du photocourant : Détection synchrone (PAR 5208, EGG Instruments) capable de séparer les contributions du photocourant et du courant électrochimique global.

L'ensemble des appareillages est piloté par un ordinateur afin de faciliter l'acquisition et le traitement des données.

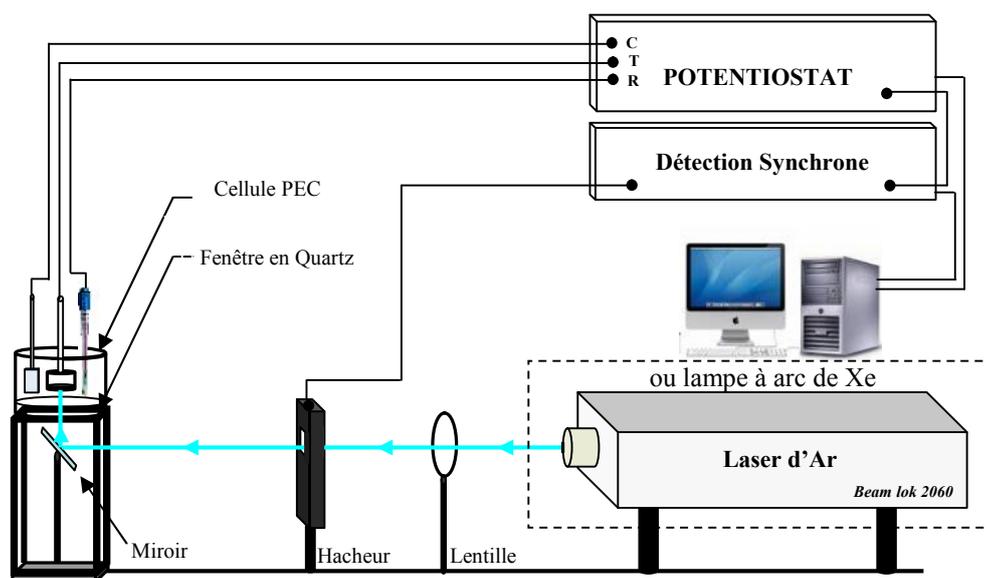


Figure 3-1 : Schéma de principe de l'installation de photoélectrochimie

Dans notre étude, l'électrode de travail est l'un de nos échantillons, les substrats de $\text{TiO}_2/\text{ITO}/\text{verre}$. L'électrode de référence est une électrode au calomel saturé (ESC) pour des solutions diluées avec de l'eau désionisée, une électrode Ag/AgNO_3 pour des solutions diluées avec de l'acétonitrile, et nous avons utilisé un anneau en platine comme contre électrode.

L'illumination de l'électrode de travail avec une lumière monochromatique d'énergie $E = h\nu$ nécessite une source lumineuse comme le Laser. Il présente l'avantage de varier aisément le flux de photons incidents sur l'électrode jusqu'à atteindre des valeurs élevées inaccessibles avec d'autres sources. Cependant, les longueurs d'ondes accessibles par le Laser sont limitées à quelques valeurs discrètes ce qui empêche de réaliser des photocaractéristiques en énergie.

Pour cette raison, nous avons également utilisé une source de lumière blanche (lampe à arc Xénon) associée à un monochromateur. L'emploi de ce type de source pose deux problèmes.

Le premier problème est dû au fait que le flux de photons obtenu au niveau de l'électrode à la longueur d'onde choisie est généralement faible. Par conséquent, le photocourant induit par cette illumination est également faible, et peut être noyé dans le courant électrochimique global ou dans le bruit électrique des appareillages. Cependant, le problème sera résolu en modulant l'illumination de l'électrode grâce à un hacheur mécanique réglé sur une fréquence f précise (21 Hz dans notre travail), car la modulation de l'illumination induit une modulation du photocourant. Donc, les mesures du photocourant peuvent être obtenues en branchant la sortie courant du potentiostat sur l'entrée de la détection synchrone réglée sur la même fréquence (fréquence de modulation).

Le second problème réside dans le fait que le flux de photons émis par la source de lumière blanche (lampe à arc Xénon) n'est pas le même à toutes les longueurs d'ondes. Donc, en plus de mesurer le photocourant en fonction de la longueur d'onde, il faut connaître l'évolution du flux de photons, sur toute la gamme UV-Visible, au niveau de l'électrode de travail. Pour cela, nous avons utilisé une photodiode calibrée (HAMAMATSU S1722 Si PIN Photodiode) installée à la même place que l'électrode de travail (substrat).

Les valeurs de photocourant, I_{ph} , indiquées dans la suite du manuscrit sont des valeurs de photocourant net, calculées en faisant le rapport du photocourant brut provenant de l'échantillon par le courant à travers la photodiode corrigé de la sensibilité de celle-ci :

$$I_{ph} = \frac{I_{ph}(brut)}{I_{diode}} \times Sens_{diode} \quad \text{à chaque longueur d'onde}$$

où la sensibilité de la photodiode est en (A/W).

3-2-2 La Microphotoélectrochimie (MPEC)

a) Introduction

La technique de la microscopie photoélectrochimique que nous avons utilisée a été entièrement développée depuis 2004 au Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques (LTPCM) et elle est actuellement en pleine expansion. Le dispositif a été initié dans l'objectif de caractériser à l'échelle du micron des systèmes métal/films minces d'oxyde. Depuis, plusieurs études ont montré que la technique est performante [1,2,3], notamment pour

l'identification chimique de composés très minoritaires. Ainsi, une phase semiconductrice, signée par son gap, pourra être localisée par cette technique avec une résolution submicronique.

La MPEC consiste à produire des informations en fonction de la position d'une perturbation localisée de la surface. La réponse à la perturbation se traduit par des changements induits dans la réponse macroscopique du système. Puisque l'excitation appliquée à la surface est localisée, toute déviation du comportement général est due à des processus localisés dans cette petite région. Il est ainsi possible d'obtenir des informations en fonction de la position de la perturbation locale appliquée, qui serviront à créer une image représentant les variations de l'information mesurée sur la surface. En microscopie photoélectrochimique, la source de la perturbation localisée est un faisceau Laser focalisé et la réponse du système mesurée est généralement le photocourant.

Enfin, on peut alors constituer point par point une image en photocourant de matériaux en contact avec l'électrolyte à comparer avec l'image optique enregistrée préalablement [4].

b) Le dispositif expérimental

L'ensemble du montage permettant de réaliser des expériences de microscopie photoélectrochimique (ou d'imagerie photoélectrochimique) est présenté sur la figure 3.2. Le principe de la mesure est simple. L'échantillon $\text{TiO}_2/\text{ITO}/\text{verre}$ constitue l'électrode de travail d'une cellule photoélectrochimique classique à trois électrodes. Il est polarisé par rapport à une référence dans l'électrolyte à l'aide d'un potentiostat. On peut alors enregistrer le photocourant généré sur la zone illuminée de l'échantillon. En déplaçant l'échantillon par rapport au faisceau laser à l'aide d'une platine micrométrique, on peut réaliser une image en photocourant de la couche balayée.

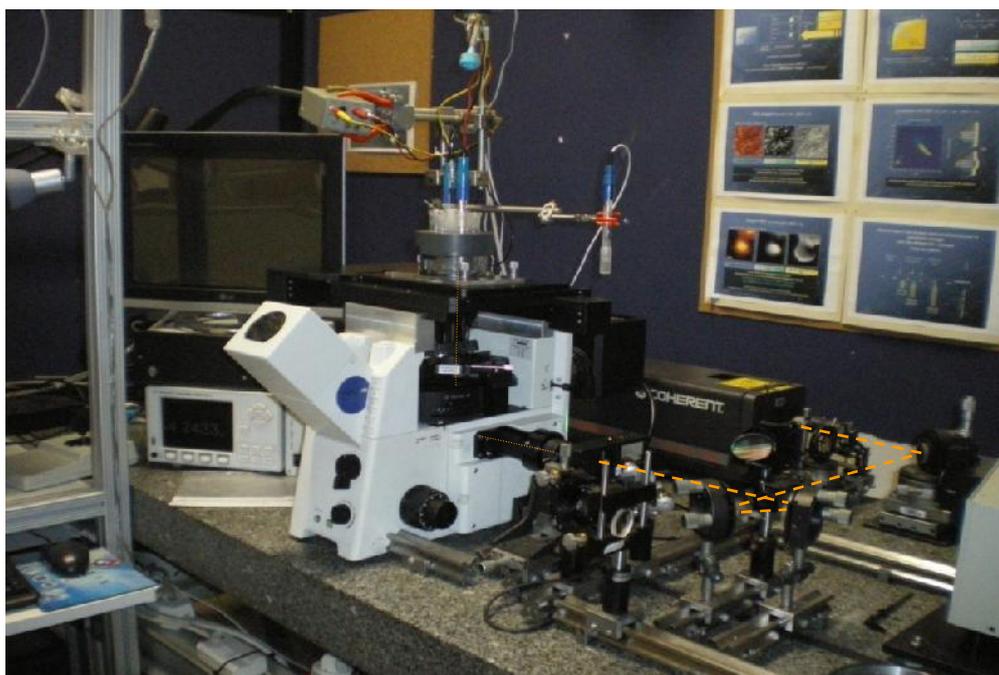


Figure 3-2 : Photo du dispositif de la microscopie photoélectrochimique (MPEC) [5].

La figure 3-3 est une représentation schématique de ce montage permettant de distinguer les différents éléments qui le composent.

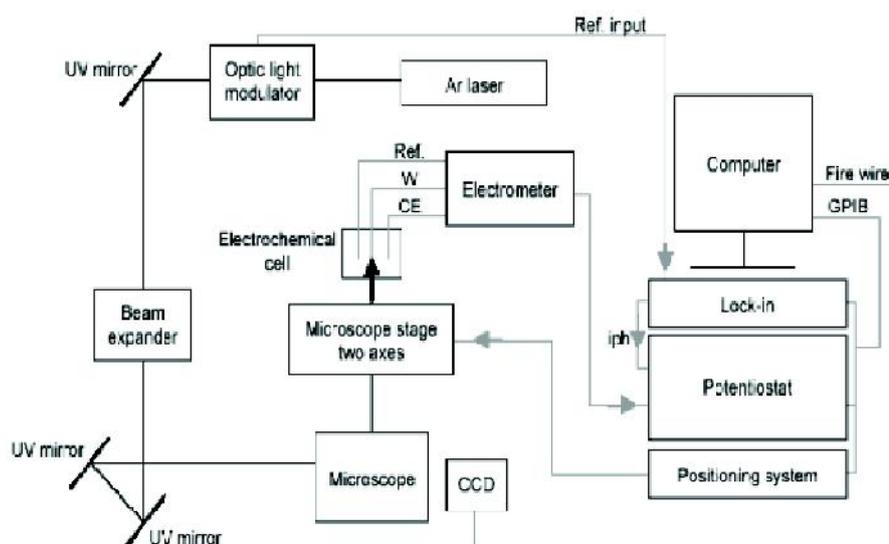


Figure 3-3 : Représentation schématique du montage de MPEC réalisé au LTPCM [5]

Le montage optique de la MPEC repose sur une table en marbre montée sur des plots gonflables pour l'isoler des vibrations du sol.

Le faisceau lumineux monochromatique est issu d'un laser argon de puissance (cohérent INNOVA 90C-A6). Ce faisceau est modulé par un chopper (hacheur) à une fréquence de 21Hz.

Les différents miroirs présents sur le banc optique permettent simplement de diriger le faisceau laser vers le microscope. Ils n'absorbent ni dans l'UV, ni dans le visible, afin de ne pas avoir de perte de puissance le long du trajet optique.

L'élargisseur de faisceau permet de multiplier par trois la taille du spot laser, ce qui a deux avantages : il facilite le réglage de l'arrivée du faisceau laser sur le microscope et il permet une meilleure focalisation du laser à travers les objectifs.

Le microscope à platine inversée contient une lame semi-transparente à 45°. Elle permet à la fois d'orienter le faisceau laser vers les objectifs pour permettre sa focalisation, mais aussi de diriger une part du rayonnement vers la caméra CCD.

La caméra CCD permet de réaliser une image optique de l'échantillon d'une part, mais aussi de visualiser la forme du spot laser sur l'échantillon. Elle joue donc un rôle dans le réglage de la direction du faisceau laser à l'entrée du microscope.

La platine micrométrique permet le déplacement de la cellule électrochimique, et donc le déplacement de l'échantillon, par rapport au spot laser. La précision de ces déplacements est de 100 nm.

Le contrôleur de position permet le pilotage de la platine micrométrique, il est asservi par le logiciel d'acquisition.

Le potentiostat permet d'imposer une polarisation entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Il permet aussi de mesurer le courant stationnaire entre l'électrode de travail et la contre électrode. Ce courant étant composé du courant d'obscurité et du photocourant qui peuvent être séparés et mesurés en reliant la détection synchrone au hacheur et au potentiostat. La détection synchrone et le potentiostat sont pilotés par le logiciel d'acquisition.

Le logiciel d'acquisition a été développé au Laboratoire de thermodynamique et de physico-chimie métallurgiques (LTPCM à Grenoble) et permet le pilotage de tous les éléments du montage, hormis le laser. Une fois les conditions dans lesquelles on désire réaliser l'expérience saisies, le logiciel permet l'acquisition en temps réel des images en photocourant.

Les potentialités de la microscopie photoélectrochimique semblent à ce jour importantes. La technique peut par ailleurs s'ouvrir à d'autres applications. Dans notre étude, nous avons utilisée la MPEC dans un premier temps pour la caractérisation à l'échelle microscopique des couches minces d'oxyde de titane déposées par voie sol-gel. Mais également, à la formation des plots de polypyrrole de tailles micrométriques sur le TiO_2 . Enfin, le but est de montrer que cette technique peut être utilisée dans la conception des biopuces une fois que le film polymère est fonctionnalisé par des espèces biologiques (ex : brins d'ADN).

3-2-3 Les cellules photoélectrochimiques

La cellule utilisée a été réalisée dans l'optique de pouvoir réaliser l'ensemble des caractérisations photoélectrochimiques possibles sur nos échantillons (figure 3-4). C'est une cellule mono-échantillon à grand volume, constituée :

- d'un anneau en PVC qui permet son montage sur le banc optique
- d'une fenêtre inférieure en quartz qui permet le passage du faisceau lumineux
- un corps de cellule à double enveloppe
- un couvercle composé de cinq rodages coniques qui recevront les électrodes

L'échantillon à étudier (de $1.2 \times 1.2 \text{ cm}^2$) est positionné dans la cellule électrochimique par le biais d'un porte échantillon (figure 3-4). Ce dernier est constitué de deux parties usinées dans du Kel-F. Un joint plat est d'abord placé dans la partie femelle (embout), et pour assurer un bon contact électrique, on ajoute une plaque métallique sur la face arrière de l'échantillon. L'embout est alors vissé dans la partie mâle (support) jusqu'à ce que le contact électrique soit assurée. Après cela, le porte échantillon peut être positionné dans le rodage central du couvercle de la cellule.

Une autre cellule photoélectrochimique a été utilisée de telle sorte que le faisceau laser soit dirigé directement vers l'échantillon sans mettre des miroirs sur le banc optique (afin de minimiser la perte d'énergie lumineuse) afin d'avoir les meilleures conditions de mesure et de reproductibilité (Fig.3-5). Nous avons schématisé la cellule en deux dimensions et l'usinage a été réalisé par le groupe DKER (pièces et ensembles mécaniques) de Grenoble. La cellule est constituée de :

- corps de cellule en Kel-F avec un trou au fond pour le robinet
- couvercle en Plexiglass transparent

- corps internes et externes de porte échantillon en Kel-F
- des têtes en inox pour visser le corps du porte échantillon sur la cellule
- pièce métallique centrale sur le porte échantillon aide à la prise du contact.
- une fenêtre en quartz.

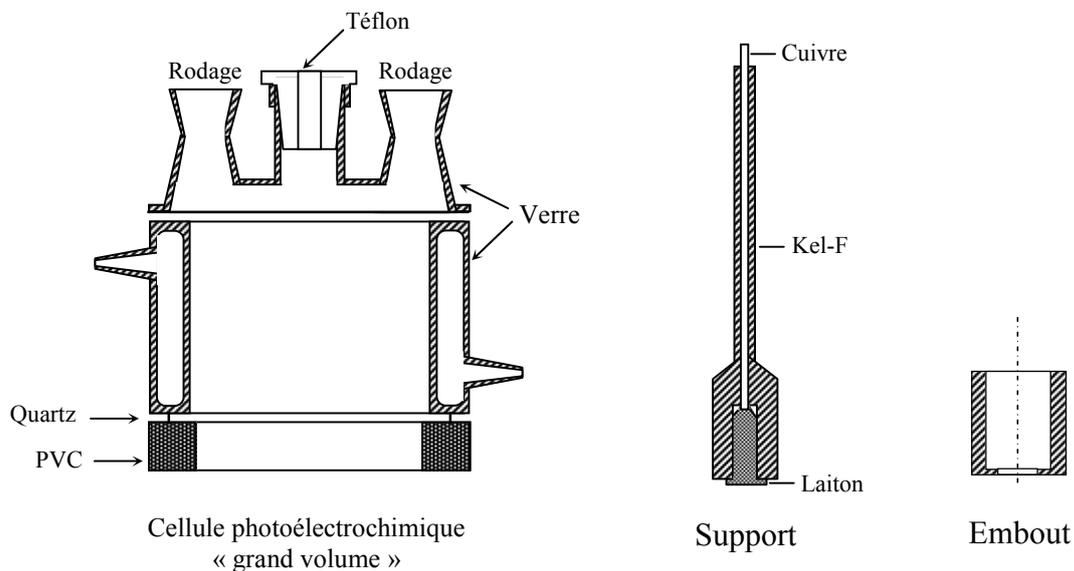


Figure 3-4 : Schémas de la cellule électrochimique « grand volume » et du porte échantillon (support et embout)

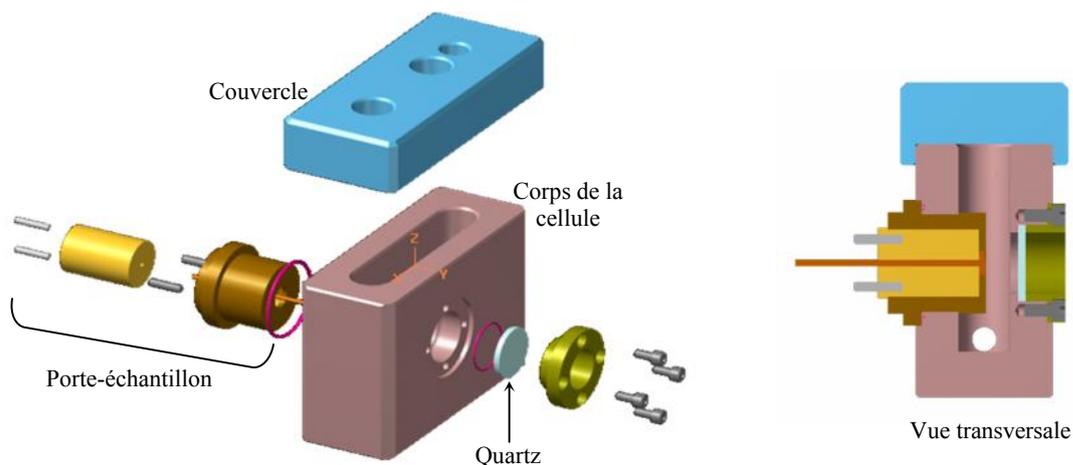


Figure 3-5 : Schémas de la cellule électrochimique usinée par groupe DKER « petit volume »

Les trois électrodes utilisées sont : l'électrode de référence, au calomel saturé (ESC) ou l'électrode Ag/Ag^+ (0.548 V vs ESH) [6] (figure 3-6), la contre électrode, un anneau en platine et l'électrode de travail qui est l'échantillon à étudier.

La caractérisation électrochimique a été réalisée dans un électrolyte contenant une solution aqueuse de (0.1M) LiClO_4 (une solution de (0.1M) Na_2SO_4 a été également utilisée dans un premier temps). Cependant, nous avons utilisé la solution de (0.1M) pyrrole + (0.1M) LiClO_4 pour réaliser des films de polypyrrole sur la surface de TiO_2 . D'autres solutions ont été préparées en ajoutant les monomères pyrrole-N-modifié à la solution, on citera la composition de ces solutions ultérieurement.

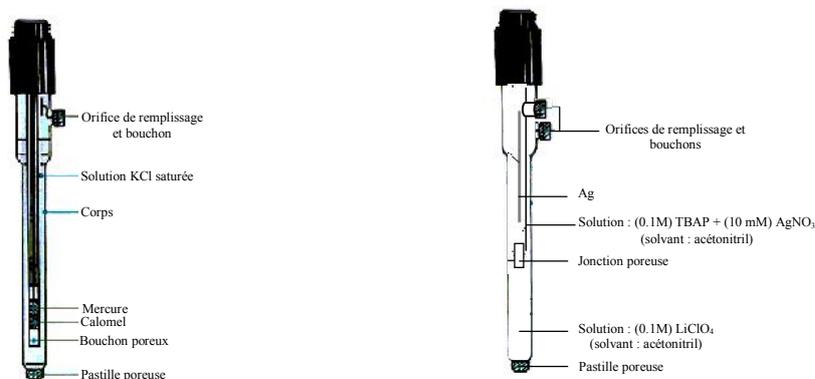


Figure 3-6 : (a) Electrode au calomel saturé ; (b) Electrode Ag/Ag^+

3-3 Dépôt par pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique est un procédé basé sur la pulvérisation d'une cible solide à partir d'un plasma généré dans un gaz à basse pression. Suivant la nature de la cible, deux types de pulvérisation cathodique sont disponibles : la pulvérisation cathodique en courant continu (DC) et la pulvérisation cathodique radio-fréquence (RF). Dans ce travail, la pulvérisation RF et celle qui a été utilisée pour réaliser les dépôts de CH_x et de TiN en couches minces, et elle est installée au niveau du CDTA.

Le plasma est défini comme étant le 4^{ème} état de la matière après les états solide, liquide et gazeux. Ce quatrième état se différencie des gaz par le fait qu'il contient des particules chargées (électrons et ions) issues de la dissociation du gaz qui est électriquement neutre.

Le plasma est entretenu entre deux électrodes parallèles dont l'une est en général reliée à la masse et sert de porte-substrat. La deuxième électrode est reliée par couplage capacitif au générateur qui peut délivrer un courant alternatif. La fréquence d'excitation utilisée est généralement de 13,56 MHz (radiofréquence ou RF). La puissance radiofréquence injectée a pour effet de faire osciller les électrons qui entrent en collision avec les molécules de gaz durant leur parcours et de les dissocier. A cause de la fréquence d'excitation élevée, seuls les électrons suivent les variations du champ électrique et le flux d'électrons qui arrive à l'électrode RF surpasse celui des cations. Ceci provoque l'autopolarisation de l'électrode RF à un potentiel négatif par rapport à la masse. Pendant que l'électrode RF se charge négativement, une charge d'espace positive, désignée gaine ionique, se forme autour des électrodes. Certains électrons se recombinent avec des cations ou s'attachent à des atomes ou à des molécules neutres. Un équilibre est ainsi atteint entre la génération et la recombinaison d'électrons dans le plasma qui se met à un potentiel positif.

Le dispositif expérimental utilisé est représenté par une coupe longitudinale illustrée sur la (Figure 3-7). Il est constitué d'une enceinte de forme cylindrique qui représente le corps principal du réacteur à l'intérieur duquel se disposent parallèlement deux électrodes planes séparées par une distance réglable à volonté.

L'introduction des échantillons s'effectue par une ouverture située dans la partie supérieure constituée d'une flasque à laquelle est fixée l'électrode porte cible.

Des caches (anneaux de garde) entourent les deux électrodes à une distance de 2mm environ et sont reliés à la terre, délimitant ainsi les surfaces utiles des électrodes.

Sur les parties latérales du corps cylindrique, des ouvertures servent à l'introduction de gaz par l'intermédiaire de micro-vannes qui permettent un réglage fin du débit et la mesure de pression par des jauges, permettant ainsi un contrôle continu de l'atmosphère qui règne à l'intérieur de l'enceinte. De plus, deux hublots diamétralement opposés sont disposés à mi-hauteur pour un contrôle visuel du processus. Une pompe primaire à palettes couplée à une pompe secondaire turbo-moléculaire, permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-5} Torr. Le groupe de pompage ainsi constitué est relié à l'enceinte de dépôt par une ouverture située sur la flasque inférieure. Le volume du réacteur est séparé du tube d'évacuation à vide par une grille en acier inoxydable reliée à la masse ainsi qu'à l'enceinte du réacteur. De ce fait on empêche l'expansion de la décharge vers l'intérieur du tube. L'électrode supérieure est reliée

au générateur RF, elle joue le rôle de cathode. L'anode ou bien l'électrode inférieure joue le rôle de porte échantillon qui est relié à la terre [7].

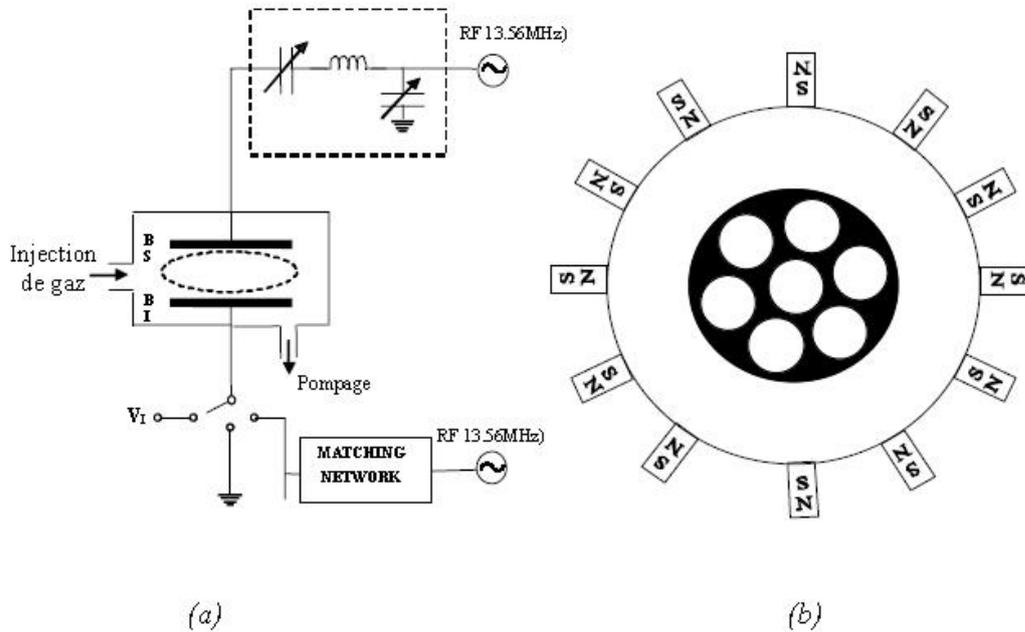


Figure 3-7: Schéma du réacteur de la pulvérisation RF
(a) coupe longitudinale et (b) transversale

3-4 Technique de microscopie

3-4-1 Microscope électronique à balayage MEB

Par l'intermédiaire d'un canon à électrons, un faisceau d'électrons de l'ordre de 10 à 40 eV est envoyé sur l'échantillon. En contact avec la matière, ces électrons interagissent de différentes façons. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

Les électrons secondaires proviennent de l'ionisation des atomes sous l'effet du faisceau incident, donc d'électrons expulsés depuis le nuage électronique d'un atome (figure 3.8(a)).

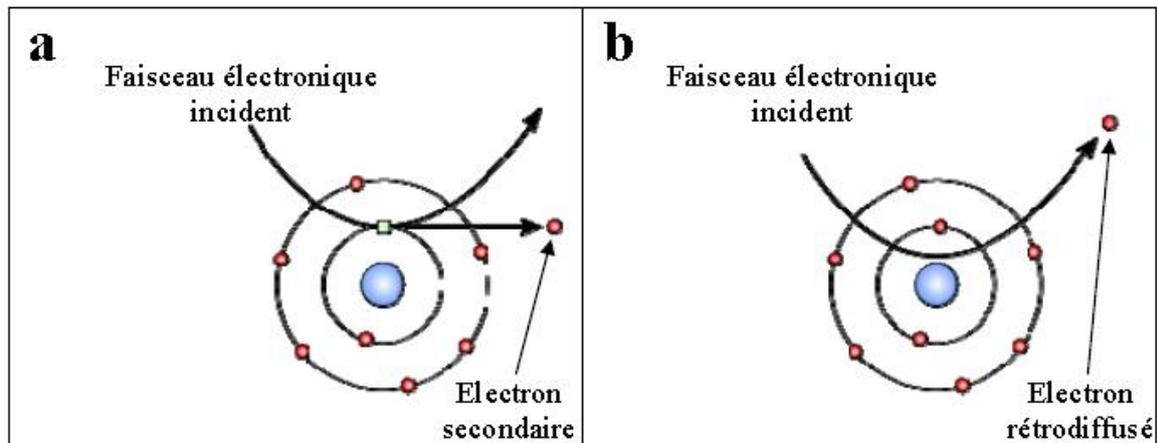


Figure 3-8 : Génération d'électrons secondaires (a) et rétrodiffusés (b) suite à l'interaction entre un faisceau électronique incident et la matière.

Ces électrons secondaires possèdent une énergie cinétique de l'ordre de quelques dizaines d'électron-volts et ne pourront être extraits de la matière qu'à condition d'être produits à proximité de la surface. La quantité d'électrons secondaires émis par le matériau est essentiellement influencée par la topologie des surfaces analysées.

Les électrons rétrodiffusés résultent quant à eux d'une interaction élastique (sans perte d'énergie) entre les électrons du faisceau incident et les noyaux des atomes du matériau, aboutissant à la réémission des électrons incidents dans une direction proche de leur direction d'origine (figure 3.8(b)). Les électrons rétrodiffusés ont donc une énergie importante (typiquement de l'ordre de la dizaine de milliers d'électron-volts), ce qui leur permet de parcourir une distance importante au sein du matériau. Ces électrons sont peu sensibles à la topologie de surfaces, mais sont très sensibles à la nature chimique du matériau analysé.

Les images de microscopie électronique à balayage présentées dans ce travail ont été réalisées au CMTC (Consortium des Moyens Technologiques Communs de Grenoble-INP) sur un Microscope LEO STEREOSCAN 440 (Filament de tungstène) et sur le microscope ZEISS Ultra 55 utilisant un canon à effet de champ (Field Electron Gun ; MEB-FEG). En plus, d'autres images ont été réalisées à l'UDTS (Algérie-Alger) sur le microscope SEM Philips 505.

3-4-2 Microscope à force atomique AFM

La microscopie à force atomique AFM est une technique de microscopie à sonde locale qui sert à visualiser la topographie de la surface d'un échantillon à l'échelle atomique.

Le principe est le suivant : une pointe très fine fixée sur un microlevier élastique va balayer la surface de l'échantillon. Les interactions atomiques (répulsion ou attraction) entre la pointe et la surface de l'échantillon induisent une déflexion du microlevier (figure 3-9). Cette dernière est détectée à l'aide de photodiodes enregistrant le rayonnement lumineux d'un laser qui se réfléchit à l'extrémité du microlevier (au dessus de la pointe). Le signal reçu par les photodiodes permet de retranscrire une image topographique de la zone analysée, dont la couleur est fonction de la variation de hauteur de la pointe.

Il existe en fait trois modes d'utilisation de l'AFM : le mode contact, le mode non contact et le mode tapping, ce dernier est généralement le plus utilisé. Il consiste à faire vibrer le microlevier à sa fréquence propre de résonance, avec une certaine amplitude. Quand la pointe interagit avec la surface (essentiellement de façon répulsive), l'amplitude décroît (parce que la fréquence de résonance change). La rétroaction se fait alors sur l'amplitude d'oscillation du microlevier.

Nos mesures ont été effectuées en mode « tapping » avec un microscope AFM dimensionTM 3100 de Digital Instrument nanoscope équipé d'une pointe de carbure de silicium dont le rayon de courbure est d'environ 15 nm. Ces mesures nous ont permis d'observer la topographie de surface des films et d'évaluer l'écart entre les valeurs minimales et maximales de l'image.

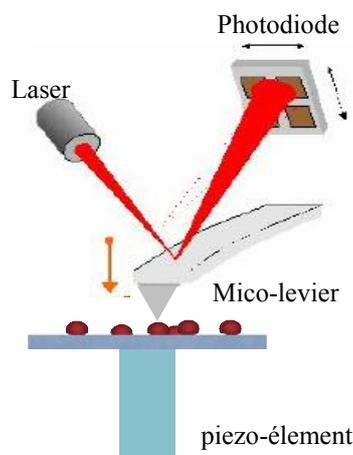


Figure 3-9 : Principe de fonctionnement de l'AFM

3-4-3 Microscope optique de fluorescence

Le microscope de fluorescence est une technique utilisant un microscope optique en tirant profit du phénomène de fluorescence. Elle diffère du microscope optique par la présence d'une source de lumière plus puissante et de filtres permettant de choisir une gamme de longueur d'onde spécifique pour exciter l'espèce fluorescente présente dans l'échantillon à analyser. La lumière émise par l'échantillon en réponse à l'excitation est filtrée à la longueur d'onde d'émission de l'espèce fluorescente pour ne détecter que ces molécules.



Figure 3-10 : Photographie du microscope de fluorescence utilisé dans ce travail de thèse

Les images et l'intensité de fluorescence sont enregistrées pendant une fraction de seconde à l'aide d'un microscope Olympus BX 41M, équipé d'une caméra CCD, et d'un logiciel permettant le traitement des images. La gamme de longueur d'onde excitatrice est située aux alentours de 488 nm (bleu), et la lumière émise présente une longueur d'onde centrée sur 550 nm (vert).

La figure 3-10 présente l'appareil de microscopie de fluorescence que nous avons utilisé et qui est installé au LMGP (Grenoble-INP).

3-5 Technique de spectroscopie

3-5-1 Spectroscopie Raman

En spectrométrie Raman, l'analyse est basée sur la diffusion de la lumière par le matériau étudié. La diffusion correspond à l'absorption par la matière du rayonnement électromagnétique incident suivi de sa réémission dans une direction aléatoire de l'espace. La diffusion peut être élastique ou inélastique (les photons absorbés conservent ou non l'énergie du faisceau incident). La diffusion élastique est nommée diffusion **Rayleigh**, tandis que la diffusion inélastique est nommée diffusion **Raman** (figure 3.11). Dans ce deuxième cas, seule une partie négligeable de la lumière incidente contribue au signal Raman diffusé puisqu'approximativement un photon sur un million est réémis avec changement d'énergie. La diffusion inélastique s'accompagne soit de la création d'un phonon et, dans ce cas, le photon réémis possède une énergie inférieure à celle du photon incident, soit la réémission s'accompagne de l'annihilation (réduction) d'un phonon et le photon diffusé possède une énergie supérieure à celle du photon incident (figure 3.11). Ces deux types de diffusion sont respectivement désignés diffusion *Stokes* et *anti-Stokes*.

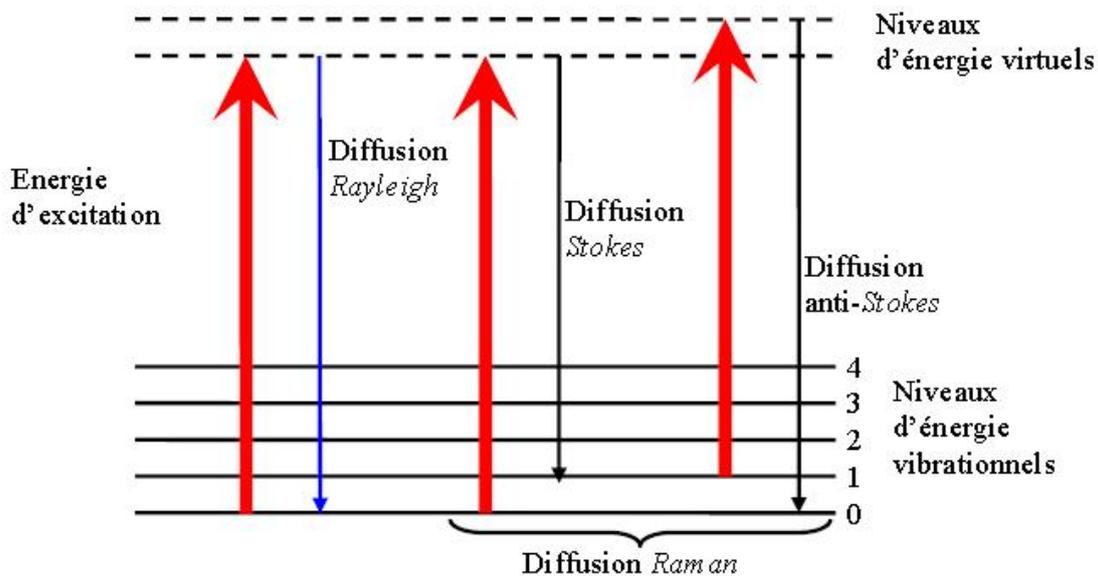


Figure 3-11 : Diffusion de la lumière par la matière.

Les spectres Raman présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au LEPMI sur un spectromètre Raman Renishaw InVia. La source d'irradiation monochromatique est un laser à ions d'argon dont la longueur d'onde est ajustable à 488, 514,5 ou 785 nm. Ce rayonnement est focalisé à la surface de l'échantillon à l'aide d'un microscope confocal Olympus équipé d'un objectif $\times 50$. Le microscope participe à la collecte de la lumière diffusée car le spectromètre est à géométrie rétrodiffusée, ce qui signifie que les photons excitateurs et collectés suivent le même chemin dans le microscope, mais en sens opposés. Un filtre dirige le faisceau laser vers l'échantillon et sépare le signal Raman de la lumière réfléchie ou diffusée élastiquement (Rayleigh) par l'échantillon. Ces signaux monochromatiques sont collectés sur une barrette CCD (Charged-Coupled device).

Les spectres ont été réalisés dans la gamme $600\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ sous une excitation laser à une longueur d'onde précise qui sera indiquée ultérieurement en fonction des échantillons analysés. Le temps d'acquisition des spectres a été ajusté afin d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit. Lors de l'analyse, les spectres provenant des substrats utilisés sont calibrés sur le signal du silicium afin de retrancher le bruit de fond.

Afin de déterminer certaines bandes noyées dans le spectre Raman nous avons utilisé les logiciels WIRE2 et Origin qui permettent de faire la décomposition Gaussienne ou Lorentzienne d'un spectre.

3-5-2 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est basée sur la photon émission. Lorsqu'un matériau est irradié par un faisceau de rayons X, une partie du rayonnement est absorbée par les atomes qui, se retrouvant dans un état excité, vont émettre un électron depuis un niveau de cœur (ou de valence) afin de perdre leur surplus d'énergie. Les électrons atteignant la surface sans avoir perdu leur énergie cinétique d'émission peuvent sortir du matériau puis être collectés pour analyse.

Le principe de la XPS consiste à étudier l'énergie cinétique (E_C) des électrons photoémis (i.e. photoélectrons) sous l'effet de l'irradiation X afin de déterminer l'énergie de liaison (E_L) retenant initialement l'électron au noyau atomique. L'énergie de liaison des électrons de cœur est non seulement caractéristique des éléments présents dans le matériau, mais également des liaisons chimiques mises en jeu entre les différents éléments du matériau. L'étude de l'énergie cinétique des photoélectrons couplée à une analyse en nombre permet l'obtention de spectres

de raies représentant le nombre de photoélectrons reçus en fonction de l'énergie de liaison de ces photoélectrons. La XPS renseigne donc sur le type et l'état de valence des atomes présents, et permet aussi la détermination de la concentration atomique des divers éléments composant le matériau analysé.

Les analyses XPS ont été réalisées au laboratoire SIMaP. L'appareil utilisée est un spectromètre XR3E2 de Vacuum Generator utilisant la raie $K\alpha$ du magnésium (d'énergie 1253,6 eV) comme source de rayonnement X. Avant acquisition, les échantillons sont placés durant 12 heures dans une chambre d'introduction à la pression de 10^{-9} mbar afin d'obtenir un état d'équilibre de désorption, puis introduits dans la chambre d'analyse dont la pression est de 10^{-10} mbar. Les analyses XPS ont été effectuées à deux différents angles (de 30° ou de 90°) entre la surface de l'échantillon et l'analyseur (de forme hémisphérique) où les photoélectrons sont collectés par ce dernier où l'énergie de passage a été fixée à 30 eV. L'échelle d'énergie a été calibrée par les lignes de Cu $2p_{3/2}$, Cu 3p et Au $4f_{7/2}$ qui sont respectivement caractérisées par les énergies de bandes 932.7, 75.2 et 84.0 eV. Pour corriger l'effet de charge, toutes les bandes d'énergies ont été référencées à la ligne C 1s du carbone de contamination située à 285,0 eV. Les spectres XPS obtenus sont décomposés à l'aide du logiciel « Spectrum-NT » après soustraction de la ligne de base.

3-5-3 Microanalyse par spectrométrie X à sélection d'énergie (EDX)

Le MEB que nous avons utilisé est équipé de spectromètre à sélection d'énergie qui permet de faire de l'analyse qualitative et quantitative ponctuelle des échantillons ainsi que des images de répartition des éléments chimiques présents. Nous avons vu que dans une étude par MEB les atomes peuvent être ionisés lors de l'irradiation d'un matériau par un faisceau d'électron. Le niveau électronique laissé vide va être occupé par un électron provenant d'un niveau d'énergie supérieur, lequel va émettre un photon X (fluorescence X) afin de perdre son surplus d'énergie. La longueur d'onde des photons X est caractéristique des atomes qui les ont émis, ainsi que des niveaux électroniques mis en jeu lors des transitions. Ces différentes transitions électroniques seront désignées d'après le niveau occupé par l'électron expulsé ainsi que par celui de l'électron émettant le photon X. Le principe de la spectrométrie EDX est de coupler une analyse en énergie et une analyse quantitative des photons X émis afin de reporter la quantité de photons reçus au cours de l'analyse en fonction de leur énergie.

Les analyses EDX ont été réalisées au CMTC à l'aide d'un MEB LEO STEREOSCAN 440 équipé d'un analyseur X numérique à diode Silicium-Lithium (EDAX) refroidi à la température de l'azote liquide et aussi par le Microscope ZEISS Ultra 55 équipé d'un détecteur Silicon Drift refroidi par effet Peltier.

3-5-4 Spectrométrie UV-Visible

La qualité optique des couches minces sol-gel TiO₂ déposées sur substrats d'ITO/verre transparent, ainsi que l'épaisseur de ces couches, ont été étudiées par spectrométrie UV-Visible en transmission et en absorbance. Cette technique de caractérisation a aussi été utilisée afin de caractériser des solutions chimiques comportant une espèce fluorescente (fluoresceine) soumis à un rayonnement UV-Visible.

La spectrométrie UV-Visible permet la quantification des interactions entre un rayonnement électromagnétique et la matière. Dans cette gamme spectrale, l'absorption du rayonnement par la matière entraîne la transition d'électrons depuis une orbitale moléculaire vers une autre d'énergie supérieure. Ces transitions électroniques se traduisent par des modifications de la lumière transmise et réfléchiée par le matériau. Dans le cas de matériaux déposés en couches minces sur substrats transparents, la lumière transmise et réfléchiée sera aussi modulée en intensité par des phénomènes interférentiels liés aux réflexions multiples aux interfaces couche/support et couche/air. La position et l'amplitude des franges d'interférences résultantes étant caractéristiques de l'épaisseur et de l'indice de réfraction des couches minces analysées, elles permettent la détermination de ces grandeurs.

Les caractérisations par spectrométrie UV-Visible en absorbance ont été réalisées au LEPMI par un spectromètre UV-Visible model Perkin-Elmer Lambda 15 couplé à un ordinateur, et d'autre caractérisation ont été réalisées à l'UDTS par un spectrophotomètre UV-Visible-Proche infrarouge CARY 500 « VARIAN » à double faisceau.

3-5-5 Spectrométrie de masse des ions secondaires SIMS

L'analyse des échantillons de silicium poreux avec et sans dépôt de TiN a été réalisée en utilisant la microsonde CAMECA IMS 4FE7 et un équipement d'analyse SIMS à secteur magnétique qui comprend : des sources d'ions, une chambre d'analyse où est placé l'échantillon, un spectromètre de masse et plusieurs détecteurs d'ions.

Cette technique consiste en un bombardement de la surface de l'échantillon à étudier par un faisceau d'ions primaires (O^{2+} , Cs^+ , O^-). Ces ions possèdent une masse relativement élevée qui permet la pulvérisation du matériau et l'extraction d'ions secondaires de l'échantillon. Le faisceau d'ions secondaires subit une double sélection. Il passe par un prisme électrostatique, en premier lieu, où les diverses énergies sont filtrées puis est focalisé sur un spectromètre de masse qui permet d'analyser les espèces suivant leur rapport masse/charge électrique. Au cours d'une analyse, l'évolution du signal est suivie en fonction de la pénétration dans le substrat. On trace alors pour chaque espèce détectée un profil de sa concentration en fonction de la profondeur.

3-5-6 Photoluminescence

Le principe général de cette analyse consiste à mesurer la lumière émise par un échantillon au cours du processus de relaxation après excitation à une longueur d'onde donnée. Le phénomène de luminescence se décompose au moins en deux phases : l'excitation du système électronique du matériau et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission se produit. Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit à distinguer deux types d'émission lumineuse : fluorescence (temps de l'ordre de 10-8s) lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation et phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long (fraction de seconde à plusieurs jours). La spectroscopie de photoluminescence est une technique très intéressante pour la caractérisation des semiconducteurs car elle est non-destructive. Le spectre d'émission est mesuré à l'aide d'un spectrophotomètre de luminescence Perkin Elmer LS-50B.

3-6 Le Microduromètre

Le Microduromètre est un appareil qui permet de contrôler par micro indentation la dureté de nombreux matériaux. Le principe est d'appliquer une force constante, pendant un temps donné, sur la surface du matériau en utilisant un pénétrateur indéformable (un Diamant pyramidal Vickers), qui laisse une empreinte pyramidal dans le matériau à tester. On mesure les dimensions de l'empreinte, qui est fonction de la charge appliquée, et on en déduit la dureté du matériau (figure 3-12-a). La mesure de l'empreinte se fait par analyse d'image à l'aide d'une caméra CCD et un logiciel.

Dans notre travail, les indentations réalisées sur certains substrats sont obtenues en appliquant une charge de 200g sur la surface pendant 5s. Ces indentations sont réalisées afin de repérer certains spots de polypyrrole réalisés sur le même échantillon et d'épaisseurs de l'ordre de quelques centaines de nanomètres qui rendent difficile leur identification sur le MEB et l'AFM. La figure 3-12-b montre une indentation de taille diagonale de 21 μm obtenue dans les conditions opératoires citées auparavant.

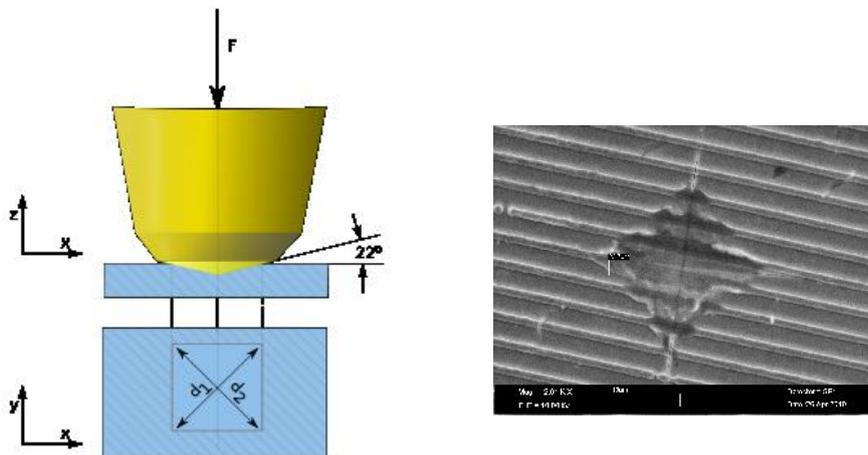


Figure 3-12 : (a) Principe de la dureté Vickers ; (b) Une image MEB d'une indentation réalisée sur un substrat.

3-7 Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une technique optique de caractérisation de surface fondée sur la mesure de changement d'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Cette technique permet de déterminer l'épaisseur d'une ou plusieurs couches minces sol-gel de TiO_2 , les indices de réfraction et les coefficients d'extinction et permet également d'estimer la porosité des couches.

Lorsqu'une onde incidente non polarisée est réfléchiée à la surface d'un film mince diélectrique (non absorbant à la longueur d'onde de travail), l'onde réfléchiée à la surface du film et à l'interface film/substrat se retrouve polarisée elliptiquement en raison des interactions entre la lumière et les atomes constituant le matériau. Si la lumière incidente est déjà polarisée elliptiquement, l'onde réfléchiée se trouvera polarisée rectilignement. Cette modification du champ électromagnétique est fonction de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du film diélectrique. Ces grandeurs sont liées à des angles Ψ et Δ , lesquels sont facilement déterminables en analysant la polarisation de l'onde réfléchiée. La mesure de ces

deux angles permet de déduire l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche à l'aide d'algorithmes adaptés.

Les mesures d'ellipsométrie ont été réalisées à l'UDTS sur un ellipsomètre ELX02-C à laser He-Ne (632.8 nm) qui est représenté par le schéma de la figure 3-13. Les mesures ont été réalisées sur des substrats de $(\text{TiO}_2, \text{TiN} \text{ et } \text{CH}_x)/\text{ITO}/\text{verre}$.

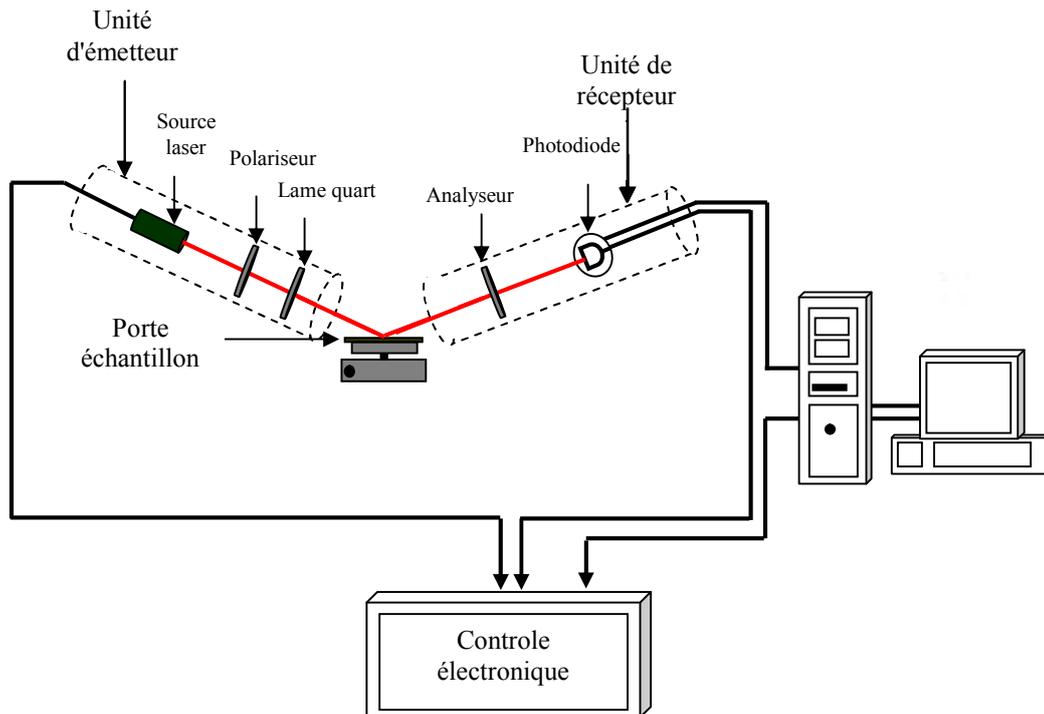


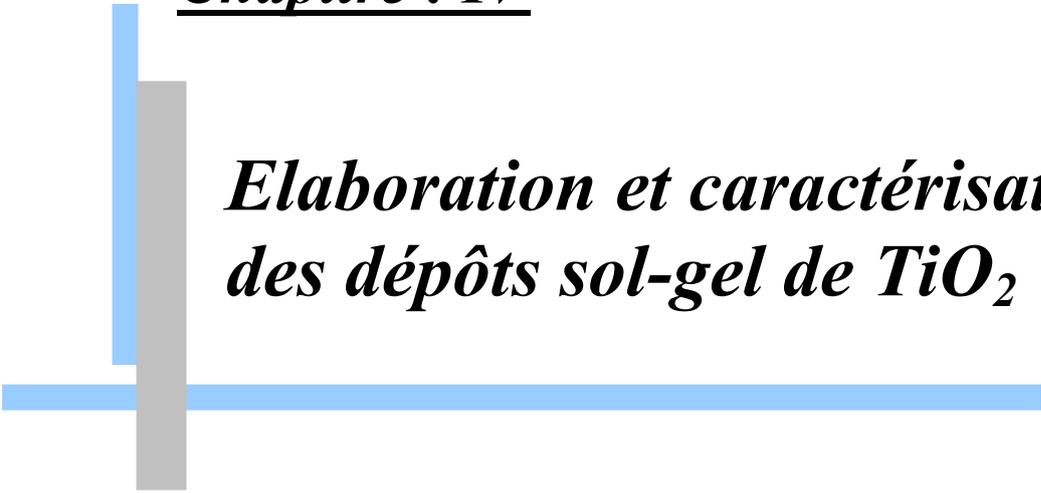
Figure 3-13 : Schéma du montage ellipsométrique.

3-8 Conclusion

Les différentes méthodes présentées dans ce chapitre nous ont permis de caractériser les propriétés physico-chimiques, structurales et morphologiques des échantillons étudiés au cours de cette thèse et même de confirmer certaines hypothèses sur la formation des films de polypyrrole sur TiO_2 en se basant sur les propriétés photocatalytique de TiO_2 . Les informations découlant de ces caractérisations nous ont servi à optimiser les conditions d'élaboration de nos échantillons. Elles ont aussi permis de mettre en avant certaines propriétés originales de ces échantillons.

REFERENCES

1. Y. Wouters, L. Marchetti, A. Galerie, P. Bouvier, J.-P. Petit, in Local probe techniques for corrosion research, Eds. R. Oltra, V. Maurice, R. Akid and P. Marcus, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2007.
2. R. Benaboud, P. Bouvier, J.-P. Petit, Y. Wouters, A. Galerie, J. Nucl. Mater., 2007, 360, 151-158.
3. Y. Wouters, A. Galerie and J.-P. Petit, 9th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Krakow, Poland, 30/08/2006-02/09/2006, Conférence Invitée.
4. R. Benaboud, Rapport de stage Master Matériaux et Génie de Procédés, Caractérisation de couches d'oxyde thermique de Zircaloy4 par Micro Photo-ElectroChimie, LTPCM-Institut National Polytechnique de Grenoble, **2005**.
5. Y. Wouters «Contrôle et durabilité des matériaux métalliques soumis aux hautes températures : approche couplée thermodynamique, cinétique, mécanique», Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, LTPCM UMR5614, 2005.
6. V.V. Pavlishchuk, A.W. Addison. Inorganica Chimica Acta 2000, 298, 97-102.
7. S. Djahieche-Nencib, O. Kessi, R. Tadjine, J. Phys. D: Appl. Phys. 29 917 (1996) .



Chapitre : IV

***Elaboration et caractérisation
des dépôts sol-gel de TiO₂***

CHAPITRE 4

ELABORATION ET CARACTERISATION DES DEPOTS SOL-GEL DE TiO₂

4-1 Introduction

Plusieurs études ont été déjà menées sur l'élaboration de couches minces de TiO₂ au sein de l'équipe sol-gel du LMGP et également à l'UDTS. Ces différents travaux ont principalement conduit à l'élaboration de deux types de solutions sol-gel pour diverses applications. L'une appelée solution mère (MS), est une solution polymérique réagissant traditionnellement par hydrolyse/polycondensation post-dépôt. L'autre, nommée suspension cristalline (CS), est une solution de nanocolloïdes d'anatase formés par voie sol-gel en solution liquide [1,2].

Dans notre travail de thèse, nous avons utilisé la solution MS qui avait été optimisée antérieurement dans le but d'obtenir des revêtements TiO₂ photocatalytiques cristallisés à température variable [1,2].

Les protocoles de préparation des solutions MS de LMGP et d'UDTS sont tout d'abord résumés dans ce chapitre. Nous allons présenter les formulations mises au point antérieurement (solutions MS). Puis nous exposons les conditions d'obtention de couches minces de TiO₂ par spin-coating et dip-coating. A la fin, nous présentons les résultats de caractérisations et les propriétés des films TiO₂.

4-2 Formulation de solution sol-gel TiO₂ et application au dépôt des couches minces photocatalytiques :

4-2-1 Elaboration d'une solution mère (MS) de TiO₂

La solution MS la plus utilisée dans ce travail de thèse est obtenue en utilisant le mode opératoire mis au point au LMGP [3,4]. La préparation de la solution consiste à mélanger le précurseur de titane, le tetraisopropyl orthotitanate (TIPT), avec de l'eau et de l'acide chlorhydrique dans de l'éthanol absolu comme solvant [4]. Après trente minutes d'agitation magnétique, on obtient une solution mère dont la concentration en TIPT est égale à 0.4 M, de rapport molaire eau/TIPT (r_w) = 0,82 et de pH = 1,27. Ensuite, la solution est vieillie pendant

2 jours à température ambiante avant utilisation. Enfin, nous obtenons une solution très stable, qui peut être utilisée pendant de nombreux mois pour le dépôt de couches minces de façon reproductible.

Lors du dépôt, le solvant (éthanol) va s'évaporer et les espèces initialement dispersées dans la solution vont se reconcentrer et interagir par le biais d'une réaction de polycondensation, ce qui provoquera la gélification et la formation d'un film xérogel de titane.

Remarque : La solution MS que nous avons utilisée était déjà préparée par l'équipe du LMGP, nous l'avons utilisée directement pour la réalisation des dépôts de TiO_2 .

Cependant, la solution MS préparée au sein de l'UDTS a été obtenue comme suit : le précurseur utilisée est l'Isopropoxyde de Titane $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$. Nous avons mélangé ce dernier avec de l'isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) et de l'acétylacetone (acac $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$), le tout est mis sous agitation magnétique pendant 2h. Ensuite, nous avons ajouté l'acide acétique au mélange. Après cela, une solution sol-gel de titane transparente, jaune et stable est obtenue [5].

4-2-2 Les substrats des dépôts

Le substrat utilisé pour ce genre de dépôt doit être inerte chimiquement vis-à-vis des réactions photoélectrochimiques à l'interface et vis-à-vis des propriétés photocatalytiques de TiO_2 . Le matériau ne doit ni s'oxyder ni se dégrader par l'effet photocatalytique et de même il ne doit pas avoir de réponses photoélectrochimiques qui peuvent se noyer dans les réponses de l'oxyde de titane.

Au début nous avons cherché à déposer des couches semiconductrices sur du silicium et du verre du fait que ces matériaux ne se dégradent pas. Mais dans le cas du verre, les cations alcalins, Na^+ par exemple, contenus au sein du support peuvent migrer dans la couche d'oxyde de titane pendant le traitement thermique, et en modifier les propriétés semiconductrices (concentrations en porteurs majoritaires, création de centres de recombinaisons pour les paires électron-trou photogénérées). Ces modifications étant nuisibles à l'activité photocatalytique, il convient de limiter la diffusion des alcalins du verre vers TiO_2 . Plusieurs solutions ont été proposées pour résoudre ce problème. Fujishima et al [6] ont proposé une solution facile à industrialiser en déposant une couche barrière sur le substrat.

La couche barrière utilisée dans notre travail est l'oxyde d'étain-indium (ITO \equiv Indium-Tin Oxyde). Elle est utilisée pour limiter la diffusion des alcalins et en même temps comme couche conductrice pour la prise de contact électrique afin de parvenir à réaliser photoélectrochimiquement des dépôts de polypyrrole sur TiO₂ et à les caractériser.

Dans certain cas, nous avons utilisé des substrats de silicium pour les dépôts de TiO₂ afin d'accomplir certaines caractérisations.

Remarque : avant de faire les dépôts TiO₂ sur les substrats ITO/verre (Aldrich) de dimension de 2,5×2,5 cm², ces derniers sont nettoyés avec de l'éthanol, essuyés avec du papier optique et séchés par l'azote. Par la suite, on couvre une fine bande des deux cotés opposés de chaque substrat par un ruban adhésif afin de les garder sans dépôt pour les utiliser ultérieurement dans une cellule photoélectrochimique. Après cela, nos échantillons seront prêts pour les dépôts sol-gel de TiO₂.

4-2-3 Méthodes de revêtement sol-gel

Plusieurs méthodes de dépôt en couches minces par voie sol-gel ont été développées au cours des dernières décennies. Ces méthodes permettent un étalement contrôlé du sol préalablement préparé. Les plus répandues sont le spin-coating, le dip-coating, et le spray-coating. Au cours de ce travail de thèse, des couches minces de TiO₂ ont été déposées par spin-coating et dip coating à partir des solutions MS sur des substrats d'environ 2,5×2,5 cm² et 1,2×1,2 cm² respectivement. Le principe général des deux méthodes est détaillé ci-dessous.

a) Le spin-coating

Cette méthode consiste à déposer par centrifugation une solution déposée en excès sur un substrat. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés. D'après Bornside, Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre parties [7] :

- le dépôt d'une quantité de la solution sur le substrat qui s'étale lentement (**figure 4.1(a)**).
- le début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide radialement vers l'extérieur et recouvre la totalité du substrat (**figure 4.1 (b)**).
- La rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelette et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme (**figure 4.1 (c)**).

- L'évaporation des solvants les plus volatils active les réactions d'hydrolyse et de condensation menant à la formation d'un film gélifié (l'évaporation peut déjà prendre place en partie lors des deux étapes précédentes) (**figure 4.1 (d)**).

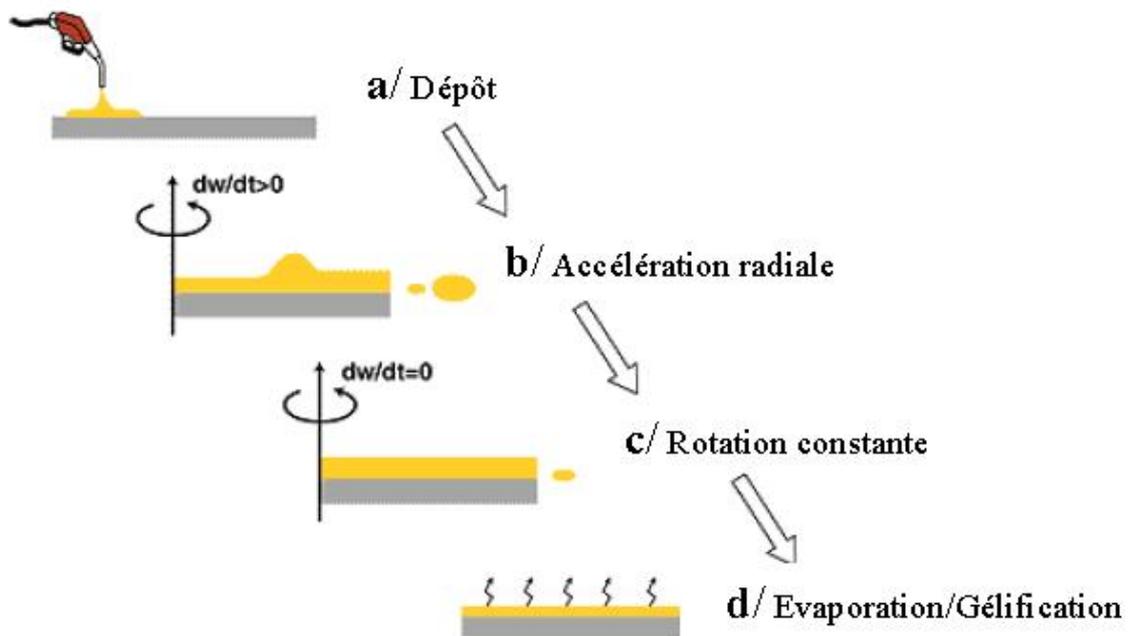


Figure 4-1 : Etapes du processus de dépôt par spin-coating

Le spin-coater utilisé dans ce travail, de marque SÜSS Microtec et de modèle CT62 (LMGP), est muni d'un capot amovible permettant d'isoler de manière semi-étanche le film liquide déposé de l'atmosphère ambiante lors de l'étalement de 300 μ l de solution. Un programme de dépôt a été mis au point pour déposer les sols étudiés dans ce travail, lequel consiste essentiellement en un étalement du film liquide induit par une vitesse de rotation de 6000 tr/min.

b) Le dip-coating

Ceci consiste à immerger le substrat dans la solution et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur uniforme. Lors de la remontée, le liquide va s'écouler sur le substrat. A la fin de l'écoulement, le substrat est recouvert d'un film uniforme (Figure 4-2). C'est la méthode, que nous avons utilisée à l'UDTS.

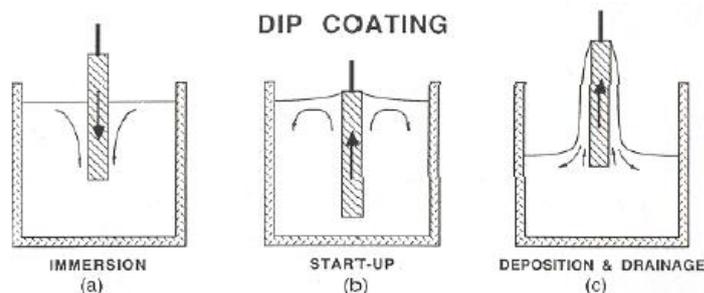


Figure 4-2 : Etapes du processus de dépôt par dip-coating

L'appareil utilisé pour le dip-coating a été conçu au laboratoire. L'échantillon est disposé au-dessus de la solution contenue dans un bécher. On descend alors l'échantillon fixé à une pince, à une vitesse constante choisie grâce à un réglage approprié du potentiomètre pilotant le moteur. Une fois le substrat immergé, on laisse quelques secondes se stabiliser la surface du liquide et on le remonte à vitesse constante. La stabilité de la surface est primordiale pour éviter la formation de stries sur l'échantillon, stries qui sont généralement dues à la présence de petites vaguelettes à la surface du liquide. On laisse le substrat recouvert à nouveau maintenu immobile hors de la solution pour permettre l'évaporation des solvants les plus volatils. L'épaisseur des films obtenus par dip-coating est fonction de la viscosité de la solution et de la vitesse de retrait : à viscosité donnée, plus le retrait est rapide plus la couche obtenue est épaisse (le dépôt de la couche TiO_2 se réalise sur les deux faces de chaque échantillon).

4-2-4 Le traitement thermique des dépôts

Le traitement thermique ou le recuit est la dernière étape du procédé sol-gel. Il a trois fonctions principales : il élimine les espèces organiques présentes, fixe le film de TiO_2 au substrat, et détermine la structure cristalline du TiO_2 déposé.

Pour les dépôts réalisés par le spin-coater, le traitement thermique est effectué à 500°C pendant 2h. Dans ces conditions opératoires des couches d'environ 30 nm d'épaisseur sont obtenues. Afin d'obtenir des films plus épais, des multicouches de TiO_2 sont réalisées sur le même échantillon en traitant thermiquement chaque couche déposée pendant 2min à 500°C . Après le dépôt de la dernière couche on met l'échantillon à la même température de recuit précédente pendant 2h.

Les films TiO₂ obtenus par dip-coating sont traités thermiquement à 300 ou 600°C pendant 30min. L'épaisseur de ces couches de TiO₂ a été ajustée en utilisant une procédure de dépôt multicouche reposant sur la succession de cycles trempage/tirage/recuit éventuellement suivie d'un recuit final de longue durée. Le traitement thermique intermédiaire est primordial dans le cas de dépôt de multicouches. Donc chaque couche déposée a été traitée thermiquement à 100°C pendant 15 min et le recuit final a été réalisé à 300 ou 600°C pendant 30min.

4-2-5 Observation microscopique d'une couche photocatalytique typique

Comme mentionné précédemment, le protocole d'élaboration de la MS le plus utilisé dans ce travail a été mis au point lors d'études menées antérieurement au sein du LMGP visant à l'élaboration de couches minces de TiO₂ photocatalytiques pour lesquelles le silicium a été choisi comme substrat modèle.

La figure 4.3 présente une image AFM d'une couche mince de TiO₂ (MS) traitée à 500°C pendant deux heures. A partir de cette image, on distingue une fine granulométrie qui traduit la présence de particules TiO₂ nanocristallines de formes sphériques. L'image confirme toutefois une très bonne homogénéité de taille des cristallites déposées à partir de la suspension MS après traitement à haute température [8].

Des études antérieures de films sol-gel de TiO₂ obtenu par la solution MS montrent que, dans son épaisseur, la couche est homogène et relativement dense (cas d'un film de 180nm, il n'existe pas de vide dans le dépôt, cas de multicouches, même si des interstices subsistent entre les particules) [9].

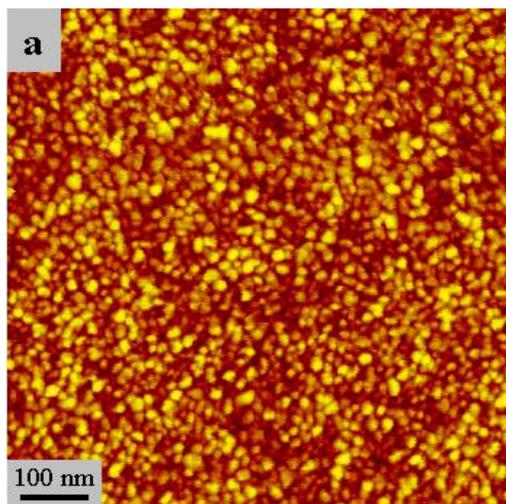


Figure 4.3 : Images AFM (aire analysée de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$) pour un échantillon MS de TiO₂, recuit à 500°C [8].

4-2-6 Teste de l'activité photocatalytique des couches de TiO₂

L'activité photocatalytique a été étudiée au LMGP par l'utilisation de l'acide malique en solution aqueuse comme molécule modèle à décomposer par photocatalyse. L'étude consiste à suivre au cours du temps la photodégradation d'une molécule sonde, l'acide malique, en contact avec les couches à étudier sous éclairage UV.

Ces études ont montré que, dans le cas de nos couches sol-gel de TiO₂ et dans des conditions de photocatalyse en solution liquide, si on ne peut négliger totalement une imprégnation dans les pores du dépôt de l'électrolyte liquide à décomposer, l'activité est toutefois principalement gouvernée par la migration des porteurs de charge depuis les couches profondes du dépôt où ils sont photogénérés jusqu'à la surface externe en contact avec l'électrolyte [1,2]. Le rôle secondaire de l'imprégnation d'électrolyte est probablement lié à la très faible taille de pores (quelques nanomètres) constituant les dépôts TiO₂. La migration des porteurs de charge vers la surface est, quant à elle, conditionnée par leurs recombinaisons dans le volume des particules de TiO₂ (mécanisme dominant dans le cas de grosses particules) ou en surface des petites particules (mécanisme dominant dans le cas de petites particules). Ceci est illustré par les variations d'activité en fonction de l'épaisseur de dépôts. L'activité photocatalytique croît graduellement avec l'épaisseur, mais cet accroissement ralentit au fur et à mesure que

l'épaisseur augmente, i.e. le rendement de photocatalyse diminue avec l'augmentation d'épaisseur. Ce comportement a été en partie attribué à une probabilité de recombinaison des porteurs de charge qui augmente avec un trajet de migration croissant de ces porteurs, i.e. avec une épaisseur de dépôt croissante [1,2].

Au final, ces études montraient que **i/** l'activité photocatalytique de nos couches de TiO_2 repose sur une optimisation de la photogénération de porteurs de charge et de leur migration vers la surface externe, et **ii/** cette optimisation repose sur différents facteurs structuraux et morphologiques, entre autres, un degré optimal de cristallisation dans la phase anatase qui garantit un bon rendement de photogénération, une compacité optimale des couches qui favorise un meilleur transfert intergranulaire des porteurs de charge, et une taille de cristallite optimale qui minimise conjointement les mécanismes de recombinaison en volume et en surface de particules. Une activité photocatalytique optimisée découle ainsi d'un compromis entre les différents facteurs structuraux et morphologiques. Ces études ont montré qu'un compromis entre ces différents facteurs conduit à une activité photocatalytique optimale pour des couches MS traitées entre 500°C et 700°C (figure 4.4) [1,2]. Ces facteurs structuraux et morphologiques sont fortement dépendants des traitements thermiques appliqués.

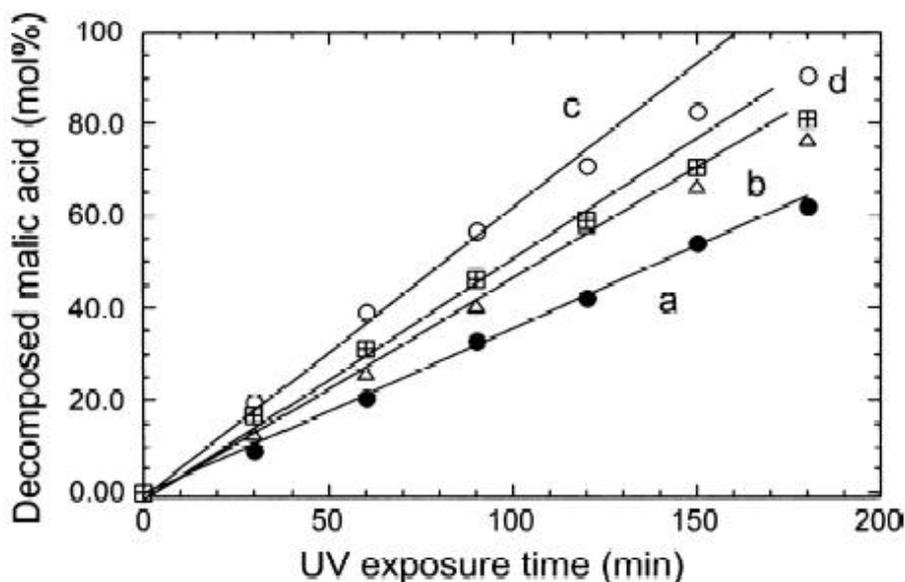


Figure 4.4 : La fraction molaire de la décomposition de l'acide maléique en fonction du temps d'exposition à l'UV pour des films de MS à (a) 400°C (b) 500°C (c) 600°C et (d) 700°C [2].

En fait, la photocatalyse est à la base un processus photoélectrochimique, la différence réside dans le processus de mesure. En plus, il convient de noter que les environnements expérimentaux sont assez différents : dans le cas des manipulations PEC, l'échantillon est plongé dans un électrolyte qui est une solution aqueuse pouvant contenir des molécules organiques alors que pour effectuer des mesures de l'activité photocatalytique, l'échantillon est juste recouvert d'une fine couche d'acide malique puis l'irradiation UV se fait à l'air ambiant. Les molécules susceptibles de ce réduire ou de s'oxyder seront différentes ; dans le cas du test de l'activité photocatalytique, la molécule oxydable est l'acide malique, la molécule à réduire est l'oxygène; dans le cas de la photoélectrochimie, la molécule oxydable l'eau, éthanol ou les molécules de pyrrole suivant l'électrolyte utilisé et la molécule pouvant être réduite est soit l'eau soit des traces d'oxygène.

De plus, alors que pour les mesures de l'activité photocatalytique, l'échantillon fonctionne de manière complètement autonome. Pendant les expériences PEC, un champ électrique est appliqué dans la couche afin de séparer les paires électron-trou. C'est pourquoi il importe de rappeler le devenir de la paire électron-trou photogénérée dans la nanoparticule qui peut être schématisé comme suit :

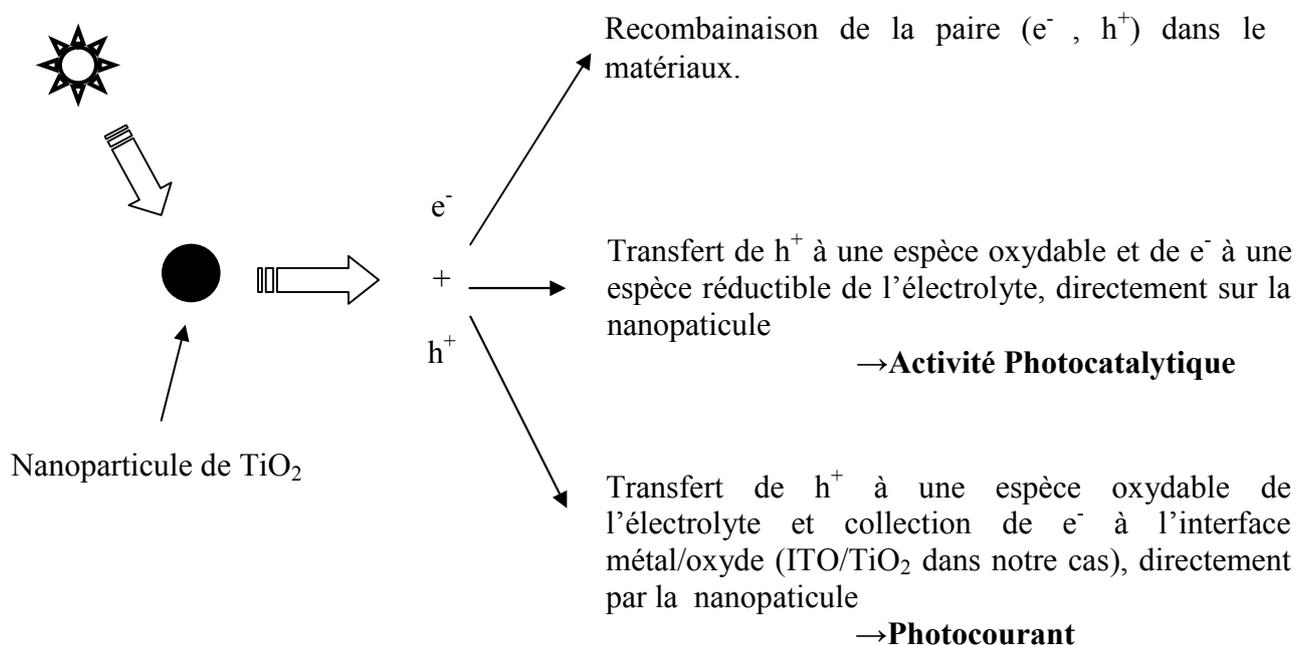


Figure 4.5 : Schématisation du devenir d'une paire électron-trou photogénérée.

Pour cette raison nous avons utilisé les dépôts de TiO_2 destiné à la photocatalyse pour les utiliser à la polymérisation photoélectrochimique de pyrrole.

4-3 Etudes préliminaires

Dans notre travail, une étude photoélectrochimique des dépôts de TiO_2 a été réalisé au LEPMI par l'utilisation de dispositifs PEC et MPEC. Ces études avaient pour objectif de parfaire notre connaissance des couches sol-gel TiO_2 , il nous a donc semblé utile de compléter ce travail antérieur par de nouvelles études complémentaires afin de déterminer les propriétés photoélectrochimiques de ces couches de TiO_2 destinées à la photocatalyse et d'optimiser les paramètres opératoires qui permettraient la conception d'une microstructure de plots de PPy fonctionnalisés sur la surface de TiO_2 , par exemple : la quantité de matière active à déposer (nombre de monocouches de TiO_2 à déposer), les conditions de mesures photoélectrochimiques conduisant aux résultats les plus reproductibles possible et l'optimisation des conditions de dépôts de polypyrrole sur la surface de ce dernier.

4-3-1 Caractérisation photoélectrochimique des films de TiO_2

Pour ces expériences, nous avons envisagé l'utilisation d'un substrat d'ITO/verre pour le dépôt des couches minces sol-gel de TiO_2 . La couche conductrice d'ITO a été utilisée d'un côté, comme couche barrière pour empêcher la diffusion des cations alcalins dans la couche de dioxyde de titane et d'un autre côté, comme couche conductrice pour la prise de contact dans la cellule photoélectrochimique. Comme nous l'avons déjà mentionné auparavant, avant le dépôt de TiO_2 , deux fines bandes des deux côtés opposés du substrat (substrat carrée de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$) ont été couvertes par un scotch afin de les garder sans dépôt. Une fois le dépôt réalisé on enlève le scotch et on applique le traitement thermique sur l'échantillon. Dans le cas de dépôt de multicouches de TiO_2 on refait la procédure, mettre le scotch avant dépôt sur la même zone et l'enlever avant le traitement thermique et ainsi de suite. A la fin, on découpe l'échantillon en quatre morceaux égaux de $1.2 \times 1.2 \text{ cm}^2$ à l'aide d'un stylo à pointe de diamant et on fixe un ruban adhésif en Cuivre sur la partie conductrice d'ITO et on le tourne vers la face arrière de l'échantillon. La figure suivante schématise cette étape de préparation de l'échantillon pour la cellule photoélectrochimique.

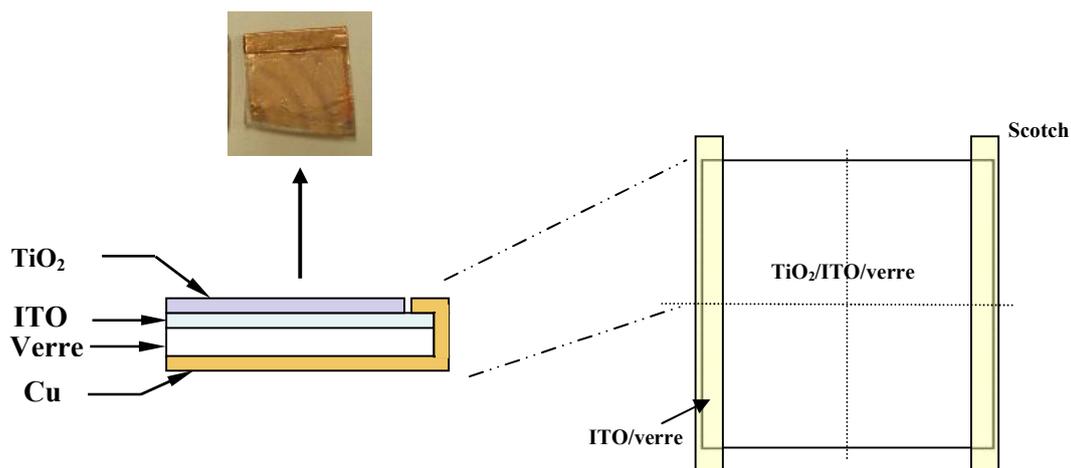


Figure 4. 6 : Schéma représentatif de la préparation de l'échantillon pour la cellule photoélectrochimique et la structure de nos échantillons

4-3-1-1 Caractérisation Macro-photoélectrochimique

a) Photocaracéristique en potentiel et effet de puissance

Quatre épaisseurs différentes de dioxyde de titane correspondant à 1, 2, 3 et 5 monocouches de TiO_2 , déposées sur l'ITO et traitées à 500°C , ont été analysées. Dans un premier temps, une étude en potentiel avait pour objectif de confirmer le type de semiconduction du TiO_2 formé et principalement pour comparer les amplitudes du photocourant produit à différentes épaisseurs de TiO_2 mesurées dans les mêmes conditions. La gamme de la plage de potentiel a été choisie entre (de $-800 \text{ mV}_{/\text{ECS}}$ à $+500 \text{ mV}_{/\text{ECS}}$), domaine de stabilité de l'électrolyte utilisé.

La figure 4.7-a montre les réponses en potentiel obtenues par le TiO_2 mis sous irradiation monochromatique (laser ; $\lambda = 351 \text{ nm}$ - UV). Nous avons remarqué à travers ces réponses que le photocourant évolue et augmente en fonction du balayage anodique du potentiel. Ceci indique que le film est de type n (photocourant positif au potentiel anodique). En plus, ce photocourant a montré des valeurs amplifiées pour un nombre de monocouches croissant c'est à dire pour des films de TiO_2 plus épais et aussi pour une puissance du laser élevée (figure 4-7-a et b). Nous avons remarqué aussi que le potentiel d'apparition du photocourant, U_{onset} ,

est d'environ $-500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, pour tous les échantillons. Généralement, le U_{onset} du photocourant correspond à une valeur qui est très proche du potentiel de bande plate (U_{bp}).

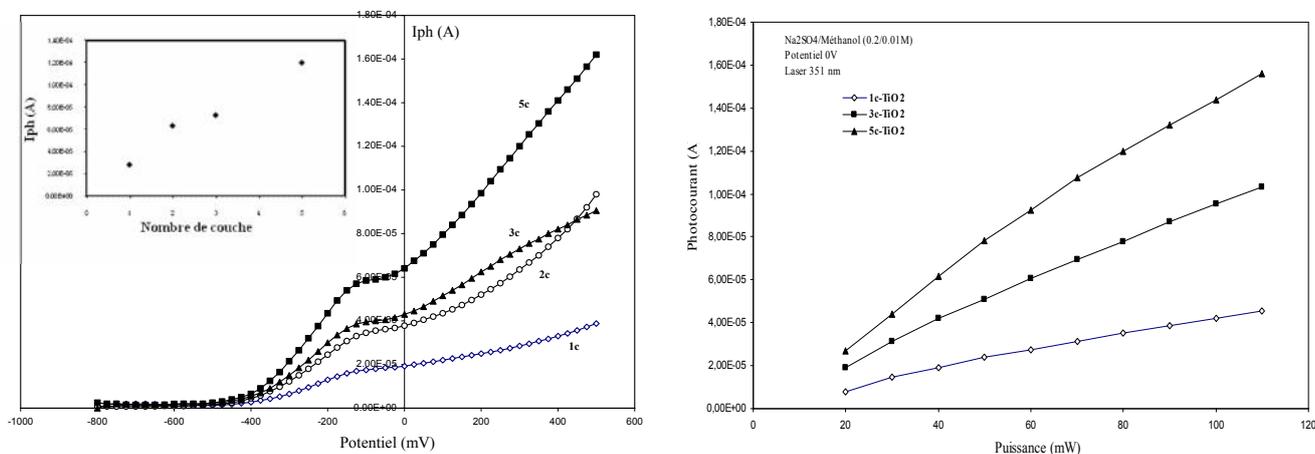


Fig 4-7 : (a) Photocaractéristique en potentiel pour différents nombres de couches de TiO_2 ; (b) Evolution du photocourant en fonction de la puissance du laser pour différents nombre de couches de TiO_2 .

Pour un semiconducteur de type n comme le TiO_2 , les photocaractéristiques en potentiel ont en générale une allure croissante, quasi linéaire et monotone. C'est aussi l'allure des photocaractéristiques en potentiels présentées dans la littérature pour le TiO_2 anatase [10].

Dans notre cas, dès l'étude des premiers échantillons, nous avons remarqué que la réponse photoélectrochimique en potentiel se distingue de celle obtenue dans la littérature par la présence d'un pic de photocourant (figure 4.7-a). L'origine de ce pic et l'influence de quelques paramètres sur son évolution et ses caractéristiques ont été étudiée par R. GARREC dans ses travaux de thèse [9]. R. GARREC a remarqué que le pic est une signature de l'anatase, et non du rutile. Il a vérifié l'influence de certains paramètres tels que la puissance du laser, l'énergie d'illumination, la modulation ou non du faisceau monochromatique, la vitesse de balayage, la présence de l'éthanol et le pH de la solution, sur le pic de photocourant. Cette étude a menée à la constatation suivante : le pic de photocourant et caractéristique de l'anatase des couches étudiées et il semble correspondre à la photo-ré-oxxydation d'une espèce formée à l'obscurité en surface des couches. Le fait que le pic du

photocourant diminue en présence d'éthanol peut signifier qu'une partie des sites de la surface où se produisent ces réactions électrochimiques sont bloqués par l'éthanol.

Pour l'effet de puissance, la figure 4.7.b montre que le photocourant mesuré à 0 V_{/ESC} est proportionnel à la puissance d'illumination et il augmente avec l'épaisseur du film TiO₂. Ce qui signifie que le photocourant n'est pas limité par le transfert électrochimique. En d'autres termes, plus on augmente la puissance, donc le flux du photon, plus le photocourant total augmente, ce qui indique que plus de paires électron-trou sont photogénérées et séparées par le champ électrique.

De ce fait, on peut dire que le photocourant mesuré (en parallèle, le rendement des réactions électrochimiques qui se produisent en surface) peut être contrôlé par les trois paramètres suivantes : la puissance du faisceau lumineux, le potentiel imposé et aussi par l'épaisseur du film TiO₂.

b) Photocaractéristique en énergie

La figure 4-8 présente la variation du photocourant, en fonction de l'énergie de la lumière incidente, d'un film sol-gel de TiO₂ (2couches) formé à une température de recuit de 500°C. Pour ces mesures, nous avons utilisé une lampe à arc Xénon et un monochromateur. Nous avons remarqué qu'à 500 mV_{/ESC}, on obtient un photocourant anodique, $I_{ph} > 0$, qui est en concordance avec le photocourant produit par un semiconducteur de type n. Ce photocourant devient significatif pour des énergies supérieures à 3.25 eV. Au delà de 4.2 eV, la réponse en photocourant diminue du fait que la recombinaison des paires électron-trou devient dominante [11].

La représentation $(I_{ph} \times E)^{1/2}$ en fonction de l'énergie du faisceau lumineux relevée à partir de ces mesures est représentée sur la figure 4-9. Comme indiqué auparavant, cette représentation qui correspond à une transition indirecte permet de déterminer le gap et le nombre de structures semiconductrices présentes dans le film, et cela à partir de l'équation suivante :

$$(I_{ph} \times E)^{1/2} = B (E - E_g) \quad (4-1)$$

A cette réponse de TiO₂, nous avons une seule contribution en photocourant qui révèle la présence d'une seule structure semiconductrice. L'extrapolation à zéro de la partie linéaire permet de déterminer la valeur de l'énergie de gap de la structure qui est estimée à 3.25 eV, une valeur correspondant à la valeur typique de TiO₂ anatase.

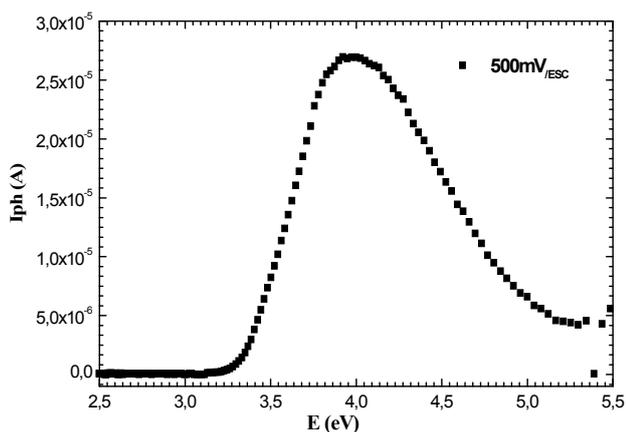


Fig 4-8 : Photocaractéristique en énergie d'un film de TiO₂ (~60 nm) ; (0.1M LiClO₄ ; U_{app} = 500 mV_{ESC})

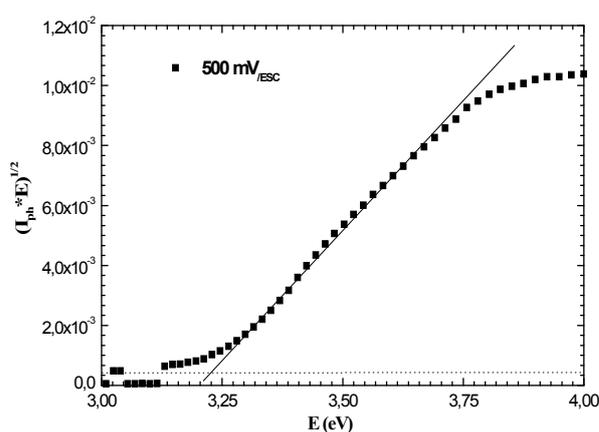


Fig 4-9 : $(I_{ph} \times E)^{1/2}$ en fonction de E à partir de la courbe de la Fig. 4.8.

Le diffractogramme de rayons X (Fig.4-10) d'un dépôt de TiO₂ sur silicium traité à 500°C montre la présence du pic (100) du substrat de silicium et des pics correspondants aux plans cristallographiques (101), (103) et (004) de la phase anatase de TiO₂. On remarque aussi que la structure rutile n'est pas présente à cette température de recuit. Cela confirme les constatations de l'étude photoélectrochimique en énergie sur ce film concernant l'identification du nombre de structures à partir de la contribution en photocourant, la présence d'une seule structure, et la détermination de l'énergie de gap qui confirme la présence de la structure anatase.

Pour ces échantillons, selon l'étude menée ultérieurement au LMGP, la taille de cristallite mesurée après deux minutes de traitement à 500°C est d'environ 25 nm, elle n'augmente que faiblement, jusqu'à environ 40 nm, après deux heures de traitement [8].

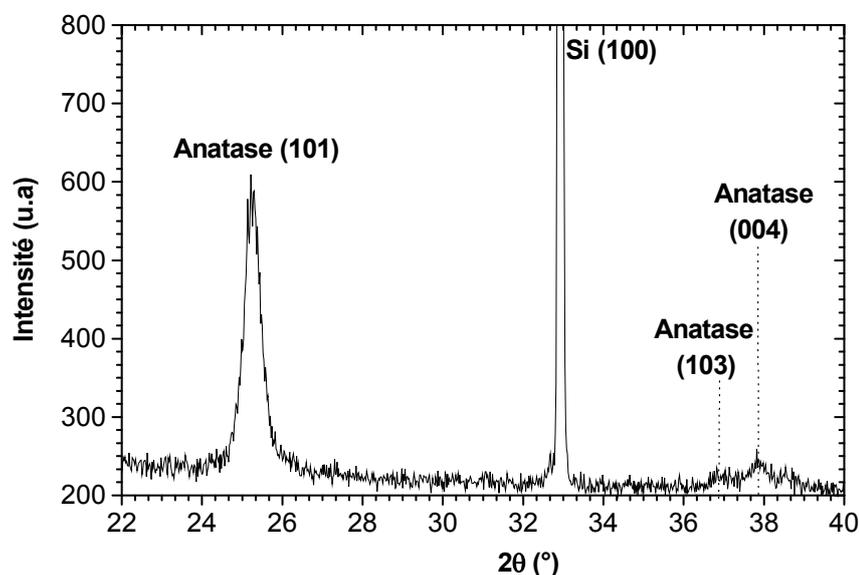


Figure 4.10 : Diffractogramme X d'une couche de TiO_2 (MS) ; recuites à 500°C

A partir des caractéristiques photoélectrochimiques en potentiel et en énergie Nous avons remarqué que le flux de transfert de charge dépend de l'épaisseur de la couche TiO_2 , de la puissance du faisceau lumineux et du potentiel appliqué à l'électrode de travail (échantillon). De ce fait, nous avons voulu limiter le nombre de couches déposées de TiO_2 pour ne pas réaliser un nombre élevé de multicouches sans aucune raison satisfaisante. Au même temps on doit s'assurer que, pour le nombre de couches choisi, la solution ne sera pas en contact direct avec l'ITO du fait que la couche de TiO_2 est formée de particules TiO_2 nanocristallines de formes sphériques où il peut y avoir une discontinuité dans le dépôt ou des interstices qui subsistent entre les particules et qui favorisent la pénétration de la solution à l'intérieur du film.

Dans notre travail, nous voulons déposer, ultérieurement, le polypyrrole sur la surface de TiO_2 , seulement aux endroits éclairés et cela par voie purement photoélectrochimique. Cependant, si à certain endroit la solution est en contact avec l'ITO on aura des dépôts électrochimiques indésirables de polypyrrole sur l'ITO.

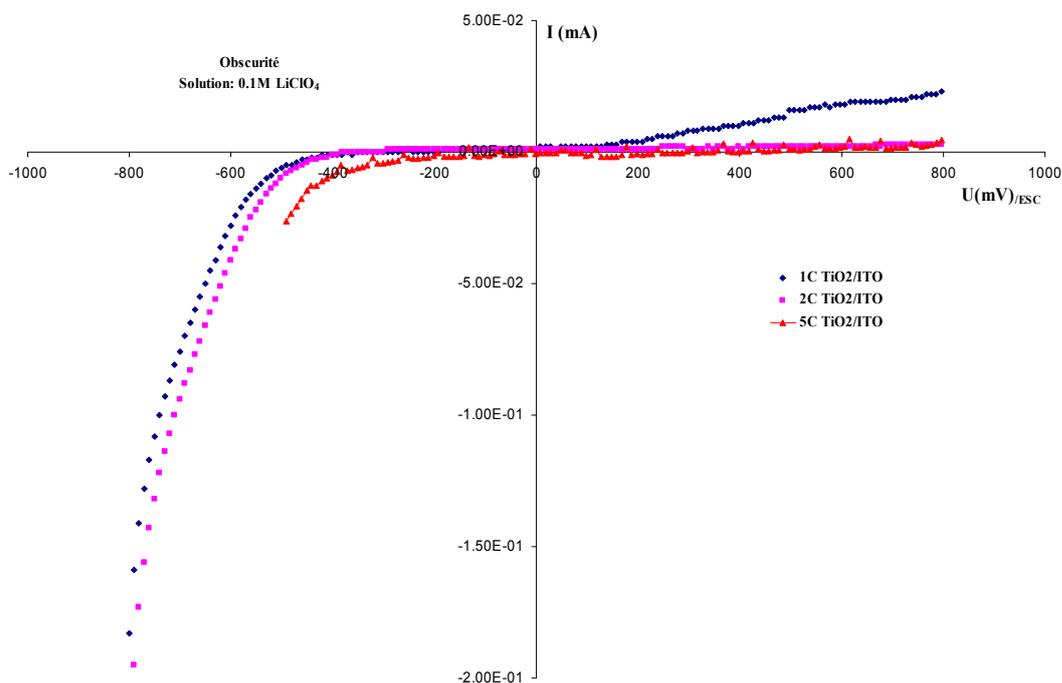


Figure 4.11 : Voltampérométrie des films minces de TiO_2/ITO (1, 2 et 5 couches) dans une solution de $(0.1\text{M}) \text{LiClO}_4$ à l'obscurité.

Pour cette raison, nous avons analysé électrochimiquement (à l'obscurité) trois échantillons contenant une, deux et cinq couches de TiO_2 sur ITO. Les voltampérométries présentés sur la figure 4-11 montrent qu'aux potentiels anodiques le courant mesuré pour une couche de TiO_2 est considérable devant celui mesuré pour 2 et 5 couches alors que l'échantillon devra il avoir le comportement d'une diode bloquante. Cela signifie qu'il y a des réactions électrochimiques qui se produisent en surface qui peuvent être liées à la contribution de la couche conductrice ITO couverte seulement par une couche de TiO_2 . Pour les deux autres voltampérométries la structure est considérée bloquante. Finalement, dans notre étude, nous avons limité le nombre de couches déposées à trois couches de TiO_2 pour la majorité de nos échantillons, afin de s'assurer que la solution ne pénètre pas dans le film TiO_2 et n'atteint pas la surface de l'ITO.

4-3-1-2 Caractérisation microphotoélectrochimique (MPEC)

Comme nous l'avons cité auparavant, le principe de mesure par la microscopie photolélectrochimie consiste à perturber localement par un faisceau lumineux la surface de

l'échantillon à étudier et d'enregistrer le photocourant qui en résulte de manière à constituer point par point une image en photocourant de matériaux en contact avec l'électrolyte à comparer avec l'image optique enregistrée préalablement. En se basant sur ce principe, nous avons analysé la surface d'un film constitué de deux couches de TiO_2 afin d'étudier l'homogénéité de la surface et du photocourant produit sous l'effet d'une perturbation localisée par un faisceau laser. Donc une série de six images en photocourant a été réalisée sur cet échantillon. Il s'agit d'images de $300\mu\text{m}$ par $300\mu\text{m}$ qui ont été réalisées avec un pas successif de $3\mu\text{m}$.

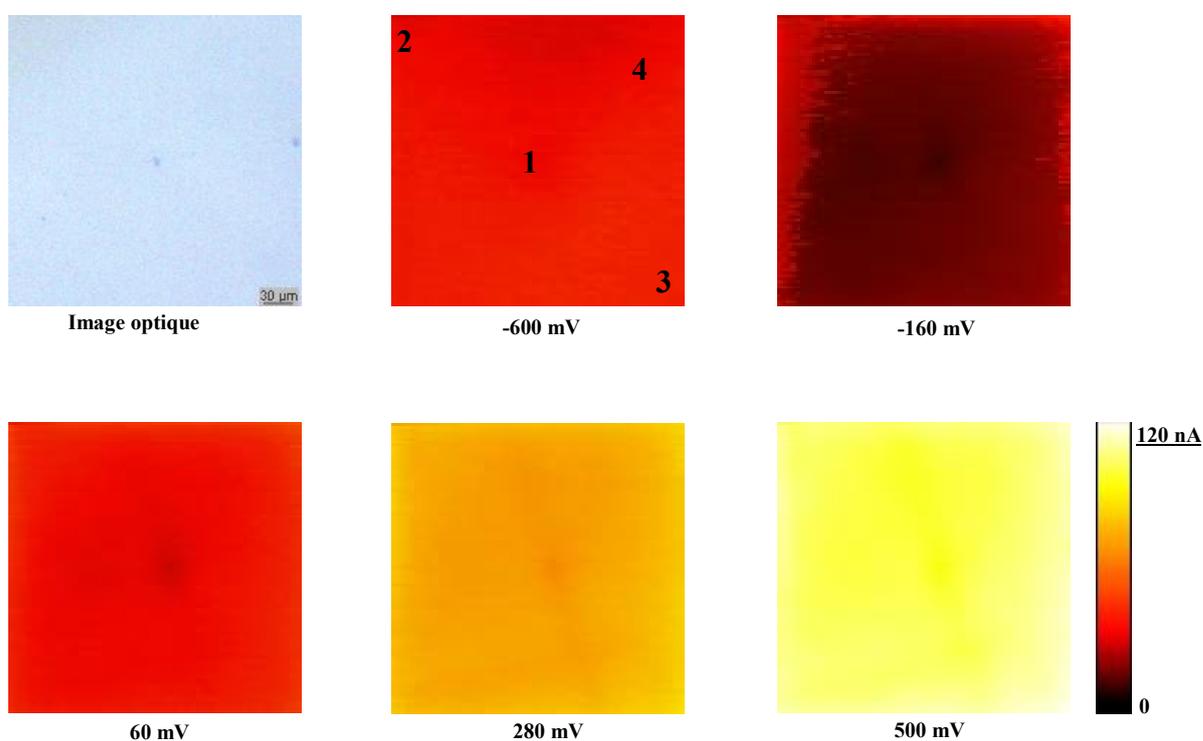


Figure 4-12 : Série d'images en photocourant de $300 \times 300 \mu\text{m}$ (pas de $3 \mu\text{m}$), réalisées entre -600 et 500 mV/ESC . Dans une solution de 0.1M LiClO_4 . $\lambda = 351 \text{ nm}$ et $P_{\text{Laser}} = 10 \text{ mW}$

Chaque image a été réalisée à un potentiel différent de sorte que la série couvre une gamme de potentiel de $-600 \text{ mV}_{\text{ESC}}$ à $500 \text{ mV}_{\text{ESC}}$ comme le montre la figure 4-12. Selon les résultats, nous avons remarqué que la couleur des images qui caractérise l'intensité du photocourant devient de plus en plus claire pour des potentiels plus anodiques et elle est "unie" sur l'ensemble de l'image, il n'y a pas de différence de couleur. Cela signifie que le photocourant produit pour chaque potentiel imposé est le même en tout point de la surface analysée et il devient important pour des potentiels plus anodiques. Afin de vérifier cette constatation, nous

avons choisi quatre points de la surface et nous avons relevé les valeurs de photocourant en chaque point en fonction du potentiel appliqué. Le tracé de ces valeurs est présenté sur la figure 4-13.

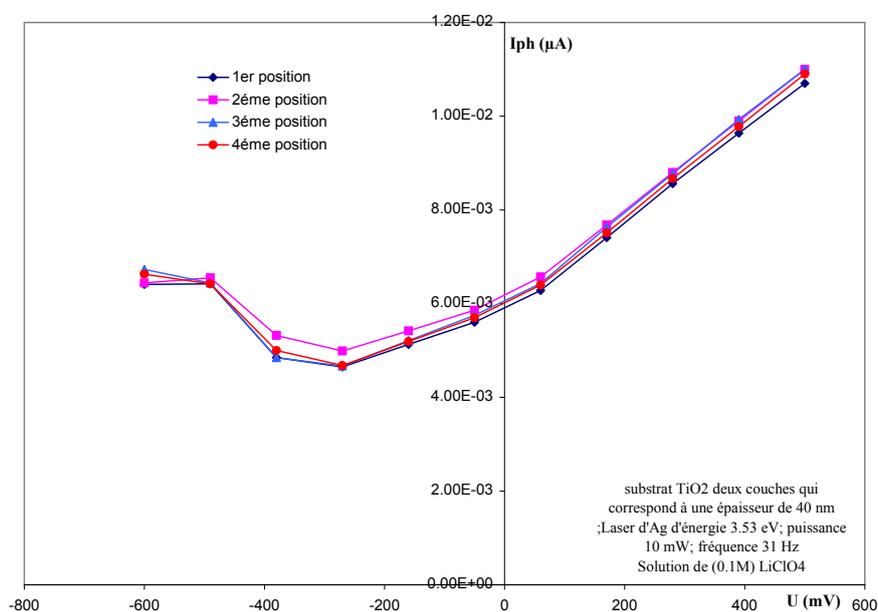


Figure 4-13 : La variation du photocourant en fonction du potentiel appliqué, pris en quatre endroits différents de la surface analysée

Selon la figure 4-13 le photocourant produit pour ces quatre points analysés est de même ordre de grandeur pour chaque potentiel. Il est positif et il croît pour les potentiels les plus anodiques du fait qu'il soit un semiconducteur de type n. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par analyse macroscopique (par la PEC).

L'étude de l'homogénéité de la production du photocourant sur toute la surface semble nécessaire car elle servira ultérieurement dans l'étude micro-photoélectrochimique des films de polypyrrole localisés sur les zones éclairées de TiO₂ mis sous tension, en présence des monomères de pyrrole en solution.

4-3-2 Caractérisations par spectrométrie UV-Visible

La figure 4-13 représente les spectres d'absorbance UV-Visible d'échantillons de multicouches de TiO₂. Les oscillations observées sur les spectres correspondent à des interférences dues aux réflexions multiples aux interfaces film/substrat et film/air. D'après les

lois de l'optique interférentielle, la position (λ) des extrema d'interférence est fonction de l'épaisseur optique et de l'indice de réfraction à la longueur d'onde λ .

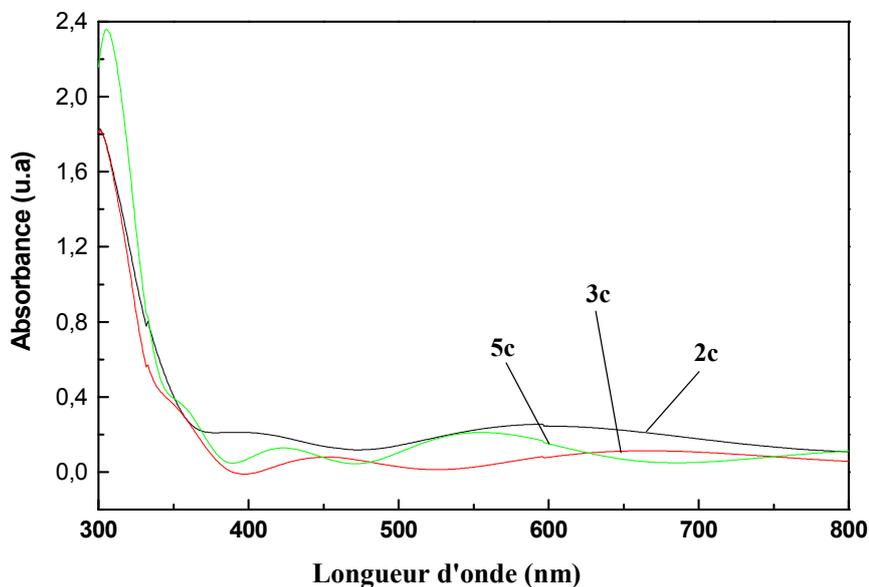


Figure 4-14 : Spectres d'absorbances UV-Visible de dépôts en nombre variable de monocouches de TiO_2 obtenu à partir de la solution MS de LMGP.

En fait, l'étude des spectres UV-Vis en transmission réalisée antérieurement au LMGP ont montré que l'épaisseur des dépôts TiO_2 (MS), utilisés dans ce travail, augmente linéairement avec le nombre de monocouches déposées et que l'indice de réfraction n'évolue pas avec ce dernier.

En fait, pour les caractérisations par spectrométrie UV-Visible en transmission et par ellipsométrie, nous les avons réalisés sur les films multicouches de TiO_2 obtenues par la solution MS synthétisé à l'UDTS et déposé sur des substrats ITO/verre [5]. La figure 4-15-a et -b montre les spectres de transmission de dépôts TiO_2 réalisés par dip-coating sur ITO à différentes températures de recuit et pour différents nombres de couches. Nous avons remarqué à travers ces spectres que la transmission des films minces d'oxyde de titane diminue pour des températures de recuit élevées ceci peut être du au degré de cristallisation du TiO_2 et la variation de la taille des grains [12]. Pour un nombre de monocouches de TiO_2 variable et élevé les spectres de transmission des couches formées par la solution MS montrent aussi la présence des interférences à partir de deux monocouches.

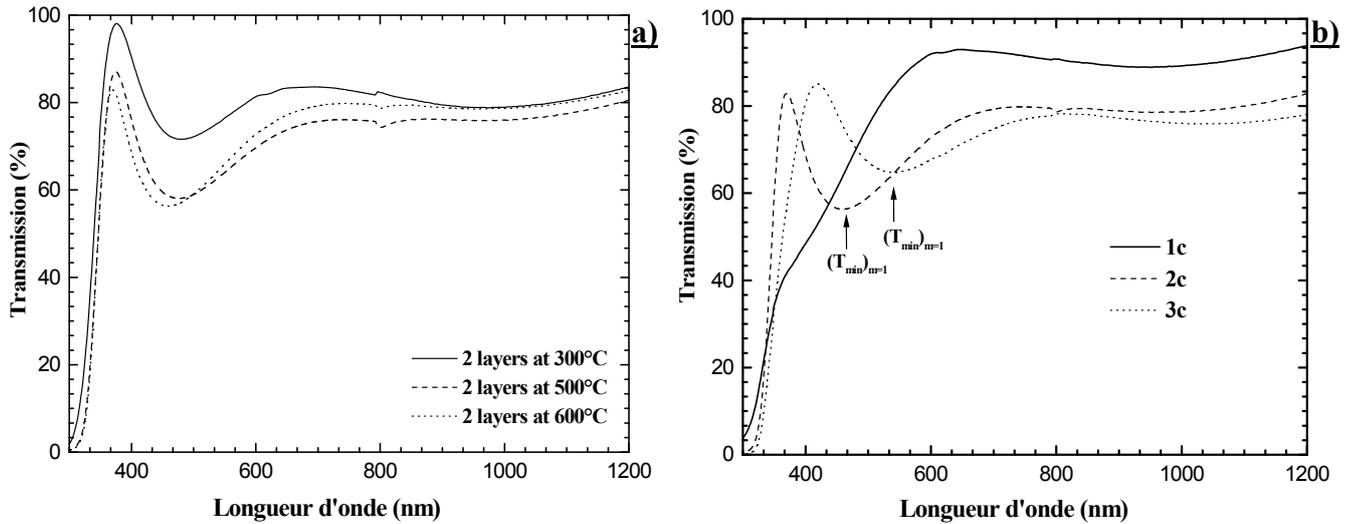


Figure 4-15 : Spectres de transmission UV-Visible de films sol-gel de TiO₂ ; **a)** pour différentes températures de recuit, **b)** pour un nombre variable de monocouches (recuit à 600 °C)

D'après la littérature, il est en particulier possible de déterminer le gap d'un semiconducteur à partir du coefficient d'absorption optique ($\alpha(\lambda)$). Cette procédure consiste à tracer la valeur du coefficient d'absorption élevé à la puissance n (α^n) en fonction de l'énergie lumineuse d'excitation E ($E = h\nu = hc/\lambda$ avec h la constante de *Planck*, c la célérité de la lumière, et λ la longueur d'onde). Ce calcul montre que, dans la gamme spectrale d'absorption intrinsèque, α est relié au gap électronique E_g par la loi :

$$\alpha^n \propto (E - E_g) \quad (4-2)$$

L'exposant n dépend du type de transitions interbandes du matériau. Il est égal à $1/2$ pour un gap indirect, 2 pour un gap direct et $3/2$ pour une transition interdite. Nous avons étudié la variation de la racine de l'absorption en fonction de l'énergie car il est communément admis que l'anatase présente un gap indirect [13,14,15]. En plus, dans le cas de matériaux massifs transparents, il est possible de calculer facilement le coefficient d'absorption à partir des spectres de transmission en utilisant la formule [16]:

$$\alpha = \left[\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad (4-3)$$

où d est l'épaisseur du film TiO₂ estimée à partir de T_{\min} et selon l'équation :

$$nd = \frac{1}{4}(2m + 1)\lambda$$

λ est la longueur d'onde correspondante aux minima de transmission T_{\min} , m est l'ordre des minima et n l'indice de réfraction [17]. La figure 5-16 montre la variation de la racine du coefficient d'absorption $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie pour des échantillons constitués de 2 à 3 monocouches de TiO₂ et calcinés à 300 ou 600°C. L'estimation de E_g et l'exploitation de la courbe se fait dans la gamme d'énergie $3.25 \text{ eV} > h\nu > 4 \text{ eV}$ qui correspond à la limite d'absorption fondamentale liée à l'intervalle de la bande interdite.

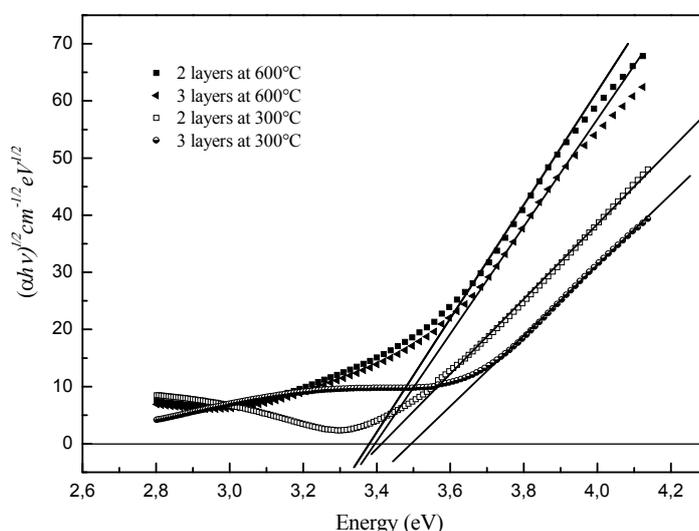


Figure 4-16 : $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie de l'onde électromagnétique incidente ($E = h\nu$) avec l'extrapolation de la partie linéaire de ces courbes

Donc, nous avons réalisé la mesure du gap sur quatre échantillons. L'ensemble de ces mesures est résumé sur le tableau 4-1. On constate à travers les résultats que l'énergie de gap montre des valeurs différentes qui dépendent de la température de recuit et elle diminue lorsqu'on passe à une température plus élevée.

Tableau 4-1 : Les valeurs d'énergie de gap estimées à partir de l'exploitation des courbes de la figure 4-15

E_g (eV)	300°C	600°C
2 layers	3.41	3.37
3 layers	3.49	3.39

La porosité et l'indice de réfraction à 632,8 nm des échantillons multicouches ont été mesurés par ellipsométrie monochromatique. Le tableau 4-2 représente l'évolution de ces deux grandeurs en fonction du nombre de monocouches de TiO₂ déposés sur silicium et de la température de recuit. On constate que l'indice de réfraction et la porosité des films n'évoluent pas avec le nombre de monocouches pour un traitement thermique de 600°C. Cependant, à 300°C la différence est remarquable sur ces deux paramètres. L'absence de différences notables des indices de réfraction pour les échantillons traités à 600°C confirme la densification de ces échantillons à cette température. De plus, ces résultats indiquent que les monocouches qui constituent un dépôt en multicouches sont optiquement identiques entre elles.

Tableau 4-2 : Indice de réfraction et porosité des couches minces de TiO₂ traité à 300 et 600°C pour un nombre différent de monocouches.

Nombre de couches	300°C n	300°C Porosité	600°C n	600°C Porosité
1	2.23	25.74 %	2.24	24.90 %
2	2.16	31.48 %	2.23	25.74 %
3	2.08	37.82 %	2.22	26.57 %

4-4 Conclusion

Les études antérieures menées au sein de l'équipe sol-gel du LMGP avaient permis de mettre au point une solution mère sol-gel permettant la réalisation des films de TiO₂ photocatalytique que nous avons utilisés à la photoélectrochimie.

Une étude complémentaire photoélectrochimique a été nécessaire pour l'élaboration des couches de TiO₂ destinées à la conception de micro-réseaux de plots de polypyrrole. Dans cette étude nous avons confirmé la présence d'une seule structure de TiO₂ et nous avons déterminé son gap qui correspond à celui de TiO₂ anatase. Le gap moyen de ces dépôts MS a été calculé à partir des spectres de transmissions qui est évalué à environ $3,42 \pm 0,07$ eV [8]. Ces résultats indiquent également que la valeur du gap de nos échantillons TiO₂, calculée à partir des spectres de transmission, est nettement supérieure d'environ 0,15 à 0,2 eV à la valeur théorique de l'anatase (3,26 eV) et à la valeur obtenue à partir des mesures photoélectrochimiques (3,25 eV, voir la photocaractéristique en énergie).

Les réactions électrochimiques qui peuvent se produire à la surface de TiO₂ sous éclairage sont liées aux paires électron-trou photogénérées et à l'efficacité de transfert de charges à l'interface TiO₂/électrolyte. Ces réactions peuvent être contrôlées par le potentiel appliqué à la structure, la puissance du laser et le nombre de couches déposées de TiO₂. Pour le nombre de couches, nous l'avons limité à trois couches, pour ne pas avoir un nombre de couche élevé. En même temps, il fallait que l'épaisseur de la couche totale soit suffisante pour éviter le contact de la solution avec l'ITO.

Selon les images en photocourant les films déposés au LMGP semblent homogènes et produisent un photocourant de même ordre de grandeur en chaque point de la surface.

REFERENCES

1. M. Langlet, S. Permpoon, D. Riassetto, G. Berthome, E. Pernot and J. C. Joud; *J. Photochem. Photobiol., A*; n°181, p.203-214 (2006).
2. M. Fallet, S. Permpoon, J. Deschanvres and M. Langlet; *J. Mater. Sci.*; n°41, p.2915-2927 (2006).
3. M. Burgos; *Dépôt aérosol-gel et traitement basse température de couches minces de TiO₂* Thèse, Institut national polytechnique de grenoble, 2000.
4. M. Langlet, M. Burgos, C. Coutier, C. Jimenez, C. Morant and M. Manso; *J. Sol-gel Sci. Tech.*; n°22 , p.139-150 (2001)
5. N. Benzekkour, F.Z. Ghomrani, N. Gabouze, S. Kermadi, M. Boumaour, K. Ferdjani ; *Materials Science Forum Vol. 609* (2009) pp 139-143.
6. A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Iyoda, S. Fukayama., *European Application n° 0 737 513 A1*, 1996.
7. D.E. Bornside, C.W. Macosko and L.E. Scriven; *J. Imag. Tech.*; n°13, p.122-130 (1987).
8. D. Riassetto,. Thèse ; *Fonctionnalisation de surface par chimie douce en solution liquide Nanoparticules métalliques (platine, or, argent) et revêtements TiO₂*, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.
9. R. Garrec,. Thèse ; *Caractérisation photoélectrochimique de nanoparticules de dioxyde de titane déposées sur verre application aux vitrages auto-nettoyants*, Institut Polytechnique de Grenoble, 2001.
10. A. Walh, J. Augustynski, *J. Phys. Chem. B*, 102, 1998, 7820.
11. Y. Wouters, A. Galerie, and J-P. Petit ; *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (10) C587-C592 (2007).
12. D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *Mater. Lett.* 57 (2002) 355–360.
13. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid and F. Levy; *J. Appl. Phys.*; n°75, p.2042-2047 (1994).
14. L. Kavan, T. Stoto, M. Graetzel, D. Fitzmaurice and V. Shklover; *J. Phys. Chem.*; n°97, p.9493-9498 (1993).
15. Y. R. Park and K. J. Kim; *Thin Sol. Films*; n°484, p.34-38 (2005).

16. H.R. Fallah, M. Ghasemi, A. Hassanzadeh, H. Steki, Mater. Res. Bull. 42 (2007) 487.
17. M. Sreemany, S. Sen, Materials Chemistry and Physics 83 (2004) 169-177.

Chapitre : V

***Etude du film polypyrrole
synthétisé PEC sur le TiO₂***

CHAPITRE 5

ETUDE DU FILM POLYPYRROLE SYNTHETISE « PEC » SUR LE TiO₂

5-1 Introduction

Dans ce chapitre seront exposés principalement des résultats issus des caractérisations photoélectrochimiques, spectroscopie Raman et MEB, effectuées au cours de ce travail, sur les structures TiO₂/ITO et PPy/TiO₂/ITO. Nous présentons tout d'abord un ensemble d'expériences préliminaires qui ont été nécessaires pour préciser les conditions photoélectrochimiques conduisant à la polymérisation de pyrrole sur la surface de TiO₂ (semiconducteur de type-n). Ensuite, nous décrirons et analyserons les caractéristiques électrochimiques et photoélectrochimiques de nos films, et nous les comparerons avec les résultats de la littérature obtenus dans le cas de polymérisation électrochimique du pyrrole sur le platine (substrat conducteur). Des analyses complémentaires ont été nécessaires pour confirmer nos constatations issues de la caractérisation électrochimique et pour obtenir des informations supplémentaires sur l'état du film PPy et ses propriétés.

5-2 Polymérisation photoélectrochimique du pyrrole

Il est bien connu que le pyrrole se polymérise électrochimiquement sur une électrode de platine (Pt) à des potentiels plus anodiques que 600 mV_{/ECS} [1]. Cependant, cette polymérisation peut avoir lieu à des potentiels plus faibles (cathodiques) sur une électrode de TiO₂ éclairée dans l'UV, en activant les propriétés photosensibles et photocatalytiques de ce dernier. La figure 5-1 montre les caractéristiques I-V d'une électrode TiO₂/ITO immergée dans une solution aqueuse de (0.1M) LiClO₄, sans et avec les monomères de pyrrole (0.1M). Les mesures ont été prises à l'obscurité et sous irradiation UV dans la gamme de potentiel -600 à 800 mV_{/ESC}.

Nous remarquons selon ces caractéristiques I-V que : en l'absence ou en présence des monomères de pyrrole, et à l'obscurité (courbes a,c), aucun courant n'apparaît entre -600 et 800 mV_{/ESC}. Ce qui peut indiquer qu'à l'obscurité aucun transfert de charges n'a lieu à

l'interface TiO₂/électrolyte, et cette dernière se comporte dans ce cas comme une diode en situation bloquante.

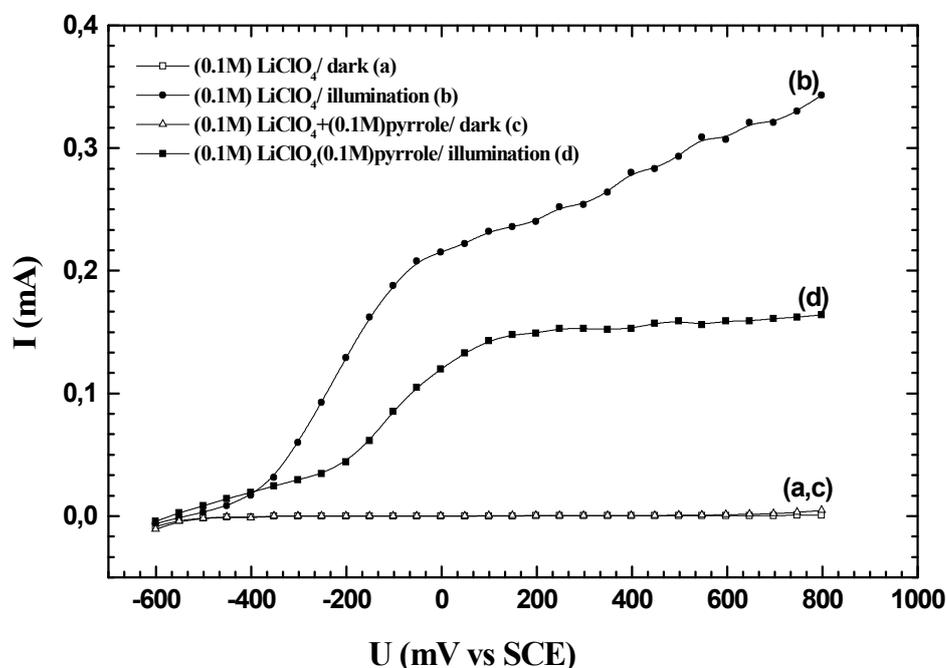


Figure 5-1 : Caractéristiques I-V de l'électrode TiO₂/ITO dans une solution de (0.1M) LiClO₄ sans et avec (0.1M) pyrrole ($v_b = 50$ mV/s), à l'obscurité et sous éclairage ($\lambda=351$ nm).

Sous éclairage par un laser Argon (351 nm, 50 mW), en l'absence de pyrrole (courbe-b), nous pouvons remarquer l'apparition d'un photocourant anodique, à des potentiels supérieurs à -550 mV_{ESC}. Ce courant anodique peut être dû à la décomposition de l'eau. Selon les travaux de M. Okano et al [2] dans le cas d'une électrode de ZnO, le photocourant anodique est connu être principalement dû à la dissolution du film ZnO. Cependant, Honda et Fjishima ont constaté que dans le cas du TiO₂ de type n, le film est électrochimiquement stable, la réaction qui se produit à l'interface sous éclairage correspond à la décomposition de l'eau [3,4].

En présence du pyrrole (courbe-d), le potentiel d'apparition du photocourant anodique se décale vers ~ -600 mV_{ESC} et il augmente pour des potentiels plus anodiques. Quand on impose un potentiel de -200 , 400 ou 600 mV_{ESC} à l'électrode, on remarque au bout de quelques secondes la formation d'un film de couleur sombre (film de polypyrrole) à la surface de TiO₂. Cela signifie que parmi les réactions qui se produisent à l'interface il y a l'oxydation

des monomères de pyrrole par les trous photogénérés par l'oxyde de titane qui mène à la déposition de polypyrrole sur ce dernier, comme nous le montrons sur la figure 5-2. Nous remarquons qu'à l'obscurité (image-a) aucun dépôt ne se produit sur le TiO₂ même à des potentiels supérieurs à 600 mV_{/ESC}. Par contre, sous éclairage, nous remarquons l'apparition au bout de quelques secondes de taches sombres sur les zones éclairées de ces échantillons. A partir de ce résultat et afin de vérifier la sélectivité des réactions interfaciales, nous avons procédé à l'élargissement du faisceau laser pour éclairer une plus grande partie de la surface de TiO₂, en conséquence, toute la surface éclairée a été couverte par le film polypyrrole (image-c).

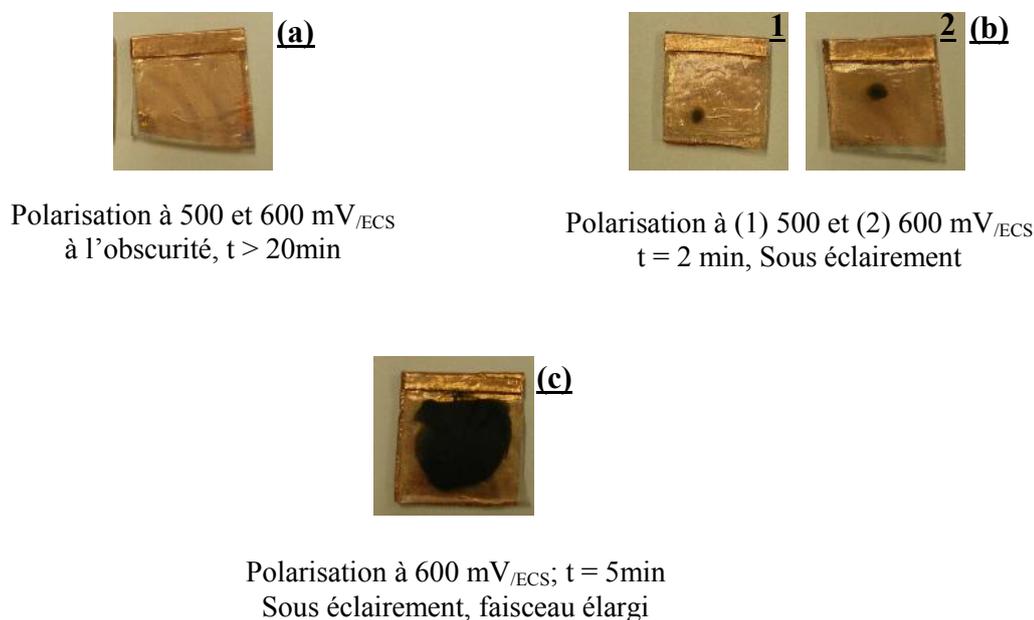


Figure 5-2 : Des images photographiques de films polypyrrole produits sur nos échantillons à différentes conditions

Ces résultats suggèrent que la polymérisation photoélectrochimique peut avoir lieu sélectivement sur des zones éclairées de la surface de TiO₂ lorsqu'on impose un potentiel compris entre -600 et au de là de 600 mV_{/ESC} dans une solution contenant les monomères de pyrrole.

La réaction de polymérisation ne peut donc avoir lieu que si le monomère est oxydé. Par conséquent le dépôt se forme à l'anode à la condition que celle-ci soit portée à un potentiel suffisant pour que cette oxydation ait lieu. Plusieurs procédures électrochimiques permettent d'aboutir à ce résultat tel que : galvanostatique, potentiostatique ou potentiodynamique. En

plus, l'étude des voltampérogrammes cycliques est très intéressante car elle a permis d'identifier les espèces qui sont impliquées dans des réactions redox et elle donne d'autres informations sur la croissance des films polymères à l'électrode de travail.

La méthode de synthèse électrochimique du polypyrrole la plus utilisée dans ce travail sur une surface conductrice ou semiconductrice est la méthode potentiostatique. Pour la méthode voltampérométrique, nous l'avons utilisée pour observer la croissance du film polypyrrole sur la surface de TiO_2 .

5-2-1 Polymérisation de pyrrole par voltammétrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est une mesure électrochimique basée sur une variation contrôlée du potentiel électrique appliqué à l'électrode de travail. Pour obtenir un diagramme de voltampérométrie cyclique, le potentiel appliqué doit être varié suivant un cycle fermé, et on mesure le cycle que suit la variation du courant électrique par rapport à celle du potentiel. Ce type de voltampérométrie est utilisée pour étudier le transfert de charges aux interfaces.

Comme nous l'avons cité auparavant, le potentiel permettant l'oxydation du monomère pyrrole dans le cas d'une électrode de Pt est un potentiel égal ou supérieur à $600 \text{ mV}_{/\text{ECS}}$, une valeur plus élevée que le potentiel d'oxydation du polymère polypyrrole [5]. Cependant, on peut suivre la croissance de la couche mince du film PPy pendant la polymérisation électrochimique et cela par l'observation de voltampérogrammes cycliques.

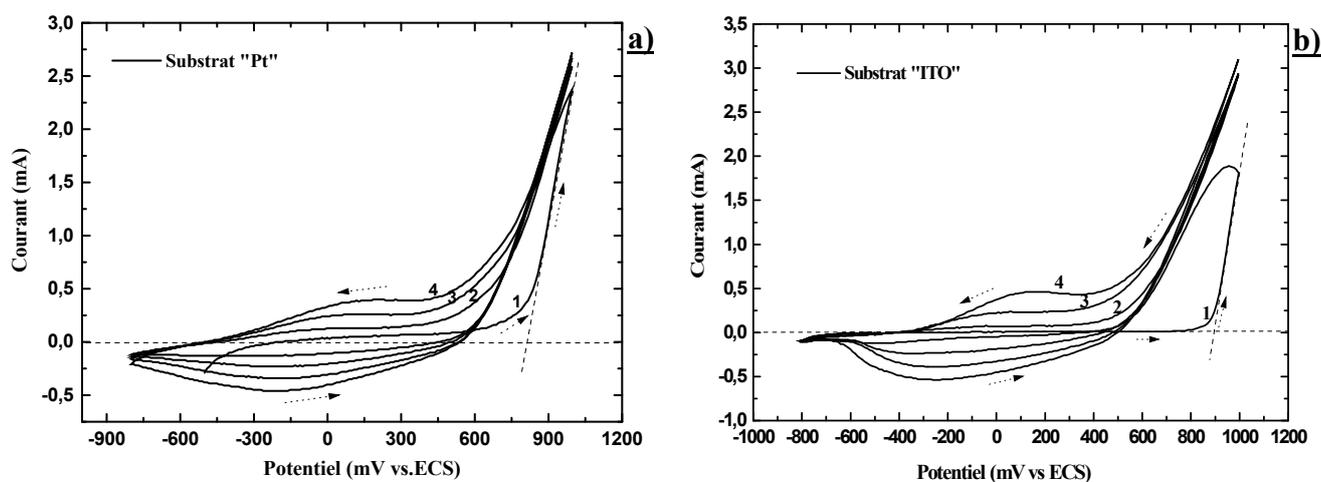


Figure 5-3. Voltampérogrammes cycliques obtenus lors d'un balayage répété des potentiels -800 à $1000 \text{ mV}_{/\text{ECS}}$ ($v_b = 50 \text{ mV/s}$), sur une électrode a) de Pt et b) d'ITO. La solution utilisée est de $(0.1\text{M}) \text{ LiClO}_4 + (0.1\text{M}) \text{ pyrrole}$

La figure 5-3 montre l'évolution des voltampérogrammes obtenus lors de balayage répétés du potentiel de -800 à 1000 mV_{/ESC} dans une solution de (0.1M) LiClO₄ + (0.1M) pyrrole pour une vitesse de balayage de 50 mV/s. Les électrodes de travail utilisées sont le Pt (Fig5-3-a) et l'ITO (Fig5-3-b).

Nous avons remarqué sur le premier cycle des caractéristiques I-V que le courant enregistré au cours du balayage anodique du potentiel commence à croître à partir de 700 mV_{/ECS} pour le platine et à partir d'environ 800 mV_{/ECS} pour l'ITO. Ces deux valeurs en potentiels correspondent aux potentiels onset permettant l'oxydation des monomères de pyrrole. En reproduisant le balayage (cas de plusieurs cycles), nous remarquons que le courant évolue et deux pics apparaissent sur les caractéristiques I-V où l'amplitude augmente dans chaque cycle. En fait, ces deux pics sont caractéristiques des réactions d'oxydo-réduction du film électroactif de polypyrrole qui croît à la surface de l'électrode de travail pendant le balayage du potentiel. Les pics d'oxydation du film polypyrrole apparaissent respectivement aux potentiels $V_{ox} \sim 144$ et 120 mV_{/ECS} pour le Pt et l'ITO et ceux de réduction apparaissent à $V_{red} \sim -205$ et -248 mV_{/ECS} (respectivement Pt et ITO). Le potentiel redox thermodynamique E° du système polypyrrole électroactif est calculé en faisant la moyenne entre V_{red} et V_{ox} . Dans la littérature, le potentiel thermodynamique mesuré dans ces conditions avec l'utilisation de l'acétonitrile comme solvant a été estimé à -0.2 V_{/ECS} [6,7], conforme à nos mesures.

Lors de la polymérisation par balayages successifs des potentiels nous avons choisi une gamme de potentiel qui nous permettra de conserver les propriétés électroactives du polymère formé sur nos substrats. Pratiquement, cela est faisable en imposant un potentiel permettant l'oxydation des monomères de pyrrole sans amener les réactions chimiques à produire une suroxydation du polymère, phénomène toujours observé lorsque le potentiel imposé est trop élevé. Dans le cas contraire, on détruit la conductivité du film, on passive l'électrode et on met ainsi fin à la croissance de la couche mince. C'est pourquoi le potentiel imposé ne doit pas dépasser la valeur du pic d'oxydation irréversible du monomère, un pic qui apparaît généralement au-delà de 1.1 V_{/ECS} [5].

Dans notre étude, nous nous intéressons à suivre l'évolution du film polypyrrole sur la surface de dioxyde de titane (surface semiconductrice) en la comparant avec les dépôts formés électrochimiquement sur Pt et ITO (substrats conducteurs). De ce fait, nous avons réalisé une

voltampérométrie cyclique sur l'électrode TiO₂/ITO sous illumination UV en conservant les mêmes conditions utilisées auparavant. Le voltampérogramme cyclique acquis sur le TiO₂ et présenté sur la figure 5-4 apparaît différent de ceux obtenus sur Pt et ITO. Ici les réactions électrochimiques ne peuvent avoir lieu que sous illumination UV (~ 351 nm). Nous remarquons au premier cycle du voltampérogramme que le courant anodique commence à croître à partir d'environ -600 mV_{/ESC}, une valeur à partir de laquelle l'oxydation photoélectrochimique des monomères pyrroles peut avoir lieu. En fait, au cours du balayage du potentiel au premier cycle de la caractéristique I-V un film mince de polypyrrole de caractère opaque commence à croître sur la surface et mène à une diminution considérable sur le courant enregistré au deuxième cycle. Cette diminution en photocourant est due à l'absorption de la lumière UV par le film polypyrrole, ce qui empêche cette dernière d'atteindre la surface de TiO₂ et par conséquent, le photocourant généré sera moins important.

Cependant, après le deuxième cycle et lors du balayage cyclique du potentiel entre -800 et 800 mV_{/ESC} nous avons observé une évolution sur le voltampérogramme cyclique due à la croissance du film électroactif de polypyrrole pour lequel nous avons remarqué l'apparition qu'un seul pic, observé sur le balayage cathodique du potentiel, contrairement aux voltampérogrammes obtenus sur le Pt et l'ITO qui ont montré la présence de deux pics, pics d'oxydation et de réduction de PPy. Pour le TiO₂, le pic apparent au balayage cathodique et situé à ~ -200 mV_{/ESC} est associé à la réduction du film PPy. Par contre, le pic d'oxydation du polymère n'apparaît pas au cours du balayage anodique. Probablement, cela est dû au fait que le potentiel d'oxydation du film polypyrrole dans le cas du substrat TiO₂ (pendant la polymérisation PEC) est inférieur aux potentiels enregistrés sur Pt et ITO (pendant la polymérisation EC) c-à-d inférieur à 120 mV_{/ESC}. Car nous avons remarqué qu'il y a une large différence en potentiel d'oxydation PEC (à partir de -600 mV_{/ESC}) et EC (supérieurs à 600 mV_{/ESC}) des monomères de pyrrole respectivement sur TiO₂ et Pt.

Cependant, sur le premier cycle des voltampérogrammes, nous avons remarqué la présence d'un large pic situé entre -150 et 0 mV_{/ESC}. Ce pic peut être la signature du TiO₂ anatase qui se présente aussi en absence des monomères pyrroles en solution, comme le montre la figure 5-1 et qui caractérise la photo-ré-oxxydation d'une espèce formée à l'obscurité en surface de l'électrode [8].

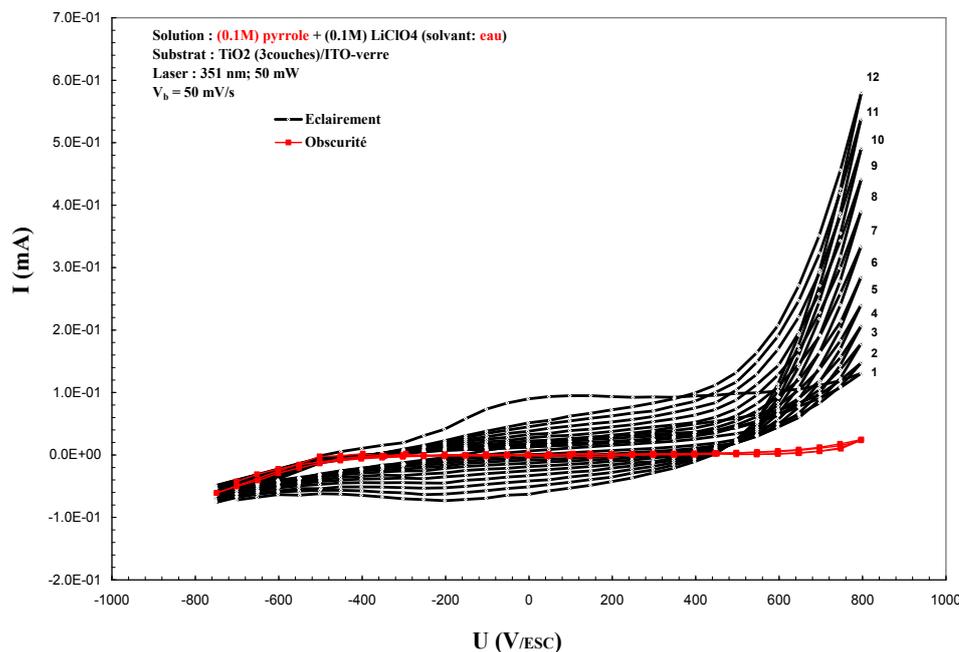


Figure 5-4 : Voltampérommes cycliques obtenus lors d'un balayage répété des potentiels -800 à 800 mV_{ECS} ($v_b = 50$ mV/s), sur une électrode de TiO₂/ITO. La solution utilisée est de (0.1M) LiClO₄ + (0.1M) pyrrole

5-2-2 Etude potentiostatique de la polymérisation de pyrrole

La méthode consiste à déposer directement un film polypyrrole sur l'électrode de travail (l'électrode TiO₂/ITO) en appliquant sur celle-ci un potentiel constant. La figure 5-5 montre la caractéristique $I(t)$ du courant anodique de la polymérisation photoélectrochimique du pyrrole. Les potentiels imposés aux électrodes de travail ont été fixés à 0, 200, 400 et 500 mV_{ECS}. L'épaisseur du film polymère est contrôlée par la quantité de charge transférée, Okano et Fujishima [9] ont estimé la vitesse de dépôt PEC du PPy à environ 0.5 à 0.7 μm par 100 mC/cm⁻², une valeur qui est largement supérieure de la vitesse de dépôt EC (0.2 μm par 100 mC/cm⁻²), car la polymérisation EC de PPy se fait à des potentiels plus élevées et par conséquent, possibilité de réaction parasite.

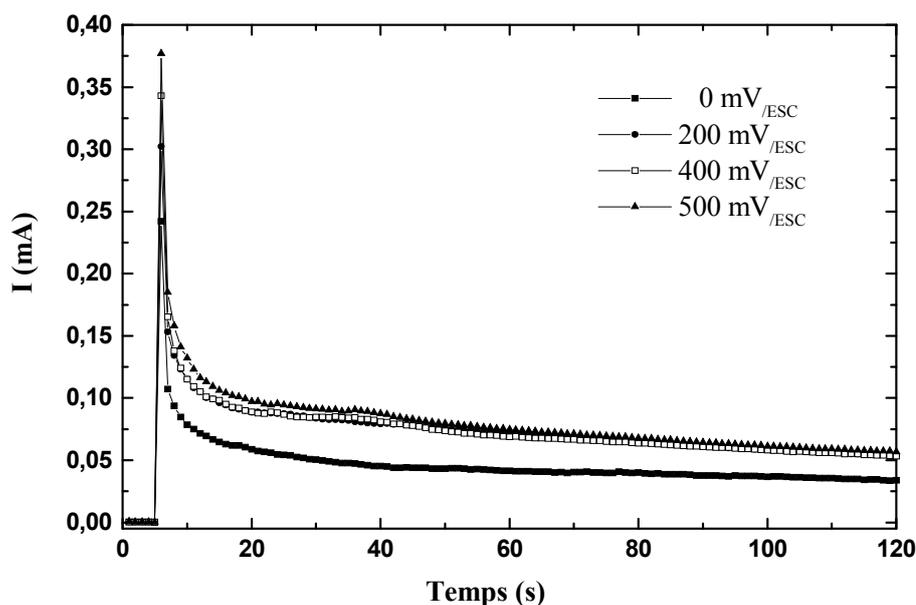


Figure 5-5 : La caractéristique I(t) pendant la photoélectrosynthèse du polypyrrole.

5-3 Caractérisation du film polypyrrole

5-3-1 Caractérisation morphologique et structurale du film PPy

a) Caractérisation par le microscope électronique à balayage (MEB)

Afin d'approfondir nos investigations sur le film déposé photoélectrochimiquement sur l'oxyde de titane par photocatalyse, des observations en MEB, couplées à des microanalyses EDX ont été effectuées. Nous montrons sur la figure 5-6 les photos MEB de la surface de l'ITO (a), de TiO₂ sur ITO (b) et du film polypyrrole sur TiO₂/ITO (c). Sur l'ITO (couche conductrice) on remarque la présence d'un mélange de deux éléments, qui correspond à un mélange de l'oxyde d'indium (In₂O₃) et de l'oxyde d'étain (SnO₂), dans la proportion massique typique est de 90% du premier et 10% du deuxième. Selon les proportions des deux éléments et les analyses ponctuelles EDX que nous avons réalisées sur les deux zones, nous pouvons dire que la zone claire correspond à (SnO₂), et la zone foncée présente (In₂O₃). Après le dépôt de TiO₂ (Fig5-6-b) nous avons procédé au dépôt d'une fine couche de carbone pour obtenir une surface conductrice et avoir une bonne image MEB de la surface semiconductrice de TiO₂. La photo MEB montre une surface homogène et rugueuse de ce dernier (TiO₂), une observation cohérente à ce que nous avons obtenu sur l'image AFM et les images en photocourant de TiO₂ présentées au chapitre 4. Ensuite, nous montrons les photos MEB du

film PPy sur TiO₂ qui a été synthétisé dans la solution de (0.1M) pyrrole + (0.1M) LiClO₄ en appliquant une polarisation de 600 mV_{/ESC}. La charge totale mise en jeu durant la synthèse est de 36 mC. Après le dépôt de PPy, deux photos MEB ont été prises, l'une en électrons secondaires (SE) sensible à la topologie de la surface et l'autre en électrons rétrodiffusés (BSE) sensible à la nature chimique du film analysé. Selon ces photos, nous avons remarqué que le film PPy est compact et moyennement homogène avec une surface caractérisée par un arrangement de pics et de vallées plus la formation des plis macroscopiques apparentes sur la surface et qui varient en taille. En plus, on a remarqué à partir du MEB et à l'œil nu qu'il n'y a ni fissures ni détachement du film PPy du substrat, ce signifie que la qualité du polymère est bonne.

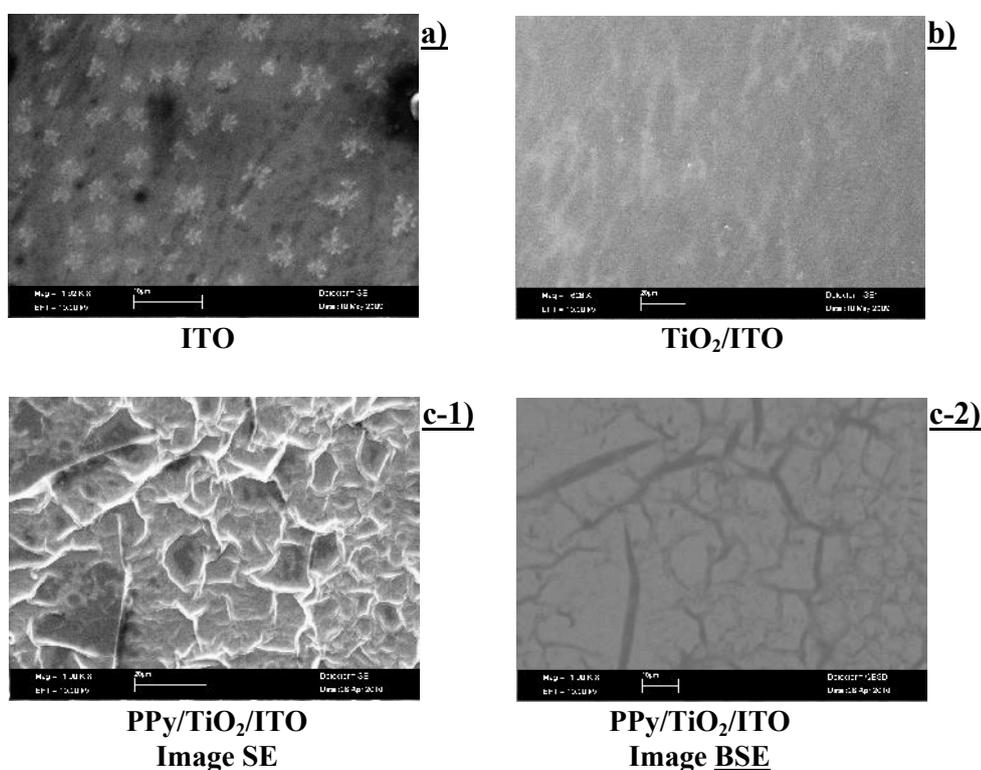


Figure 5-6 : Images MEB prises sur les surfaces constituant la structure PPy/TiO₂/ITO

b) Microanalyse EDX

La Microanalyse du film déposé, réalisée pendant la prise de la photographie par MEB, a confirmé la formation de polypyrrole avec ses principaux constituants à l'exception de l'hydrogène car l'outil utilisé ne permet pas de visualiser les éléments légers tels que

l'hydrogène. Les microanalyses ont été prise sur deux endroits différents de l'échantillon sans et avec le dépôt polypyrrole car elles montrent la présence des constituants de polypyrrole en plus de ceux de son support (TiO₂/ITO). La figure.5-7-a, présente le spectre EDX de la structure TiO₂/ITO qui montre des pics de diffraction K_α et K_β de l'élément Ti respectivement à 4.58 et 4.99 keV, un autre pic intense de l'élément O (K_α) à 0.526 keV qui sont caractéristiques du film TiO₂. Pour les autres éléments qui sont sur le même spectre EDX, ils correspondent aux éléments de la couche ITO et le verre. Cependant, la présence de l'élément de carbone peut être due à la fine couche de carbone déposée sur le TiO₂ pour la prise d'imagerie au MEB et le Si est la signature du verre.

Sur le spectre de la structure PPy/TiO₂/ITO (Fig 5-7-b), en plus des pics de diffraction précédents, de nouveaux pics apparaissent tel que le pic à 0.348 keV de l'élément «N» et un autre à 0.232 keV de celui du «C» qui sont plus intenses en présence de PPy. Ces deux pics sont caractéristiques de la chaîne polypyrrole qui comporte les éléments H, le C et N. En plus, deux autres pics sont observés à 2.67 et 2.92 keV, représentant respectivement les diffractions K_α et K_β de l'élément «Cl», signature de la présence des contre ions (les dopants) ClO₄⁻ dans le film polypyrrole.

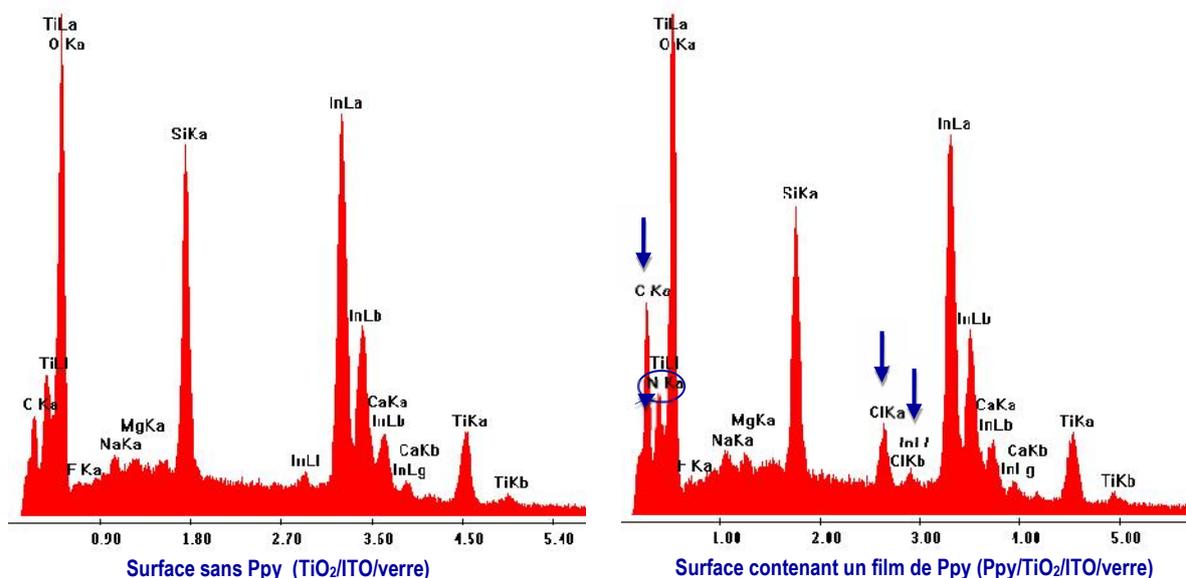


Figure 5-7 : Analyses EDX de l'échantillon précédent en deux endroit de la surface, sans et avec dépôt de Ppy.

c) Spectroscopie Raman, analyse structural

La spectroscopie Raman a été utilisée dans ce travail pour corrélérer la structure moléculaire du film polymère (PPy) à ses propriétés conductrices. Dans un premier temps, nous avons analysé la structure chimique de deux films de polypyrrole, le premier a été déposé EC sur Pt et l'autre PEC sur TiO₂, comme nous le montrons sur la figure 5-8. Le but était de confirmer que la structure du film produit photoélectrochimiquement sur le TiO₂ correspond au polypyrrole et que sa structure est semblable à celle d'un film PPy réalisé électrochimiquement sur Pt. Selon nos résultats, les deux spectres Raman obtenus sous excitation laser de 514 nm montrent les mêmes pics de vibration des liaisons chimiques pour les deux méthodes de dépôt PPy, en plus, ils sont similaires à ceux rapportés dans la littérature [10,11]. Nous avons joint sur la figure 5-8-b un spectre Raman typique d'un film PPy auquel nous montrons la citation des bandes proposées par Furukawa et al [10].

Selon la littérature, le pic situé entre 1550 et 1630 cm⁻¹ sur les spectres représente l'élongation de la bande C=C de PPy. Souvent, ce pic est décomposé en deux pics. Le premier est situé approximativement à 1610 cm⁻¹, qui représente le film PPy à l'état oxydé, et l'autre vers 1560 cm⁻¹, qui indique l'état réduit du film. Généralement, ce pic se décale vers les faibles nombres d'onde lorsque la longueur de la chaîne conjuguée du polymère augmente [11]. Cependant, les plus longues chaînes de polymère sont contributives à une conduction plus élevée de PPy [12]. Pour le double pic situé à environ 1052 et 1084 cm⁻¹ est associé à la déformation dans le plan des liaisons C-H du film PPy. Les deux autres pics situés à 938 et 984 cm⁻¹ sont attribués à la déformation dans l'anneau pyrrole (ring déformation) associés respectivement au dication (dipolaron) et au radical cation (polaron) [10,13,14]. Ces pics sont les plus sensibles aux conditions expérimentales et les plus analysés par les expérimentateurs de ce domaine. Cependant, Il y a un autre double pic à 1325 et 1380 cm⁻¹, caractéristique du mode d'élongation de l'anneau (ring stretching) de Pyrrole [15,16] et leur intensité dépend de l'épaisseur du film PPy [17].

Ces observations confirment non seulement la synthèse de PPy par voie photoélectrochimique sur TiO₂, mais elle montre aussi que le dépôt a la structure conjuguée typique de la chaîne PPy.

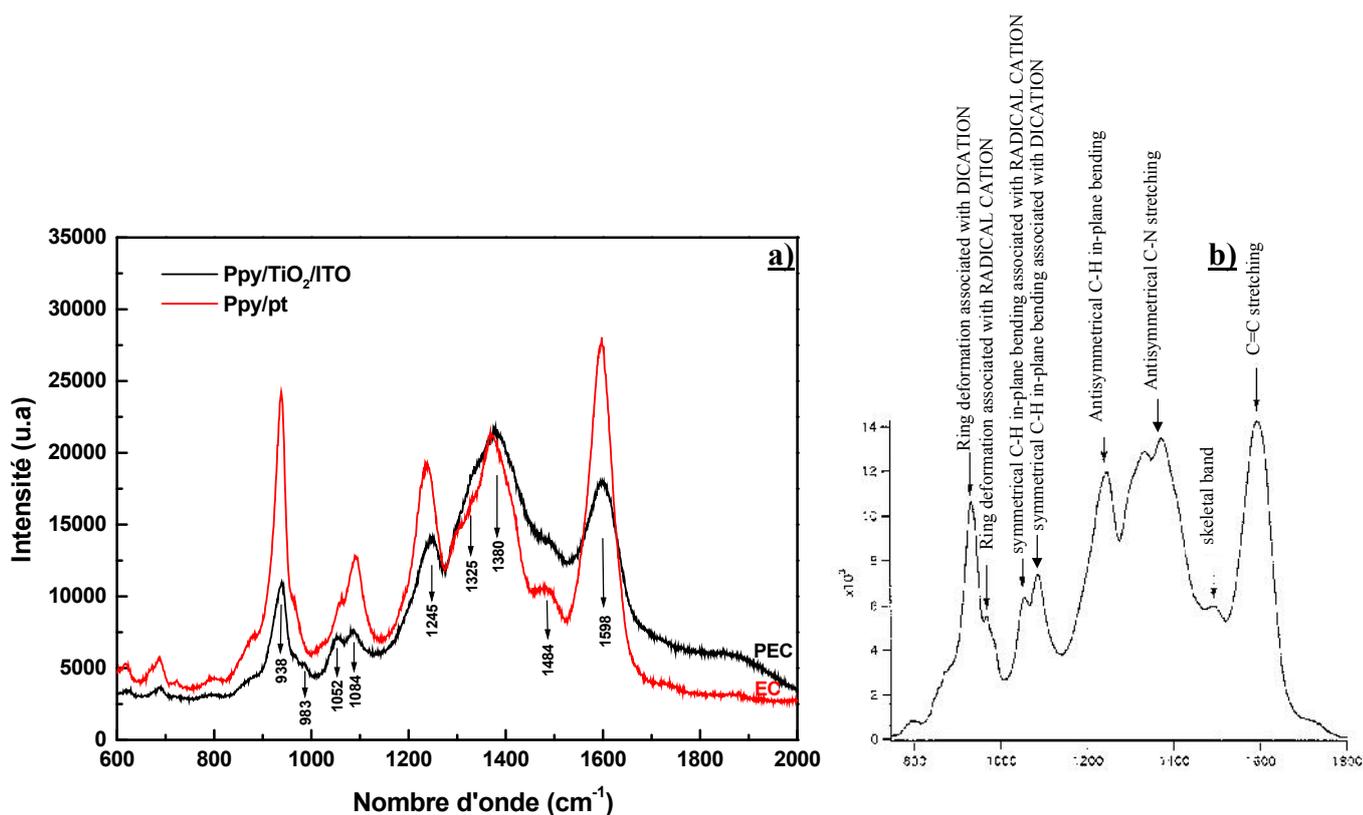
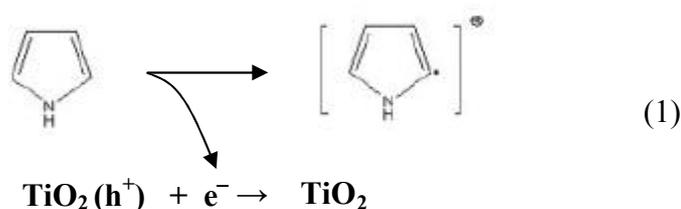


Figure 5-8 : Spectres Raman de films polypyrrole déposés (a-1) **EC** sur Pt, (a-2) **PEC** sur TiO₂/ITO
b) la citation des bandes proposées par Furukawa et al [10].

Discussion sur le mécanisme réactionnel :

La synthèse de PPy est toujours réalisée par polymérisation oxydative. La première étape consiste à oxyder le monomère pyrrole pour avoir un radical cation de pyrrole, qui est la clé permettant la polymérisation ultérieure, car le PPy est formé par des réactions de couplage en commençant par le cation pyrrole [18,19]. Dans cette étude, l'éclairement dans l'UV (351 nm) est suffisant pour exciter le TiO₂ et produire des paires d'électrons dans la bande de valence et des trous dans la bande de conduction. Et comme le trou photogénéré peut être considéré comme ayant un pouvoir oxydant puissant, nous considérons que la polymérisation actuelle du pyrrole correspond à une polymérisation précédée par photocatalyse. Le processus réactionnel proposé en se basant sur la littérature est le suivant :

Le pyrrole est oxydé par le TiO₂ photo-excité par la perte d'un électron- π , donnant lieu à un radical cation de pyrrole, comme indique la réaction (1).



La réaction de couplage de deux cations pyrrole va conduire au dimère du pyrrole suivi de l'élimination de deux ions hydrogènes [18,19]. Ensuite, celui-ci va s'oxyder selon le même principe et les réactions de couplage vont se dérouler étape par étape entraînant l'élongation de la chaîne oligomérique de polypyrrole selon le mécanisme proposé par l'équipe de A. F. Diaz [20] (Schéma 5.1).

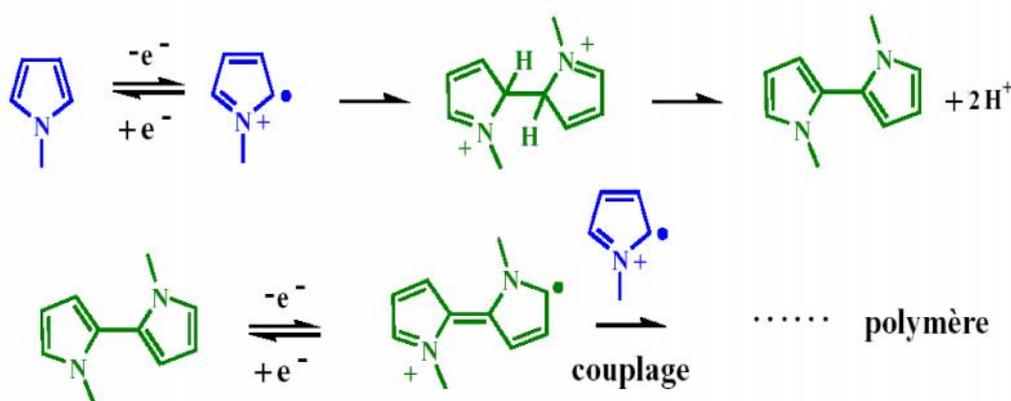


Schéma 5.1 : Processus d'oxydation et de polymérisation du pyrrole [20]

Comme tout polymère conducteur électronique, le polypyrrole est un semiconducteur constitué de chaînes organiques conjuguées comportant une alternance de simples et doubles liaisons. Le recouvrement des orbitales π de chaque monomère entraîne la formation d'une orbitale moléculaire où les charges peuvent circuler dans la chaîne et ainsi assurer sa conductivité, qui peut atteindre celle des métaux (entre 10^{-2} et $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et cela en présence de dopants (les anions) dans le polymère. Nous obtenons une telle conductivité lorsque les trous photogénérés dans la bande de valence de TiO₂ oxydent directement les monomères de pyrrole. Par contre, ces trous peuvent oxyder ces derniers indirectement par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles OH \cdot qui vont mener à la formation d'un film polypyrrole de caractère isolant qui limitera sa croissance. Pour cette raison, la caractérisation des différentes propriétés chimiques (structurales), électro et photo-électrochimiques de ce film semble importante.

5-3-2 Comportement redox du film PPy

L'étude du comportement redox à l'interface PPy/électrolyte a été réalisée pour vérifier la réactivité et l'état du film PPy issue de l'activation des propriétés photocatalytiques de TiO₂. Dans ce but, nous avons combiné deux techniques, l'électrochimie et la spectroscopie Raman à travers lesquelles nous pouvons obtenir des informations sur les propriétés électrochimiques du film PPy et étudier le dopage et le dédopage de ce dernier en suivant le processus de transfert des anions entre l'électrolyte et le film afin de corrélérer la structure moléculaire du film polymère à ces propriétés conductrices.

a) Caractérisation électrochimique

La figure.5-9 montre le voltampérogramme cyclique résultant dans une solution aqueuse de (0,1M) LiClO₄ à une vitesse de balayage de 50 mV/s où l'électrode de travail est PPy/TiO₂/ITO. Le film PPy déposé sur TiO₂/ITO a été obtenu photoélectrochimiquement en maintenant le potentiel de l'électrode à 600 mV (vs ESC) pendant 10 min dans une solution de (0,1M) LiClO₄ + (0.1M) pyrrole. Avant le dépôt de PPy nous avons remarqué qu'aucun transfert de charge n'a eu lieu au niveau de l'interface électrode/électrolyte (TiO₂/(0,1M) LiClO₄), le courant est quasiment nul. Par contre, après le dépôt de film PPy, nous avons remarqué que le voltampérogramme résultant montre la présence d'un courant anodique et d'un courant cathodique, accompagnés par un changement de couleur du film PPy, généralement, du noir bleuté à l'état dopé (ou oxydé) vers le jaune foncé à l'état réduit [21]. Egalement, la courbe montre la présence de deux pics bien définis d'un système réversible à 220 et -440 mV_{ESC} qui correspondent respectivement à l'état dopé et non dopé de PPy. Ce voltampérogramme montre clairement l'apparition du processus de dopage (oxydation) et dédopage (réduction) électrochimique du film PPy durant le balayage aller-retour du potentiel [22]. Par conséquent, le film de polypyrrole peut être considéré comme ayant une conductivité électrique variable en raison de la variation de quantité d'anion ClO₄⁻ incorporée dans le PPy et qui dépend du potentiel imposé. D'autre part, et selon Okano et Fujishima les courants enregistrés montrent un caractère de contact presque ohmique entre le TiO₂ et le film PPy [22].

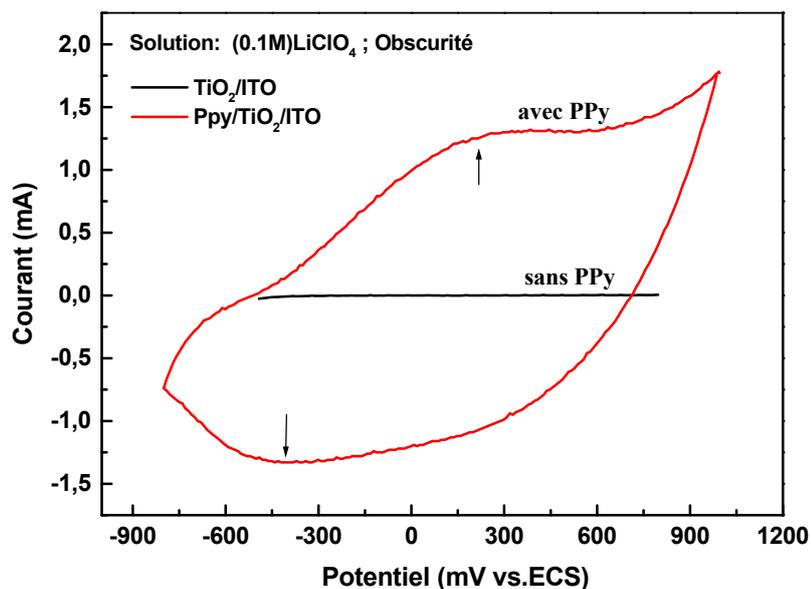


Figure 5- 9 : Voltampérogrammes cycliques de l'électrode TiO₂/ITO sans et avec le film PPy réalisés dans une solution de (0,1M) LiClO₄ à une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Dans le cas de plusieurs cycles I-V (Fig5-10), nous avons remarqué que la charge de l'oxydation anodique et de la réduction cathodique est la même pour les différents cycles (le courant enregistré est le même), seule une très légère différence peut être observée entre le premier et le sixième cycle, indiquant que le film PPy est tellement stable qu'il ne se dégrade pas.

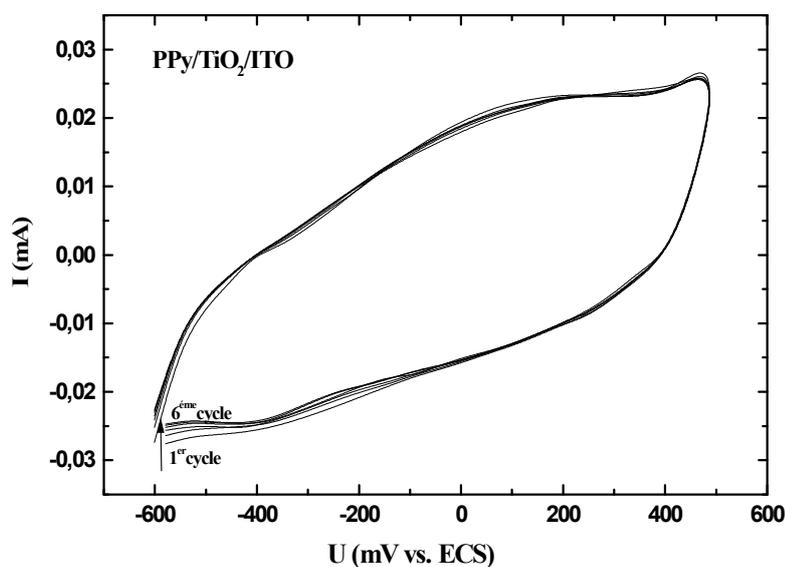


Figure 5-10 : Plusieurs cycles I-V de l'électrode PPy/TiO₂/ITO relevés dans les mêmes conditions précédentes.

b) Caractérisation par spectroscopie Raman

Dans cette partie, nous avons combiné la spectroscopie Raman et la voltampérométrie cyclique en imposant différents potentiels d'abord dans le sens cathodique puis anodique. Pour cette raison, nous avons utilisé une cellule photoélectrochimique destinée spécialement à la spectroscopie Raman plus un objectif à immersion. De plus, nous avons utilisé dans cette analyse une solution de (0,1M) LiClO₄. En fait, la combinaison de ces deux techniques d'analyse nous a permis d'effectuer des mesures in-situ par spectroscopie Raman pendant le changement des propriétés électrochimiques du film PPy. Autrement dit, d'étudier la structure et le processus de dopage-dédopage de notre polymère et les changements observés pendant son passage de l'état oxydé vers l'état réduit et vice versa. Le film PPy analysé par ce processus a été réalisé dans les conditions citées auparavant.

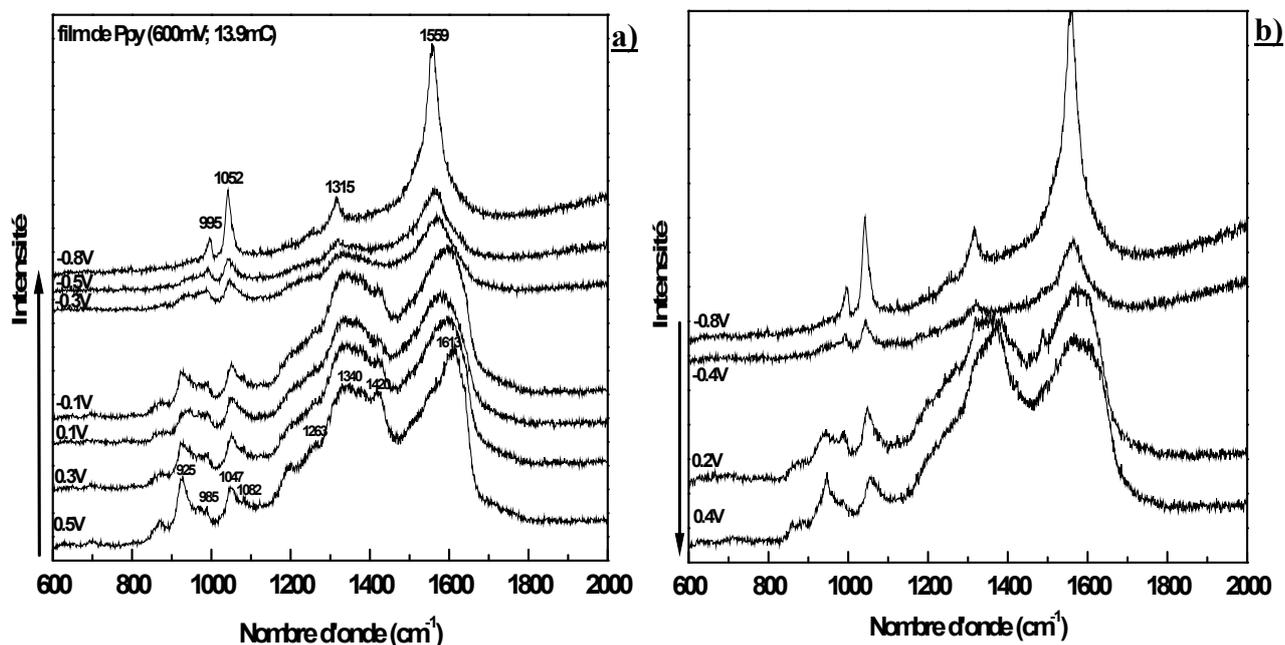


Figure 5-11 : Les spectres Raman in-situ d'un film PPy sur TiO₂/ITO pris à différents potentiels dans une solution de (0.1M) LiClO₄ a) sens cathodique, b) sens anodique. Le film PPy a été synthétisé PEC à 600 mV_{/ESC} pour une charge totale de 13.9 mC.

La figure 5-11 montre les spectres Raman in-situ obtenus à différents potentiels pendant le balayage aller-retour selon la caractéristique I-V. Les analyses Raman ont été relevées tous les 200 mV_{/ESC} pendant le balayage cathodique et tout les 400 mV_{/ESC} au balayage anodique pour

un temps de temporisation de 5 min. La figure 5-11 montre clairement le changement obtenu sur spectre Raman lié au changement de la structure du film PPy dans le cycle redox. Ce changement a été observé sur les intensités des pics et sur leur faible décalage pendant le balayage du potentiel imposé. En plus, les spectres enregistrés pendant le balayage anodique se distinguent facilement de ceux enregistrés durant le balayage cathodique à travers la différence des intensités des pics de même nombres d'ondes, résultat similaire à ceux obtenus à la littérature pour un film PPy, réalisé électrochimiquement sur Pt [23,24].

Le tableau suivant montre les intensités des pics à différents potentiels, relevées à partir des spectres de balayage cathodique. Les calculs ont été effectuées après la décomposition Lorentzienne des pics par les logiciels «Origin» et «Renishaw WiRE 2.0».

Tableau n°5.1 : Le rapport des intensités des pics sensibles aux potentiels imposés

Potentiel imposé (mV vs. ECS)	I_{1613}/I_{1559}	I_{1082}/I_{1052}	I_{925}/I_{995}
500	0.9	0.86	1.5
100	0.57	0.86	1.09
-300	0.05	0.57	0.89
-800	0.26	0.13	0.42

Parmi les pics les plus sensibles à ces conditions on a : un pic centré sur la gamme 1550-1620 cm⁻¹, qui présente le mode « backbone stretching » de la bande C=C [25,26]. Ce pic est composé de deux pics caractéristiques de l'état redox de PPy. Le pic situé à 1613 cm⁻¹, présente l'état oxydé du film PPy, qui apparaît plus nettement au balayage anodique que celui de 1559 cm⁻¹. Ce dernier, est associé au PPy dans son état réduit, qui domine le plus durant le balayage cathodique. Le rapport d'intensités de ces deux bandes, I_{1613}/I_{1559} , diminue de 0,90 à 0,26 lorsque le potentiel imposé passe de 500 à -800 mV_{ECS}. Le résultat est cohérent avec les travaux effectués par Nguyen, Liu et al sur l'électrode PPy/Pt [23,24].

Deux autres pics, sensibles aux variations de potentiel imposé, situés à environ 925 et 995 cm⁻¹, représentant la « ring déformation » associés respectivement au dication (dipolaron) et au radical cation (polaron) [27.28.29]. Au balayage anodique, la bande de 925 cm⁻¹ apparaît

plus intense que la bande 985 cm⁻¹, et vice versa, la bande associée au radical cation (995cm⁻¹) apparaît plus nettement que celle associée au dication au balayage cathodique surtout à -800 mV_{ECS}, le rapport d'intensité (I_{925}/I_{995}) diminue de 1,5 au 0,42 pour un balayage cathodique du potentiel imposé de 500 vers -800 mV_{ECS}.

L'autre double pic à ~ 1052 et 1082 cm⁻¹ est associé à la déformation dans le plan des liaisons C-H [30]. Au cours de balayage cathodique, la bande située à 1080 cm⁻¹ apparait moins intense que celle situé à 1050 cm⁻¹ et le rapport des deux intensités décroît de 0.86 à 0.13 pour un potentiel qui varie de 500 à -800 mV_{ECS}.

Ces résultats montrent que la teneur dipolaron (dication) et le niveau de dopage du film PPy diminue au cours du balayage cathodique du potentiel et ils présentent une forte relation avec ce dernier (le potentiel imposé).

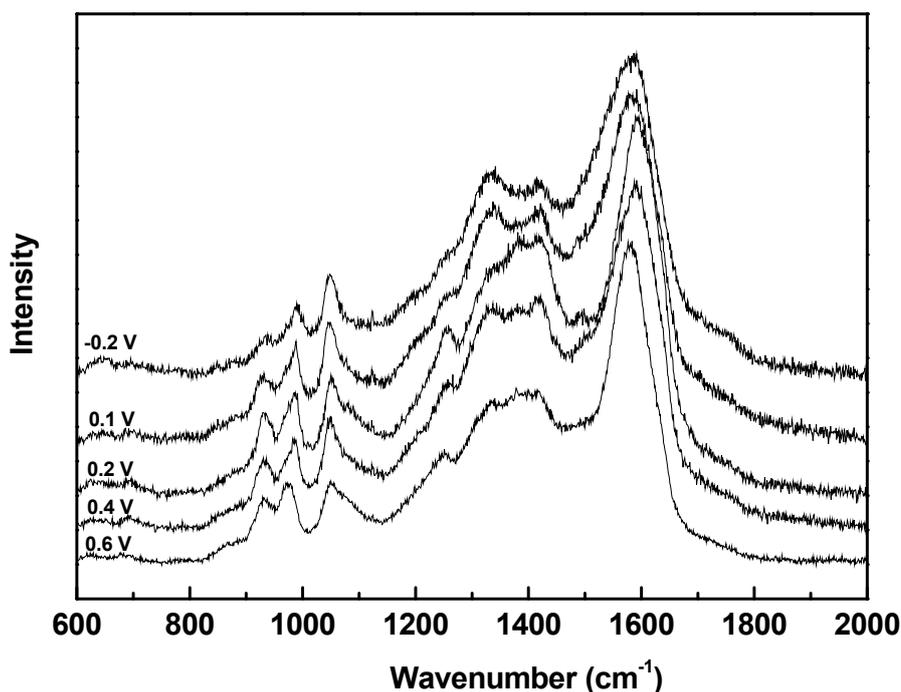
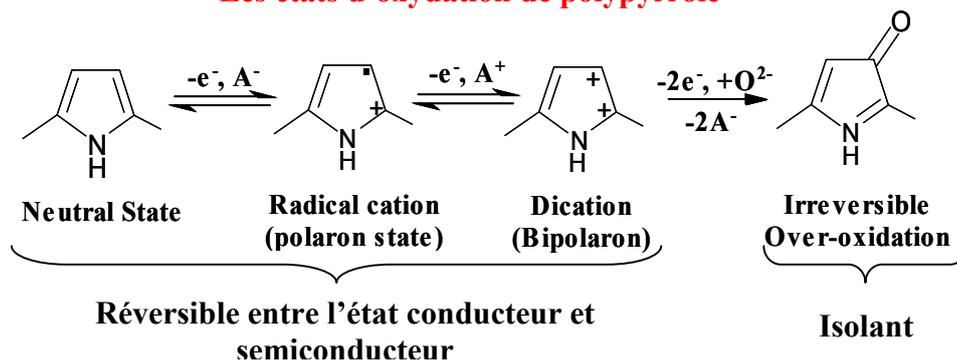


Figure 5-12 : Les spectres Raman ex-situ de films PPy synthétisés PEC sur des électrodes de TiO₂/ITO à différents potentiels à partir d'une solution de (0.1M) LiClO₄ + (0.1M) pyrrole.

La charge totale est de 36 mC.

Les états d'oxydation de polypyrrole



D'autres mesures ex-situ ont été accomplies par spectroscopie Raman sur des films PPy réalisés respectivement à 600, 400, 200, 100 et -200 mV_{ECS} sur TiO₂/ITO. Les films PPy ont été déposés PEC pour une charge totale de 36 mC (Fig.5-12). Les mêmes observations remarquées sur les spectres Raman in-situ ont été relevées sur les spectres Raman ex-situ, un shift sur certain pics et une variation de leurs intensités en fonction du potentiel imposé. La différence réside dans les rapports des intensités des pics caractérisant l'état oxydé et réduite du film PPy.

En général, la surface du film PPy devient rugueuse ou lisse et homogène selon l'état redox de ce dernier c-à-d selon le film s'il se trouve dans son état oxydé ou réduit. D'après Liu et al [24] ce changement dans la morphologie résulte de l'action répulsive entre les unités oxydées du film PPy. Dans la littérature, la morphologie du film de PPy a montré une dépendance des conditions de préparation du film [31,32,33,34,35] (potentiel appliqué, type de dopant, temps de polymérisation...). Aussi, nous avons analysé, la morphologie de la surface des films PPy obtenus à 600, 200 et -200 mV_{ECS} par microscopie électronique à balayage (figure.5-13). Les images MEB ont révélées un changement de la morphologie des films PPy en fonction du potentiel appliqué qui comprend l'état oxydé et réduite du polymère. Les photos MEB du film obtenu à 600 mV_{ECS} (Fig.5-13.a) montre une structure rugueuse tridimensionnelle en surface avec l'existence de pics et de vallées et la présence des "plis" macroscopiques apparents qui varient en taille. Cependant, nous avons remarqué que pour les films réalisés à 200 et -200 mV_{ECS} (Fig.5-13.b et C) la surface devient progressivement plus homogène, lisse et dense lorsque le potentiel devient plus cathodiques. En fait, ces images MEB montrent que la morphologie du film PPy change en fonction du potentiel appliqué, ce changement est lié à la concentration en anions dans la matrice du polymère et peut être aussi dû à l'action de répulsion entre les unités oxydées du polymère, qui n'apparaissent pas à l'état réduit, et qui jouent un rôle sur l'épaisseur du film.

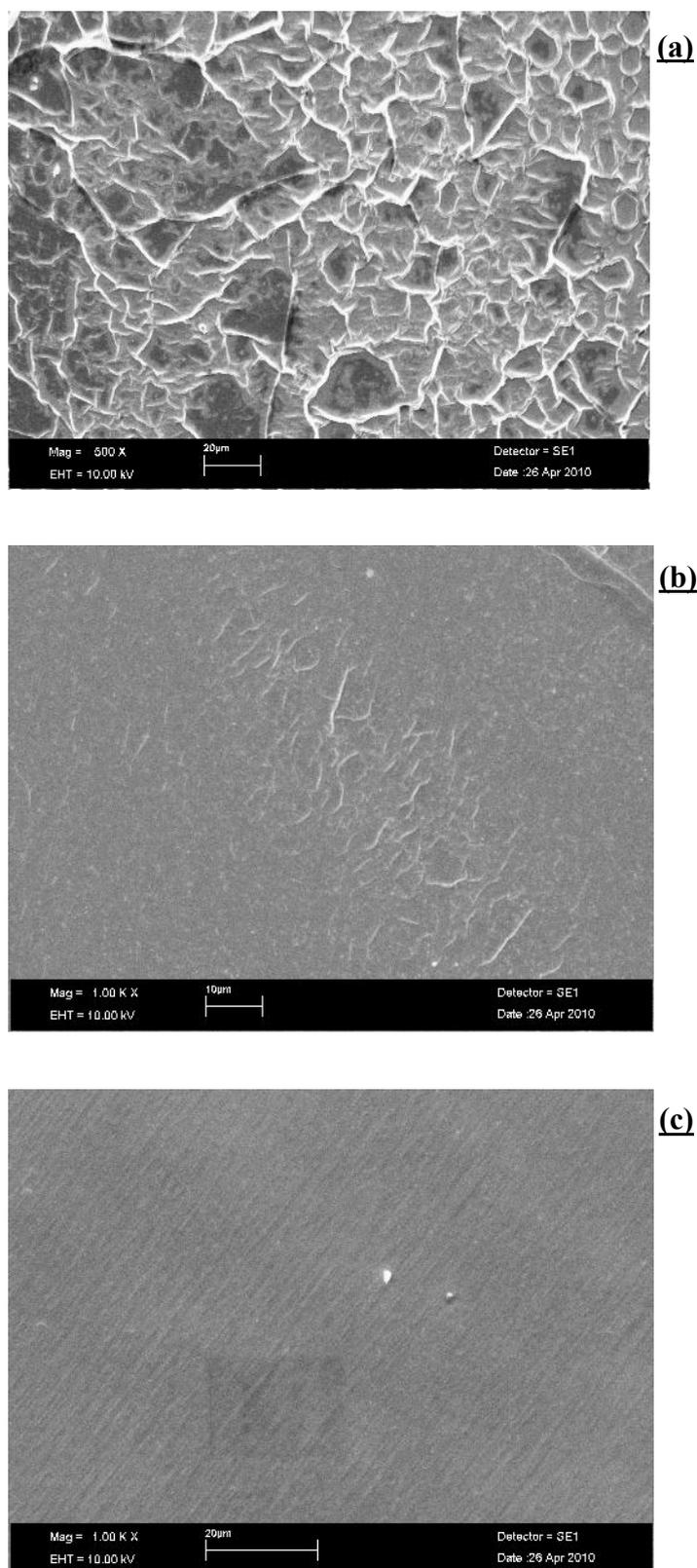


Figure 5-13: Photos MEB de films PPy déposés PEC sur la surface de TiO₂, synthétisés à (a) 600, (b) 200 and (c) -200 mV_{ECS} (la charge totale de la synthèse est de 36 mC).

5-3-3 Propriétés photosensibles

Le polypyrrole est un polymère qui possède deux pics sur sa caractéristique électrochimique, un pic d'oxydation et un pic de réduction. Sous une polarisation anodique le film PPy est conducteur et n'est plus photoactif. Cependant, le pic de réduction se situe en un potentiel qui permet d'obtenir l'état réduit du film PPy et qui possédera ainsi des propriétés semiconductrices. Nous avons caractérisé la photosensibilité de notre film PPy à l'état réduit dans une solution aqueuse de (0.1M) LiClO₄. La première étape consiste à maintenir l'électrode de travail (PPy/TiO₂/ITO) à une polarisation de -800 mV_{/ECS} (polarisation cathodique) pendant 15 min sous barbotage Ar, afin d'obtenir l'état réduit et le caractère semiconducteur du film polypyrrole. Le choix du potentiel imposé situé entre -800 et -440 mV_{/ECS} (le potentiel du pic de réduction) a été déterminé après plusieurs essais à différents potentiels cathodiques car la réponse PEC de PPy a été noyée dans la réponse de TiO₂. La seule valeur qui a permis d'obtenir une photosensibilité liée beaucoup plus au PPy qu'au TiO₂ (une réponse PPy apparente devant la réponse de TiO₂) est de -800 mV_{/ECS}.

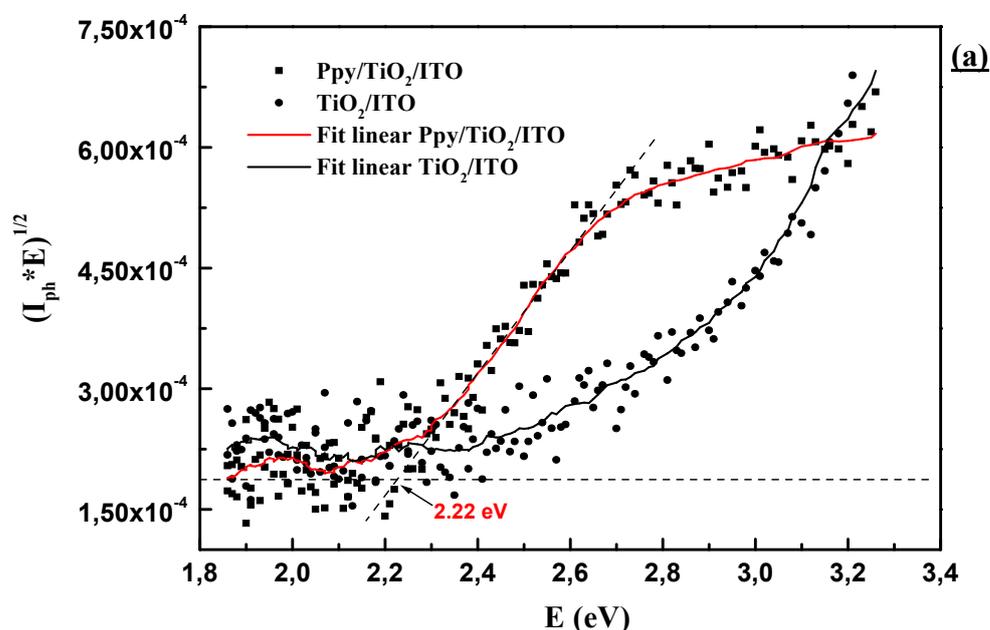


Figure 5-14 : $(I_{ph} \times E)^{1/2}$ en fonction de l'énergie de la structure TiO₂/ITO avec et sans PPy ($U = -800 \text{ mV}_{/ECS}$).

La figure.5-14 montre la photocaractéristique en énergie, sous forme $(I_{ph} \times E)^{1/2}$ en fonction de l'énergie du faisceau lumineux, de la structure TiO₂/ITO sans et avec le PPy en surface. Cette

représentation permet de déterminer l'énergie de gap de la structure étudiée en faisant l'extrapolation à zéro de la partie linéaire. Selon la figure 5-14, l'énergie de gap du film PPy à l'état réduite est estimée à 2.22 eV, une valeur proche de celle indiquée dans la littérature [36]. En plus, avoir une réponse à une polarisation cathodique et non à une polarisation anodique est un caractère typique d'un semiconducteur de type-p. Pour examiner cette observation, nous avons réalisé également une photocaractéristique en potentiel pour une excitation dans le visible (488 nm).

La réponse en photocourant résultant de la structure PPy/TiO₂/ITO à différents potentiels est présentée sur la figure.5-15. Sur cette dernière on constate rapidement le type de semiconducteur analysé qui montre une réponse cathodique importante en photocourant par rapport à la réponse anodique, un comportement lié au SC de type-p. On remarque aussi que la structure PPy/TiO₂/ITO à une réponse maximale à -500 mV_{ECS}, potentiel proche de celui de l'état de la forme réduite de la caractéristique I-V du film PPy.

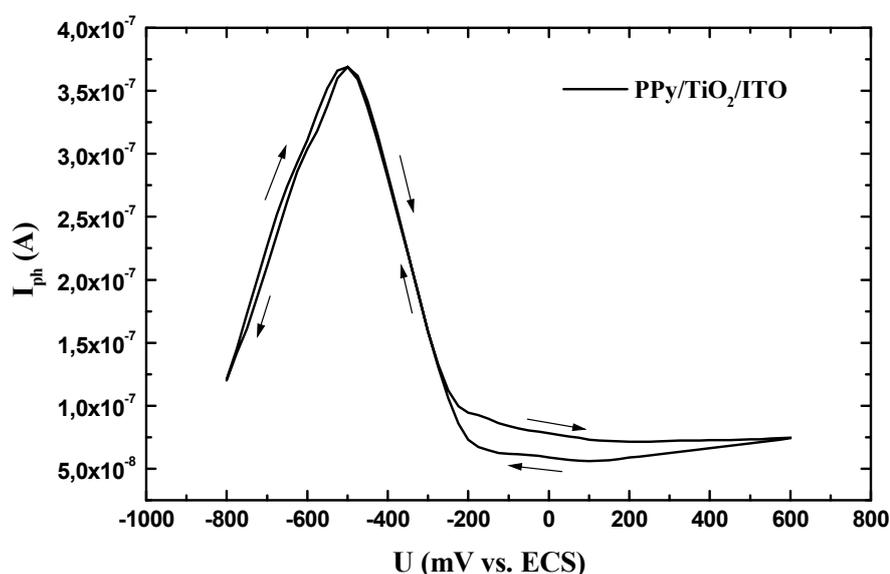


Figure 5-15. Photocaractéristique en potentiel de la structure PPy/TiO₂/ITO, $\lambda = 351$ nm.

Les caractérisations photosensibles (I_{ph} -E et I_{ph} -V) ont été complétées par une autre mesure photoélectrochimique à laquelle nous avons comparé les réponses cathodique en photocourant de la structure TiO₂/ITO à la structure PPy/TiO₂/ITO. Nous avons appliqué sur ces deux

structures, deux excitations lumineuses de 488 et 501 nm (Fig.5-16). Le potentiel imposé à l'électrode de travail a été maintenu à $-800 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ dans la solution précédente. Selon la figure 5-16, nous avons remarqué que, sous l'excitation de 501 nm, les deux structures donnent des réponses en photocourant en fonction du temps. La réponse de la structure en présence du PPy est légèrement supérieure en absence de PPy en surface. Cependant, quand on passe à l'excitation 488 nm (énergie lumineuse supérieure) la réponse de TiO₂/ITO diminue et celle de PPy/TiO₂/ITO augmente jusqu'à atteindre le double de sa valeur initiale à l'excitation 501 nm. La différence observée sur les deux phases montre clairement que la réponse en photocourant est liée au film PPy, qui révèle que ce dernier est sensible à la lumière visible et de caractère semiconducteur à l'état réduit.

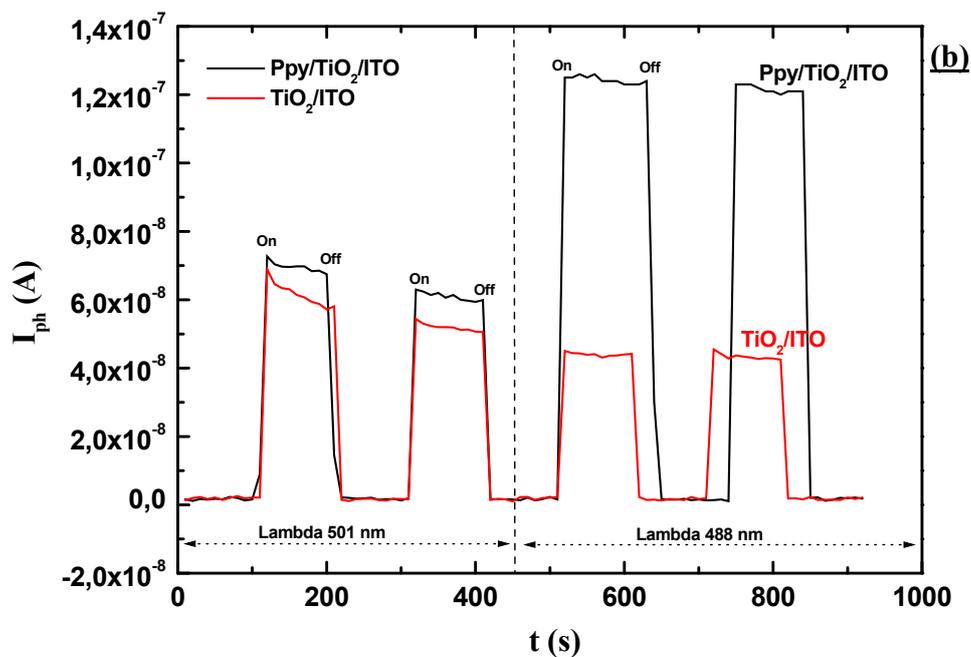


Figure 5-16. Réponse temporelle en photocourant à $-800 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ sous deux excitations lumineuses (488 et 501nm) des structures TiO₂/ITO et Ppy/TiO₂/ITO, la solution utilisée est de (0.1M) LiClO₄.

5-4 Conclusion

La synthèse d'un film PPy peut avoir lieu sélectivement par PEC sur des zones éclairées de la surface de TiO₂ lorsqu'on impose un potentiel entre -600 et $800 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ à l'électrode dans une solution contenant les monomères de pyrrole. Le polymère résultant (PPy) possède des

propriétés photoélectrochimiques et structurales intéressantes et sa morphologie présente un changement en fonction du potentiel appliqué. Ce changement est lié à la teneur en anions dans la matrice du polymère et probablement à l'action de répulsion entre les unités oxydées du polymère, qui n'apparaissent pas à l'état réduit.

Les réactions d'oxydoréduction des espèces en solution qui se produisent sur la surface de PPy ont été analysées par voltampérométrie cyclique et spectroscopie Raman. Les résultats confirment que le film a la structure conjuguée typique de PPy et une réactivité redox ce qui nous a permis de le considérer comme système réversible. D'autre part, des informations spécifiques ont été relevées sur l'état du film PPy et son niveau de dopage en fonction du potentiel imposé. Les spectres Raman ont montré un changement dans les intensités des pics à différentes polarisations, ce changement résulte du mécanisme d'échange d'anions (ClO₄⁻) entre la matrice polymère et la solution ce qui fait de lui un film de conductivité électrique variable selon la quantité d'anion incorporée dans ce dernier. En plus, le film PPy à l'état réduit, et sous éclairage dans le visible, montre des propriétés photosensibles faisant de lui un semiconducteur de type-p d'énergie de gap de 2.2 eV.

Enfin, ces résultats confirment que le film PPy obtenu PEC possède les mêmes propriétés que celles d'un film PPy synthétisé EC et qu'il ne montre aucune dégradation ou suroxydation par effet photocatalytique du TiO₂.

REFERENCE

1. S. Asavapiriyant, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena and D. Pletcher, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 177, 229 (1984).
2. M. Okano, E. Kikuchi, K. Itoh, A. Fujishima., *J. Electrochem. Soc.*, July 1988; Vol. 135, No. 7, 1641- 1645.
3. A. Fujishima, K. Honda and C. Kikuchi ; *Nippon Kagaku Zasshi*, 72, 108 (1969).
4. A. Fujishima and K. Honda; *Nature*, 238, 37 (1972).
5. C. Mariet. Thèse ; Préparation de sources minces d'émetteurs alpha à l'aide de films polypyrrole fonctionnalisés, Université Pierre et Marie Curie, 1999.
6. E.M. Genies, G. Bidan , and A.F. Diaz., Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1983 . 149 : p . 101-113 .
7. A.F. DIAZ, et al., Electrochemistry of conducting polypyrrole films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1981. 129 : p. 115-132.
8. R. Garrec. Thèse, Caractérisation photoélectrochimique de nanoparticules de dioxyde de titane déposées sur verre application aux vitrages auto-nettoyants, Institut Polytechnique de Grenoble, 2001.
9. M. Okano, K. Itoh, A. Fujishima and K. Honda; *Chemistry Letters*; pp. 469-472, 1986.
10. Y. Furukawa, S. Tazawa, Y. Fujii, I. Harada, *Synth. Met.* 24 (1988) 329.
11. B. Tian, G. Zerbi, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 3892.
12. Y.C. Liu, K.H. Yang, L.H. Lin, J.F. Tsai., *Electrochemistry Communications*; 10 (2008) 161-164.
13. J. Duchet, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.* 98 (1998) 113.
14. A.B. Gongçalves, A.S. Mangrich, A.J.G. Zarbin ; *Synth. Met.* 114 (2000) 119.
15. Y. Liu, B. Hwang, W. Jian, R. Santhanam, *Thin Solid Film* 374 (2000) 85.
16. Y. Liu, B. Hwang; *Synth. Met.* 113 (2000) 203.
17. F. Chen, G. Shi, M. Fu, L. Qu, X. Hong; *Synth. Met.* 132 (2003) 125-132.

18. W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, E. W. Meijer, *Polymer* 1996, 37, 5017.
19. M. C. De Jesus, Y. Fu, R. A. Weiss, *Polym Eng Sci* 1997, 37, 1936.
20. E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.* 1983, 149, 101-113.
21. M. Okano, E. Kikuchi, K. Itoh and A. Fujishima; *J. Electrochem. Soc*; Vol. 135, N°7 pp. 1641-1645, July (1988)
22. M. Salmon, A.F. Diaz, A.J. Logan, M. Krounbi, and J. Bargon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 83, 265 (1982).
23. H. Nguyen Thi Le, M. C. Bernard, B. Garcia-Renaud, C. Deslouis ; *Synthetic Metals*, 40 (2004) 287-293.
24. Y. Liu, B. Hwang; W. Jian; R. Santhanam; *Thin Solid Films*; 374 (2000) 85-91
25. J.P. Marsault, K. Fraoua, S. Aeiyaich, J. Aubard, G. Lévi and P.C. Lacaze. *J. Chim. Phys.* **89** (1992), pp. 1167–1172.
26. E. Faulques, W. Wallnoefer and H. Kuzmany. *J. Chem. Phys.* **90** 12 (1989), pp. 7585–7593
27. Y. Fukukawa, S. Tazawa, Y. Fujii, I. Harada, *Synth. Met.* 24 (1988) 329.
28. J. Duchet, R. Legras, S. Demoustier-Champagne, *Synth. Met.* 98 (1998) 113.
29. A. B. Gonçalves, A. S. Mangrich, A. J. G. Zarbin, *Synth. Met.* 114 (2000) 119.
30. Y. Liu, B. Hwang, *Synth. Met.* 113 (2000) 203.
31. M. F. Soares and R. G. Comptom, *J. Electroanal. Chem.*, 462, 211 (1999).
32. J. S. Shapiro, W. T. Smith, and C. MacRae, *Polymer*, 36, 1133 (1995).
33. T. Silk, Q. Hong, J. Tamm, and R. G. Compton, *Synth. Met.*, 93, 59 (1998).
34. Y. Yang, S. Mu, and H. Chen, *Synth. Met.*, 92, 173 (1998).
35. T. F. Otero and E. Angulo, *Solid State Ionics*, 63-65, 803 (1993).
36. T. Inoue and T. Yamase. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 985-990 (1983).

Chapitre : VI

***Dépôts localisés de plots de PPy
et PPy-N-modifié sur la surface
de TiO₂***

CHAPITRE 6

DEPOT LOCALISE DE PLOTS DE POLYPYRROLE ET POLYPYRROLE-N-MODIFIE SUR LA SURFACE DE TiO₂

6-1 Introduction

Dans cette partie d'étude, nous avons utilisé la photoélectrochimie pour l'élaboration de dépôts localisés de film polypyrrole et de polypyrrole fonctionnalisés qui peuvent servir à l'avenir à la réalisation de multicapteurs biologiques et de biopuces. Donc, dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la photoélectrodéposition de tels spots par la MPEC, montage permettant de réaliser à la fois des dépôts localisés de polypyrrole (points ou lignes) et de prendre des images de microscopies photoélectrochimiques (images en photocourant). A travers cet appareil (la MPEC), la localisation du dépôt est rendu possible par la polarisation nécessaire pour réaliser l'oxydation du pyrrole entre les zones éclairées et non éclairées à partir d'une solution aqueuse de pyrrole. En fait, dans ce chapitre, nous présentons nos tentatives de localiser la polymérisation de pyrrole par la micro-photoélectrochimie comme première partie d'étude, ensuite nous montrons les résultats de dépôt d'un film PPy sur un motif ligne de TiO₂ reproduit par voie sol-gel sur la surface de l'ITO. Nous présenterons également une analyse de nos résultats et les caractéristiques des dépôts réalisés. Et à la fin, nous présentons nos expériences et les résultats d'analyse de la co-polymérisation, par la PEC, des monomères de pyrrole et de pyrrole-N-modifié par la fluorescéine et par la biotine.

Enfin, l'objectif consiste à montrer la possibilité de localiser des dépôts de polypyrrole de dimensions micrométriques sur des couches minces de dioxyde de titane afin de pouvoir immobiliser à terme plusieurs types de biorécepteurs sur un même support (transducteur).

6-2 Dépôt localisé de polypyrrole [1,2]

6-2-1 Dépôt localisé de polypyrrole par l'utilisation de la PEC

Comme nous l'avons mentionné précédemment, sous éclairage, la lumière permet de réaliser une oxydation à la surface de TiO₂, ce qui permet au pyrrole contenu dans l'électrolyte de se polymériser sur la zone illuminée et de former une tache noire. Généralement, à l'échelle macroscopique on obtient des plots d'environ 500 à 700 μm de diamètre (figure 6-1). Des dimensions liées beaucoup plus à la taille du spot laser éclairant la surface de TiO₂ et un peu moins au temps de polymérisation et au potentiel appliqué à l'électrode de travail.

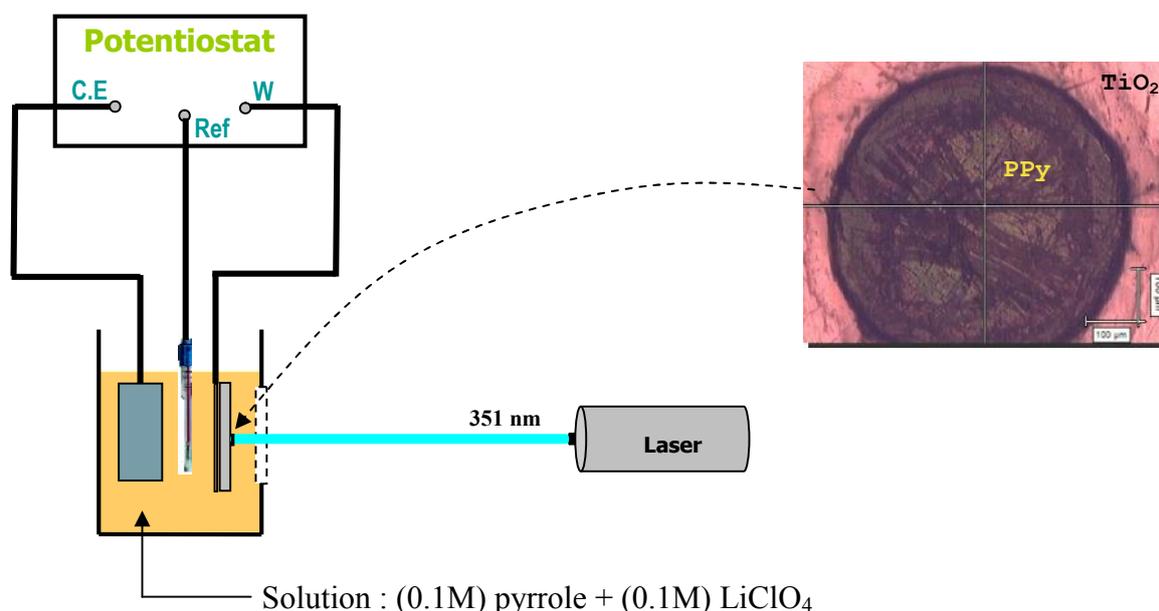


Fig 6-1 : Schéma simplifié du système PEC et une photo optique d'un plot PPy prise par le dispositif de la spectroscopie Raman.

Selon la photo optique, nous remarquons que cette procédure de dépôt produit une tache noire de forme circulaire sur la surface de TiO₂ et cela uniquement sur la zone éclairée dans l'UV. Nous avons également confirmé au chapitre 5 que les films déposés photoélectrochimiquement sur le TiO₂, possèdent la structure conjuguée de PPy. Cette sélectivité remarquée sur le caractère oxydant de TiO₂ donne l'idée de la réalisation d'un ensemble de spots de PPy sur le même substrat à différentes conditions de dépôts.

6-2-2 Dépôt localisé de polypyrrole par l'utilisation de la Micro-PEC

Les dispositifs macro et micro-photoélectrochimique sont similaires dans leur montage optique pour l'illumination de l'échantillon, le montage électrochimique pour sa polarisation et la mesure du courant global et du photocourant. Ce qui distingue la micro de la macrophotoélectrochimie c'est la focalisation du faisceau laser sous un microscope inversé plus un système de pilotage lié à une table micrométrique qui sert au positionnement, dans le plan, de l'échantillon par rapport au faisceau laser, la précision est de 100 nm.

Les propriétés photocatalytiques de TiO₂ et la sélectivité des réactions d'oxydation à proximité de la surface aux endroits éclairés nous a conduit à supposer que la génération d'un motif miniaturisé de plots de PPy sur la surface de TiO₂ est possible par l'utilisation de la MPEC. Ce montage, présenté au chapitre 3, qui possède une platine micrométrique permettra de choisir des zones précises, selon notre choix, à éclairer afin de générer des plots de PPy qui dépendent initialement de la taille du spot laser.

La polymérisation de pyrrole à l'échelle microscopique a été effectuée sur le substrat de TiO₂/ITO. Comme nous l'avons cité auparavant, le potentiel pour lequel le pyrrole commence à se polymériser PEC sur le TiO₂ est d'environ -600 mV_{/ECS}. Donc à travers la solution utilisée de (0.1M) pyrrole + (0.1M) LiClO₄ des films localisés de PPy peuvent être formés sur la surface de TiO₂ à des potentiel compris entre -600 et 600 mV_{/ECS}. L'énergie du faisceau lumineux éclairant la surface est de 3.53 eV avec une puissance de 5mW.

La figure 6-2 présente l'image optique de la surface de TiO₂ sur laquelle des spots PPy ont été photo-électrogénérés par MPEC avec différentes conditions de polymérisation de pyrrole. Nous avons essayé tout d'abord de faire une marque large avec le dépôt PPy (qui n'est pas montré sur l'image optique) afin de pouvoir repérer l'endroit du micro-réseau de plots sur le substrat dans le cas d'utilisation d'un autre dispositif d'analyse. La procédure de génération de ces plots est la suivante : avant tout, nous avons éclairé différentes zones de la surface de TiO₂, pendant différentes durées en fixant le potentiel de polarisation à 500 mV_{/ECS}. Les zones éclairées et polarisées à 500 mV_{/ECS} sont disposées et alignées sur le même niveau et la distance entre elles est de 100µm. Nous avons refait la même procédure, sur d'autres niveaux alignés et parallèles les uns aux autres pour des polarisations de 400, 200, 0 et -200 mV_{/ECS}.

Après quelques instants de polarisation, nous avons remarqué l'apparition des taches noires sur les zones éclairées qui évoluent en surface au cours du temps. A la fin, nous avons obtenu un micro-réseau de plots de PPy formé sur la surface de TiO₂. Nous pouvons constater ici que la zone en dehors des spots correspond à la surface de TiO₂, qui apparaît claire sur l'image optique de la figure 6-2. En fait, cette image montre que la microscopie photoélectrochimique nous permettra de réaliser un micro-réseau de plots de PPy de manière sélective et ordonnée.

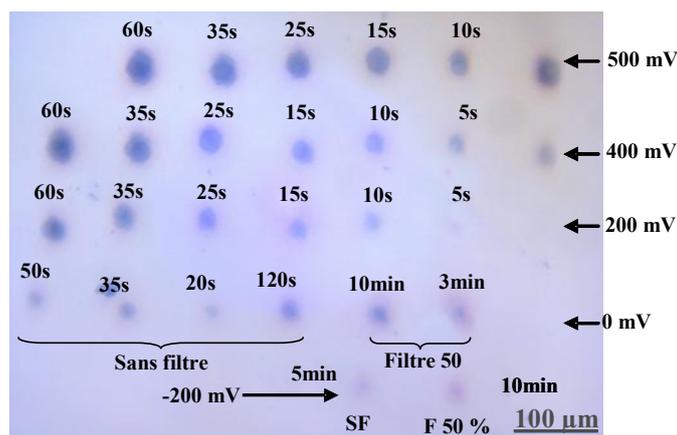


Figure 6-2 : Image optique d'un réseau de plots de PPy réalisé sur la surface de TiO₂ à des potentiels compris entre -600 et 600 mV_{/ECS}. Dans une solution de (0.1M) pyrrole + (0.1M) LiClO₄. $\lambda = 351 \text{ nm}$ et $P_{\text{Laser}} = 5 \text{ mW}$.

La figure 6-2 montre également que la taille des spots PPy augmente lorsqu'on augmente le temps de polymérisation et le potentiel appliqué à l'électrode. En général, dans le cas d'un polymère électroactif, les monomères de pyrrole peuvent continuer à se polymériser en absence d'éclairage sur le dépôt initial si le potentiel est suffisamment anodique, c'est pour cette raison que nous avons choisi des potentiels inférieurs à 500 mV_{/ECS} pour maintenir la polymérisation photoélectrochimique et éviter la polymérisation électrochimique des monomères pyrrole.

En fait, parmi les inconvénients qui peuvent être rencontrés, généralement, pendant la procédure de dépôt c'est que les polymères sont fragiles et la focalisation du faisceau laser sous un microscope peut les endommager ce qui nous a mené à diminuer la puissance de ce dernier. En plus, il y a la vérification de la réactivité et l'état des spots PPy qui semble difficile vu que leurs tailles ne dépassent pas quelques dizaines de micromètre et qu'ils ne sont pas connectés à un micro-circuit permettant la vérification électrochimique sélective de la réactivité de chaque plot. Cependant, certaines observations retirées de l'image optique de

la figure 6-2 ont permis d'arriver à certaines conclusions concernant l'état de film qu'on résume comme suit :

Le dépôt initial de polypyrrole aux potentiels anodiques les plus élevés a rendu la surface de l'électrode, dans cette zone, conductrice et non plus semiconductrice. Ceci explique l'étalement des taches dès lors que la polarisation de l'électrode est maintenue. Cependant, si le polymère est sur-oxydé ce dernier devient isolant et sa croissance sera limitée sans être étalée. En diminuant le potentiel à $-200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ seuls les trous photogénérés dans le TiO₂ participent à la polymérisation ; les dépôts sont plus fins et se limitent aux zones éclairées, le polymère devient semiconducteur. Donc, l'élargissement des dépôts de polypyrrole avec les potentiels anodiques peut indiquer que le polypyrrole déposé est bien un conducteur électrique.

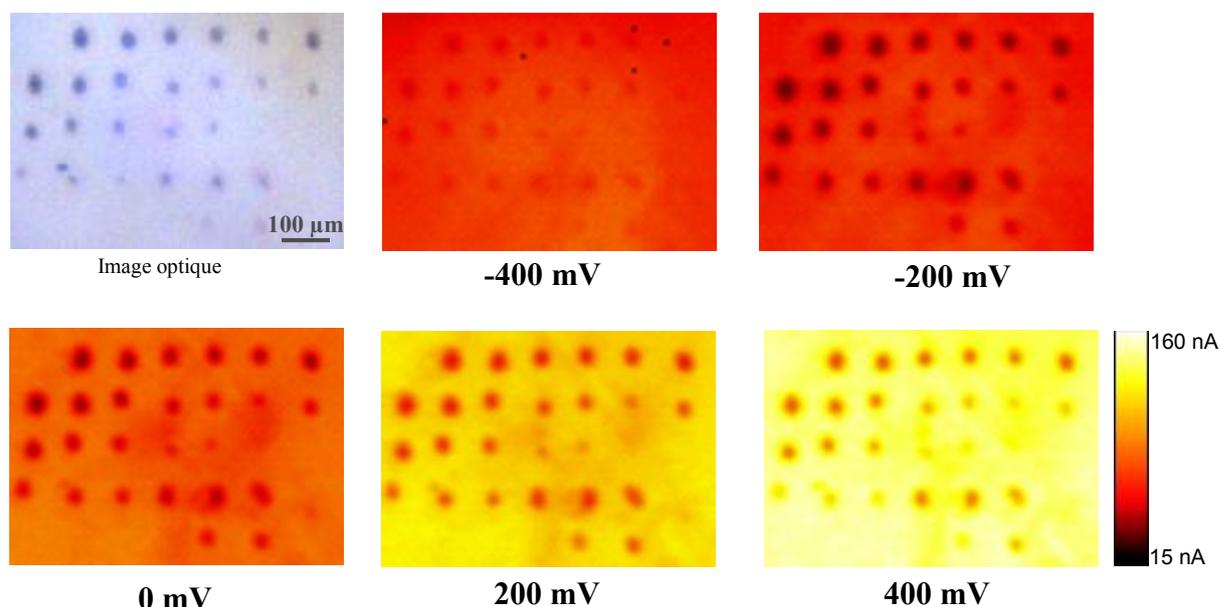


Figure 6-3 : Série d'images en photocourant de $500 \times 700 \mu\text{m}^2$ (pas de $10 \mu\text{m}$), réalisées tous les 200 mV entre -400 et $400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Dans une solution de 0.1 M LiClO_4 . $\lambda = 351 \text{ nm}$ et $P_{\text{Laser}} = 5 \text{ mW}$.

La figure 6-3 présente une série d'images en photocourant, de la surface polymérisée, obtenue par la MPEC à différentes polarisations. La solution utilisée pour la caractérisation est une solution aqueuse de (0.1 M) LiClO_4 sans pyrrole.

Les images en photocourant confirment nos observations retirées à partir de l'image optique. Elles montrent que les dépôts de PPy ont lieu d'abord au centre de l'illumination et au cours du temps ils se propagent à l'extérieur ce qui mène à la déformation de la forme circulaire de

ces derniers vu que certains spots de PPy apparaissent sous forme de taches noires plus larges sur certaines images en photocourant (très faibles photocourant) que sur l'image optique ce qui indique que la surface au voisinage des spots peut être recouverte par un film très fin de polypyrrole qui devient invisible à l'œil nu mais dont l'effet de masque influe sur le photocourant. De même, pour certaines images en photocourant, les taches noires correspondant aux dépôts PPy apparaissent moins larges que sur l'image optique, cela signifie qu'on a un dépôt de PPy situé plus au centre de l'illumination ce qui signifie que la quantité de matière est plus importante au centre, le masquage de la lumière est plus significatif.

Nous avons remarqué aussi que la croissance de PPy est très significative pour des potentiels plus anodiques, et elle diminue en diminuant ces derniers. Le dépôt à $-200 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ a été obtenu par photoélectropolymérisation pendant 5 et 10 min pour une puissance de laser de 10 mW, le chemin optique était sans et avec un filtre de 50%, soit une puissance de 10 et 5 mW respectivement. Nous avons remarqué que le spot de PPy n'est pas visible sur l'image optique, par contre, les images en photocourant confirment sa formation dans ces conditions. L'image en photocourant prise à $-400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$, montre que les films PPy sont photosensibles car la couleur des plots PPy sur cette image est devenue claire est elle s'est fondu avec celle de TiO₂, cela signifie que les films PPy produisent de photocourant sous éclairage à $-400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Ceci indique que les films sont électroactifs et de caractère semiconducteur de type-p. En réalité, il aurait été intéressant de réaliser une image en photocourant sous excitation lumineuse de 488 nm à $-800 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Dans ces conditions, nous distinguerons clairement la réponse des spots PPy de celle de la réponse de la surface de TiO₂ et nous arriverons aisément à confirmer la réactivité et le bon état des dépôts PPy à l'échelle microscopique.

La réalisation des images en photocourant nous permettra de relever la valeur du photocourant à n'importe quel point de la surface analysée, nous pouvons également le mesurer sur le dépôt PPy et le comparer avec celui mesuré hors dépôt c-à-d sur le TiO₂. Par exemple, le profil de photocourant présenté sur la figure 6-4 a été obtenu lors du balayage effectué pendant la prise d'image en photocourant à $400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$. Donc nous avons relevé le profil du photocourant selon la direction X passant par le centre des cinq spots de PPy générés photoélectrochimiquement à $400 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ à différentes durées de dépôt. A partir de ce profil, nous avons remarqué que l'écart entre les minimums des photocourants de chaque pic est de

100 μm . Cette valeur est en accord avec la distance que nous avons choisi entre deux zones successives éclairées lors de la génération PEC des spots PPy. Sur le même profil du photocourant, nous avons enregistré une diminution sur le photocourant mesuré sur les plots PPy par rapport à la surface de TiO₂, qui dépend du temps de génération de chaque plot PPy. A partir de cette observation, nous avons constaté que le photocourant diminue de plus en plus en augmentant le temps de génération de chaque plot, cela signifie que les unités de pyrrole déposées sur la surface sont plus importantes pour des temps de dépôt plus élevés, ce qui induit un effet de masque plus efficace et par conséquent une baisse élevée du photocourant.

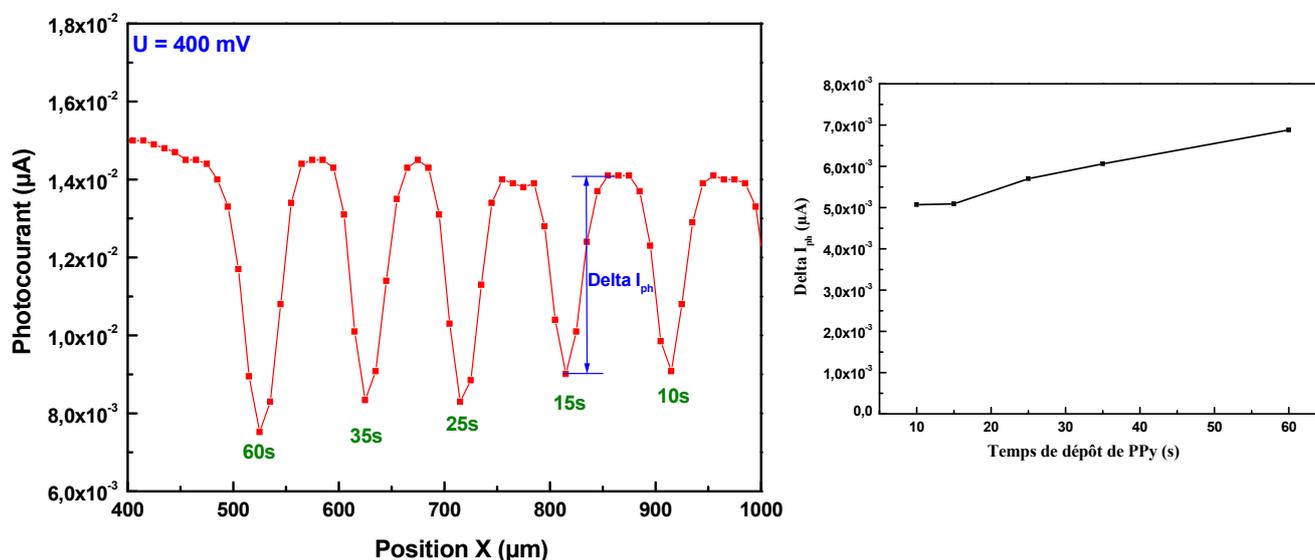


Fig 6-4 : Evolution du photocourant mesuré par la MPEC à 400 mV_{ECS} pendant un balayage selon X sur la série de plots formés à 400 mV_{ECS} pendant différentes durées.

En fait, les dépôts de polypyrrole dépendent du potentiel appliqué, du temps de dépôt et de la puissance du laser. Ces paramètres entraînent un changement de la taille des spots PPy, de leurs morphologies et également ils influent sur l'épaisseur des films. La figure 6-5 montre qu'un spot de taille de 22.5 μm de diamètre est formé à un temps de polarisation et d'irradiation de 10 s, alors qu'à 60 s, nous avons obtenu un spot de taille plus large, environ 36 μm de diamètre, soit une augmentation de près de 60% pour un potentiel appliqué de 500 mV_{ECS}.

Pour les spots formés à 200 mV/ECS, le diamètre de ces derniers passe de 30 à 19 μm pour un temps de dépôts de 60 à 10 s, respectivement. Cette variation du diamètre des spots en fonction du temps de dépôt semble linéaire. Il apparaît également que plus le potentiel appliqué au substrat est bas plus le diamètre des spots de polypyrrole baisse.

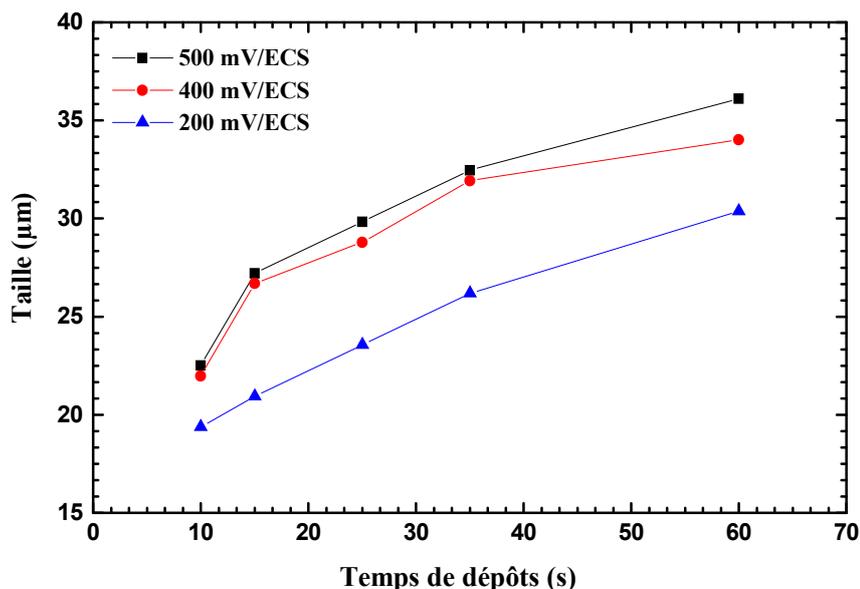


Fig 6-5 : La taille des spots en fonction du temps de dépôt.

L'observation au MEB de l'échantillon qui comporte le réseau de spots a montré la présence des dépôts parasites sur le TiO₂ et à proximité des plots PPy. Cela peut être la conséquence du processus de nettoyage de la cellule photoélectrochimique, du porte échantillon et de l'échantillon lui-même juste avant le changement de la solution de pyrrole par la solution de (0.1M) LiClO₄. Donc, pendant le changement de la solution, probablement, le nettoyage n'était pas bien fait et des unités de pyrrole se sont retrouvées dans la nouvelles solution, ce qui a fait que des dépôts parasites de PPy se sont produits pendant le balayage de l'éclairement sous polarisation et la réalisation d'imageries en photocourant par la MPEC.

La figure 6-6 montre deux photos MEB prises sur les deux réseaux microscopiques de plots de PPy obtenus par le petit laser et qui ont été réalisés à différentes conditions. Ces photos MEB montrent la possibilité de la miniaturisation microscopique de telle structure par la

MPEC surtout que ces micro-réseaux n'ont pas été obtenus dans les meilleures conditions. Ces images MEB confirment que les dépôts se font uniquement aux endroits éclairés sans la formation des dépôts parasites hors éclairage.

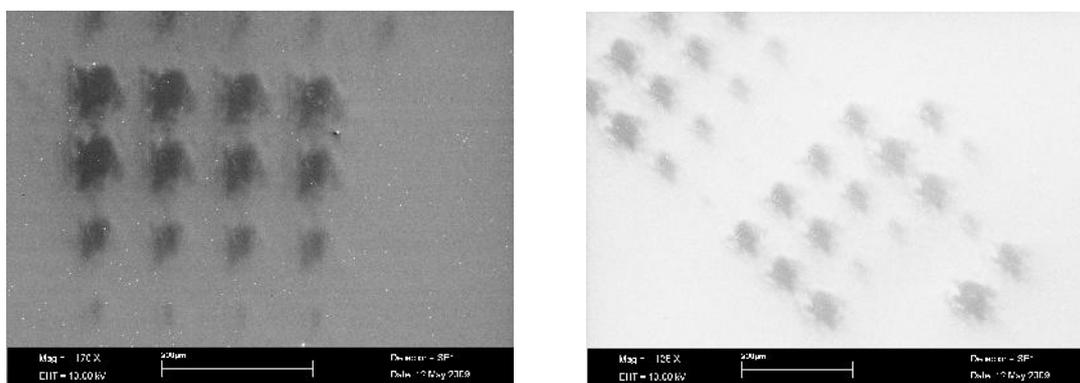


Fig 6-6 : Photos MEB de deux micro-réseaux de plots de PPy obtenu sur la surface de TiO₂ à des potentiels compris entre -600 et 600 mV_{ECS}. Dans une solution de (0.1M) pyrrole + (0.1M) LiClO₄. $\lambda = 351$ nm et $P_{\text{Laser}} = 5$ mW.

Nous avons remarqué également que les plots PPy sont bien disposés les uns par rapport aux autres, mais ils ne sont pas parfaitement circulaires cela est dû à la forme du spot laser et à son état après sa focalisation sous le microscope au début de l'expérience. Le spot laser avait une forme presque ovale qui s'est reflétée sur la forme des plots PPy.

Conclusion sur ces premiers résultats

Ces expériences préliminaires mettent en évidence la possibilité de réaliser des spots de taille micrométrique par focalisation du faisceau laser sous un microscope, à travers un objectif longue focale, et l'utilisation du dispositif de la microscopie photoélectrochimique rend leur réalisation et leur caractérisation facile à mettre en œuvre. Nous pouvons même avoir des plots de tailles plus petites si on arrive à réduire un peu plus la taille du spot laser. Cela nous ouvre des possibilités pour la conception de micro-réseaux de plots de PPy ou de PPy fonctionnalisés pour différentes applications.

6-2-3 Dépôt localisé de polypyrrole par l'utilisation d'un motif ligne de TiO₂

Une autre procédure a été inspirée de la photolithographie qui est basé sur la réalisation d'un motif plots de TiO₂ sur un substrat ITO/verre. L'idée est la suivante : l'éclairement macroscopique d'un ensemble de plots de TiO₂ en contact avec une solution de pyrrole permet la génération du film PPy uniquement sur les plots éclairés de TiO₂, et cela en appliquant un potentiel compris entre -600 et 600 mV_{ECS}. Le choix du potentiel imposé ne doit pas générer des dépôts EC de PPy sur certains zones de la surface ITO (zones hors plots de TiO₂) qui seront en contact avec la solution de pyrrole pendant la réalisation des dépôts PEC de PPy sur TiO₂ (voir figure 6-7-b). Donc le but, dans un premier temps, est de confirmer la possibilité de réaliser un micro-réseau de plots de PPy sur des plots de TiO₂, Et comme nous ne disposons pas d'un masque qui permet d'obtenir des plots de TiO₂ nous avons utilisé un masque de motifs lignes, considérant que ce que nous pouvant obtenir comme résultat de dépôt de PPy sur le motif ligne de TiO₂ peut se faire aussi sur un motif plots.

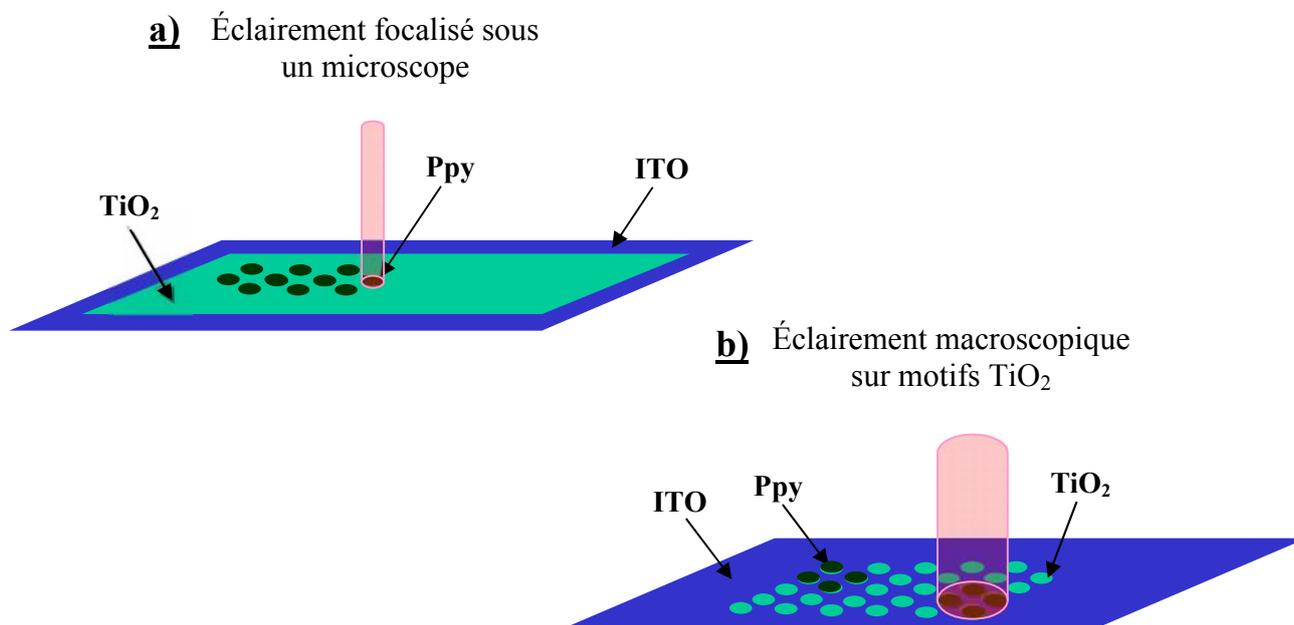


Figure 6-7 : Miniaturisation des dépôts de PPy ; **a)** par focalisation du faisceau laser sous un microscope (les dépôts précédents), **b)** par éclairage macroscopique d'un motif plots de TiO₂.

a) Elaboration d'un motif ligne de TiO₂ sur ITO/verre

Des motifs lignes de TiO₂ ont été réalisés sur nos substrats ITO/verre à LMGP par S. Briche selon la procédure décrite sur son article [3]. La première étape consiste à déposer par spin-coating une fine couche de TiO₂ à partir d'une solution sol-gel photosensible de TiO₂, ensuite, d'exposer ce film au rayon UV pendant 1 heure sous un masque de motif ligne afin de refléter ce motif sur le film de TiO₂. Après l'exposition à l'UV, la région non irradiée est éliminée en nettoyant le substrat par un solvant approprié (l'éthanol), suivie d'un traitement thermique à 500°C pendant 2 heures. A la fin, la surface de l'ITO devient recouverte par un motif ligne de TiO₂ dont la largeur de chaque ligne est d'environ 1.7 µm. Plus de détails sur la réalisation de ce genre de motif ligne sur silicium sont présentés dans les travaux de S. Briche et al [3].

La figure 6-8 montre la photo MEB du motif ligne réalisé sur la surface de l'ITO selon les conditions citées au-dessus. A partir de cette photo, nous avons remarqué que effectivement la réalisation du motif ligne sur la surface de notre échantillon est réussie, et que les lignes de TiO₂ (zones claires) sont uniformes et bien ordonnées sur l'ITO (zones sombres).

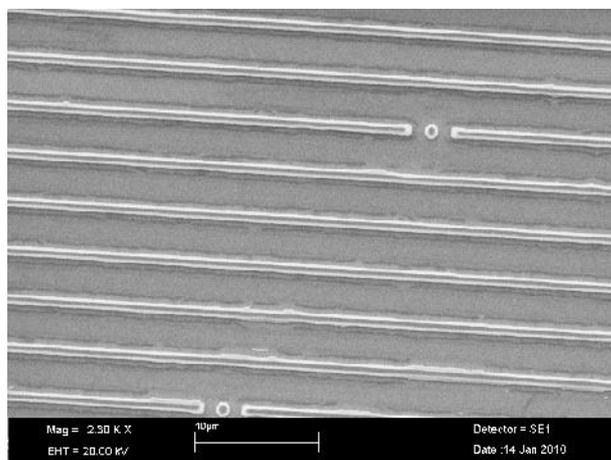


Fig 6-8: Photo MEB d'un motif ligne de TiO₂ formé sur la surface de l'ITO.

Des analyses EDX ponctuelles ont été effectuées sur ces deux zones de la surface. Ces analyses montrent que les zones sombres ne contiennent pas les traces de TiO₂ (Fig 6-9-a) et qu'elles correspondent au substrat ITO, comme le montre le spectre, qui confirme la présence des constituants de l'ITO et du verre. Par contre, l'analyse de la zone claire (Fig 6-9-b) fait

apparaître les pics de titane qui est la signature de la présence de l'oxyde de titane sur ces endroits, cela signifie que le lavage abondant avec de l'éthanol n'a décapé que les parties non irradiées de la couche photosensible de TiO₂, cependant, les zones irradiées persistent.

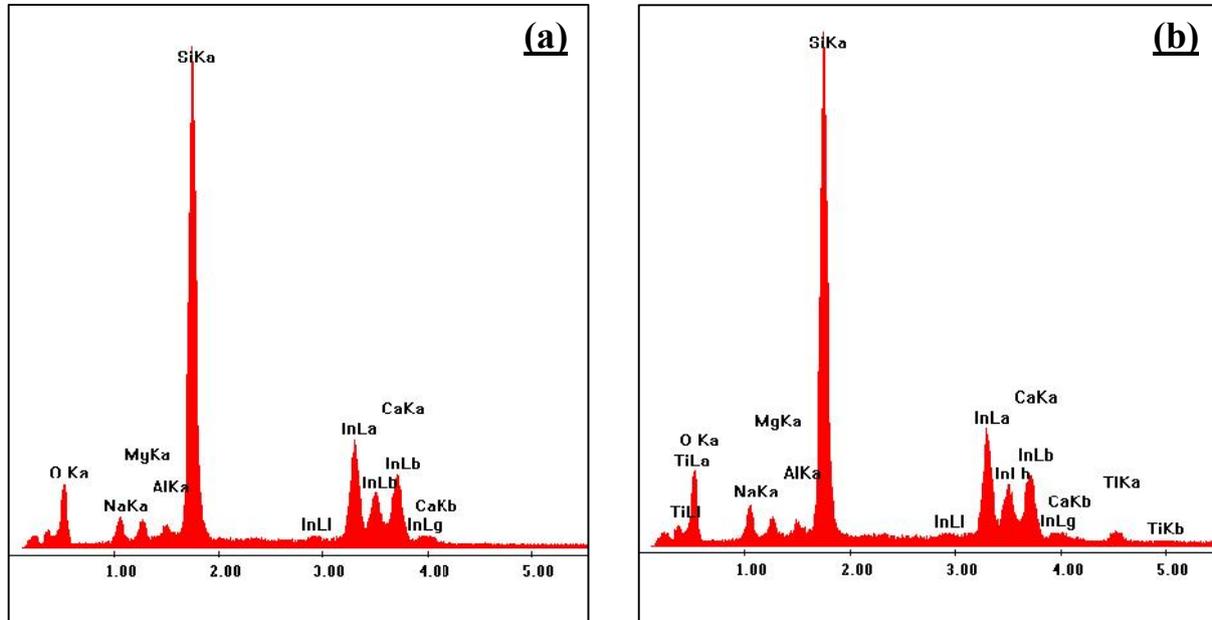


Fig 6-9: Analyse EDX ponctuelle hors (a) et sur (b) la ligne de TiO₂.

b) Déposition PEC de films PPy sur le motif ligne de TiO₂

La polymérisation de pyrrole sur le motif ligne de TiO₂ a été réalisée dans la solution de (0.1M) pyrrole + (0.1M) LiClO₄ où nous avons appliqué un potentiel au substrat de 200 mV_{/ECS}, c-à-d un potentiel qui permet l'oxydation PEC de pyrrole (par effet photocatalytique du TiO₂) et au même temps qui ne favorise pas son oxydation EC à travers la surface ITO.

En fait, la polymérisation de pyrrole a été effectuée sur trois zones différentes de la surface et cela en éclairant ces dernières dans l'UV à travers la focalisation de notre faisceau laser aux zones macroscopiques désirées pour les dépôts. Trois plots PPy d'environ 700 μm de diamètre ont été générés sur ce motif ligne de TiO₂ dont les conditions de formations sont les suivantes :

Spot 1 : $E_{app} = 200 \text{ mV}_{/ECS}$; $t_{d'illumination} = 4s$; $Q = 22.25 \text{ mC/cm}^2$.

Spot 2 : $E_{app} = 200 \text{ mV}_{/ECS}$; $t_{d'illumination} = 50s$; $Q = 142 \text{ mC/cm}^2$.

Spot 3 : $E_{app} = 200 \text{ mV}_{/ECS}$; $t_{d'illumination} = 120s$; $Q = 252 \text{ mC/cm}^2$.

c) Analyse microscopique et spectroscopique des dépôts

La caractérisation de ces dépôts PPy sur le motif ligne de TiO₂ a été effectuée par l'utilisation du MEB, du FEG et de l'AFM, mais des problèmes ont été rencontrés pendant cette procédure d'analyse de nos dépôts. La première était sur la localisation de l'endroit de nos spots PPy qui n'était pas possible pendant la caractérisation. Par exemple, durant l'analyse par le microscope électronique à balayage le seul dépôt repéré et reconnue était le spot le plus épais par rapport aux autres, spot n°3, et avec l'AFM aucun spot n'a été retrouvé pendant les premiers essais de caractérisations. Cela est dû aux faibles épaisseurs et aux petites dimensions de nos dépôts qui sont étalés sur trois zones circulaires de la surface où leur diamètre est d'environ 700µm seulement. Même à l'œil nu nous n'avons pas pu distinguer ces dépôts, cela était seulement possible par l'utilisation d'un microscope optique à travers lequel apparaît un contraste de couleurs entre les zones sans dépôt et les zones avec le dépôt PPy. Le deuxième problème était en rapport avec la méthode qui nous permettra de marquer, sans abimer les dépôts, afin de distinguer un plot de l'autre et de connaître les caractéristiques de chacun d'eux, selon ses conditions de formation. L'outil que nous avons trouvé efficace pour produire ces marques est le Microduromètre. C'est un appareil qui possède un microscope optique et qui sert à examiner par micro-indentation la dureté des matériaux à étudier (voir chapitre 3). Le principe est d'appliquer une force constante, pendant un temps donné, sur la surface de notre échantillon en utilisant un pénétrateur indéformable (un Diamant pyramidal Vickers), qui laisse une empreinte pyramidal dans l'échantillon. Donc, nous avons réalisé des empreintes étalées sur le périphérique de chaque spot compris entre 4 et 6 indentations. Ces dernières ont été obtenues en appliquant une charge de 200g sur la surface pendant 5s. La figure 6-10-a montre une photo MEB sur laquelle apparaissent les indentations réalisées autour d'un plot de PPy. D'après la photo MEB, nous avons remarqué qu'effectivement l'endroit de dépôt n'est pas visible et il n'est pas repérable sans les indentations. Sur la figure 6-10-b, nous présentons un grossissement de l'une de ces indentations où la mesure de la taille diagonale de cette dernière est d'environ 21 µm, une taille obtenue dans les conditions citées auparavant.

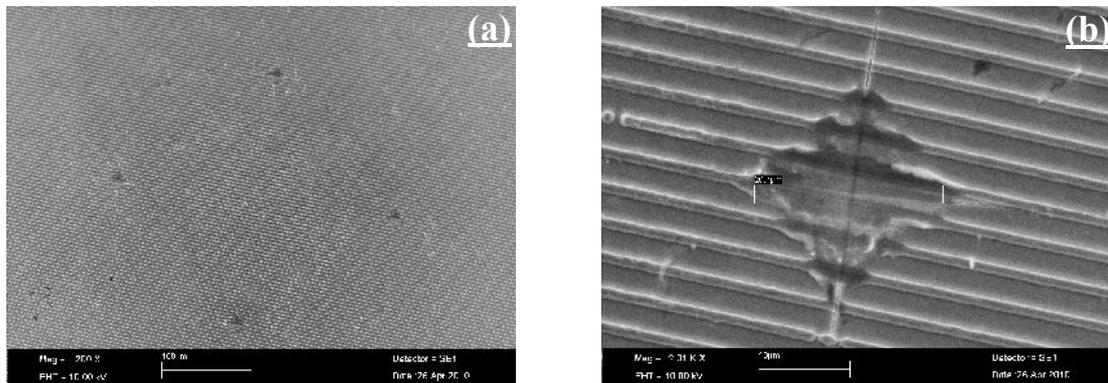


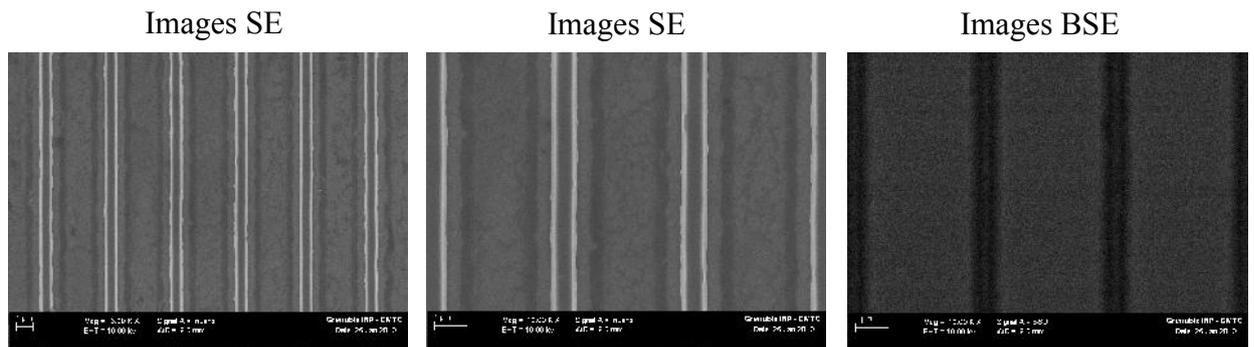
Fig 6-10 : Photo MEB d'un plot PPy sur le motif ligne de TiO₂ identifié par les micro-indentations situées au périphérique.

La figure 6-11 montre des photographies prises en électrons secondaires SE et en électrons rétrodiffusés BSE par le FEG sur trois endroits différents de la surface de notre échantillon. Le premier endroit est hors dépôt PPy, le deuxième sur le plot PPy n°2 et le troisième sur le plot n°3. La figure 6-12 est complémentaire de la précédente, elle présente des photos MEB, FEG et AFM, prises hors et sur les plots PPy déposés sur le motif ligne de TiO₂, plus leurs profils en relief selon une direction.

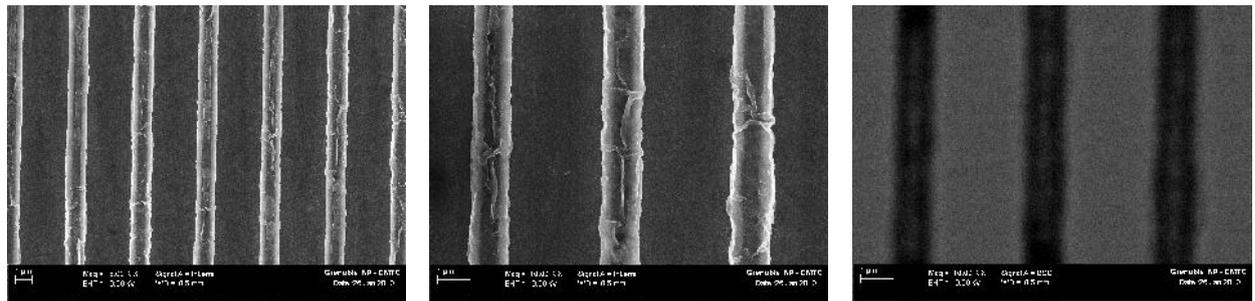
Les images en électrons rétrodiffusés fait apparaître deux zones avec deux couleurs différentes sur laquelle les lignes de TiO₂ apparaissent moins larges. Cela est dû aux cotés inclinés des lignes de TiO₂ qui permettent aux électrons rétrodiffusés d'analyser l'ITO à travers ces derniers. Car les électrons rétrodiffusés sont très sensibles à la nature chimique du matériau analysé et ils ont une énergie importante qui leur permet de parcourir une distance importante au sein du matériau.

Sur les figure 6-11 et 6-12, les photos prises hors dépôts montrent que pendant la polarisation de l'échantillon aucun dépôt n'a été formé aux endroits situés hors éclairage que ce soit sur les lignes de TiO₂ ou bien hors lignes c-à-d sur l'ITO. Le profil ligne de l'AFM montre aussi que les lignes de TiO₂ ont une hauteur d'environ 208 nm et une largeur de ~ 1.8 µm.

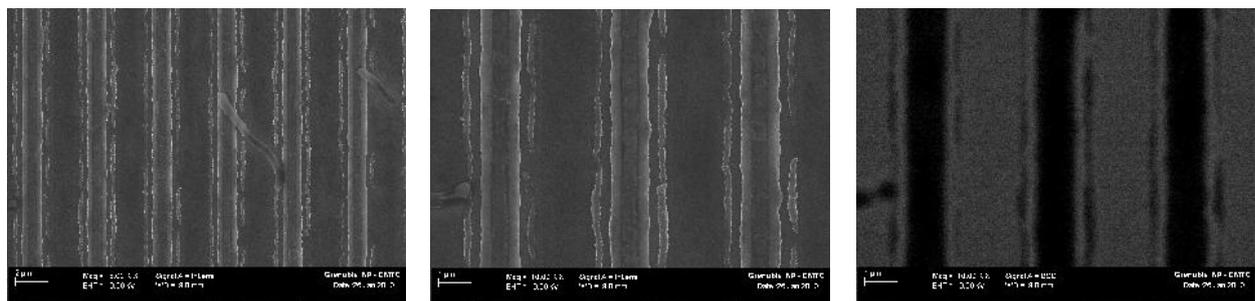
Pour le plot le plus fin de PPy (spot°1), la photo MEB et les analyses EDX (Fig 6-13) montrent que le film PPy a parfaitement enveloppé les lignes de TiO₂ et aucune trace du polymère n'a été détectée hors lignes (sur l'ITO). La nouvelle hauteur de ces lignes PPy/TiO₂ est de ~ 333nm.



1^{ère} image : Motif ligne de TiO₂ sur ITO sans dépôt de Ppy. Sur l'image BSE la zone claire c'est l'ITO et la zone sombre est le TiO₂/ITO



2^{ème} image : Motif ligne de Ppy/TiO₂ sur ITO (dépôt réaliser pour une quantité de charge de 142 mC/cm²) image BSE : zone claire ITO, zone sombre Ppy/TiO₂/ITO



3^{ème} image : Motif ligne de Ppy/TiO₂ sur ITO (dépôt réaliser pour une quantité de charge de 252 mC/cm²)

Fig 6-11 : Photos MEB, en SE et BSE, présent hors et sur les plots PPy n° 2 et 3.

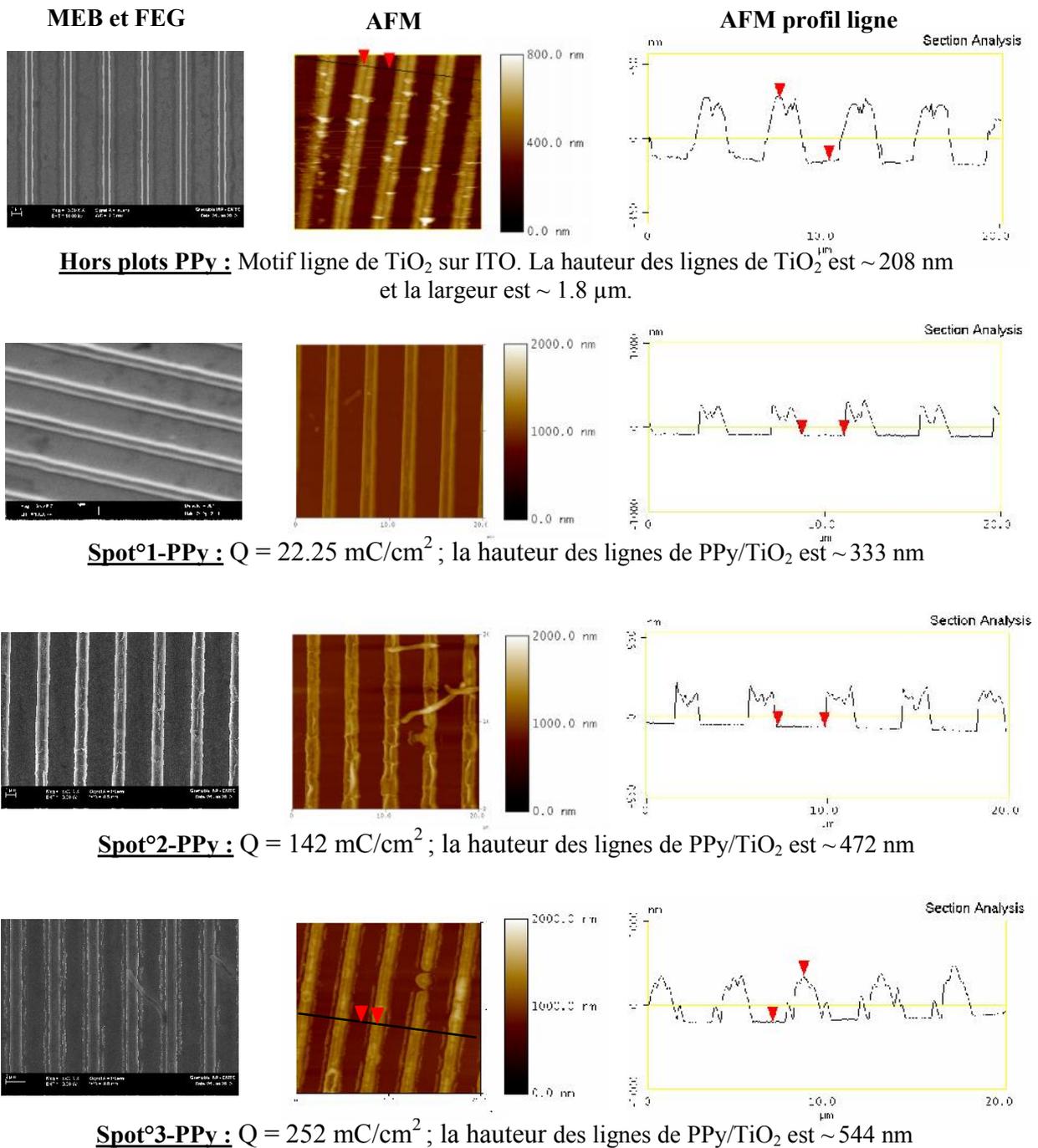


Fig.6-12: Photos MEB, FEG et AFM hors et sur les plots PPy avec les profils de leurs reliefs selon une ligne.

Cependant, les deux autres plots comportent une quantité de pyrrole plus élevée par rapport au premier spot, car la hauteur des lignes PPy/TiO₂ passe de 333nm sur le premier plot, à 472 et 544 nm, respectivement sur le 2^{ème} et le 3^{ème} plots pour des charges de polymérisation de 142 et 252 mC/cm². De plus, les analyses EDX présentées sur la Figure 6-13 ont montré la présence de traces de très faible quantité de pyrrole hors lignes c-à-d sur l'ITO. Sur le spot^o3 le film PPy a débordé des lignes de TiO₂ comme le montre la photo FEG et AFM de ce dernier.

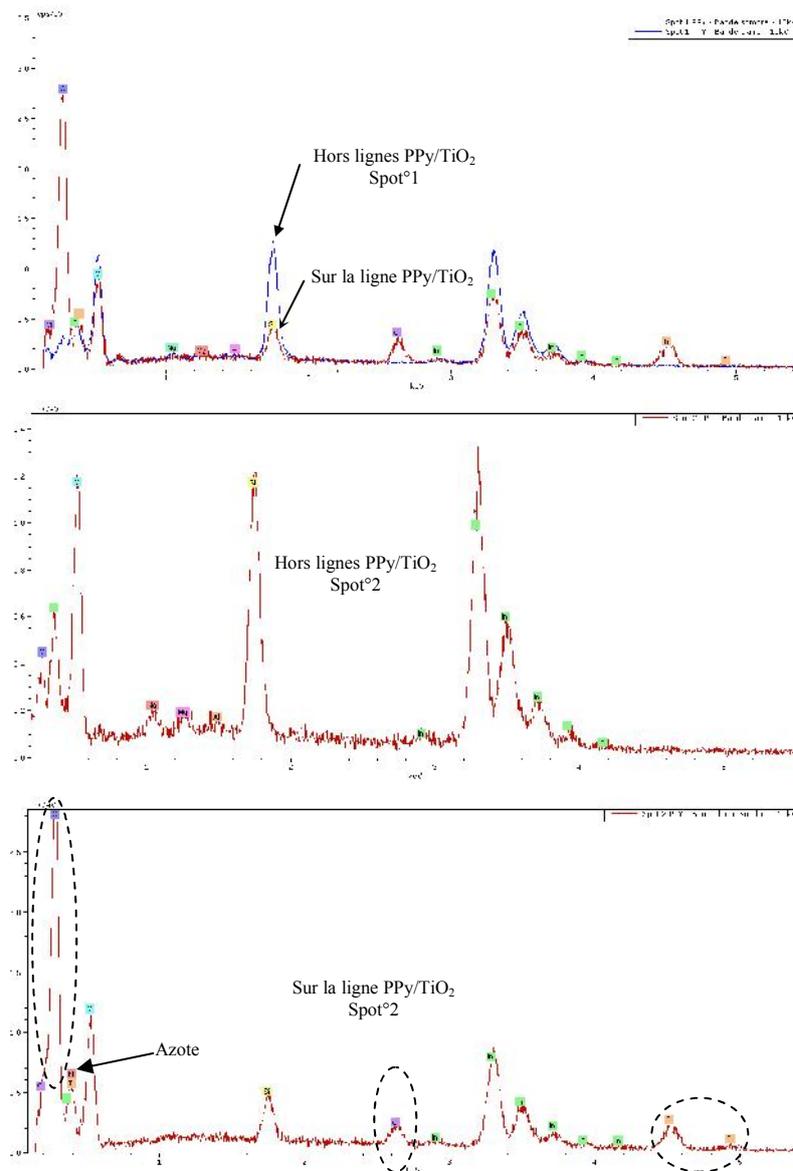


Fig.6-13 : Analyses ponctuelles EDX réalisées sur les plots n°1 et 2 hors et sur les lignes PPy/TiO₂ sur ITO.

Sur les spectres EDX, la présence des pics de C et N caractérisent la chaîne de PPy, l'élément du Cl provient de l'existence des contre ions de ClO₄⁻ dans la chaîne de notre polymère. Ces analyses EDX montrent également que sur le spot n°1 le film PPy est déposé sur les lignes de TiO₂ seulement est cela se traduit par la présence des pics caractérisant le PPy et les contre ions ClO₄⁻ sur le spectre EDX. Hors ligne, aucune trace de PPy n'a été détectée. Par contre, pour un temps plus élevé des traces de carbone ont été retrouvées sur la surface ITO (hors lignes) ce qui montre qu'il y a un dépôt très fin de PPy qui est formé sur l'ITO. La même remarque a été observée à travers les photos MEB du 2^{ème} et 3^{ème} plot. Cela est peut être dû au fait que le film PPy est électroactif qui a mené à son étalement hors lignes de TiO₂.

6-2-4 Conclusion sur ces résultats

Les résultats présentés dans cette première partie de chapitre montrent que les propriétés oxydantes de TiO₂ permettent de réaliser des dépôts localisés de PPy sous des conditions photoélectrochimiques contrôlées. D'un côté, la taille de ces micro-dépôts de PPy dépend fortement des dimensions du spot laser éclairant la surface du substrat, et aussi du potentiel appliqué et du temps de dépôts. Les séries de plots PPy obtenus à différentes conditions de formation ont été réalisées par la MPEC avec un bon contrôle d'espacement et de positionnement du faisceau laser. Des plots de ~ 19µm de diamètre ont été obtenus par cette technique. Cependant, la quantité de charge mise en jeu (qui dépend de la puissance du laser, du temps et du potentiel appliqué) influe sur la taille et l'épaisseur des spots de PPy.

D'un autre côté, l'utilisation d'un motif ligne de TiO₂ formé sur ITO permet à son tour de réaliser des dépôts PPy localisés sur le motif de TiO₂ seulement, comme obtenu sur le spot n°1 ($E_{app} = 200 \text{ mV}_{/ECS}$; $t_{d'illumination} = 4\text{s}$; $Q = 22.25 \text{ mC/cm}^2$). Dans nos essais, nous avons appliqué une polarisation de 200 mV_{/ECS}, à ce potentiel le film polypyrrole électroactif est conducteur ce qui peut mener à sa croissance latérale et à son étalement hors motif TiO₂, pour des temps élevés, cas du spot n°3. Cependant, pour limiter cette croissance latérale, il serait intéressant d'appliquer, par exemple, une polarisation de -200 ou -400 mV_{/ECS} vu que le polymère dans cette gamme de potentiel est de caractère semiconducteur ce qui limite le débordement de la croissance du polypyrrole hors motif TiO₂.

6-3 Elaboration des co-polymères fonctionnels à base de PPy : Application au biocapteur

Actuellement, la technique d'immobilisation en mode "sandwich" ou "bridge" est largement utilisée pour l'élaboration des biocapteurs [4,5]. Elle conduit à la formation de monocouches stables et bien contrôlées. L'approche la plus récente est basée sur l'électrogénération de polymères biotinylés par simple électropolymérisation sur la surface d'une électrode métallique [6,7]. En outre, grâce à sa grande stabilité et sa haute biocompatibilité non dénaturante, le polypyrrole biotinylé a été largement utilisé pour l'immobilisation de biomolécules comme les enzymes [4,8], l'ADN [9-10], Dans la technique des couches auto assemblées, le couplage entre deux couches successives se fait généralement par l'intermédiaire de molécules d'avidine (une protéine) ayant une haute affinité vis-à-vis de la biotine (une vitamine) comme le montre la figure 6-14.

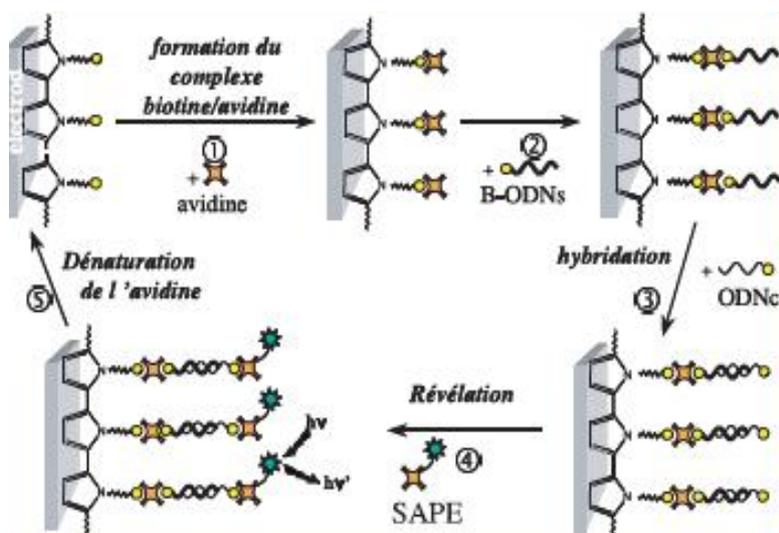


Figure 6-14 : Cycle de fabrication/régénération d'un capteur à ADN.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous allons étudier les conditions photoélectrochimiques conduisant à une co-polymérisation de pyrrole et pyrrole-biotine, cependant, nous ne connaissons pas si le TiO₂ dégrade le produit ou non et s'il brise le brin espaceur entre l'unité de pyrrole et la biotine sous l'effet photocatalytique de TiO₂. La biotine et l'avidine fonctionnalisées par la fluorescéine étant des produits commerciaux très chers, pour cette raison, nous avons choisi de réaliser, dans un premier temps, nos expériences de co-polymérisations par les monomères de pyrrole et de pyrrole-N-fluorescéine (un

fluorophore) pour générer sur la surface de TiO₂ un co-polymère fonctionnel dans un bon état. Comme nous l'avons déjà cité auparavant, l'utilisation de (TiO₂) sous éclairage peut conduire à la génération des radicaux hydroxyles OH[•] en solution et, probablement, il peut conduire à la décomposition de ces nouveaux monomères (le pyrrole-N-fluorescéine ou bien pyrrole-N-biotine) ou à leurs dégradations pendant leurs copolymérisations photoélectrochimiques avec le pyrrole sur la surface de TiO₂. Comme le résultat est incertain, notre but consiste dans ce cas à vérifier si le film déposé possédera la structure d'un co-polymère composé d'unités de pyrrole et pyrrole-N-modifié et si ce dernier garde les propriétés du fluorophore et dans quelles conditions.

Remarque : L'utilisation du poly(pyrrole-biotine) peut conduire à des systèmes de couches auto assemblées par ex : de type "poly(pyrrole-biotine)/avidine/biotine-ADN" mobilisés sur la surface de l'électrode. Dans notre cas, nous avons limité notre étude aux systèmes poly(pyrrole-biotine)/avidine sur le TiO₂ l'étape suivante, c-à-d le greffage du biotine-ADN, est simple dans sa réalisation, nous ne l'avons pas traité dans cette étude.

6-3-1 Synthèse des co-polymères de pyrrole et pyrrole-(fluorescéine ou biotine)

Les monomères de pyrrole-N-biotine et pyrrole-N-fluorescéine ont été synthétisés dans les locaux du "Département de Chimie Moléculaire" de l'Université Joseph Fourier de Grenoble. Généralement, la méthode la plus utilisée pour déposer le polypyrrole à la surface d'un métal est la méthode d'électropolymérisation, cependant, la surface de la structure TiO₂/ITO utilisée comme transducteur est une surface semiconductrice, elle ne permet pas de déposer le polymère par voie électrochimique. Pour cette raison, la polymérisation par voie photoélectrochimique est la solution pour obtenir les co-polymères de pyrrole et de pyrrole-N-modifié à la surface de TiO₂, d'autant qu'elle permet de générer sa localisation sous éclairage.

6-3-2 Détection par microscopie de fluorescence

La détection optique par fluorescence est couramment utilisée sur les biopuces en tant que technique de routine afin de révéler l'hybridation. Elle est basée sur la détection d'un fluorophore couplé à la molécule biologique. Dans notre travail, cette technique nous permet

de valider la photoélectrogénération des spots de PPy-N-modifié sur le TiO₂ par l'utilisation de la PEC ou de la MPEC.

L'intensité de fluorescence du film polymère fonctionnalisé par un fluorophore est enregistrée pendant une fraction de seconde à l'aide d'un microscope à fluorescence. Ce dernier est équipé d'une caméra CCD, et d'un logiciel permettant le traitement des images. La gamme de longueur d'onde excitatrice dans le cas de fluorescéine est située aux alentours de 488 nm (bleu), et la lumière émise par ce dernier présente une longueur d'onde centrée sur 520 nm (vert).

La détection par microscopie de fluorescence est une technique très utilisée en raison de sa facilité de mise en œuvre, sa grande sensibilité et sa forte résolution spatiale (μm).

6-3-3 Etude expérimentale de la photo-électrogénération des spots fonctionnels

L'étude de l'influence de certains paramètres expérimentaux permet de déterminer les conditions optimales de la synthèse du co-polymère par la PEC. La microscopie de fluorescence nous permettra de valider la méthode d'élaboration des spots en termes de reproductibilité et d'homogénéité. L'intensité de fluorescence résultant des unités de pyrrole-N-modifiées (et contenant le fluorophore) immobilisées sur la surface reflétera l'état reproductible du co-polymère.

a) Synthèse et caractérisation du pyrrole-N-fluorescéine

a-1) Synthèse du pyrrole-N-fluorescéine

L'appellation de pyrrole-N-fluorescéine correspond au produit Pyrrole-N-undecanoic acid -6-fluorescein amide. Ce dernier a été synthétisé par Michael Holzinger du Département de Chimie Moléculaire à l'UJF de Grenoble. La structure chimique de ce produit est représenté sur la figure 6-15.

La synthèse a été réalisé par l'utilisation des principaux produits : le pyrrole-N-undécanoïque ester de NHS et le 6-aminofluorescein. Elle a conduit à un produit solide, une poudre de pyrrole-N-fluorecécine.

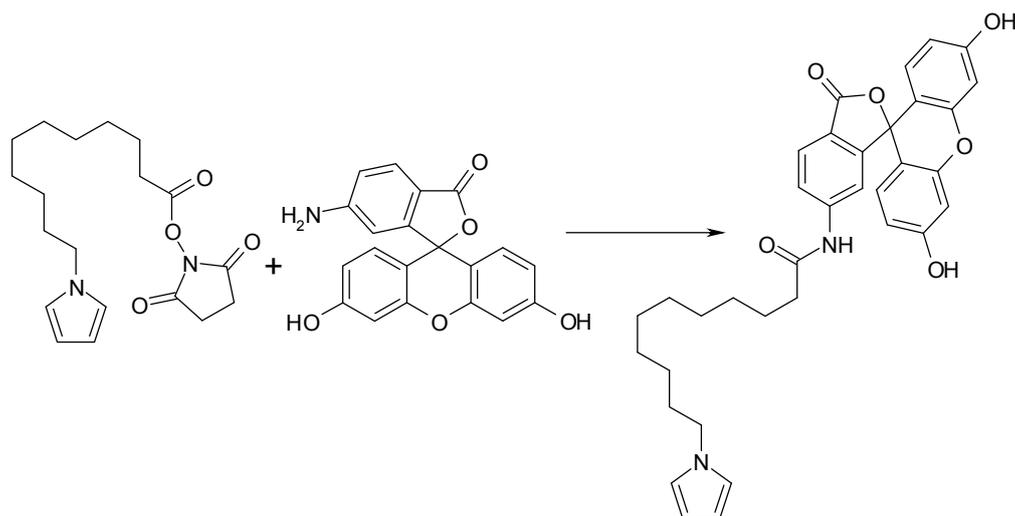


Figure 6-15 : Structure chimique de pyrrole-N-fluorescéine et ses constituants.

a-2) Caractérisation UV-Visible du produit

La Figure 6-16 présente les spectres d'absorption UV visible de fluorescéine (6-aminofluorescein) et de pyrrole-N-fluorescéine en solution où le solvant correspond à l'éthanol (la concentration est la même pour les deux produits (5 μ M)). Le choix de l'éthanol est dû au fait que le pyrrole-N-fluorescéine se dissout bien dans ce dernier contrairement à l'eau. Il est soluble aussi dans le mélange éthanol-eau. Cependant, le 6-aminofluorescein se dissout facilement dans les deux solvants.

Sur la même figure (6-16) nous montrons le spectre d'absorbance du pyrrole (solution) avant sa fonctionnalisation par la fluorescéine. Le spectre du pyrrole montre que les unités de ce dernier absorbent une partie de la lumière UV où il montre une intensité importante au alentour de 236 nm. Les deux autres spectres, de fluorescéine (6-aminofluorescein) et de pyrrole-N-fluorescéine, sont similaires dans leur réponse en longueur d'onde et ils montrent une absorbance dans UV et dans le visible. Le spectre de fluorescéine (6-aminofluorescein) présente une série de pics d'absorbances situés à 245, 265 et 275 nm, une autre série de pics à 310, 325 et 340 nm puis un large pic située dans le visible au alentour de 495 nm. Le spectre de pyrrole fonctionnalisé par la fluorescéine montre les mêmes séries de pics mais ils ne sont pas de même intensités en absorbance.

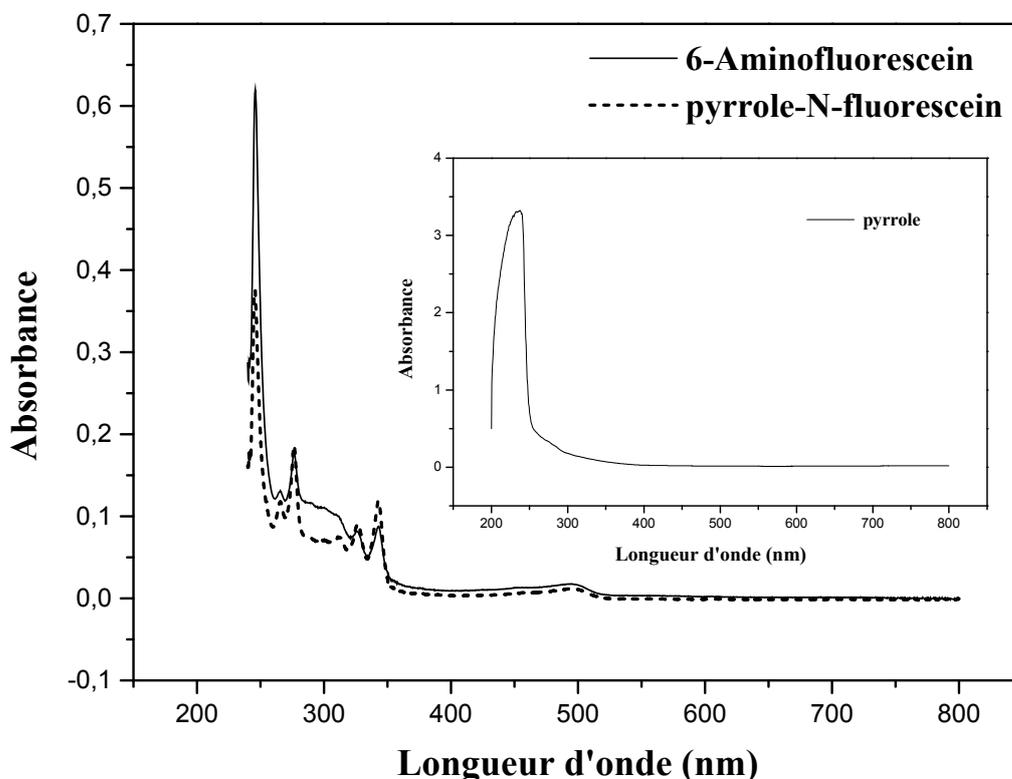


Fig 6-16 : UV visible du 6-aminofluorescein, du pyrrole-N-fluorescein et du pyrrole

a-3) Caractérisation par émission

A partir des spectres d'absorbances et comme nous avons utilisé un fluorophore pour valider la possibilité de réaliser des puces à ADN par la PEC, il nous a paru intéressant de voir la réponse et le caractère fluorescent de cette nouvelle fonction (pyrrole-N-fluorescéine) après sa synthèse et la comparer avec la réponse de la fluorescéine, vu que quelques essais de dépôts n'ont pas donné une réponse en fluorescence à travers l'analyse par la microscopie de fluorescence, ce qui a nécessité la vérification de la fonctionnalité du produit avant le dépôt.

Donc, pour obtenir un spectre d'émission en fluorescence de la solution de pyrrole-N-fluorescéine, on fixe une longueur d'onde d'excitation (λ_{ex}), choisie grâce aux bandes fortes d'absorption. Par exemple, on pourra choisir λ_{ex} selon un maximum d'absorption (c-à-d sur les pics apparaissant sur le spectre d'absorbance). Selon cette sélection en longueur d'onde, nous

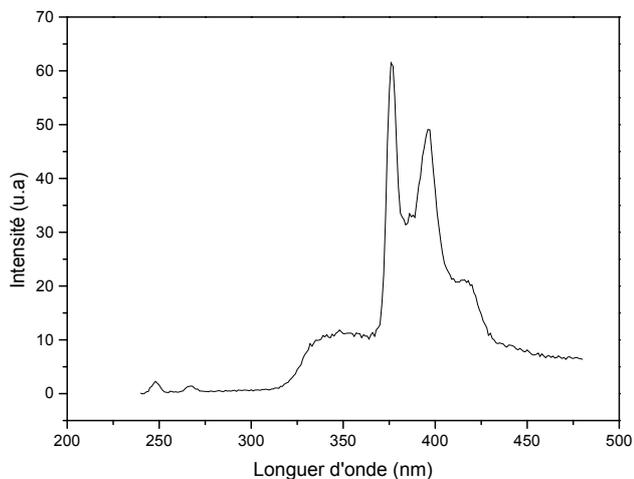
avons obtenu les spectres de fluorescence de la fluorescéine et du pyrrole-N-fluorescéine à différentes longueurs d'onde d'excitation comme nous le montrons sur la figure 6-17. Ces spectres de fluorescences montrent que le pyrrole-N-fluorescéine garde les propriétés fluorescentes de 6-aminofluorecein et son émission est observée pour les excitations aux différentes longueurs d'ondes relevées du spectre d'absorbance. Cependant, nous nous intéressons à une excitation et une émission lumineuse dans le visible vu que nous allons utiliser la microscopie de fluorescence qui se base sur l'observation visuelle pour la détection de la fonctionnalité de nos films polypyrrole-N-fluorescéine.

Sur la base de ces résultats nous avons remarqué que λ_{max} a toujours une valeur supérieure à l'émission qu'à l'absorption (λ_{ex}). Cela est dû au fait que plus d'énergie est nécessaire pour les transitions d'excitation électronique qui se libère par la fluorescence sous la forme d'énergie rayonnante. Cela signifie que le photon émis possède moins d'énergie que le photon absorbé.

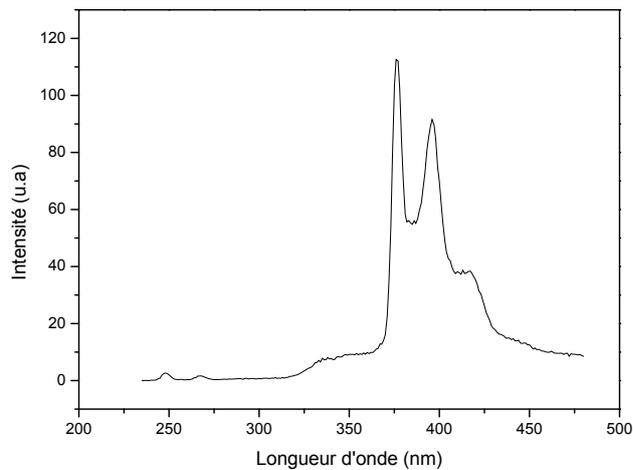
Donc pour la fluorescéine et le pyrrole-N-fluorescéine, le maximum d'absorption dans le visible se situe vers 495 nm et le maximum d'émission vers 517 nm.

Enfin, ces résultats montrent que le fluorophore synthétisé avec le pyrrole établit un complexe fluorescent qui garde les propriétés du fluorophore.

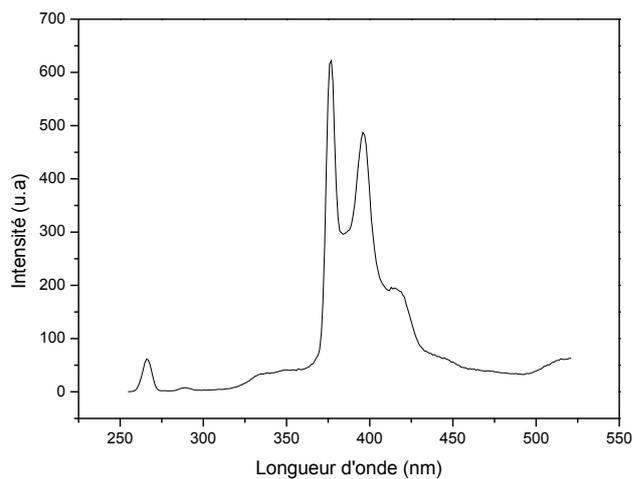
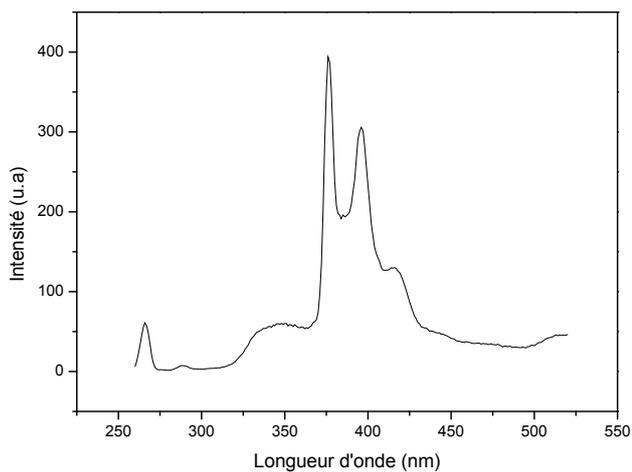
Fluorescéine (6-aminofluorescein)



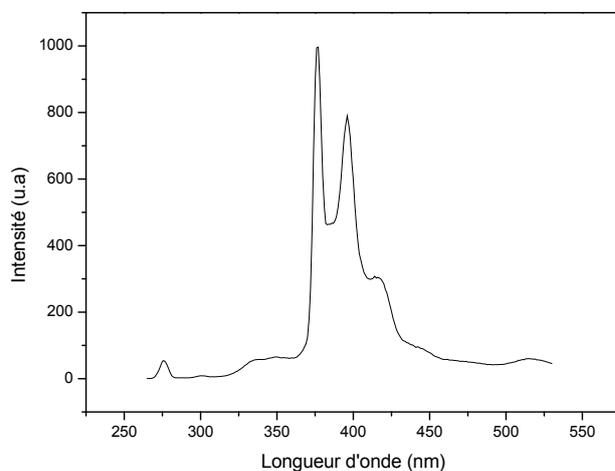
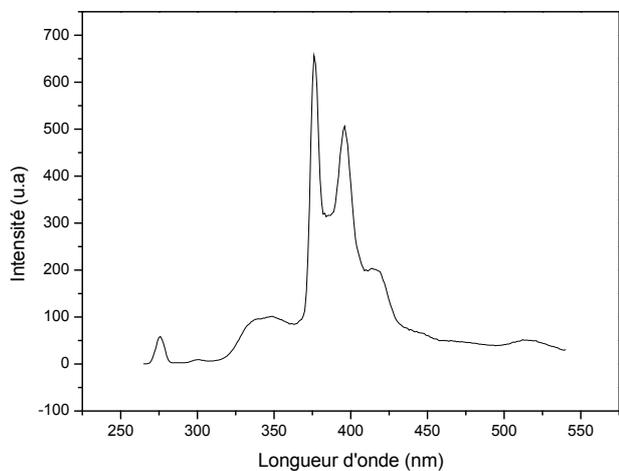
Pyrrole-N-fluorescéine



Excitation à 245 nm



Excitation à 265 nm



Excitation à 275 nm

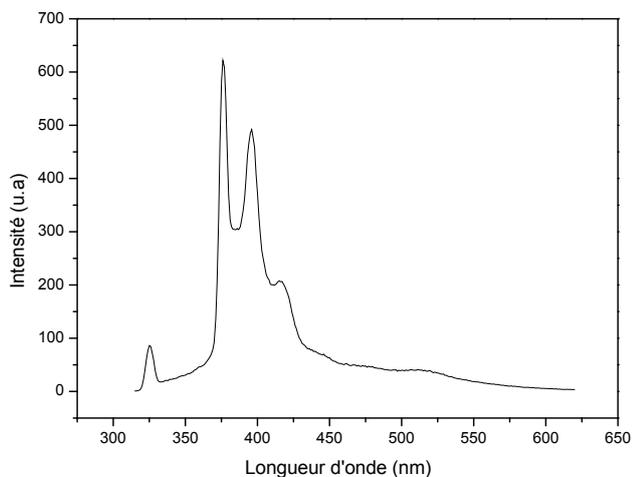
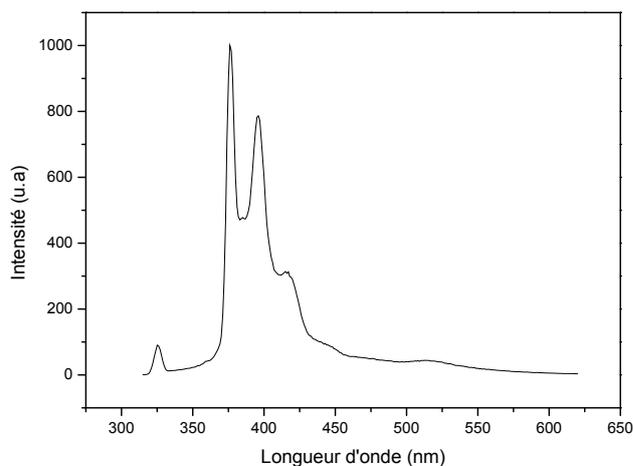
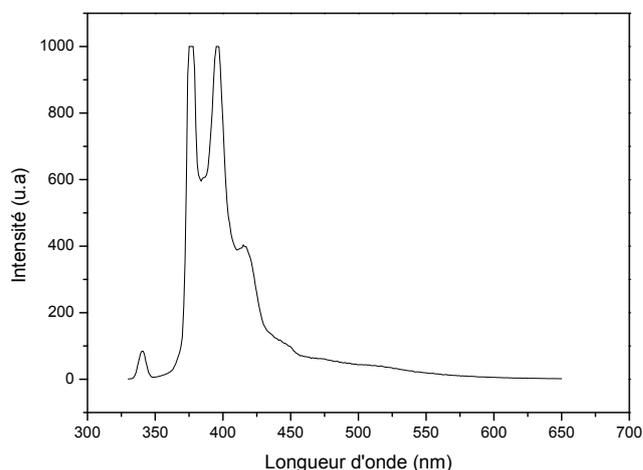
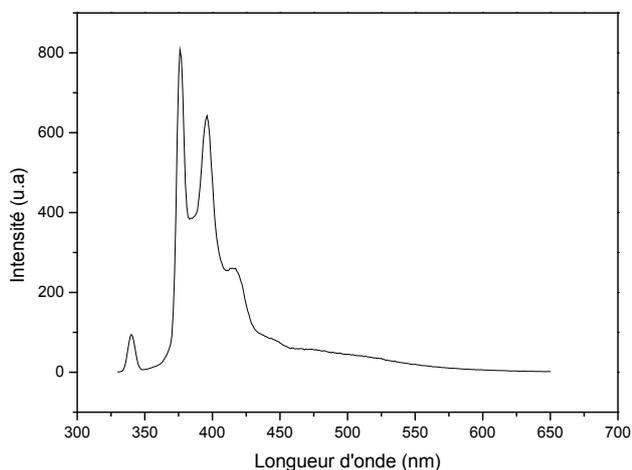
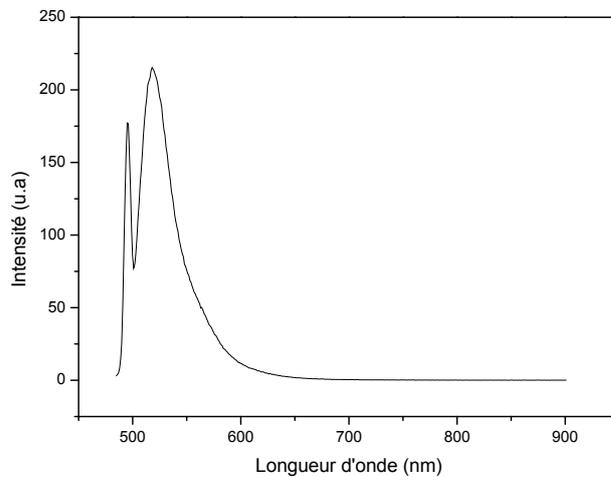
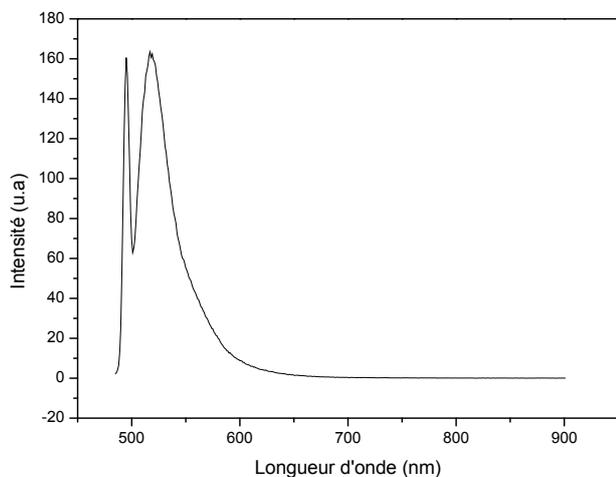
Fluorescéine (6-aminofluorescein)**Pyrrole-N-fluorescéine****Excitation à 325 nm****Excitation à 340 nm****Excitation à 495 nm**

Fig. 6-17 : Spectres de fluorescences de deux solutions, de fluorescéine (6-aminofluorescein) et de pyrrole-N-fluorescéine, aux longueurs d'ondes excitatrices : 245, 265, 275, 325, 340 et 495 nm.

a-4) Caractérisation chimique du pyrrole-N-fluorescéine par le FTIR

Afin d'analyser le produit pyrrole-N-fluorescéine par le FTIR, nous avons dissout une quantité de ce produit dans un petit volume d'éthanol pour avoir une solution concentrée. Ensuite, nous avons mis quelques gouttes de la solution sur une pastille KBr. Au cours du temps l'éthanol s'est évaporé en laissant un film solide de pyrrole-N-fluorescéine adhérent en surface du KBr. Nous avons rajouté, au fur et à mesure, des gouttes de la solution sur le même KBr pour avoir une quantité suffisante du produit en surface et arriver à l'analyser aisément.

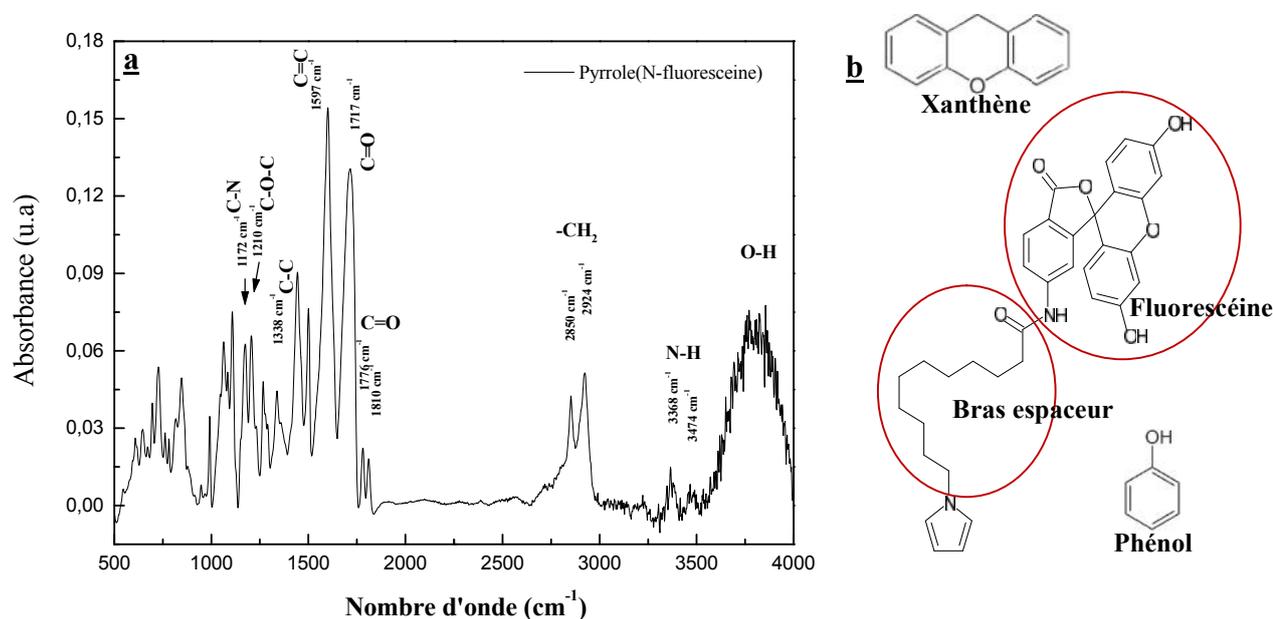


Fig. 6-18 : a) Spectre FTIR et b) structure chimique de pyrrole-N-fluorescéine

Le spectre d'absorbance présenté sur la figure 6-18 est celui de pyrrole-N-fluorescéine. Nous remarquons sur le spectre FTIR la présence de plusieurs pics sur la gamme de nombre d'onde situé entre 500 et 4000 cm⁻¹. Les pics situés entre 3000 et 3500 cm⁻¹ peuvent être dus aux groupements OH de phénol de la fluorescéine, comme cela peut être attribué aux vibrations d'élongation des liaisons N-H. Cependant, pour les alcools, la vibration d'élongation de la liaison O-H est généralement située au delà de 3500 cm⁻¹. Les pics entre 500 et 3000 cm⁻¹ sont liés aux vibrations des liaisons caractérisant au même temps le pyrrole, la fluorescéine et le bras espaceur entre les deux.

Les deux pics situés à 2850 et 2924 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations de valences des groupements -CH₂, vibration d'élongation symétrique et asymétrique. Ces derniers et signature de l'acide undécanoïque, du bras espaceur entre le pyrrole et le 6-aminofluorescein. La bande de 1171 cm⁻¹ peut correspondre à la vibration des liaisons C-N [11], comme elle peut être due à la vibration de la liaison C-OH de la molécule phénol de la fluorescéine [12,13].

La bande à 1597 cm⁻¹ correspond à l'élongation de la double liaison C=C dans l'anneau de pyrrole [14] et dans l'anneau xanthéne [15]. Les bandes C=C sont indiquées aussi par les bandes situées à 947 et 1060 cm⁻¹. La bande à 1210 cm⁻¹ indique la vibration d'élongation des liaisons C-O-C de l'anneau xanthéne [16]. Egalement, la bande située à 1338cm⁻¹ correspond à l'élongation de la liaison C-C de l'anneau xanthéne aussi [17]. Le pic situé à 1717 cm⁻¹ coïncide avec la vibration d'élongation C=O de la fluorescéine. Les deux autres pics situés à 1776 et à 1810 cm⁻¹ sont également liés à la présence des doubles liaisons C=O [18].

Cette analyse chimique du produit montre la présence des liaisons chimiques formant le produit pyrrole-N-fluorescéine synthétisé au sein du Département de Chimie Moléculaire à l'UJF de Grenoble.

b) Faisabilité du concept et problèmes rencontrés aux dépôts des co-polymères

Nous allons étudier dans cette partie l'influence de certains paramètres expérimentaux sur les dépôts fonctionnels afin de déterminer les conditions optimales de synthèse par PEC. Nous utiliserons la microscopie de fluorescence dont l'intensité résultant des fluorophores (fluorescéine immobilisée sur la surface via les unités de pyrrole) reflétera l'état du polypyrrole fonctionnalisé.

Remarque : le pyrrole-N-fluorescéine et la solution préparée par ce produit sont assez sensibles à la lumière, donc nous l'avons stocké dans un endroit sombre. Egalement, pendant les expériences de dépôts, nous avons travaillé dans une pièce où l'obscurité est totale, l'éclairage se faisant exclusivement par le laser pendant la polarisation, et une fois le dépôt réalisé, l'échantillon est immédiatement stocké à l'abri de la lumière sauf pendant la détection de la fluorescence de ce dernier.

b-1) La démarche suivie et les premiers dépôts réalisés par PEC

Lors d'une étude préliminaire de l'élaboration de film de polypyrrole fonctionnel, nous avons choisi une solution contenant les monomères de pyrrole-N-fluorescéine à 5 μ M, plus 0.1M LiClO₄, le solvant était l'éthanol puisque le pyrrole-N-fluorescéine ne se dissout pas dans l'eau. Donc, nous avons appliqué au premier temps un potentiel au substrat (TiO₂/ITO) de 400 mV_{ECS} pendant 30s ensuite 4 min sous éclairage UV ($\lambda = 351$ nm) et comme aucun dépôt ne s'est formé photoélectrochimiquement dans ces conditions, nous avons appliqué des potentiels plus élevés pendant des longues durées, mais rien ne s'est produit en surface de TiO₂. Nous avons eu au premier moment des doutes sur le processus photoélectrochimique suivis pour la réalisation des dépôts, pour cette raison, nous avons essayé de faire la polymérisation de pyrrole-N-fluorescéine électrochimiquement sur platine et ITO (substrats conducteurs) en changeant au fur et mesure les conditions de dépôts car cela nous permettra de savoir si la cause du problème est le processus du dépôt ou non. En fait, les résultats étaient négatifs et aucun dépôt ne s'est formé électrochimiquement que se soit sur le Pt ou sur l'ITO, ce qui indique que la méthode de dépôt n'est pas en cause. De ce fait et afin de résoudre totalement ce problème, nous avons choisi de travailler avec une solution contenant les monomères de pyrrole et les monomères de pyrrole fonctionnalisés. Nous avons utilisé donc une solution de 0.1M pyrrole + 5 μ M pyrrole-N-fluorescéine + 0.1M LiClO₄, le solvant était toujours l'éthanol. Nous avons appliqué des potentiels compris entre 400 et 800 mV_{ECS}, potentiels supérieurs au potentiel d'oxydation PEC du pyrrole car la formation de radicaux cations du pyrrole-N-modifié est plus difficile que celle des radicaux cations du pyrrole [19]. Le temps de polarisation des substrats TiO₂/ITO sous éclairage UV, variait entre 30s et 5min. Dans ces conditions, nous avons remarqué que les dépôts des co-polymères se font aisément dès les premières secondes, mais malgré cela, l'analyse par microscopie de fluorescence des dépôts n'a rien donné malgré que les films déposés devraient comporter au sein des co-polymères les unités fluorescentes (la fluorescéine).

Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées afin d'expliquer ce résultat non souhaitable sur l'état fonctionnel du polypyrrole-N-fluorescéine. Tout d'abord, ce résultat peut être lié à une différence des coefficients de diffusion du pyrrole et du pyrrole-N-fluorescéine. L'équipe de R. G. Compton [20] a évalué le coefficient de diffusion du pyrrole en solution aqueuse.

Le coefficient de diffusion du pyrrole-N-fluorescéine utilisé n'est pas connu, mais il devrait avoir certainement une valeur inférieure en raison de la taille de la molécule fluorescente. Ainsi, les monomères de pyrrole-N-fluorescéine présents en plus faible concentration en solution, sont rapidement consommés au contact de l'électrolyte que les monomères de pyrrole non fonctionnalisés. Or, l'apport en monomères de pyrrole-N-fluorescéine depuis le cœur de la solution vers la zone réactionnelle est plus difficile, en raison du faible coefficient de diffusion. D'autre part, comme nous l'avons cité auparavant, la formation de radicaux cations du pyrrole-N-modifié est plus difficile que celle des radicaux cations du pyrrole, ce qui peut expliquer, probablement, la couleur obscure observée sur nos films par microscopie de fluorescence et qui nous mène à penser qu'il n'y a pas suffisamment d'unité de pyrrole-N-fluorescéine au sein des co-polymères.

Une autre hypothèse porterait sur les propriétés photocatalytiques du TiO₂. Ce dernier, sous éclairage UV mène à la génération des radicaux hydroxyles en solution et à la décomposition de certaines molécules organiques. Cela, nous conduit à penser aussi que les dépôts réalisés par voie photoélectrochimique perdent leurs fonctionnalités fluorescentes à cause de l'effet photocatalytique de TiO₂ qui peut, probablement, briser les bras espaceurs des unités pyrrole-N-fluorescéine et perdre la fonction fluorescente en solution. L'autre possibilité est due au fait que de nombreuses molécules fluorescentes peuvent être détruites par la lumière, en particulier par la lumière UV utilisée dans ce travail.

Enfin, une dernière hypothèse envisagée serait la désactivation du fluorophore et la diminution de son rendement quantique d'émission par les conditions environnementales comme par exemple : le pH, l'effet des solvants, la température ou la présence d'autres fluorophores qui réduisent l'efficacité d'émission. Le fluorophore excité peut également être "quenché" par un mécanisme de transfert d'énergie non radiatif avec une molécule voisine (c-à-d le fluorophore est désactivé en subissant un contact avec une autre molécule (Fig.6-19)) [21]. Or, la collision entre un fluorophore excité et une autre molécule (non fluorescente) en solution est un cas fréquent. Quoique, dans ce travail, les tests de fluorescence des unités de fluorophores immobilisées sur le polypyrrole se font sur des films et non pas sur une solution, donc, il faut trouver un moyen de vérifier si les fluorophores du co-polymères entrent en contact avec d'autres molécules ou non et dans quelles conditions.

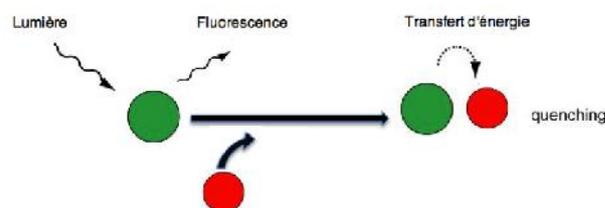


Fig. 6-19: Transfert d'énergie entre un fluorophore et une autre molécule

Pour valider ou non ces possibilités, il serait nécessaire de réaliser certaines expériences. Tout d'abord, nous allons vérifier si les propriétés photoatalytiques de TiO₂ ou l'éclairement UV ont un lien avec la désactivation et l'émission de la fluorescéine au sein du co-polymère (poly(pyrrole et pyrrole-N-fluorescéine)). Pour cette raison, nous avons réalisé les dépôts de co-polymère fonctionnels par voie électrochimique sur platine afin d'extraire l'influence de la photocatalyse liée au TiO₂ et l'effet de l'éclairement UV de la procédure PEC du dépôt. Si les dépôts réalisés montrent une fluorescence sous excitation lumineuse cela signifie que le TiO₂ ou l'éclairement UV sont les causes de la désactivation du co-polymère fonctionnalisé par la fluorescéine. Cependant, les co-polymères réalisés EC non rien donnés en fluorescence, ils sont obscurs sous excitation dans le visible. Ceci indique, dans un premier temps, que le problème en question ne dépend ni de TiO₂ ni de la lumière UV. Ce qui nous permettra de continuer sur le processus photoélectrochimique du dépôt et de passer à la vérification des autres hypothèses.

Donc, suite à ce résultat, nous nous sommes orientés cette fois-ci vers la vérification des facteurs environnementaux comme le pH, la concentration ou la nature du solvant qui influent certainement sur le rendement quantique du fluorophore et son émission. Aussi, nous devons vérifier la concentration de la solution en monomères pyrrole-N-fluorescéine qui était supposé insuffisante. Pour cette raison nous avons utilisé des concentrations de 1 et de 0.1 mM de monomères pyrrole fonctionnalisé, soit respectivement un rapport de monomère pyrrole fonctionnalisé et monomère pyrrole de 1/100 et 1/1000. De plus, nous avons vérifié l'effet du solvant sur l'émission en fluorescence de la solution et nous avons testé les deux solutions suivantes :

200 μ L de (0.1M LiClO₄ + 0.1M pyrrole + 0.1 mM pyrrole-N-fluorescéine); solvant : Ethanol
 100 μ L de (0.1M LiClO₄ + 0.1M pyrrole + 0.1 mM pyrrole-N-fluorescéine); solvant : Ethanol
 +100 μ L de tampon de pH 8.

Les spectres de fluorescence de ces deux solutions sont présentés sur la figure ci-dessous (Fig.6-20-a), où la longueur d'onde d'excitation est fixée à 488 nm (le bleu). Ces tests ont été réalisés dans les locaux de MINATEC de Grenoble (Campus d'innovation pour les micro et nanotechnologies).

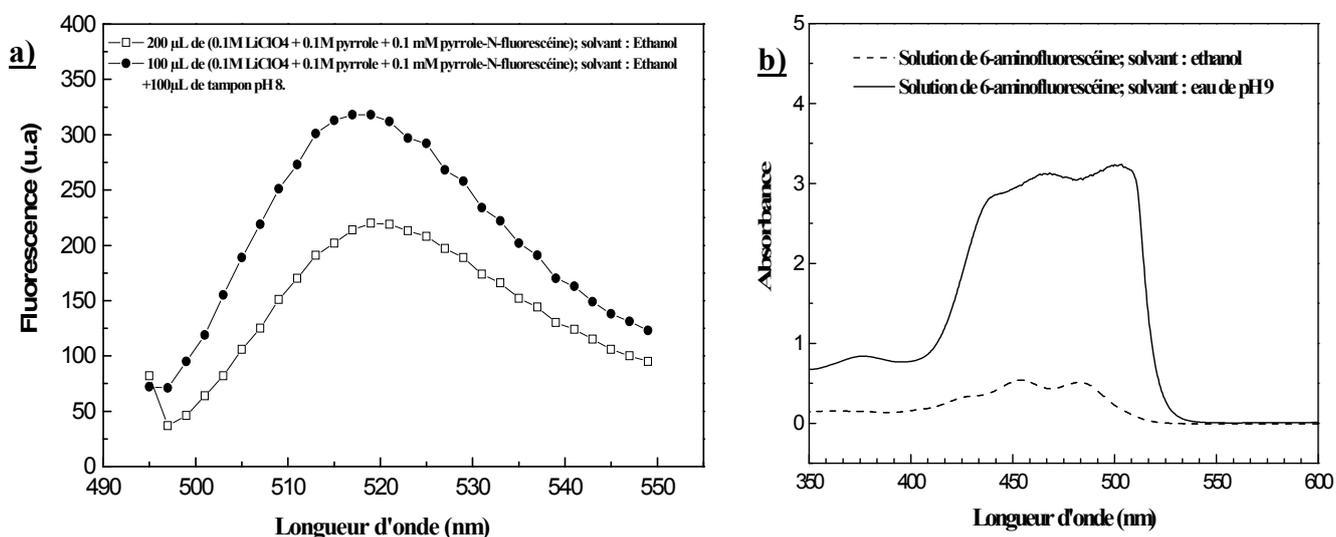


Figure. 6-20: a) Spectres de fluorescences de deux solutions contenant les unités de pyrrole-N-fluorescéine pour deux différents solvants : (l'éthanol) et (l'éthanol + un tampon de pH 8).
 b) Spectres d'absorbances de la fluorescéine en solution pour deux solvants différents : (l'éthanol) et (l'eau à pH 9).

La figure 6-20-a) montre que les deux solutions présentent une émission dans le visible au alentour de 520 nm (le vert). L'intensité de fluorescence est plus importante en présence du tampon de pH 8. Cela signifie que le fluorophore est mieux activé dans la deuxième solution avec l'ajout du tampon. Les spectres d'absorbances de la fluorescéine (Fig.6-20-b) en solution confirment ce résultat, car ce dernier montre aussi une absorbance considérable de la lumière au sein du solvant eau de pH 9 comparé avec l'éthanol. Cela montre aussi que le choix de l'eau comme solvant pour notre solution augmente l'activité et le rendement quantique de la fluorescéine comparé avec l'éthanol, le pH n'est pas la cause, mais plutôt, la polarité de l'eau

qui est plus importante par rapport à l'éthanol et qui a une influence positive sur l'augmentation de la fluorescence du fluorophore. Cependant, le pyrrole-N-fluorescéine ne se dissout pas dans l'eau seule. Pour cette raison, les solutions seront préparées dans un solvant eau/éthanol (50/50) étant donné que l'eau est plus polaire que l'éthanol.

b-2) Premiers dépôts fonctionnels

La figure 6-21 présente le premier dépôt fonctionnel de poly(pyrrole et pyrrole-N-fluorescéine) obtenu photoélectrochimiquement sur le TiO₂.

La copolymérisation a été réalisée dans la solution de 0.1M pyrrole + 0.1mM de pyrrole-N-fluorescéine + 0.1M LiClO₄ (solvant 50-50 H₂O-éthanol), soit un rapport pyrrole fonctionnalisé/pyrrole de 1/1000. Nous avons appliqué aussi, pendant l'éclairement UV du TiO₂, un potentiel de 400 mV_{ECS} durant 60s. Nous avons réalisé également un échantillon témoin, film polypyrrole déposé dans les mêmes conditions que celles du co-polymère.

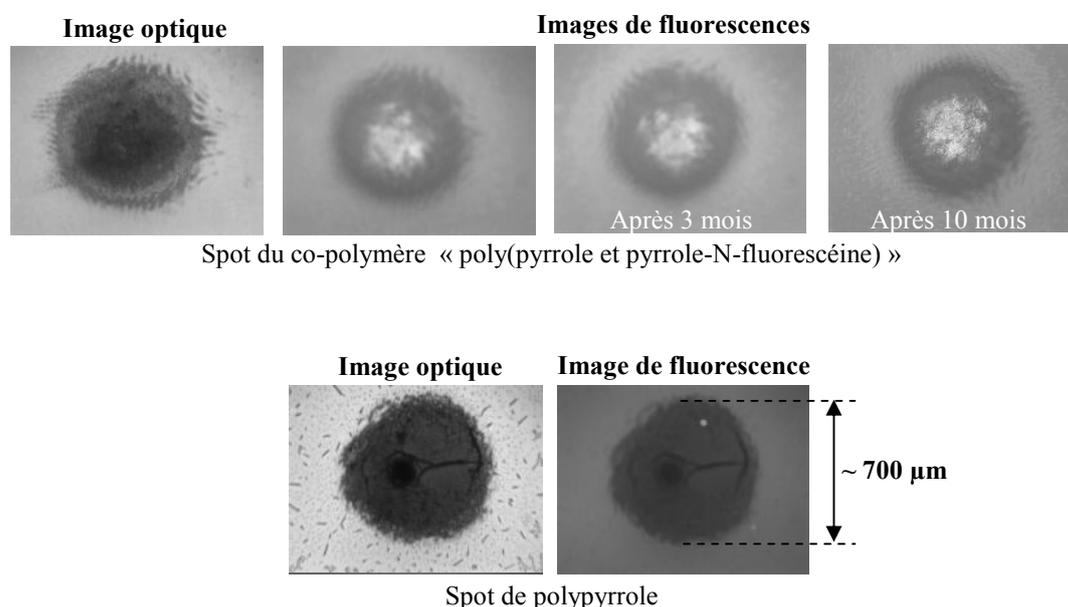


Figure 6-21 : Images optiques et de fluorescences de spots de polypyrrole et de polypyrrole fonctionnalisé par la fluorescéine.

Le premier essai de co-polymérisation réalisé avec cette solution a montré une fluorescence du co-polymère fonctionnalisé contrairement au spot polypyrrole et cela sous excitation

lumineuse dans le bleu (Fig. 6-21). Le test de fluorescence de ce dernier après une durée de trois et dix mois montre aussi que le co-polymère garde ses propriétés, si l'échantillon est gardé à l'abri de la lumière et dans de bonnes conditions. Suite à ce résultat, et pour valider ces conditions expérimentales qui permettent d'avoir un co-polymère fonctionnel, nous avons refait les dépôts en utilisant les deux solutions suivantes :

(0.1M) pyrrole + (0.1mM) de pyrrole-N-fluorescéine + (0.1M) LiClO₄ soit $\frac{C_{py-fl}}{C_{py}} = \frac{1}{1000}$

(0.1M) pyrrole + (1mM) de pyrrole-N-fluorescéine + (0.1M) LiClO₄, soit $\frac{C_{py-fl}}{C_{py}} = \frac{1}{100}$

où le solvant correspond à (50/50) éthanol/eau.

Les conditions de dépôts sont exposées ci-dessous selon les spots présentés sur la figure 6-22 :

Conditions de dépôt :

Illumination UV : $\lambda = 351 \text{ nm}$; Pui = 50 mW

Temps de dépôt, $t = 60 \text{ s}$

Spots 1, 5 : $E_{app} = 400 \text{ mV}_{ECS}$

Spots 2, 6 : $E_{app} = 200 \text{ mV}_{ECS}$

Spots 3, 7 : $E_{app} = 000 \text{ mV}_{ECS}$

Spots 4, 8 : $E_{app} = -100 \text{ mV}_{ECS}$

Remarque:

- Le spot 5 est réalisé dans les mêmes conditions que le spot présenté sur la figure 6-21.
- Les quatre premiers spots sont formés sur le même échantillon, pareillement pour les quatre derniers.

Concentration en monomères

- $\frac{C_{py-fl}}{C_{py}} = \frac{1}{100}$

- $\frac{C_{py-fl}}{C_{py}} = \frac{1}{1000}$

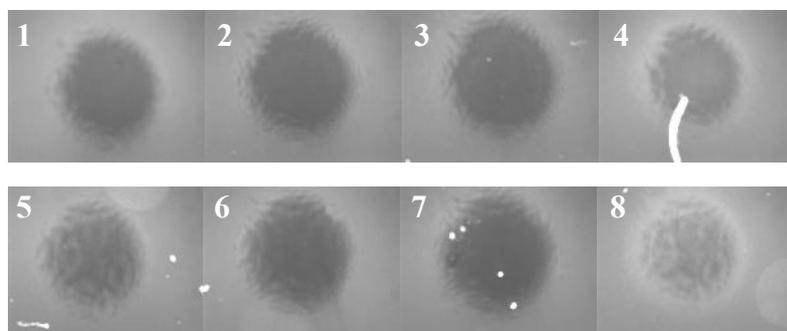


Figure 6-22 : Images en microscopie de fluorescence de spots de co-polymères à différentes conditions.

Les spots observés sur la figure 6-22, qui présentent une taille analogue, montrent une très faible fluorescence répartie sous forme d'anneaux à la limite extérieure de la plus part de ces derniers. Cependant, la zone intérieure des spots 1, 2, 3, 5, 6 et 7 apparaît sombre sur les images de fluorescence, ce qui indique une fluorescence nulle. Il n'y a donc, probablement, pas ou peu d'unités de pyrrole-N-fluorescéine au centre du co-polymère. Or, certains dépôts montrent une fluorescence au centre, tels que les spots 4 et 8 formés à $-100 \text{ mV}_{/ECS}$, également le spot présenté sur la figure 6-21, formé à $400 \text{ mV}_{/ECS}$. Cela peut expliquer d'un côté, la présence de fluorophore (fluorescéine), donc de polypyrrole-N-fluorescéine sur la périphérie extérieure et aux centres de certains spots. D'un autre côté, nous n'avons pas pu avoir la même fluorescence observée sur le spot de la figure 6-21, qu'avec le dépôt n°5 de la figure 6-22, qui ont été réalisés dans les mêmes conditions. De plus, la fluorescence testée sur les spots de la figure 6-22 est fonction des conditions de dépôts. Par ailleurs nous remarquons sur les spots 4 et 8, réalisés à une polarisation de $-100 \text{ mV}_{/ECS}$, une fluorescence meilleure que celles observés sur les autres spots, pourtant, le potentiel appliqué ici est faible et il peut favoriser préférentiellement l'oxydation des monomères de pyrrole par rapport aux monomères de pyrrole-N-fluorescéine. Dans le même contexte, nous avons montré dans le chapitre 5 que plus le potentiel appliqué est faible et plus l'épaisseur du film déposé diminue, le film devient de plus en plus homogène et dense. Cette dernière remarque peut probablement répondre à une partie de la problématique rencontrée sur ces résultats. Car, nous l'avons vu précédemment en exposant les hypothèses, que la « collision » entre un fluorophore excité et une autre molécule (non fluorescente) mène à la désactivation de ce dernier par le mécanisme de transfert d'énergie non radiatif avec la molécule voisine. Comme nos dépôts sont épais au centre plus qu'à la périphérie des spots peuvent indiquer que les unités de pyrrole-N-fluorescéine en surface peuvent être tendues et levées (la fluorescéine ne subit pas un contact avec une autre molécule et il n'y aura pas un transfert d'énergie de ce dernier) ou bien abaissées (le cas contraire) (Fig.6-23). En plus, au sein du co-polymère les unités pyrrole-N-fluorescéine seront enveloppées et entourées par les molécules et forcément elles subissent des contacts durables avec les molécules voisines ce qui provoque le transfert de leurs énergies radiative à ces dernières molécules, par conséquence, nous obtenons un co-polymère moins fluorescent. En revanche, la fluorescence observée sur le premier spot fonctionnel réalisé à $400 \text{ mV}_{/ECS}$ peut être due à une coïncidence qui a fait qu'un ensemble d'unités de pyrrole-N-fluorescéine en surface ont été tendues et levées vers l'extérieur et au centre du film, vu que d'autres dépôts réalisés aux mêmes conditions n'ont rien donné en

fluorescence. En fait, nous pouvons constater également que plus le film est fin plus nous aurons la possibilité d'avoir des unités pyrrole-N-fluorescéine levées et mieux cela sera pour la fluorescence.

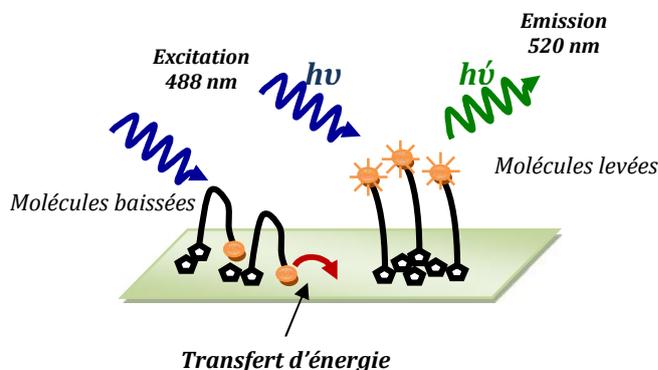


Figure 6-23: Schéma simplifié de l'état du fluorophore en surface.

Enfin, cette étude préliminaire montre la faisabilité de la structuration de surfaces de TiO₂ par du polypyrrole-N-modifié par l'utilisation de la photoélectrochimie (la PEC). Il nous reste à déterminer les conditions optimales des dépôts afin d'obtenir des spots reproductibles. Mais avant, il serait intéressant d'examiner les voltampérogrammes cycliques de la réaction de la co-polymérisation photoélectrochimique du pyrrole et du pyrrole-N-fluorescéine, qui peuvent nous orienter vers le choix du potentiel appliqué au substrat.

b-3) Etude des voltampérogrammes cycliques

La figure 6-24 présente le voltampérogramme cyclique de l'électrode de TiO₂ éclairée dans l'UV au sein de la solution précédente où le rapport pyrrole fonctionnalisé/pyrrole est de 1/100. Ici l'oxydation ne peut avoir lieu que sous illumination UV (351 nm). La vitesse de balayage a été fixée à 50 mV/s dans la gamme de potentiel -800 à 1500 mV_{/ECS}. Selon le voltampérogramme cyclique nous pouvons remarquer sur le premier cycle que le courant augmente à partir de -550 mV_{/ECS}, un potentiel PEC permettant l'oxydation des monomères de pyrrole, ensuite il croît en faisant apparaître un pic vers 200 mV_{/ECS} et un autre aux alentours de 1100 mV_{/ECS}. Nous pensons que ce premier pic est la signature du TiO₂ anatase (voir chapitre 5), cependant, le deuxième pic est, probablement, lié au potentiel d'oxydation

des monomères pyrrole-N-fluorescéine qui nécessite un potentiel supérieur à celui des monomères de pyrrole.

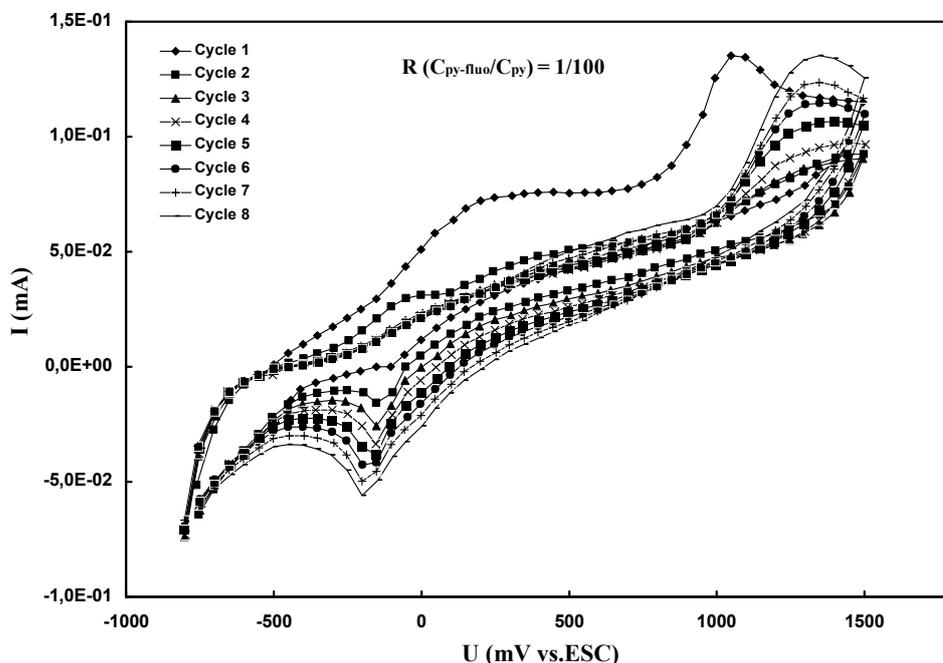


Fig 6-24 : Voltampérogrammes cycliques obtenus lors d'un balayage répété des potentiels -800 à 1500 mV_{/ECS} ($v_b = 50$ mV/s), sur une électrode de TiO₂/ITO. La solution utilisée est de (0.1M) pyrrole + (1mM) de pyrrole-N-fluorescéine + (0.1M) LiClO₄ (solvant 50/50 eau/éthanol), illumination UV ($\lambda = 351$ nm)

De plus, au cours de balayage en potentiel, le co-polymère croît au fur et à mesure à la surface de TiO₂ en formant un film opaque. Ce dernier absorbe moins la lumière UV éclairant le TiO₂, par conséquent, moins de photocourant est enregistré et une diminution au courant global est observée sur le deuxième cycle de la I-V de la figure 6-24. D'autre part, lors des balayages répétées entre -800 et 1500 mV_{/ECS}, nous obtenons une évolution sur les voltampérogrammes cycliques, due à la croissance du film électroactif de poly(pyrrole et pyrrole-N-fluorescéine). Il y a aussi l'apparition d'un pic d'oxydation à 1300 mV_{/ECS} et d'un pic de réduction à -200 mV_{/ECS}. C'est possible que ces deux potentiels correspondent aux potentiels d'oxydation et de réduction du co-polymère. Enfin, le même comportement a été obtenu dans le cas d'une solution de rapport pyrrole-N-fluorescéine/pyrrole de 1/1000.

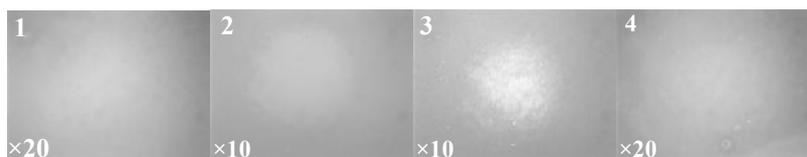
D'après cette interprétation, nous pouvons supposer que, probablement, le potentiel appliqué pour la formation de co-polymères était insuffisant pour l'oxydation des monomères pyrrole-N-fluorescéine vu qu'ils ont donné une faible fluorescence. Ainsi, dans la suite nous

appliquerons un potentiel compris entre 1000 et 1500 mV_{ECS} pendant la formation de dépôts fonctionnel. Au même temps, nous devrions appliquer aussi un temps de co-polymérisation plus court afin d'avoir des films fins (pour que les fonctions fluorescentes ne soient pas enveloppées par le co-polymère). Nous étudierons son influence sur l'homogénéité et la reproductibilité des spots obtenus.

b-4) Influence de la diminution du temps de polymérisation et l'effet du potentiel appliqué

Cette fois-ci, nous avons appliqué des impulsions très courtes aux substrats afin d'obtenir des films très minces d'épaisseurs de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre car le potentiel appliqué est élevé ce qui entraîne une vitesse de génération des radicaux cations trop forte, par conséquent, une vitesse de croissance du film importante ce qui nécessite la diminution du temps de dépôt.

La figure 6-25 montre quatre plots du co-polymère réalisés photoélectrochimiquement à des temps d'application courts à un potentiel de 1500 mV_{ECS}. La figure 6-25 montre que les spots formés pendant 1s, 500 ms et 10 ms conduisent à l'obtention d'une très faible fluorescence. Cependant, le spot 3 obtenu pour un temps de co-polymérisation de 100 ms montre une fluorescence plus intense qui apparaît mieux avec un agrandissement $\times 20$. Ici le temps d'exposition à la lumière bleue utilisée dans la microscopie de fluorescence, a été fixé à 2.5 s.



Conditions de dépôt :

Illumination UV : $\lambda = 351 \text{ nm}$; P_{ui} = 50 mW

Potentiel appliqué, $E_{\text{app}} = 1500 \text{ mV}_{\text{ECS}}$

Spots 1 : $t = 1 \text{ s}$; $Q = 2.92 \text{ mC}$

Spots 2 : $t = 500 \text{ ms}$; $Q = 90.4 \mu\text{C}$

Spots 3 : $t = 100 \text{ ms}$; $Q = 10 \mu\text{C}$

Spots 4 : $t = 10 \text{ ms}$; $Q = 1 \mu\text{C}$



Figure 6-25 : Influence du temps de dépôt sur la reproductibilité en fluorescence des spots

où Q est la charge transférée pendant le dépôt du co-polymère

En fait, pour confirmer ce résultat nous avons reproduit une nouvelle fois des dépôts du co-polymère dans les conditions suivantes :

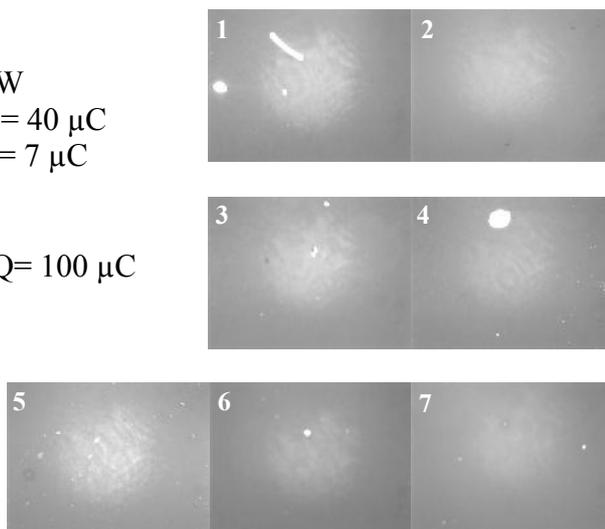
Conditions de dépôt :Illumination UV : $\lambda = 351 \text{ nm}$; Pui = 50 mWSpots 1 : $E_{\text{app}} = 2000 \text{ mV}_{/\text{ECS}}$; $t = 100\text{ms}$; $Q = 40 \mu\text{C}$ Spots 2 : $E_{\text{app}} = 2000 \text{ mV}_{/\text{ECS}}$; $t = 10 \text{ ms}$; $Q = 7 \mu\text{C}$ Spots 3 : $E_{\text{app}} = 1500 \text{ mV}_{/\text{ECS}}$; $t = 500 \text{ ms}$ Spots 4 : $E_{\text{app}} = 1500 \text{ mV}_{/\text{ECS}}$; $t = 100 \text{ ms}$ Spots 5 : $E_{\text{app}} = 1200 \text{ mV}_{/\text{ECS}}$; $t = 500 \text{ ms}$; $Q = 100 \mu\text{C}$ Spots 6 : $E_{\text{app}} = 1200 \text{ mV}_{/\text{ECS}}$; $t = 100 \text{ ms}$ Spots 7 : $E_{\text{app}} = 1200 \text{ mV}_{/\text{ECS}}$; $t = 10 \text{ ms}$ 

Figure 6-26 : Influence du temps de co-polymérisation et du potentiel appliqué sur les images en fluorescence de spots fonctionnalisés par la fluorescéine.

Selon les images en fluorescence de la figure 6-26, nous remarquons que le spot 5 montre une fluorescence meilleure par rapport aux autres spots. Cette observation a été confirmée par l'histogramme des intensités de fluorescence moyenne sur l'ensemble de chaque spot, qui est présentée sur la figure 6-27.

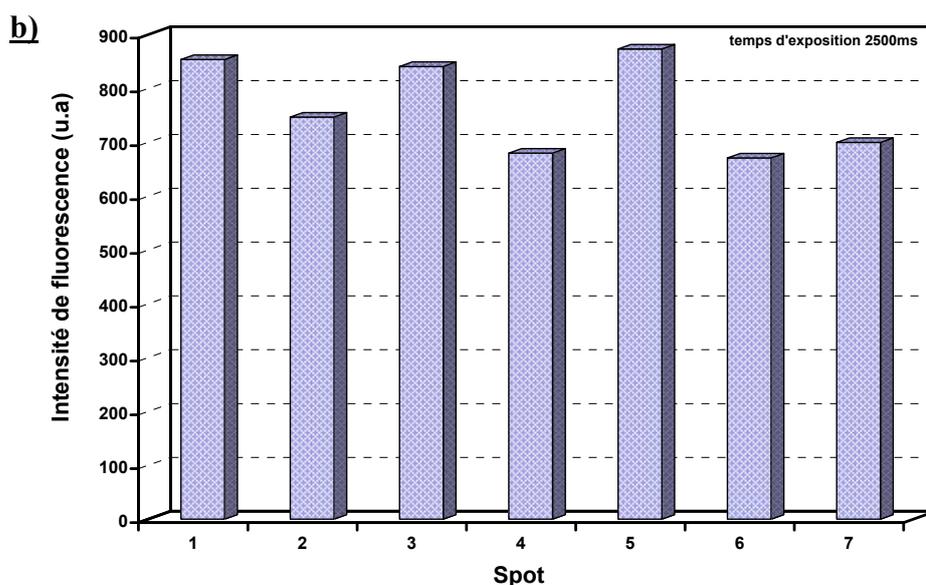


Figure 6-27 : Influence du temps de co-polymérisation et du potentiel appliqué sur l'intensité de fluorescence moyenne sur l'ensemble du spot

La plus grande intensité de fluorescence est enregistrée sur le spot 5, vient ensuite celles des spots 1, 3, 2, 7, 4 et enfin la plus faible intensité est enregistrée sur le spot 6. Cependant, nous avons remarqué que les spots obtenus pour ces valeurs de potentiels élevés montrent une fluorescence aux centres des spots qui est meilleurs par rapport aux autres essais, mais les dépôts ne sont pas homogènes et la même chose pour la fluorescence.

Ainsi, les résultats montrent que pour des temps de co-polymérisation très courts on obtient une meilleure fluorescence due aux faibles épaisseurs réalisées dans ces conditions.

Nous avons aussi constaté que la meilleure fluorescence est obtenue pour un potentiel appliqué de 1200 mV_{/ESC}. Cette valeur est proche du potentiel d'oxydation du co-polymère relevé et localisé sur le voltammogramme cyclique présenté sur la figure 6-24.

Remarque:

- La fluorescence moyenne de chaque spot a été calculée selon la formule suivante :

$$IF_{\text{moyenne}} = IF_{\text{spot}} - IF_{\text{fond}}$$

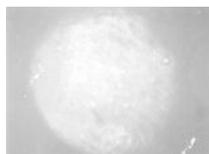
IF_{spot} présente l'intensité de fluorescence sur l'ensemble du spot et IF_{fond} et celle sur la zone de TiO₂ (c-à-d aux bords de l'image de fluorescence hors dépôt du copolymère).

- Après les dépôts de co-polymères sur la surface de TiO₂, nous procédons chaque fois à rincer abondamment les échantillons avec de l'éthanol puis avec de l'eau désionisée pour éliminer l'adsorption non spécifique des molécules de la solution et toutes autres impuretés en surface.

- Un essai supplémentaire a été réalisé par l'utilisation de la solution suivante :

4 mM pyrrole-N-fluorescéine + 8 mM pyrrole + 0.1 M LiClO₄, soit un rapport pyrrole-N-fluorescéine/pyrrole de 1/2.

Le co-polymère de la figure ci-dessous a été formé en appliquant, pendant l'éclairement UV du TiO₂, un balayage répété du potentiel entre -500 et 1500 mV_{ECS} (8 cycles), suivi d'une polarisation à 1200 mV_{ECS} pendant 10 min.



Le dépôt obtenu était très fin car le film n'apparaît pas clairement en surface, nous l'apercevons seulement en inclinant l'échantillon et cela à travers le contraste de couleur remarqué entre la zone de dépôt et le substrat. L'image en fluorescence de ce dernier présentée ci-dessus montre clairement la fluorescence du film. Cela signifie qu'à ce potentiel l'oxydation des monomères de pyrrole-N-fluorescéine et leurs enchainements sont favorisés dans ces conditions mais prend plus de temps à cause de l'encombrement stérique rencontré malgré la présence des unités de pyrrole. Le rapport de 1/2 entre pyrrole-N-fluorescéine et pyrrole ne favorise pas aisément l'attachement des unités de pyrrole modifié et nécessite plus de temps pour la réalisation du dépôt.

b-5) Analyse du co-polymère par la spectroscopie XPS :

La caractérisation XPS des films polypyrrole et polypyrrole-N-fluorescéine générés à la surface du TiO₂ est basée sur la déconvolution des pics associés au carbone, à l'azote et à l'oxygène. L'étude de ces éléments nous permet de faire une comparaison et d'extraire des informations sur le dépôt du co-polymère et la présence de la molécule fluorescéine fixée sur le pyrrole. La figure 6-28-a et -b présente les spectres XPS entiers des deux films sur TiO₂/ITO. Nous pouvons noter la présence des pics (Sn 3d) et (Ti 2p) caractérisant les éléments constituant le substrat TiO₂/ITO, indiquant alors que le film TiO₂ n'est sans doute pas suffisamment épais pour masquer l'ITO. Sur ces deux spectres XPS, nous distinguons notamment des pics associés aux niveaux de cœur 1s du carbone (vers 285 eV), de l'azote (vers 400 eV) et de l'oxygène (vers 530 eV) constituant la structure du polypyrrole et du polypyrrole-N-fluorescéine.

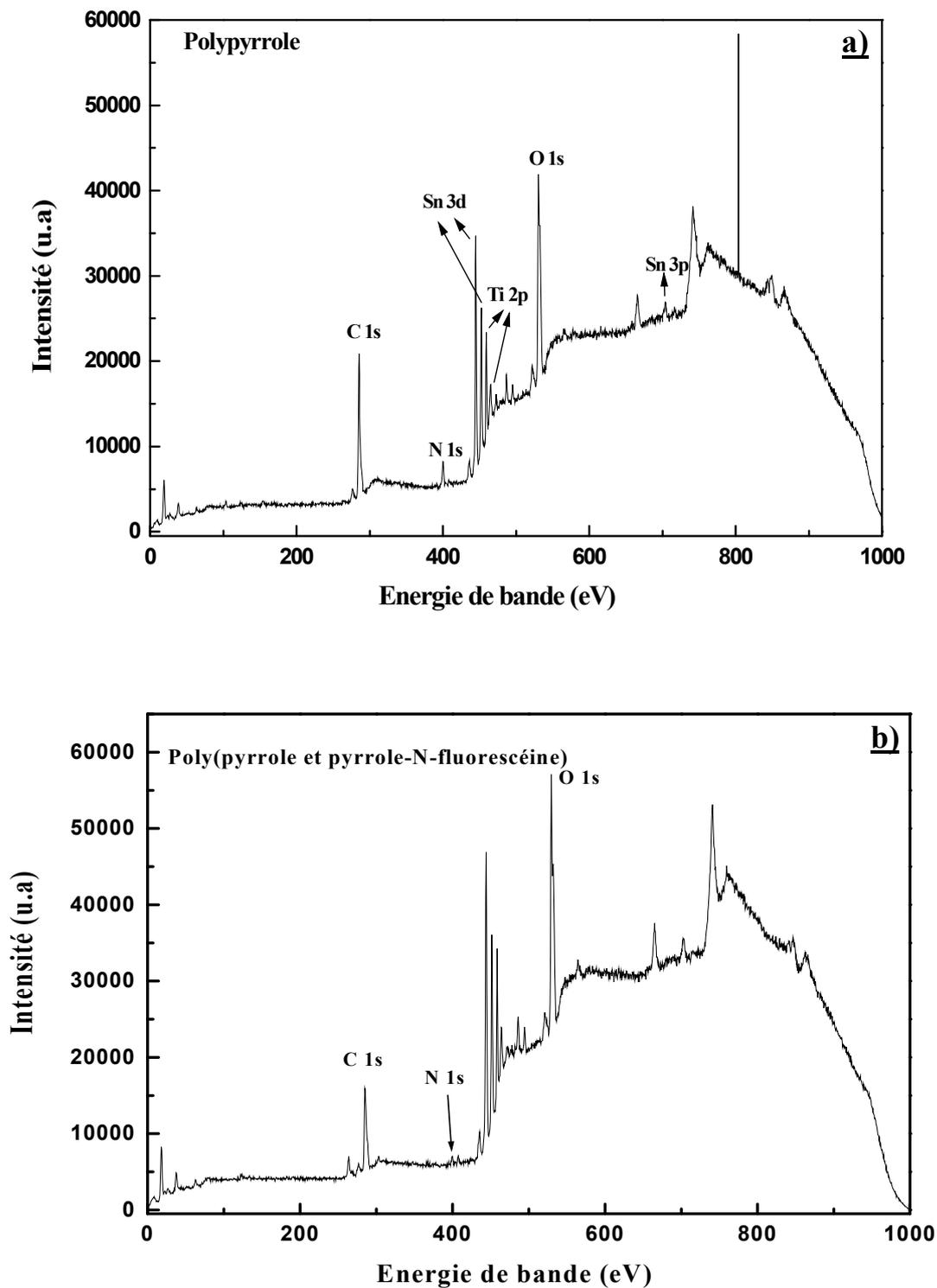


Figure 6-28 : Spectres XPS entiers de la surface de a) polypyrrole, b) polypyrrole fonctionnalisé par la fluorescéine

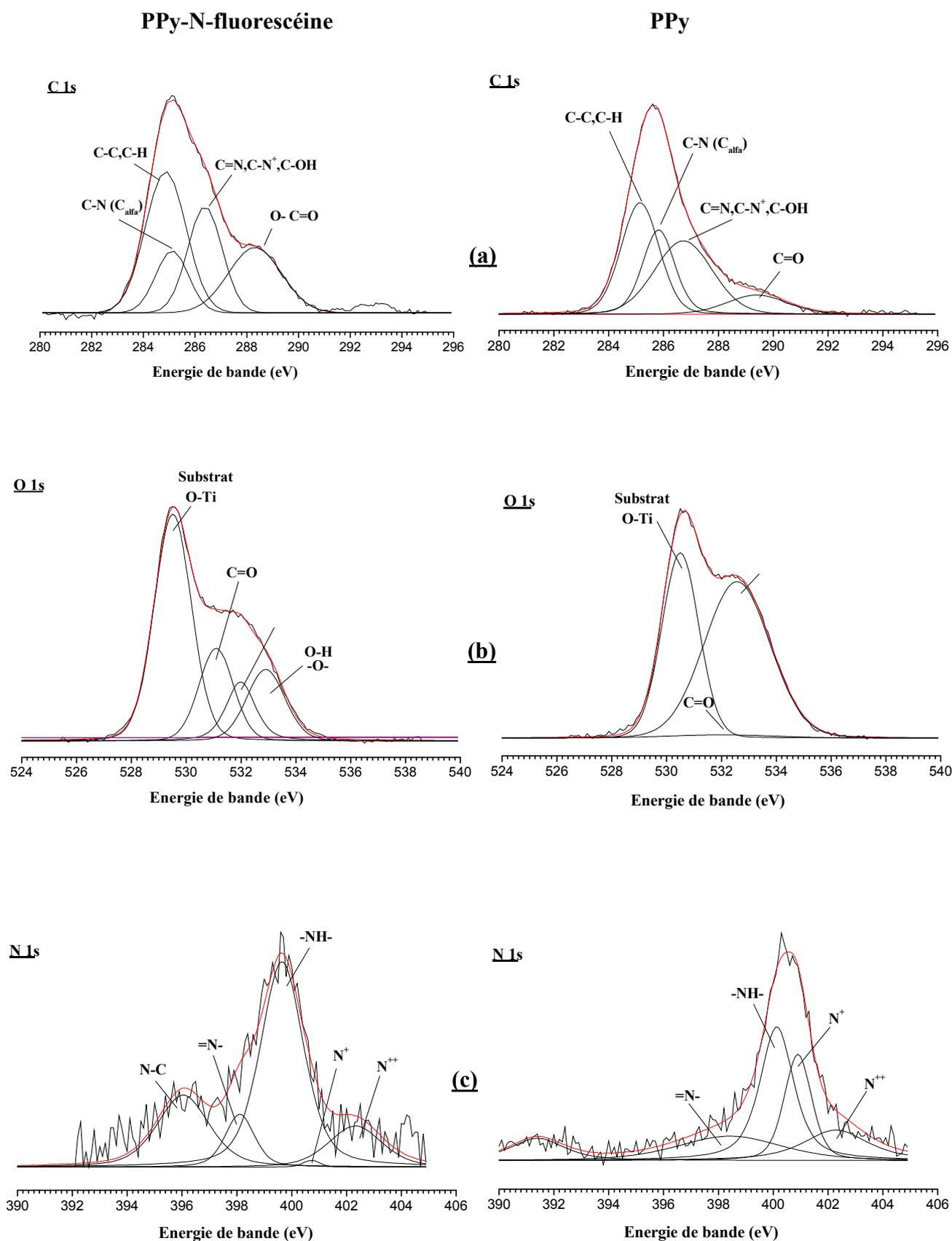


Figure 6-29 : Spectres XPS de PPy (à droite) et de PPy fonctionalisé par la fluorescéine (à gauche) dans les zones **a) C1s**, **b) O1s** et **c) N1s**.

Les figures 6-29-a, -b et -c présentent respectivement les niveaux C1s, O1s et N1s de PPy et PPy-N-fluorescéine. Nous avons remarqué que les spectres C1s et N1s du polypyrrole réalisé PEC sur TiO₂ sont similaires aux spectres, présentés dans la littérature, de PPy synthétisé électrochimiquement sur surface conductrice [22,23,24]. Le spectre XPS du niveau de cœur C1s du PPy peut être décomposé en quatre pics principaux. La plus faible énergie de liaison obtenue à 285.1 eV est associée au carbone- β (C_{β}) de l'anneau du pyrrole [24] et celle située à 285.8 eV est liée au carbone- α , (C_{α}), les composants (C-N). Cependant, le signal C1s ne permet pas de séparer la contribution des composantes C=N, C-OH et C-N⁺ car leurs énergies de liaison sont très proches. Un autre pic (faible) situé à 289.3 eV est caractéristique du groupement C=O (et ou O-C=O) [25]. Ce pic C=O devient plus intense dans le cas du copolymère poly(pyrrole et pyrrole-N-fluorescéine). D'un côté, ce pic peut être associé à la fluorescéine indiquant l'immobilisation des monomères pyrrole-N-fluorescéine au sein du copolymère et d'un autre côté, peut indiquer également la sur-oxydation de quelques unités de la chaîne polypyrrole. En fait, nous avons remarqué qu'il y a un "shift" vers les plus courtes énergies sur les pics liés au copolymère.

Pour le niveau de cœur N1s de PPy, nous avons remarqué l'existence d'un pic principal à 400 eV dû à la présence des espèces NH. Un autre pic moins intense situé à 398.3 eV est liée aux espèces -N= et deux autres pics apparaissent sur le spectre XPS vers 400.9 et 402.3 eV qui sont la signature des espèces d'azote de charge positive respectivement N⁺ et N⁺⁺. L'apparition de ces espèces positives indique la présence des radicaux cations (polaron) et dication (bipolaron) tout le long de la chaîne polypyrrole. Cela signifie aussi que le film polypyrrole est dopé et il se présente dans son état oxydé. En comparant avec le spectre N1s de polypyrrole-N-fluorescéine, on remarque la présence des mêmes pics observés sur le polypyrrole avec des intensités différentes, en plus de l'apparition d'un autre pic à 396 eV qui peut être lié, selon la littérature, aux liaisons N-C [26] caractérisant la structure chimique de la fluorescéine. Notons également que le signal du composé =N- est augmenté dans le cas du co-polymère, ce type de liaison ne caractérise pas la fluorescéine mais elle apparaît dans le cas de sur-oxydation d'unités de pyrrole étant donné que le co-polymère a été réalisé à des potentiels élevés.

Le spectre de O1s de PPy, peut être divisé en trois pic présentant les principales composantes. Le premier pic centré à 532.5 eV comporte deux contributions que nous ne pouvons pas séparer, une liée aux sites polypyrrole oxydés, s'ils existent, et l'autre liée aux atomes d'oxygène qui se trouvent dans les anions de perchlorate présent dans le film polypyrrole

[22,27]. Le deuxième pic situé à 530.5 eV indique la présence des oxydes [28], il est la signature de TiO₂ [29] et de SnO₂ et In₂O₃ éléments de la couche ITO [29,30,31], constituant du substrat (TiO₂/ITO/verre). Le troisième pic, correspondant aux groupes C=O, apparaît très faiblement (presque nulle) sur le spectre, indiquant une faible sur-oxydation des unités de pyrrole. Cependant, pour le polypyrrole-N-fluorescéine, le signal C=O (531.1 eV) augmente considérablement du fait que le monomère pyrrole-N-fluorescéine comporte deux liaisons chimiques C=O en molécule de fluorescéine. Nous avons remarqué aussi que les deux pics observés sur le PPy se décalent vers les plus faibles énergies et un pic supplémentaire apparaît aux alentours de 532.9 eV, caractérisant les groupements O-H et -O-, deux groupements de chaqu'un existant dans la structure chimique de la fluorescéine [32].

Les résultats de l'XPS, nous permettent de considérer que le film polypyrrole est électroactif vue la présence des charges positifs observées sur le signal de N1s malgré les faibles traces des liaisons C=O. La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus sur le polypyrrole-N-fluorescéine confirme l'immobilisation des monomères de pyrrole-N-modifié et cela par l'identification des groupements caractérisant la fluorescéine, montrant ainsi sa présence au sein du co-polymère.

c) Synthèse et caractérisation du poly(pyrrole-N-biotine)

c-1) Synthèse du pyrrole-N-biotine

La synthèse de pyrrole-N-biotine ou l'ester biotinoate de 11-pyrrole undecyle a été aussi effectuée par Mr Michael Holzinger en utilisant la même procédure que celle décrite par Cosnier et al. [33,34,35,36]. Le schéma suivant montre la structure chimique du produit, le pyrrole-N-biotine.

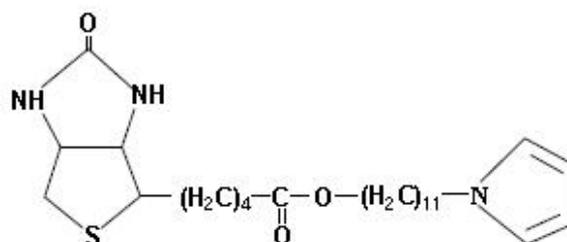


Figure 6-30 : Structure chimique de pyrrole-N-biotine.

c-2) Photoélectropolymérisation pyrrole et pyrrole-biotine

La synthèse photoélectrochimique des co-polymères de poly(pyrrole et pyrrole-N-biotine) est réalisée par le mode potentiostatique (potentiel anodique constant qui correspond à l'oxydation du monomère). Quelques essais supplémentaires de co-polymérisation ont été réalisés par balayage en potentiel. Les dépôts sont sous forme de spot de co-polymère de poly(pyrrole et pyrrole-biotine). Ce dernier ne possède pas des propriétés fluorescentes, cependant parmi les produits commercialisés, nous avons l'avedine marqué par un fluorophore (la fluorescéine), c'est le streptavidine-fluorescéine (FITC-streptavidin). Donc, nous avons mis à profit la forte interaction spécifique "avidine-biotine" en raison de sa très haute affinité de fixation sur l'avidine qui nous permettra de faire notre étude de manière efficace et de valider nos résultats par microscopie de fluorescence en démontrant ainsi la présence de biotines au sein du co-polymère.

c-3) Caractérisation des films de poly(pyrrole-biotine) par fluorescence

L'ensemble des spots de polypyrroles modifiés par la biotine formés selon les conditions citées ultérieurement est incubé dans une solution aqueuse de streptavidine-fluorescéine (0,5 mg mL⁻¹) pendant 20 min à l'obscurité afin de passer à la détection par microscopie de fluorescence. L'échantillon est ensuite rincé avec du tampon phosphate 0,1 M (pH 7) puis à l'eau désionisée pour éliminer l'adsorption non spécifique des protéines.

Conditions de dépôt :

Solution : 100 μ M pyrrole-biotine + 20 mM pyrrole + 0.1 M LiClO₄ ; Solvant : acétonitrile

Illumination UV : $\lambda = 351$ nm ; Pui = 50 mW

Potentiel appliqué, $E_{app} = 200$ mV par rapport à l'électrode Ag/Ag⁺

Spots 1 et 2 : t = 60 s

Spots 3 et 4 : t = 10 s

Spot 5 : t = 5 s



Figure 6-31 : Images en fluorescence de spots de polypyrrole biotinylé après incubation avec la streptavidine- fluorescéine.

D'après la figure 6-31 et les conditions de dépôts présentés ci-dessus, nous avons remarqué que les spots 1 et 2, formés dans les mêmes conditions et pour un temps de co-polymérisation de 60 s ne montrent aucune fluorescence. Cependant, en diminuant le temps de dépôt à 10 s, nous obtenons une fluorescence homogène sur l'ensemble des deux spots 3 et 4, mais cette fluorescence est considérée faible par rapport à nos attentes. L'apparition de cette fluorescence est liée, dans ces conditions, à la diminution du temps de dépôts qui a une influence sur l'épaisseur des films. En revanche, la réduction du temps de polymérisation permet d'obtenir des films minces et une fluorescence homogène sur la surface du spot. Or, dans les mêmes conditions, et pour un temps de dépôt plus court de 5 s, aucune fluorescence n'est obtenue sur le dépôt (spot 5) qui apparaît très fin sur l'image de fluorescence.

Suite à ces résultats, nous avons choisi de réaliser, cette fois-ci, ces dépôts de polypyrrole-biotine en n'utilisant que les monomères de pyrrole-N-biotine. Le problème de saturation au niveau de l'interface ne se pose pas ici car la molécule de biotine est plus petite que la molécule de la fluorescéine. Nous avons travaillé dans les conditions suivantes :

Conditions de dépôt :

Solution : 1 mM pyrrole-biotine + 0.1 M LiClO₄ ; Solvant : acétonitrile

Illumination UV : $\lambda = 351$ nm ; Pui = 50 mW

Balayage du potentiel 9 cycles de - 250 à 1200 mV, plus une polarisation à 1000 mV pendant 5 min par rapport à l'électrode Ag/Ag⁺.

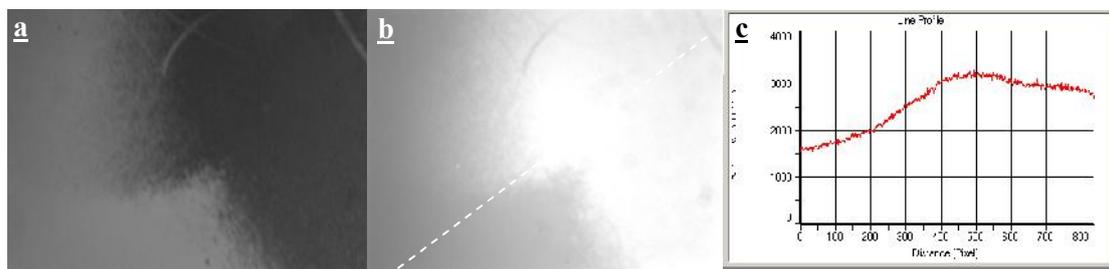


Figure 6-32 : a) Image optique, b) image de fluorescence et c) profil ligne de fluorescence, d'un dépôt de poly(pyrrole-biotine) après incubation avec la streptavidine- fluorescéine.

La figure 6-32 indique clairement l'émission en fluorescence du dépôt après incubation avec la streptavidine-fluorescéine. Ce résultat montre la présence de biotines dans le polymère

réalisé photoélectrochimiquement sur la surface de TiO₂, ainsi la possibilité pour ces dernières de développer des interactions forte ou spécifiques avec la streptavidine, et donc d'immobiliser cette protéine à la surface. Le profil ligne de fluorescence met en évidence cette fluorescence observée sur le polymère par rapport au substrat de TiO₂.

c-4) Dépôt d'une pré-couche de polypyrrole avant l'électrogénération du spot fluorescent

Nous montrons sur la figure 6-33 trois spots présentés en images optiques et en images de fluorescences prises par l'objectif $\times 10$ et $\times 20$. Au début, nous avons réalisé par voie PEC des spots de polypyrrole dans les conditions suivantes :

Condition du dépôt d'une pré-couche de polypyrrole

Solution : 0.1 M pyrrole + 0.1 M LiClO₄; solvant : eau

Illumination UV : $\lambda = 351$ nm ; Pui = 50 mW

Spot 1 : $E_{app} = 200$ mV_{ECS} ; Q = 3 mC

Spot 2 : $E_{app} = 400$ mV_{ECS} ; t = 1 s

Spot 3 : $E_{app} = 400$ mV_{ECS} ; t = 500 ms

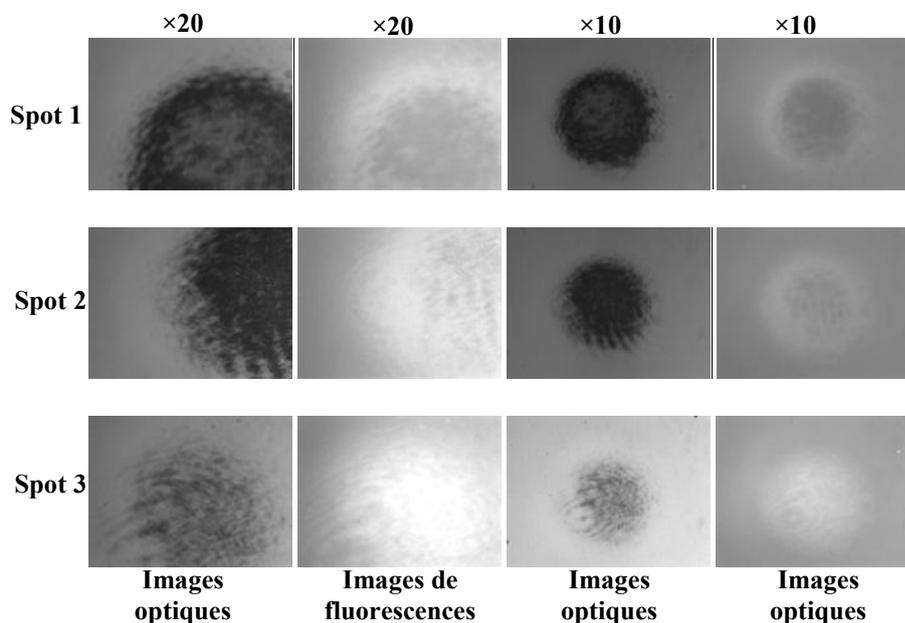


Figure 6-33 : Influence de la formation de pré-couches de polypyrrole avant l'électrogénération des spots de polypyrrole biotinyllé suivi d'incubation avec la streptavidine- fluorescéine.

Les trois spots ont subit ensuite une polarisation de 1000 mV (par rapport à Ag/Ag⁺) à l'obscurité pendant 4 s dans la solution suivante : 100 μM pyrrole-biotine + 20 mM pyrrole + 0.1 M LiClO₄ (solvant : acétonitrile). Cette polarisation a été, en réalité, appliquée pour générer, sous éclairage UV, des spots de polypyrrole-biotine sur d'autres zones de l'échantillon. Les trois spots de polypyrrole ont subi cette polarisation mais à l'obscurité. Après incubation avec la streptavidine-fluorescéine pendant 20 min, nous avons remarqué que les trois spots de polypyrrole ont donné une fluorescence distincte comme le montre la figure 6-33. Cette fluorescence détectée indique la présence de biotines dans les films polypyrrole. Ce résultat confirme que les dépôts de polypyrrole formés photoélectrochimiquement sur le TiO₂ sont des films électroactifs car à des potentiels anodiques le film devient conducteur s'il n'est pas sur-oxydé (isolant), ce qui autorise la co-polymérisation électrochimique et non photoélectrochimique du pyrrole et pyrrole-biotine sur les pré-dépôts de polypyrrole en appliquant le potentiel de 1000 mV (par rapport à Ag/Ag⁺). En plus, la différence de l'intensité de fluorescence sur les spots confirme que cette fluorescence est due à l'immobilisation du streptavidine-fluorescéine par la biotine qui se trouve dans le film et elle ne correspond pas à l'adsorption non spécifique des protéines. Nous avons remarqué aussi que dans ces conditions la fluorescence est meilleure pour le film le plus fin.

c-5) Caractérisation des films de poly(pyrrole-biotine) par le MEB et EDX

Toujours dans le même but de confirmer la photoélectropolymérisation du polypyrrole-biotine sur la surface de TiO₂, et de voir la morphologie en surface du dépôt de polypyrrole fonctionnalisé nous avons analysé un de nos films par microscope électronique à balayage avant et après incubation dans une solution aqueuse d'avidine.

La figure 6-34-a montre la surface d'un film de poly(pyrrole-biotine) obtenu par la polymérisation photoélectrochimique de pyrrole-biotine (le film de la figure 6-32). Ce film montre une morphologie de rugosité homogène en surface avec la présence de pics et de vallées et le film apparaît dense.

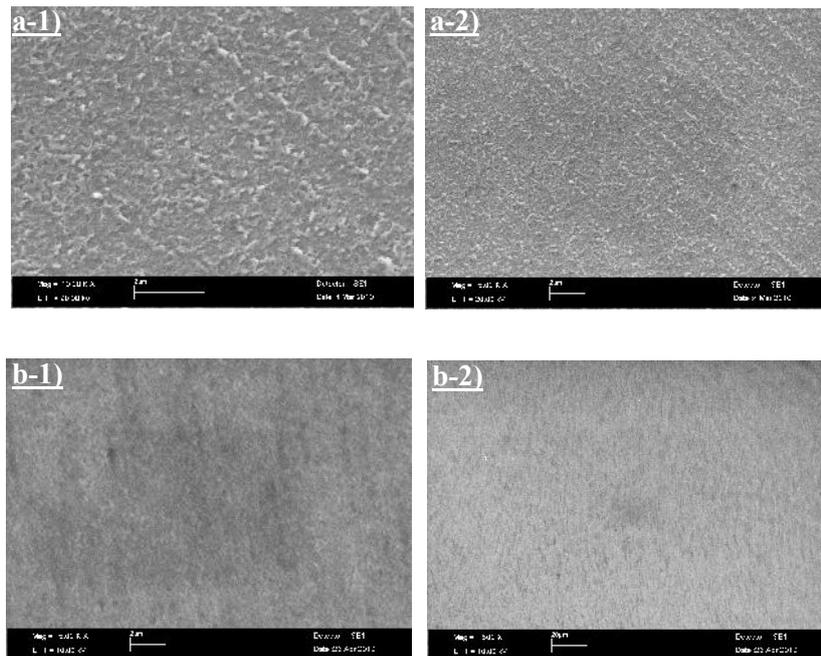


Figure 6-34: Images MEB caractéristiques d'un dépôt poly(pyrrole-biotine) a) avant et b) après ; ancrage de l'avidine

La figure 6-34-b montre les images MEB obtenues suite à une incubation du dépôt dans l'avidine. Nous remarquons qu'après incubation le film devient moins rugueux avec plus d'homogénéité. Ceci montre l'ancrage de la protéine avidine sur la surface du polypyrrole fonctionnalisé par la biotine et cela suite au changement observé sur la morphologie de la surface.

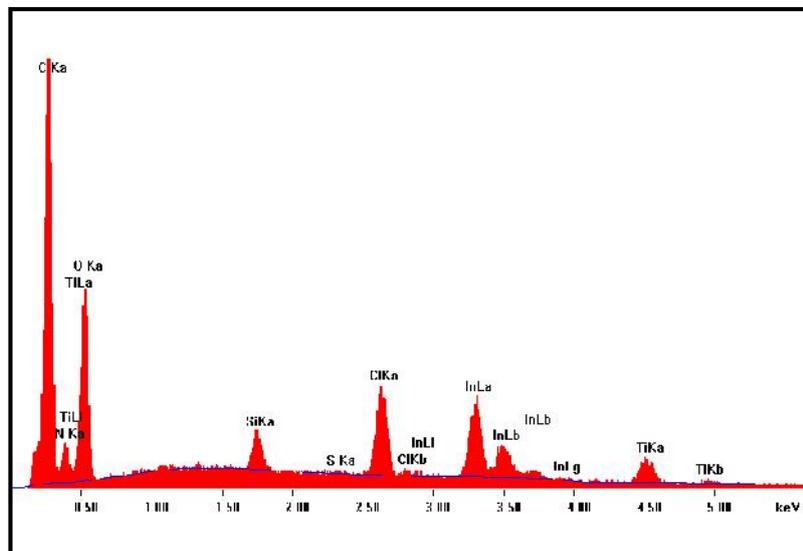


Figure 6-35: Analyse EDX du film poly(pyrrole-biotine) avant ancrage de l'avidine.

La Microanalyse effectuée sur le film poly(pyrrole-biotine) (Fig. 6-35) confirme l'existence de la biotine. En effet, le spectre EDX montre la présence du soufre (S) et par conséquent la présence de la biotine dans le polymère.

c-6) Analyse du co-polymère par la spectroscopie XPS :

Comme nous l'avons remarqué auparavant, la caractérisation XPS du film généré à la surface de TiO₂ est basée sur la déconvolution des principaux pics associés aux constituants du film polypyrrole-N-biotine tel que le carbone, l'azote, l'oxygène et le soufre. L'étude de ces éléments nous permet d'extraire des informations sur le résultat de la synthèse de la biotine et sa fixation sur le pyrrole, la présence de cette molécule (pyrrole-N-biotine) dans le film et la structure du film polypyrrole-N-biotine.

La figure 6-36 présente les spectres XPS liés aux niveaux C1s, N1s, O1s et S 2p de ce polymère. En fait, la présence du signal lié au soufre confirme la présence de la biotine et son immobilisation au sein du polymère. Ce signal S 2p est composé de deux principaux pics, le premier pic est situé à 164.3 eV, caractéristique du soufre de thiophène constituant la structure chimique de la biotine [37]. Cependant, nous n'avons pas pu identifier l'origine du deuxième pic situé à 168.7 eV, aucune référence à ce sujet n'a été trouvée dans la littérature.

Sur le signal C1s, le pic intense observé à 288.6 eV, caractéristique des liaisons chimiques C=O est aussi associé à la biotine. Cette dernière possède deux groupement C=O dans sa structure. La même liaison chimique apparaît sur le spectre de O1s vers 531.6 eV en plus des groupements -O- qui eux aussi sont caractéristiques de la molécule biotine. Enfin, la présence des charges positives de l'azote (sur le spectre N1s) montre que le film polypyrrole-N-biotine est électroactif.

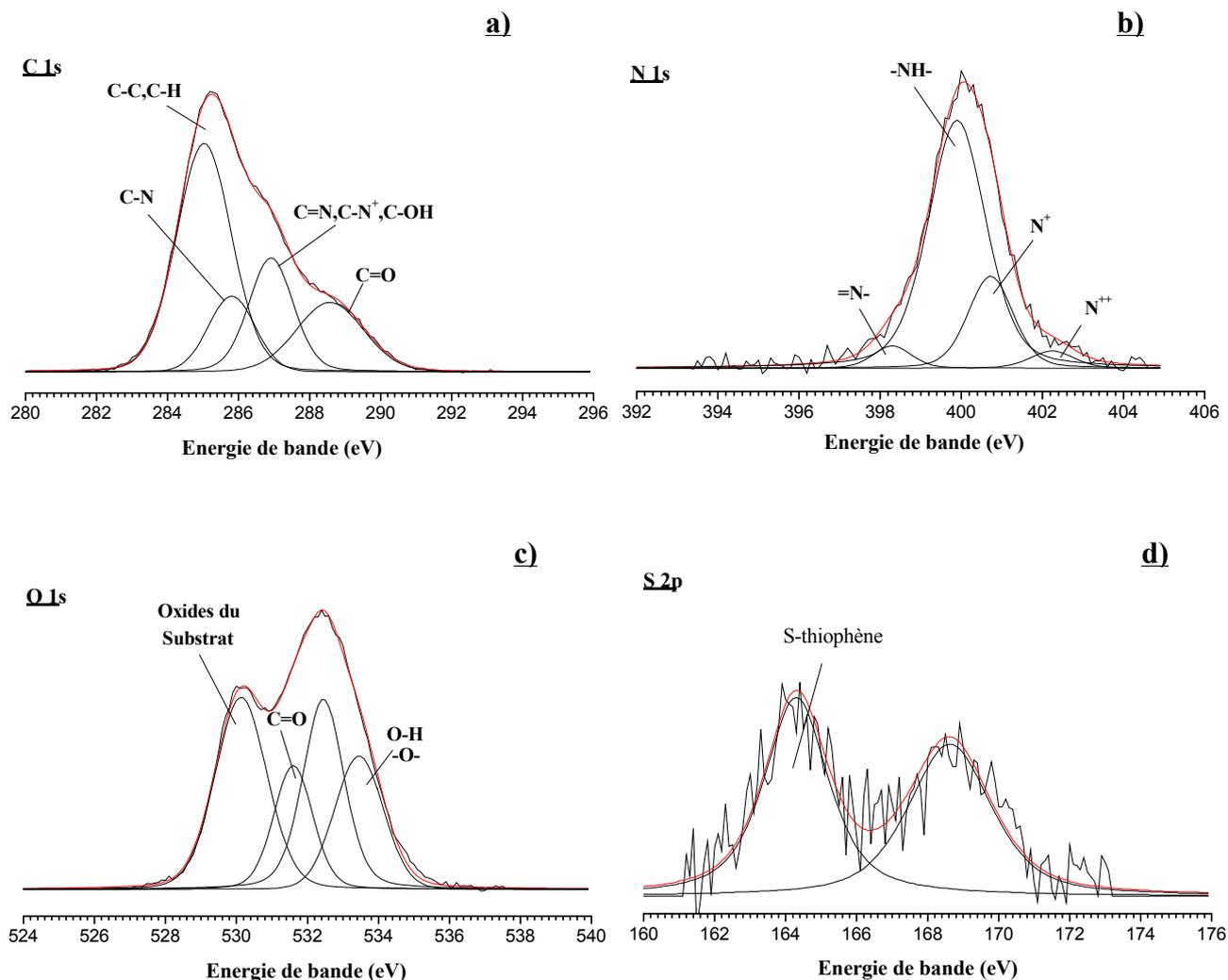


Figure 6-36 : Spectres XPS de film PPy fonctionnalisé par la biotine dans les zones **a)** C1s, **b)** O1s, **c)** N1s et **d)** S 2p.

6-4 Conclusion

Les résultats de ce chapitre mettent en évidence la possibilité de réaliser des spots de tailles micrométriques de PPy par localisation du faisceau laser sous le microscope optique de la MPEC. En plus, nous avons mis en évidence la possibilité de générer photoélectrochimiquement des spots de polypyrrole fonctionnalisé par la fluorescéine et par la biotine sur la surface de TiO₂ en utilisant la PEC. L'étude a montré également que les propriétés oxydantes de TiO₂ ne dégradent pas le film polypyrrole fonctionnalisé par la fluorescéine ou la biotine. La microscopie de fluorescence nous a permis de confirmer cette

constatation et nous avons pu déterminer à travers cette dernière les conditions de dépôt qui nous permettrons d'obtenir des spots reproductibles.

Par conséquent, nous pouvons envisager la perspective d'une nouvelle voie de fabrication de multicateurs biologiques et de biopuces à ADN par la PEC et la MPEC.

REFERENCE

1. N. Benzekkour et al : « Etude macro et micro-photoélectrochimique de la polymérisation de pyrrole et de pyrrole modifié sur des couches minces de TiO₂ », Journée d'électrochimie 2009 ; Sinaia (Roumanie), Poster ; 6-10 Juillet.
2. N. Benzekkour et al : « Dépôt local d'un polymère conducteur par photocatalyse sur des films sol-gel de TiO₂ »; 8^{ème} journée sol-gel de la région Rhône-Alpes; Grenoble; Présentation orale ; Décembre 17 (2009).
3. S. Briche, D. Riassetto, C. Gastaldin, C. Lamarle, O. Dellea, D. Jamon, E. Pernot, M. Labeau, G. Ravel, M. Langlet; *J. Mater. Sci* (2008) 43: 5809-5822.
4. S. Cosnier, C. Gondran, A. Senillou., *Synthetic Metals* 102 (1999) 1366.
5. R. E. Ionescu, C. Gondranc, Serge Cosnier, L. A. Gheber, R. S. Marks., *Talanta* 66 (2005) 15.
6. M. C. Shin, H. S. Kim., *Biosensors and bioelectronics* 11 (1996) 171.
7. M. Calvo-Munoz, B. Ehui-Avo Bile, M. Billon, G. Bidan., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 578 (2005) 301.
8. M. Amounas, C. Innocent, S. Cosnier, P. Seta., *Journal of Membrane Science* 176 (2000) 169.
9. G. Bidan, M. Billon, T. Livache, G. Mathis, A. Roget, L. M Torres-Rodriguez., *Synthetic Metals* 102 (1999) 1363.
10. A. Dupont-Filliard, M. Billon., T. Livache, S. Guillerez., *Analytica Chimica Acta* 515 (2004) 271.
11. T. Jinchun, Nan L, Y. Qing, *Synthetic Metals*, (2009), 159, P 2469-2473.
12. I.M. Issa, R.M. Issa, Y.M. Temerk, M.M. Ghoneim, *Egypt. J. Chem.* 17 (1974) 391.
13. D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselli, *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press, San Diego, 1991.
14. M. Vršata, D. Kopecký, F. Vysloužil, *Sensors and Actuators B: Chemical*, (2009), P 88-93.
15. R. Markuszewski, H. Diehl, *Talanta* 27 (1980) 937.

16. M. Davies, R. L. Jones, J. Chem. Soc. (1954) 120.
17. P. Hildebrandt, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Third ed., Academic Press, San Diego, 1990.
18. <http://www.lachimie.fr/analytique/infrarouge/table-infra-rouge.php>
19. E. Fortain; Thèse « Microscopie électrochimique pour l'élaboration et la caractérisation de bio-assemblages sur électrode : application aux biopuces »; Université Joseph Fourier Grenoble I, 2005.
20. Q. Fulian, R. G. Compton, Anal. Chem. 2000, 72, 1830-1834.
21. <http://espacesciences.com/Techniques/Fluorescence/ndev/COURFLUO.HTM>
22. L. Atanasoska, K. Naoi, W.H. Smyrl ; Chem. Mater., Vol. 4, No. 5, 1992.
23. L. Cen, K.G. Neoh, E.T. Kang ; Langmuir, Vol. 18, No. 22, 2002.
24. W. Prissanaroon, N.Brack, P.J. Pigram, J. Liesegang. Surf. Interface Anal; 35: 974-983, 2003.
25. J.M. Martin, L. Vovelle, M. Bou, TH. Le Mogne ; Applied Surface Science, Vol 47, 149-161, 1991.
26. CH. Cardinaud, G. Lemperiere, M.C. Peignon, P.Y. Jouan; Applied Surface Science, Vol 68, 595-603, 1993.
27. C.D. Wagner, J.F. Moulder, L.E. Davis, W.M. Riggs; Perking-Elmer Corporation, Physical Electronics Division (end of book).
28. R. Rajagopalan, J.O. Iroh; Applied Surface Science, 218, 58-69, 2003.
29. B.F. Dzhurinskii, D. Gati, N.P. Sergushin, V.I. Nefedov, YA. V. Salyn; Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol 20, 2307-2314, 1975.
30. D. Briggs - M.P. Seah ; John Willey & Sons. Vol. 1, second edition 1993.
31. T.L. Barr ; J. Vac. Sci. Technol A, Vol 9, N°3, 1793-1805, May/Jun 1991.
32. J.N. O'Shea, J.B. Taylor, E.F. Smith; Surface Science 548, pp 317-323, 2004.
33. V.N. Popov, V.E. Van Doren, M. Balkanski, Physical Review B, 2000, 61, 3078.
34. S. Cosnier, M. Stoytcheva, A. Senillou, H. Perrot, R.P.M. Furriel, F. Leone, Anal Chem, 1999, 71, 3692.
35. S. Cosnier, A. Lepellec, Electrochimica Acta, 1999, 44, 1833.

36. R.S. Marks, A. Novoa, D. Thomassey, S. Cosnier, Anal Bioanal Chem, 2002, 374, 1056.

37. R. Holm; Departement of Applied Physics, Bayer AG, Leverkusen, Germany, Chap 2, 37-72.

Chapitre : VII

***Elaboration et caracterisation de
films de TiN et de CH_x sur silicium
poreux***

CHAPITRE 7

ELABORATION ET CARACTERISATION DE FILMS DE TiN ET DE CH_x SUR SILICIUM POREUX

7-1 Introduction

La modification de la surface d'un substrat permet de coupler les propriétés du matériau de cœur (de substrat) et du matériau de surface, cette modification apporte une ou plusieurs propriétés physico-chimiques supplémentaires au substrat (résistance à la corrosion, isolation électrique, changement aux propriétés optiques, électroniques et structurale...), tout dépend de l'application souhaitée.

Les applications de ces modifications apportées à la surface du substrat se sont diversifiées dans différents domaines, nous citons par exemple :

- Chimie : Les principales applications de revêtements de surface sont orientées vers une meilleure tenue à la corrosion par la création d'un film étanche.
- Mécanique : les revêtements par des matériaux plus durs sur les outils de coupe ont permis d'augmenter les vitesses de coupe.
- Electronique : La microélectronique a pu se développer à partir des années 1960 grâce à la mise en œuvre de couches de plus en plus minces conductrices ou isolantes.
- Thermique : l'utilisation d'une couche barrière thermique (TBC) diminue par exemple la température de surface de métal des ailettes de réacteurs permettant ainsi d'améliorer les performances des réacteurs (augmentation de la température interne).
- Optique : tout en conservant les applications esthétiques, les applications optiques des couches ont permis de développer des capteurs de rayonnements efficaces.

Les travaux de recherche présentés dans ce chapitre ont trait aux dépôts de deux types de matériaux sur silicium poreux. L'étude des propriétés optique et électrique obtenues à travers ces nouvelles structures sur silicium poreux et les modifications apportées à ce dernier sont exposées dans le manuscrit.

Les structures déposées correspondent aux films minces de nitrure de titane (TiN) et d'hydrocarbure (CH_x) sur silicium poreux réalisés par pulvérisation radio fréquence (RF) et par l'utilisation du plasma. Nous avons étudié certaines propriétés de ces films en fonctions de quelques paramètres de dépôts en se basant sur les différents types de caractérisations.

7-2 Formation du silicium poreux

Le silicium poreux formé à l'obscurité pour le type p et n est généralement obtenu pour une concentration en HF de 25 à 50% et une intensité de courant d'anodisation qui doit être inférieure à I_{crit} (le maximum du premier pic sur la caractéristique I-V), une valeur caractéristique d'une dissolution partielle du silicium conduisant à la formation d'une couche de silicium poreux (PS) [1]. Au dessus de I_{crit} , à des potentiels plus positifs, le film poreux se détache et l'électropolissage se produit.

Préparations des échantillons

Les échantillons de silicium monocristallin utilisés dans cette étude sont de type-p (100) de 1 Ω .cm de résistivité. Les plaquettes de ce dernier sont découpées en échantillon sous forme carrée de 0.5×0.5 cm². Juste avant la formation du film poreux, nous avons procédé à des opérations de nettoyage afin d'éliminer certaines couches d'oxydes et d'impuretés. Pour cela, nous avons suivi les étapes suivantes :

- Acétone chauffé thermiquement pendant 5 min.
- Méthanol chauffé thermiquement pendant 5 min.
- Rinçage abondant à l'eau désionisée.
- Séchage par l'azote sec.

Les échantillons nettoyés ont été montés sur des tiges métalliques (en cuivre) à l'aide de la laque d'argent. Un contact arrière doit être réalisé au préalable, en déposant un mélange eutectique Indium-Gallium (In-Ga). L'ensemble est ensuite enrobé d'une résine (époxy) résistante aux acides. Les tiges métalliques porteuses de nos échantillons joueront le rôle d'anode dans le montage électrochimique présenté ci- dessous.

Le silicium poreux (SiP) a été formé sur un substrat de silicium de ($1 \Omega \cdot \text{cm}$) de type p (100) par anodisation à une densité de courant constante de 20 mA/cm^2 pendant 5 min, dans une solution de (HF/ETH) (50/50 vol.). L'anodisation est réalisée dans une cellule électrochimique à trois électrodes (Fig.7-1) : l'électrode de travail qui constitue notre échantillon de silicium, l'électrode de référence (ESC) et la contre-electrode (en platine). Ces dernières sont reliées à un potentiostat qui est lui-même relié à un ordinateur comportant le logiciel d'acquisition.

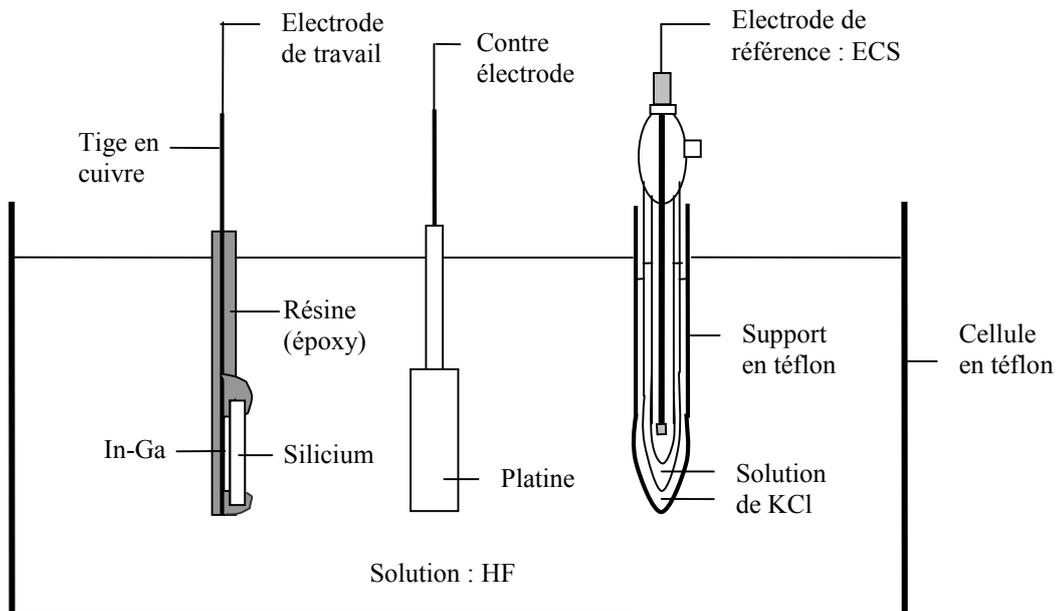


Figure 7-1 : Schéma de montage à trois électrodes.

7-3 Modification de la surface de SiP par deux types de dépôts

Après la formation du silicium poreux sur le silicium monocristallin, nous avons procédé à faire le dépôt en couches minces de deux types de matériaux. Il y a les couches d'hydrocarbure (CH_x), réalisées par plasma de méthane créé dans un réacteur triode en mode RF, sous atmosphère d'argon, et déposées sur le SiP/Si et sur le verre. Il y a aussi les couches de nitrure de titane (TiN) qui ont été réalisées par pulvérisation RF de titane sous atmosphère Azote/Argon. A la fin, des structures de types TiN/SiP/Si et CH_x /SiP/Si ont été réalisées et étudiées au moyen de multiples techniques

7-3-1 Modification de la surface par le dépôt de TiN [2]

Les couches de TiN ont été déposées sur des substrats de silicium poreux (SiP/Si) par pulvérisation radio fréquence de titane sous une atmosphère Azote/Argon. Le taux de croissance des couches est fonction des conditions de synthèse. Il est de l'ordre de 43 nm/min dans les conditions suivantes de pression et de puissance : 1.8×10^{-2} mbar, 250 W.

a) Caractérisation de la structure TiN/SiP/Si par le SIMS

La technique de spectrométrie de masse (SIMS) est utilisée afin de déterminer la composition atomique et moléculaire en profondeur de notre échantillon TiN/SiP/Si. Cette technique consiste à bombarder la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions primaires de O²⁺ (d'énergie de 1 à 30 keV) qui permet la pulvérisation du matériau et l'extraction d'ions secondaires de l'échantillon. Ce dernier, (faisceau d'ions secondaires) est focalisé sur un spectromètre de masse qui permet d'analyser la présence des espèces. L'évolution du signal est suivie en fonction de la pénétration dans le substrat. On trace alors pour chaque espèce détectée un profil de sa concentration en fonction de la profondeur.

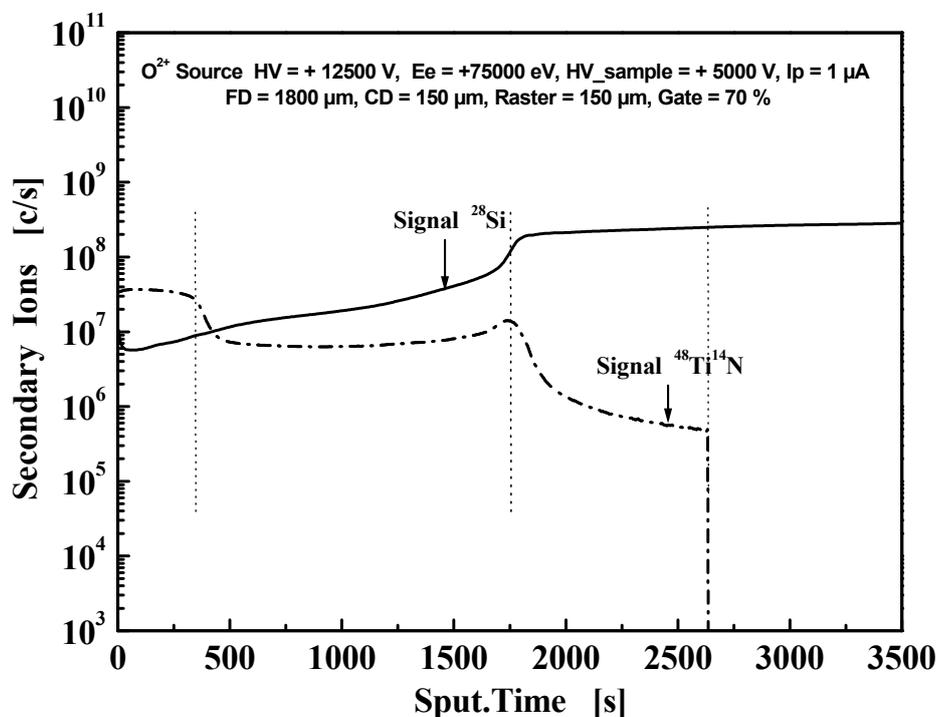


Fig 7-2 : Les spectres SIMS de TiN et de Si en fonction du temps de pulvérisation de la surface. Conditions de dépôt de TiN = 1.8×10^{-2} mbar, 250 W, 10min.

La figure.7-2 montre les spectres d'analyse SIMS relevés de notre structure TiN/SiP/Si où on remarque la présence de deux signaux, l'un est caractéristique du Si monocristallin (substrat) et l'autre caractéristique du TiN.

Les spectres SIMS montrent la présence de trois phases. La première phase, nous permet de constater la présence du film TiN à la surface du silicium poreux pour un temps de pulvérisation compris entre 0 et 344 s. La deuxième phase, comprise entre 344 et 1793 s, où une diminution de l'intensité du signal de TiN est observée, due, probablement, à la pénétration de ce dépôt à l'intérieur de la couche poreuse. Ensuite, sur la troisième phase, le signal diminue rapidement jusqu'à atteindre une valeur d'intensité correspondant à un temps de pulvérisation de 2628 s, suivie d'une diminution brusque du signal, indiquant la limite de la diffusion de TiN.

Pour le signal du silicium, nous avons remarqué que ce dernier augmente en fonction du temps de pulvérisation à une valeur limite de saturation auquel l'intensité du signal devient constante en fonction de la profondeur (ou temps de pulvirisation). L'augmentation du signal de silicium est relié à l'augmentation de la concentration de ce dernier à travers la structure TiN/SiP/Si à l'intérieur des pores et une fois qu'on arrive aux fond des pores on obtient une concentration limite, celle du silicium massif.

b) Observation de la surface par le MEB et analyse EDS

La Figure 7-3-a et -b présente deux photos MEB de deux films de TiN déposés sur le silicium poreux à des temps de dépôts de 15 et 20 min. On observe une surface de rugosité homogène sur laquelle on remarque des traces de grains sur la surface du SiP. Comme le TiN est connu pour d'être transparent, nous pouvons à travers cette couche observer la surface de silicium poreux. Donc, en se basant sur les analyses SIMS et les photos MEB, nous pouvons confirmer que le film TiN est transparent.

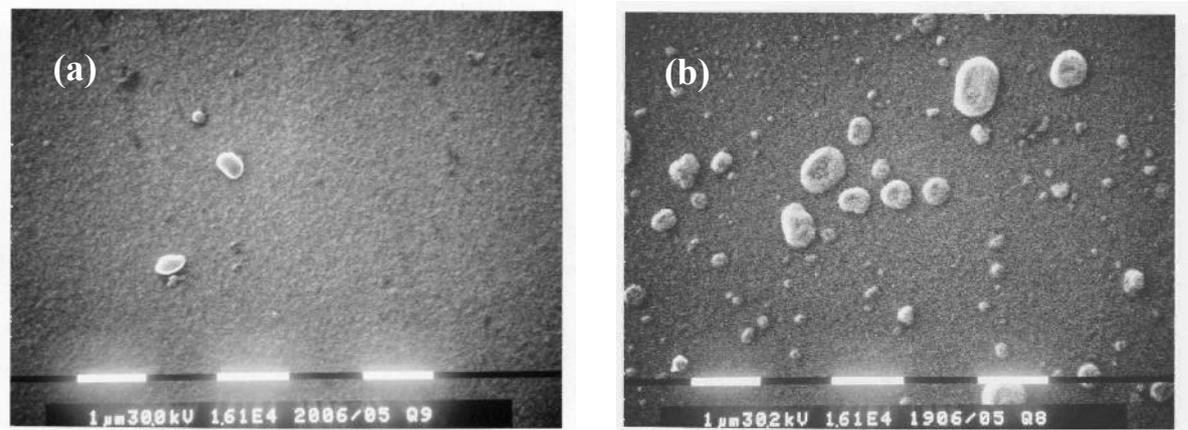


Fig 7-3: Photos MEB obtenues après le dépôt de TiN sur le silicium poreux ; conditions de dépôt de TiN : 1.8×10^{-2} mbar, 250 W et a) 20 min, b) 15 min.

Afin de vérifier la présence de la couche de TiN sur la surface du silicium poreux, une micro-analyse EDS (Energy Dispersion Spectrometry) a été effectuée par le MEB (Philips XL30 ESEM) sur la surface. Le spectre présenté sur la figure.7-4 montre la présence de pic du titane (Ti) et de l'azote (N), éléments constituant le film nitrure de titane. Nous remarquons aussi la présence du carbone et de l'oxygène qui peut être due à la contamination de la chambre de dépôt, où se font les dépôts de CH_x, et au stockage des échantillons après le dépôt de TiN à l'air. La présence du pic du silicium est liée au substrat (SiP/Si).

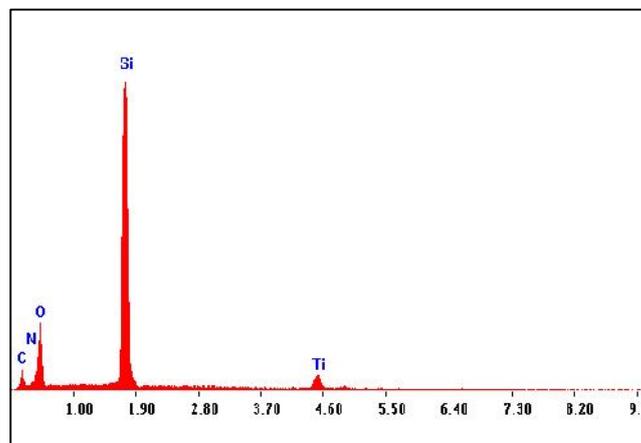


Fig 7-4 : Micro-analyse EDS de la surface de notre échantillon TiN/SiP/Si.

c) Propriétés électriques de la structure TiN/SiP/Si

Les caractéristiques I-V et la réponse spectrale de la structure TiN/SiP/Si ont été effectuées en réalisant un contact ohmique sur les deux faces de nos échantillons comme nous le montrons sur la figure 7-5. Le contact avant est réalisé par métallisation sous vide d'Al pur à 99,99% sur les bordures de la structure d'une largeur d'environ $400\mu\text{m}$. Sur la face arrière de nos échantillons, le contact ohmique est réalisé en mettant l'alliage eutectique In-Ga. Ces contacts ohmiques ont été réalisés pour assurer le bon contact électrique.

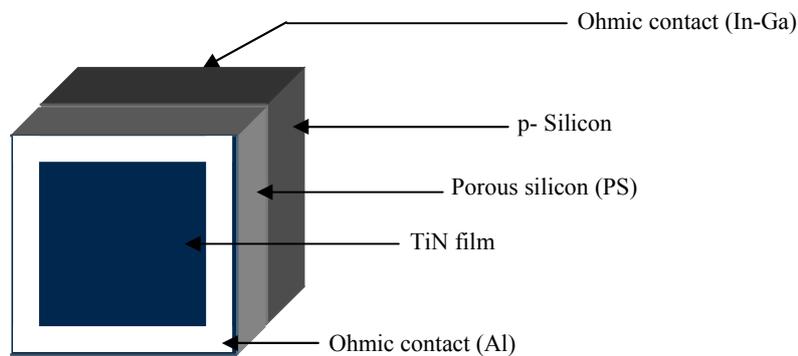


Fig 7- 5 : Un schéma représentatif de la structure TiN/SiP/Si après la réalisation des contacts ohmiques.

c-1) Caractéristique I-V de la structure TiN/SiP/Si

Les caractéristiques I-V de la structure TiN/SiP/Si pour différentes épaisseurs du film TiN sont présentées sur la figure 7-6. Les conditions de dépôt des couches de TiN sont les suivantes : pression de 1.8×10^{-2} mbar, puissance de 250 W et le temps de dépôt a été fixé à : 5, 15 et 20 min. Les caractéristiques I-V de ces derniers montrent que l'intensité de courant augmente rapidement avec le balayage anodique du potentiel appliqué, cependant, elle diminue en fonction de l'épaisseur des couches de TiN, la pente de ces caractéristiques diminue pour des couche TiN de plus en plus épaisses jusqu'à ce que la structure devienne bloquante, comme il est observé pour un temps de dépôt de 20 min.

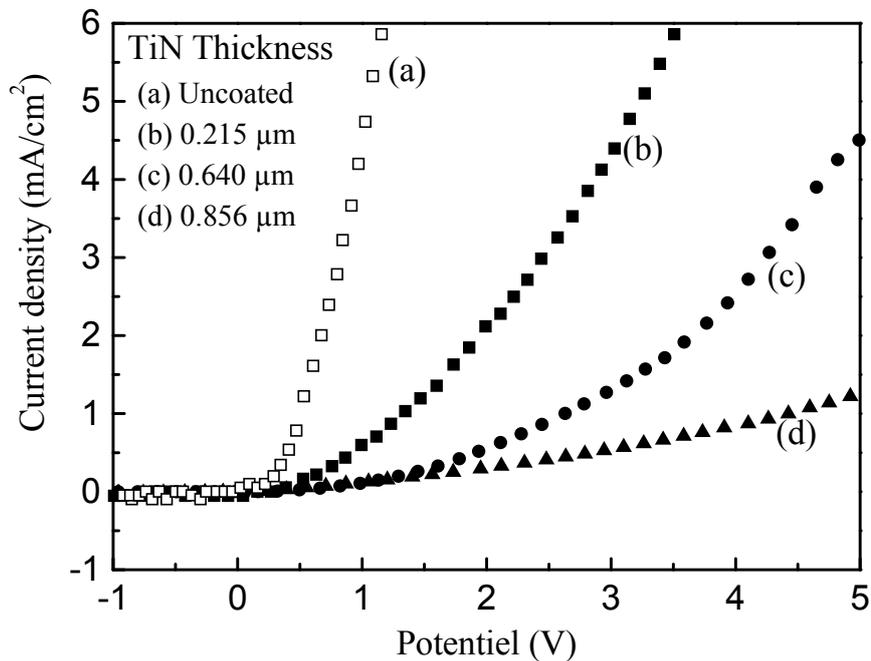


Fig 7-6 : Les caractéristiques I-V de la structure TiN/PS/Si pour différentes épaisseurs du film TiN.

En fait, l'allure de la caractéristique I-V ressemble à celle d'une diode Schottky et obéit à l'équation suivante [3]:

$$J = J_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (1)$$

Où:

- J_s est la densité de courant de saturation
- q : charge de l'électron
- K : constante de Boltzmann ($KT/q = 25.85\text{mV}$)
- n : facteur d'idéalité.
- V : la tension appliquée

Les paramètres électriques, tels que la résistance série, facteur d'idéalité et le courant de saturation, sont extraits en utilisant l'expression suivante :

$$I = I_S \left[e^{\varepsilon |V - IR_S|} - 1 \right] \quad (2)$$

ε est un coefficient égale à q/nkT .

A partir des approximations liées à la relation (2) et l'analyse de la deuxième zone de la courbe I-V, nous avons pu estimer la valeur de la résistance série R_S dans la valeur trouvée est comprise entre 125 et 9892 Ω pour les différentes épaisseurs de TiN. L'augmentation de R_S pour des épaisseurs plus élevées montre que la structure devient de plus en plus résistive.

Le facteur d'idéalité « n » a été estimé à travers le calcul de la pente des courbes statiques de la caractéristique I-V en traçant $\ln[I] = f(V)$.

Le tableau 7-1 donne les différents paramètres qui caractérisent les structures TiN/SiP/Si. Nous avons remarqué à partir de ces résultats que l'épaisseur des couches de TiN influe sur le facteur d'idéalité de la structure d'une manière croissante. Ce dernier atteint une valeur de 6,1 pour une épaisseur de 0,856 nm de TiN ce qui signifie que le modèle d'émission thermo-ionique, décrit par l'équation (1), ne peut être appliqué.

Tableau 7-1 : Les différents paramètres électriques de la structure TiN/SiP/Si pour différentes épaisseurs de TiN.

Structures	n	I _S (A)	R _S (Ω)
Si/SiP	1.6	7.3×10^{-6}	125
Si/SiP/TiN _ 0.215 μm	4.35	8.6×10^{-6}	2082
Si/SiP/TiN _ 0.640 μm	5.25	2.0×10^{-6}	4703
Si/SiP/TiN _ 0.856 μm	6.1	4.2×10^{-7}	9892

c-2) La réponse spectrale de la structure TiN/SiP/Si

La réponse spectrale c'est le photocourant collecté à chaque longueur d'onde relative au nombre de photons incidents sur la surface à cette même longueur d'onde.

La figure 7-6 présente les réponses spectrales obtenues sur le silicium poreux (SiP/Si) et la structure TiN/SiP/Si. Nous distinguons sur les deux réponses une même sensibilité des deux

échantillons aux longueurs d'ondes situées dans l'ultraviolet (450 nm) et le proche infrarouge (850 nm) en les comparant avec celle du SiP.

Nous pouvons noter que la sensibilité des dispositifs dans le visible a diminué pour un temps de dépôts de TiN plus élevé c-à-d pour une couche plus épaisse. Par contre, dans l'ultraviolet les dispositifs gardent la même sensibilité. Ce phénomène peut être attribué à l'absorption de la lumière dans le proche infrarouge par la couche de TiN. Un résultat similaire à ceux observés sur les structures metal/silicium poreux (MPS) [4].

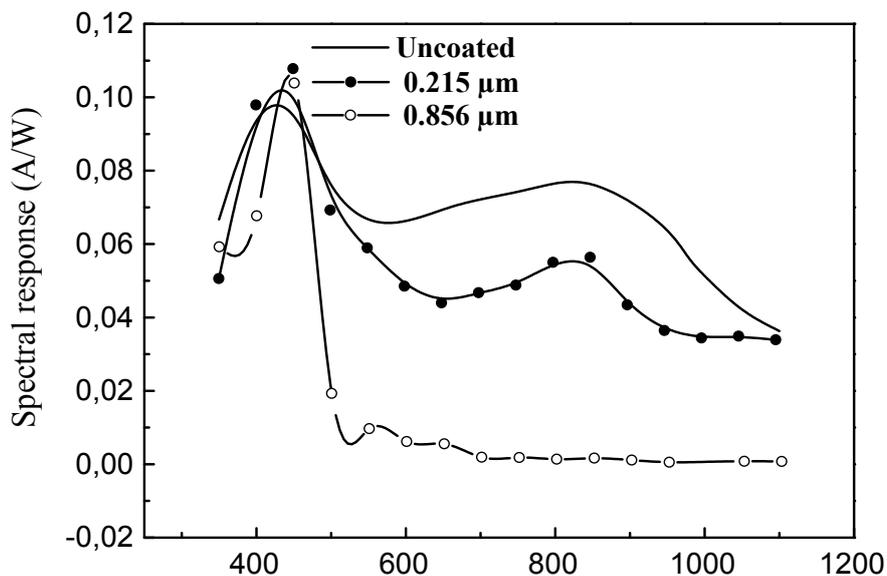


Fig 7-7 : la réponse spectrale de deux structures TiN/PS/Si comparées avec la référence.

(a) Uncoated; (b) $t = 5$ min; (c) $t = 20$ min.

c-3) La caractéristique C-V de la structure TiN/SiP/Si

La figure 7-7 présente la caractéristique C-V de la structure TiN/SiP/p-Si qui nous permet de déterminer la valeur du potentiel de la bande plate V_{fb} , le type des porteurs dans le matériau et leur densité. Pour un temps de dépôt de 10 min, le potentiel de la bande plate a été trouvé de 0.77 V, cette valeur est proche de celle d'une diode Au/Si (0.74 V) [5], la densité des porteurs a été évalué à $3.74 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

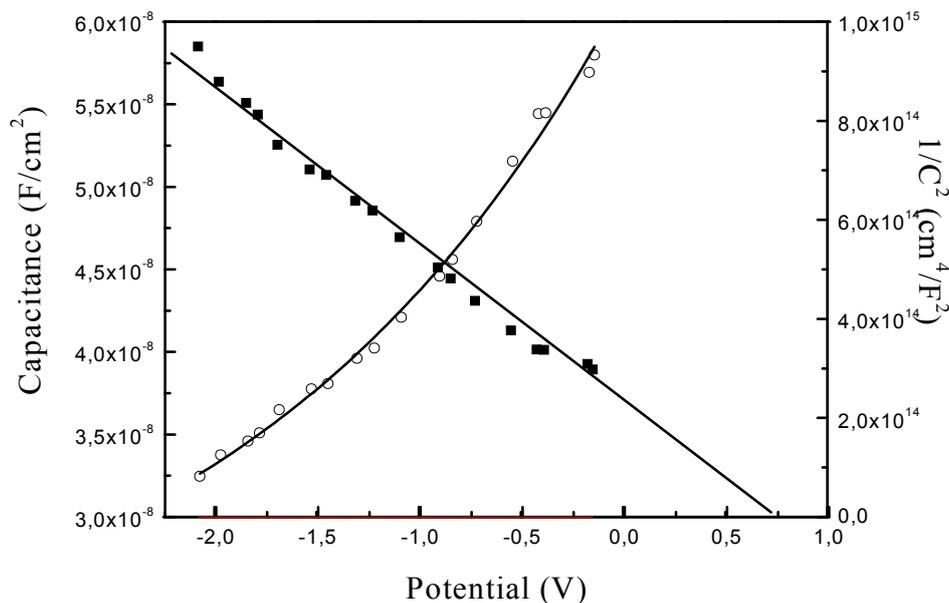


Fig 7-8 : Les courbes C-V et $1/C^2$ -V de la structure TiN/PS/Si à la fréquence de 5KHz.

c-4) Réflectivité et mesures ellipsométriques de la structure TiN/SiP/Si

Les spectres de réflectivité d'une couche de silicium poreux dépend de plusieurs paramètres qui modifient les maxima de réflectivités, l'espacement et l'amplitude des franges. Lerondel [6] a présenté les paramètres qui interviennent dans la détermination de la réflectivité tels que l'épaisseur de la couche, l'indice de réfraction, l'absorbance et la rugosité à travers une étude développée sur la simulation du spectre de réflectivité.

Dans cette partie, les mesures ont été réalisées sur des films de TiN de différentes épaisseurs déposés sur silicium poreux. Ces mesures de réflexion totale et d'indice de réfraction permettant de vérifier l'effet de la rugosité de la surface et l'épaisseur de la couche de TiN sur la diffusion de la lumière. En fait, la réflexion totale est la somme de la réflexion spéculaire, de la réflexion diffuse et de la réflexion de volume.

La figure 7-9 montre les spectres de réflexion des structures SiP et de TiN/SiP obtenus par un spectrophotomètre. A partir de ces mesures, nous avons remarqué que la réflexion totale du silicium poreux augmente lorsqu'elle devient couverte par le film TiN, car elle passe

d'environ 40% jusqu'à atteindre 60% dans le visible. Soit une augmentation de 20%. En plus, nous avons remarqué que la réflectivité mesurée sur l'échantillon du silicium poreux présente des franges bien contrastées qui augmentent en amplitude dans la gamme 550-1200 nm. Il est possible que cette augmentation de la réflexion totale est liée à la diminution de la rugosité du silicium poreux après le dépôt du film TiN [7,8]. En présence de ce dernier (TiN), et en augmentant son épaisseur, l'amplitude des franges diminue et produit un déplacement en longueur d'onde, les franges ne sont pas régulièrement espacées. Ceci a été relié à l'indice de réfraction et sa dépendance avec la longueur d'onde [9].

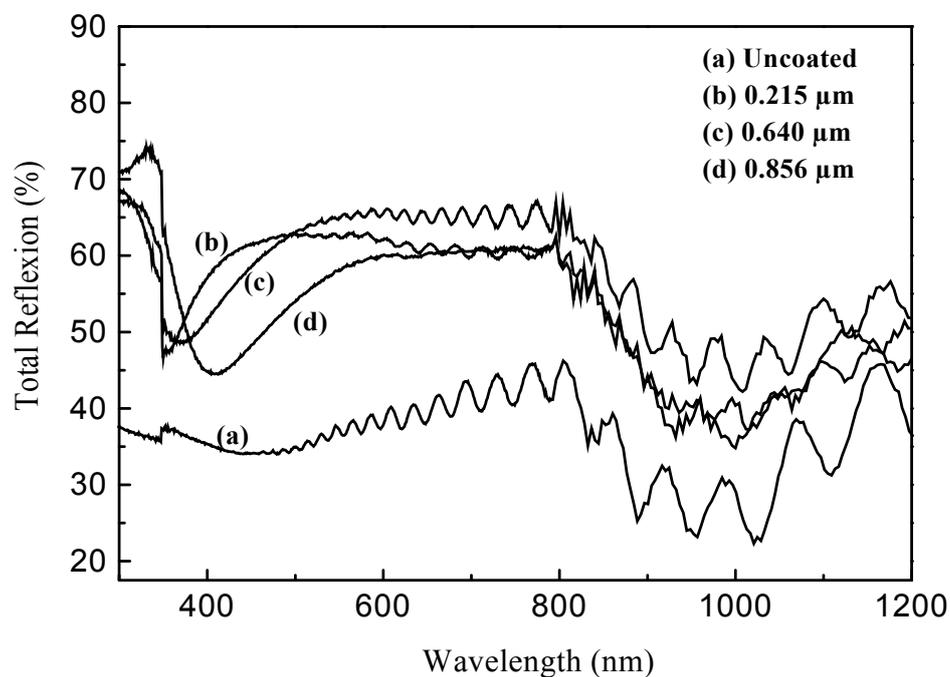


Fig 7-9 : Spectres de réflexion du silicium poreux sans (a) et avec (b,c,d) le dépôt de film TiN en surface. Conditions de dépôts de TiN: 1.8×10^{-2} mbar, 250 W.

L'indice de réfraction des couches de TiN déposées sur le verre est mesuré par l'ellipsomètre DRE (EL X-02C) à $\lambda = 632.8$ nm. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 7-10. Les valeurs de l'indice de réfraction (n) varie de 1.04 à 1.09, des valeurs près de celle de l'air ($n = 1$), et le coefficient d'extinction (k) entre 1×10^{-4} et 4×10^{-4} . Des résultats qui montrent que le film TiN est transparent.

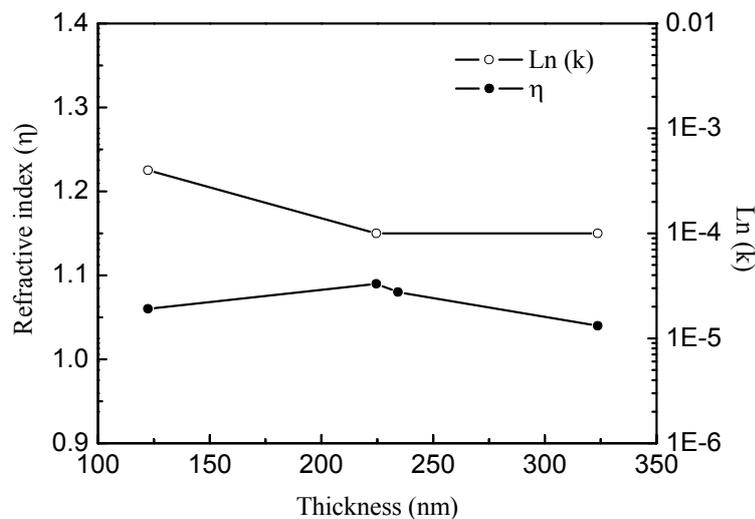


Fig 7-10 : Indice de réfraction et coefficient d'extinction en fonction de l'épaisseur de la couches de TiN.

d) Conclusion

Dans cette partie de chapitre, nous avons étudié l'influence de l'épaisseur des films de TiN sur les propriétés optique et électrique des structures de TiN/PS/Si. Une influence très importante est observée sur les caractéristiques I-V, car on a pu constater que la résistance série de ces dernières augmente avec la croissance de la couche de TiN jusqu'à ce que la structure devienne bloquante, donc, nous avons intérêt à déposer de fines couches de CH_x pour obtenir les meilleures performances de nos structures. De plus, la caractéristique C-V de la structure est trouvée similaire à celle d'un metal-isolant-semiconducteur. La valeur de l'indice de réfraction des couches de TiN varie entre 1.04 et 1.09 cela indique que ces couches sont transparentes.

7-3-2 Modification de la surface par le dépôt de CH_x [8,10]

Des couches d'hydrocarbure (CH_x) de différentes épaisseurs sont déposées sur des substrats de silicium poreux par plasma de méthane créé dans un réacteur triode à RF 13.56 MHz, synchronisé, sous atmosphère d'argon.

a) Obsevation de la surface par le MEB et analyse EDS

Nous montrons sur la figure 7-11-a une photo MEB prise après le dépôt d'un film de CH_x réalisé par pulvérisation RF pour un temps de dépôt de 4 min. La photo montre une surface homogène et rugueuse où l'on observe la présence de grains de différentes tailles (de couleur blanchâtre) qui caractérisent le dépôt CH_x sur un échantillon de silicium nanoporeux.

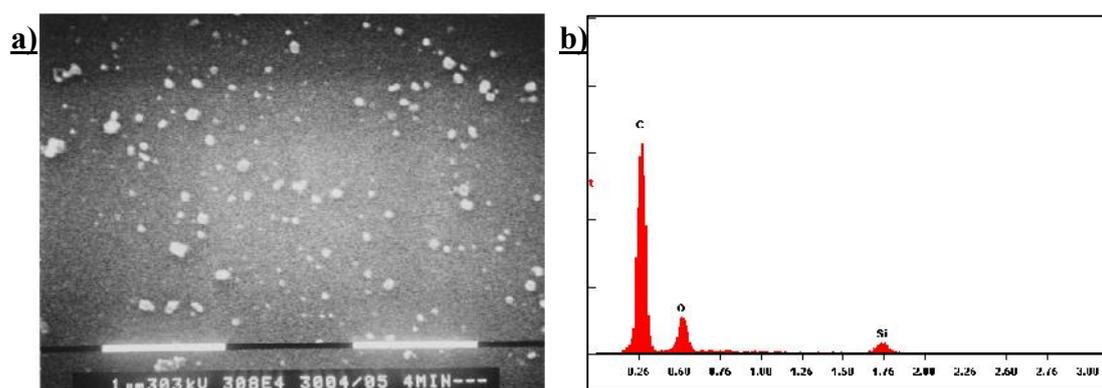


Fig 7-11: a) Photo MEB obtenue après le dépôt de la couche de CH_x sur silicium poreux (temps de dépôt = 4 min), **b)** Une analyse EDS de la surface.

L'analyse élémentaire par spectroscopie de dispersion d'énergie EDS permet de faire des analyses qualitatives et quantitatives des espèces présentes à la surface du silicium poreux. Nous avons remarqué sur le spectre EDS, présenté sur la figure 7-11-b, la présence du pic de l'élément de silicium (Si) caractérisant le substrat de silicium. Il y a aussi un pic de l'élément O (oxygène), sa présence sur le spectre est dû, probablement, à la couche d'oxyde qui se forme au cours du stockage de nos échantillons. La modification de la surface par les couches CH_x a été mis en évidence par la détection de l'élément de carbone à la surface.

b) Caractérisation de la surface par le FTIR

Afin de voir les différentes liaisons chimiques à la surface de la structure $\text{CH}_x/\text{SiP}/\text{Si}$, nous avons effectué des mesures par spectroscopie IR (FTIR).

Les spectres d'absorption présentés sur la figure 7-12 montrent qu'après le dépôt de CH_x une bande intense apparaît aux environs de $2850\text{-}2890\text{ cm}^{-1}$ qui est attribuée à la vibration d'élongation des groupements CH_x (C-H, C-H₂, C-H₃) [11]. Un autre pic situé à $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ correspond aux modes symétrique et asymétrique des vibrations de déformation des

groupements CH_x . Nous avons remarqué également la présence d'une large bande entre 1000 et 1300 cm^{-1} constituée principalement de trois contributions : la vibration d'élongation symétrique de la liaison Si-CH_3 (vers 1215 cm^{-1}), la vibration d'élongation des liaisons Si-O et Si-O-C vers 1069 cm^{-1} . Les pics situés à 457 et 808 cm^{-1} représentent respectivement la vibration Si-O-C et la vibration d'élongation des liaisons Si-C . En fait, ces résultats indiquent que la modification de la surface du silicium poreux a donné une monocouche organique liée par covalence à la surface à travers les liaisons Si-C et Si-O-C [12].

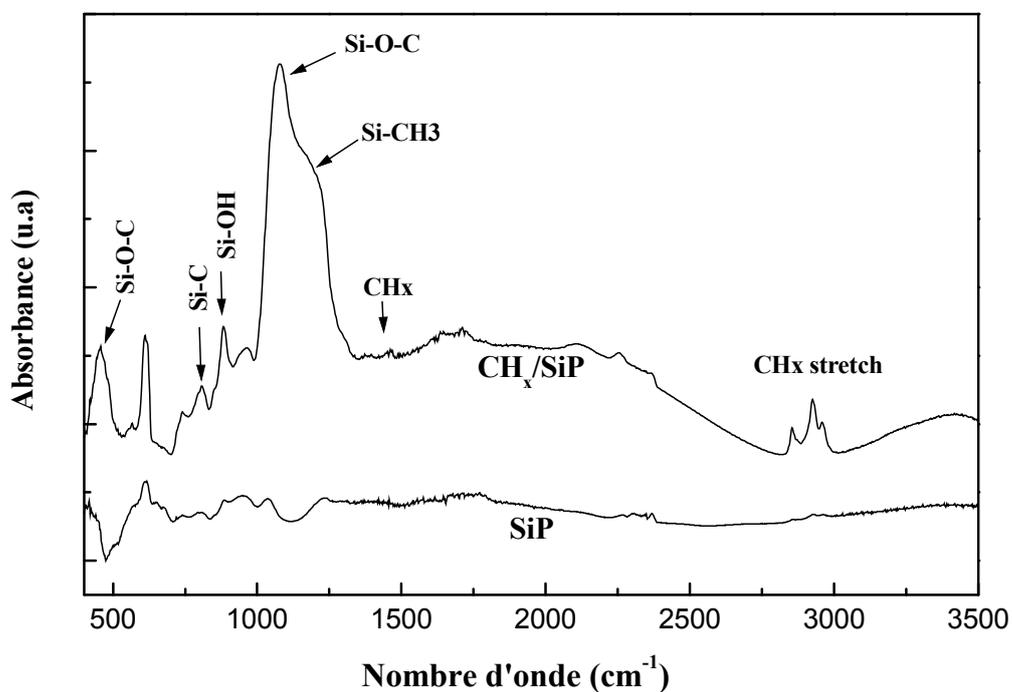


Figure 7-12 : Spectres d'absorption infrarouge du silicium poreux avant et après le dépôt de CH_x

c) Propriétés électriques et optique de la structure $\text{CH}_x/\text{SiP}/\text{Si}$

c-1) Caractéristique I-V de la structure $\text{CH}_x/\text{SiP}/\text{Si}$

Rappelons que les couches hydrocarbonées se caractérisent par un pouvoir résistant vis-à-vis l'oxydation de la surface, l'une des propriétés qui nous a laissé choisir ce dépôt.

Les caractéristiques I-V de la structure à différentes épaisseurs de la couche CH_x (figure 7-13) sont similaires à celles obtenues pour SiP/Si et elles montrent que la conductivité de la

structure $\text{CH}_x/\text{SiP}/\text{Si}$ diminue lorsque l'épaisseur de la couche CH_x augmente [10]. La meilleure conductivité est observée sur la structure SiP/Si sans dépôt de CH_x , cependant, la structure devient bloquante (pas de transferts de charges à travers l'interface) pour des épaisseurs supérieures à 720 \AA de la couche d'hydrocarbure.

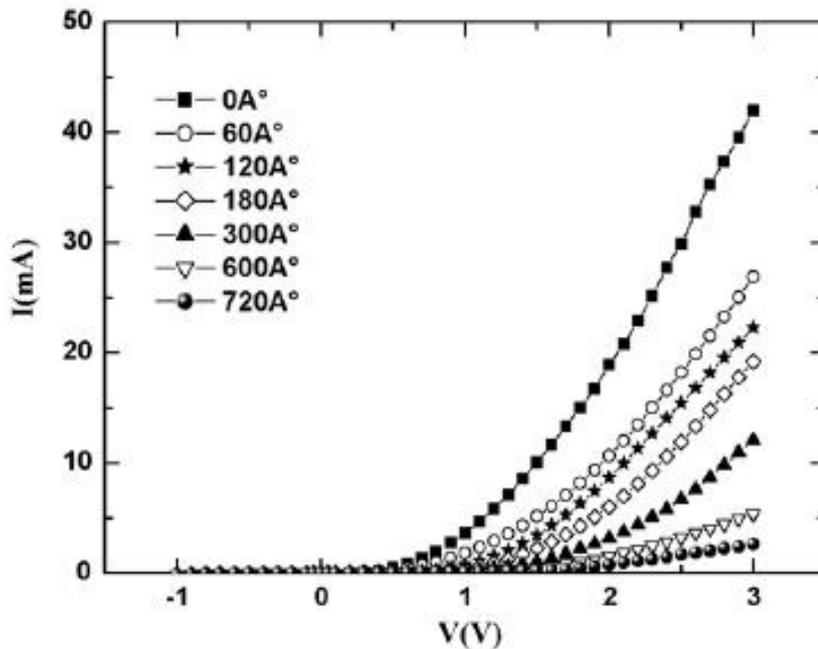


Fig 7-13 : les caractéristiques I-V de la structure $\text{CH}_x/\text{SiP}/\text{Si}$ pour différentes épaisseurs du film CH_x [8]

c-2) La réponse spectrale de la structure $\text{CH}_x/\text{SiP}/\text{Si}$

La réponse spectrale de la structure $\text{CH}_x/\text{PS}/\text{Si}$ est présentée sur la figure 7-14 pour des épaisseurs de la couche CH_x de 20 et de 100 nm. La comparaison a été effectuée avec le spectre de la structure SiP/Si . Nous pouvons remarquer que pour les trois structures, la sensibilité suit une évolution similaire et que cette réponse en photocourant diminue avec la croissance de la couche d'hydrocarbure. L'intensité de pics maximums à $\lambda = 435 \text{ nm}$ et $\lambda = 825 \text{ nm}$ diminue aussi lorsque le SiP est revêtu d'une couche de CH_x . En fait Marti-Palma et al [13] ont associé le pic situé dans le visible au contact métallique supérieur, car ce type de comportement a été observé dans les photodiodes Au-Si [14]. Le pic correspondant à l'infrarouge peut être associée à l'interface SiP/Si .

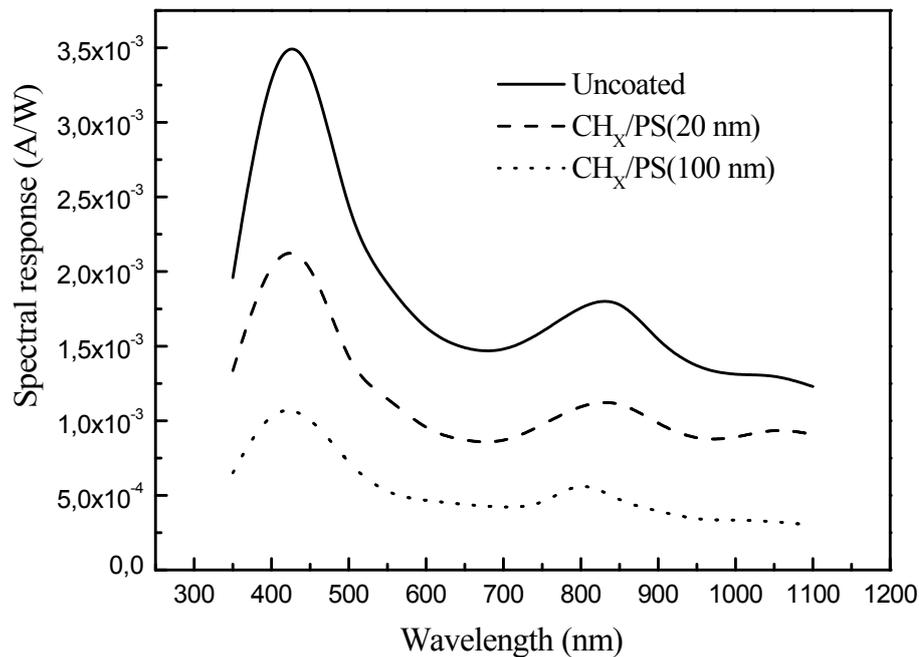


Fig 7-14: La réponse spectrale de la structure SiP/Si et $\text{CH}_x/\text{SiP}/\text{Si}$.

c-3) Réflectivité et mesures ellipsométriques de la structure $\text{CH}_x/\text{SiP}/\text{Si}$

Les spectres de réflectivité de films CH_x déposés sur le silicium nanoporeux sont présentés sur la Fig 7-15. Les spectres de réflexion des échantillons SiP et CH_x/SiP présentent des interférences qui représentent les franges de Fabry-Pérot [15]. Nous avons remarqué que les films minces de CH_x (20 et 100 nm) ont un effet important sur la réflexion totale. Il est clair que, à une longueur d'onde fixe, la réflexion augmente lorsqu'on dépose le film CH_x sur la surface SiP, cela est dû à l'augmentation de l'indice de réfraction.

D'un autre côté, l'amplitude des franges d'interférence diminue en les comparant à ceux de SiP. En outre, tous les spectres présentent une résonance proche de 1000 nm, elles sont toutes en diminution pour les énergies des photons élevées. L'indice de réfraction n de la couche CH_x a été déterminé par ellipsométrie, il est trouvé égal 1.14 à 1.33 dans le proche infrarouge.

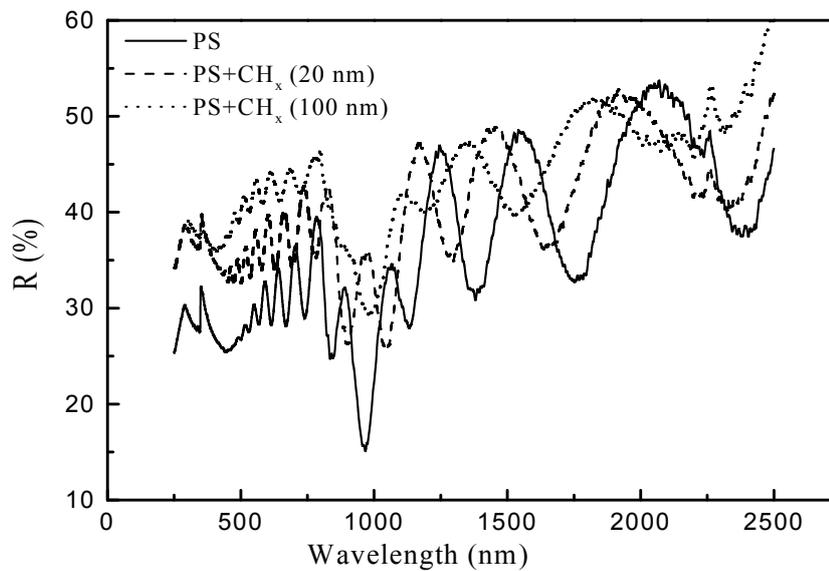


Fig 7-15 : Spectres de réflectivité du silicium poreux sans et avec la couche CH_x.

d) Épaisseur des films CH_x :

L'épaisseur des couches CH_x ont été déterminées par ellipsométrie sur des couches déposées par plasma de méthane sur des substrats en verre pour différentes durées de dépôt.

La figure 7.16 illustre l'épaisseur des couches CH_x en fonction du temps de dépôt. Les résultats montrent que l'épaisseur de ces couches CH_x augmente linéairement avec la durée de dépôt, soit une vitesse de dépôt estimée à 10 nm/mn.

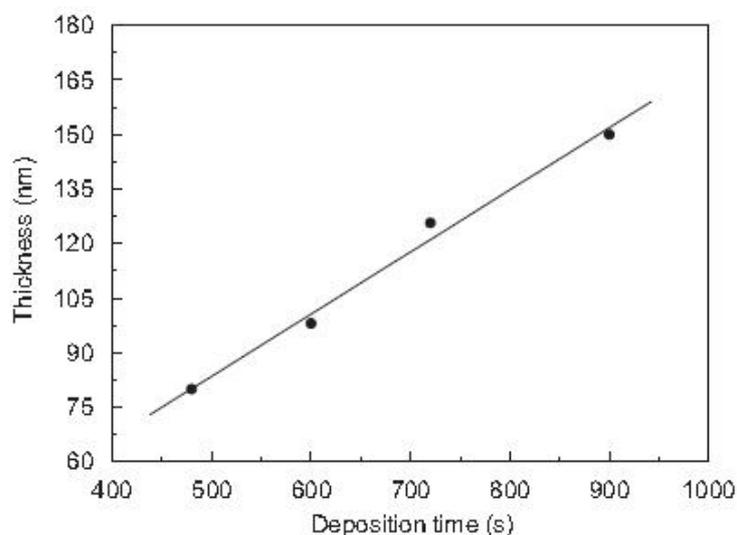


Fig 7-16 : La variation de l'épaisseur de la couche CH_x en fonction du temps de dépôt. Les conditions du dépôt de CH_x sont : Pression = 266×10^3 Pa, Pui = 200 W, Ar (80%)/CH₄ (20%).

e) La photoluminescence de la structure $\text{CH}_x/\text{SiP}/\text{Si}$

La photoluminescence (PL) à température ambiante, découverte par Canham en 1990, a suscité l'intérêt que l'on connaît pour le silicium poreux. L'utilisation du silicium en optoélectronique semblait impensable jusqu'à cette date. Une raison pour laquelle nous avons testé la luminescence de nos structures après le dépôt des couches hydrocarbonées. En fait, on peut définir la photoluminescence comme la radiation photonique produite par un semiconducteur à la suite d'une excitation lumineuse.

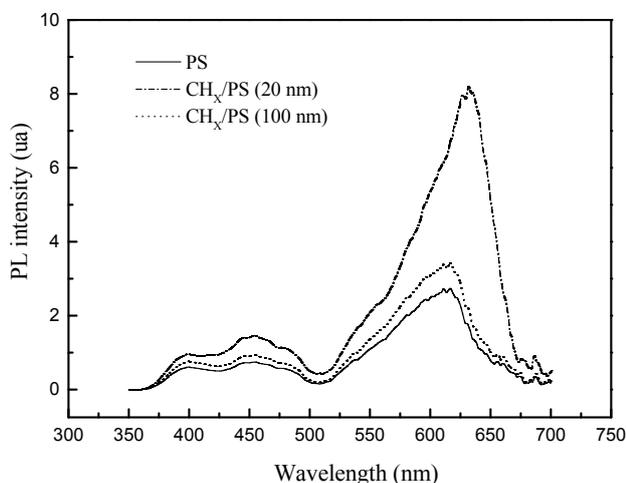


Fig 7-17 : Spectres de Photoluminescences (PL) des structures SiP/Si et de $\text{CH}_x/\text{SiP}/\text{Si}$.

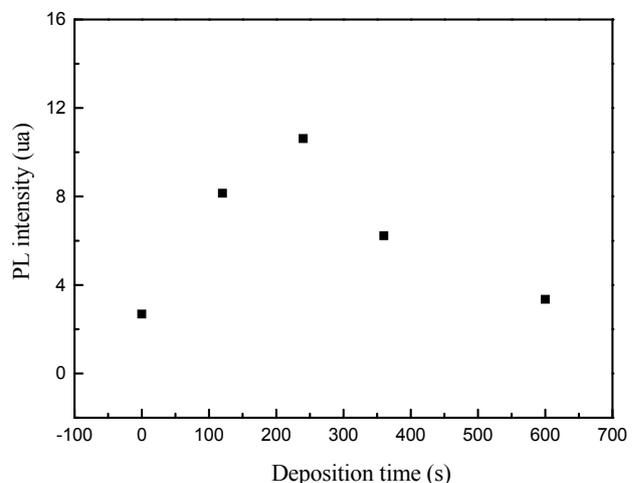


Fig 7-18 : Variation de l'intensité du pic de PL en fonction de l'épaisseur de la couche CH_x .

Les spectres de PL de la structure SiP/Si sans et avec la couche d'hydrocarbure (CH_x) montrent une réponse à 450 et à 625 nm où la bande la plus importante est celle observée dans le rouge (la figure 7-17). Les courbes de PL montrent clairement que l'intensité de PL acquise par les structures $\text{CH}_x/\text{SiP}/\text{Si}$ est plus élevée que celle de SiP/Si. En plus, nous avons remarqué que, pour une couche CH_x de 20 nm d'épaisseur, la PL est plus intense par rapport à une épaisseur de 100 nm. Cette dépendance entre l'intensité de PL et l'épaisseur des couches CH_x (ou temps de dépôt) est illustré sur la figure 7-18. Cette dernière montre que l'intensité du pic de PL augmente en fonction de l'épaisseur de la couche CH_x jusqu'à ce qu'elle atteigne un maximum de PL à environ 40 nm, ensuite elle diminue. Ce résultat montre que l'intensité de PL du SiP est améliorée par le dépôt CH_x cela peut être due à la passivation de la surface par les dépôts des groupements d'hydrocarbures comme il est suggéré par Mahmoudi et al. [16].

7-4 Conclusion

Une étude expérimentale de l'influence de l'épaisseur du film CH_x sur les propriétés optiques de la structure CH_x/PS/Si a été effectuée. Le dépôt de CH_x sur silicium poreux augmente sensiblement la PL. L'amélioration de la photoluminescence est corrélée à une contribution de la teneur en carbone qui est plus élevée dans la couche poreuse sous la forme de groupes méthyle liés au silicium. Le spectre de réflexion montre une réflectivité d'environ 30-35% et en domaine IR, il montre aussi les différentes franges d'interférence de Fabry-Perot. En outre, la réflectivité augmente avec l'augmentation de l'épaisseur des films CH_x. Enfin, les résultats confirment le rôle du revêtement CH_x et son importance dans des applications optoélectroniques, antireflet et de protection de la couche poreuse.

REFERENCES

1. A. Lagoubi ; Thèse : Etude du silicium poreux de type n obtenu par voie photoélectrochimique ; Université Paris XI Centre Orsay, 1993.
2. N. Benzekkour, N. Gabouze, S. Sam, N. Saoula and K. Henda; Surf. Interface Anal. 38; 811–814 ; 2006.
3. Singh A, Solid-State Electron. 26 (1983) 815.
4. Young L, Anodic Oxide Films, Academic Press, New York, 1971.
5. Keffous A, Siad M, Cheriet A, Belkacem Y. Appl. Surface Science. 236, 42-49, 2004.
6. G. Lerondel, R. Romestain, Thin. Solid. Films 297, p.114, 1996.
7. B. Mahmoudi; Thèse « Etude et réalisation de capteurs au silicium poreux » ; Ecole Nationale polytechnique, Alger, 2008.
8. N. Gabouze, N. Benzekkour, Be Mahmoudi, S. Belhousse, H. Cheraga, N. Ghellai ; Applied Surface Science 254, 3648–3652, 2008.
9. W. Theiss, Surf. Sci. Rep. 29, p.91, (1997).
10. N. Benzekkour, N. Gabouze, K. Ferdjani, S. Sam, K. Henda ; Physica E 38, 168–171, (2007).
11. F.Moller, M.Ben Chorin, F. Koch, Post-treatment on electrical conduction in porous silicon, Thin Solid Films 255, 16-19 (1995).
12. J. Coates, J. Coates, Interpretation of Infrared Spectra: A Practical Approach, Wiley,2000.
13. R.J. Martin-Palma, R. Guerrero-Lemus, J.D. Moreno, J.M. Martinez-Duart, Solid-State Electron. 43, p.1153, 1999.
14. S.M. Sze, in: Physics of Semiconductor Devices, second ed., Wiley,New York, p. 749, 1981.
15. C.L. Curtis, V.V. Doan, G.M. Credo, M.J. Sailor, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 3492.
16. Be. Mahmoudi, N. Gabouze, M. Haddadi, M. Ouchabane, L. Guerbous, S. Belhousse, Phys. Status Solidi C May (2006).



Conclusion générale

CONCLUSION

La première partie d'étude, dans ce travail de thèse, traite la polymérisation photoélectrochimique de polypyrrole (PPy) sur le dioxyde de titane (TiO_2). Cette étude démontre les potentialités de l'utilisation du dioxyde de titane (TiO_2) et de la technique de la microscopie électrochimique (MPEC) dans les domaines des biopuces. La réalisation des plots de PPy de taille micrométrique est rendue possible par focalisation du faisceau laser sous un objectif longue focale. Elle ouvre des possibilités vers la conception de micro-réseau de plots de PPy fonctionnels avec des brins d'ADN pour la détection biologique.

Cependant, l'étude et la caractérisation de notre support (TiO_2) et les films polypyrrole (PPy) formés par photocatalyse sur le TiO_2 était nécessaire. Concernant le TiO_2 , l'étude photoélectrochimique du film a montrée que le TiO_2 possède le gap de la structure anatase de 3.25eV et les réactions électrochimiques qui peuvent se produire à la surface de TiO_2 sous éclairnement sont liées aux paires électron-trou photogénérées et à l'efficacité de transfert de charges à l'interface TiO_2 /électrolyte. Ce transfert de charges au niveau de l'interface peut être géré par trois paramètres : le potentiel appliqué à la structure, la puissance du laser et le nombre de couches déposées de TiO_2 . Egalement, les films de TiO_2 montrent une surface rugueuse et homogène et ils produisent un photocourant de même ordre de grandeur en chaque point de la surface. Ce dernier a été qualifié comme un bon photocatalyseur à travers les études antérieures menées au sein de l'équipe sol-gel du LMGP. Cette propriété photocatalytique du TiO_2 permet l'oxydation ou la décompositon (dégradation) des molécules organiques en générant des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) en solution. Par conséquent, le film PPy formé sur ce dernier peut être sur-oxydé ou dégradé facilement par les radicaux hydroxyles. De ce fait, la caractérisation de l'état du film PPy formé sur le TiO_2 semblait nécessaire. Les résultats de caractérisations électrochimiques et par spectroscopie Raman ont montré que le film était stable électrochimiquement, qu'il a une structure conjuguée typique de la chaîne PPy et qu'il n'était pas sur-oxydé. Cette constatation a été confirmée à travers la réactivité électrochimique remarquée sur ce dernier par le processus de dopage (oxydation) /dédopage /(réduction) du film polypyrrole par rapport au balayage anodique et cathodique du potentiel. Le PPy a montré également une sensibilité à la lumière visible, similaire à la

réponse d'un semiconducteur de type-p, à travers laquelle son énergie de gap a été estimée à 2.2 eV à l'état réduit.

Les spectres Raman ont montré également un changement sur les intensités des pics à différentes polarisation électrochimique. Ce changement résulte du mécanisme d'échange d'anions (ClO_4^-) entre la matrice polymère et la solution ce qui fait de lui un film de conductivité électrique variable selon la quantité d'anion insérée.

Enfin, ces résultats confirment que le film PPy synthétisé PEC possède des propriétés similaires au PPy synthétisé EC et qu'il ne montre pas une dégradation ou sur-oxydation de la chaîne PPy par l'effet photocatalytique de TiO_2 . En plus, nous avons mis en évidence la possibilité de générer photoélectrochimiquement des spots de polypyrrole fonctionnalisé par la fluorescéine et par la biotine sur la surface de TiO_2 où la microscopie de fluorescence nous a permis de confirmer cette possibilité et de déterminer les conditions expérimentales de dépôt qui nous permettra d'obtenir des spots reproductibles. Par conséquent, nous pouvons envisager en perspective une nouvelle voie de fabrication de multicapteurs biologiques et de biopuces à ADN par la PEC et la MPEC.

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons étudié l'influence de l'épaisseur des couches de TiN et CH_x sur les propriétés optique et électrique du silicium poreux.

Une influence très importante est observée sur les caractéristiques I-V, car on a pu constater que la résistance série de ces dernières augmente avec la croissance de la couche de TiN et devient plus résistante, la structure TiN/PS/Si perd ainsi peu à peu son caractère redresseur. La valeur de l'indice de réfraction des couches de TiN varie entre 1.04 et 1.09 ce qui indique que ces couches sont transparentes.

L'influence de l'épaisseur du film CH_x sur les propriétés optiques de la structure $\text{CH}_x/\text{PS}/\text{Si}$ a été étudiée. Le dépôt de la couche d'hydrocarbure (CH_x) sur silicium poreux augmente sensiblement la photoluminescence de ce dernier. Cette amélioration de la PL a été corrélée à la teneur en carbone qui est plus élevée dans la couche poreuse sous la forme de groupements méthyles liés au silicium. Le spectre de réflexion montre une réflectivité d'environ 30-35% et en domaine IR il montre différentes franges de Fabry-Perot. En outre, la réflectivité augmente avec l'augmentation de l'épaisseur des films de CH_x . Enfin, les résultats confirment le rôle du

dépôt en couches minces d'un film hydrocarbure et son importance dans des applications optoélectroniques, antireflet et de revêtement.



Production Scientifique

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

- 1- N. Benzekkour, N. Gabouze, S. Sam, N. Saoula and K. Henda; Surf. Interface Anal. 2006; 38: 811–814 ;
- 2- N. Benzekkour, N. Gabouze, K. Ferdjani, S. Sam, K. Henda ; Physica E 38 (2007) 168–171.
- 3- N. Gabouze, N. Benzekkour, Be Mahmoudi, S. Belhousse, H. Cheraga, N. Ghellai ; Applied Surface Science 254 (2008) 3648–3652.
- 4- N. Benzekkour, F.Z. Ghomrani, N. Gabouze, S. Kermadi, M. Boumaour, K. Ferdjani ; Materials Science Forum Vol. 609 (2009) pp 139-143
- 5- N. Benzekkour, A. Denoyelle, Y. Wouters, S. Briche, M. Langlet, M. Holzinger : « Etude macro et micro-photoélectrochimique de la polymérisation de pyrrole et de pyrrole modifié sur des couches minces de TiO₂ », Journée d'électrochimie 2009 ; Sinaia (Roumanie), Poster ; 6-10 Juillet.
- 6- N. Benzekkour, A. Denoyelle, N. Gabouze, Y. Wouters, S. Briche, M. Langlet, M. Holzinger : « Dépôt local d'un polymère conducteur par photocatalyse sur des films sol-gel de TiO₂ »; 8^{ème} journée sol-gel de la région Rhône-Alpes; Grenoble; Présentation orale ; Décembre 17 (2009).

Electrical and optical characterisation of TiN porous Si/Si structures

N. Benzekkour,¹ N. Gabouze,^{1*} S. Sam,¹ N. Saoula² and K. Henda²

¹ UDTS, 2 Bd Frantz-Fanon, B.P. 399 Alger-Gare, Algiers, Algeria

² CDTA, Haouche Loukil, B.P. 17 Baba-Hassen, Algiers, Algeria

Received 19 August 2005; Revised 29 November 2005; Accepted 29 November 2005

In this paper, the electrical and optical behaviour of a new porous silicon (PS) based structure based on a titanium nitride (TiN) covered PS structure has been studied. Titanium nitride was deposited by radio frequency (r.f.) pulverisation of titanium under nitrogen atmosphere. A rectifying behaviour has been observed from the I – V curves of the structures, which suggests a Schottky-like junction. The change in the electrical parameters such as the ideality factor, resistivity of the film, series resistance (R_s), etc. as a function of deposition time is discussed. The value of the refractive index of the TiN layers is found to be 1.04 to 1.09. The values of the extinction coefficient k indicate that the TiN layers are transparent. In addition, spectral response and spectrophotometric measurements of the TiN/PS/Si structure were performed. Copyright © 2006 John Wiley & Sons, Ltd.

KEYWORDS: silicon; porous silicon; thin films; (r.f.) pulverisation; TiN films; optical and electrical properties

INTRODUCTION

Porous silicon (PS) is formed by the anodic dissolution of silicon in hydrofluoric acid. PS is not a new material. However, it has been shown recently that PS layers are interesting in optics not only for their luminescent properties but also for the possibility of varying easily the refractive index of the layers by changing their porosity. In this way, optical filters, Bragg reflectors,¹ photodetectors,² dielectric waveguides,³ optical microcavities⁴ and light emitting diodes⁵ have been made. Several different diode configurations have been reported, including a simple metal/porous silicon (MPS) junction, conductive polymer or transparent electrode indium tin oxide (ITO) covered porous Si structure.⁶

In this work, we are interested in titanium nitride (TiN) thin films. Titanium nitride is a face centred cubic (fcc) interstitial compound of the NaCl type. It is a useful material for biomedical instrumentation,⁷ diffusion barrier film layers in semiconductor devices,⁸ etc. because of its properties, which include high surface hardness, good corrosion resistance and higher electrical conductivity.

In this paper, the electrical and optical properties of a new PS-based structure based on a TiN-covered PS structure are studied. The TiN/PS/Si structures were intensively investigated using capacitance–voltage (C – V) and current–voltage (I – V) measurements.

EXPERIMENTAL

PS was formed on (100) oriented, 1- Ω cm, p -type silicon wafer substrates by anodisation in HF/ETH (50/50 by vol.)

*Correspondence to: N. Gabouze, UDTS, 2 Bd Frantz-Fanon, B.P. 399 Alger-Gare, Algiers, Algeria. E-mail: gabouzen@udts.dz

at a constant current density of 20 mA/cm² for 5 min in an electrochemical cell containing three electrodes: a silicon working electrode, a platinum-wire counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as reference. TiN films were deposited on PS substrates by radio frequency (r.f.) pulverisation of titanium under argon/nitrogen atmosphere. The growth rate of TiN layers was about 43 nm/min (TiN deposition condition: 1.8×10^{-2} mbar, 250 W). The metallic contact was achieved by deposition of 99.99% pure Al on the back side of the photodiode structure (TiN/PS/Si). The Al contact on the TiN layer was in the form of a frame with about 400 μ m line width.

The TiN/PS/Si sample mounted in a mass spectrometer (Cameca IMS 4FE7) was bombarded with a beam of primary O₂⁺ ions that had an energy between 1 and 30 keV. This technique allowed us to determine the characteristics of the sample composition.

Reflection spectra from the PS and TiN/PS samples were obtained with a CARY 500 'VARIAN' spectrophotometer.

The spectral response measurement setup made use of a Jobin Yvon H25 monochromator with a tungsten filament lamp with an incident power of 170 W under PC control and chopped monochromatic excitation light for synchronous detection. The light flux was measured using a calibrated photodiode.

The refractive index of TiN layers were measured with a DRE (EL X-02C) ellipsometer.

TiN deposition

TiN films were deposited by a reactive r.f. sputtering system that consisted mainly of three sections. The deposition chamber consisted of a cylindrical stainless steel chamber of 230 mm diameter and 260 mm height. A discharge was created between the multi-hole cathode (upper electrode)

and the substrate holder (lower electrode). The multi-hole cathode was a metallic disc of 12.6 mm diameter and 50 mm height with seven holes of 40 mm diameter. It was capacitively coupled to an r.f. (13.56×10^6 Hz) generator through a matching network.

The wafer holder (bottom electrode) of 100 mm diameter was at 100 mm from the upper electrode and protected by a ground shield. The upper electrode self-bias potential V_{dcu} and the lower electrode self-bias potential V_{dcl} were measured with a voltmeter through a low-pass filter.

Before deposition, the plasma chamber was evacuated to a residual base pressure of 10^{-3} Pa. Before introducing the gas, the pressure was adjusted to 10^{-2} Pa. Argon/nitrogen gas was used as the feedstock to the plasma region, introduced through an orifice on the hollow cathode. More details about the deposition procedure and apparatus are given in Ref. 9.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the SIMS analysis spectra, in which two signals appear representing the silicon substrate (c-Si) and TiN films, respectively. We can observe from these spectra the presence of three regions. The first indicates that the TiN film coating on the PS has been realised, this occurring between 0 and 344 s. In the second region a decrease of the TiN signal is observed, which is due to the penetration of TiN into the PS layer. Finally, the signal decreases rapidly until reaching a signal intensity value corresponding to 2628 s sputtering time and then drops abruptly, indicating the limit of the TiN diffusion. Concerning the silicon signal, we observe that the signal intensity increases with sputtering time and reaches a saturation value; this indicates an increase of the silicon concentration.

The current–voltage characteristics of TiN/PS/*p*-Si structures of different TiN layers are shown in Fig. 2. The electrical parameters – ideality factor (n) and typical series resistance (R_s) – were determined from the slope of the current–voltage curves.

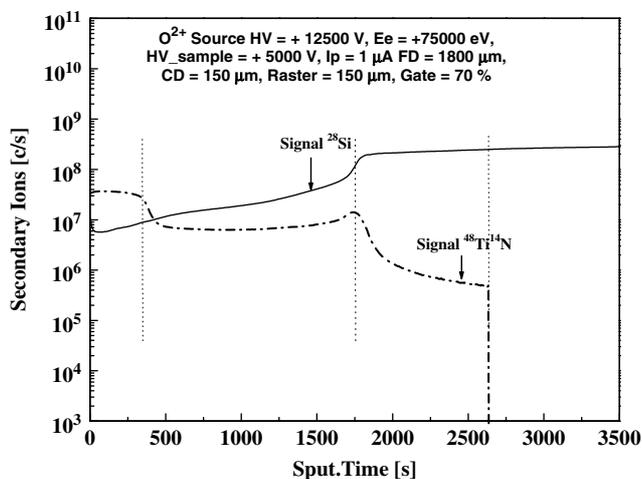


Figure 1. Secondary ion currents of TiN and Si as a function of sputtering time of TiN/PS/Si target. TiN deposition condition: 1.8×10^{-2} mbar, 250 W, 10 min.

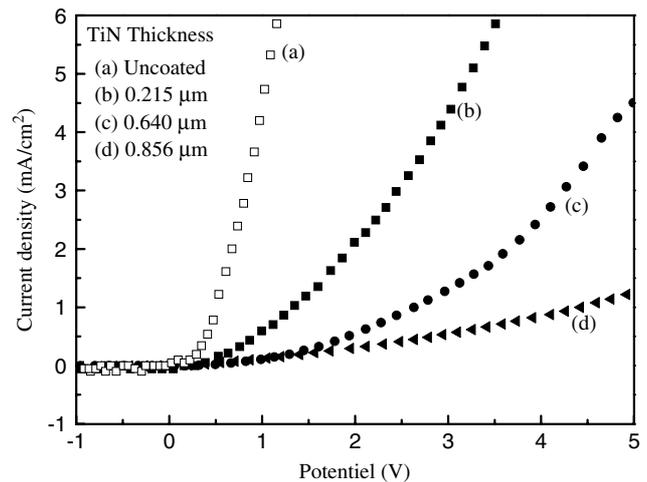


Figure 2. Current–voltage curves of the TiN/PS/Si structure for different deposition times of TiN films. TiN deposition condition: 1.8×10^{-2} mbar, 250 W.

The I – V characteristics corresponding to the TiN/PS/*p*-Si structures are shown shifted in the positive direction for increasing TiN layer thicknesses. The current increases rapidly with the polarisation in the anodic region and the slope of the characteristics decreases when the TiN layer thickness increases. In general, the I – V behaviour suggests a Schottky-like junction.

The determination of the electrical parameters was achieved by using the characteristic formula expressing the current passing through a Schottky diode:¹⁰

$$J = J_s \left[\exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right] \quad (1)$$

where T is the absolute temperature, n the ideality factor, V the applied voltage and J_s the saturation current.

In order to calculate the series resistance, we consider that the I – V curves can be described by a general equation:

$$I = I_s [e^{\varepsilon|V-IR_s|} - 1] \quad (2)$$

where R_s is the series resistance, ε the coefficient of the exponent – may be q/nkT for diffusion process – and I_s the saturation reverse current. Using these approximations and analysing the second region of the I – V curve,¹¹ we estimated the value of the series resistance R_s to be about 125 Ω and 9892 Ω for different film thicknesses of TiN on PS. The increase of R_s when the TiN thickness increases indicates that the structure become resistive.

The ideality factor n is calculated by slope of the static current–voltage curves in the forward regime (from $\ln[J] = f(V)$ curves).

Table 1 gives the different parameters of the structures – ideality factor (n), saturated current and typical series resistance (R_s) – measured on TiN/PS/*p*-Si substrate. It shows that as the TiN layer thickness increases, the ideality factor increases, and reaches a value of 6.1 for a TiN thickness of 0.856 nm. This indicates that the thermionic emission model, described by Eqn (1), cannot be applied. Further,

Table 1. Electrical parameters obtained from TiN/SiP/*p*-Si structures

Structure–TiN thickness (μm)	<i>n</i>	<i>I</i> _s (A)	<i>R</i> _s (Ω)
Si/SiP	1.6	7.3 × 10 ⁻⁶	125
Si/SiP/TiN – 0.215	4.35	8.6 × 10 ⁻⁶	2082
Si/SiP/TiN – 0.640	5.25	2.0 × 10 ⁻⁶	4703
Si/SiP/TiN – 0.856	6.1	4.2 × 10 ⁻⁷	9892

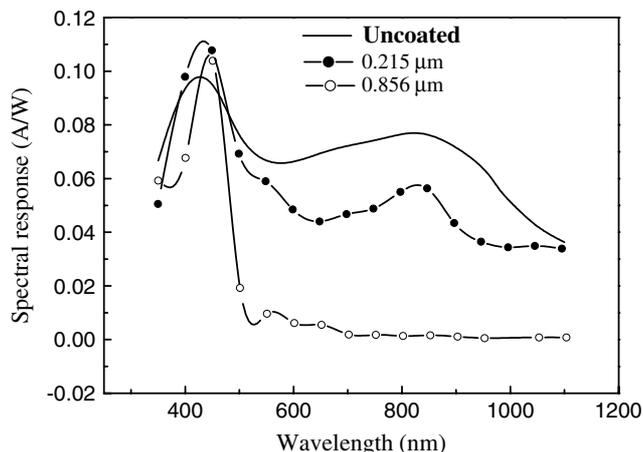


Figure 3. Spectral response for two TiN/PS/Si structures compared to that of the reference structure.

(*I*–*V*) characterisations in the range 100–300 K are necessary to understand the conduction mechanism.

The influence of the TiN layer on the spectral response of the TiN/SiP/Si structure was investigated for two TiN layers. The spectral response of the structure’s sensitivities was measured in the wavelength range of 400–1100 nm.

It can be observed from Fig. 3 that for both structures the maximum wavelength of peak sensitivity is observed at 450 nm (UV), and the sensitivity is found to be of the same order of magnitude as that of the PS/Si structure. We note also the presence of a peak at 850 nm, the intensity of

which decreases considerably with the TiN layer thickness (when the TiN thickness is increased, sensitivity in the high wavelength is decreased). The low values corresponding to the spectral responsivity are a consequence of working in the photovoltaic mode with a high value of the series resistance. This behaviour is similar to that observed for MPS devices.¹²

In addition, the *C*–*V* measurements of these structures provide important information. Figure 4 shows the *C*–*V* characteristic of TiN/SiP/*p*-Si structure with TiN layer thickness equal to 0.428 μm. The *C*–*V* characteristic obtained is similar to that of metal–insulator–semiconductor (MIS) structures. The value of flat band potential is found to be 0.77 V which it is close to that of Au/Si diodes (0.74 V).¹³ The impurity carrier concentration, determined from the slope of *C*⁻² = *f*(*V*), is found to be about 3.74 × 10¹⁶ cm⁻³, which is in agreement with the resistivity value of the *p*-type Si given by the supplier of the wafers.

Reflection spectra from the PS and TiN/PS samples exhibit well-resolved Fabry-Pérot fringes in their spectra as a result of thin-film interference (Fig. 5).¹⁴ The PS sample

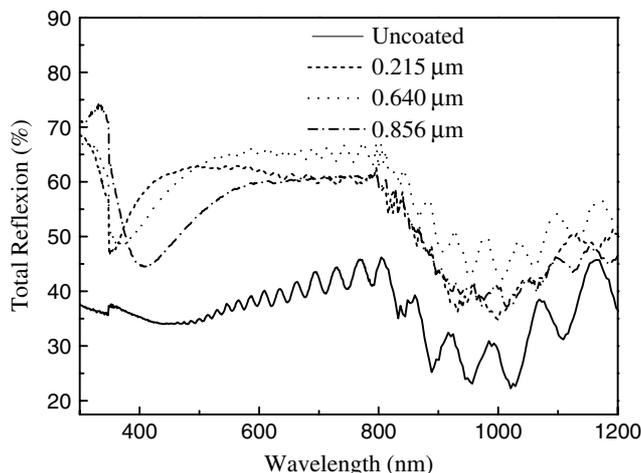


Figure 5. Reflection spectra of porous silicon without and with TiN films. TiN deposition conditions: 1.8 × 10⁻² mbar, 250 W.

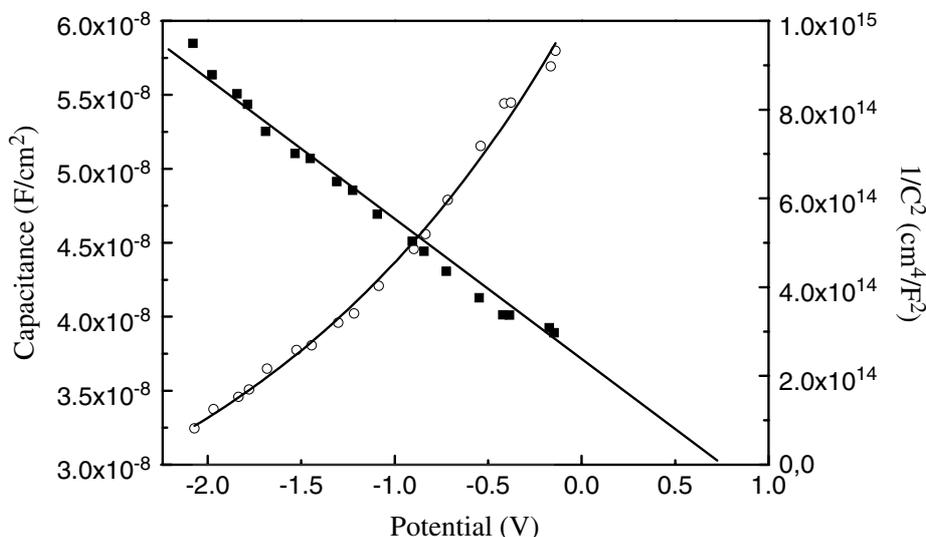


Figure 4. *C*–*V* and 1/*C*²–*V* curves of TiN/PS/Si structure at 5 KHz frequency. TiN layer thickness: 0.428 μm.

has more reflection maxima than TiN/PS/*p*-Si samples in the same wavelength range. We can observe from these spectra that TiN thin films (0.215, 0.640 and 0.856 μm) have an important effect on the total reflection. It is observed that at a fixed wavelength, the reflection increases when TiN films are deposited on PS surface; this is due to an increase in the average refractive index. On other hand, the amplitude of the interference fringes decreases in comparison to those of PS; this is justified because the TiN film surfaces are less rough than the PS surfaces.

Refractive index of TiN layers was measured at $\lambda = 632.8$ nm. The results obtained for different TiN thin-film thicknesses deposited on glass sample, in the same condition as previously, indicate that the refractive index (n) varies from 1.04 to 1.09, values close to that corresponding to air ($n = 1$), and extinction coefficient (k) from 1×10^{-4} to 4×10^{-4} .

CONCLUSIONS

An experimental study of the influence of TiN film thickness on the electrical and optical properties of TiN/PS/Si devices has been performed. A strong influence of the deposition time of TiN on the I - V behaviour has been observed. As the TiN thickness increases, the series resistance increases. The C - V characteristics of the TiN/PS/Si diodes were similar to those of MIS structures. The value of the refractive index of the TiN layers varied between 1.04 and 1.09, values close to that of air. The value of the extinction coefficient k indicates that the TiN layers are transparent in the near-infrared region.

Acknowledgements

We would like to thank H. Cheraga, H. Menari, B. Mahmoudi, A. Dahmani and A. Keffous for help and advice.

REFERENCES

- Berger MG, Thonissen M, Arens-Fischer R, Mnder H, Luth H, Arntzen M, Theiss W. *Thin Solid Films* 1995; **255**: 313.
- Ait-Hamouda K, Gabouze N, Hadjersi T, Benrekaa N, Outemzabet R, Cheraga H, Beldjilali K, Mahmoudi Br. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2003; **76**: 535.
- Loni A, Canham LT, Berger MG, Arens-Fischer R, Mnder H, Luth L, Arrand H, Benson TM. *Thin Solid Films* 1996; **276**: 143.
- Pellegrini V, Tredicucci A, Mazzoleni C, Pavesi L. *Phys. Rev., B* 1995; **52**: 14328.
- Collins RT, Fauchet PM, Tischler MA. *Phys. Today* 1997; **50**: 24.
- Kalkhoran NM, Namavar F, Maruska HP. In *Light Emission from Silicon*, vol. 256, Iyer SS, Canham LT, Collins RP (eds). Materials Research Society: Pittsburgh, PA, 1992; 89.
- Hahn H, Palich W. *J. Biomed. Mater. Res.* 1970; **4**: 571.
- Sherman A. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1991; **30**: 3953.
- Ouchabane M, Tadjine R, Lahmar H, Zekara M, Henda K and Kessi O. In *ISPC-14 Proceedings of the 14th International Symposium on Plasma Chemistry*, Vol. IV, Prague, Czech Republic, 1999; 1709.
- Singh A. *Solid-State Electron.* 1983; **26**: 815.
- Chellali M, Akkal B, Tizi S, Benamara Z, Gruzza B, Robert C, Bideux L. *Mater. Sci. Eng., B* 2000; **B77**: 19.
- Young L. *Anodic Oxide Films*. Academic Press: New York, 1971.
- Keffous A, Siad M, Cheriet A, Belkacem Y. *Appl. Surf. Sci.* 2004; **236**: 42.
- Curtis CL, Doan VV, Credo GM, Sailor MJ. *J. Electrochem. Soc.* 1993; **140**: 3492.

The influence of CH_x coating on the optical properties of porous silicon

N. Benzekkour^a, N. Gabouze^{a,*}, K. Ferdjani^b, S. Sam^a, K. Henda^c

^aUDTS, 02, Bd. Frantz Fanon, B.P. 399 Alger-Gare, Algiers, Algeria

^bUSDB, B.P. 270, route de Soumaa, Blida, Algeria

^cCDTA, Haouche Loukil, B.P. 17 Baba-Hassen, Algiers, Algeria

Available online 19 December 2006

Abstract

In this work, we report a study on the influence of CH_x thickness layer on optical properties of $\text{CH}_x/\text{PS}/\text{Si}$ structures. The hydrocarbon groups were deposited by plasma of methane–argon mixture.

The properties of these structures are investigated by photoluminescence (PL), reflection and spectral response measurements from where a different behavior depending on CH_x layer thickness has been observed.

The entire total reflection spectrum is modulated by Fabry–Pérot fringes that are a result of thin film interference. As the CH_x layer thickness increases, the amplitude of the interferences decreases and a positive shift of the maximum peak is observed.

The PL spectra from CH_x/PS samples with two CH_x layer thicknesses show more intense luminescence than that observed from PS sample and the existence of an optimum thickness CH_x that gives the maximum PL intensity. The spectral response spectra show the presence of an intense peak at 450 nm. Finally, the results point out the importance of CH_x coating in optoelectronic applications.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 78.55.Mb; 73.50.Gr; 52.80.Pi; 78.66.Bz

Keywords: Porous silicon; Thin films; RF pulverization; CH_x films; Optical properties

1. Introduction

In the last years, the discovery of the efficient luminescence of the porous silicon (PS) [1] is the reason for the intense research now devoted to PS. The possibility to modulate its reflective index by modulating the porosity through the formation of current density opens the way for the fabrication of optical structures like distributed Bragg reflectors, filters and luminescent microcavity [2,3]. Immense efforts have been made recently in developing protective and active layers on silicon and PS [4,5] for silicon technology applications. The CH_x films have recently generated technological interest because of their “diamond-like” properties such as extreme hardness, chemical inertness, high electrical resistivity, low IR absorption and low reflection in the visible range [6,7]. Various techniques have been used to deposit these films, including glow discharge decomposition of hydrocarbons,

sputtering of a carbon target, etc. The properties of CH_x films are very sensitive to the deposition technique and experimental parameters, such as the flow rates of the gases, deposition temperature, the bias voltage and the deposition time. More studies in this direction are required for the proper understanding of the structure and property relationships in CH_x films.

In the present work, we have studied the optical properties of $\text{CH}_x/\text{PS}/\text{Si}$ structures. Amorphous hydrogenated carbon (CH_x) films were deposited from a mixture of methane and argon by RF plasma-enhanced chemical vapor deposition technique.

2. Experimental details

Porous silicon is produced in a standard electrochemical-etching cell containing an aqueous HF solution, in which the crystalline silicon wafer (Si-p, 1 Ω cm) is the working electrode, a platinum-wire counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as reference. The solution consists of hydrofluoric acid (HF) and ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,

*Corresponding author. Tel./fax: +213 21433511.

E-mail address: ngabouze@yahoo.fr (N. Gabouze).

50/50 vol.). In this letter, we focus on thin PS films produced using a constant current density of $2 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ from 120 to 600 s. The CH_x films were deposited by plasma of methane–argon mixture created in RF synchronized triode reactor on a PS surface. The ionization chamber consists of a cylindrical stainless steel of $23 \times 10^{-2} \text{ m}$ diameter and $26 \times 10^{-2} \text{ m}$ height. Around its lateral wall, 12 lines of ferrite magnets with reversed polarity are disposed in order to produce a multicusp magnetic field of 100 G. The discharge is created between the multihole cathode (upper electrode) and electrode substrate holder (lower electrode). The multihole electrode is a metallic disc of $12.6 \times 10^{-3} \text{ m}$ diameter and $5 \times 10^{-2} \text{ m}$ height with seven holes of $4 \times 10^{-2} \text{ m}$ diameter throughout the electrode. It is capacitively coupled to RF ($13.56 \times 10^6 \text{ Hz}$) generator through a matching network. The wafer holder (bottom electrode) of 10^{-1} m diameter is at 10^{-1} m from the upper electrode and is protected by a ground shield. The upper electrodes self-bias potential V_{dcu} and the lower electrode self-bias potential V_{dcl} were measured with a voltmeter through a low-pass filter. Prior deposition, the plasma chamber is evacuated until a residual base pressure of 10^{-3} Pa . before introducing gas, the pressure was adjusted to 10^{-2} Pa . Methane gas (99.5%) was used as the feedstock into the plasma region through an orifice along the hollow cathode. We can note that before deposition, the Si substrates were cleaned from contamination in an argon RF discharge at -400 V self-bias potential.

The size of the realized samples is $(1 \times 1) \times 10^{-4} \text{ m}^2$ or $(2 \times 2) \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Metallic contact was achieved by the deposition of 99.9% pure Al on the backside of the PS sample. The Al contact on the CH_x layer was in the form of a frame of about $25 \times 10^{-5} \text{ m}$ wide sides. The rest of the PS surface was CH_x coated. More details of the experimental apparatus used in this work have been published elsewhere [5,8]. Reflection spectra were obtained with a CARY 500 “VARIAN” spectrophotometer. The spectral response measurement setup made use of a Jobin Yvon H25 monochromator. Photoluminescence (PL) from the four CH_x/PS samples was measured under He–Cd laser excitation (325 nm) in vacuum ($< 1 \text{ Pa}$).

3. Results and discussion

Fig. 1 shows the CH_x films thicknesses as a function of deposition time for four structures prepared under the same experimental conditions. It shows that as the deposition time increases, the CH_x layer thickness increases, and deposition rate is found to be about 0.16 nm/s .

One of the first reflectance measurements in the visible region on PS was performed by Pickering et al. [9]. They have shown that in the case of p-type PS thin layers reflectance can be described with a homogeneous refractive index mainly depending on the porosity. Although the relation between porosity and the refractive index, n is not trivial [10], the possibility to cover a large range of n starting from 1.25 for an oxidized p-type sample to 3 for

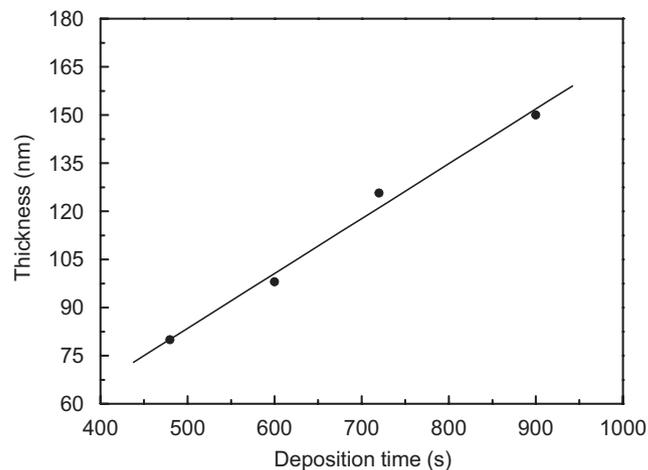


Fig. 1. The CH_x thickness variation with deposition time. CH_x deposition conditions: $266 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 200 W, Ar (80%)/ CH_4 (20%), 20 sccm.

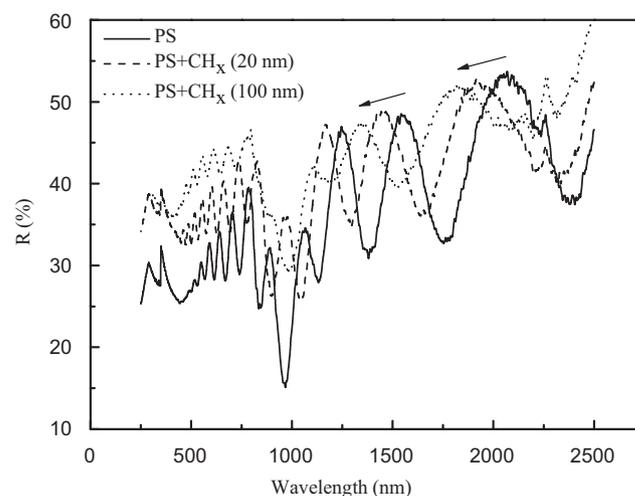


Fig. 2. Reflection spectra of porous silicon without and with CH_x films. CH_x deposition conditions: $266 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 200 W, Ar (80%)/ CH_4 (20%), 20 sccm.

the lowest porosity obtained with p^+ -type PS (25%) enables many optical applications of this material (the values of n are given in the near infrared (NIR)) to be considered. A reflectivity analysis in the case of a rough interface gives a precise method to check the optical quality of multilayer structures. Reflectance measurements are not limited to the visible region. Typical reflectance spectra of CH_x films deposited on a microporous silicon layer are given in Fig. 2. The figure depicts a reflectivity spectrum of a 2000 nm PS layer thickness before (solid line) and after (dashed line) CH_x layer deposition. Reflection spectra from PS and CH_x/PS samples exhibit well-resolved Fabry–Pérot fringes in their spectra as a result of thin-film interference [11]. We can observe that CH_x thin films (20 and 100 nm) have an important effect on the total reflection. It is clear that at a fixed wavelength, the reflection increases when the CH_x films are deposited on PS surface; this is due to an

increase in the average refractive index. On other hand, the amplitude of the interference fringes decreases in comparison to those of PS. In addition, all spectra exhibit a resonance near 1000 nm; they are all decreasing with increasing photon energy, a result different from those usually observed in thin film optics. Moreover, the reflection peaks corresponding to transitions of c-Si are clearly shown in all spectra within the range 250–500 nm. However, the CH_x layer influences their magnitude. This cannot be attributed to light interference effects shown at longer wavelengths (above 500 nm in spectra) and is probably related to the surface passivation. The index of refraction n of the CH_x layer was determined to be equal 1.14–1.33 in NIR wavelength.

The PL spectra of PS and CH_x films deposited on PS are depicted in Fig. 3. It is clear that the PL intensity acquired from the CH_x/PS structures is much higher than that of the PS layer. In addition, it shows that for a layer thickness of 20 nm, the corresponding PL intensity is higher than that obtained for a 100 nm CH_x thickness. A dependence of the PL intensity on CH_x films thickness is illustrated in Fig. 4, where it shows that the PL peak intensity increases with increasing CH_x thickness, reaches a maximum at about 40 nm and then decreases. This result clearly demonstrates that PL intensity of the PS is enhanced by CH_x deposition and may be due to surface passivation with hydrocarbon groups deposition as recently suggested by Mahmoudi et al. [12], in agreement with results of Fig. 2. The radiative recombination is then affected significantly by the thickness of the CH_x layer. Several authors investigated PL of polymer-like carbon films and concluded that radiative recombination arises from exciton-like electron–hole pairs with a strong coulomb interaction [13]. A plausible origin of the PL enhancement is the contribution of higher carbon content in the porous layer in the form of methyl groups bonded to the silicon [12]. Organic modification of semiconductor surfaces has recently emerged as an alternative for surface passivation [14,15] and for introduction

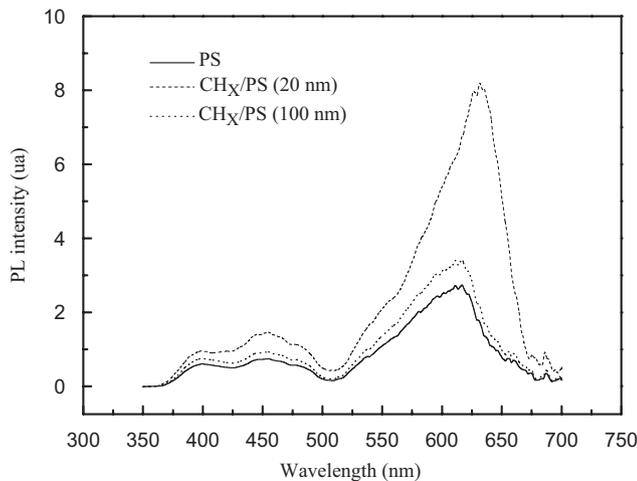


Fig. 3. Photoluminescence intensity spectra taken from PS and CH_x/PS samples.

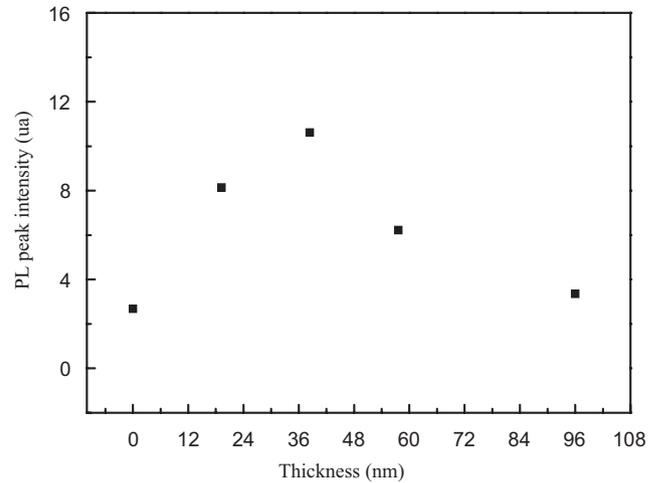


Fig. 4. PL peak intensity variation with CH_x layer thickness.

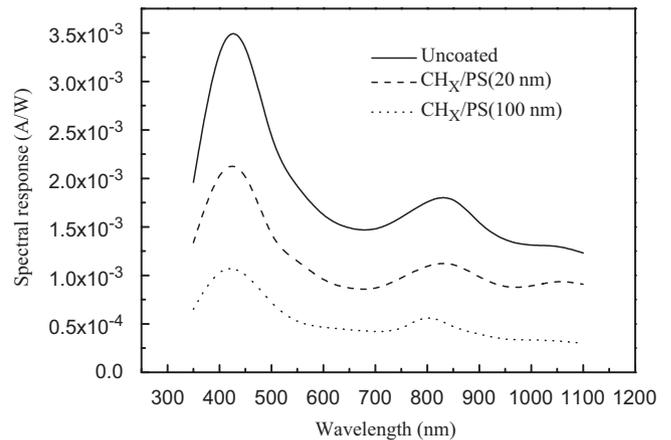


Fig. 5. Spectral response taken from PS and CH_x/PS samples.

of different organic functionalities for sensing chemical and biological species, using the optical properties of the PS matrix [16]. Replacing Si–H bonds by Si–C bonds should lead to a better passivation of the surface because silicon–carbon bonds are known to be robust in molecular chemistry.

The spectral response of the structure is measured in the wavelength range of 400–1100 nm. Fig. 5 shows the spectral response of $\text{CH}_x/\text{PS}/\text{Si}$ structures with two different CH_x layer thicknesses (20 and 100 nm). For comparison, the spectrum of an uncoated structure is plotted in Fig. 5. It can be observed that for all structures the sensitivity follows a same variation with a presence of a maximum peak sensitivity located at 450 nm, while another peak with less intensity is observed at 850 nm. As the CH_x layer increases, the maximum peak intensity decreases and the maximum wavelength of peak sensitivity is observed at 450 nm, a behavior similar to that shown in Fig. 2, where the reflection exhibits a maximum at near 400 nm, then

more light generating free carriers. We can also note the presence of a peak at 850 nm but its sensitivity is not very important. The intensity of peak sensitivity decreases when PS is coated with a CH_x layer. For blue–near UV wavelengths, the sensitivity is limited by recombination effects near the surface of the semiconductor [17]. Martin-Palma et al. [18] have associated the peak located in the visible range to the top metallic contact, since this type of behavior has been observed in Au–Si photodiodes [19]. The peak corresponding to the infrared range might be associated to the PS/Si interface.

4. Conclusion

An experimental study of the influence of CH_x film thickness on the optical properties of $\text{CH}_x/\text{PS}/\text{Si}$ devices has been performed. It was found that deposition of CH_x on PS increases substantially the PL. The PL enhancement is correlated to a contribution of higher carbon content in the porous layer in the form of methyl groups bonded to the silicon. The spectral sensitivity can easily vary depending on the CH_x thickness. The reflection spectrum shows that the reflectivity is about 30–35% in the IR domain in the presence of distinct Fabry–Pérot fringes. Furthermore, the reflectivity increases with the increase of the CH_x films thickness. Finally, the results confirm the determining role of the CH_x coating and its importance in optoelectronic, antireflection and protective applications.

References

- [1] L.T. Canham, *Appl. Phys. Lett.* 57 (1990) 1046.
- [2] M.G. Berger, S. Frohnoff, W. Theiss, U. Rossow, H. Munder, *Porous Silicon Science and Technology*, Springer, Berlin, 1994, p. 345.
- [3] M. Araki, H. Koyama, N. Koshida, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 2956.
- [4] N. Gabouze, *Surf. Sci.* 507 (2002) 695.
- [5] S. Belhousse, N. Gabouze, H. Cheraga, K. Henda, *Thin Solid Films* 482 (2005) 253.
- [6] J. Robertson, *Surf. Coat. Technol.* 50 (1992) 185.
- [7] A. Matthews, S.S. Eskildsen, *Diamond Relat. Mater.* 3 (1994) 902.
- [8] M. Ouchabane, Tadjine, H. Lahmar, M. Zekara, K. Henda, O. Kessi, in: *Proceeding of the 14th International Symposium on Plasma Chemistry*, vol. IV, Prague, Czech Republic, 1999, p. 1709.
- [9] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, P.J. Pearson, R. Greef, *J. Phys. C, Solid State Phys. (UK)* 17 (1984) 6335.
- [10] W. Theiss [Datareview in this book: 8.1 Refractive index of porous silicon].
- [11] C.L. Curtis, V.V. Doan, G.M. Credo, M.J. Sailor, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 3492.
- [12] Be. Mahmoudi, N. Gabouze, M. Haddadi, M. Ouchabane, L. Guerbous, S. Belhousse, *Phys. Status Solidi C* May (2006) accepted.
- [13] C. Godet, M.N. Berberan-Santos, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 168.
- [14] J.M. Buriak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1999) 1051.
- [15] J.H. Song, M.J. Sailor, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 2376.
- [16] M.P. Stewart, J.M. Buriak, *Adv. Mater.* 12 (2000) 859.
- [17] J. Angerstein, in: E. Wagner, R. Dändliker, K. Spenner (Eds.), *Sensors*, VCH, Weinheim, 1992, p. 185.
- [18] R.J. Martin-Palma, R. Guerrero-Lemus, J.D. Moreno, J.M. Martinez-Duart, *Solid-State Electron.* 43 (1999) 1153.
- [19] S.M. Sze, in: *Physics of Semiconductor Devices*, second ed., Wiley, New York, 1981, p. 749.

Study and applications of plasma-modified Si and porous Si surfaces

N. Gabouze^{a,*}, N. Benzekkour^a, Be Mahmoudi^a, S. Belhousse^a, H. Cheraga^a, N. Ghellai^b

^aUDTS, 2 Bd. Frantz Fanon, B.P. 399 Alger-Gare, Algiers, Algeria

^bUniversity Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, Algeria

Available online 1 November 2007

Abstract

In this work we have studied the electrical, chemical and physical properties of CH_x /silicon and CH_x /porous silicon (PS). The hydrocarbon (CH_x) layer has been deposited by plasma of methane under argon atmosphere. Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy and photoluminescence have been used to characterize the CH_x /p-Si, CH_x /PS interfaces and, electrolyte/(CH_x /p-Si) and CH_x /PS/p-Si structures. The results show that in the case of bare silicon, the CH_x layers act as a resistant film to HF electrolyte and can be used as a potential tool for ultra-low thickness for masking and patterning. The deposition of CH_x layer on PS shows that CH_x /PS/p-Si structure presents a rectifying behaviour and can be used for detecting low concentration of large variety of gases. In addition CH_x coated PS samples exhibit more intense luminescence than that observed from an uncoated PS surface where red luminescence is shown. In conclusion, the results clearly demonstrate the interest and applications of Si and PS electrodes coated with hydrocarbon groups.

© 2008 Published by Elsevier B.V.

PACS : 82.80.Gk; 78.55.Mb; 78.20.Ci; 73.40.Qv; 07.07.Df

Keywords: Silicon; MIS structures; Porous materials; Gas sensors

1. Introduction

Immense efforts have been made recently in developing protective layers on silicon and porous silicon (PS) [1,2] for silicon technology applications. This has stimulated significant efforts towards photodetectors, waveguides and wavelength demultiplexers which have all been fabricated by silicon-based technology [3]. Waveguide fabrication needs novel techniques of masking and patterning. This is usually done by etch resistant films (masking layers). PS is formed by electrochemical etching of silicon in HF under anodic polarization.

In addition PS gas-based sensor stability needs a development of a new coating material, which has to protect the porous silicon against oxidation.

In this work we have studied the electrical, chemical and physical properties of CH_x /silicon and CH_x /porous silicon (PS). The hydrocarbon (CH_x) layer has been deposited by plasma of methane under argon atmosphere. The results show that in the case of bare silicon, the CH_x layers act as a resistant film to HF

electrolyte and can be used as a potential tool for ultra-low thickness for masking and patterning. The deposition of CH_x layer on PS shows that CH_x /PS/p-Si structure presents a rectifying behaviour and can be used for detecting low concentration of large variety of gases (ethane, ethylene, propane, H_2 , and CO_2) with a rapid and reversible response and high stability.

In addition, more intense luminescence has been observed from this structure compared to that observed from an uncoated PS surface.

The results clearly demonstrate the interest and applications of Si and PS electrodes coated with hydrocarbon groups.

2. Experimental

p-Type, boron-doped (1 0 0) oriented silicon single crystals were used. The silicon wafers had resistivities ranging from 1 to 3 Ω cm. Silicon substrates were dipped in a 1 M HF + 2 M NH_4F solution for 1 min before each CH_x deposition.

Porous silicon layers were prepared on the same silicon wafer cited above. The growing of the porous layers was provided by the anodization in the solution of an HF (49 wt%): $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (50/50 by v/v), at current density of 10–50 mA/cm^2 .

* Corresponding author.

E-mail address: ngabouze@yahoo.com (N. Gabouze).

The etching time was adjusted in order to obtain porosity ranging from 40 to 85% and thickness of PS layer 2–15 μm . The bare silicon and porous silicon samples were coated with hydrocarbons groups (CH_x). The CH_x films were deposited by plasma of methane created in a RF (13.5 MHz) synchronized triode reactor on clean Si and PS surfaces. Prior deposition, the plasma chamber is evacuated until a residual pressure of 10^{-3} Pa. Before introducing gas, the pressure was adjusted to 10^{-2} Pa. Methane gas (99.5%) was used as a feed stock into the plasma region through an orifice along the hollow cathode. More details about the deposition procedure and apparatus are given elsewhere [4,5].

Ohmic back contact was made using an In–Ga alloy; the electrochemical experiments were performed using an EG&G Princeton Applied research (PAR) 362 potentiostat–galvanostat in a conventional electrochemical cell containing a platinum counter electrode and a saturated calomel electrode (SCE) as reference.

IR spectra were collected by a Thermo-Nicolet Nexus Fourier Transform Infrared Spectrometer equipped with a DTGM KBr detector. For the SEM measurements, a Philips SEM 505 microscope was used. Photoluminescence (PL) from the CH_x/PS samples was measured under He–Cd laser excitation (325 nm) in vacuum ($<10^{-2}$ Torr), by a monochromator and photomultiplier tube.

3. Results and discussion

Fig. 1 displays a plan view SEM image of silicon surface after deposition of a thin CH_x layer (1800 Å). It shows that the hydrocarbons groups coating appears granular and uniform with mean grain diameter of about 20 nm.

Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrum of the p-Si/ CH_x sample is depicted in Fig. 2. A strong broad band is observed at 2900 cm^{-1} , corresponding to C–H stretching vibration mode indicating the relatively high hydrogen content in the CH_x films. The absorption at about 1300 and 1400 cm^{-1} correspond to in-phase and out-phase bending vibrations of the sp^3CH_3 [6]. The weak band centred around 1600 cm^{-1} , must be ascribed to stretching vibrations of C=C double bonds [7].



Fig. 1. SEM observation of hydrocarbons groups deposit on p-Si. CH_x layer thickness: 1800 Å.

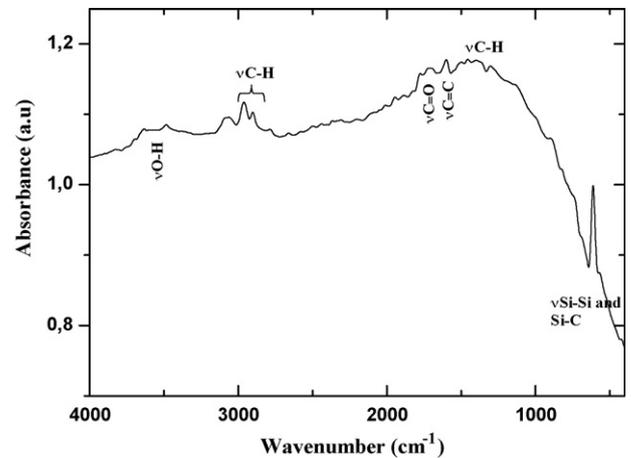


Fig. 2. FTIR spectrum of $\text{CH}_x/\text{p-Si}$ structure.

Fig. 3 depicts the variation of the current density versus CH_x of Si/ CH_x samples for different CH_x layer thicknesses. The current density corresponds to the peak current density in the I – V of p-Si/ CH_x in 5% HF solution, at a potential of 2.5 V [1]. It shows that the current density decreases with increasing thickness of the CH_x films, indicating that the hydrocarbons layer becomes resistive. The extrapolation of the curve to the CH_x thickness axis gives a value of 300 Å. The later indicates that for this thickness value, the CH_x layer become completely resistive and screens the electrochemical carriers transfer at the silicon/electrolyte interface. It seems that modification of the silicon surface with CH_x prior dissolution appears an attractive way to influence the silicon etching and PS growth.

In addition, it shows that the dissolution rate of the CH_x layer subjected to anodization in 24% HF increases with increasing the anodization current density (Fig. 4). Taking in consideration the time needing for destruction of the CH_x layer increases with the thickness layer, it clearly appears that the dissolution of CH_x in HF solution can be easily controlled, and then suggest that the methane-plasma treatment can be used as a potential tool for masking and patterning.

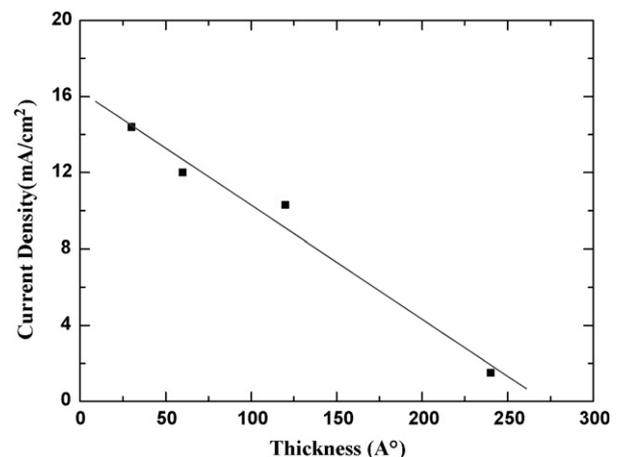


Fig. 3. Variation of the maximum current density of CH_x/PS sample in 5% HF as a function of CH_x layer thickness.

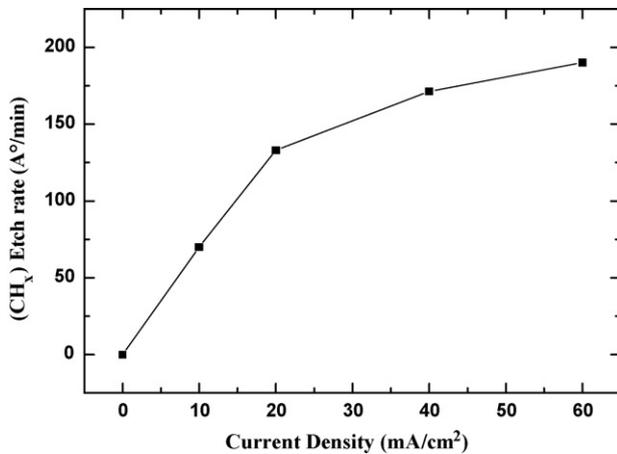


Fig. 4. CH_x etch rate in 5% as a function of current density.

Hence, it is known that in aqueous HF, the electrochemical formation of the SiO₂ oxide is accompanied by its chemical dissolution. The pore grows parallel and perpendicular to the surface. The pore diameter and pore walls (pore-to-pore distance) can be controlled by isolation pattern. Application of porous silicon (PS) for sensing devices is quite recent; its large internal surface area suggests that PS might best be considered for gas sensors which can be effectively incorporated into the processing infrastructure of the silicon integrated circuit industry. Freshly prepared PS is passivated with a monolayer of hydrogen. This termination offers good electronic properties but suffers from its long-term instability [8]. In fact, silicon–hydrogen bonds are known to be unstable when exposed to ambient air. More recently, organic modification of semiconductor surfaces has emerged as an alternative for surface passivation [9–11] and for introduction of different organic functionalities for sensing chemical and biological species, using the optical properties of the PS matrix [12]. Replacing Si–H bonds by silicon–carbon (Si–C) bonds should lead to a better passivation of the surface because silicon–carbon bonds are known to be robust in molecular chemistry. We have used a same approach to prepare monolayer of CH_x ($x = 1, 2, 3$) on Si (1 0 0) by plasma of methane under argon atmosphere.



Fig. 5. SEM image of CH_x deposits on PS. CH_x layer thickness: 240 Å.

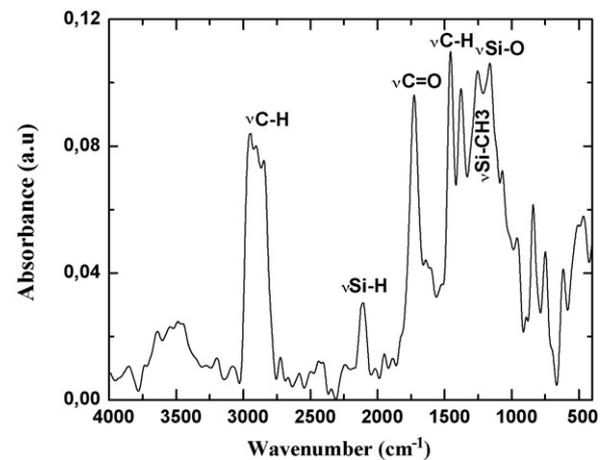


Fig. 6. FTIR spectrum of CH_x/PS structure.

Fig. 5 depicts SEM micrograph taken after deposition of the CH_x film for 4 min, where a rough surface is observed on the PS sample. The photograph shows also the presence of grains of CH_x (white colour in Fig. 5), which their concentration varies with deposition time.

Fig. 6 shows IR absorption spectrum of the CH_x/PS/Si sample at room temperature. A strong broad band is observed at about 2900 cm⁻¹ due to C–H stretching vibrations mode, indicating high hydrogen content in the CH_x films. The absorptions at about 1450 and 1380 cm⁻¹ correspond to in-phase and out-phase bending vibrations of the sp³ CH₃ [6].

The weak absorption at 1155 cm⁻¹ is due to the in plane C–H angle deformation.

Finally, the absorption bands centred at about 2100 cm⁻¹ are attributed to the vibrational modes of the SiH_x species.

Diode structure of 4 mm × 4 mm cells was realized. Metallic contact was achieved by the deposition of 99.99% pure Al on the backside of the PS sample. The Al contact on the CH_x layer was in the form of a frame of about 250 μm wide sides. The rest of the PS surface was CH_x coated. *I*–*V* curves of the structure with different CH_x layer thicknesses (120, 240, 480, 600 and 720 Å) are similar to those obtained on PS/Si

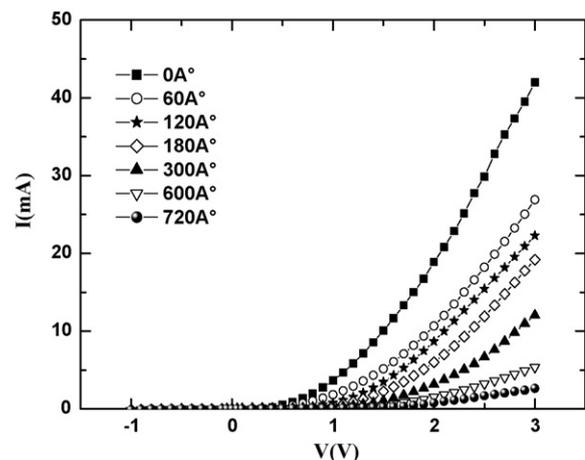


Fig. 7. *I*–*V* characteristics of a CH_x/PS/Si structure for different CH_x layer thicknesses.

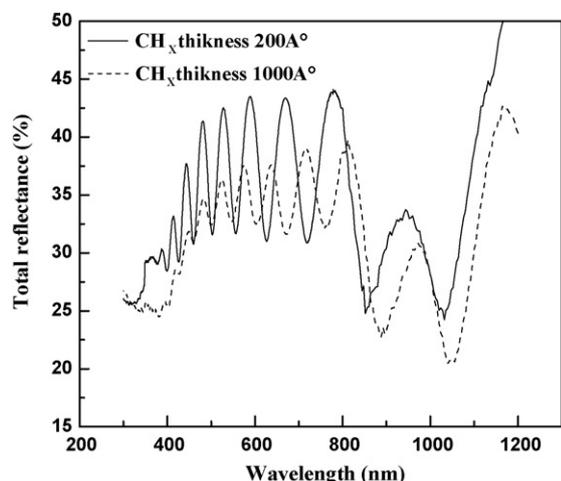


Fig. 8. Reflection spectra as a function of wavelength of CH_x/PS/Si structures for two CH_x layer thicknesses.

structure (Fig. 7). It shows a rectifying behaviour. However, it shows that when the CH_x increases, the conductivity of the CH_x/PS/Si is decreased. The best *I*–*V* response is obtained for an uncoated PS surface. It was shown that CH_x layer thicknesses up to 720 Å lead to a complete “blocked” junction block completely the charge carrier’s transfer at the Al/PS interface.

Moreover, reflectance measurements of two PS samples were made using Cary 500 Spectrophotometer with an attached integrating sphere. Fig. 8 summarises the results of the total reflectance, *R*, as a function of wavelength for CH_x/PS/Si structure with two CH_x layer thicknesses. The spectra of CH_x/PS/Si structure exhibit well-resolved Fabry-Pérot fringes in their spectra as a result of thin film interference. As the CH_x layer thickness increases the amplitude of the interferences decreases and a positive shift of the maximum peak is observed, probably due to a variation of the refractive index of the CH_x layer.

In addition, photoluminescence measurements show that the shape of the PL spectrum of the CH_x coated sample is preserved as shown in Fig. 9(a) [13]. It is clearly seen for a CH_x layer thickness of 240 Å, the PL intensity is much higher than the PS layer, indicating that PL intensity of the PS is enhanced by surface passivation with hydrocarbons groups’ deposition. In addition, Fig. 9(b) shows PL spectra from CH_x/PS samples with two CH_x layer thicknesses

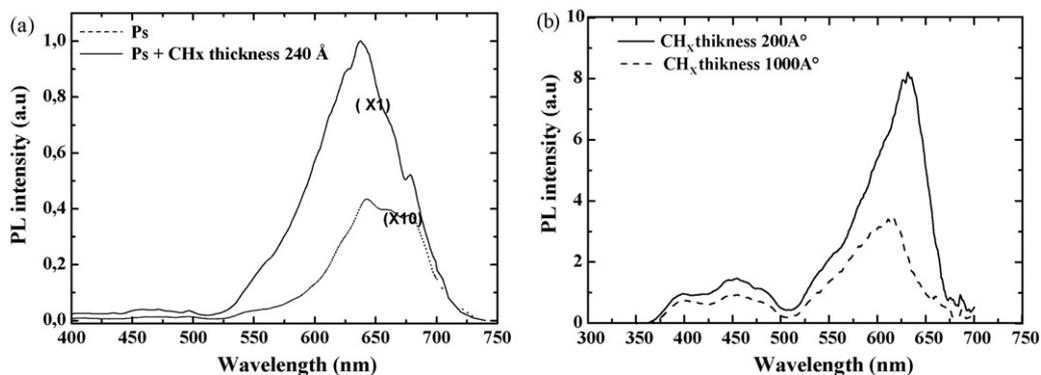


Fig. 9. Photoluminescence spectra taken from CH_x coated PS sample (a) and from CH_x/PS samples with two CH_x layer thicknesses (b).

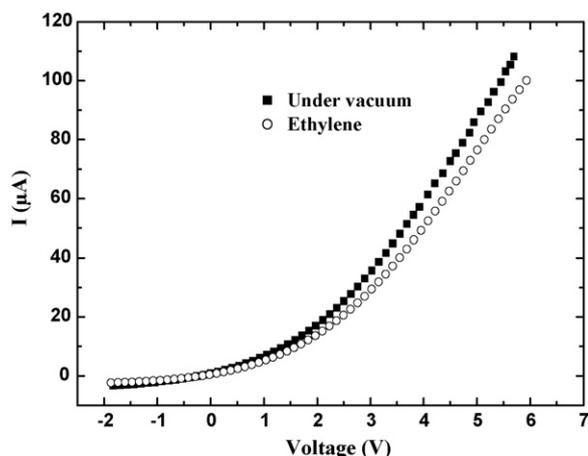


Fig. 10. *I*–*V* characteristics of a CH_x/PS/Si structure under vacuum and partial pressure of ethylene.

two CH_x layer thicknesses, where it shows that for a layer thickness of 200 Å, the PL intensity corresponding is higher than that obtained for a thickness of 1000 Å, indicating the existence of an optimum thickness CH_x that gives the maximum PL intensity.

The current–voltage (*I*–*V*) characteristics of CH/PS/Si structure shown in Fig. 10 were measured in air environment and gas ethylene environment, in order to evaluate the response and sensitivity of the device. The exposure to gas did not change the shape of (*I*–*V*) dependence but only changes the current magnitude at a fixed voltage. Same results were found with hydrocarbons gases such as ethane, propane, methane, etc.) [13].

Boarino et al. [14] using a gas-sensors based on PS/alumina structure detected a low current variation for ethanol (1000 ppm), while no variations were recorded for ethylene (200 ppm) or CH₄ (15,000 ppm), gases with zero dipolar moment. These results clearly point-out the effect of CH_x layer in the CH_x/PS/Si structure on hydrocarbons gases detection. In addition, the structure was shown to be stable, the exposure to O₂ gas did not change the shape of *I*–*V* dependence and no changes were recorded on the current magnitude at a fixed voltage, which explains the high stability and nonoxidation of the structure surface.

4. Conclusion

We have investigated some electrical, chemical and physical properties of hydrocarbons groups coated silicon. It was shown that the coating could be used as a potential tool for ultra-low thickness masking and patterning. In addition, deposition of CH_x on PS was found to be very interesting in detecting low concentration of hydrocarbon gases and to increase substantially the photoluminescence.

Finally, we clearly demonstrate the interest of CH_x coating in optoelectronics and gases sensors applications.

References

- [1] N. Gabouze, Surf. Sci. 507 (2002) 695.
- [2] S. Belhousse, N. Gabouze, H. Cheraga, K. Henda, Thin Solid Films 482 (2005) 253.
- [3] P. Steiner, W. Lang, Thin Solid Films 255 (1995) 52.
- [4] M. Ouchabane, M. Aoucher, A. Sekkal, K. Henda, H. Lahmar, Proceeding of the 16th International Symposium on Plasma Chemistry, Taormina, Italy, (2003), p. 410.
- [5] M. Ouchabane, R. Tadjine, H. Lahmar, M. Zekara, K. Henda, O. Kessi, Proceeding of the 14th International Symposium on Plasma Chemistry, vol. IV, Prague, Czech Republic, (1999), p. 1709.
- [6] Y. Bounouh, L. Chahed, A. Sadki, Diamond Relat. Mater. 29 (1) (1995) 492.
- [7] Y. Cheng, Y. Wu, J. Chen, D. Xu, X. Qiao, C. Xie, Surf. Coat. Technol. 111 (1999) 141.
- [8] E. Yablonovitch, D.L. Allara, C.C. Tsang, T. Gmitter, T.B. Bright, Phys. Rev. Lett. 57 (1986) 249.
- [9] J.M. Buriak, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1051 (1999).
- [10] T. Dubois, F. Ozanam, J.N. Chazalviel, in: P. Schmuki, D.J. Lockwood, H.S. Isaacs, A. Bsiesy (Eds.), Pits and Pores: Formation, Properties and Significance for Advanced Luminescent Materials. The Electrochemical Society Proceeding Series, PV 97-7, Pennington, NJ, (1997), p. 296.
- [11] J.H. Song, M.J. Sailor, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 2376.
- [12] M.P. Stewart, J.M. Buriak, Adv. Mater. 12 (2000) 859.
- [13] S. Belhousse, H. Cheraga, N. Gabouze, R. Outemzabet, Sens. Actuators B 100 (2004) 250.
- [14] L. Boarino, C. Baratto, F. Geobaldo, G. Amato, E. comini, A.M. Rossi, G. Faglia, G. Lerondel, G. Sberveglieri, Mater. Sci. Eng. B 69/70 (2000) 210.

Formation of rough TiO₂ thin films on glass and porous silicon by sol-gel method

N.Benzekkour^{1,2}, F.Z. Ghomrani^{1,3}, N. Gabouze¹, S. Kermadi¹, M. Boumaour¹, K. Ferdjani²

¹UDTS, 02, Bd. Frantz Fanon, B.P. 399 Alger-Gare, Algiers, Algeria

²USDB, B.P. 270, route de Soumaa, Blida, Algeria

³CUKM, Route de theniet el-had khemis Miliana, Algeria

Keywords: sol-gel process, Titanium oxides, thermal treatment, solar cells.

Abstract. Substrate dipping in a composite sol-gel solution was used to prepare smooth and rough thin films of titanium dioxides (TiO₂) on porous silicon (PS) and conductor glass. The fabrication process and optical measurements of these layers are presented. Sol-gel films were coated by dip-coating method on porous silicon layer. The characterizations of deposited layer were performed by spectral response, ellipsometry and spectrophotometry.

The results show that the optical and electrical properties of the structures strongly depend on the deposition conditions of TiO₂.

In addition, the band gap energy E_g and refractive index of the structure can be easily varied depending on TiO₂ thicknesses and calcination temperatures.

Finally, the electrical and optical parameters show a promising result in solar cells application and photocatalytic activity.

Introduction

In recent years, titanium dioxide (TiO₂) has been extensively applied in various fields such as dielectric materials, gas sensors, dye-sensitized solar cells, pigments, and photocatalysts [1,2]. The photocatalytic activity of TiO₂ has attracted great attention and has been widely investigated [3,4]. Performance of TiO₂ thin films as a photocatalyst, for solar cells or gas sensor depend not only on its energy band structure but, to a great extent, on its crystal structure, crystallite size and morphology [5]. Film thickness is also an important factor that can influence the performance of TiO₂ thin films [6,7]. In addition, process and processing conditions under which thin films are synthesized lead to significant variations in their morphology, crystallite size and optical properties [8,9].

The most commonly adopted method for preparing TiO₂ thin films is the sol-gel method because of the advantages of simplified processes, low cost of materials, possibility of work in normal atmospheric conditions and the high homogeneity of the final films. In some studies, effect of the film thickness on the performance of thin TiO₂ film has been investigated [6,7]. Other studies have also been carried out regarding the influence of calcination temperature on the structural properties of TiO₂ films [10,11]

M.J. Alam et al deposited TiO₂ thin films on silicon and glass substrates via the sol-gel process using titanium iso-propoxide [12], and reported that the crystallized TiO₂ with an anatase structure is obtained after annealing at above 400°C.

In the present work, several TiO₂ thin films were prepared by a sol-gel dip-coating process. The characterization of TiO₂ layers were performed by spectral responsivity, ellipsometry and spectrophotometry. The refractive index, transparency, porosity and band gap energy are estimated. Effects of number of dipping and calcination temperature on optical and structural properties of TiO₂ thin films are investigated.

Experimental procedure

TiO₂ thin films were obtained by dip coating method on both ITO (Indium Tin Oxide) and porous silicon substrates. Titanium tetraisopropanol was used as the titanium precursor. The solution was prepared by mixing Titanium tetraisopropanol with isopropanol and acetylacetonone (AcAc) under vigorous stirring, acetic acid was added into the solution. The sol was transparent, homogeneous, and stable.

The TiO₂ thin films were deposited on ITO and porous silicon substrates by a sol-gel dip coating method. Prior to coating, the (ITO) substrate was rinsed with acetone and then washed thoroughly with desionized water. The substrate was dipped in the sol and with drawn at a speed (v) of 4.75 mm/s to make a gel coating film. The coated TiO₂ films were dried at 100°C for 15 min. Various dipping was performed to obtain different film thickness. The dried TiO₂ films were then calcined at 300°C and 600°C for 30 min to form different structure.

Porous silicon on which the TiO₂ thin films were deposited was formed on (100) oriented, 1 Ω .cm, p-type silicon wafer substrates by anodisation in HF/Ethanol. A detailed description of porous silicon formation is given elsewhere [13].

The UV-visible transmittance of the films was measured with a CARY 500 "VARIAN" spectrophotometer. The spectral response measurement setup made use of a Jobin Yvon H25 monochromator. The refractive index of TiO₂ layers were measured with a DRE (EL X-02C) ellipsometer.

Results and discussion

Determination of the optical constants of thin films, e.g., refractive index, thickness, band gap energy is a topic of fundamental and technological importance. These parameters of a transparent homogeneous film on a non-absorbing flat substrate can be determined accurately from its transmittance spectra and ellipsometric measurements.

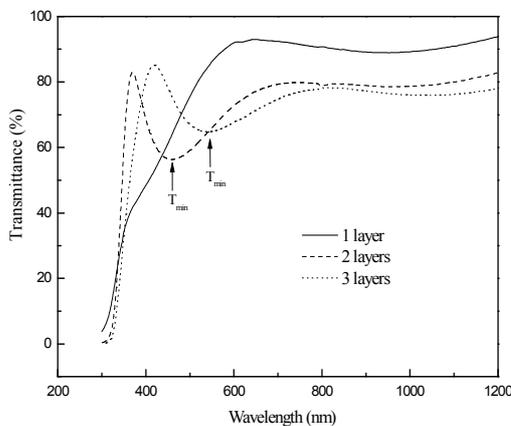


Fig. 1: Transmittance spectra of the TiO₂ calcined at 600 °C for various thicknesses.

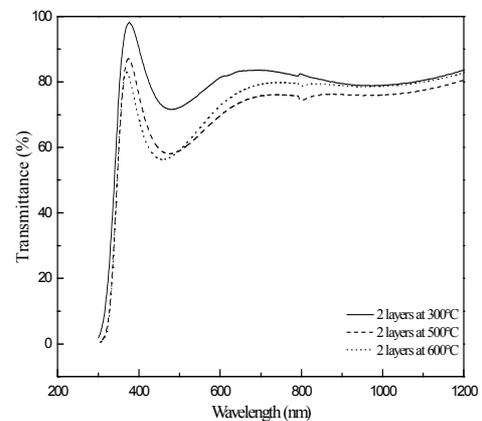


Fig. 2: Transmittance spectra of the TiO₂ thin films for 2 layers at different temperatures 300, 500 and 600 °C.

Figs. 1 and 2 show the transmittance spectra of TiO₂ sol-gel films deposited on ITO substrates for different annealing temperatures and the number of dippings in wavelength range 300-1000 nm. Positions of the first-order transmittance minima are shown by the arrows in Fig1. The transmission of the thin films of titanium oxide decreases with the increase in annealing temperature and in the number of dippings. This can be linked with the formation stage of anatase and the increase in the grain size [14].

The resultant refractive index (n) and porosity (p) of the TiO₂ thin films for different annealing temperatures and number of dippings at 632.8 nm wavelengths are listed in Table 1.

Number of layers	300°C N	300°C Porosity	600°C n	600°C Porosity
1 layers	2.23	25.74 %	2.24	24.90 %
2 layers	2.16	31.48 %	2.23	25.74 %
3 layers	2.08	37.82 %	2.22	26.57 %

Table 1: Refractive index and porosity of TiO₂ thin films as a function of calcination temperature and number of dipping.

The refractive index of the prepared TiO₂ thin films was measured with DRE (EL X-02C) ellipsometer. The porosity is calculated using the following equation [15].

$$Porosity = \left(1 - \frac{n^2 - 1}{n_d^2 - 1}\right) \times 100(\%) \quad (1)$$

Where n_d is the refractive index of pore-free anatase ($n_d = 2.52$ [16]), and n is the refractive index of the TiO₂ thin films.

It is noted that the refractive index of TiO₂ thin films increases with the increase of the temperature treatment but it decreases with the number of dippings. In addition, the porosity decreases. R.Mechiakh et al [17] correlated this result to the densification of the film and pore destruction during different temperatures treatment.

The determination of band gap energy (E_g) is often necessary to develop the electronic band structure of a thin film material. The value of E_g can be found from the plot of $(\alpha hv)^m$ as a function of the photon energy hv . The coefficient m takes a value indicating the type of the predominant electronic transition [18] and equals 1/2 for indirect allowed transitions. This so-called Tauc plot, i.e, the following dependence:

$$\alpha hv = \alpha_0 (hv - E_g)^m \quad (2)$$

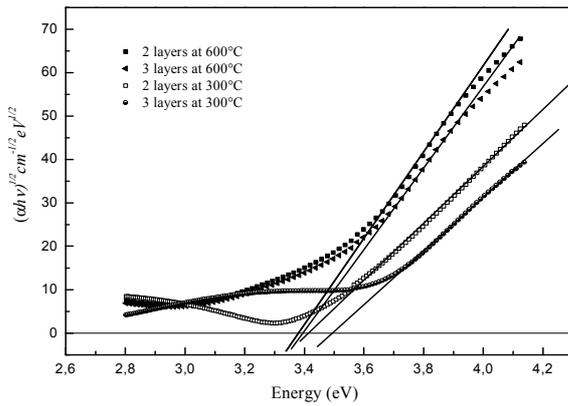
can be fitted to the experimental data.

The absorption coefficient α can be calculated from the transmittance T shown in Figs. 1 and 2 by the equation 3 [19]:

$$\alpha = \left[\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad (3)$$

where d is the film thickness of the deposited TiO₂ films estimated from T_{\min} and the following equation : $nd = \frac{1}{4}(2m + 1)\lambda$ (λ is the wavelength at transmittance minima position; m is the order of the minima [20]).

Influence of calcination temperature and film thickness on the band gap energy, E_g , of TiO₂ has been studied in Fig.3. The region over which the drastic drop of the transmittance



	E_g 300°C	E_g 600°C
2 layers	3.41	3.37
3 layers	3.49	3.39

Table 2: Band gap energy value of TiO₂ thin films.

Fig. 3: $(ahv)^{1/2}$ versus energy plots for TiO₂ films of different layers calcined in various temperature.

coefficient occurs ($3.25 \text{ eV} < hv < 4 \text{ eV}$) corresponds to the fundamental absorption edge related to the forbidden band gap.

The band gap energies (E_g) for indirect allowed transitions of TiO₂ films evaluated from $(ahv)^{1/2}$ versus energy plots are given in Table 2.

It appears that E_g decreases as the films thickness increases. It also seems that for the same thickness of TiO₂ films, E_g depends on the calcinations temperature.

The figure 4 depicts the current-potential curves of uncoated and sol-gel TiO₂ coated porous silicon. I-V curves of the structures with TiO₂ layer, for two drawal speeds (v) and 2 min immersion time (t) of samples, are similar to those obtained on PS/Si structure. However, it shows that when the drawal speeds of samples increases, the conductivity of the TiO₂/PS/Si is decreased because the thickness of the TiO₂ film increases, becomes resistive and block the charge carriers transfer at the TiO₂/PS interface.

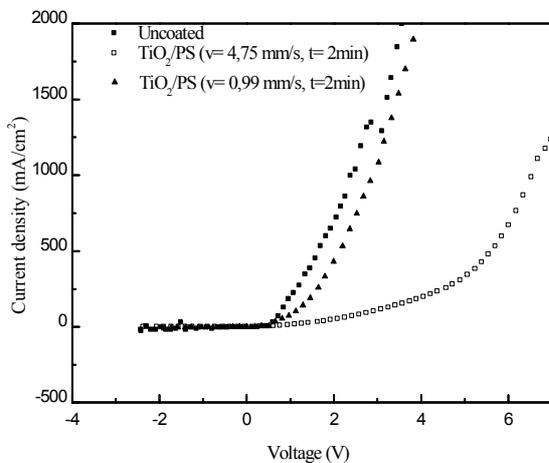


Fig. 4: I-V characteristics of TiO₂/PS/Si structures

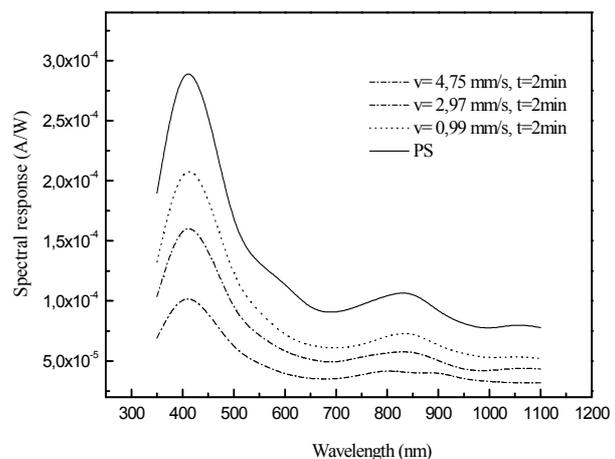


Fig. 5: Spectral response taken from PS and TiO₂/PS samples.

The same behaviour is observed on the spectral response of the TiO₂/PS/Si structures measured in the wavelength range of 400-1100 nm. Figure 5 shows for both structures that the maximum sensitivity peak is observed at 450 nm wavelength (UV), and the sensitivity is found to be of the same order of magnitude as that of the PS/Si structure. We note also the presence of a peak at 850 nm. The intensity of these peaks (450 and 850 nm) decreases when the drawal speeds of samples is increased (TiO₂ thickness is increased).

Conclusion

TiO₂ thin films were prepared by a sol-gel dip-coating process using titanium alkoxide. The analyses of these films reveal that the refractive index of TiO₂ thin films at a wavelength of 632.8 nm is about 2.08–2.24. This value increases with the increase in the temperature treatment whereas it decreases with dippings number. In addition, the porosity of TiO₂ films decreases with increasing thickness. The analysis of the transmission spectra shows that TiO₂ thin films are transparent in the visible range and opaque in the UV region. Thickness and band gap energy (E_g) of the TiO₂ films have been estimated. The influence of the number of dipping (film thickness) and the temperature treatment on E_g are investigated. It has been observed that E_g varied with film thickness and temperature treatment.

References

- [1] G.K. Dalapati, S. Chattejee, S.K. Samanta, C.K. Maiti, *Electron. Lett.* 39 (2003) 323.
- [2] L. Zhang, Y.F. Zhu, Y. He, W. Li, H.B. Sun, *Appl. Catal. B Environ.* 40 (2003) 287.
- [3] D. Robert, B. Dongui, J.V. Weber, *J. Photochem. Photobiol. A* 156 (2003) 195.
- [4] P.A. Christensen, T.P. Curtis, T.A. Egerton, S.A.M. Kosa, J.R. Tinlin, *Appl. Catal. B Environ.* 41 (2003) 371.
- [5] A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373.
- [6] H. Tada, M. Tanaka, *Langmuir* 13 (1997) 360.
- [7] M. Takahashi, K. Tsukigi, T. Uchino, T. Yoko, *Thin Solid Films* 388 (2001) 231.
- [8] C.J. Brinker, G.L. Frye, A.J. Hurd, C.S. Ashlet, *Thin Solid Films* 201 (1991) 97.
- [9] Y.U. Ahn, E.J. Kim, H.T. Kim, S.H. Hahn, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4660.
- [10] R.K. Karn, O.N. Srivastava, *Int. J. Hydr. Energy* 24 (1999) 27.
- [11] G.S. Vicente, A. Morales, M.T. Gutierrez, *Thin Solid Films* 403/404 (2002) 335.
- [12] M.J. Alam, D.C. Cameron, *J. Sol–Gel Sci. Technol.* 25 (2002) 137.
- [13] N. Benzekkour, N. Gabouze, S. Sam, N. Saoula, K. Henda. *Surf. Interface Anal.* 38 (2006): 811-814.
- [14] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, *Mater. Lett.* 57 (2002) 355–360.
- [15] B.E. Yoldas, P.W. Partlow, *Thin Solid Films* 129 (1985) 1.
- [16] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann. Wiley; New York, 1976.
- [17] Raouf Mechiakh, Rabah Bensaha, *C. R. Physique* 7 (2006) 464–470.
- [18] J. Tauc, *Mater. Res. Bull.* 5 (1970) 721–730.
- [19] H.R. Fallah, M. Ghasemi, A. Hassanzadeh, H. Steki, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 487.
- [20] M.Sreemany, S. Sen, *Materials Chemistry and Physics* 83 (2004) 169-177

Thin Films and Porous Materials

doi:10.4028/3-908454-02-6

Formation of Rough TiO₂ Thin Films on Glass and Porous Silicon by Sol-Gel Method

doi:10.4028/3-908454-02-6.139

ETUDE MACRO ET MICRO-PHOTOELECTROCHIMIQUE DE LA POLYMERISATION DU PYRROLE ET DU PYRROLE MODIFIE SUR DES COUCHES MINCES DE TiO₂

Nadjet Benzekkour^{a,b}, Alain Denoyelle^a, Yves Wouters^c, Samir Briche^d, Michel Langlet^d, Michael Holzinger^e

a : LEPMI, Grenoble INP/UJF/CNRS, B.P. 75, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France, Alain.Denoyelle@lepmi.grenoble-inp.fr

b : Université Saad Dahleb de Blida (USDB), B.P.270, Blida, Algérie, benzekkourn@yahoo.fr

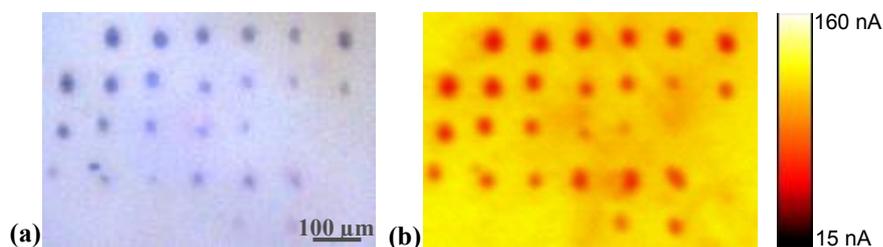
c : SIMAP, Grenoble INP/UJF/CNRS, B.P. 75, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

d : LMGP (Grenoble Institute of Technology), Minatec, BP 257, 38016 Grenoble Cedex1, France

e : Département de Chimie Moléculaire (DCM UMR-5250), CNRS/UJF, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

Les propriétés oxydantes du TiO₂ sous éclairement UV permettent de réaliser des dépôts localisés de polypyrrole. Nous avons étudié la formation de ces dépôts à partir de solutions aqueuses de pyrrole et de LiClO₄, sur des couches de TiO₂ obtenues par voie sol-gel déposées sur un substrat de ITO/verre. La localisation du dépôt est rendu possible par la différence de polarisation nécessaire pour réaliser l'oxydation du pyrrole entre les zones éclairées et non éclairées.

L'éclairage du substrat a été réalisé par un laser à l'échelle du mm², mais également à l'échelle du μm² en focalisant le faisceau sous un microscope. Ce montage permet de réaliser à la fois des dépôts localisés de polypyrrole (points ou lignes) et des images de microscopie photoélectrochimiques. Sur celles-ci, les dépôts sont clairement rendus visibles par la baisse du photocourant du TiO₂ liée à un effet de masque de la lumière incidente. On note que l'aspect optique du film de polypyrrole déposé ne rend pas forcément compte de son impact sur le photocourant.



Images optique (a) et photoélectrochimique (b) de dépôts de polypyrrole photopolymérisé sur un substrat de TiO₂ sur ITO.

Dans le but de réaliser des dépôts fonctionnels, pouvant ultérieurement servir de capteurs, des co-polymérisations de polymères ont été réalisées à partir de solutions contenant à la fois du pyrrole et du pyrrole N-modifié, porteur par exemple d'un groupe fluorophore. La détection de l'activité de ces groupes a été étudiée en fonction des conditions de formation du film.

Dépôt local d'un polymère conducteur par photocatalyse sur des films sol-gel de TiO₂.

Nadjet Benzekkour^{a,b}, Alain Denoyelle^a, Nourredine Gabouze^c, Yves Wouters^d, Samir Briche^e, Michel Langlet^e, Michael Holzinger^f.

a : LEPMI, Grenoble INP/UJF/CNRS, B.P. 75, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France, Alain.

Denoyelle@lepmi.grenoble-inp.fr

b : Université Saad Dahleb de Blida (USDB), B.P.270, Blida, Algérie, benzekkourn@yahoo.fr

c : UDTS, 02, Bd. Frantz Fanon, B.P. 399 Alger-Gare, Alger, Algérie

d : SIMAP, Grenoble INP/UJF/CNRS, B.P. 75, 38402 Saint Martin d'Hères Cedex, France

e : LMGP (Grenoble Institute of Technology), Minatec, BP 257, 38016 Grenoble Cedex1, France

f : Département de Chimie Moléculaire (DCM), CNRS/UJF, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9, France

Résumé :

Des dépôts localisés de polypyrrole (Ppy) ont été réalisés par insolation UV (351 nm) sur la surface de films sol-gel de TiO₂ déposés sur des lames de verre conductrices (sous-couche d'ITO). Les propriétés photocatalytiques du TiO₂ sont mises à contribution pour produire des réactions d'oxydation au sein de l'électrolyte à proximité des zones éclairées. La formation des radicaux OH[•] par les trous photogénérés dans la couche de TiO₂ provoque l'oxydation et la polymérisation du pyrrole présent en solution produisant un film localisé de PPy. La vitesse de dépôt dépend de l'intensité de l'éclairement, de l'épaisseur des films sol-gel de TiO₂, de leurs propriétés photocatalytiques, du potentiel appliqué à l'électrode de TiO₂ et du temps de polarisation.

La taille des dépôts de PPy obtenu est liée à la taille du spot laser éclairant la surface. Par conséquent, la focalisation du faisceau laser sous un microscope a permis d'obtenir des plots de PPy à l'échelle microscopique. Ces dépôts miniaturisés de pyrrole, voire de pyrrole fonctionnel, peuvent ultérieurement servir à réaliser des multi-capteurs pour la détection moléculaire.