

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE
MATIERE, MOLECULES, MATERIAUX EN PAYS DE LOIRE

Année 2009

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Étude de nanofils coaxiaux de cœur nickel et gaine PPV pour la manipulation magnétique d'objets luminescents

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Physique
Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Jean-Marc LORCY

Le 21 décembre 2009, devant le jury ci-dessous

Président M TRAVERS Jean-Pierre, Directeur de Recherche CNRS, Grenoble
Rapporteurs M^{me} DEMOUSTIER-CHAMPAGNE Sophie, Professeur, Louvain la Neuve, Belgique
M MORINEAU Denis, Chargé de Recherche CNRS, Rennes
Examineurs M FAULQUES Eric, Directeur de Recherche CNRS, Nantes
M CHAUVET Olivier, Professeur d'Université, Nantes
M DUVAIL Jean-Luc, Maître de Conférences, H.D.R, Nantes

Directeur de thèse : JEAN-LUC DUVAIL, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes

Co-encadrant : OLIVIER CHAUVET, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel au sein de l'équipe Physique des Matériaux et Nanostructure. Le soutien, l'aide et la collaboration de nombreuses personnes m'ont permis de mener ce travail à son terme. C'est pourquoi je tiens à les remercier ici.

En premier lieu, je souhaite remercier **Jean-Luc Duvail** et **Olivier Chauvet**, respectivement directeur et encadrant de cette thèse. Malgré un emploi du temps chargé, Jean-Luc s'est toujours montré présent et disponible et m'a permis d'appréhender pleinement la thématique des nanofils par méthode « Template » ; son dynamisme et sa bonne humeur m'ont beaucoup apporté. Olivier s'est pour sa part illustré par son pragmatisme et son professionnalisme, sachant toujours identifier les éléments nécessitant un approfondissement, il m'a permis de mieux structurer ma pensée et de prendre conscience de ce qu'est une thèse. Ainsi, de part leurs qualités humaines et la complémentarité de leurs compétences, je renouvelle mes remerciements envers mes deux encadrants sans qui le présent manuscrit n'aurait probablement pas vu le jour.

C'est de nouveau à **Olivier** et **Jean-Luc**, respectivement ancien et nouveau directeur de l'équipe PMN, que j'adresse les remerciements suivants pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe PMN, à ceux-ci j'associe également **Serge Lefrant** (ancien...) et **Guy Ouvrard** (... et nouveau directeur de l'Institut des Matériaux de Nantes).

J'exprime toute ma reconnaissance à M. **Jean-Pierre Travers**, Directeur de Recherche CNRS à Grenoble et directeur de l'équipe Structure et Propriétés d'Architectures Moléculaires (SPrAM) au sein de l'Institut Nanoscience et Cryogénie (INAC), que je tiens à remercier sincèrement pour avoir accepté de présider le jury de ma thèse. Je remercie également M^{me} **Sophie Demoustier-Champagne** Professeur à l'école polytechnique de Louvain la Neuve (Belgique) et chercheur à l'Institute of Condensed Matter and Nanosciences (ICMN), ainsi que M. **Denis Morineau**, Chargé de Recherche CNRS à l'Institut de Physique de Rennes (IPR) au sein de l'équipe Auto-organisation et commutation de matériaux moléculaires et correspondant C'nano Bretagne, pour avoir pris le temps et le soin de rapporter ce document. Je remercie aussi M. **Eric Faulques**, Directeur de Recherche CNRS à l'Institut des Matériaux de Nantes pour avoir participé au jury en temps qu'examineur.

Je souhaite également dire un grand merci à plusieurs personnes qui m'ont beaucoup aidé au cours de ces 3 ans à savoir, **Florian Massuyeau**, **Jany Wéry** et **Eric Faulques** (à nouveau) ; merci de m'avoir fait bénéficier de vos connaissances sur les polymères conjugués ainsi qu'en

caractérisation optique, merci aussi pour le suivi, le soutien, les conseils prodigués et pour toutes les relectures d'articles, de résumés et de présentations.

Je remercie aussi tous les permanents de l'équipe et de l'IMN qui se sont montrés disponibles et curieux de mes travaux, **Emmanuel Fritsch** (le roi de la blague...), **Chris Ewels** (toujours de bonne humeur) **Jean-Yves Mevellec** (pour son aide en spectroscopie et les différentes discussions), **Annie Simon** (pour son franc parlé et ses conseils avisés du point de vue administratif), **Philippe Moreau** (pour les mesures de perte d'énergie), **Jean-Pierre Buisson**, **Gérard Froyer**, **Benoît Corraze**, **Etienne Janod**, **Laurent Cario**, **Patricia Bertoncini**, **Jean Le Bideau**, **Guy Louarn**, **Bernard Humbert**, **Xavier Rocquefelte** (le volleyeur fou), **Marie-Claude Peignon**, **Luc Brohan**, **Cristophe Cardineau**...

J'ai eu la chance de passer deux semaines à Hsinchu (Taïwan) dans le cadre du projet NANORMADE. Je remercie donc **Serge Lefrant** de m'avoir permis de partir et les professeurs **Ho** et **Hsu** de m'avoir accueilli et reçu avec beaucoup de sympathie au sein de National Chiao Tung University (NCTU) et de la National Tsing Hua University (NTHU) respectivement. De même je remercie également **Isabelle Roch-Jeune** de m'avoir accueilli une semaine à l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN) de Lille.

Je remercie également toutes les personnes qui ont veillé, de près ou de loin, quotidiennement, au bon déroulement de ma vie au labo, **Alain Barreau**, **Stéphane Grolleau** et **Nicolas Stephant** (pour ces séances MEB en musique et en bonne humeur), **Eric Gautron** et **Nicolas Gautier** (pour leur aide en microscopie à transmission), **Jean Charles Ricquier**, **Didier Guillot**, **Julie Rouillard**, **Jean-François Berthelot**, **François Lary**, **Alain Chabat**, **Franck Petitgas**, **Jacques Guillet**, **Mickael Bretaudeau**, **Jonathan Hamon**, **Thérèse Hizembert**, **Catherine Rochas**, **Richard Baschera**, **Mauricette Chabot-Drouin**, **Guylaine Nicolas**, **Virgile Leroux** et **Isabelle Bardin**, encore un grand merci à tous.

Viens maintenant le moment de remercier tous les collègues, et bien souvent, amis thésards, stagiaires ou post doc rencontrés au cours de ces 3 années.

Commençons donc par les plus anciens, ceux qui m'ont chaleureusement intégré dans l'IMN : **Martin Dubosc** (ami du verbe à l'humour acerbe et cynique, qui m'a guidé dans mes pérégrinations Taïwanaises...), **Marc Chaigneau** et **Julien Tranchant** (membres de feu le groupe Starwax, avec qui j'ai effectué ma première conférence... elle restera immanquablement dans mes souvenirs), **Karla Baala**, **Eloïse Gaillou**, **Stefanos Karampelas** et **Cédric Renaud** (mes premiers colloqs du bureau), **Florian Massuyeau** (de nouveau, pour ces précieux conseil

professionnels et musicaux), **Samuel Noirault** (sportif de haut niveau qui a fait le marathon du médoc, mais qui se fragilise...), **Cristian Vaju**.

Ensuite viennent les plus récent mais sans ordre chronologique particulier, **François Boulard** (qui m'a initié à la coinche, et qui s'en mords probablement les doigts aujourd'hui... Sans rancune !), **Emeline Souchier**, **Ludovic Lallement**, **François Moser**, **La Peloq'**, **Arnaud Hillion**, **Olivier Haas & christophe Olivier** (les derniers colloqs de bureau), **Thomas Beuvier**, **Teresa Jardiel** (Feliz cumple años), **Jean-Baptiste Ducros** (Camarade de Volley), **Audrey Bouvrée** (qui a su rendre le bureau animé lors de sa présence), **Marika Letilly**, **Karsten Rasim**, **Benoît Chavillon**, **Abdelaziz Elmel**, **Fatiha Challali**, **Akram Soussou** (bon courage pour la rédaction...). Certaines personnes rencontrées par l'intermédiaire de l'IMN s'avèrent absentes de cette liste de remerciements, d'une part parce que j'ai probablement omis de citer certaines d'entre elles et d'autre part car je tiens à réserver une place toute particulière à certains amis... **Boryana Todorova & Irene Suarez** (Nos deux rayons de soleil du Labo, toujours souriantes et enthousiastes, adepte des soirées Vodka-Martini en compagnie de Greg), **Véronica Garcia** (petit bout de femme qui a la gouaille), **Victor Le Nader** (Mon regretté colloc' de bureau, qui m'a mainte fois aidé et qui m'a suggéré d'écrire ces remerciements envers, mais je préfère les écrire en noir...), **Karim Makaoui** (Khouya, l'homme le plus généreux qu'il m'ait été donné de connaître...), **Thomas Begou** (adepte du Hellfest, en tongues 10 mois sur 12...incapable de faire du mal à qui ou quoi que ce soit), **Stéphane Guérin** (organisateur hors-pair et DJ émérite quoiqu'un peu sectaire... Jerk' Powa), **Fady El Haber** (le breton aux multiples surnoms, depuis Raoul Sanchez jusqu'à Sexy Boss... toujours prêt à rendre service). Merci à tous pour ces soirées endiablées !

Je remercie également mes amis nantais ou non qui ont désertés le centre ville petit à petit : **Gilou & Rya**, **Jemy**, **Macfly**, **Anne & Arnaud**, **FréFré**, **Vivi & Laulau** de la Mama, **Nounet & Marie**, **Chouchou**, **Kika & Maodan**, **Jean-Marc**, **Nicolas**, **Romain**, **Loïc**... pour tous les bons moments passés en leur compagnie en dehors du cadre du labo.

Bien évidemment je remercie toute ma famille, mes parents pour m'avoir laissé aller au bout de ces longues études, mon frère, ma sœur, mes nièces.... à ceux-ci se greffent bien évidemment les valeurs ajoutées de la belle famille.

Enfin que **Nadège** trouve ici une reconnaissance toute spécifique. Je souhaite lui exprimer ici ma gratitude pour ses conseils, son soutien lors de cette épreuve finale mais également pour tous les moments partagés ensemble depuis quelques années déjà et j'espère que bien d'autres suivront dans les années à venir.

Sommaire général

INTRODUCTION	9
CHAPITRE 1 ÉTAT DE L'ART	
I Généralités	19
II Procédés de synthèse et mise en forme de nanostructures de polymère	23
III Propriétés des polymères conjugués : apport des nanomatériaux	37
IV Applications des polymères conjugués : apport des nanomatériaux	44
V Nano-objets 1D «hybrides» à base de polymères conjugués	54
VI Conclusion	61
CHAPITRE 2 SYNTHÈSE PAR MÉTHODE TEMPLATE ET CARACTÉRISATIONS DES NANOFILS PPV-NI	
I Introduction	67
II Choix des membranes	67
III Élaboration des nanofils et nanotubes de PPV par imprégnation	75
IV Synthèse électrochimique des nanofils de nickel	86
V Fabrication de nanofils hybrides nickel-PPV	94
VI Conclusion	102
CHAPITRE 3 COMPORTEMENT MAGNÉTIQUE DES NANOFILS PPV-NICKEL	
I Introduction	109
II Étude du comportement magnétique des nanofils de nickel et de PPV-Ni	109
III Dispersion et manipulation des nanofils en solution	122
IV Conclusion	144
CHAPITRE 4 PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES NANOFILS PPV-NICKEL	
I Introduction	151
II Propriétés optiques de films de PPV convertis à 110°C	151
III Étude de la photoluminescence stationnaire de nanofils PPV-Nickel ; effets induits par la synthèse	161
IV Étude de la PL transitoire de nanofils PPV-Ni ; effets induits par la synthèse	173
V Elaboration de nanotubes coaxiaux PPV-PMMA pour préserver le comportement de photoluminescence	181
VI Conclusion	185
CONCLUSION & PERSPECTIVES	187
BIBLIOGRAPHIE	193
ANNEXES	211

Introduction

L'intérêt pour les nanoparticules unidimensionnelles possédant un facteur de forme élevé (nanofils, nanotubes, nano-rubans,...) provient, d'un point de vue industriel, des perspectives d'applications dans des domaines aussi variés que la nanoélectronique, les capteurs, la médecine,... D'un point de vue fondamental, l'engouement est suscité par leurs propriétés physiques originales. Ainsi, leur géométrie peut être à l'origine de divers comportements physiques spécifiques tels qu'une forte anisotropie optique, magnétique ou plasmonique, etc. Autre effet lié à la géométrie, la proportion d'atomes de surface devient conséquente par rapport à ceux de volume. Il en résulte une interaction exacerbée avec le milieu environnant ainsi qu'une modification des propriétés largement exploitées, notamment dans les (bio)capteurs, pour augmenter leur sensibilité. De plus, les dimensions latérales nanométriques peuvent être à l'origine de phénomènes de confinement classique ou quantique lorsqu'elles sont comparables ou inférieures à une longueur physique caractéristique. Enfin, il peut apparaître une cristallisation spécifique ou une nanotexturation de la matière induite lors de la synthèse. Certains de ces effets sont communs aux nanoparticules. D'autres en revanche sont spécifiques à la géométrie unidimensionnelle auxquelles on peut ajouter l'exploitation de la taille micrométrique (voire millimétrique) selon le grand axe qui permet d'intégrer le nanofil dans des dispositifs à des fins fondamentales ou appliquées.

A côté des nano-objets inorganiques largement étudiés tels que les nanotubes de carbone et les nanofils de métal ou de semi-conducteur (IV, III-V ou II-VI), on note un intérêt croissant pour les nanoparticules unidimensionnelles organiques lié en particulier aux progrès réalisés dans les méthodes de synthèse. Du point de vue fondamental, des comportements électriques, électrochimiques, optiques ou nanophotonique (premier nano-Laser à base de polymère conjugué) originaux comparativement aux films minces ou matériaux massifs ont été mis en évidence. Ces nouveaux comportements intéressent des domaines d'applications variés tels que les écrans et supports d'affichage (e-paper), les bio-applications avec notamment les capteurs, ou encore le domaine émergent de la nano(opto)électronique organique, éventuellement flexible.

Alors que de nombreuses études ont été effectuées sur les nano-objets unidimensionnels organiques composés d'un unique matériau, il existe encore relativement peu de travaux sur de tels systèmes comportant deux matériaux ou plus, tels que les nanofils hybrides organique-inorganique, conduisant à une multifonctionnalité. Pourtant, une spécificité et un handicap potentiel des nanofils organiques, comparativement aux structures inorganiques, est leur faible tenue mécanique. Une première motivation pour élaborer des nanofils organiques hybrides est donc un renfort mécanique. Selon l'application visée, les nanofils ou nanotubes peuvent être contenus dans une matrice ou exploités comme objet individuel. Dans les deux cas, une étape de manipulation post-fabrication est

nécessaire. Quelque soit la stratégie de type Bottom-up adoptée, la manipulation des nano-objets se fait en milieu liquide. Cette étape nécessite donc des objets rigides, ce qui est rarement le cas pour des structures faites exclusivement de polymère ayant un facteur de forme élevé et un diamètre inférieur typiquement à 100 nm. Les nanofils ont ainsi tendance à se recourber alors que les nanotubes s'aplatissent si l'épaisseur de paroi ne fait que quelques nanomètres, comportements rédhibitoires pour la manipulation. Au-delà de l'aspect mécanique, la multifonctionnalité de nano-objets est aujourd'hui recherchée et est source d'innovation. Sur le plan fondamental, de nouveaux effets sont attendus avec le couplage de propriétés. Quant aux applications, elles bénéficient de la juxtaposition à l'échelle d'un nano-objet de deux propriétés ou encore d'un nouvel effet spécifique au caractère multi-matériaux. De tels nano-systèmes multifonctionnels (smart materials, nanorobots,...) sont ainsi identifiés par l'International roadmap comme systèmes émergents associés à la nano-électronique permettant de nouvelles stratégies de développement et de miniaturisation de composants. Ces nano-systèmes ouvrent de nouveaux horizons à la convergence des stratégies ascendantes (Bottom-up) et descendantes (Top-down).

C'est dans ce contexte que se situe mon travail de thèse qui a porté sur le développement de nouveaux nanofils combinant polymère conjugué et métal magnétique.

Dans ce rapport, après un bref rappel sur les stratégies ascendantes et descendantes, nous évoquons dans le chapitre I en quelques mots les propriétés générales des polymères conjugués. La majeure partie de ce premier chapitre est dévolue aux différentes techniques permettant de fabriquer les nanomatériaux de polymère conjugué. Les propriétés originales induites par cette nanostructuration ainsi que leurs domaines d'applications sont présentées. Finalement, nous rappelons les récentes avancées sur les nano-objets hybrides à base de polymère conjugué, qui constitue un domaine en plein essor et au sein duquel mes travaux s'inscrivent.

Le chapitre II est consacré à la synthèse des nanofibres. Dans un premier temps, nous explicitons le choix des membranes utilisées pour la synthèse avec les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles. La synthèse par imprégnation des nanofils et nanotubes de PPV est décrite par la suite. La fabrication des nanofils de nickel par dépôt électrochimique est également détaillée. Enfin, l'élaboration des nanofils coaxiaux PPV-nickel par combinaison des deux précédentes techniques est démontrée. A chacune de ces parties sont associées les études morphologiques, structurales et de composition chimique des matériaux ainsi réalisés.

Le chapitre III concerne l'étude des propriétés magnétiques des nanofils de nickel et des nanofils coaxiaux PPV-nickel. L'effet de la densité et du diamètre des nanofils de nickel sur leurs propriétés magnétiques a également été déterminé. Une seconde partie est dédiée à la manipulation de ces

objets en solution puis à leur transfert sur substrat. L'effet de différents paramètres, tels que la concentration en nanofils dans la solution, la nature du solvant et un champ magnétique horizontal, ont été déterminés. Plusieurs techniques de transfert sur substrat ont été développées, montrant l'efficacité de cette méthode magnétique d'alignement des fils sur substrat.

Le dernier chapitre traite des propriétés optiques des nanotubes de PPV et PPV-nickel. Dans un premier temps, une étude des propriétés d'absorption optique et de photoluminescence de films minces de PPV permet de relier conditions de synthèse (effet de la concentration) et comportement de photoluminescence. Nous montrons ensuite la modification des propriétés de photoluminescence induite lors de l'étape de synthèse du nickel. Des études complémentaires sont menées sur des nanotubes de PPV afin d'identifier le ou les mécanismes responsables de cette diminution d'intensité et d'autres modifications spectrales. Finalement, une nouvelle structure coaxiale tricouche PPV-PMMA-nickel est proposée de manière à limiter la perte de photoluminescence. Des premiers résultats encourageants ont été obtenus sur des nanofibres coaxiales PPV-PMMA.

Chapitre 1

État de l'art

CHAPITRE 1 ÉTAT DE L'ART

I	Généralités	19
I.A	Introduction et définitions	19
I.B	Technique ascendante : « Top down » et descendante : « Bottom up »	20
II	Procédés de synthèse et mise en forme	23
II.A	Méthodes avec moule rigide (Hard Template)	24
II.A.1	Les membranes poreuses	24
II.A.2	Les procédés de synthèse	26
II.B	Méthodes alternatives	29
II.B.1	Les procédés par emboutissage (« empreintes »)	29
II.B.2	Méthode par filage électrique (Electrospinning)	30
II.B.3	Le procédé « dip pen nanolithography »	32
II.B.4	Auto-assemblage d'homopolymères	34
II.B.5	Auto-assemblage de copolymères blocs	34
II.B.6	Auto-assemblage par micro-émulsion	35
II.B.7	Auto-assemblage à l'aide de biomolécules	37
III	Propriétés des polymères conjugués : apport des nanomatériaux	37
III.A	Structure électronique des polymères conjugués	37
III.B	Propriétés électriques	38
III.C	Propriétés optiques	40
III.D	Propriétés mécaniques	43
IV	Applications des polymères conjugués : apport des nanomatériaux	44
IV.A	Capteurs chimiques et biologiques	45
IV.B	Les Afficheurs	45
IV.B.1	OLEDs, PLEDs	45
IV.B.2	Autres technologies d'afficheurs	47
IV.C	Nano-électronique organique, nano-composants	48
IV.D	Dispositifs photovoltaïques de 3 ^{ème} génération	51
IV.E	Autres domaines d'applications	53
V	Nano-objets 1D «hybrides» à base de polymères conjugués	54
V.A	Nanofils multisectionnés organique-inorganique	55
V.B	Nanofils coaxiaux organique-inorganique	58
V.C	Nanofils nanocomposites	59
VI	Conclusion	61

I Généralités

Depuis bientôt 20 ans, les nanotechnologies ont fait leur mais le terme « nanotechnologie » reste encore ambigu. Cette imprécision s'explique tout d'abord par une confluence des différentes sciences qui utilisent chacune leur propre terminologie. Cette convergence entre physique, chimie, électronique, science de la vie ou encore médecine caractérise l'interdisciplinarité des nanosciences et nanotechnologies. Les enjeux économiques sont considérables et les investissements les concernant, qu'ils soient privés ou publics, sont donc colossaux. Enfin, ces nanotechnologies s'accompagnent de problèmes d'éthique et de sécurité sanitaire comme en atteste le débat public lancé à l'automne 2009.

Selon la définition officielle donnée par la National Nanotechnology Initiative, qui coordonne la recherche et le développement de la recherche sur les nanotechnologies aux Etats-Unis, les nanotechnologies concernent la recherche et la mise au point de technologies à l'échelle atomique, moléculaire et macromoléculaire, dans une fourchette comprise entre 1 et 100 nm environ, pour obtenir une connaissance fondamentale des phénomènes et des matériaux à l'échelle nanométrique ainsi que pour concevoir et mettre à profit des structures, des dispositifs et des systèmes ayant des propriétés et des fonctions nouvelles en raison de leur petite taille. Les différentes définitions proposées dans le monde varient selon les points forts de chaque pays. La Chine, le Japon et la République de Corée mettent l'accent sur les applications de ces matériaux, et en particulier sur l'électronique, tandis que les chercheurs africains et latino-américains insistent souvent sur les matériaux dans le contexte de la médecine ou des sciences de l'environnement. La Royal Society du Royaume-Uni opère une distinction entre « nanosciences » et « nanotechnologies », le premier terme comprenant l'« étude et la manipulation » des particules à l'échelle nanométrique et le deuxième recouvrant « la conception, la caractérisation et la production » de « structures, dispositifs et systèmes » à l'échelle nanométrique.

I.A Introduction et définitions

Les nano-objets naturels et synthétiques existent depuis de nombreuses années mais c'est suite au développement des microscopies électroniques et à l'apparition des nouvelles microscopies (Scanning Tunneling Microscopy : STM [1], Atomic Force Microscopy : AFM

[2],...), qu'il est désormais possible d'accéder aux informations concernant ces objets de très petite taille.

Nous détaillons ici les définitions du CNRS [3] qui seront utiles aux lecteurs en vue d'une meilleure compréhension du manuscrit.

Nanofibre : structure unidimensionnelle de matériau dont le diamètre est de l'ordre de 1 à 100 nm et la longueur de quelques nanomètres à quelques micromètres. Cela inclut les nanofils, nanotubes, nanorubans,...

Nanofil : nanofibre dont le cœur du cylindre est rempli.

Nanotube : nanofibre dont le cœur du cylindre est vide.

Nano-pilier (Nanorod) : nanofibre ayant un facteur de forme (longueur/diamètre) peu élevé (typiquement inférieur à 10)

Nano-objet : objet pouvant être considéré comme entité indépendante d'une matrice et comportant au moins une dimension nanométrique. Sont concernés les agrégats, nanofils, nanotubes, nano-rubans, nano-feuillets,...

Nanostructure : matériau dont on maîtrise la structure cristalline à l'échelle nanométrique quelque soit la dimension (0D, 1D, 2D) Par exemple les matériaux réalisés grâce à la technique d'épitaxie par jets moléculaire.

I.B Technique ascendante : « Top down » et descendante : « Bottom up »

Les nano-objets peuvent être obtenus suivant deux démarches différentes comme l'illustre la Figure 1-1. Tout d'abord la démarche descendante ou « Top Down » d'après son nom anglo-saxon universellement utilisé, consiste à usiner un matériau depuis une forme macroscopique et à le « ciseler » jusqu'à lui conférer des dimensions de plus en plus petites. Cette démarche a été mise en œuvre dès le début de la micro-électronique pour diminuer la taille des composants. Cela a conduit Gordon Moore en 1965 [4] à constater empiriquement que le nombre de transistors sur une même surface de puce doublait tous les dix huit mois à 2 ans. De cette loi appelée Loi de Moore, l'industrie de la microélectronique a établi une feuille de route (« roadmap ») qui guide le développement de ce secteur depuis 1965 avec une intégration de plus en plus poussée des composants (la loi de Moore a été vérifiée jusqu'à environ 2005, elle tend maintenant à s'infléchir).

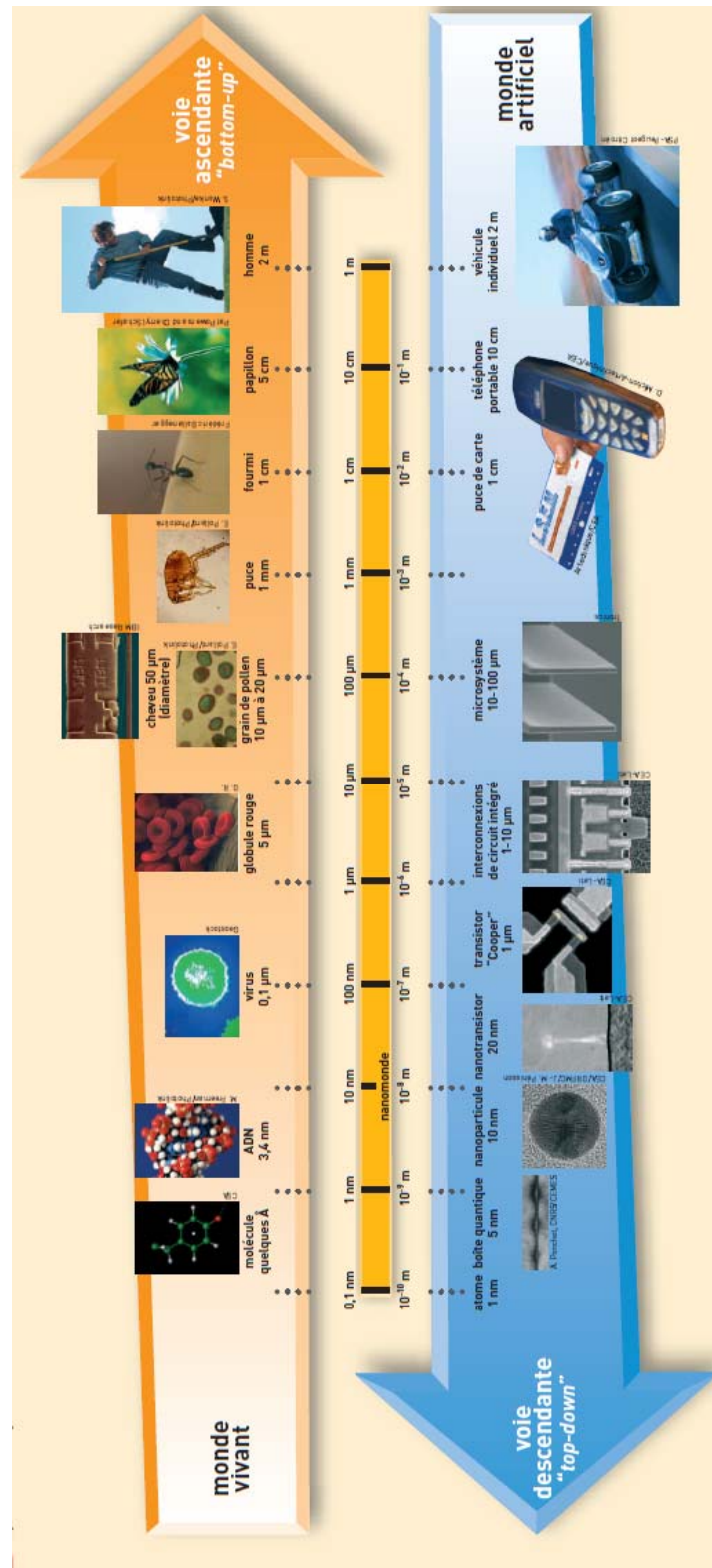


Figure 1-1 Schéma présentant les deux démarches actuellement utilisées dans la fabrication des nano-objets : la démarche descendante ou « Top down » et la démarche montante ou « Bottom up »[5].

C'est donc la microélectronique et principalement l'industrie du Silicium qui a amorcé cette miniaturisation. Cette dernière permet aujourd'hui d'atteindre des dimensions comparables à certaines longueurs physiques caractéristiques. Dès lors il apparaît des phénomènes physiques

nouveaux, quantiques en particulier, dont il faut tirer profit et éventuellement se prémunir. A la manière dont atomes et molécules s'assemblent dans la nature pour créer des objets depuis les protéines jusqu'aux très complexes acides nucléiques, la démarche ascendante ou « bottom-up » passe par la manipulation d'atomes individuels, approche habituelle en chimie. La nanoélectronique a constitué un élément moteur pour l'essor de cette démarche, qui s'est depuis largement étendue. En effet, l'utilisation de stratégies d'auto-assemblage et l'organisation de ces « briques élémentaires » concernent aujourd'hui des domaines aussi variés que la médecine, l'énergie ou encore les technologies de l'information.

Le champ d'action des nanotechnologies grandit de manière exponentielle et le but de cette revue bibliographique n'est bien évidemment pas de couvrir l'ensemble des disciplines concernées. Nous nous concentrons dans ce chapitre à dresser un état de l'art concernant les nano-objets à une dimension à base de polymère π -conjugué, qu'ils soient tout organique, ou encore qu'il s'agisse de matériaux hybrides organiques-inorganiques.

Les nano-objets étudiés dans cette thèse sont généralement identifiés dans la littérature comme des nanofibres et nanofils de polymère ou organiques. Pour se convaincre de l'engouement croissant pour ces systèmes, nous présentons Figure 1-2 les histogrammes du nombre de publications par an concernant les nano-objets organiques à une dimension référencées par ISI Web of Knowledge [6]. Nous pouvons constater qu'en utilisant des mots-clés différents à savoir : 'polymer' et 'nanofiber' ou bien 'organic' et 'nanowire' l'évolution est identique avec plus de 200 et 300 articles parus en 2008 respectivement. Fait encore plus marquant, dans les deux cas, le nombre de publications paru en 2008 représente plus de 25% du nombre total de publications.

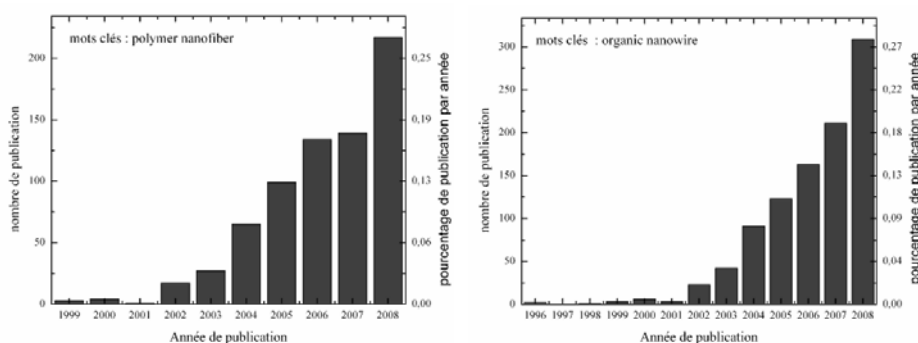


Figure 1-2 Histogrammes du nombre de publication par année référencées sur ISI Web of knowledge pour les mots clés : polymer nanofiber et organic nanowire.

Les nano-objets que nous étudions ici sont unidimensionnels, c'est à dire que deux de leurs dimensions sont nanométriques. Différentes techniques de synthèse et de mise en forme peuvent être utilisées pour réaliser ces objets. Elles présentent des caractéristiques très variées

et elles seront plus ou moins bien adaptées pour une application ou une réalisation visée. Le cahier des charges associé à une application comprend des critères directement liés à la stratégie de synthèse tels que la morphologie des nano-objets, la quantité produite, la reproductibilité, leur manipulation,... Il inclut nécessairement des spécificités en terme de propriétés physiques (électrique, optique, mécanique,...) qui sont directement reliées à la structure moléculaire et supramoléculaire.

Dans ce chapitre, les différents procédés de synthèse et de mise en forme de ces polymères sont décrits dans un premier temps. Les techniques utilisant un moule solide, dites « hard template », que nous avons mis en place au cours de la thèse sont présentées. Les autres techniques de synthèse et mise en forme existant dans la littérature n'utilisant pas de moule ou bien un moule non solide respectivement identifiées comme « free template » et « soft template » seront ensuite abordées. Les anglicismes évoqués ci-dessus étant très largement utilisés pour qualifier ces différentes méthodes, nous les conservons par la suite. Les caractéristiques des polymères conjugués en terme de propriétés et d'applications possibles sont discutées dans la seconde partie de cet état de l'art. Nous différencions les objets simples des objets hybrides. Systématiquement, l'apport des nanomatériaux est précisé qu'il s'agisse de nouvelles fonctionnalités ou simplement d'exaltation d'effets déjà observés sur le matériau massif. Les travaux précédemment réalisés dans l'activité Nanofils de l'IMN sont également introduits à cette occasion.

II Procédés de synthèse et mise en forme de nanostructures de polymère

De nombreuses méthodes ont été développées pour élaborer des nanomatériaux. Parmi celles-ci, nous pouvons citer les techniques « Top-down » de lithographie ou de gravure ou les techniques sous vide dérivées des techniques de dépôt des couches minces souvent basées sur un mécanisme Solide-Liquide-Vapeur (VLS) ou Solide-Vapeur (VS). Ces techniques ne sont pas adaptées pour l'élaboration de nano-objets de polymères conjugués car ceux-ci ne supportent généralement pas les températures élevées associées à ces techniques. D'autres méthodes de type « Bottom-up » sont prometteuses par leur relative simplicité de mise en œuvre et leur faible coût. Il s'agit généralement de méthodes en solution. Elles constituent un outil puissant pour la fabrication de nanomatériaux en grande quantité et sont par conséquent

considérées avec intérêt pour de nombreuses applications. Ces méthodes en solution se déclinent elles-mêmes en plusieurs catégories. On distingue souvent ces méthodes selon qu'elles utilisent ou non un moule ou « template » pour la fabrication. Très généralement, toute stratégie de synthèse, de type « hard-template » implique le remplissage par un matériau organique ou inorganique des espaces libres à l'intérieur d'un matériau hôte. Ces vides gouvernent donc directement la forme, la taille et l'orientation du matériau élaboré en agissant comme un moule. Les méthodes n'utilisant pas de moule solide sont référencées dans la littérature comme « template-free » ou « soft template ». Nous avons adopté cette même classification dans ce rapport.

II.A Méthodes avec moule rigide (hard template)

II.A.1 Les membranes poreuses

Les synthèses basées sur la méthode Template permettent de mettre en forme des nano-objets qui sont le plus souvent en solution et ne possèdent pas d'orientation particulière. Une des stratégies pour obtenir une orientation des nano-objets sera bien sûr de les synthétiser directement dans une matrice qui possède les propriétés de forme et d'orientation voulues, i.e. un moule (« template » en anglais). Dans le cas de la synthèse de nanostructures unidimensionnelles, on utilise des membranes nanoporeuses comme moule. L'un des avantages de cette méthode est donc de pouvoir contrôler la forme et l'orientation des nanofils ou nanotubes via la distribution des nanopores dans la membrane. Cette stratégie de synthèse/mise en forme a été exploitée avec succès pour réaliser des nanostructures d'une grande variété de matériaux, en particulier des métaux, magnétiques ou non, et des polymères conjugués [7]. C'est Charles R. Martin [8], qui le premier, a utilisé cette méthode pour fabriquer des nanofils et nanotubes de polymères conjugués. Plusieurs types de matériaux sont utilisés comme membranes. Les plus communément utilisées pour synthétiser des nanofils ou nanotubes sont les membranes commerciales d'alumine [9] ou de polycarbonate [10] mais on trouve aussi d'autres types de membranes telles que des membranes en silicium poreux, des films de copolymères diblocks, des membranes de polyméthyl-méthacrylate ou encore certaines zéolithes (MCM-41,...), etc.

Dans ce paragraphe, nous ne décrivons que très succinctement les membranes d'alumine et de polycarbonate. On détaillera leurs spécificités et on les comparera dans le chapitre 2 de manière à relier cahier de charge pour les synthèses effectuées au cours de ma thèse et objectifs visés.

II.A.1.a Membranes d'alumine

Elles sont fabriquées par oxydation anodique d'aluminium ultra-pur en solution d'acide phosphorique, oxalique ou sulfurique [9, 11]. Les pores sont généralement de section circulaire, régulièrement répartis perpendiculairement à la surface avec un arrangement possible par auto-organisation plus ou moins hexagonal selon les prétraitements (recuit, dégraissage, première oxydation) [12]. La densité de pores peut dépasser 10^{11} pores/cm² [13] et le diamètre des pores varie de 5 nm à 400 nm [13, 14] selon le choix de l'acide, du potentiel d'oxydation appliqué ou encore de la température lors de l'oxydation anodique [15]. Nous verrons au chapitre 2 les caractéristiques particulières des membranes que nous avons utilisées.

II.A.1.b Membranes de polycarbonate dite « track-etched »

Le procédé de fabrication de ces membranes a été découvert par Price et Walker en 1962 [16], qui observèrent, sur des échantillons fossiles de mica, que l'on pouvait révéler et élargir les traces latentes laissées par le passage d'ions lourds de haute énergie en immergeant le mica dans un bain d'acide fluorhydrique. Les membranes nanoporeuses de polycarbonate ainsi que de polyester (PET) sont fabriquées en utilisant ce principe par un procédé en 2 étapes. Tout d'abord, une fine feuille de polymère d'épaisseur typiquement de 6 à 20 µm est irradiée par un faisceau d'ions lourds accélérés à haute énergie de manière à briser les chaînes de polycarbonate. Après une éventuelle irradiation par un rayonnement U-V servant à homogénéiser les modifications des chaînes polymères le long des traces d'irradiation, un bain chimique à la soude a pour effet une gravure sélective préférentielle le long de ces traces [10]. Le diamètre des pores, contrôlé par les conditions de gravure (temps d'immersion, concentration du bain de soude), peut varier entre 20 nm et 400 nm pour des densités typiques de 10^6 à 10^9 cm⁻². Les conditions de fabrication ont notamment été optimisées à l'Université catholique de Louvain (U.C.L) de manière à mieux contrôler le diamètre et la distribution angulaire [17-19].

Nous présentons en détail dans le chapitre 2 les caractéristiques des membranes de polycarbonate commercialisées par Whatman utilisées au cours de ce travail. Il est possible de se procurer des membranes de polymère bénéficiant d'un meilleur contrôle (orientation, diamètre, forme des pores) auprès de la société it4ip, spin-off de l'Université catholique de Louvain, [20] qui commercialise notamment des membranes comportant des pores

parfaitement cylindriques et lisses. L'un des inconvénients de l'irradiation pour générer des pores est que cela conduit à une répartition aléatoire des pores sur la surface de la membrane.

II.A.1.c Membranes de copolymères blocs

On peut préparer des membranes nanoporeuses en se basant sur l'auto-assemblage de copolymères comme cela est fait par Russell et al.[21, 22]. Comme le schématise la Figure 1-3, la copolymérisation de certains couples de polymères comme le polystyrène (PS) et le poly(méthacrylate de méthyle) PMMA engendre la formation d'une matrice de PS contenant des nanofils de PMMA, sous certaines conditions bien déterminées.

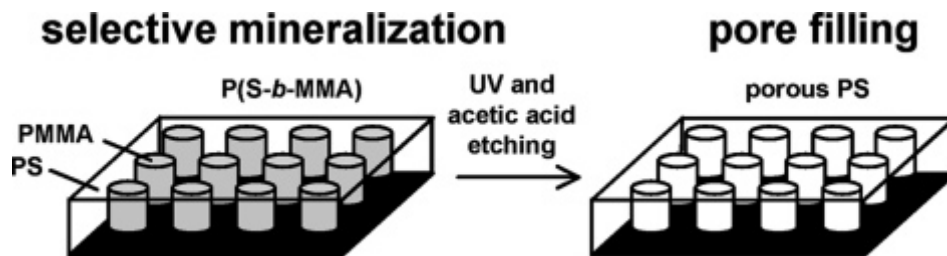


Figure 1-3 Schéma de principe de la fabrication de membranes nanoporeuses de polystyrène par la technique de copolymérisation de P(S-b-MMA)[21]

On peut ensuite enlever le PMMA par irradiation UV suivie d'une gravure chimique sélective à l'aide d'acide acétique. Les membranes ainsi fabriquées possèdent des pores de faibles diamètres (typiquement quelques nanomètres) régulièrement espacés. Cette technique ne permet malheureusement pas d'obtenir de très longs objets car l'épaisseur de la membrane est de seulement quelques nanomètres et conduit à la formation de nano-piliers.

J'ai eu l'occasion de travailler sur ce type de membranes dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe du professeur R.M. Ho à l'Université Tsing-Hua, Hsinchu, Taiwan, collaboration maintenant formalisée dans le projet ANR Blanc franco-taiwanais « Nanormade ».

II.A.2 *Les procédés de synthèse*

Il existe plusieurs méthodes pour synthétiser/mettre en forme des nano-objets en polymère conjugué ou métalliques à une dimension par méthode Template. Nous détaillons ici les techniques que nous avons utilisées durant cette thèse. Avant de le faire, il est important de

préciser que si une membrane est choisie pour les caractéristiques de ses pores (taille, forme des pores, densité...), il faut également la choisir pour qu'elle soit compatible avec les conditions de synthèse. Par exemple pour une synthèse électrochimique, il faudra que le matériau constituant la membrane soit isolant. Il est également nécessaire que le matériau déposé ou la solution mouille la membrane, ce qui pourra conduire à choisir tel ou tel matériau en fonction de ses propriétés de surface.

II.A.2.a Synthèse par polymérisation chimique

On peut polymériser chimiquement directement le monomère dans les pores. Généralement la polymérisation a lieu par oxydation. On procède typiquement de la manière suivante : la membrane est immergée dans une solution contenant le monomère et l'agent oxydant est ensuite introduit dans la solution. Les équipes de C.R. Martin [8, 23-25], S. Demoustier-Champagne [26, 27] ou encore O. Ingänas [28] ont utilisé ce procédé pour synthétiser des nanotubes et nanofils de polyaniline, polypyrrole ou de polythiophène et dérivés. Il a été montré que la polymérisation s'effectue préférentiellement au contact de la membrane. Une technique employée pour limiter ce phénomène de débordement consiste à mettre en présence le monomère et l'agent oxydant de part et d'autre de la membrane [24-26].

II.A.2.b Synthèse par électropolymérisation

Bon nombre de polymères conjugués peuvent être électropolymérisés, de même que les métaux peuvent être électrodéposés. Cette technique est donc bien adaptée. L'électropolymérisation nécessite de métalliser une face de la membrane qui servira d'électrode de travail. La membrane sera ensuite placée dans une cellule électrochimique comme schématisée sur la Figure 1-4 qui comportera une contre-électrode et éventuellement une troisième électrode servant de référence. On remplit ensuite la cellule par l'électrolyte contenant le monomère à polymériser ou les ions métalliques et un sel de fond et on procède à la polymérisation ou au dépôt. Le contrôle peut être galvano- ou potentiostatique.

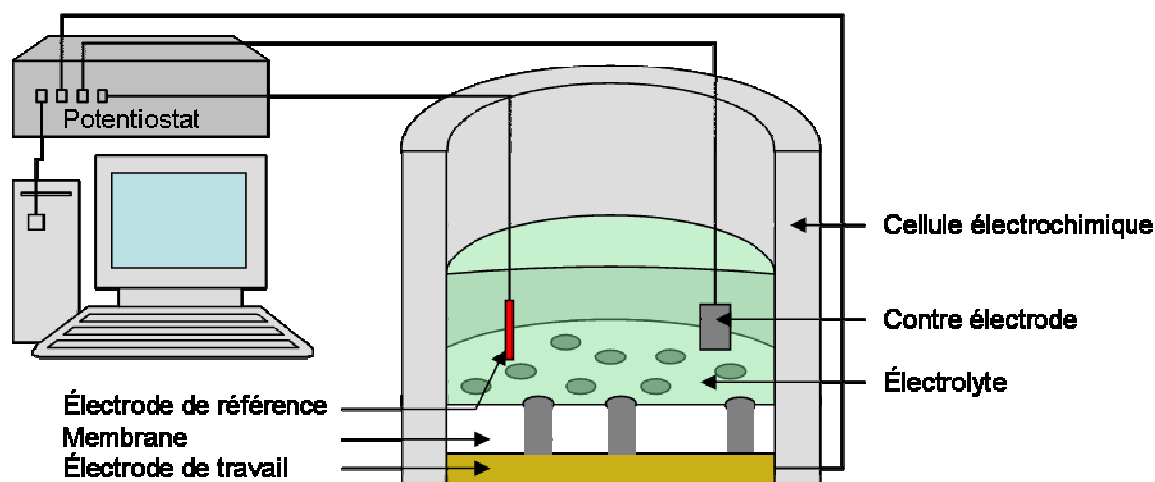


Figure 1-4 Schéma de principe du montage pour dépôt électrochimique dans une membrane.

C.R. Martin et son équipe ont utilisé ce procédé dans une membrane Anopore [29] pour la première fois en 1990 pour la réalisation de nanofibres de polyacétyle [30]. Depuis, de nombreux polymères conjugués ont été mis en forme par cette technique, parmi lesquels la polyaniline [31], le poly(3-méthylthiophène) (P3MT)[32], le polypyrrole [33-35]. A l'IMN, J.L. Duval et P. Retho ont élaboré les nanofils de poly(3-4,éthylène-dioxythiophène) (PEDOT) [36, 37]. Cette méthode de synthèse électrochimique est applicable pour n'importe quel matériau pourvu qu'il soit conducteur. En particulier, elle a été largement utilisée pour élaborer des nanofils métalliques, comme cela sera discuté au chapitre 2. C'est cette stratégie de synthèse que nous avons choisie pour élaborer les nanofils de nickel dans ce travail.

II.A.2.c Synthèse par imprégnation

La méthode par imprégnation (« Wetting Template ») a été utilisée durant cette thèse pour la réalisation des nanotubes de PPV. Cette stratégie consiste à mouiller une membrane nanoporeuse par un polymère qui peut être mis en solution ou simplement qui est à l'état liquide. Le polymère diffuse à l'intérieur des pores sous l'action principale de la force de capillarité. Les différences d'énergies de surface vont jouer un rôle primordial dans cette stratégie de synthèse. Sur le plan conceptuel, la notion de tension superficielle critique des solides de Zisman est appropriée pour prédire le mouillage des surfaces par les liquides [38]. Elle définit la tension superficielle maximale pour avoir un mouillage parfait. L'alumine, oxyde métallique possède une tension de surface élevée, de 690 mN.m^{-1} [39] contre seulement 41 mN.m^{-1} [40] pour le polycarbonate. La différence des énergies de surface solvant/membrane sera donc plus importante pour l'alumine que pour le polycarbonate et l'étalement sera facilité dans le premier cas. M. Steinhart a développé cette méthode pour des

polymères non conjugués [41, 42]. Il a notamment identifié divers régimes de remplissage selon les conditions expérimentales dans les membranes d'oxydes métalliques [43].

II.A.2.d Remplissage par procédé CVD

Comme cela a déjà été signalé, les techniques de dépôt de couches minces sous vide ne sont pas adaptées pour remplir des nanopores avec des facteurs de forme élevés. Une technique fait exception, la technique de dépôt chimique à partir d'une phase gazeuse (CVD pour « Chemical Vapor Deposition »). Pour le dépôt de polymères par cette technique, l'agent oxydant est d'abord déposé dans les pores puis des vapeurs de monomère sont introduites. L'équipe de J. Jang a ainsi réalisé des nanotubes de polypyrrole (PPy) [44] et celle de K. Kim des nanotubes de poly (para-phénylène vinylène) (PPV) [45].

II.B Méthodes alternatives

II.B.1 Les procédés par emboutissage (« imprint »)

Cette technique de nanostructuration (« Top-down ») s'est fortement développée depuis une quinzaine d'année pour des polymères non conjugués tels que le poly(diméthylsiloxane) (PDMS) [46] ou le (polyméthacrylate de méthyle) PMMA [47]. Elle a été utilisée récemment pour réaliser des réseaux de nanofils de polymères conjugués conducteurs et semi-conducteurs [48]. Elle consiste à emboutir une couche de polymère préalablement déposée sur un substrat et exploite donc la mise en œuvre des polymères en solution. A titre d'exemple, la Figure 1-5 montre la fabrication de réseaux de nanofils de polymères conjugués par procédé d'emboutissage [48]. Dans certains cas, l'emboutissage peut être réalisé dans la phase cristal liquide du polymère. Une spécificité de cette technique est qu'elle permet de produire de manière reproductible sur un substrat potentiellement toute sorte de motif de polymère, en particulier des nanofils alignés, ce qui n'est pas le cas de la plupart des autres méthodes. Cette technique pourrait également être répertoriée comme une méthode avec moule, le tampon d'écriture pouvant être considéré comme un moule.

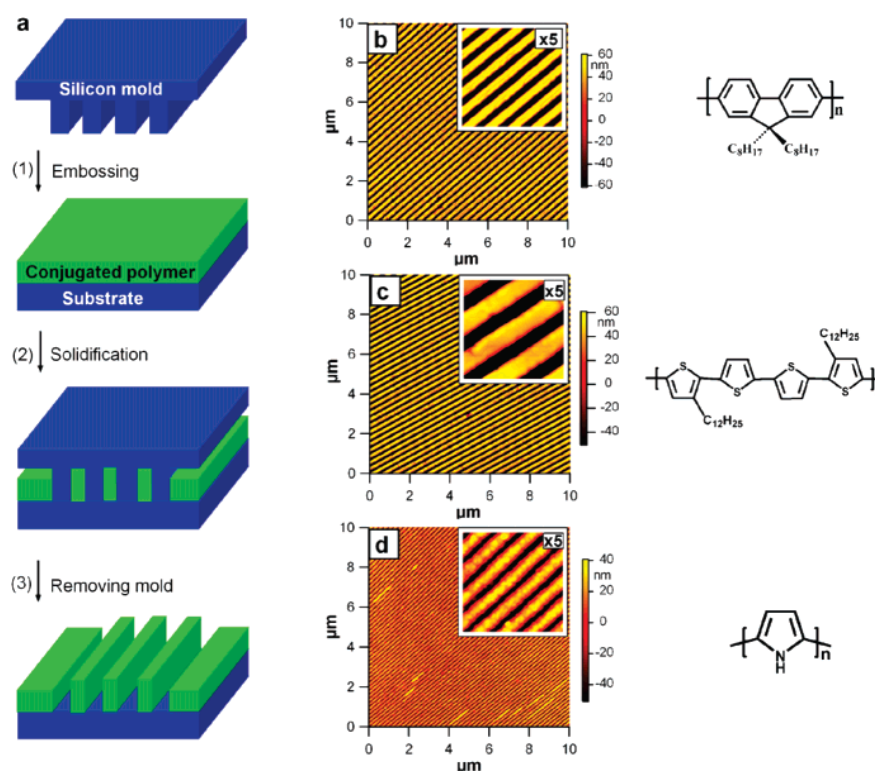


Figure 1-5 Fabrication de réseaux de nanofils de polymères conjugués par procédé d'emboutissage. (a) schéma de principe. (b-d) images topographiques par AFM de réseau de pistes poly(9,9-di-n-octyl-2,7-fluorène) (b), poly(3,3''-didodécyl-quaterthiophène) (c) et polypyrrole (d) [48].

II.B.2 Méthode par filage électrique (*electrospinning*)

Le mot « electrospinning » provient de la contraction de « electrostatic » et « spinning » qui signifie filage. Historiquement, c'est Formhals [49-53] dans les années 30 qui a découvert ce procédé de mise en forme de fibres de polymère grâce à un champ électrique. En 1971, Baumgarten [54] a développé le dispositif encore utilisé aujourd'hui. Il est parvenu à fabriquer des fibres acryliques allant de 50 nm à 1.1 μm de diamètre. A.G. MacDiarmid, a contribué au développement de cette technique à partir de 2000 [55, 56] pour produire des nanofibres de manière plus contrôlée [56].

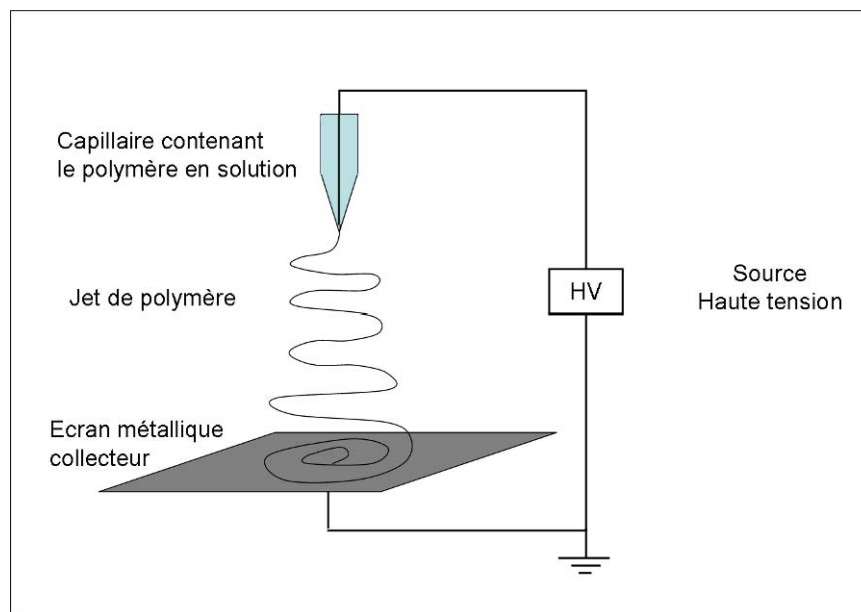


Figure 1-6 Schéma de principe de la technique electrospinning

La Figure 1-6 présente le schéma de principe de la technique electrospinning. Le dispositif est constitué d'une source haute tension, d'un capillaire contenant le polymère en solution avec une extrémité de très petit diamètre et d'un écran collecteur métallique. Le principe consiste à appliquer une différence de potentiel élevée (quelques kVolt à quelques dizaines de kVolt) entre le capillaire et l'écran distants de quelques centimètres de manière à ce que la force électrostatique exercée prédomine sur la force de cohésion des molécules de la goutte de polymère formée à l'extrémité (énergie de surface) et sur la pesanteur. Ainsi, un jet très fin est éjecté vers l'écran collecteur. Les paramètres importants sont la viscosité de la solution afin d'éviter la formation de microgouttelettes, le solvant qui doit être volatil pour obtenir une rapide séparation de phase solvant/polymère, la conductivité, la tension de surface du capillaire et bien sûr le champ électrique appliqué. Comme le reporte Huang [57] dans sa revue, une grande variété de polymères a été mise en forme de nano- ou microfibres par cette technique. Cette technique permet de réaliser des fibres de grande longueur et de diamètre pouvant varier de 3 nm à environ 1 μm . La Figure 1-7 présente par exemple la réalisation de nanofibres de polyaniline. La relative simplicité de cette technique explique le grand intérêt qu'elle rencontre. Toutefois, bien qu'elle permette de produire des fibres en grande quantité (Figure 1-7), elles sont généralement enchevêtrées. Ceci constitue une limite à leur utilisation pour certaines applications. Il est toutefois possible de les orienter lors de la synthèse.

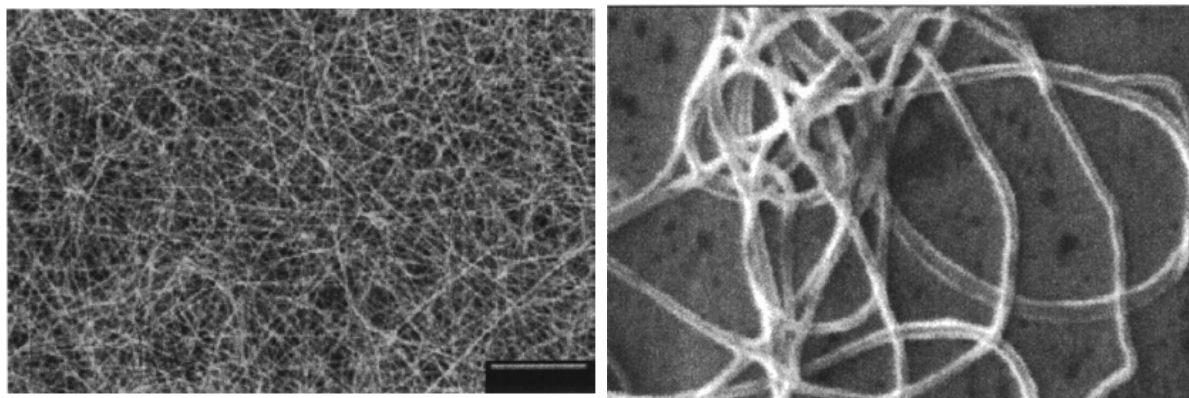


Figure 1-7 (a) Réseau de nanofibres de polyaniline dopé par de l'acide camphorsulfonique (PAN.HCSA) mélangé au polyéthylène (PEO) à partir d'une solution de chloroforme (échelle : 100 µm). (b) fibres de polyaniline pur de diamètre moyen 139 nm [56].

II.B.3 *Le procédé d'écriture directe par transfert « dip-pen nanolithography »*

Le procédé « dip pen nanolithography » (DPN) développé récemment [58, 59] est une technique d'écriture directe de nanostructures organiques ou biologiques dérivée de la microscopie champ proche. Il permet de modifier une surface par dépôt de matière, organique en général, avec une résolution inférieure à 100 nm et notamment de réaliser des nanofils individuels sur un substrat. Cette technique utilise la pointe d'un microscope à force atomique pour écrire sur une surface isolante ou semi-conductrice. La pointe sert de stylo tandis que le matériau à déposer constitue l'encre. Un exemple est donné Figure 1-8 où une pointe AFM sert à déposer des amines-thiols sur un substrat d'or. Plusieurs équipes ont déjà réalisé par cette technique la synthèse de nanofils de polymères conjugués parmi lesquels on peut citer le polythiophène ou le MEH-PPV [60, 61]. Cette technique présente l'avantage de pouvoir être couplée à diverses techniques dérivées de l'AFM telles que la microscopie à force électrique (EFM : Electric Force Microscopy). Il est ainsi possible d'apporter de la matière organique puis de la modifier sous champ électrique pour réaliser une grande variété de nanostructures. Technique d'ores et déjà exploitée pour la recherche fondamentale, des travaux sont actuellement menés de manière à la rendre massivement parallèle par l'exploitation de réseaux de milliers de pointes [62]. Sa capacité d'intégration des nanofils de polymère dans des dispositifs est évidente. De même que pour la technologie « imprint », les nanofils ainsi réalisés ne sont pas destinés à être mis en solution, contrairement aux autres techniques présentées dans cette bibliographie. Au-delà de la réalisation de capteurs, le développement de cette technique couplée à la technique d'impression par micro-contact (« μ -imprint») intéresse directement les domaines de la nanoélectronique comme on peut le voir sur la Figure

1-9 qui décrit l'historique des procédés d'impression [58]. Pour une revue plus générale concernant cette stratégie, on pourra se référer aux travaux de l'équipe de Mirkin [63] qui en a été l'un des précurseurs.

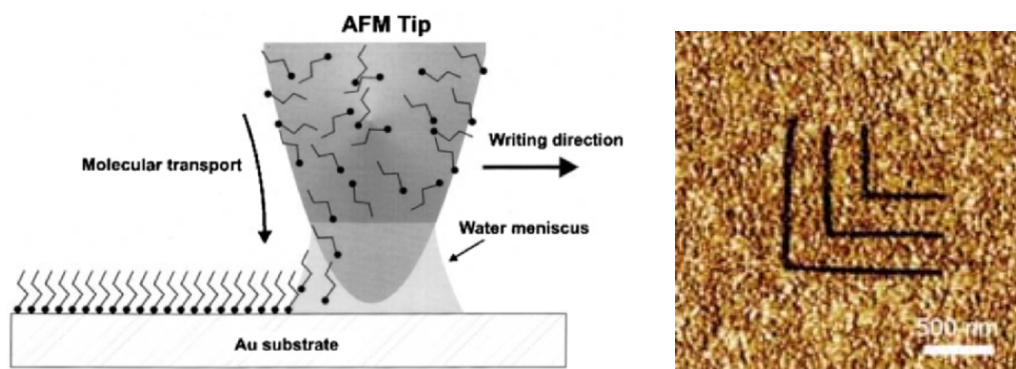


Figure 1-8 (a) schéma de principe de la technique DPN [64] (b) Lignes d'amine-thiol de largeur 50 nm déposées sur or par DPN [65].

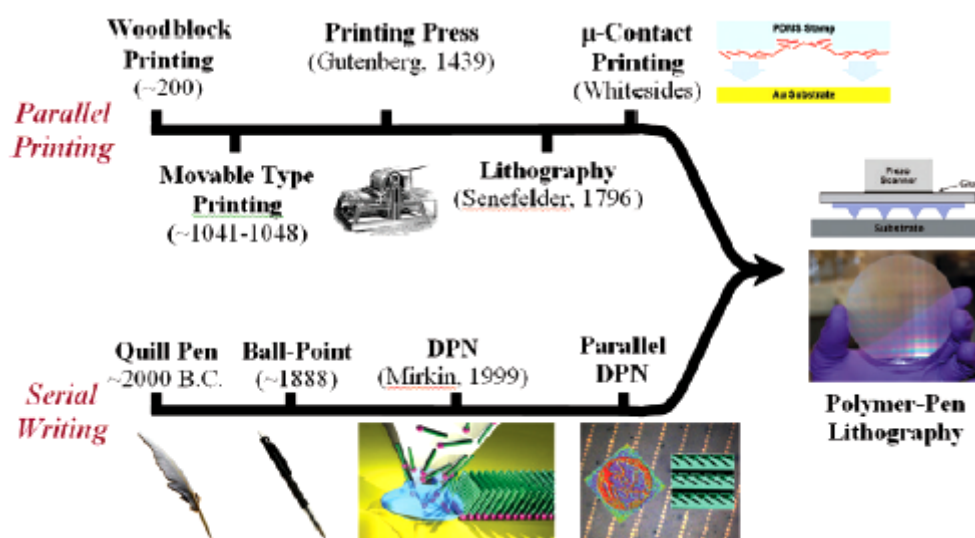


Figure 1-9 Perspective historique du développement de la technique « Polymer-Pen lithography » [58].

Nous présentons brièvement les trois principales stratégies d'auto-organisation conduisant à la formation de domaines, l'interface entre deux domaines pouvant être assimilée à une paroi, d'où l'appellation « pseudo-moules ». Pour obtenir une revue relativement exhaustive des différentes stratégies de synthèse de nano-objets π -conjugués par auto-organisation, le lecteur pourra se tourner vers la revue de l'équipe de Meijer [66] à Eindhoven. Le bio-assemblage est ensuite succinctement abordé.

II.B.4 Auto-assemblage d'homopolymères

Cette stratégie ne concerne que certains polymères π -conjugués qui possèdent des propriétés de cristaux liquides. C'est le cas quand certaines chaînes de polymères sont suffisamment rigides et peuvent agir en tant qu'agents mésogènes pour générer le comportement d'un cristal liquide. Parmi ces polymères, nous pouvons par exemple citer le Poly(*p*-phénylène éthynylène) [67] qui possède les propriétés d'un cristal liquide nématique lorsqu'il est soumis à une différence de température (thermotropisme) sous des conditions expérimentales précises. Il forme ainsi des nanostructures 1D alignées.

II.B.5 Auto-assemblage de copolymères blocs

De nombreuses équipes travaillent sur la nanostructuration de polymères par blocs de copolymères. Contrairement à un homopolymère où le même motif se répète le long de la chaîne, un copolymère voit son squelette composé de deux motifs différents. Comme le montre le schéma de la Figure 1-10, il existe plusieurs conformations possibles en fonction du mode d'alternance des motifs.

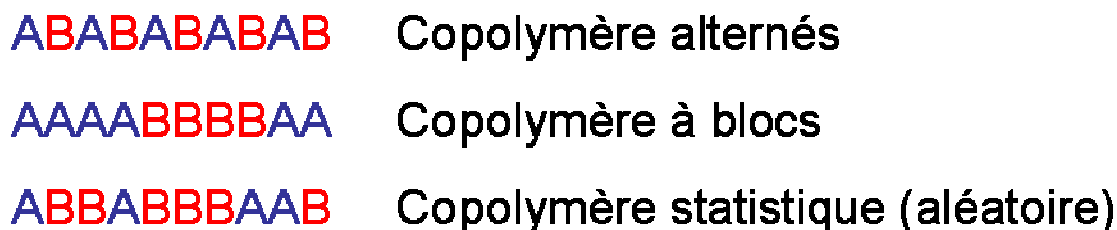


Figure 1-10 Schéma représentant les différentes conformations de copolymère possible où A et B représentent les motifs.

On observe une grande variété de méthodes qui peuvent être regroupées en quatre types de stratégies selon que les copolymères sont polydisperses [68, 69] ou monodisperses ou encore que la copolymérisation intervienne entre les chaînes principales [70] ou entre les chaînes latérales [71]. On peut citer dans ce dernier cas la copolymérisation de l'oligo (phénylène vinylène) (OPV) et du poly (propylène glycol) (PPG). Ceux-ci s'auto-organisent en micelles cylindriques dispersées en solution, comme cela est schématisé sur la Figure 1-11, l'OPV constituant le cœur et le PPG la gaine et sont liés de manière covalente. Bien que le PPG soit faiblement hydrophile et amorphe, le système conserve une forte propension à la séparation des phases en présence d'eau lourde. Ceci est dû à l'empilement des chaînes π conjuguées de l'OPV qui génère l'alignement du copolymère. Sur la Figure 1-11, l'image de fluorescence

met clairement en évidence le caractère unidimensionnel des objets réalisés, ainsi que l'émission dans le vert caractéristique de l'oligo (phénylène vinylène).

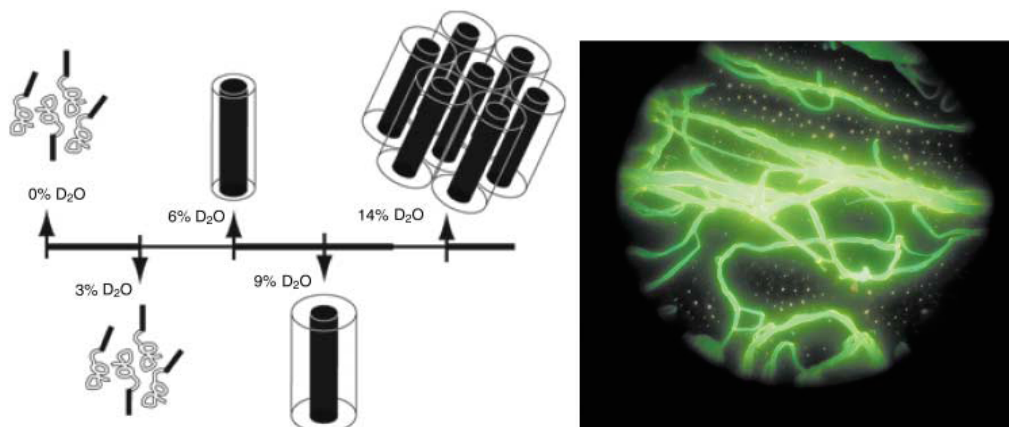


Figure 1-11 Représentation schématique de l'auto-organisation du copolymère OPV-PPG (à gauche). Cliché de fluorescence du copolymère, grossissement x 600 (à droite) [71].

II.B.6 Auto-assemblage par micro-émulsion

La séparation de deux milieux non miscibles s'effectue par émulsion. Celle-ci est instable car les gouttelettes ou domaines formés peuvent coalescer. En revanche, une microémulsion est thermodynamiquement stable. Il s'agit d'un mélange homogène (à une échelle macroscopique) de deux solvants non miscible à l'aide d'un tensioactif. De par leurs propriétés amphiphiles, les tensioactifs vont entrainer la formation de micelles qui vont servir de nano-réacteurs pour la polymérisation. A l'image de l'huile et l'eau (Figure 1-12), une séparation de phase créée par une couche auto-organisée amphiphile est obtenue. Ce mélange est constitué au niveau microscopique de domaines individuels (de dimension typique 10-100 nm) des deux constituants séparés par une monocouche de tensioactif (Figure 1-12). Ces tensioactifs peuvent être anioniques, cationiques, ou bien amphiphiles non-ioniques.

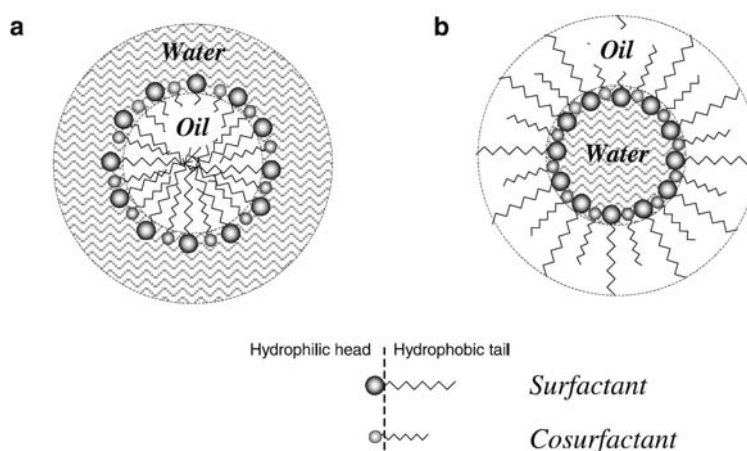


Figure 1-12 illustrations schématiques de micelles de l'huile dans l'eau (a) et de l'eau dans l'huile (b) [72]

Ces micelles peuvent adopter différentes morphologies illustrées sur la Figure 1-13. En fonction des conditions expérimentales (concentration molaire critique (cmc), température, pH ou salinité), elles seront sphériques, lamellaires ou bien cylindriques.

Pour réaliser des nanostructures de polymère en utilisant les propriétés des microémulsions, on peut procéder de la manière suivante :

- 1 - Introduction du tensio-actif dans le solvant et formation des micelles
- 2 - Introduction du monomère qui prend place au sein de celles-ci en modifiant l'équilibre de la solution (sonication par exemple).
- 3 - Ajout de l'agent oxydant qui induit la polymérisation
- 4 - Nettoyage du surfactant.

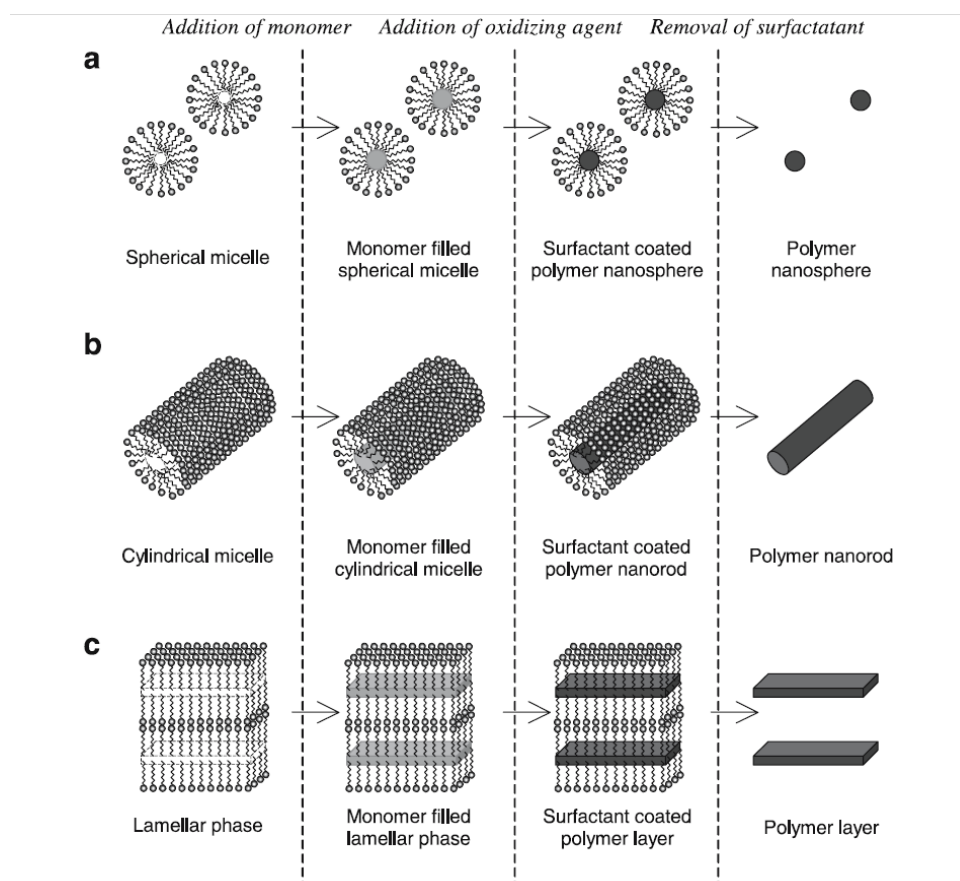


Figure 1-13 Schéma illustrant les différentes morphologies de nano-objets de polymère selon la forme des micelles [72]

Plusieurs types de nanostructures de polymères conjugués ont été préparés de cette manière. Nous pouvons citer en particulier des nanoparticules « sphériques » [73] et des nanotubes [74] de polyaniline , ou encore des nanoparticules « sphériques » [75] ou des nanotubes [76] de polypyrrole.

II.B.7 Auto-assemblage à l'aide de biomolécules

On peut aussi utiliser une interaction polymère conjugué/biomolécule bien choisie et profiter des grandes aptitudes à l'auto-organisation de bon nombre de biomolécules pour générer une nanostructuration des polymères. Nous donnons quelques exemples.

Les interactions intermoléculaires avec des macromolécules biologiques telles l'acide désoxyribonucléique (ADN) et l'acide ribonucléique (ARN) ou encore des protéines permettent ainsi de contrôler l'assemblage de nanofibres de polymères conjugués. Par exemple, Ma et al. ont greffé des monomères d'aniline à un monobrin d'ADN étiré et ils ont montré que l'aniline se polymérise en formant une nanofibre attachée au brin [77, 78].

Des blocs de construction peptide-polymère peuvent devenir des briques élémentaires pour la fabrication de nanofibres de poly(éthylène oxyde) lorsque les peptides s'assemblent entre eux [79].

On peut également synthétiser un polymère sur une vésicule géante (assemblage de lipides). Par manipulation avec une micropipette, celle-ci est déposée sur une surface d'or. Lorsqu'elle est retirée, un nanotube de polymère de 20 à 200 nm de diamètre se forme, entre elle et la surface d'or. Cette technique permet la création de jonction Y [80]. Pour en savoir davantage, on pourra se reporter aux travaux de Nickels et al. qui ont réalisé des nanofils de polyaniline en utilisant l'ADN comme moule (soft-template) [81] ou encore Bazan [82].

III Propriétés des polymères conjugués : apport des nanomatériaux

III.A Structure électronique des polymères conjugués

Les polymères sont des macromolécules formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou plusieurs unités de base unies par liaison covalente. La cellule unité est appelée monomère. Dans un polymère conjugué, le carbone est hybridé sp^2 (ou sp). Le recouvrement longitudinal des orbitales assure la formation de liaisons σ fortes qui créent le squelette de la molécule alors qu'il reste un électron dans l'orbitale $2p_z$ de chacun des atomes de carbone. Ces orbitales forment par recouvrement transverse un nuage d'électrons π délocalisé sur toute la chaîne qui donne au matériau un caractère électronique quasi unidimensionnel (voir Figure 1-14).

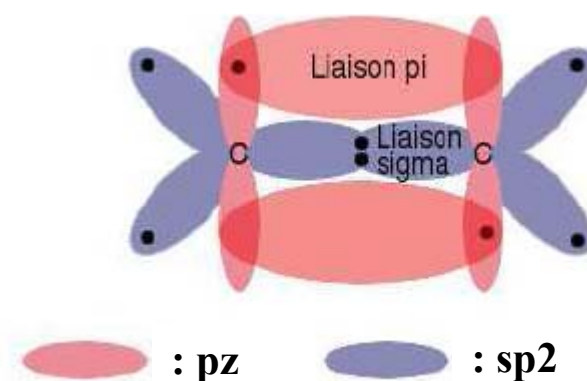


Figure 1-14 Structure orbitale de la double liaison C=C.

Ce sont des matériaux semi-conducteurs dont la largeur de la bande interdite est du domaine du visible (de l'ordre de quelques eV). Une caractéristique importante de ces semi-conducteurs est l'importance des interactions électron-réseau (couplage électron-phonon). L'injection d'un trou ou d'un électron dans ces matériaux entraîne une déformation géométrique locale de la chaîne que l'on nomme selon le nombre de charges polarons ou bipolarons, permettant l'apparition de niveaux à l'intérieur de la bande interdite. La délocalisation électronique ne s'effectue pas sur toute la chaîne et rend ces polymères conjugués semi-conducteurs à l'état neutre. On définit alors une longueur de conjugaison effective le long de laquelle se délocalise le nuage d'électron π . Celle-ci est interrompue par des défauts de types structuraux. Le matériau possède alors une bande liante pleine π et une bande antiliante π vide, conséquence de cette dimérisation (alternance de doubles et simples liaisons). De la longueur de conjugaison dépend la largeur de la bande interdite entre la HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) et la LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Plus celle-ci est importante et plus la bande interdite est faible.

III.B Propriétés électriques

Depuis la découverte de Shirakawa et al [83] qui observèrent que la conductivité de polymères conjugués peut être augmentée de plusieurs ordres de grandeur par dopage pour atteindre des valeurs de 10^3 S/cm et même 10^5 S/cm, ceux-ci sont largement étudiés et exploités pour leur comportement électrique [84]. Les mécanismes responsables du transport électrique ont été identifiés avec un rôle prépondérant de la structure moléculaire et supramoléculaire et du dopage. Une controverse demeure néanmoins quant au modèle de conduction permettant de décrire l'ensemble des caractéristiques électriques (courant DC ou AC, comportement en température et sous champ magnétique) [85-87]. Selon le modèle, le

polymère conjugué y est traité comme un matériau homogène ou inhomogène. Certains polymères conjugués fortement dopés, dans des conditions très particulières, peuvent présenter un comportement métallique.

Cas des nano-objets. L'amélioration de l'ordre (supra)moléculaire, point crucial pour le comportement électrique, a été réalisée sur films minces par étirement. Du point de vue fondamental, c'est notamment dans ce contexte que les nanotubes et nanofils de polymères conjugués présentent un grand intérêt. En outre, des effets de confinement devraient apparaître lorsque le diamètre est comparable à la longueur de localisation (environ 20 nm pour un polymère conjugué proche de la transition isolant-métal). Plusieurs équipes ont mis en évidence l'effet du diamètre. Une tendance observée pour le polypyrrole ou la polyaniline est une forte augmentation de la conductivité à 300 K lorsque le diamètre diminue (Figure 1-15 (a) [88]). L'étude en géométrie 4 contacts de nanofils de PEDOT connectés par dépôt d'électrodes de platine par focus ion beam a confirmé la forte augmentation de conductivité à 300 K et a mis en évidence une évolution du comportement électrique d'un état isolant à un état critique puis métallique du fait de l'amélioration structurale, lorsque le diamètre décroît de 200 nm à 35 nm. Pour les diamètres de 25 et 30 nm, le caractère isolant malgré la conductivité élevée à 300 K provient d'un autre mécanisme. Un effet de confinement électronique est un candidat potentiel (Figure 1-15(b) [36]).

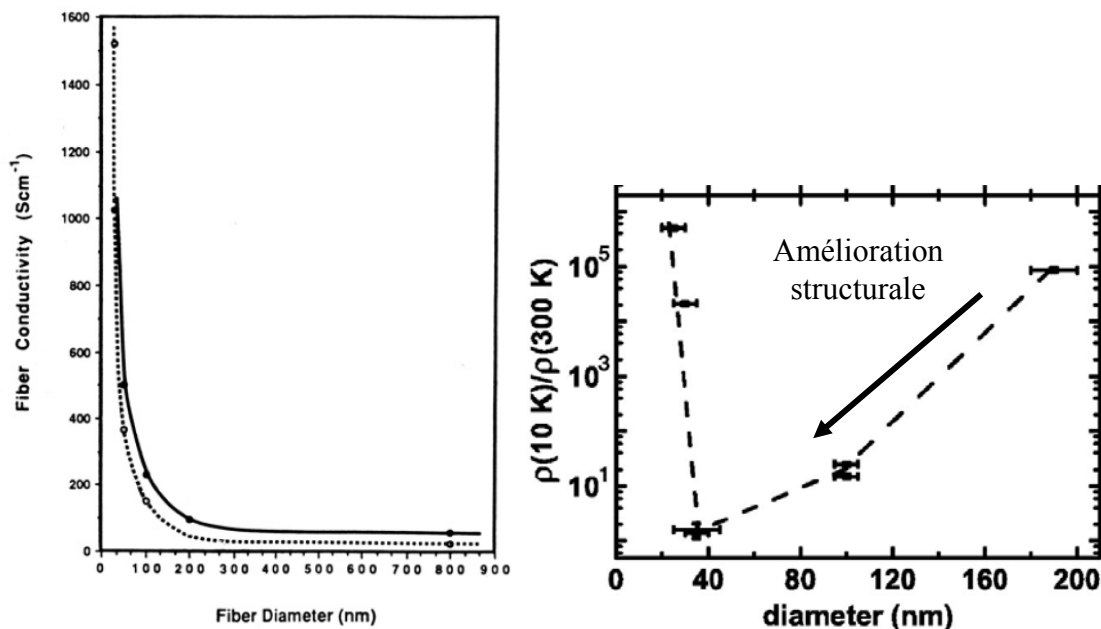


Figure 1-15 (a) Effet du diamètre sur la conductivité à 300 K dans des nanotubes de PPy [88]. (b) Evolution du rapport de résistivité $\rho(10\text{ K})/\rho(300\text{ K})$ en fonction du diamètre de nanofils de PEDOT isolés. [36]

Il est intéressant de noter que ces différentes études ont été effectuées sur des nanofils ou nanotubes synthétisés par méthode « hard template », seule méthode qui permette de contrôler le diamètre de manière reproductible. On peut encore citer le cas particulier de nanofibres de polyacétylène où les nanofibres se forment spontanément mais sans contrôle réel du diamètre [89, 90].

Pour expliquer l'augmentation de la conductivité et sa forte dépendance au diamètre des fils, C.R. Martin et al. [24] ont proposé un modèle où les nanofibres comportent deux zones coaxiales (Figure 1-16) : une couche de polymère « ordonné » à la surface de la fibre et un cœur de polymère amorphe. Ce modèle repose sur les résultats d'étude de la structure dans les nanofils par spectroscopie Raman et infrarouge.

Cette amélioration de la structure (supra)moléculaire à la surface est attribuée à la présence de sites anioniques à la surface des pores de polycarbonate ou d'alumine (sites favorisant la croissance préférentielle du polymère polycationique en surface et donc la formation de nanotubes), ainsi qu'à un effet solvophobique. Cet effet d'orientation préférentielle des chaînes certainement limité à quelques nanomètres disparaît lorsque la distance à la surface des pores augmente.

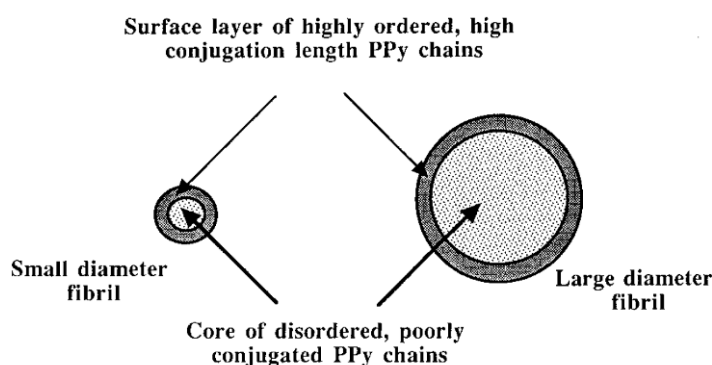


Figure 1-16 Illustration de la morphologie des nanofibres de polymère par méthode Template [24]

III.C Propriétés optiques

Les transitions radiatives observées pour les polymères conjugués proviennent de la transition d'un électron d'une orbitale π vers une orbitale π^* (absorption) ou d'une orbitale π^* vers une orbitale π (émission). Dans les polymères conjugués, le tassement des niveaux d'énergie, d'autant plus important que le segment conjugué est long, est tel que ces transitions se trouvent translaté dans le visible. Il convient de rappeler que les chaînes de polymères ou

d'oligomères, lorsqu'elles sont dispersées en solution, constituent des chromophores organiques largement étudiés et utilisés.

cas du matériau massif et des films minces : La modification des propriétés accompagnant le dopage joue un rôle important pour élucider les mécanismes de dopage et la nature du stockage de charge dans la chaîne polymère [91]. Les propriétés étant fortement liées à la structure moléculaire et supramoléculaire des chaînes de polymère, leur nanostructuration permet de mieux appréhender les mécanismes qui s'y produisent et de détecter d'éventuels effets dus au confinement, ou à la synthèse confinée. Les anisotropies optiques dans les films minces de polymère conjugué font l'objet de nombreuses discussions. L'équipe de Bradley [92] a montré que l'indice de réfraction le long de l'axe des chaînes est supérieur à celui obtenu dans le plan perpendiculaire. Ils déduisent également une plus forte anisotropie optique pour les films alignés que pour les films préparés à la tournette. Heliotis et al. [93] ont étudié l'émission stimulée de films minces de polyfluorène possédant un haut degré d'orientation des chaînes de polymère. Ils ont montré que l'intensité et le seuil d'énergie de l'émission spontanée amplifiée est fortement dépendante de la polarisation de l'excitation et de l'alignement des chaînes.

On trouve quelques études des propriétés optiques de nanofils uniques de polymère conjugué. Celles-ci utilisent un microscope confocal [94, 95] parfois associé à un montage femtoseconde [94] ou à un microscope à (épi)fluorescence [95] [96]. Il est également possible d'utiliser un microscope à champ proche (SNOM) [97, 98].

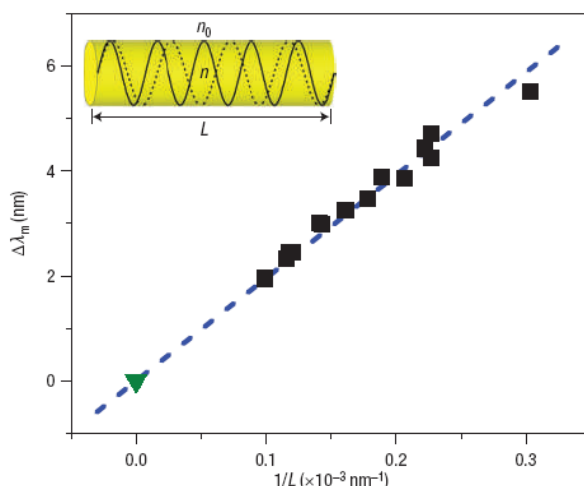


Figure 1-17 Décalage de l'émission (par rapport à 460 nm) en fonction de l'inverse de la longueur pour 14 nanofils (carrés noirs) le triangle vert est l'extrapolation pour un nanofil de longueur infinie. Insert : description schématique d'un nanofil agissant comme une cavité Fabry-Pérot.[99]

Récemment, l'équipe de Redmond à Cork a mis en évidence un effet laser sur des nanofils de polyfluorène [99]. Ils montrent que les nanofils se comportent comme une cavité Fabry-Pérot (Figure 1-17), le décalage de longueur d'onde d'émission étant inversement proportionnelle à la longueur du fil.

Comme le montre la Figure 1-18, en pompant au dessus d'un certain seuil d'énergie, le spectre d'émission se resserre autour d'un pic unique de largeur équivalente à la largeur due à l'appareillage. Ce comportement est caractéristique d'un laser mono-mode.

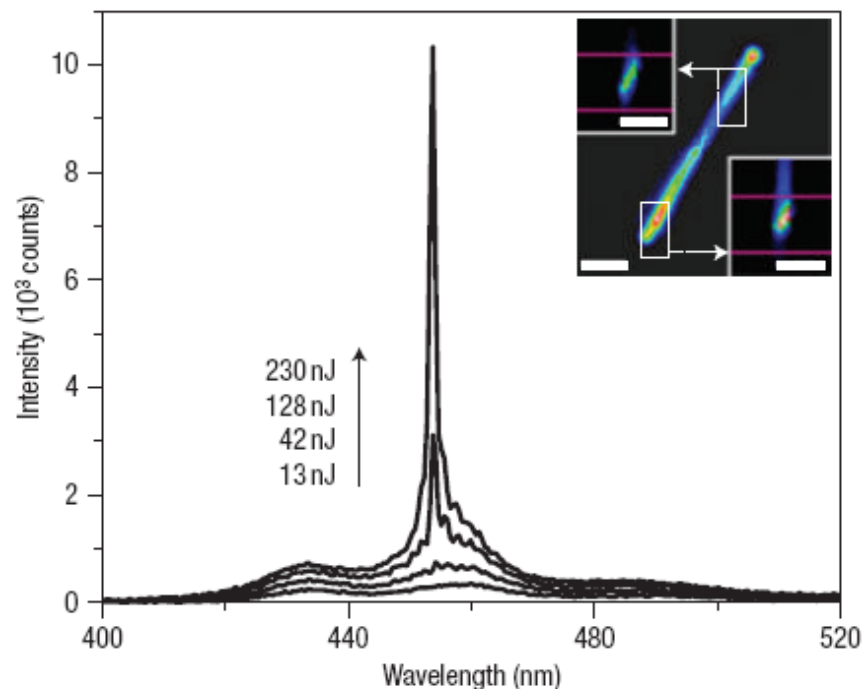


Figure 1-18 Spectres d'émission à la pointe d'une nanofibre de PFO, l'effet d'émission stimulée apparaît lorsque la puissance du laser de pompage dépasse un certain seuil. Insert : image d'émission d'un fil, échelle : 2 μm [99].

Cette équipe a également réalisé des observations en microscopie optique polarisée qui révèle un caractère biréfringent pour ces nanofibres. Un dichroïsme d'émission est mis en évidence avec l'axe des fils comme direction privilégiée lors d'une étude de photoluminescence au SNOM [98].

D.H. Park et al. [32] ont noté des différences sur les spectres de photoluminescence en fonction de la température de synthèse du poly(3-méthylthiophène) (P3MT). Ils notent un amincissement des bandes ainsi qu'une diminution de l'intensité des répliques vibroniques lorsque la température de synthèse est plus faible.

A l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, notre équipe a étudié les propriétés optiques, particulièrement d'absorption et de luminescence, de nanofibres de PPV [100]. F. Massuyeau a montré des modifications importantes des propriétés de photoluminescence du PPV lorsqu'il est nanostructuré. En particulier, on peut citer un rendement quantique deux fois plus important pour les nanotubes de PPV que pour les films et une modification importante du spectre d'émission selon la morphologie film, nanofils, nanotubes avec dans ce dernier cas, l'apparition d'une nouvelle bande dite « S » située à haute énergie qui est associée à un déclin très lent (Figure 1-19) [101].

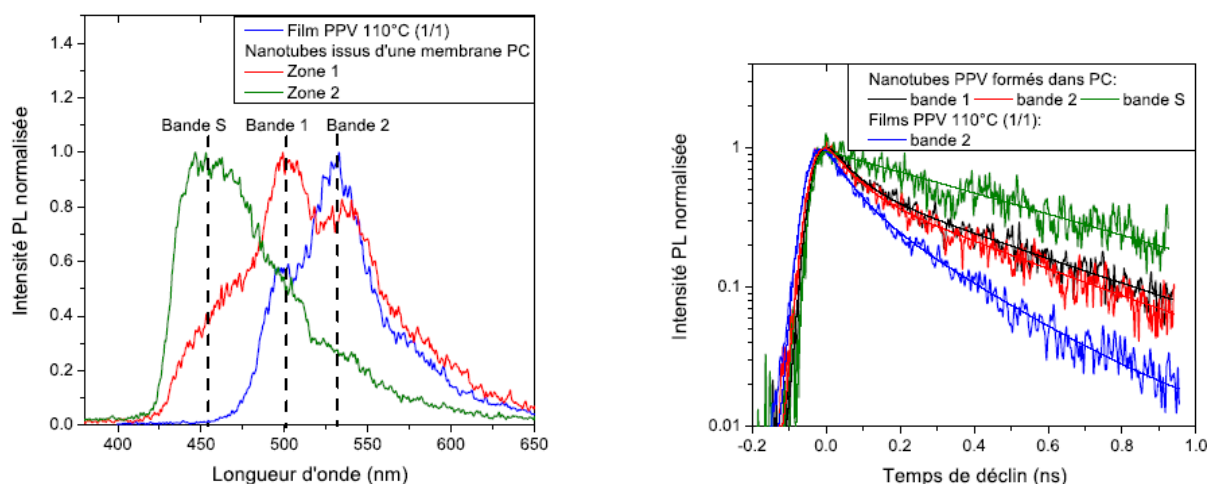


Figure 1-19 A gauche : spectres de PL des nanotubes de PPV obtenus en deux zones distinctes de l'échantillon et spectres du film de PPV 110°C. A droite : Déclins de PL des nanotubes de PPV sur les deux zones et du film pour différentes bandes d'émission. Les nanotubes sont élaborés dans les membranes PC 200 nm ; $\lambda_{exc}=400$ nm.

III.D Propriétés mécaniques

Il existe un nombre croissant d'études des propriétés mécaniques des nanofils et nanotubes, tous matériaux confondus. Pour une revue sur les propriétés mécaniques des nanofibres (métaux, semi-conducteur et polymère), on peut consulter le travail de Tan [102]. Concernant les nanofibres organiques et plus précisément de polymère conjugué, le nombre d'études est en revanche très limité. Les premiers travaux réalisés sur des nanotubes de polypyrrole élaborés par méthode « hard template » ont été réalisés à l'Université catholique de Louvain par S. Cuenot, maintenant à l'IMN [103, 104]. Il a mesuré par flexion 3 points le module d'Young de nanotubes de PPy. Par ailleurs, des modèles théoriques sont aussi développés pour expliquer les mesures (Zhou [105] et Sun [106]).

IV Applications des polymères conjugués : apport des nanomatériaux

Le domaine « phare » d'application des polymères conjugués aujourd'hui concerne l'utilisation de leurs propriétés optiques pour l'affichage via la réalisation de diodes électroluminescentes organiques (« OLED »). Dans cet esprit, même si il est encore un peu tôt pour parler d'applications, on compte beaucoup sur les propriétés photovoltaïques des PC pour la réalisation de cellules solaires plastiques. Du côté de l'utilisation des propriétés électroniques, on trouve quelques applications niches comme par exemple des films antistatiques utilisés en packaging...Même si on en a beaucoup parlé par le passé, les recherches sur l'électronique plastique sont plutôt tournés actuellement vers les cristaux organiques que vers les PC. Enfin, les propriétés électrochimiques des PC sont prometteuses pour des applications en tant que batteries ou supercapacités.

On retrouve les mêmes domaines d'applications pour les nanofibres de polymères conjugués, bien qu'il n'existe pas à proprement parler aujourd'hui d'applications commerciales des nanofibres de polymères conjugués. Ces domaines sont représentés sur la Figure 1-20. Au delà des effets liés au confinement, on espère aussi pouvoir tirer profit du rapport surface/volume largement augmenté par rapport au cas de films. Nous détaillons un peu ces perspectives par la suite.

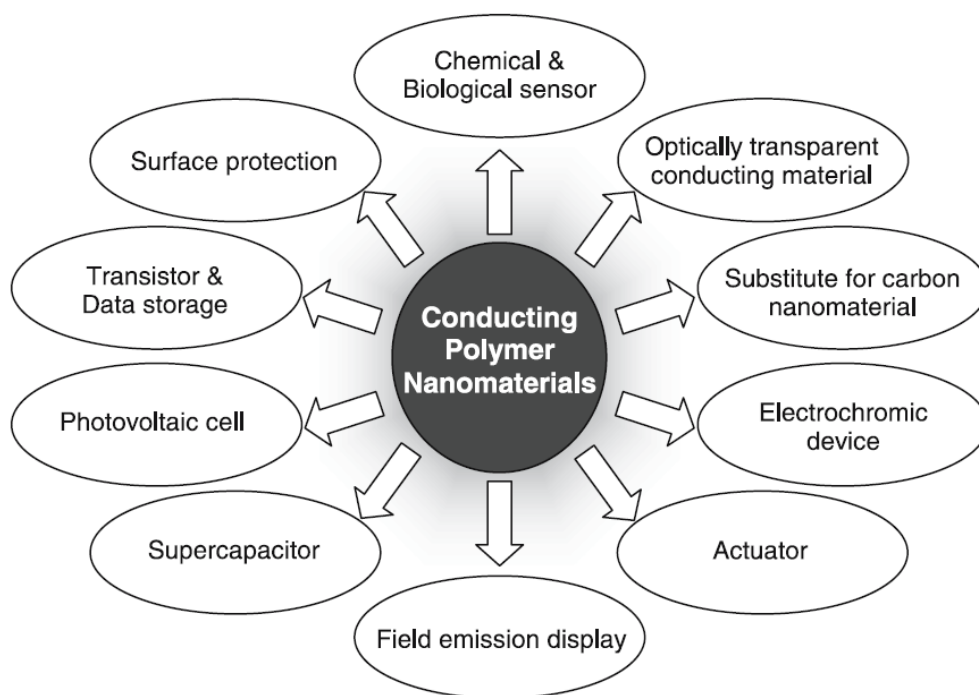


Figure 1-20 Domaines d'application des nanomatériaux de polymères conjugués [72].

IV.A Capteurs chimiques et biologiques

En premier lieu, nous évoquons les capteurs chimiques [107] et biologiques [108] qui constituent un domaine d'application majeur des polymères, en particulier des polymères conjugués où le PPy [109] et la PANI [110] sont les plus utilisés. Ceci provient d'une part, du point de vue détection, des fortes modifications des propriétés physiques, chimiques ou physico-chimiques de ces polymères en présence de certaines molécules, d'autre part de leur capacité d'immobilisation des espèces responsables de la détection. La grande variété des polymères ainsi que la possibilité de les fonctionnaliser permet de détecter un très grand nombre de molécules et biomolécules, ouvrant une porte vers le « nez électronique ». Le principe de détection de ces capteurs peut être basé sur un changement de couleur, de transmittance, de conductivité électrique, de comportement électrochimique. Pour des revues, on pourra se référer à *Polymers in sensor applications* [111].

Apport des nanomatériaux. Dans ce domaine des capteurs à l'état solide, l'apport de nanostructures comparativement aux films minces permet de relever certains des challenges actuels :

- une plus grande sensibilité du fait du plus grand rapport surface/volume [107],
- l'utilisation d'une plus faible quantité d'analyte [112],
- une détection plus rapide du fait de la diffusion rapide de l'analyte [113].

Concernant les nanofils ou nanotubes de polymères conjugués, deux stratégies différentes sont développées pour exploiter leurs spécificités : sous forme d'un réseau de nanotubes dans une membrane ou comme nanofils/tubes intégrés dans un dispositif à géométrie planaire.

IV.B Les Afficheurs

IV.B.1 OLEDs, PLEDs

La recherche sur les OLED a significativement contribué à tirer la recherche sur ces matériaux. Le premier brevet concernant les dispositifs d'affichage a été déposé par Kodak en 1987 et la première commercialisation date de 1997. De faibles dimensions, ils sont utilisés dans les dispositifs portables tels que les téléphones. Les premiers téléviseurs écrans plats à base de petites molécules organiques OLED (organic light emitting diode) ont été

commercialisés par Sony puis LG Display en 2007. Très récemment, Samsung a annoncé être prêt à commercialiser des écrans plats organiques de 14,1 et 31 pouces avec une définition haute résolution, un contraste de 1000000:1 et une épaisseur de 8,9 mm ainsi que des écrans souples d'épaisseur 0,05 mm et écrans partiellement transparents [114, 115]. Ces exemples mettent en évidence certains des points forts des OLED pour concurrencer les actuels écrans LCD à base de cristaux liquides mais aussi pour ouvrir de nouveaux débouchés. On peut encore citer une brillance supérieure et l'absence de rétro-éclairage, un angle de vision supérieure à 160°. Les progrès réalisés au cours de la dernière décennie concernent les molécules et polymères émetteurs eux-mêmes à base de dérivés du PPV et du polyfluorène d'une part, la technologie de packaging d'autre part. Ces progrès rendent d'ores et déjà compétitifs les OLED pour nombre d'applications comme nous pouvons le voir dans l'interview récente de M. Baldo du M.I.T. [115]. Ces progrès ont permis d'améliorer deux des principaux défis : la stabilité de l'émission et l'efficacité d'émission des OLED. Des améliorations doivent encore être apportées pour les OLED bleus. Les nouveaux venus sont les PLED pour « Polymer light emitting diode » (Figure 1-21). L'électroluminescence des polymères conjugués a été observée pour la première fois en 1990 dans le PPV [116]. Les PLED ont l'avantage sur les OLED de proposer une luminosité 50% plus importante que les OLED à l'aide d'une seule couche de polymère contre plusieurs couches de molécules organiques. Surtout, leur coût de mise en œuvre en solution est bien plus faible que pour les petites molécules organiques nécessitant une technique sous vide [117-119]. La société Canon a déjà réalisé des écrans de téléphone portable basés sur cette technologie. L'un des challenges consiste à améliorer l'injection de charges tout en assurant la balance entre flux d'électrons depuis la cathode et flux de trous depuis l'anode, de manière à optimiser la recombinaison électron-trou dans la couche émettrice du polymère émetteur. C'est la raison pour laquelle des couches intermédiaires ont été ajoutées entre la couche de polymère émettrice et les électrodes (pour une revue : [120]). Des progrès ont été réalisés récemment [121, 122] mais l'efficacité quantique interne reste inférieure à celle des OLED qui avoisine 100% [123].

Apport des nanomatériaux. Les nanomatériaux de PC sont d'ores et déjà présents dans ce domaine sous la forme de multicouches et de nanocomposites. Les performances fortement améliorées ces dernières années proviennent notamment de la nanostructuration des polymères conjugués. Plusieurs stratégies de nanostructuration ont été développées. Concernant l'optimisation de l'injection de charges, une stratégie de multicouches identique à

celle pour les OLED est adoptée avec des couches injectrices et une couche émissive d'épaisseur inférieure à 100 nm (Figure 1-21).

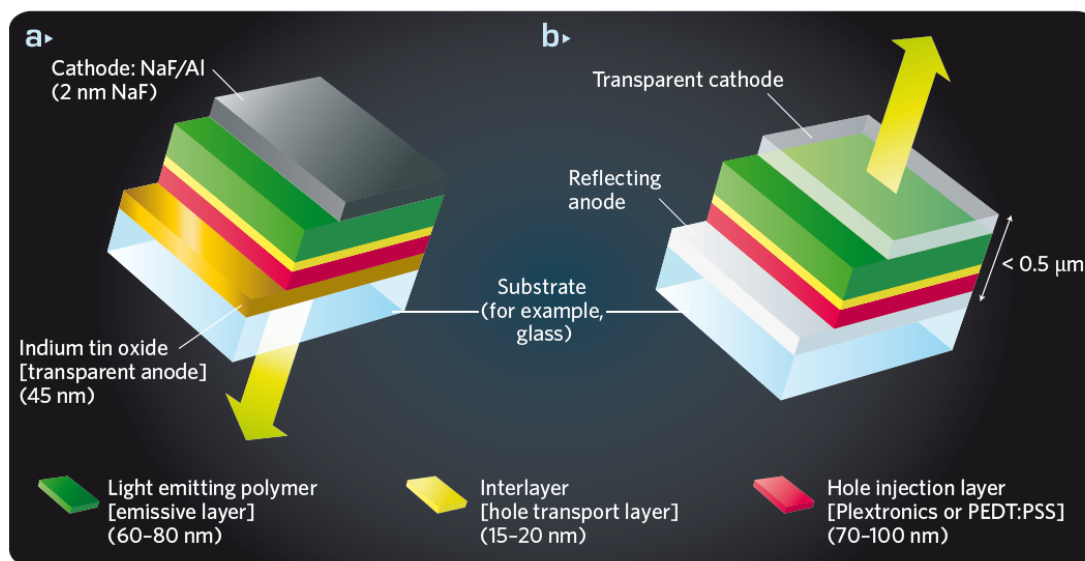


Figure 1-21 Structure d'une PLED. Conception pour émission par face inférieure (a) ou supérieure (b) [115]

Cette stratégie multicouches se heurte néanmoins à la redissolution des couches déjà déposées lorsque la nouvelle couche utilise un même solvant [124, 125]. Cela restreint par conséquent les combinaisons possibles. Pour y remédier, plusieurs stratégies ont été développées, utilisant notamment des matériaux « cross-linkable » (interpénétrés), une couche tampon intermédiaire [126], des nanocomposites incorporant des quantum dots [127] ou utilisant des dendrimères comme gaines pour les molécules organiques (société Opsys, spin-off d'Oxford University). Dans cette problématique, on peut encore citer le projet ANR franco-taiwanais Nanormade entre l'IMN et deux universités taiwanaises dont l'objectif est de mettre en œuvre des nouvelles stratégies de nanostructuration par confinement « template » de couches pour comprendre les mécanismes mis en jeu et optimiser les rendements de photoluminescence pour intégration dans une structure PLED [« Matériaux organiques nanostructurés pour la fabrication de diodes électroluminescentes » ANR blanche franco-taiwanaise, 2009-2011 Coordonateurs : S. Lefrant (IMN) et C.S. Hsu (National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan)].

IV.B.2 Autres technologies d'afficheurs

Dispositifs électrochromes, « e-paper ». L'électrochromisme est défini comme le changement de couleur réversible d'un matériau par le biais d'un champ électrique. Il n'y a

pas d'émission par électroluminescence mais changement de couleur par modulation du gap via le dopage du polymère. L'utilisation de polymères conjugués dans les dispositifs électrochromes présente les avantages, par rapport à d'autres matériaux, d'un changement de couleur rapide, d'un fort contraste, d'un gap modulable. Le type d'afficheurs visé est l'écran souple et éventuellement le papier électronique (e-paper). Là encore, la simplicité de mise en œuvre en solution et le faible coût en résultant en font des candidats crédibles. Des dispositifs électrochromes ont été réalisés récemment en utilisant des nanotubes de PEDOT (Figure 1-22) [128]. Cette configuration en nanotube avec des parois de PEDOT d'épaisseur 10 à 20 nm permet une diffusion rapide des contre-ions durant la réaction d'oxydo-réduction. Il en résulte des changements de couleurs qui s'opèrent en moins de 10 ms contre 20 ms en géométrie de films minces. De plus, la longueur micrométrique des nanotubes du fait de l'épaisseur de la membrane nanoporeuse de polycarbonate produit une forte coloration, contrairement au film.

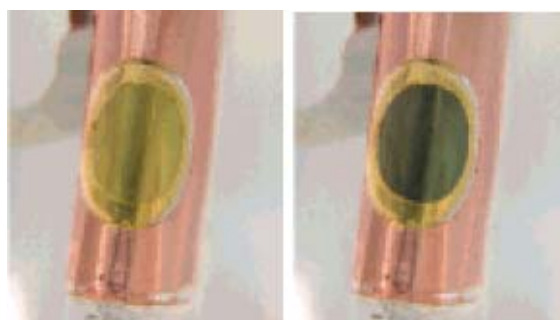


Figure 1-22 Images de nanotubes de PEDOT en membrane de polycarbonate dans l'état oxydé (gauche) et dans l'état réduit (droite)[128]

IV.C Nano-électronique organique, nano-composants

Le développement de dispositifs électroniques organiques intégrables sur support – de préférence flexible – est le point de passage incontournable pour un certain nombre de nouvelles applications où le caractère flexible et le faible poids sont primordiaux. C'est aussi une voie très intéressante pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques à **fort niveau d'intégration** combinant par exemple OLED et OFET (organic field-effect transistor) [129, 130]. Ainsi, la faisabilité de combiner en un même dispositif (appelé OLET : organic light emitting transistor) la commutation électrique d'un transistor à effet de champ organique et l'émission de lumière a été démontrée [131]. Ces notions de forte intégration et de multifonctionnalité des composants sont clairement évoquées dans le carnet de route pour la nanoélectronique [132] comme stratégie alternative qui permette de « contourner » la course

aux composants toujours plus petits. On peut également noter que les petites molécules organiques ont été davantage utilisées jusque-là que les polymères conjugués (dérivés du polythiophène, du polyfluorène, du poly(phénylène-vinylène) et du poly(arylène-vinylène). Facchetti et al. ont montré un effet original : l'augmentation de mobilité dans des transistors à effet de champ avec la diminution de la longueur du canal [133]. Ce phénomène est l'inverse de celui observé pour les transistors réalisés avec des films minces de silicium. Il convient de préciser que les rendements quantiques externes d'électroluminescence de ces OLET demeurent faibles pour l'instant ($6.10^{-3}\%$ [134] ; 0,8% [135]). La raison en est la faible luminescence des matériaux utilisés dans les OFET et inversement, la faible mobilité des charges dans les matériaux luminescents.

Des portes logiques et des commutateurs à base de films minces de polymères conjugués ont également été réalisés (Figure 1-23, [136-138]). Les polymères conjugués sont également envisagés comme matériau support pour le stockage de données. A la différence des mémoires à base de silicium qui utilisent l'accumulation de charges pour passer d'un état 0 à un état 1, les mémoires à base de polymère conjugué réalisées à ce jour enregistrent les données grâce à une réponse électrique bistable lorsqu'une tension électrique leur est appliquée. Un film mince de polythiophène orienté est utilisé [139]. Il présente deux états conducteurs qui dépendent du sens de balayage en tension. Le changement de l'état conducteur induit également une modification d'intensité en photoluminescence entre une valeur haute et une valeur basse. La photoluminescence devient ainsi un outil pour détecter l'état ON/OFF.

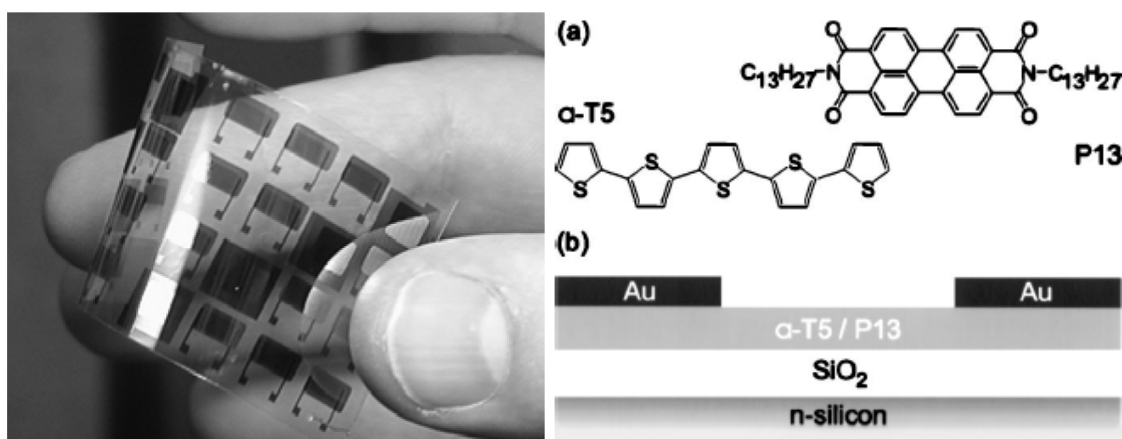


Figure 1-23 Photo de transistor organique à effet de champ[138] (gauche). (a) structure moléculaire de α -5T et P13. (b) Schéma de la structure de LEFET consistant en une coévaporation d'un film mince de α -5T et P13 [140].

Apport des nanomatériaux.

Il y a encore très peu de travaux utilisant les nanofils ou nanotubes comme nanocomposants (voir exemples ci-dessous). Mais, l'apport des nanofils ou nanotubes organiques par exemple comme capteurs organiques ou encore comme systèmes multifonctionnels (éventuellement hybrides, voir partie III de ce chapitre) relèvent de la nécessité d'aller vers un **fort niveau d'intégration** évoqué ci-dessus. Concernant les polymères conjugués, un facteur limitant les performances est la faible qualité structurale après préparation par technique de spin-coating. L'amélioration de la structure (supra)moléculaire ayant été démontrée lors de l'élaboration de nanofils de polymères conjugués par méthode template, il s'agit d'une piste à explorer. On peut tout de même signaler la réalisation d'un commutateur optique par Hu et al. à partir d'un nano-pilier de polymère conjugué (dérivé du Poly(p-phénylène éthylène)) de 20 nm de diamètre et 40 nm de long, connecté entre deux électrodes d'or [141]. Sous éclairage, le nano-pilier laisse passer le courant. Le changement de résistance mesuré est ultra-rapide et réversible. Plus récemment, l'équipe de Redmond [142, 143] a montré un effet similaire sur un nanofil de poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(bi-bithiophène)] (F8T2) de plus grande longueur (20 μm) déposé sur un substrat de verre où des électrodes d'or ont été préalablement lithographiées. Cet effet de commutation est illustré sur la Figure 1-24 qui présente les courbes courant-tension....

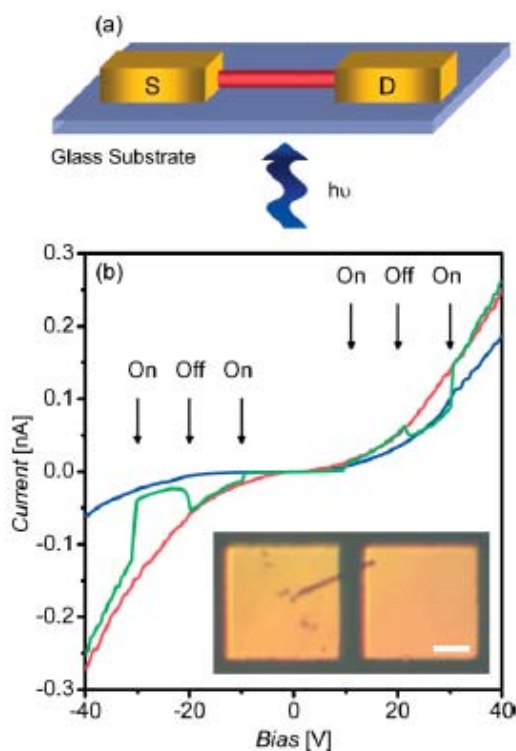


Figure 1-24 (a) schéma du système de photodétection; (b) courbe I-V d'un nanofil de F8T2 en fonction sous éclairage à 405 nm (rouge) et dans l'obscurité (bleue). L'insert présente une image optique du système (échelle : 10 μm) [142]

IV.D Dispositifs photovoltaïques de 3^{ème} génération

Une autre application qui profite des avancées réalisées pour les technologies OLED-PLED est le domaine du photovoltaïque organique. Bien qu'ayant significativement progressé ces dix dernières années, cette application est moins mature que les OLED. Ses atouts potentiels sont le faible coût de fabrication sur de grandes surfaces, le faible poids des cellules solaires, la flexibilité mécanique, des couleurs variées – ou même la transparence- pour l'intégration dans le paysage urbain, de meilleures performances en éclairage de faible intensité et lumière indirecte. Ces spécificités ouvrent pour les cellules solaires polymères des domaines d'utilisation interdits aux cellules solaires silicium tels que leur incorporation dans les textiles, le papier mural, les fenêtres fonctionnelles (« smart materials ») ou comme feuillet enroulable à déployer pour les dispositifs électroniques portatifs (Figure 1-25). Des efficacités de conversion de puissance en laboratoire dépassant 6% (certifiées) ont été reportées par les sociétés Plextronics (Pittsburgh, USA) et Konarka Technologies (Lowell, USA). Les spécialistes estiment que ces dispositifs seront commercialisables lorsque l'efficacité de conversion atteindra 5% en dispositif commercial (10% en laboratoire). L'amélioration de la stabilité des composés organiques sous exposition solaire (environ mille heures en conditions d'éclairement standard) est l'autre défi, une durée de vie de 3 à 5 ans étant commercialement requise pour les applications « smart » et de 10 ans pour être compétitive avec les cellules solaires pour la production électrique à grande échelle. Les progrès réalisés dans ce domaine pour les OLED, en particulier concernant le packaging, sont prometteurs. Un coût de production d'environ 50\$/m² constitue un objectif.



Figure 1-25 Prototypes développés par la société Solarmer Energy. Les cellules solaires polymères flexibles sont intégrées à une sacoche ou combinées avec un GPS [115].

A ce jour, plusieurs architectures de cellules solaires organiques ont été fabriquées. La première étant une simple couche de polymère (Figure 1-26-a). Cette architecture révèle une forte tendance à recombinaison des électrons et trous photogénérés. Cette recombinaison, même dans l'hypothèse où des porteurs libres seraient créés, est favorisée par les faibles mobilités de ces porteurs. La mise en place d'une double couche (Figure 1-26-b) constituée d'un donneur et d'un accepteur a amélioré les performances par une meilleure dissociation de l'exciton formé. Néanmoins le libre parcours moyen des charges, de 4 à 20 nm dans les polymères conjugués, ne permet pas aux porteurs formés dans le cœur de la couche de polymère d'atteindre l'interface ou l'électrode. L'architecture qui actuellement permet d'obtenir le meilleur rendement est l'hétérojonction en volume (Figure 1-26-c), qui a permis à la société Sharp de fabriquer en 2008 une cellule solaire avec un rendement de 3,8 % pour une cellule de 2mm de côté. Des rendements supérieurs ont déjà été obtenus mais seulement sur de petites surfaces.

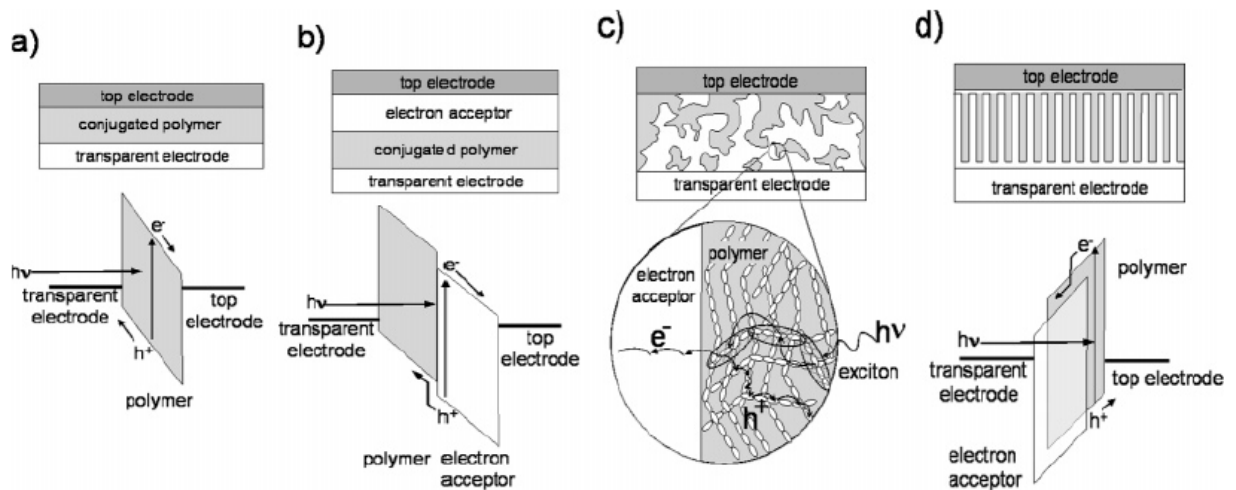


Figure 1-26 Quatre architectures de cellules photovoltaïques à base de polymères conjugués. (a) simple couche, (b) double couche, (c) hétérojonctions en volume, (d) hétérojonction interdigitées [144].

Apport des nanomatériaux. Un point crucial est de réduire autant que possible la distance entre l'endroit où le photon est absorbé et les électrodes. Pour cela, diverses stratégies faisant appel aux nanomatériaux ont déjà été mises en œuvre ou sont envisagées. Une stratégie très utilisée consiste à introduire des fullerènes C_{60} ou des dérivés du C_{60} contribuent à la dissociation de l'exciton et jouent le rôle d'accepteur dans la couche active. Une autre stratégie illustrée Figure 1-26-d, consiste à maximiser la surface de l'hétérojonction couche active-électrodes par des réseaux interdigités. Kannan et al. [145], ont estimé que cette

géométrie permet une amélioration des performances si la distance entre nanofils est de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion des excitons dans le polymère conjugué considéré, à savoir environ 20 nm pour le MEH-PPV. Concernant les cellules flexibles, les nanomatériaux à base de polymère conjugué peuvent également intervenir au niveau des électrodes éventuellement transparentes. Ainsi, J. Jang et al. ont réalisé des films minces hautement transparents et conducteurs en intégrant des nanoparticules cœur-coquille PPy-PMMA dispersées dans une matrice PMMA [146]. La coquille de PMMA permet d'éviter l'agrégation des nanoparticules de PPy lors de leur synthèse. Exploitant une température de transition vitreuse (T_g) du PMMA nanométrique de la coquille inférieure à la T_g du PMMA massif, ils favorisent la percolation des nanoparticules de PPy par un recuit à une température inférieure à la T_g du PMMA massif sans perdre les propriétés de transparence, la percolation étant requise pour une bonne conduction électrique.

IV.E Autres domaines d'applications

Les polymères conjugués sont également d'excellents **actionneurs**. Ceci provient de la variation de volume réversible qu'ils affichent lors du dopage et dédopage. Ils bénéficient également d'autres avantages tels que leur grande solidité, leur faible tension de fonctionnement, leur biocompatibilité. Dès 2000, Jager et al. ont montré la réalisation de « micro-muscles » à base de PPy [147]. L'apport d'une épaisseur sub-micrométrique pour l'actuation de films minces est la rapidité de réponse mécanique au stimulus électrique ou électrochimique.

La **protection anticorrosion ou antistatique de surfaces** a été l'une des premières applications commerciales des polymères conjugués. En effet recouvrir un métal d'une couche de polymère permet d'éviter tout risque de corrosion. Le polypyrrole et la polyaniline ont été utilisés pour de telles applications [148], [149].

Les **supercapacités** peuvent également être fabriquées à partir de polymères conjugués et possèdent dès lors une haute densité d'énergie capacitive pour faible coût. La problématique et l'apport des nanomatériaux sont sensiblement identiques à ceux évoqués pour les cellules photovoltaïques avec la conception de réseaux inter-pénétrés pour optimiser, ici, les temps de charge et décharge. La faible durée de vie et la faible vitesse de transport des ions sont les facteurs limitant des développements actuels. Pour améliorer ces performances, les polymères conjugués sont le plus souvent associés aux nanotubes de carbone [150, 151].

V Nano-objets 1D «hybrides» à base de polymères conjugués

Avant tout, il convient de préciser que le terme « hybride » doit être compris ici au sens de « multi-composants », sens plus large que celui souvent adopté par la communauté scientifique travaillant sur les matériaux hybrides organique-inorganique. Dans le cadre de cette thèse où le matériau-clé est le polymère conjugué, le terme « hybride » inclut donc les systèmes à base de deux polymères ou plus et plus généralement organique-organique.

Comme nous venons de le voir les nano-objets 1 D sont très étudiés pour leur propriétés et nombreuses potentialités d'applications. D'ores et déjà, la communauté scientifique s'intéresse à des nano-systèmes plus complexes constitués non plus d'un mais de plusieurs matériaux. La finalité est d'obtenir soit de nouvelles propriétés, soit des fonctionnalités multiples. Comme indiqué Figure 1-27, les études concernant les nanofils « hybrides » sont de plus en plus nombreuses avec plus de 60 publications contenant les mots clés « hybrides » et « nanowire » pour la seule année 2008. Ce qui représente plus de 30% du total.

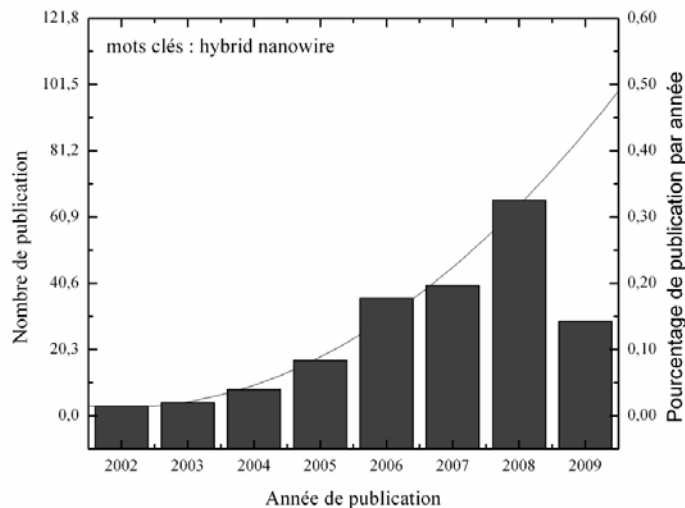


Figure 1-27 Nombre de publications par an concernant les nanofils hybrides (au 15/06/2009). Statistique réalisée sur ISI Web of Knowledge.

Ces nouvelles fonctionnalités peuvent être obtenues en créant différentes architectures de nanostructures et en les assemblant de toutes les manières imaginables. La Figure 1-28 présente schématiquement les principales architectures possibles de nanofils à base de

polymères conjugués. Nous présentons dans cette partie quelques exemples marquants de réalisations selon ces trois géométries.

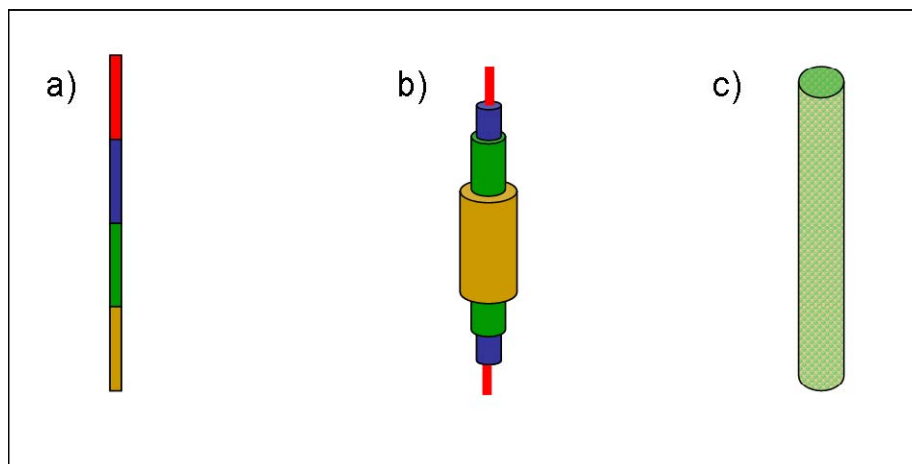


Figure 1-28 Principales architectures de nanofils hybrides à base de polymères conjugués : a) nanofils multisegmentés, b) nanofils coaxiaux et c) nanofils-nanocomposites.

V.A Nanofils multisegmentés organique-inorganique

Diverses types de nanofils bisectionnés métal-polymère conjugué ont été élaborés par électrochimie en stratégie template [152-158]. Les équipes de S. Demoustier [153] et Mallouk [154] ont également montré la réalisation de nanofils tri-segmentés de PPy/Au/PPy par méthode template mettant en jeu un procédé électrochimique en voltamétrie cyclique. Un tel procédé possède l'avantage de pouvoir contrôler parfaitement la longueur de chaque segment. Par la suite, l'équipe de C. Mirkin a montré l'exploitation par auto-assemblage de ces nanofils PPy-Au [155]. En exploitant le caractère hydrophile de l'or et hydrophobe du polypyrrole et en modulant la longueur de chaque segment, il est possible de réaliser des superstructures sphériques ou bien tubulaires, comme le montre la Figure 1-29. La membrane nanoporeuse joue un rôle important dans cet assemblage en pré-alignant les nanofils avant son élimination. Son élimination doit également être suffisamment douce pour conserver ce pré-alignement. Les interactions de van der Waals entre segments organiques d'une part et la répulsion stérique entre les parties métalliques d'autre part gouvernent la forme de ces superstructures.

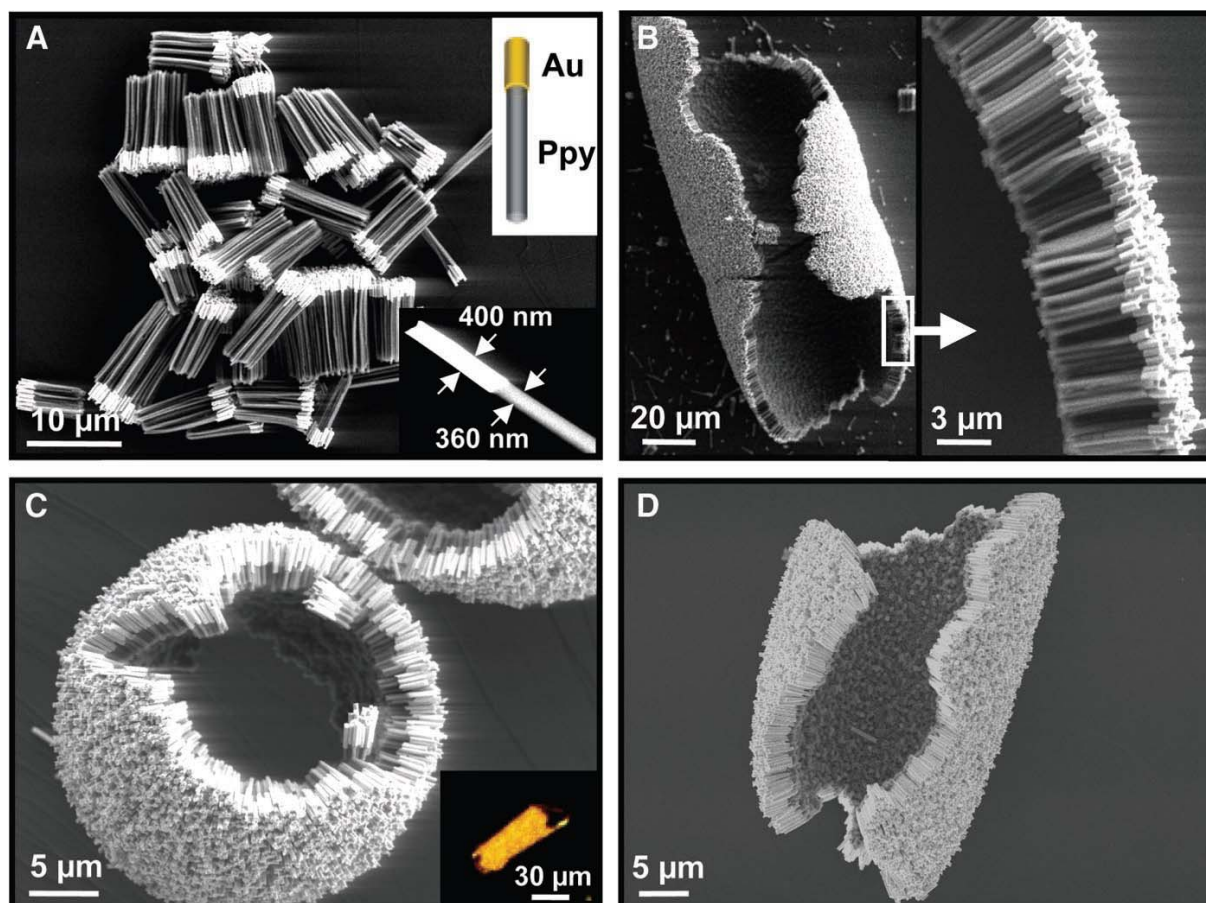


Figure 1-29 Auto-assemblage de nanofils de PPy-Au [155]

Whitesides et al. ont réalisé des nanofils bisegmentés Au-PANI en introduisant une monocouche de thioaniline par auto-organisation moléculaire (self-assembled monolayer « SAM ») pour amorcer l'électropolymérisation de l'aniline sur le nano-pilier d'or (Figure 1-30 [156]) et renforcer éventuellement la tenue mécanique de l'interface, point faible de ces structures multisegmentées. Cette stratégie a également été développée par l'équipe de S. Demoustier-Champagne pour réaliser des tricouches Au-PPy-Au avec une SAM d'alkylthiols à l'interface [157]. La nature des interactions entre la SAM et le métal d'une part, entre la SAM et le polymère conjugué d'autre part, conditionne le comportement électrique de l'interface. Autre structure multisegmentée, des nanofils multi-segmentés de Pt-PPy-Au et Au-PPy-Pt-PPy-Au [157]. Les mesures électriques réalisées révèlent une conduction par saut selon le modèle Variable Range Hopping proposé par Mott. A température ambiante, les caractéristiques I-V sont ohmiques et la conductivité ne diffère pas de celle d'un matériau massif, à savoir $0,04 \text{ S.cm}^{-1}$ pour un taux de dopage inférieur à 13%.

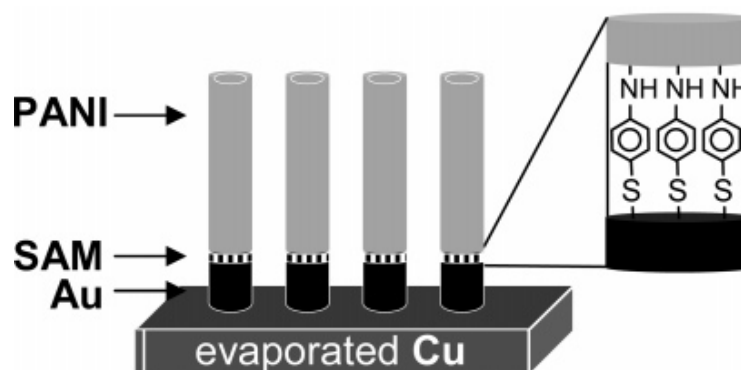


Figure 1-30 Schéma de nanofils multisegmentés Au-PANI utilisant une monocouche autoassemblée pour assurer la cohésion métal polymère [156]

En utilisant une technique assez similaire, il est possible de fabriquer des structures cylindriques ayant un rapport d'aspect inférieur à 1. En synthétisant des nanofils multisegmentés de Cu-Au-[PPy ou PANI], puis en gravant le cuivre qui sert de segment sacrificiel, Elnathan et al. ont réalisé des nanodisques multi-segmentés de Au-PPy, Au-PANI ou encore PPy-PANI [158].

L'équipe de C. Mirkin a réalisé une diode à partir d'un fil unique multisegmenté contenant du polypyrrole [159]. En se basant sur le même procédé de synthèse par cyclo-voltamétrie, ils ont introduit une couche semi-conductrice de cadmium entre l'or et le PPy dans des nanofils Au-PPy-Au. Lors de l'application d'une différence de potentiel, la réponse asymétrique et non linéaire de ce dispositif est caractéristique d'un effet Schottky (Figure 1-31). Lors de la montée en tension, les trous migrent depuis le PPy vers le Cd, la tension de seuil est de 0,15 V. Lors de la descente en tension, le courant ne peut passer tant que la tension de bias ne surpasse pas la barrière de potentiel (-0,61V). Ce type de diodes pourrait être utilisé en limitation de tension et en prévention de saturation des transistors pour la nanoélectronique.

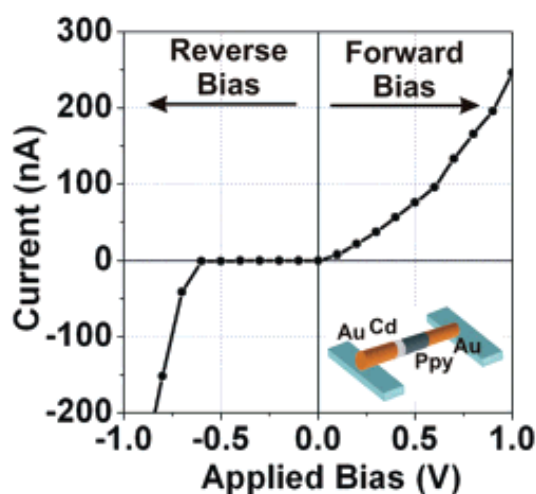


Figure 1-31 Caractéristique I-V d'un nanofil multisegmenté Au-Cd-PPy-Au [159]

La fabrication d'une photodiode à base de CdS-PPy a également été reportée par Guo et al. [160]. Une forte augmentation de la conductivité d'un nanofil est mesurée lorsqu'il est soumis à une excitation lumineuse. Récemment, un transistor à effet de champ a été réalisé avec un nanofil de PPy et des extrémités en cobalt [161]. Les auteurs montrent que les caractéristiques de ce transistor peuvent être supérieures à celle d'un transistor réalisé avec un film mince. Enfin, par fonctionnalisation de nanofils Au-PPy-Au avec de la biotine, l'équipe de Mallouk a montré la possibilité de réaliser des biocapteurs [154].

V.B Nanofils coaxiaux organique-inorganique

En géométrie coaxiale, il existe deux types d'organisation de nanofils métal-polymère :

- polymère en surface (gaine) et métal au cœur [153].
- métal en surface (gaine) et polymère au cœur [156].

Pour une organisation polymère(gaine)-métal(cœur), une première stratégie [152] consiste à synthétiser des nanotubes de polymère par méthode chimique puis à électrodéposer un métal après métallisation de l'une des faces pour servir d'électrode. Cette stratégie, également appelée « secondary template », a été utilisée par Cao et al. pour réaliser des réseaux PANI(par polymérisation chimique)-Co (électrochimique) pour la protection contre la corrosion [162]. Une autre stratégie consiste à fonctionnaliser la surface de nanofils métalliques pour faciliter leur dispersion [74, 163]. La toxicité de nanofils d'or de divers facteurs de forme fonctionnalisés ou non a également été étudiée [164]. Le greffage de plusieurs couches par méthode LBL (layer by layer) sur nanofil métallique suivi de l'élimination du métal sacrificiel a également permis d'obtenir des nanotubes de morphologie bien contrôlée [165]. Tanase et al. ont fonctionnalisé des nanofils de nickel à l'aide de porphyrine dans le but d'obtenir des nanofils luminescents magnétiquement alignés sur un substrat [166]. Après dissolution de la membrane d'alumine les nanofils sont dispersés dans l'éthanol contenant de l'hématoporphyrine. L'hématoporphyrine possède 2 groupes carboxyliques, reconnus pour former de fortes liaisons avec les oxydes de métaux. L'oxyde natif de nickel à la surface des nanofils et l'éthane séparant le groupe carboxylique de la porphyrine permettent de limiter l'extinction de photoluminescence par le métal. L'équipe de Mallouk a mis en évidence un comportement en jonction p-n à partir d'hétérostructures réalisées par une technique multicouches assez complexe contenant une couche de polyaniline autour d'un nanofil d'or [167].

Pour une organisation métal(gaine)-polymère(cœur), la stratégie de type template consiste à exploiter la contraction de nanofils de polymères conjugués au dédopage [168] ou au séchage [156]. Dans ce dernier cas, l'électrolyte pour synthétiser l'or étant très alcalin, il provoque un élargissement des pores de la membrane d'alumine et empêche le gonflement de la PANI. Les propriétés optiques de nanofils de polymère conjugué recouverts d'une fine couche de métal (hybrides PTh-Cu, PTh-Ni, P3MT-Cu et P3MT-Ni) ont été étudiées [168-170]. Une augmentation de luminescence et un décalage de l'émission lumineuse vers le rouge ont été observés (Figure 1-32).

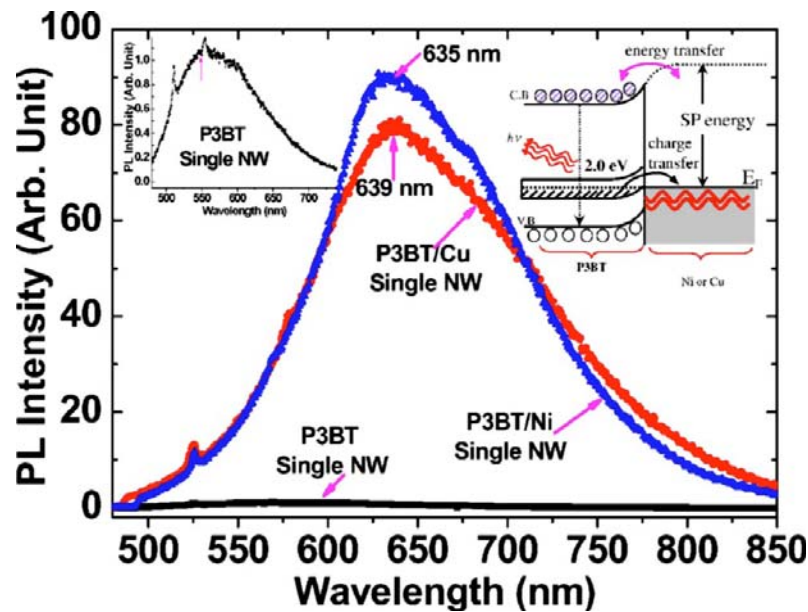


Figure 1-32 Comparaison entre les spectres de photoluminescence de nanofils isolés de P3BT, P3BT-Cu et P3BT-Ni. L'insert gauche présente le spectre de PL d'un nanofils de P3BT et l'insert de droite, un schéma du transfert de charge [169].

V.C Nanofils nanocomposites

La technique d'électrospinning se prête particulièrement bien à l'élaboration de fibres nanocomposites en grande quantité. Leurs diamètres sont souvent supérieurs à 100 nm. Ainsi, des nanofibres incorporant divers pigments luminescents dans un polymère ont été réalisées [171] (Figure 1-33). Elles présentent une émission laser sous stimulation optique.

Guo et al. ont réalisé des nano-piliers hybrides à partir de semi-conducteurs organique et inorganique [172]. Le composé organique est l'Oligo Phénylène vinylène (OPV3) et constitue la matrice contenant des nanoparticules de CdS. Pour la synthèse, les nanoparticules de CdS sont introduites dans du tétrachloroéthylène puis les trimères également dispersés dans du C_2Cl_4 sont ajoutés à la solution. Cette solution sert à remplir les pores d'une membrane d'alumine à l'aide d'une différence de pression. Lors de la mesure des propriétés optiques, un quenching de la photoluminescence de l'OPV3 est mesuré. Ce quenching est attribué à un

transfert de charges entre les deux semiconducteurs. Le pic d'émission principal, bien que plus faible en intensité (en comparaison de l'OPV3 seul), est situé à une longueur d'onde comprise entre celle de pic d'émission principal de l'OPV3 et celui des nanocristaux de CdS.

Malta et al. ont utilisé une technique ultrasonique pour réaliser des nanofils nanocomposites de PPy-VO_x dans lesquels aucune séparation de phase n'apparaît et où les deux matériaux sont intimement liés [173].

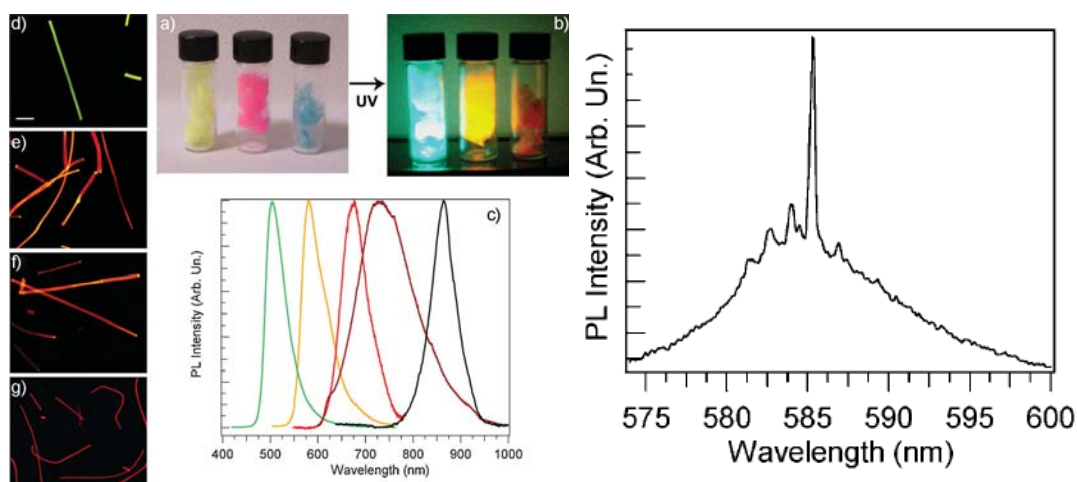


Figure 1-33 A gauche :Photos de fibres de diamètre 200 – 800 nm élaborées par electrospinning sous éclairage en lumière blanche (a) et UV (b). De gauche à droite, les pigments incorporés dans les fibres sont : Coumarin 334, R6G, Nile Blue A Perchlorate. (c) Spectres de PL sous excitation à 3,05 eV pour divers pigments. (d–g) Images en fluorescence de diverses fibres. Echelle : 10 µm. A droite : spectre d'émission d'une fibre contenant du F6G à fluence de pompe de 150 µJ.cm⁻² [171]

Des nanofibres composites PPy-nanoparticules d'or élaborées par Tseng et al. et présentent un comportement électrique bistable adapté pour une utilisation comme mémoires non-volatiles [126]. Comme le montre la Figure 1-34, la conductivité est nettement augmentée entre un état OFF et un état ON, avec une différence de courant de plus de 3 ordres de grandeurs entre les deux, une relativement bonne cyclabilité et un temps de commutation de 25 ns.

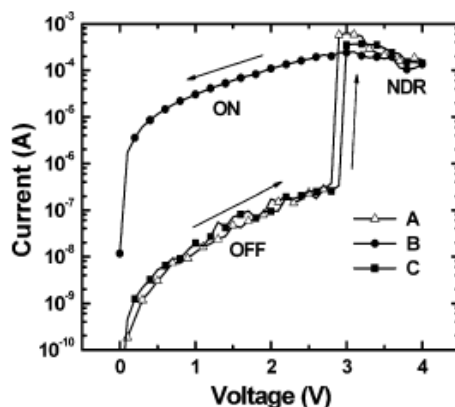


Figure 1-34 caractéristique I-V du dispositif hybride nanofil(PPy)-nanoparticules (Au). le potentiel est balayé de (A) 0 à +4 V, (B) +4 à 0 V et (C) de 0 à +4 V [174].

VI Conclusion

Cette bibliographie, hors partie Généralités, a été volontairement restreinte aux nanostructures à base de polymère conjugué et à géométrie unidimensionnelle. On aura noté que parmi la quantité importante de travaux résumés ici, la majorité a été effectuée au cours de la dernière décennie. Ceci illustre la percée prometteuse de ces systèmes qui concernent de nombreuses nanotechnologies. Un grand nombre de ces travaux portent sur la synthèse de ces nanofils avec une diversité dans les stratégies de synthèse, même si la méthode template est dominante. Cette diversité peut être un atout pour passer du nano-objet au nano-système, au regard du cahier des charges de l'application visée quand on sait que la structure (supra)moléculaire - à l'origine des propriétés - dépend de la méthode de synthèse. On peut également remarquer que relativement peu d'articles étudient en détail les propriétés, en particulier les effets de petites tailles, mais identifient déjà le potentiel pour telle ou telle application. Cependant, le développement de ces nouveaux matériaux est loin d'être achevé et de nombreux verrous restent à lever pour rendre réalistes les diverses applications envisagées.

Chapitre 2

Synthèse par méthode Template et caractérisations des nanofils PPV-Ni

CHAPITRE 2 SYNTHÈSE PAR METHODE TEMPLATE ET CARACTERISATIONS DES NANOFILS PPV-NI

I	Introduction	67
II	Choix des membranes	67
II.A	Morphologie.....	68
II.A.1	Les membranes d'alumine nanoporeuse.....	68
II.A.2	Les membranes nanoporeuses de polycarbonate	71
II.B	Compatibilité chimique.....	72
II.B.1	Cas de l'alumine nanoporeuse.....	72
II.B.2	Cas du polycarbonate	73
II.C	Influence des membranes sur les propriétés étudiées.....	73
II.D	Tableaux comparatifs	74
III	Élaboration des nanofils et nanotubes de PPV par imprégnation	75
III.A	Le polymère précurseur du PPV	75
III.B	Imprégnation de la membrane, conversion du précurseur.....	77
III.B.1	Description du protocole	77
III.B.2	Contrôle de la morphologie nanofil ou nanotube	78
III.C	Élimination de la membrane pour la caractérisation	80
III.D	Étude morphologique et composition chimique des nanofibres de PPV.....	81
III.D.1	Morphologie des nanofibres	81
III.D.2	Composition chimique des nanofibres.....	85
IV	Synthèse électrochimique des nanofils de nickel.....	86
IV.A	Protocole expérimental	86
IV.B	Étude d'un chronoampérogramme type	87
IV.C	Effet du diamètre des pores sur le courant et la durée de synthèse	89
IV.D	Protocole de dispersion et étude morphologique	90
V	Fabrication de nanofils Hybrides nickel-PPV.....	94
V.A	Synthèse et estimation de l'épaisseur de PPV	94
V.B	Mise en évidence des nanofils coaxiaux par MEB et MET	96
V.C	Analyse chimique.....	99
VI	Conclusion.....	102

I Introduction

Ce chapitre est consacré à la synthèse des nanofibres. Dans un premier temps, nous explicitons le choix des membranes utilisées pour la synthèse avec les avantages et inconvénients de chacune d'entre elles. La synthèse par imprégnation des nanofils et nanotubes de PPV est décrite par la suite. La fabrication des nanofils de nickel par dépôt électrochimique est également détaillée. Enfin, l'élaboration des nanofils coaxiaux PPV-nickel par combinaison des deux précédentes techniques est démontrée. Les études morphologiques, structurales et de composition chimique des matériaux sont réalisées. Elles montrent que les nanofibres de PPV réalisées par imprégnation possèdent des structures cylindriques pleines (nanofils) ou évidées (nanotubes) en fonction du type de membrane utilisé et de la concentration en précurseur. Les nanofils de nickel sont obtenus par électrochimie en mode potentiostatique. Leur morphologie (rugosité, diamètre) est directement liée à la membrane utilisée. En combinant ces deux techniques de synthèse dans une stratégie de type « secondary template », nous réalisons des nanofils coaxiaux constitués d'un cœur en nickel métallique et d'une gaine de PPV. Le renfort mécanique des tubes de polymère par le cœur métallique magnétique est mis en évidence.

II Choix des membranes

Les caractéristiques des membranes nanoporeuses influent sur le résultat des synthèses par méthode Template. Les propriétés des deux types de membranes nanoporeuses, alumine ou polycarbonate, généralement utilisées diffèrent significativement. Le choix d'un type de membrane ou l'autre est motivé par divers aspects tels que les dimensions des pores recherchées, la compatibilité chimique de la synthèse et la compatibilité physique en rapport avec la (ou les) propriétés à étudier. Il conviendra donc de s'interroger sur la géométrie de nanofils et leur disposition dans la membrane. Désire-t-on des réseaux de fils très denses ? Quel est la longueur, le diamètre ou encore le facteur de forme (ratio entre longueur et diamètre) recherché ?

La nature du matériau constituant la membrane sera également primordiale. Ainsi, pour une synthèse par voie liquide, la membrane doit être inerte vis-à-vis du solvant utilisé. Par ailleurs, selon l'objectif visé, les nanofils devront être étudiés soit en réseau dans la

membrane, soit individuellement. Dans ce dernier cas, il faudra éliminer la membrane sans altérer le nanofil. Dans le cas de l'étude de nanofils en réseau, la membrane est-elle un obstacle pour cette étude ?

Pour bien fixer le cahier des charges, nous détaillons les différentes caractéristiques de chaque type de membranes. Nous précisons alors le choix des membranes effectué dans cette thèse en fonction des objectifs visés.

II.A Morphologie

Le premier paramètre d'intérêt est la morphologie des membranes. Elle peut différer par le diamètre des pores, leur structure, leur densité, ou encore leur forme.

II.A.1 Les membranes d'alumine nanoporeuse

Les membranes d'alumine nanoporeuse (abréviation M.A.N. utilisée par la suite) sont obtenues par oxydation anodique d'aluminium ultra-pur (99,99+) en milieu acide [12]. Du fait de processus physicochimiques liés d'une part à la géométrie des lignes de courant et à la diffusion des espèces et à l'attaque acide sélective d'autre part, il résulte une distribution de pores tous parallèles entre eux et répartis suivant un réseau 2D. Selon les conditions de fabrication, la nature et la concentration de l'acide, le potentiel et la température, le diamètre des pores peut être ajusté et le réseau obtenu est plus ou moins hexagonal comme l'illustre la Figure 2-1 [29, 175].



Figure 2-1 schéma d'un réseau nanoporeux d'alumine. [3]

La Figure 2-2 montre deux images MEB d'une membrane commerciale typique. L'image (a) représente la face supérieure où l'on remarque des pores assez espacés les uns des autres,

de taille typique 0.2 μm et où l'on devine aussi des pores bouchés (tâches gris clair). L'image (b) représente la face inférieure de la membrane. Les pores sont beaucoup plus petits (environ 20 nm de diamètre), répartis de façon très dense avec une organisation assez proche d'un réseau 2D nid d'abeille.

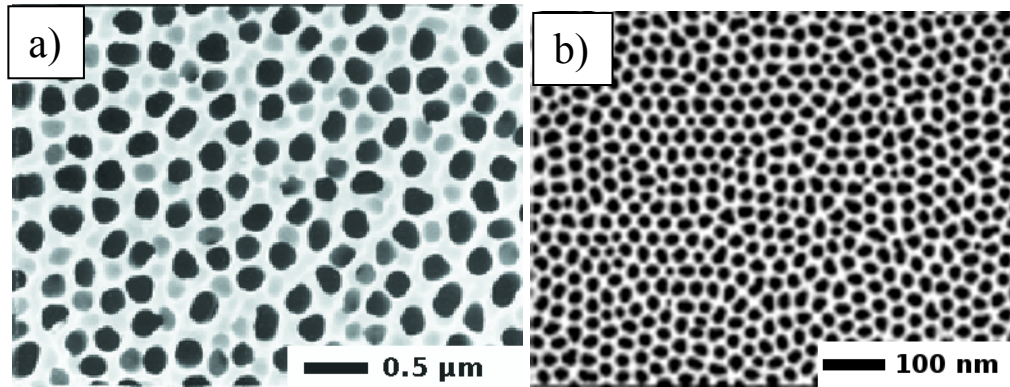


Figure 2-2 Images MEB d'une membrane d'alumine nanoporeuse commerciale Whatman « 20nm » (a) face supérieure (b) face inférieure [29, 175]

Nous disposons au laboratoire de deux types de membranes nanoporeuses d'alumine : commerciales ou préparées à l'IMN. Les membranes commercialisées par Whatman[®] (anodisc 13) ont comme utilisation première l'ultrafiltration. Elles se présentent sous la forme de petits disques rigides de 1,3 cm de diamètre et d'épaisseur environ 60 μm . Les diamètres de pores annoncés sont de 20, 100 et 200 nm pour une densité de pores d'environ 10^9 pores/ cm^2 . Ce diamètre n'est en fait observé que sur l'une des faces (face utile pour la filtration), le diamètre réel sur l'essentiel de l'épaisseur de membrane étant de 200 nm dans les trois cas (Figure 2-2). On peut très bien rendre compte de cette structure en faisant croître un réseau de nanofils métalliques dans une telle membrane de taille de pore nominale de 20 nm. Comme le montre la Figure 2-3, après élimination de la membrane, on obtient un réseau de nanofils métalliques qui répliquent le moule d'alumine (les conditions de synthèse seront explicitées ultérieurement). On observe que les pores sont à peu près cylindriques sur la quasi-totalité de l'épaisseur avec un diamètre de 200 nm mais se ramifient sur une longueur de 0,6 μm en pores d'environ 80 nm avant de se diviser encore en pores d'environ 20 nm à l'extrémité de la membrane. Cette géométrie de membrane est obtenue par l'application de deux valeurs successives de potentiel d'oxydation inférieures à celles utilisées pour obtenir des pores de diamètre 200 nm. Les conditions de synthèse engendrent par ailleurs la présence

d'une couche d'hydroxyde d'aluminium en surface des pores qui contribue à la grande mouillabilité de ces membranes [29].

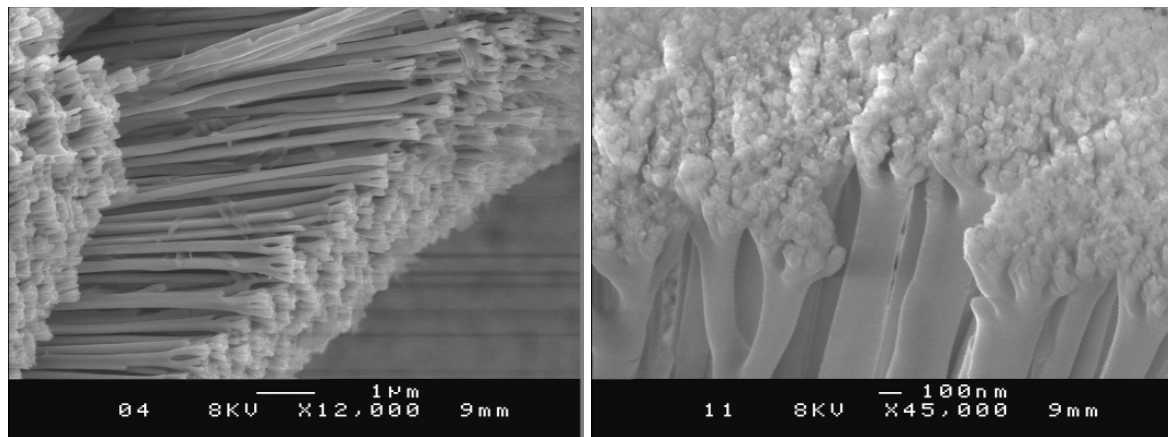


Figure 2-3 Nanofils de nickel synthétisés dans une membrane « anodisc 13 » après élimination de l'alumine

Les M.A.N. préparées au laboratoire par Françoise Lari et Jean-Luc Duvail sont synthétisées par oxydation en milieu acide oxalique ou sulfurique. Elles sont particulièrement intéressantes dès lors qu'une étude à diamètre variable est nécessaire, le potentiel d'oxydation anodique permettant de contrôler le diamètre. En revanche, la fabrication d'une membrane nécessite plusieurs étapes qui mises bout à bout, prennent une semaine. Cette durée est très contraignante pour la mise au point d'un protocole de synthèse comme cela a été le cas durant ce travail.

On peut noter dans la littérature un nombre significatif de développements de ces membranes utilisées comme moules, soit auto-supportées, soit intégrées sur divers substrats. Ces développements visent à contrôler la disposition, la géométrie et la densité des pores, à élaborer des membranes à structure nanoporeuse hiérarchique, voire à orienter horizontalement les pores dans le cas de couches minces. Les applications potentielles sont variées et visent les domaines de la nanoélectronique, des capteurs et de la nanofluidique.

Un atout de ces membranes est leur résistance thermique. En effet, elles supportent des températures de 800°C et peuvent donc être mises en œuvre dans des procédés haute température.

II.A.2 Les membranes nanoporeuses de polycarbonate

Les membranes utilisées dans cette thèse sont commerciales et se présentent sous la forme de disques de diamètre égale à 4,7 cm qui sont ensuite retaillés à l'emporte-pièce pour obtenir des disques de 1,3 cm compatibles avec le montage de dépôt électrochimique utilisé et que nous décrirons au paragraphe IV. Elles sont obtenues en plusieurs étapes. Dans un premier temps, des feuilles de polycarbonate (formule chimique présentée Figure 2-4) d'épaisseur ≈ 6 à $10\ \mu\text{m}$ sont irradiées par des ions Ar^{9+} accélérés à 220 MeV. En vue d'une meilleure sélectivité de la gravure chimique, les feuilles de polycarbonate subissent une irradiation UV. Finalement, l'obtention des pores s'effectue par une gravure chimique en solution de NaOH à 70°C [29].

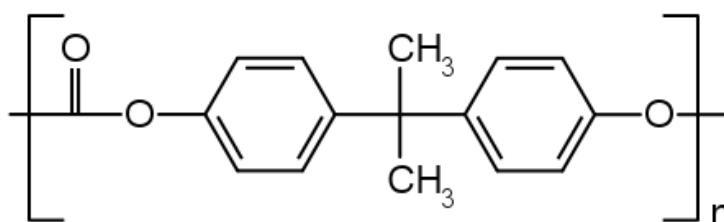


Figure 2-4 formule chimique du polycarbonate

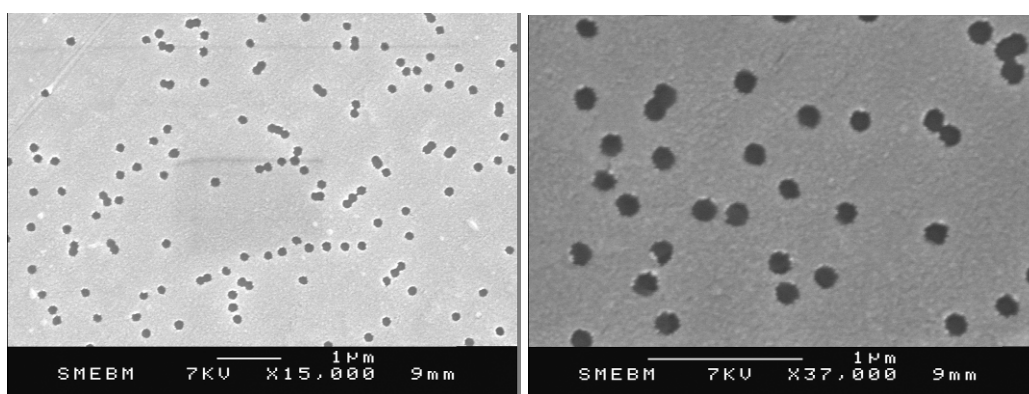


Figure 2-5 clichés MEB de la surface d'une membrane PC « 200 nm »

La Figure 2-5 présente les images MEB d'une membrane commerciale de diamètre de pores annoncé à 200 nm. Comparativement aux MAN, on peut remarquer que les pores sont répartis aléatoirement et sont beaucoup plus espacés les uns des autres.

Une caractéristique des pores des membranes PC commerciales est qu'ils ne sont pas cylindriques mais plus larges au centre, en forme de cure-dent, avec un diamètre typiquement

deux fois plus faible aux extrémités qu'au cœur. Ceci sera illustré quand nous évoquerons les nanofils de nickel que nous avons élaborés au paragraphe IV.D.

Le fournisseur, Whatman[®], annonce pour les membranes « Nucleopore Track-Etch Membrane » des diamètres de pores qui vont de 30 à 200 nm. En fait, comme pour les MAN, le diamètre n'est pas conforme à ce qu'annonce le fournisseur. En effet, les diamètres réels (mesurés par TEM) sont de 30 à 50% supérieurs au diamètre annoncé. Cette différence s'explique par le fait que ces membranes sont à l'origine destinées à être utilisées en tant que filtre et c'est donc la taille des particules que peut discriminer la surface de la membrane qui guide sa dénomination par le fabriquant. Il convient de remarquer que la tenue en température du polycarbonate est nettement plus faible que celle de l'alumine. La transition vitreuse du polycarbonate massif est de 148,5°C mais un fluage au niveau des pores peut intervenir dès 120°C. Cela nous contraint à utiliser des températures inférieures lors de procédés de synthèse. Par contre, le caractère flexible et biocompatible de ces membranes peut être mis à profit pour certaines applications.

Remarquons enfin que quelques équipes dans le monde, notamment l'équipe de R. Legras à l'Université catholique de Louvain, développent leurs propres membranes [17-19, 176, 177]. Celles-ci possèdent des spécificités remarquables en termes d'uniformité du diamètre et d'orientation des pores (5° de déviation moyenne de l'axe d'orientation des pores par rapport à la normale au lieu de 30° dans les PC commerciales). La spin-off it4ip commercialise ce type de membranes mais du fait de leur coût élevé, il n'a pas été possible de les utiliser, les nombreux développements réalisés dans cette thèse en nécessitant de grandes quantités.

II.B Compatibilité chimique

II.B.1 Cas de l'alumine nanoporeuse

Seulement certains acides forts tels que l'acide chlorhydrique (HCl) et certaines bases fortes tels que l'hydroxyde de sodium (NaOH) concentrée dissolvent l'alumine et il est donc impératif de les éviter comme solvant des matériaux à fabriquer. Par contre, cette relative robustesse des membranes peut être un handicap : si nous souhaitons étudier de manière isolée les nanostructures réalisées, cela nécessite l'élimination de la membrane d'alumine. Il faut donc s'assurer au préalable de la stabilité du matériau synthétisé vis-à-vis de la solution d'attaque du moule, sous peine de voir les nanofils altérés ou détruits lors de la dissolution de la membrane.

II.B.2 Cas du polycarbonate

Comparativement à l'alumine, le polycarbonate est beaucoup plus facile à dissoudre, il est soluble dans la plupart des solvants organiques [178]. Il faut donc être particulièrement rigoureux quant au choix des solvants utilisés pendant le procédé de synthèse. Les synthèses réalisées au cours de cette thèse ont utilisé l'eau et les alcools comme solvant. Le solvant utilisé pour détruire la membrane est le dichlorométhane. Comme cela sera présenté plus loin, nous nous sommes assurés de la stabilité vis à vis du dichlorométhane, du poly-paraphénylène-vinylène une fois le polymère précurseur converti thermiquement. Son caractère insoluble, plutôt considéré comme un inconvénient majeur pour sa mise en forme pour une application donnée, est ici d'une grande utilité. Il n'y a pas de problème pour l'élaboration de nanofils de métaux tels que le nickel à partir de solutions aqueuses.

II.C Influence des membranes sur les propriétés étudiées

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés essentiellement aux propriétés optiques et magnétiques.

Intéressons-nous dans un premier temps aux propriétés optiques largement étudiées dans cette thèse. Alors que l'alumine amorphe, comme le polycarbonate, est transparente dans le domaine visible, les membranes nanoporeuses ont un aspect blanc non transparent dans l'air qui provient de la diffusion de la lumière aux interfaces avec l'air dans les pores. Elles récupèrent le caractère translucide après immersion dans un liquide d'indice optique voisin de 1,5. Alors que les membranes de polycarbonate (PC) n'ont pas de contributions de Photoluminescence (PL) dans le domaine visible, les membranes d'alumines nanoporeuses présentent une bande de PL centrée vers 560 nm (Figure 2-6 [179]).

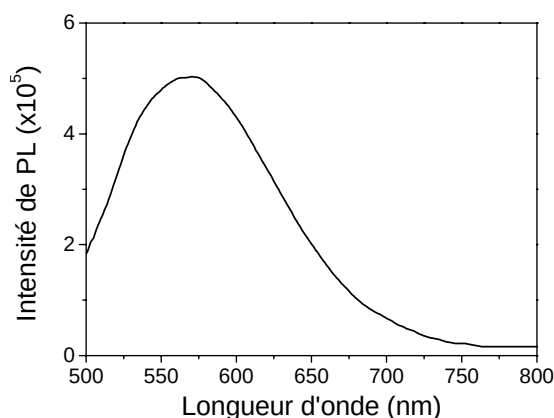


Figure 2-6 Spectre de photoluminescence d'une membrane d'alumine nanoporeuse d'épaisseur 100 nm et de diamètre de pores 30 nm, $\lambda_{exc}=459,7$ nm et $P_{laser}=20$ mW [179].

Ainsi, une membrane nanoporeuse d'alumine est optiquement active dans la même gamme d'énergie que le matériau luminescent (PPV) utilisé. Concernant les propriétés ferromagnétiques, les contributions diamagnétiques de l'alumine et du polycarbonate peuvent être négligées. En revanche, le comportement magnétiques de réseaux de nanofils ferromagnétiques contenus dans ces membranes est fortement affecté et peut différer très significativement de celui de nanofils individuels. Ces effets sont liés aux interactions dipolaires magnétiques qui peuvent exister entre nanofils magnétiques. Autrement dit, lors de mesure de cycles d'hystérésis par magnétométrie, les caractéristiques morphologiques des membranes (densité de pores, distribution angulaire des pores, forme des pores) affectent l'aimantation rémanente, la coercivité et le champ à saturation. Ces effets ne sont pas liés à la nature chimique des membranes mais plutôt à l'organisation du réseau de nanofils qu'elles sous-tendent. Nous discuterons plus largement de ces effets sur les propriétés magnétiques de réseaux de nanofils hybrides au chapitre 3.

II.D Tableaux comparatifs

Les caractéristiques principales des membranes utilisées sont résumées dans le Tableau 2-1 pour les membranes en PC et Tableau 2-2 pour les MAN. Notre choix s'est porté principalement sur les membranes de polycarbonate de par son caractère inactif en photoluminescence. En revanche, pour la synthèse de nanofils hybrides comportant du PMMA (Chapitre IV § V) et nécessitant l'utilisation des solvants organiques, nous nous sommes naturellement tournés vers l'alumine.

Tableau 2-1 Principales caractéristiques des membranes de polycarbonate

	polycarbonate commercial standard	polycarbonate commercial (it4ip) ou laboratoire
épaisseur (μm)	6-8	6-20
diamètre des pores (nm)	30-400	20-400
densité de pores (cm^{-2})	$\approx 10^8$ - 10^9	$\approx 10^6$ - 10^9
distribution angulaire (angle repéré /normale à la membrane)	$\pm 30^\circ$	$\pm 30^\circ$ ou $\pm 5^\circ$
Tenue en température	< 120°C	
élimination de la membrane	très nombreux solvants organiques	
milieux liquides compatibles	eau, alcools	

Tableau 2-2 Principales caractéristiques des membranes d'alumine

	alumine commerciale	alumine développée au laboratoire
épaisseur (μm)	60	60-90
diamètre des pores (nm)	200	10 à 200
densité de pores (cm^{-2})	$\approx 10^9$	$\approx 10^9$ à $\approx 10^{11}$
Tenue en température	environ 800°C	
élimination de la membrane	acides et bases concentrés	
milieux liquides compatibles	eau, solvants organiques, acides et bases faibles,...	

Au cours de ma thèse, nous avons exploité ces spécificités des membranes pour atteindre nos objectifs, à savoir élaborer, caractériser et étudier les propriétés des nanofils ou des nanotubes hybrides à base de polymère, conjugué ou non. Les caractéristiques des membranes utilisées sont systématiquement spécifiées le cas échéant.

Nous abordons dans la suite la synthèse des nanofils et nanotubes dans ces membranes. Le cas des nanofibres de PPV élaborées par imprégnation des membranes est présenté dans la partie suivante. La synthèse électrochimique des nanofils de nickel est décrite en partie IV. Enfin, la partie V présente l'élaboration des nanofils hybrides coaxiaux PPV-nickel.

III Élaboration des nanofils et nanotubes de PPV par imprégnation

Nous avons mis au point une méthode de synthèse originale des nanofils ou nanotubes de PPV qui consiste en l'imprégnation d'une membrane par un polymère précurseur du PPV suivi d'une conversion thermique. Les éléments essentiels de cette synthèse sont décrits dans ce paragraphe.

III.A Le polymère précurseur du PPV

Les synthèses de PPV obtenues par polymérisation du monomère [180] entraînent un composé peu malléable et difficile à mettre en forme. Cette difficulté de mise en forme est un problème auquel ont apporté une réponse Wessling et Zimmerman [181] en 1985. Ils contournèrent le problème en préparant un précurseur soluble du PPV, le chlorure de poly(p-xylylenebis (tétrahydrothiophenium chloride)) (Figure 2-7). La synthèse complète du précurseur du PPV est détaillée en annexe 1.

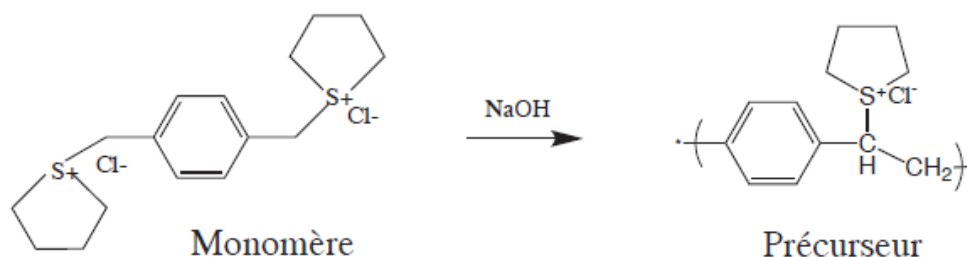


Figure 2-7 Réaction de polymérisation du précurseur du PPV.

Une fois mis en forme dans la géométrie voulue, il ne reste plus qu'à laisser s'évaporer le solvant (méthanol) puis convertir thermiquement le précurseur en PPV. On imagine dès lors pouvoir imprégner une membrane par le précurseur et ensuite le convertir pour obtenir un nanofil de polymère.

Les mécanismes intervenants lors de la conversion thermique ont été bien décrits dans la littérature. Il est nécessaire de rappeler l'influence de la température de conversion sur la composition chimique du PPV. Entre 75°C et 125°C les groupements THT (Tétra Hydro Thiophène) sont éliminés pour être remplacés par des atomes de chlore par le biais d'un mécanisme SN2. Selon Herold et Al. [182], ce n'est qu'à partir de 150°C que le chlore est progressivement éliminé sous forme d'HCl pour obtenir le PPV. Ceci peut être problématique pour préserver l'intégrité des membranes de polycarbonate (conversion à 110°C). Les effets de cette conversion à plus basse température sur la structure du PPV ont été étudiés en détail dans la thèse de F. Massuyeau au laboratoire [100]. Ces effets sont résumés ici. L'abaissement de la température engendre une conversion incomplète du PPV, mais contrairement à ce qui est décrit dans la littérature [182] et comme nous le verrons au paragraphe III.D.2, la concentration en chlore reste très faible (< 2% contre 10% attendu). Ce résultat est attribué aux conditions de conversion différentes. En effet, dans notre cas, la conversion à 110°C est réalisée sous vide secondaire pendant 4 heures. Dans les travaux d'Herold cette température ne constitue qu'un palier pour arriver à 300°C. Ceci conduit à l'obtention d'un copolymère précurseur/-PPV qui présente donc des segments conjugués et des segments non conjugués.

Le précurseur utilisé dans cette thèse, est préparé à l'IMN depuis 1992 à l'IMN, par Françoise Lary selon le protocole de Wessiling et Zimmerman [181]. Il possède une masse volumique de départ d'environ 5mg/ml de méthanol, valeur pouvant varier de quelques pourcents entre deux synthèses du précurseur. Cette valeur est obtenue par mesure de la différence de masse du précurseur avant et après évaporation totale de 2 ml de méthanol.

III.B Imprégnation de la membrane, conversion du précurseur

III.B.1 Description du protocole

Le protocole mis en place pour l'élaboration de nanofibres de PPV par imprégnation est celui que nous avons initié lors de mon stage de Master puis que Florian Massuyeau a amélioré durant sa thèse. L'étape d'imprégnation est décrite schématiquement Figure 2-8.

On commence par déposer un volume contrôlé de la solution contenant le précurseur à la surface de la membrane (Figure 2-8-1et 2). Ce volume peut varier entre 100 et 200 μL en fonction des nanostructures visées (nanotubes ou nanofils). Un joint permet d'éviter l'étalement du précurseur puis le mouillage par les bords de la membrane.

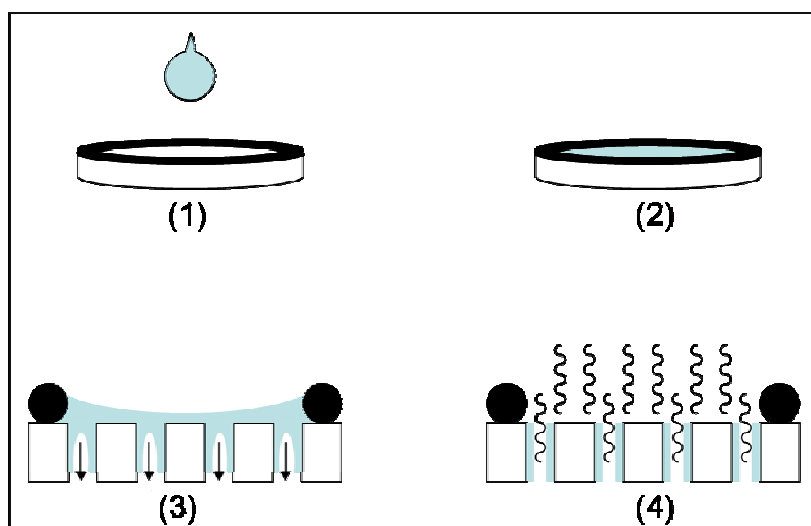


Figure 2-8 Mouillage et évaporation du solvant

Du fait du caractère mouillant du solvant avec le matériau constituant la membrane, le solvant contenant le précurseur polymère pénètre à l'intérieur des pores (Figure 2-8-3). Les chaînes de polymère précurseur se déposent sur les parois des pores tandis que le solvant s'évapore progressivement (Figure 2-8-4). Le précurseur du PPV étant sujet à la photoconversion, cette étape d'évaporation puis séchage a lieu dans l'obscurité pendant 5 jours.

La conversion thermique proprement dite constitue la seconde étape de la synthèse. Les membranes imprégnées sont placées dans un tube de silice pompé sous vide secondaire ($4 \cdot 10^{-6}$ mbars), lui-même placé à l'intérieur d'un four à l'abri de la lumière. La température du four est portée à 110°C (polycarbonate, alumine) ou 300°C (alumine) pendant 4 heures sous vide dynamique, la température de consigne est atteinte en approximativement 10

minutes pour 110°C et 20 minutes pour 300°C. Les échantillons sont ensuite conservés sous vide jusqu'au retour à température ambiante.

III.B.2 Contrôle de la morphologie nanofil ou nanotube

Le remplissage des membranes et la formation de nanofils ou nanotubes sont gouvernés par deux forces :

- le poids de la solution,
- la force de capillarité, fonction de la tension de surface imposée par le type de membrane et le solvant utilisé.

La morphologie souhaitée (nanofil, nanotube) est obtenue en jouant sur 3 paramètres. Deux paramètres agissent sur la viscosité de la solution : la concentration du précurseur et le volume de précurseur introduit. Le volume de précurseur est choisi en fonction de la surface de membrane (délimitée par un joint torique) exposée à la solution. Un troisième paramètre est la porosité de la membrane (rapport entre surface des pores et surface totale). Celle-ci est de quelques pourcents dans les membranes de polycarbonate et varie peu d'un diamètre de pores à l'autre pour les membranes commerciales. L'étude réalisée ici a été effectuée sur des membranes PC de même diamètre de pores. En revanche, la porosité des membranes d'alumine est typiquement un ordre de grandeur supérieure à celle des membranes PC. Ceci a été donc pris en compte.

Les deux premiers paramètres jouent un rôle très important. Nous avons observé des nanostructures de morphologie très variée selon la concentration et le volume de précurseur utilisés. On peut décrire brièvement les deux cas extrêmes. Quelque soit la concentration, un volume de précurseur trop important (typiquement $> 200\mu\text{L}$), conduit à une modification rapide de la viscosité de la solution du fait de l'évaporation rapide du solvant. Il s'en suit un dépôt important et rapide du polymère à la surface des pores qui favorise la formation de nanofils dans les pores et d'un film mince de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres à la surface supérieure. A l'inverse, une faible concentration de précurseur dans la solution ($< 0.25\text{mg/ml}$) provoque la formation de nanotubes avec une épaisseur de paroi très fine, voire discontinue.

Pour une surface exposée de membrane de polycarbonate de diamètre 1,3 cm, les valeurs optimales pour la formation des nanofils et nanotubes sont les suivantes : Volume de précurseur compris entre 100 et 200 μl avec une concentration comprise entre 0.5 et 5 mg/ml.

Par exemple pour obtenir des nanotubes de PPV en membranes PC80 on utilise :

Concentration en précurseur : 0.5mg/ml ; Volume introduit : 100 μ L.

La répartition du précurseur a lieu sur la majeure partie de la membrane et conduit à une bonne imprégnation en particulier au centre, mais il apparaît que cette répartition n'est pas homogène au niveau du joint. Comme cela est schématisé sur la Figure 2-9, le ménisque formé par la solution en contact avec le joint entraine un volume de solution plus important près du joint qu'au centre de la membrane. Ceci a pour effet d'augmenter localement la quantité de précurseur présent et favorise donc une géométrie nanofils avec un film mince de surface en périphérie par rapport au centre.

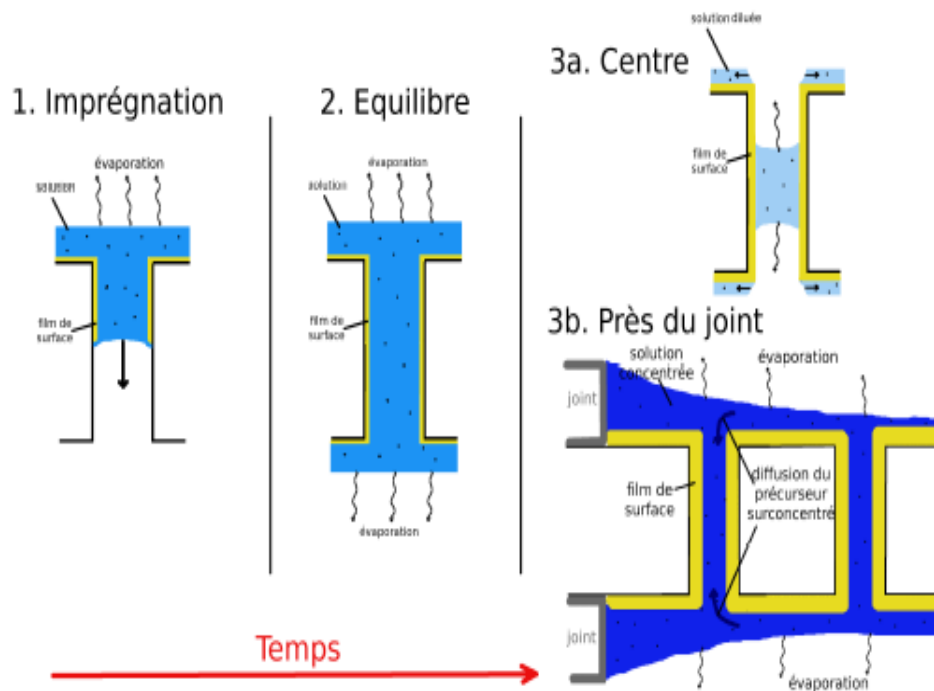


Figure 2-9 Illustration schématique du mouillage par la solution de la face supérieure de la membrane [100].

Pour l'imprégnation des membranes d'alumine et pour une même surface exposée (même diamètre de joint), il faut déposer un volume plus important de solution. En effet, l'épaisseur des membranes est de 60 μ m et le rapport surface poreuse/surface totale vaut 30 à 50% contre 10 à 15% pour les membranes de PC. Il en résulte un volume des pores cinq à cinquante fois supérieur à celui des membranes PC, ce qui nécessite donc un volume plus important de solution. Il est important de remarquer que la tension de surface de l'alumine est plus grande que celle du polycarbonate, l'énergie nécessaire à apporter pour stabiliser une interface solution/alumine est donc plus faible. Ceci conduit à un meilleur étalement du solvant contenant le précurseur, et donc à la formation d'un film mince de polymère sur toutes les parois de la membrane. Dès lors, la morphologie « nanotube » est largement favorisée dans ce

type de membranes comparativement à celles de polycarbonate, et ce, quelque soit la concentration et le volume de solution précurseur introduit.

III.C Élimination de la membrane pour la caractérisation

Dans un certain nombre d'études ultérieures, nous chercherons à travailler sur nanofil ou nanotube isolé, ce qui nécessite l'élimination de la membrane. Plusieurs stratégies ont été mises en œuvre pour optimiser l'élimination du polycarbonate après conversion thermique du précurseur. Pour obtenir une grande quantité de nanofibres, on peut utiliser la stratégie simple schématisée sur la Figure 2-10. Elle consiste à déposer un morceau de membrane sur un substrat de Silicium (étape 1). On dépose ensuite une goutte de dichlorométhane par-dessus (étape 2), ce qui a pour effet de dissoudre le PC. Compte tenu de la température d'évaporation du dichlorométhane à pression atmosphérique (40°C), celui-ci s'évapore très rapidement laissant le polycarbonate se redéposer de façon désordonnée. Ainsi les nanofils sont piégés entre le substrat et le polycarbonate qui adhère au silicium. Dès lors il suffit de plonger l'échantillon dans un bain de dichlorométhane sous faible agitation mécanique pendant plusieurs heures (étape 3), de manière à séparer progressivement le polycarbonate adsorbé à la surface des nanofils en renouvelant si besoin le bain de dichlorométhane.

Une seconde stratégie consiste à immerger directement la membrane dans un bain de dichlorométhane (étape 3 directement). Cette méthode a été employée pour les caractérisations en microscopie à transmission pour laquelle on vient plonger la grille de cuivre dans la solution de manière à récupérer une faible quantité de nanofils. Cette stratégie évite de surcharger la grille en nanofibres.

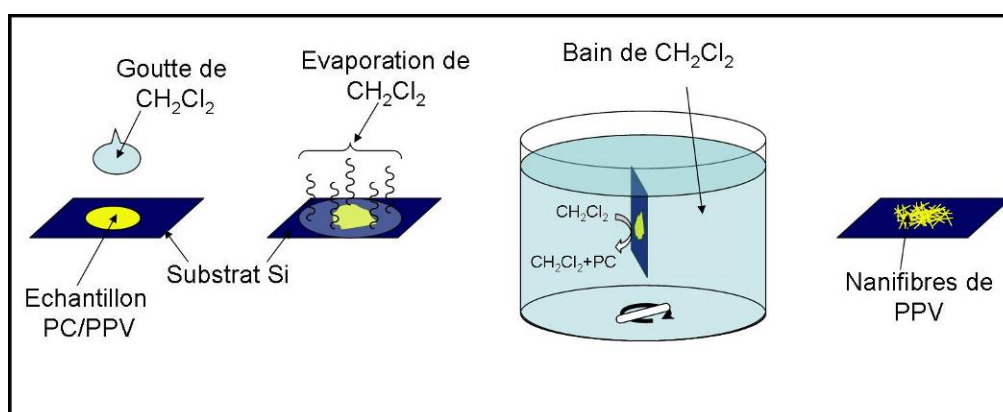


Figure 2-10 Élimination de la membrane et transfert des nanofibres sur substrat

Cette seconde stratégie est également employée pour la dissolution des membranes d'alumine. Cette fois-ci la soude à 3 mol.L⁻¹ est utilisée à la place du dichlorométhane. Une

concentration plus faible peut toutefois être utilisée pour obtenir la destruction partielle de la membrane d'alumine.

III.D Étude morphologique et composition chimique des nanofibres de PPV

III.D.1 Morphologie des nanofibres

Nous avons effectué une étude complète des morphologies des nanofibres obtenues par imprégnation des membranes de polycarbonate de diamètre « fabricant » 30, 50, 80, 200 nm pour deux concentrations de précurseur 0,5 et 5 mg/ml.

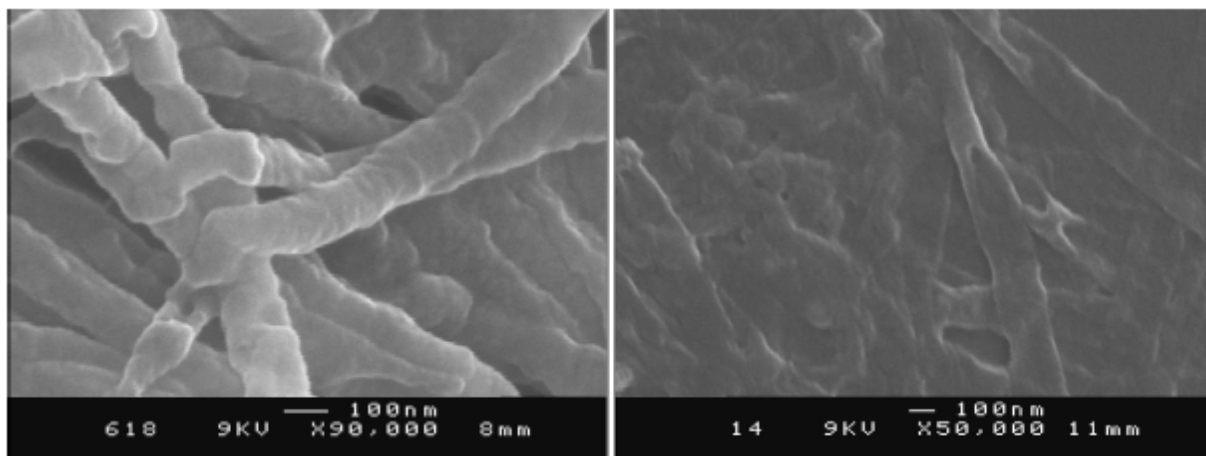


Figure 2-11 Images MEB de deux échantillons issus de membranes de diamètre de pores 50 nm. Nanofils obtenus pour une concentration de 5mg/ml : à gauche; nanotubes aplatis obtenus pour une concentration de 0,5mg/ml: à droite.

Les morphologies NF ou NT sont illustrées Figure 2-11. Le Tableau 2-13 répertorie les différentes morphologies obtenues (NF : nanofils, NT : nanotubes) en fonction du diamètre des pores et de la concentration choisie pour un volume de 100 μ l. Il convient de préciser que ces morphologies ont été observées au MEB de manière à avoir une vue d'ensemble de la membrane. Cela permet donc d'obtenir une tendance générale. En fait, comme nous l'avons déjà évoqué et nous y reviendrons, il est nécessaire de distinguer deux zones : la couronne périphérique d'une largeur de quelques centaines de micromètres située au niveau du joint et la zone « centrale » d'environ 1 cm^2 .

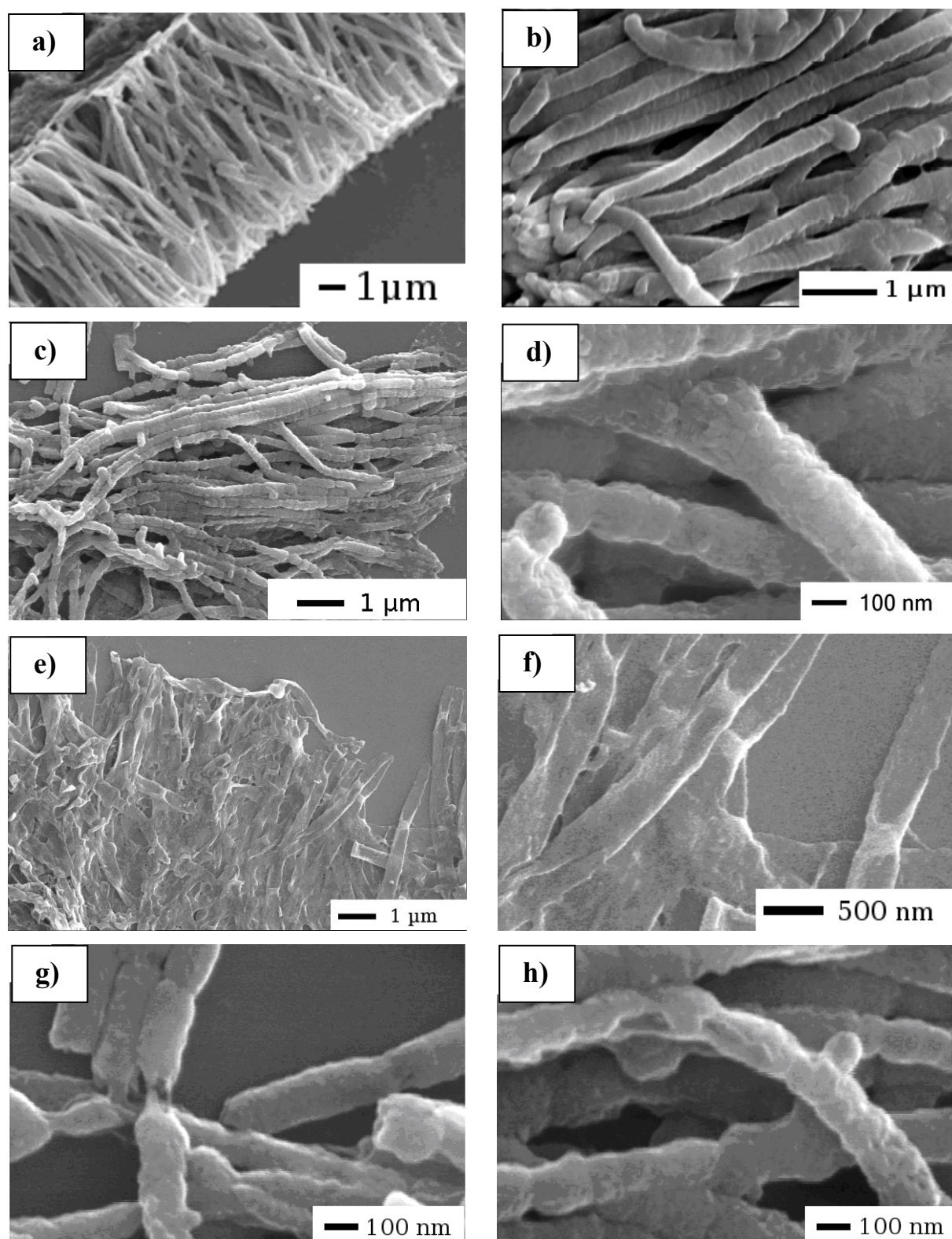


Figure 2-12 Etude morphologique des nanofibres de PPV réalisées en membrane de polycarbonate PC80 et observées au MEB pour une dilution de 5mg/ml (a, b, c, d) et une dilution de 0,5mg/ml (e, f, g, h)

La Figure 2-12 présente des images MEB obtenues en zone centrale de la membrane pour deux concentrations respectives de 5mg/ml et 0,5 mg/ml du précurseur dans des membranes

de polycarbonate de diamètre fabricant 80 nm. On constate que le diamètre réel est de 150 ± 20 nm (« 80 nm » est le diamètre aux extrémités).

Tableau 2-3: Morphologie dans la zone centrale type nanofil (NF) ou nanotube (NT) en fonction du diamètre des pores de membranes PC pour deux concentrations du précurseur.

		Membranes de polycarbonate (diamètre fabricant)			
Volume	Concentration	30 nm	50 nm	80 nm	200 nm
100 μ l	0.5 mg/ml	NF	NT/NF	NT	NT
	5mg/ml	NF	NF	NF/NT	NF/NT

Nous constatons qu'une concentration de 0.5 mg/ml favorise la formation de nanotubes, excepté pour les petits diamètres de pores. A l'inverse, une concentration de 5mg/ml favorise majoritairement la formation de nanofils.

La longueur des fils les plus longs (Figure 2-12-d) est de 7-8 μ m, ce qui est conforme aux données fournies par Whatman. On peut noter néanmoins qu'il y en a une quantité significative de longueurs inférieures. Ceci provient de la faible tenue mécanique de ces nanofibres qui se cassent ou se déchirent lors de l'élimination de la membrane de polycarbonate.

L'étude de la surface des fibres fait apparaître dans de nombreux cas une succession d'étranglements qui se répètent de manière quasi-périodique (comme illustré sur la Figure 2-12-a-c-g-h). On n'observe pas ces étranglements pour des nanofils métalliques synthétisés dans les mêmes membranes. On peut donc écarter la morphologie des pores comme origine à ces étranglements. Ils sont donc générés soit lors de la synthèse par imprégnation (remplissage incomplet ou rétrécissement à l'évaporation du solvant), soit après élimination de la membrane de PC par relaxation mécanique de la paroi de polymère.

Il n'est pas toujours aisé de distinguer une morphologie « nanotube » d'une morphologie « nanofil ». Plusieurs indications permettent de le faire : une structure aplatie du fait de la faible épaisseur de polymère et de sa faible rigidité (Figure 2-12-e-f), un déchirement qui laisse apparaître un cœur vide (Figure 2-12-h) ou une paroi de tube discontinue Figure 2-12-g). Ils ont un diamètre apparent nettement supérieur au diamètre des pores et une faible épaisseur de paroi (Figure 2-12-e-f).

Un histogramme des diamètres mesurés au MEB est représenté Figure 2-13 où l'on distingue le cas des nanofils et celui des nanotubes. Une double distribution de diamètres est observée. La première distribution correspond à un diamètre moyen compris entre 190 et 210

nm, ce qui est environ 25% supérieur au diamètre moyen (150 nm) des nanofils métalliques synthétisés dans les mêmes membranes. Nous attribuons cet écart à l'aplatissement partiel de nanofibres creuses, i.e. des nanotubes, sur le substrat. L'aplatissement total d'un nanotube de diamètre 150 nm conduirait à un diamètre apparent de $\pi \times R = 235 \text{ nm}$. Cette valeur correspond à la limite supérieure de cette première distribution, cela confirme l'hypothèse d'un affaissement. Ce scénario est conforté par l'observation montrée sur la Figure 2-12-h d'un déchirement longitudinal partiel de la paroi de la fibre qui montre que le cœur de la fibre est dépourvu de matière.

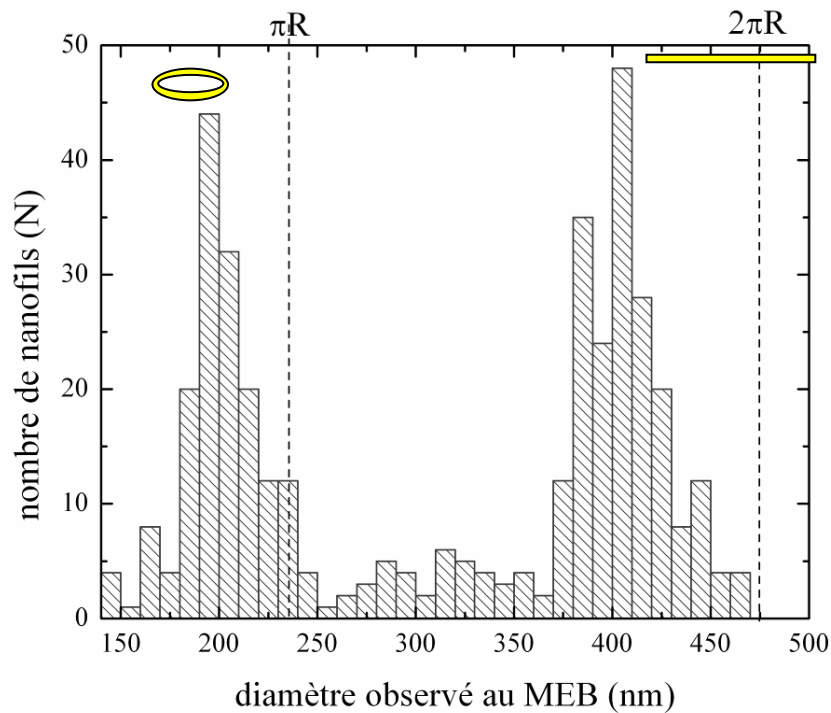


Figure 2-13 : Histogramme du diamètre des nanofibres synthétisées en membrane PC80 ($\Phi \approx 150 \text{ nm}$) et observées au MEB (synthèse : volume = 100 μl , concentration = 5 mg/ml)

La deuxième distribution de diamètres est centrée sur 400 nm. Nous proposons deux scénarii possibles pour l'origine de cette distribution, basés sur les observations de la Figure 2-13 :

- le déchirement de la paroi des nanotubes selon son axe et le dépliement total, ce qui conduit cette fois à une largeur maximale dépliée de $2\pi \times R = 471 \text{ nm}$ pour un diamètre de 150 nm. Lorsque l'épaisseur de PPV est très fine, ce déchirement peut intervenir lors de l'élimination de la membrane qui est un processus assez violent. Nous verrons plus loin que l'épaisseur de la paroi de PPV dans ces conditions de synthèse est comprise entre 20 et 40 nm, ce qui peut justifier la faible tenue mécanique.

- la formation incomplète des parois des nanotubes.

Ces deux scénarii ne sont pas nécessairement découplés.

III.D.2 Composition chimique des nanofibres

L'analyse de la composition chimique des nanofibres après élimination de la membrane a été effectuée par EDX (analyse dispersive en énergie), notamment pour confirmer que la conversion par notre méthode, à une température inférieure (110°C) à la température usuelle de conversion, n'impacte que faiblement la composition du PPV. Les résultats sont reportés dans le Tableau 2-4 pour des nanofibres préparées en membrane PC80.

Tableau 2-4 Effet de la température et des conditions de synthèse en membrane PC80 sur la composition chimique (% atomique) du PPV- comparaison avec le précurseur.

Analyses EDX (% atomique)				
	C	O	S	Cl
Précurseur (Composition théorique)	86	0	7	7
PPV (Composition théorique)	100	0	0	0
Film de PPV converti à 300°C	95.9	3.8	0.2	0.1
Film de PPV converti à 110°C[100]	94.9	3.0	0.4	1.7
Nanofibres de PPV converti à 110°C [100]	95	2.5	0.5	2

La formule brute (Figure 2-7) du précurseur donne un taux de carbone de 86% pour 7% de soufre et 7% de chlore.

Pour les nanofils, on trouve 95% de carbone, 0.5% de soufre et 2% de chlore. Nous pouvons donc conclure qu'une partie importante de précurseur de poly(p-xylylenebis (tétrahydrothiophenium chloride)) a été converti. Les 2,5% d'oxygène présent peuvent provenir pour partie d'un résidu de polycarbonate en couche très fine à la surface de l'échantillon. Néanmoins, l'oxygène est également présent dans les mesures sur film mince et il provient donc aussi d'une oxydation à l'air.

On constate que le soufre a quasi-disparu, en accord avec l'étude de Herold et al.[182] pour qui cette diminution est attribuée à la disparition des groupes THT entre 75°C et 125°C. Leur étude mentionne également qu'en deçà de 150°C, le chlore n'est pas éliminé. Ce n'est pas ce

que nous observons puisqu'on constate une élimination importante de chlore sous la forme de dégagement de vapeur HCl qui conduit à un taux résiduel de 2%. On peut d'ailleurs raisonnablement penser que la concentration réelle de chlore est inférieure à 2% en raison des restes de dichlorométhane ayant servi à la destruction de la membrane. Ces résultats confirment donc que la conversion du précurseur du PPV par notre protocole est quasi-complète du point de vue chimique et qu'elle n'est pas affectée par la présence de la membrane de polycarbonate.

IV Synthèse électrochimique des nanofils de nickel

La synthèse électrochimique par méthode template de nanofils de nickel pur ou sous forme de multicouches nickel/cuivre a été réalisée par de nombreux groupes depuis une vingtaine d'années [8, 183-187]. Dans cette partie, je décris brièvement les principales étapes de cette fabrication en m'attachant à identifier les paramètres de synthèse et les caractéristiques morphologiques et chimiques pertinents pour la synthèse originale des nanofils hybrides PPV-nickel que nous discuterons au paragraphe IV.

IV.A Protocole expérimental

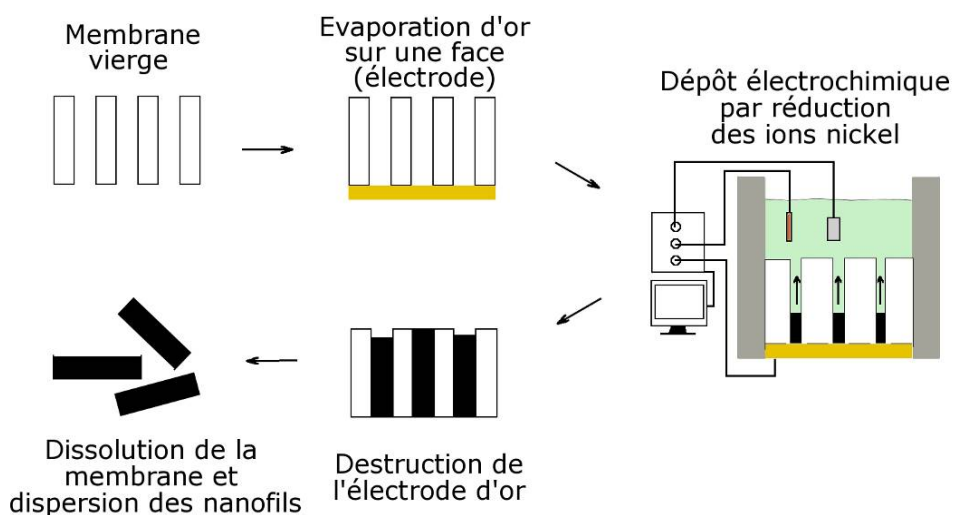


Figure 2-14 Schéma du protocole de synthèse électrochimique des nanofils de nickel

L'ensemble du protocole utilisé pour la synthèse des nanofils métalliques est présenté Figure 2-14. Les différentes étapes sont décrites plus en détail ci-dessous.

Nous avons adopté une technique de synthèse potentiostatique à trois électrodes : électrode de travail, électrode de référence, contre-électrode. Dans cette configuration pilotée par un

potentiostat PARSTAT 2273, le courant est généré entre la contre-électrode et l'électrode de travail de manière à maintenir constante la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. L'électrode de travail est en contact avec la face arrière de la membrane, la contre électrode et l'électrode de référence au calomel saturé sont immergées dans la solution. L'électrode de travail est obtenue par évaporation d'or sur l'une des faces de la membrane comme le montre la Figure 2-15.

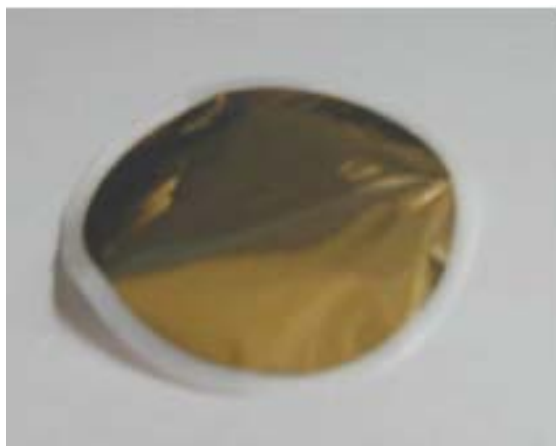


Figure 2-15 Photo d'une membrane de polycarbonate métallisée

Pour éviter tout problème de compatibilité solvant/membrane, nous avons choisi un électrolyte aqueux utilisé de manière standard pour la synthèse électrochimique du nickel. Sa composition est :

- sulfate de nickel NiSO_4 à 0.2 mol.l^{-1}
- acide borique H_3BO_3 à 0.5 mol.l^{-1}

L'eau utilisée est une eau micropure. L'acide borique sert de solution tampon, c'est à dire qu'il permet de maintenir un pH constant durant la synthèse en particulier au voisinage de l'électrode de travail. Avec une telle concentration, le pH de la solution est égal à 4. Le potentiel appliqué est de $-1,1\text{V/ECS}$.

IV.B Étude d'un chronoampérogramme type

La synthèse de Ni est effectuée en mode potentiostatique, c'est à dire en appliquant un potentiel constant entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. La Figure 2-16 présente la variation du courant électrique mesuré en fonction du temps pour la réduction des

ions Ni^{2+} en membranes de polycarbonate (PC50) dans les conditions décrites précédemment. On distingue 4 phases caractéristiques indiquées par les chiffres 1 à 4 sur la Figure 2-16.

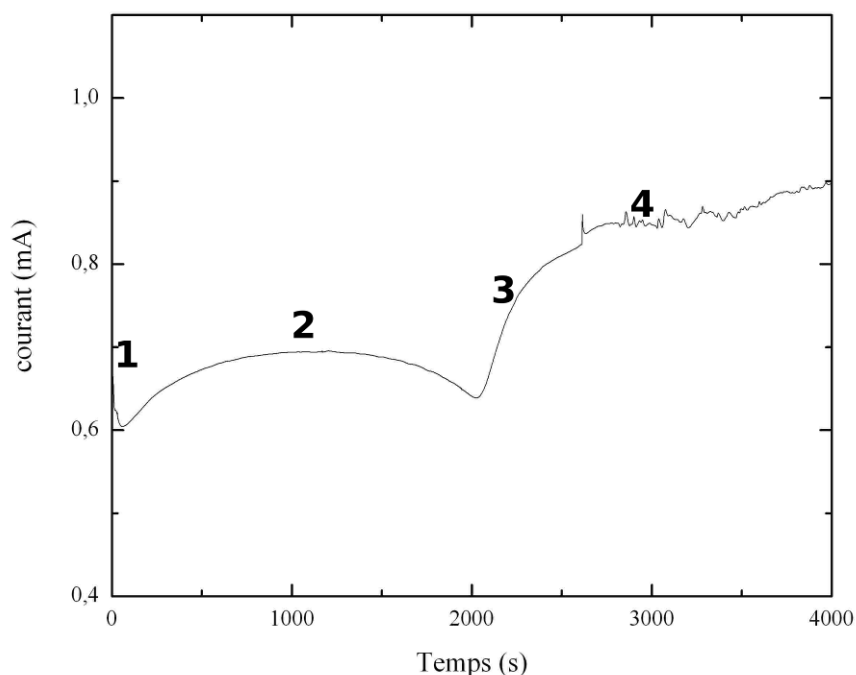


Figure 2-16 Chronoampérogramme du remplissage d'une membrane de PC80 par du nickel.

- La première phase consiste en un régime transitoire pour l'établissement du courant. Celui-ci se stabilise en moins d'une minute pour la solution et les membranes utilisées.
- La seconde phase correspond au remplissage des pores de la membrane et conduit à un courant relativement constant. On note cependant dans la partie 2 une variation du courant qui augmente légèrement avant de diminuer. Ceci est attribué à la géométrie des pores en cure-dents, comme décrit précédemment.
- La troisième phase est associée à une brusque augmentation du courant qui correspond à la synthèse de nickel en dehors de la membrane après remplissage total des pores. Cette augmentation rapide du courant s'explique donc par une augmentation significative de la surface d'électrode.
- Enfin, dans la dernière phase, Le courant se stabilise lorsque toute la surface supérieure de la membrane est recouverte et qu'il y a croissance d'un film mince.

On peut signaler que pour la synthèse dans les membranes d'alumine poreuse, cette signature du remplissage total des pores est difficilement discernable du fait de la porosité environ dix fois plus élevée que dans les membranes de polycarbonate.

IV.C Effet du diamètre des pores sur le courant et la durée de synthèse

L'analyse des chronoampérogrammes permet donc d'obtenir différentes informations. En particulier, la durée de synthèse au débordement nous permet d'estimer la vitesse de croissance du nickel dans les pores. La Figure 2-17 présente les chronoampérogrammes obtenus lors de la synthèse de nickel en membranes de polycarbonate de différents diamètres nominaux (80 nm (a), 50 nm (b), 30 nm (c)). Les conditions de synthèses sont les mêmes pour chaque échantillon à savoir un potentiel de -1,1 V/ECS et une surface d'exposition des membranes identique de diamètre 1,1 cm.

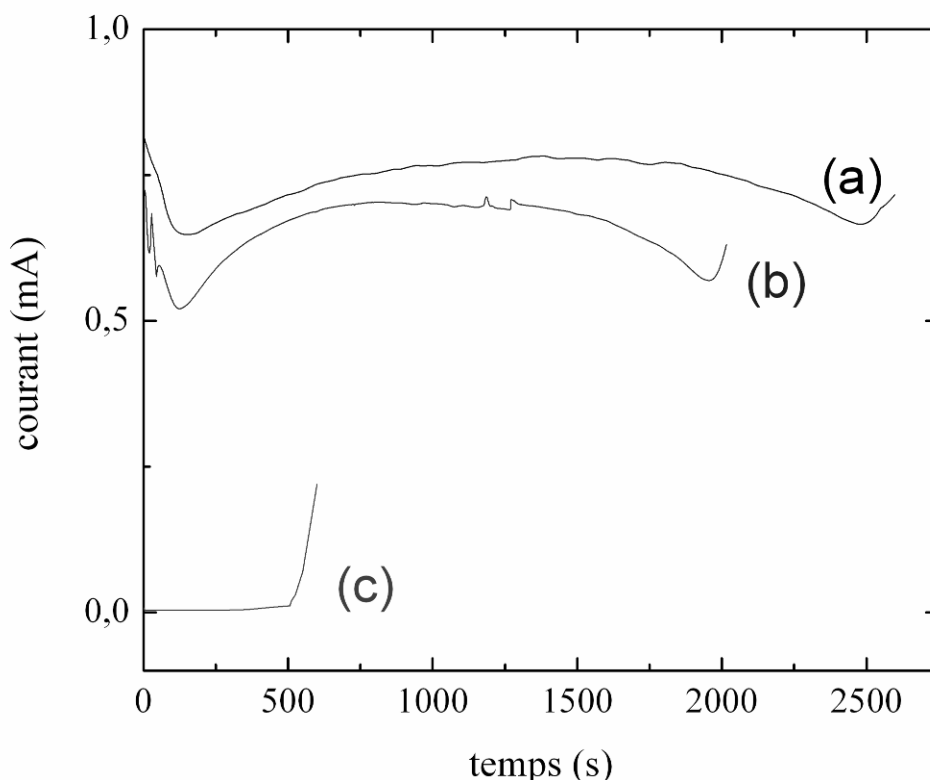


Figure 2-17 Chronoampérogrammes de la synthèse de nickel dans des membranes de polycarbonate PC80 (a), PC50 (b) et PC30 (c).

Tout d'abord nous constatons que le courant de synthèse durant la phase 2 est plus important à mesure que le diamètre des pores augmente. Pour les membranes PC50 et PC80, on observe des valeurs très proches du courant, 0,65 mA pour PC50 et 0,75 mA pour PC80 contre 0,044 mA pour PC30. Cette différence de plus d'un facteur dix entre PC80, PC50 et PC30 s'explique par la différence de surface d'électrode de travail active électrochimiquement. En effet, le caractère hydrophobe du polycarbonate induit un mouillage

des pores, par la solution, d'autant plus difficile que le diamètre diminue. Il en résulte une surface d'électrode active inférieure à celle réellement formée par le dépôt d'or. Si l'on s'intéresse maintenant au temps de synthèse, on constate que le temps de synthèse nécessaire pour remplir une membrane PC80 est plus grand que pour remplir une membrane PC50. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les membranes PC80 ont une épaisseur de 8 μm contre 6 μm pour les membranes PC50 et PC30. On peut déduire une vitesse de croissance dans les pores en divisant l'épaisseur de la membrane par la durée mesurée au débordement. On obtient ainsi une vitesse de croissance de 3,2 nm/s pour les membranes PC80 contre 3 nm/s pour les membranes PC50. Un calcul identique pour la membrane PC30 conduit à une vitesse de croissance de 12 nm.s⁻¹, vitesse 4 fois supérieure. Des résultats similaires ont été obtenus par Motoyama et al. [188] mais sont en contradiction avec les travaux de Schönenberger [189] qui a proposé que la diffusion des espèces ioniques dans les pores de diamètre inférieur à 50 nm est fortement réduite. Nous n'avons pas approfondi nos investigations à ce sujet car cela n'était pas nécessaire pour atteindre notre objectif.

IV.D Protocole de dispersion et étude morphologique

Pour observer les nanofils de nickel, le protocole de dispersion employé ici diffère de celui employé pour disperser les nanofibres de PPV. Tout d'abord, la tenue mécanique des nanofils est supérieure. On pourra donc utiliser un procédé d'élimination plus contraignant comme par exemple une succession d'étape de centrifugation, rinçage et ultrasons afin d'éliminer au mieux les résidus de membrane. De plus leurs propriétés ferromagnétiques permettent également de concentrer les nanofils par application d'un champ magnétique pour en récupérer une quantité plus importante. C'est un avantage non négligeable quand on sait qu'une synthèse conduit à seulement quelques dixièmes de milligrammes de nanofils.

Un protocole de dispersion plus sophistiqué a été développé de manière à favoriser l'élimination du PC et effectuer un changement de solvant pour améliorer la dispersion des nanofils en solution. Pour cela, on introduit la membrane contenant les fils dans un tube eppendorf contenant du dichlorométhane. Ensuite le tube est placé dans un bain ultra-sons pendant 5 minutes pour bien séparer les fils du polycarbonate. Cette étape est suivie d'une étape de centrifugation pendant 5 minutes à 5000 tr.min⁻¹. Le surnageant dichlorométhane + polycarbonate est alors prélevé pour être remplacé par du dichlorométhane. Ce protocole est répété 4 fois. Il permet de changer facilement de solvant dans lequel on souhaite disperser les

fil en introduisant le solvant de notre choix après élimination du surnageant. Dans notre cas, outre le dichlorométhane, l'isopropanol a été utilisé comme nous le verrons chapitre 3. Ce protocole a notamment été utilisé pour préparer les grilles pour les études au MET.

La Figure 2-18 présente l'image MEB d'un paquet de nanofils de nickel obtenus après simple dissolution de la membrane de polycarbonate PC50. La synthèse a été interrompue ici juste au débordement, c'est-à-dire lorsque le courant de synthèse augmente, comme décrit précédemment.

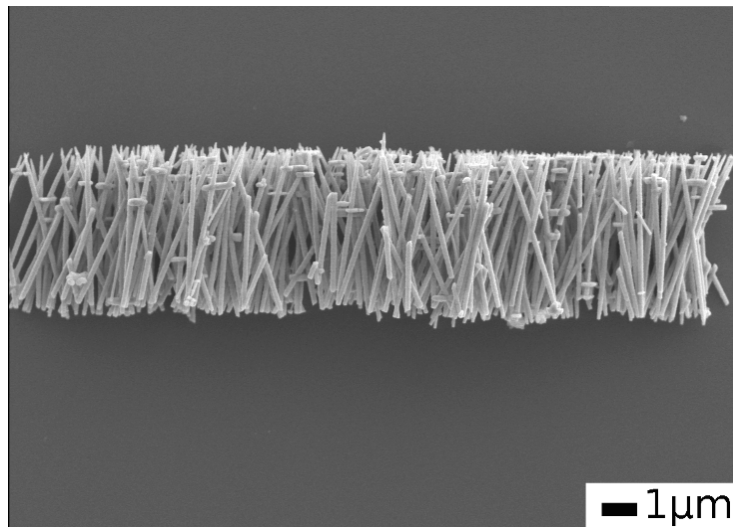


Figure 2-18 Image MEB d'un paquet de nanofils de nickel synthétisés dans une membrane PC50.

Les nanofils présentent une longueur d'environ $6\mu\text{m}$ pour une épaisseur de membrane nominale de $8\mu\text{m}$. Nous pouvons noter que la dispersion en longueur est faible, ce qui traduit une vitesse de croissance homogène du nickel dans l'ensemble des pores. La distribution angulaire des nanofils sur ce cliché ne résulte pas du procédé utilisé pour l'élimination de la membrane mais elle reflète l'orientation ($\pm 30^\circ$) des pores dans la membrane comme décrit dans la littérature (cf. Tableau 2-1). Une distribution angulaire des pores (et par suite des nanofils) dans la membrane provient de l'étape de bombardement de la membrane au cyclotron. Les membranes « track-etched » sont obtenues en faisant défiler un film devant un faisceau localisé d'ions qui viennent tracer leur trajectoire dans le film. Si le défilement du film de polycarbonate n'est pas optimisé, les canaux ne sont pas perpendiculaires à la surface du film et peuvent faire des angles entre eux. Pour des densités de bombardement importantes, il en résulte aussi de nombreux croisements des pores qui conduisent à la formation de paires de nanofils. On constate par ailleurs que le diamètre varie le long des nanofils et est nettement supérieur au diamètre donné par le fournisseur, comme on l'a déjà mentionné au paragraphe II.A.2.

Nous avons pu imager les nanofils de nickel par microscopie électronique à transmission. La préparation de l'échantillon consiste à déposer une goutte de la solution contenant les fils sur une grille de microscopie. La Figure 2-19 présente une image MET à faible grossissement d'un nanofil obtenu en membrane PC50. On observe très nettement l'élargissement du diamètre des pores vers l'intérieur de la membrane, comme l'a indiqué Schönenberger [189].

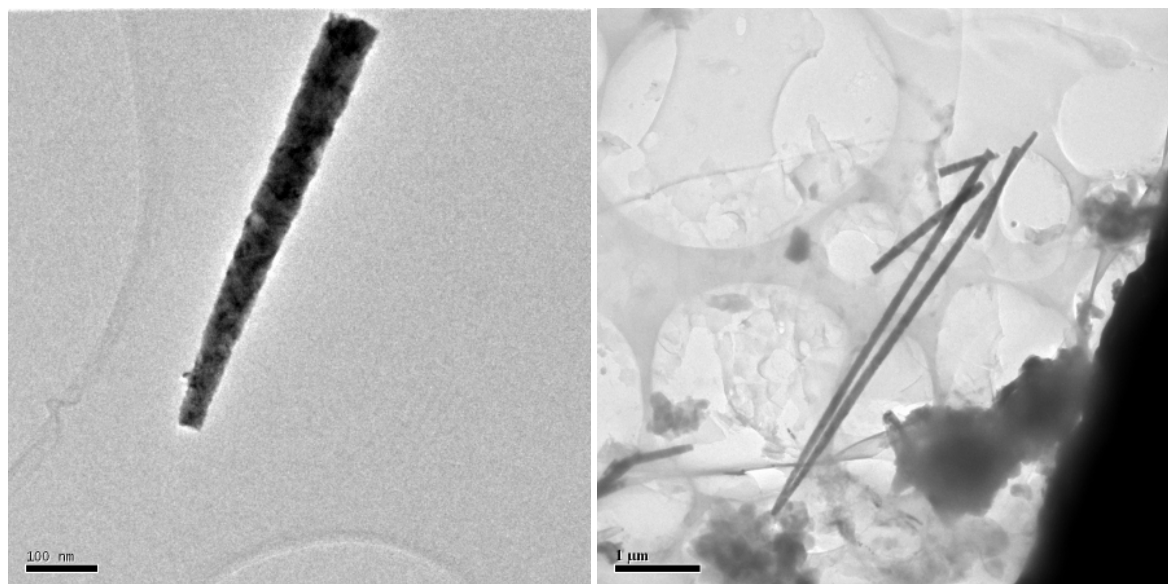


Figure 2-19 Images MET de nanofils de nickel synthétisés en membrane PC50

Les nanofils obtenus sont polycristallins, comme l'indique la différence de contraste entre deux zones du même nanofil sur la Figure 2-19 (gauche). Une image obtenue à plus fort grossissement est présentée sur la Figure 2-20 (gauche) où l'on voit très bien un moiré associé à la polycristallinité. Le cliché de diffraction (non présenté ici) confirme qu'il s'agit de nickel cristallisé selon un réseau cubique face centrée. Des franges d'interférences caractéristiques d'un réseau cristallin sont également visibles sur la Figure 2-20 (droite). L'utilisation de différents diaphragmes a permis une estimation de la taille des grains de nickel qui varie de plusieurs nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres le long du fil.

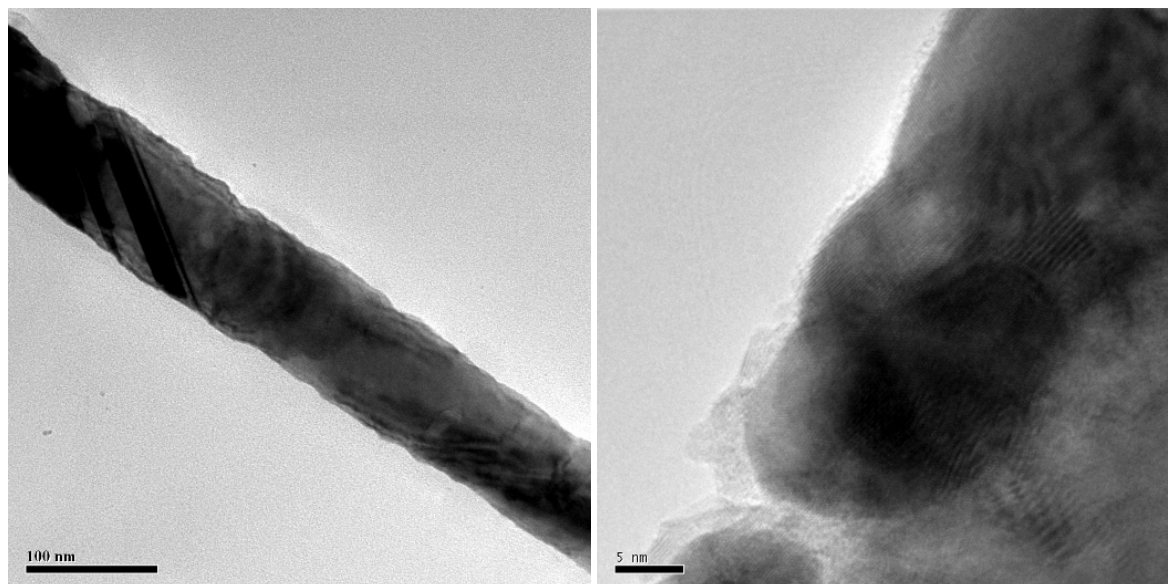


Figure 2-20 Images MET de nanofils de nickel synthétisés en membranes PC50

Disposant d'un analyseur en énergie de rayons X dans le MET utilisé, nous avons pu obtenir un spectre EDX du nanofil de la Figure 2-20. Il est représenté sur la Figure 2-21. Il confirme la présence très majoritaire de nickel. La présence de cuivre et de carbone peut être attribuée en grande partie à la grille de cuivre avec un film de carbone utilisée pour déposer le nanofil. L'oxygène provient vraisemblablement d'une couche d'oxyde à la surface du nickel.

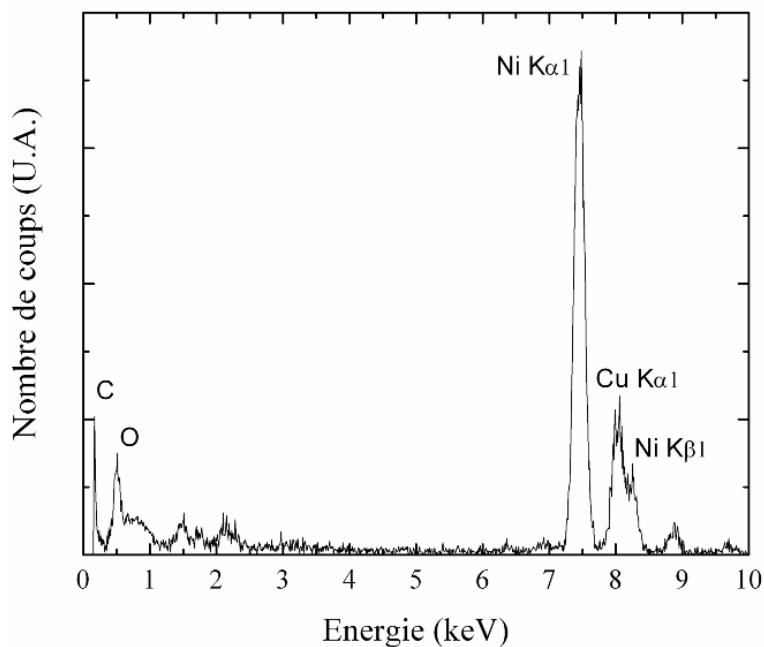


Figure 2-21 Spectre EDX réalisé sur un nanofil de Ni dispersé sur une grille de cuivre

V Fabrication de nanofils hybrides nickel-PPV

V.A Synthèse et estimation de l'épaisseur de PPV

La synthèse des nanofils hybrides nickel-PPV a été réalisée en combinant les deux techniques précédentes. Dans une première étape, des nanotubes de PPV sont élaborés par la méthode d'imprégnation. L'une des faces de la membrane est ensuite métallisée. La membrane est enfin placée dans la cellule électrochimique afin de procéder au remplissage des tubes de PPV par le nickel. Le schéma de principe de ce protocole est présenté sur la Figure 2-22. Un préalable indispensable à cette synthèse de structures coaxiales est bien sûr la maîtrise de la formation de nanotubes de PPV au détriment de nanofils. Pour les membranes en polycarbonate et pour la gamme de concentration explorée, des nanotubes de PPV sont obtenus uniquement dans les membranes de pores de grands diamètres (PC80 et PC200) (cf Tableau 2-3). Nous avons mené une étude sur des membranes PC80 de manière à obtenir les structures de plus faible diamètre possible.

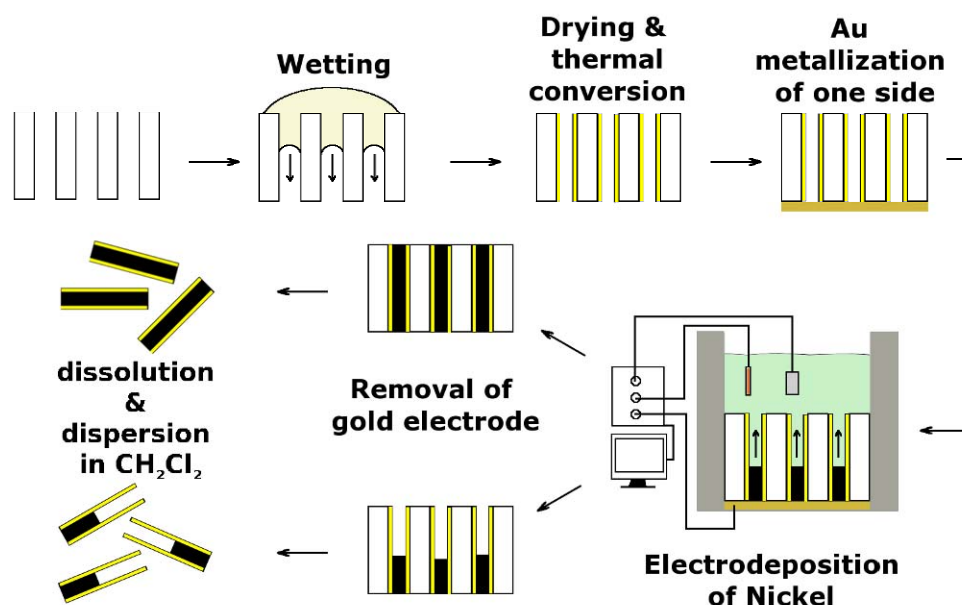


Figure 2-22 Schéma de principe de la synthèse de nanofils coaxiaux PPV-Ni

L'étude de la partie III.B.2 a montré une inhomogénéité de l'étalement du polymère précurseur au voisinage du joint avec la formation d'un film mince sur la périphérie, comme schématisé Figure 2-9. Ce film ne permet pas à la solution électrochimique de pénétrer dans les pores. L'utilisation d'un joint de plus faible diamètre (0,6 cm) positionné au centre de la

membrane nous permet de n'exposer à la solution électrochimique qu'une zone comportant des nanotubes de PPV.

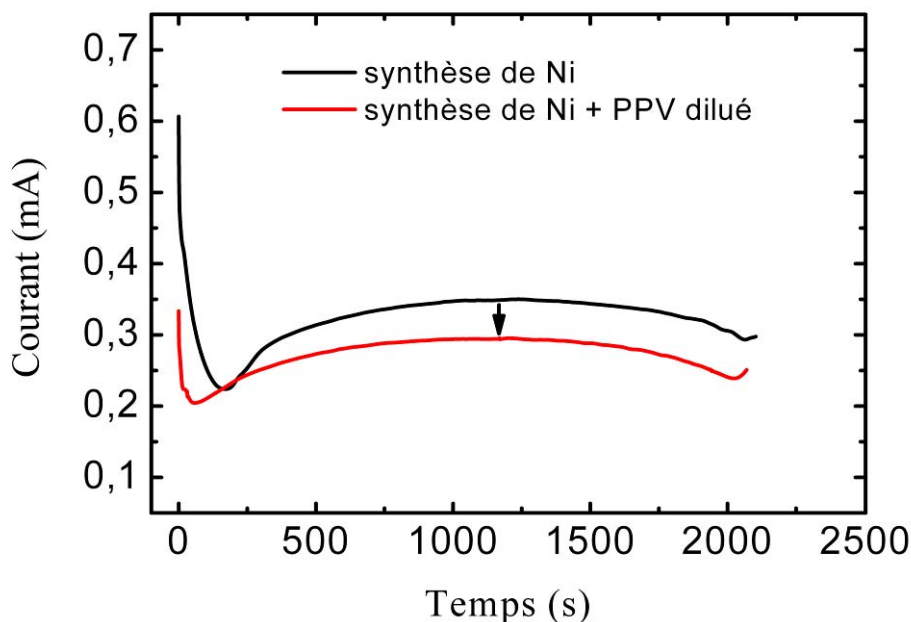


Figure 2-23 Chronoampérogrammes d'une synthèse de nanofils de nickel dans une membrane de polycarbonate PC80 préalablement remplie ou non par des nanotubes de PPV.

Le chronoampérogramme Figure 2-23 présente le remplissage par du nickel d'une membrane PC80 contenant des nanotubes de PPV (en rouge) et pour comparaison, le remplissage d'une membrane PC80 vierge par le nickel, dans les mêmes conditions expérimentales (courbe noire). On constate qu'il faut un courant d'environ 0,25 mA dans la phase 2 pour la membrane contenant les nanotubes de PPV comparativement au courant de 0,32 mA pour la membrane nue. L'analyse menée ci-dessous permet d'extraire quelques indications très utiles pour valider le mécanisme de formation des nanofils coaxiaux. Bien sûr, il convient de garder à l'esprit qu'il s'agit de données macroscopiques résultant de la somme de réactions électrochimiques intervenant simultanément dans plusieurs millions de pores. Les effets de moyenne dominent donc. Malgré tout une bonne reproductibilité est observée.

Durée de la synthèse. La comparaison des chronoampérogrammes avec ou sans PPV montre une durée de synthèse nécessaire au remplissage quasi-identique. Ceci suggère fortement que la croissance du nickel est initiée au fond des pores sur l'électrode d'or et non sur la paroi de PPV, la durée de synthèse étant donc limitée par la longueur du pore¹.

¹ Sachant que le PPV est un polymère semi-conducteur dont la conductivité atteint 10 à 100 S.cm⁻¹ dans sa forme dopée, les parois tubulaires de PPV auraient en effet pu servir d'électrode de travail mais le chronoampérogramme aurait été drastiquement modifié. Ce scénario peut donc être écarté.

Intensité de synthèse. Elle est environ 22% inférieure en présence de PPV au cas de la membrane sans PPV. Pour être plus précis, nous avons calculé la densité de courant correspondant à la synthèse de nickel dans l'hypothèse d'un rendement électrochimique de 100% proche de la réalité. Pour le remplissage de la membrane sans PPV, nous obtenons :

$J = 16 \text{ mA.cm}^{-2}$. En considérant une densité de courant identique dans le cas d'une membrane contenant du PPV, nous obtenons un diamètre moyen de Ni de 133 nm. Dans l'hypothèse simplificatrice d'une épaisseur de paroi de PPV identique dans tous les pores et un diamètre de pores de 150 nm, cette valeur correspond à une épaisseur moyenne de PPV de 9 nm, valeur compatible avec l'étude par microscopie électronique à balayage et à transmission présentée par la suite.

Enfin, il est important de signaler que du fait du contrôle de la durée de synthèse électrochimique, il nous est possible de ne remplir que partiellement les tubes de PPV. La formation de ce type de structure (schématisée sur la Figure 2-24) comportant un canal vide a également été validée.

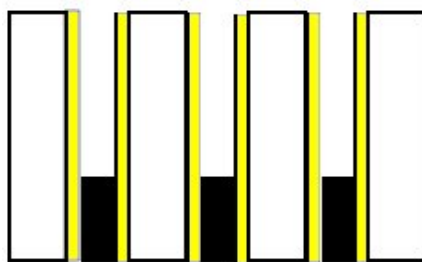


Figure 2-24 Schéma de nanofils à segment courts comportant un canal de PPV vide.

V.B Mise en évidence des nanofils coaxiaux par MEB et MET

La Figure 2-25 et la Figure 2-26 présentent des images MEB (après dissolution de la membrane de polycarbonate) de deux exemples des nanostructures hybrides obtenues par le biais de notre stratégie de synthèse: Synthèse de PPV en membrane PC80 converti à 110°C et 100µl de solution à 0.5 mg/ml introduite, puis synthèse de nickel interrompue précisément au remplissage complet (Figure 2-25) et une synthèse interrompue après 100 s (Figure 2-26-b) [190].

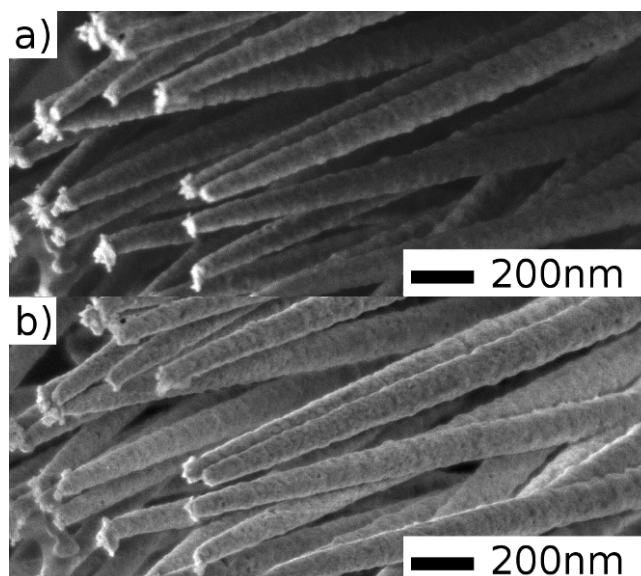


Figure 2-25 Images MEB en électrons rétrodiffusés (a) et secondaires (b) de nanofils hybrides nickel-PPV synthétisés dans PC80.

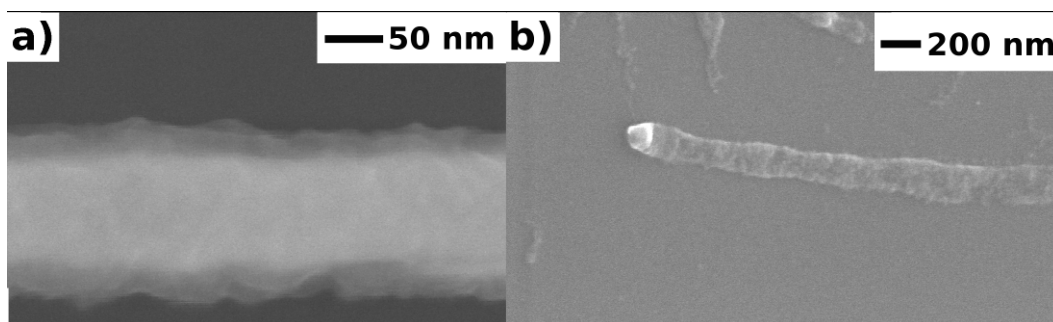


Figure 2-26 Images MEB de nanofils nickel-PPV synthétisés dans PC80 comportant un segment long (a) ou court (b) de nickel.

La Figure 2-25 montre que, dans une zone donnée, les nanofils sont homogènes en diamètre et composition. Ainsi, comme on l'a déjà vu, le diamètre de 150 nm s'affine à l'extrémité supérieure pour atteindre un diamètre de 80 nm. On remarque aussi une importante rugosité de surface, comme pour les nanofils de nickel pur de la Figure 2-20. L'image obtenue en électrons rétrodiffusés de la Figure 2-25-a, montre que l'extrémité des nanofils est faite d'un matériau de numéro atomique grand comparativement au matériau constituant la gaine. Combiné à la rigidité apparente des nanofils et à notre procédé de synthèse, ceci suggère bien sûr une géométrie coaxiale des fils avec une âme métallique recouverte d'une écorce en polymère. Il est important de remarquer l'absence de tâches blanches sur la paroi latérale des nanofils en électrons rétrodiffusés, ce qui indique que la paroi de polymère est continue. Cette morphologie est confirmée par la Figure 2-26.a obtenue à plus fort grossissement. On observe dans ce cas que la gaine de polymère possède une épaisseur comprise entre 20 et 30 nm et le cœur métallique a un diamètre d'environ 90 nm. Cette valeur est plus élevée que celle estimée précédemment, à partir du chronoampérogramme. La Figure 2-26-b obtenue pour

l'échantillon de segment court (environ 150 nm) de nickel donne un résultat cohérent avec la faible durée de dépôt.

Pour obtenir des informations plus microscopiques, nous avons menée une étude par microscopie électronique à transmission. Les résultats sont présentés Figure 2-27. L'image MET de la Figure 2-27-a confirme l'aspect coaxial des nanofils avec un grossissement plus important. On observe ici un diamètre de nickel de 105 nm et une épaisseur de PPV comprise entre 10 et 20 nm, ce qui donne un diamètre total de 140 nm. Nous notons également que la partie extérieure du nanofils est rugueuse, rugosité qui peut être attribuée à la rugosité de la surface des pores. La surface de nickel est comparativement très lisse. Ceci suggère que lors du processus d'imprégnation, le polymère épouse la forme des pores de la membrane et laisse le diamètre intérieur des nanotubes lisse.

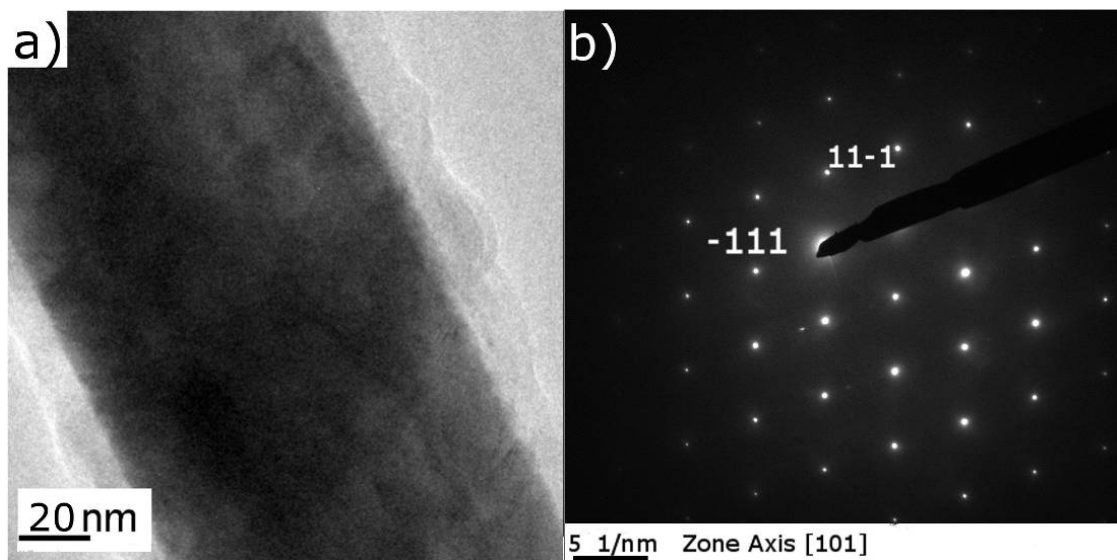


Figure 2-27 (a) Image MET d'un nanofil hybride nickel-PPV (b) cliché de diffraction électronique réalisé sur la partie nickel proche de l'interface avec le PPV.

La Figure 2-27-b, présente un cliché de diffraction électronique réalisé sur le bord du cœur métallique. Ce cliché est caractéristique d'un cristal. Il a été indexé à l'aide des données cristallographiques du nickel. On trouve que le cœur de nickel cristallise selon un réseau cubique à faces centrées, avec un groupe d'espace Fm-3m et un paramètre de maille $a = 0.352$ nm. Ce paramètre de maille est identique à celui mesuré sur le matériau massif et implique que la synthèse par cette méthode n'introduit pas de contraintes. Sur le cliché, le grain considéré est orienté suivant l'axe [101]. La taille de la sonde électronique utilisée est de 5 nm. D'autres études en diffraction électronique utilisant des tailles de sonde plus importantes montrent que les grains ont des tailles qui peuvent atteindre cent nanomètres.

V.C Analyse chimique

Les techniques d'analyses chimiques telles que l'EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) ou l'EELS (Energy Electron Loss Spectroscopy) montées sur l'équipement de microscopie à transmission nous permettent d'obtenir des informations complémentaires sur la composition chimique de ces nanofils coaxiaux.

Pour cette étude de la composition, nous avons préféré utiliser des nanofils hybrides synthétisés en membrane d'alumine pour pouvoir s'affranchir du problème lié à la présence de carbone provenant de la membrane en polycarbonate. Une grille de cuivre recouverte d'un film de silice a été utilisée pour la même raison. Le travail présenté sur la Figure 2-28 correspond donc à des nanofils hybrides obtenus dans des membranes MAN de 200 nm de diamètre de pore et selon le protocole décrit en II.A.1. Tout nous indique, par ailleurs, que les résultats sont extrapolables aux membranes PC. La Figure 2-28 (a) et (b) présentent les spectres EDX obtenus sur la gaine et le cœur respectivement du nanofil imagé en haut de la Figure 2-28, avec une sonde de diamètre 5 nm.

Le spectre (a) (Figure 2-28) mesuré sur la gaine du nanofil montre une forte proportion de carbone ($\approx 38\%$). Cela laisse suggérer que la gaine est effectivement constituée de polymère. Le cuivre ($\approx 17\%$), le silicium ($\approx 4\%$) et l'argent ($\approx 2\%$) détectés proviennent de la grille utilisée. Le sodium ($\approx 14\%$) provient de la solution de soude utilisée pour détruire la membrane d'alumine. La présence d'oxygène ($\approx 13\%$) peut s'expliquer d'une part par l'utilisation de la soude, d'autre part par une oxydation éventuelle du polymère et/ou du métal. On note une faible présence de nickel, qui peut provenir soit du cœur, soit d'une légère diffusion au sein de la couche de polymère. On remarque aussi la présence de soufre ($\approx 11\%$) qui peut provenir soit d'un résidu du précurseur non complètement converti, soit du sulfate de nickel utilisé lors de la synthèse de nickel. Nous notons l'absence de chlore, présent à environ 2 % et en proportion supérieure au soufre lors des études précédentes, ce qui suggère une relativement bonne conversion du PPV ainsi que le soufre présent n'est pas issu du PPV.

Le spectre (b) Figure 2-28 obtenu sur la partie centrale est totalement différent. Outre les contributions extrinsèques de Cu ($\approx 14,5\%$), Si ($\approx 2,5\%$), Ag (traces) et Na ($\approx 2,5\%$) déjà discutées précédemment, on observe essentiellement du nickel ($\approx 75,5\%$), peu de carbone ($\approx 5\%$) et une quasi absence de soufre et d'oxygène. Ce spectre confirme que le cœur est composé de nickel pur, la faible contribution en carbone provenant vraisemblablement du fait que le faisceau traverse une partie du polymère avant de parvenir jusqu'au nickel.

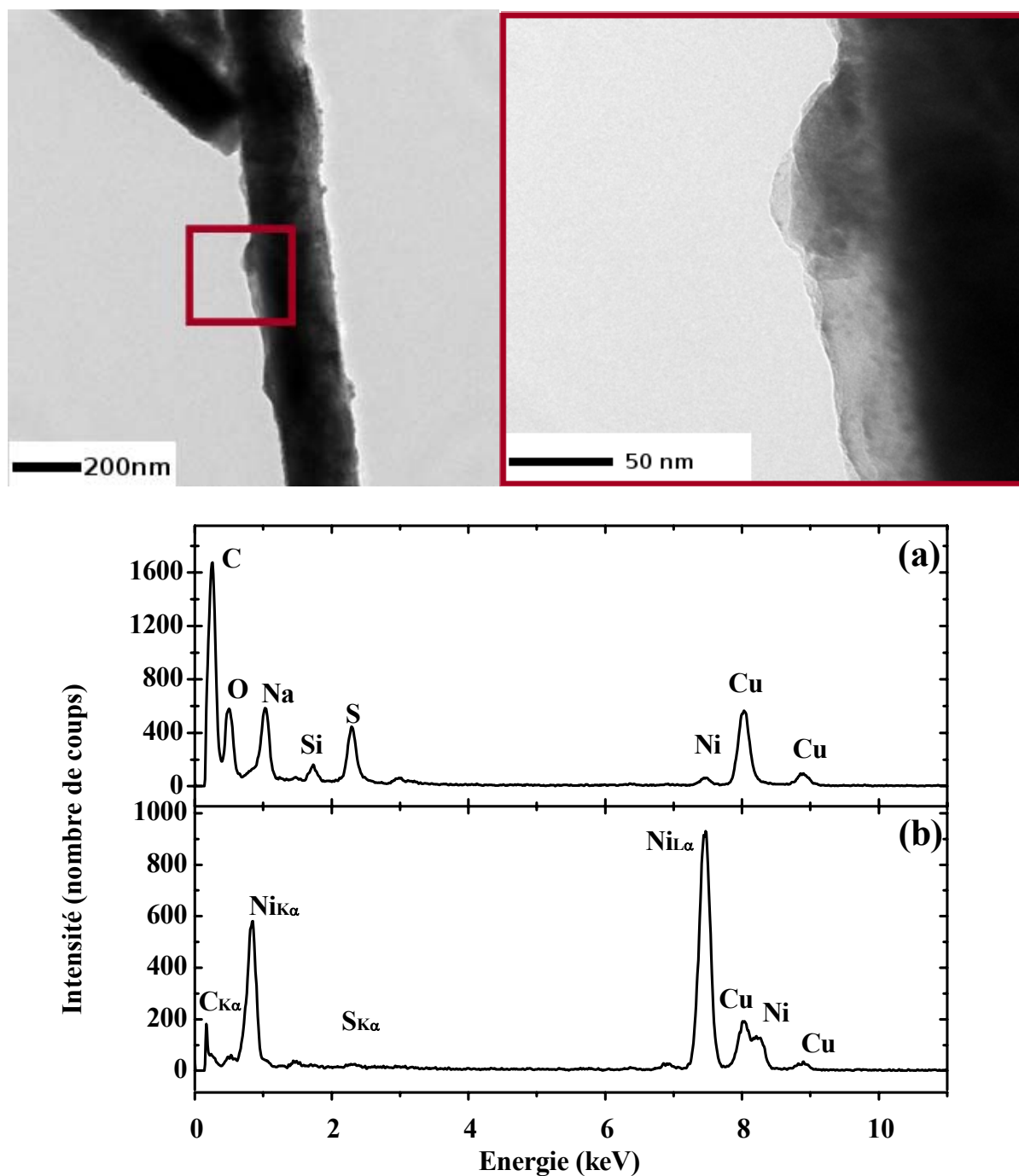


Figure 2-28 Images MET d'un nanofil nickel-PPV et spectres EDX mesurés sur la gaine (a) et le cœur (b)

Une étude par spectroscopie de perte d'énergie des électrons a été menée de manière à confirmer ces résultats dans le cas de nanofils synthétisés dans une membrane de polycarbonate. Cette étude a également permis de préciser si le nickel présent à la surface subit une oxydation. La Figure 2-29 et la Figure 2-30 présentent les spectres obtenus au seuil K du carbone (Figure 2-29) et dans la région des pertes faibles (Figure 2-30) sur un échantillon préparé en membrane PC80 à partir de 100 μ l de solution précurseur à 0.5mg/ml et converti à 110°C.

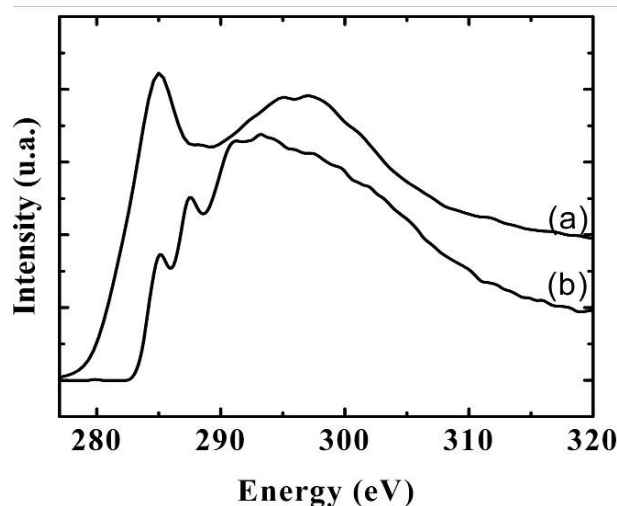


Figure 2-29 Spectres de perte d'énergie des électrons au seuil K du carbone mesurés (a) sur la gaine des nanofils nickel-PPV et (b) sur un film de polycarbonate

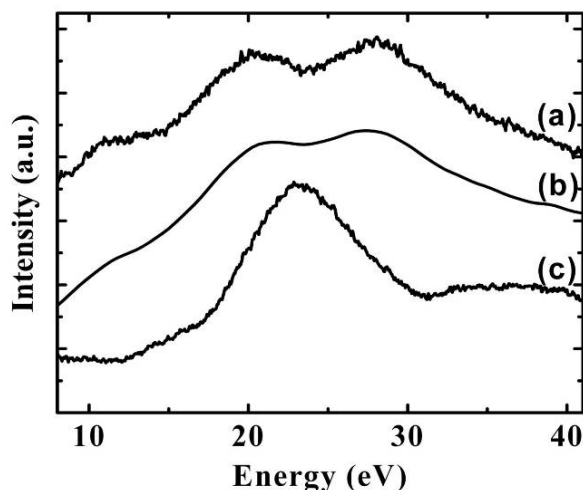


Figure 2-30 Spectre de pertes faibles d'énergie des électrons réalisé sur le cœur des nanofils nickel-PPV (b). Les spectres (a) et (c) sont extraits des bases de données EELS [191] et correspondent respectivement à Ni et NiO.

Sur la Figure 2-29, nous présentons les spectres recueillis au seuil K(1s) du carbone, sur la gaine des nanofils (courbe a) et sur un film de polycarbonate pour comparaison (courbe b). Le pic intense à 285 eV de la courbe (a) correspond aux électrons π^* et il est caractéristique d'une hybridation sp^2 du carbone, typique pour les polymères conjugués. La bande à 290-310 eV est associée aux électrons σ^* . Par comparaison, le spectre (b) du polycarbonate montre un rapport π^*/σ^* beaucoup plus faible, ainsi qu'un pic supplémentaire à 288 eV, caractéristique des liaisons C=O. Ces résultats démontrent que la gaine de nos nanofils coaxiaux est effectivement faite de PPV. La résolution en énergie avec laquelle ont été réalisés les spectres ne permet pas de conclure sur la structure fine.

Une information très importante concernant l'oxydation éventuelle du nickel a été obtenue par l'étude des pertes de faible énergie (5 à 40 eV). Une sonde de diamètre 5 nm a été utilisée.

Sur la Figure 2-30, le spectre (b) a été mesuré sur le nickel juste à l'interface avec le polymère. Les spectres (a) et (c) proviennent de la base de donnée du CEMES [191] et ils montrent respectivement les pertes de faible énergie (5 à 40 eV) du nickel massif et de l'oxyde de nickel NiO. On remarque que le spectre (b) est beaucoup plus proche du spectre (a) que du (c). On peut donc en conclure que la partie métallique de nos nanofils hybrides est constitué de nickel pur et non oxydé. Sachant que les nanofils de nickel s'oxydent rapidement une fois la membrane éliminée, cela suggère aussi que la gaine de polymère protège efficacement le cœur métallique contre l'oxydation, du moins à l'échelle de temps de cette étude (quelques jours). Ce résultat a été utile pour l'analyse du comportement magnétique.

VI Conclusion

Dans ce chapitre, après avoir effectué un comparatif des deux types de membranes utilisées, nous avons présenté la synthèse par méthode Template de nanofibres de PPV, de nickel ainsi que des nanofils hybrides combinant ces deux matériaux. Nous avons également déterminé leur morphologie et leur composition chimique.

Les nanofibres de PPV sont réalisées par imprégnation. Des nanofils (structures cylindriques pleines) ou des nanotubes (structures cylindriques évidées) sont obtenus en fonction du type de membrane utilisé et de la concentration en précurseur. Nous avons également discuté leur faible tenue mécanique. Nous avons montré que notre protocole de conversion permet d'éliminer l'essentiel du THT et du chlore du précurseur.

Les nanofils de nickel sont obtenus par électrochimie en mode potentiostatique. Leur morphologie (rugosité, diamètre) est directement liée à la membrane utilisée. La durée de synthèse permet de contrôler la longueur des segments de nickel à dessein. Les analyses structurales et chimiques montrent que le nickel cristallise dans une structure CFC et est polycristallin avec des grains pouvant atteindre une taille de plusieurs centaines de nanomètres.

En combinant ces deux techniques de synthèse dans une stratégie de type « secondary template », nous sommes parvenus à la réalisation des nanofils coaxiaux constitués d'un cœur en nickel métallique et d'une gaine de PPV. Il s'agit d'une synthèse originale, non réalisée jusqu'alors. Les analyses chimiques ont démontré que la gaine est effectivement faite de PPV qui de plus prévient l'oxydation du nickel. Le renfort mécanique des tubes de polymères par le cœur métallique magnétique a été mis en évidence. Il est exploité pour la manipulation de ces nanofils présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 3

Comportement magnétique des nanofils PPV-nickel

CHAPITRE 3 COMPORTEMENT MAGNETIQUE DES NANOFILS PPV-NICKEL

I	Introduction	109
II	Étude du comportement magnétique des nanofils de nickel et de PPV-Ni.....	109
II.A	Nanofils de nickel	109
II.A.1	Effet du diamètre des nanofils	113
II.A.2	Effet de la densité de nanofils.....	114
II.A.3	Effet de la température d'étude	117
II.B	Nanofils hybrides PPV-nickel.....	118
III	Dispersion et manipulation des nanofils en solution	122
III.A	Étude paramétrique de la sédimentation	122
III.A.1	Mode opératoire	123
III.A.2	Effet du solvant	125
III.A.3	Effet de la concentration en nanofils	126
III.A.4	Effet de l'intensité du champ magnétique	129
III.B	Transfert des nanofils sur substrat.....	132
III.B.1	Transfert par drop-casting sans champ magnétique	132
III.B.2	Transfert sous champ magnétique	133
III.B.2.a	Orientation par drop-casting avec aimant.....	133
III.B.2.b	Orientation par drop casting avec électroaimant	134
III.B.2.c	Orientation par dip-coating avec substrat vertical et électroaimant.....	135
III.B.3	Effet du solvant	137
III.B.4	Effet de la concentration en nanofils	140
III.B.5	Effet de l'intensité du champ magnétique	141
III.B.5.a	Observations réalisées au centre du substrat.....	141
III.B.5.b	Observations réalisées au bord du substrat	143
IV	Conclusion.....	144

I Introduction

Les nanofils hybrides peuvent bénéficier des fonctionnalités apportées par chacun des constituants. C'est le cas des nanofils PPV-Ni pour lesquels, outre la rigidité accrue du fait du cœur métallique, le nickel a été choisi de manière à pouvoir les manipuler magnétiquement.

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement magnétique de réseaux de nanofils de nickel puis de nanofils PPV-nickel. Tout d'abord, les effets de la densité de nanofils dans la membrane ainsi que l'effet du diamètre des pores sur le comportement magnétique des nanofils de nickel pur sont présentés. Ce comportement magnétique est ensuite comparé à celui des nanofils hybrides PPV-Ni. Enfin, la dispersion des nanofils en solution, leur manipulation magnétique et leur transfert sur substrat sont présentés. Plus précisément, le comportement des nanofils en solution sous l'action (ou non) d'un champ magnétique extérieur appliqué est examiné. Finalement, le transfert de ces nanofils sur un substrat est réalisé.

II Étude du comportement magnétique des nanofils de nickel et de PPV-Ni

Le comportement ferromagnétique du nickel massif a déjà été largement étudié et celui des nanofils synthétisés à l'intérieur de membranes nanoporeuses plus particulièrement au cours de la dernière décennie [192-200]. Ce comportement est conditionné par leur diamètre et la densité de pores de la membrane. Dans cette partie, nous présentons l'étude du comportement magnétique des nanofils de nickel puis des nanofils PPV-Ni dans les membranes de polycarbonate. Par souci de conformité avec la littérature, les travaux présentés ici ne seront pas exprimés en unités S.I. mais en unités c.g.s.

II.A Nanofils de nickel

Bien que les nanofils de nickel aient déjà été étudiés dans la littérature en particulier par l'équipe de Luc Piraux à Louvain la Neuve [201], il était indispensable de déterminer le comportement magnétique des nanofils de Ni purs synthétisés strictement dans les mêmes conditions (membranes, électrolyte, potentiel, ...) de manière à pouvoir le comparer avec celui des nanofils PPV-Ni.

Les nanofils étudiés ci-dessous ont été réalisés par électrochimie à un potentiel constant de -1,1V (vs ECS) dans les membranes commerciales de polycarbonate. La synthèse est interrompue peu avant le débordement. Les nanofils ont une longueur d'environ 6 à 8 μm . Les mesures magnétiques ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre SQUID sur ces membranes. Le champ magnétique a été systématiquement appliqué parallèlement et perpendiculairement aux nanofils, comme indiqué sur la Figure 3-1 (gauche). La Figure 3-1 (droite) illustre les géométries perpendiculaire (a) et parallèle (b) pour les mesures effectuées au SQUID. Il s'agit en fait d'introduire une paille (porte-échantillon) au sein du bobinage. La manière de positionner l'échantillon au sein de la paille nous permet de choisir la direction du champ appliqué sur les nanofils en membrane.

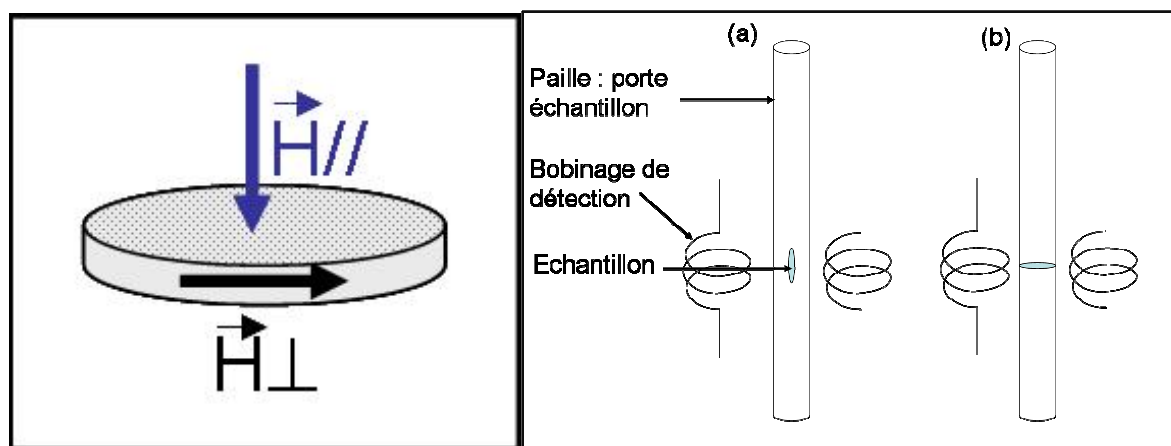


Figure 3-1 : Schéma de gauche : illustration de la convention adoptée pour le champ magnétique (champ parallèle $H//$, resp. perpendiculaire $H\perp$ à l'axe des nanofils). Schéma de droite : montage de la membrane dans le magnétomètre SQUID ; configurations perpendiculaire (a) et parallèle (b).

Pour expliquer les différences de comportement magnétique mesuré, il convient de prendre en compte plusieurs paramètres qui peuvent agir sur le champ à saturation, l'aimantation rémanente et le champ coercitif. Nous détaillons les effets liés au diamètre des pores puis à la densité de pores. Enfin, nous discutons les effets liés à la température de mesure.

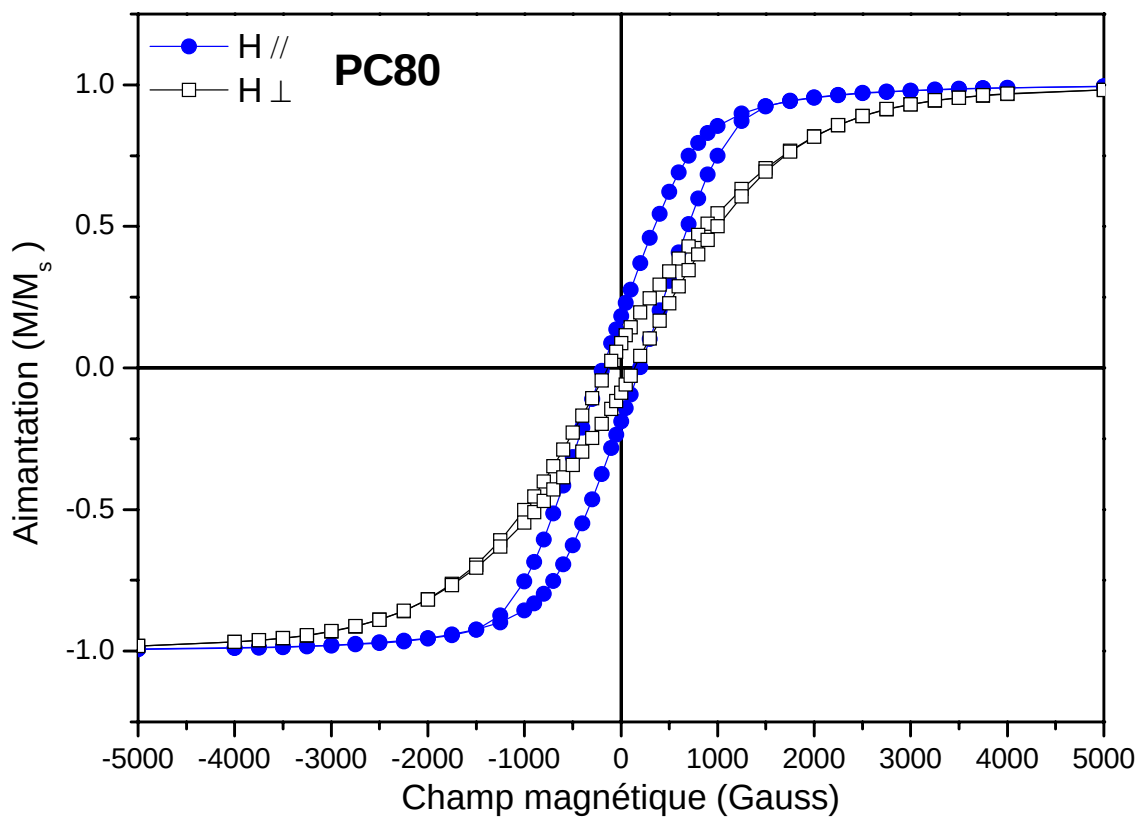
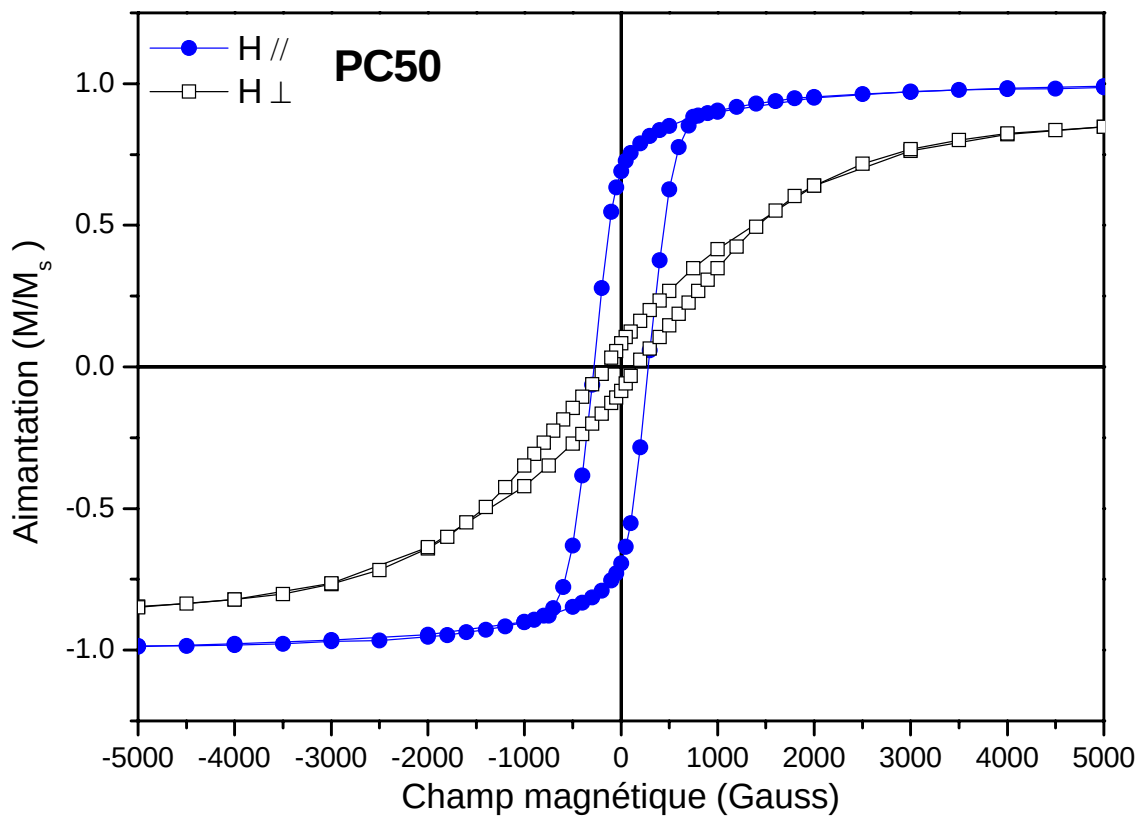
La Figure 3-2 présente les cycles d'hystérésis mesurés à 300K sur des nanofils de nickel en membranes de polycarbonate commerciales PC50 (diamètre réel ≈ 100 nm), PC80 (diamètre réel ≈ 150 nm) et d'alumine MAN200 de diamètre de pores 200nm. Le choix de ces membranes a été effectué de manière à comparer avec le comportement magnétique des nanofils PPV-Ni. En effet, ceux-ci ont un diamètre 150 nm et le diamètre du cœur de nickel

est d'environ 100 nm. Le champ est appliqué parallèlement (ronds bleus) ou perpendiculairement (carrés blanc) à l'axe des fils. L'ensemble des valeurs numériques des grandeurs caractéristiques des cycles d'hystérésis est reporté dans le Tableau 3-1. Ici, nous avons choisi de normaliser les cycles d'hystérésis par rapport à l'aimantation à saturation. Celle-ci est directement liée à la masse de nickel présent dans les membranes. Nos estimations de la masse de nickel introduite dans le magnétomètre (masse déterminée par pesée avant et après synthèse) présentent de grandes barres d'erreurs du fait des faibles masses mesurées (typiquement 0,1 mg). Néanmoins, les valeurs d'aimantation à saturation obtenues à partir de ces estimations sont très proches de la valeur de M_s du nickel massif. Par la suite, nous prendrons donc cette valeur, à savoir : $M_s = 485 \text{ uem.cm}^{-3}$, pour le nickel à 300 K [197].

Une première analyse de ces cycles d'hystérésis permet de préciser la direction de facile aimantation dans ces trois échantillons. Dans le cas de nos membranes de polycarbonate, on constate que le champ de saturation est environ deux fois plus faible lorsque le champ appliqué est parallèle aux nanofils que lorsque le champ appliqué est perpendiculaire à l'axe des fils. De même, le champ coercitif et l'aimantation rémanente sont supérieurs pour un champ parallèle. Ceci indique donc que l'axe de facile aimantation est parallèle à l'axe des nanofils. A l'inverse, dans le cas des membranes d'alumine, il est plus facile de saturer l'aimantation lorsque le champ appliqué est perpendiculaire aux fils. On remarque également que l'aimantation rémanente et le champ coercitif sont faibles quelle que soit la direction du champ magnétique appliqué. Ceci indique donc que l'axe de facile aimantation est orienté dans ce cas perpendiculairement à l'axe des nanofils. Ceci est directement lié à la densité de pores des membranes qui est plus importante dans le cas de l'alumine. Cet effet est discuté plus en détail ci-après.

Tableau 3-1 Valeur des champs coercitifs pour les nanofils de nickel synthétisés dans différentes membranes à 300 K.

	diamètre des pores (nm)	H_C (Gauss)		H_{sat} (Gauss)		M_r/M_s	
		$H // \text{ fils}$	$H \perp \text{ fils}$	$H // \text{ fils}$	$H \perp \text{ fils}$	$H // \text{ fils}$	$H \perp \text{ fils}$
PC50	100	280	158	750	20000	0,69	0,08
PC80	150	192	137	1400	3250	0,19	0,09
MAN200	200	150	72	4250	1800	0,04	0,11



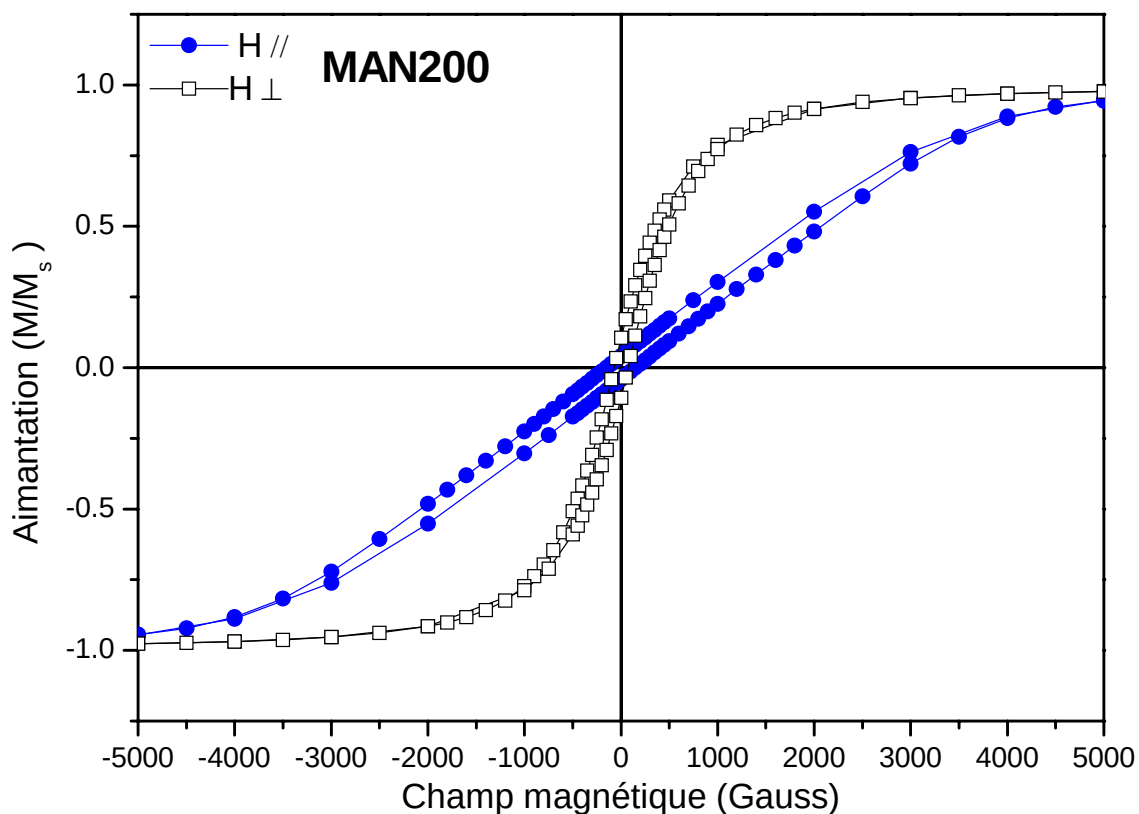


Figure 3-2 Cycles d'hystérésis réalisés à 300K sur des nanofils de nickel en membrane de polycarbonate PC50 (a), PC80 (b), et d'alumine MAN200 (c).

II.A.1 Effet du diamètre des nanofils

Pour un monocristal de nickel, l'axe de facile aimantation est orienté suivant la direction [111], ceci est directement lié à l'anisotropie magnétocristalline [202]. Pour notre échantillon qui est polycristallin on ne s'attend pas à obtenir un axe de facile aimantation très marqué du fait d'un phénomène de moyenne induit par les diverses orientations des grains et donc des domaines magnétiques. Or, on constate sur la Figure 3-2 (a) que l'aimantation rémanente est nettement plus élevée ($M_r/M_s = 0.69$) pour un champ suivant la direction de facile aimantation. Ceci indique que l'axe de facile aimantation est l'axe du nanofil. En revanche, pour un champ appliqué perpendiculairement, non seulement la saturation nécessite un champ plus intense, mais l'aimantation rémanente est très faible ($M_r/M_s = 0.08$). Ceci provient directement de la morphologie unidimensionnelle de nos échantillons qui engendre l'apparition d'une énergie d'anisotropie de forme. Il convient de fournir une énergie importante pour lutter contre cette énergie d'anisotropie de forme (uniaxiale) favorable à l'axe

du nanofil. Le champ coercitif (champ pour lequel la polarité de l'aimantation s'inverse) est également plus grand lorsque le champ appliqué est parallèle à l'axe des fils. Le matériau est donc dit plus « dur », dans cette direction la valeur du champ coercitif est de 280 Gauss contre 159 lorsque le champ est appliqué perpendiculairement. Ces valeurs sont différentes de celles du nickel massif pour lequel $H_C = 200$ Gauss. Cette géométrie de nanofils en membrane implique donc des différences par rapport au matériau massif. Les valeurs mesurées sur les courbes de Figure 3-2 sont répertoriées dans le Tableau 3-1.

On constate que le champ coercitif augmente à mesure que le diamètre du nanofil diminue, quelque soit la direction du champ appliqué. Cette tendance est identique à celle généralement mesurée et est attribuée à l'évolution d'un renversement type monodomaine (curling) dans les nanofils de petit diamètre vers un renversement dominé par les domaines magnétiques dans les nanofils de grands diamètres [183, 201, 203] (voir aussi Figure 3-2). Comme attendu, les valeurs de champ coercitif mesurées dans nos échantillons sont inférieures à celles mesurées en l'absence de couplage dipolaire magnétique entre nanofils [204, 205]. L'interprétation approfondie de ces valeurs de champ coercitif nécessite des modélisations numériques complexes que nous n'avons pas entreprises.

II.A.2 Effet de la densité de nanofils

Nos résultats contrastent avec ceux obtenus par l'équipe de Piroux pour des nanofils de nickel « isolés » (membranes de faible densité de pores) pour lesquels le rapport de l'aimantation rémanente sur l'aimantation à saturation ($\frac{M_r}{M_s}$) est relativement constant et compris entre 0,7 pour les grands diamètres de pores (400-500 nm) et 0,8 pour les petits diamètres (50-200 nm) [206]. Toutefois, une étude de résonance ferromagnétique de réseaux de nanofils de différents diamètres et densités de pores a permis de montrer qu'au-dessus d'une certaine porosité de membrane, le couplage dipolaire magnétique entre les fils se manifeste par un champ additionnel d'anisotropie uniaxiale orienté perpendiculairement à l'axe des fils [198] :

$$H_{DIP} = 6\pi \cdot M_s \cdot P$$

où P est la porosité (rapport entre surface des pores et surface totale) et M_s l'aimantation à saturation. Un modèle a été proposé par l'équipe de Piroux [198], consistant à additionner le

champ associé au couplage dipolaire un champ effectif d'anisotropie H_{EF} qui comprend dans sa forme générale les contributions des anisotropies de forme, magnétocristalline et éventuellement magnétoélastique.

L'effet de la porosité de la membrane se traduit par l'expression :

$$H_{EF} = 2\pi \cdot M_s - H_{DIP}$$
$$H_{EF} = 2\pi \cdot M_s (1 - 3P)$$

Dans cette équation, le champ dipolaire se soustrait au champ d'anisotropie de forme, égal pour un nanofil de longueur infinie à $2\pi M_s$. En effet, l'interaction dipolaire tend à orienter les moments magnétiques perpendiculairement à l'axe des nanofils disposés parallèlement les uns aux autres dans la membrane. Dans le nickel, l'énergie magnétocristalline est égale à $5,1 \cdot 10^4 \text{ erg.cm}^{-3}$ suivant l'axe [111] pour un échantillon monocristallin [207] et plus généralement dans les matériaux à faible constante d'anisotropie magnétocristalline l'interaction dipolaire magnétique entre nanofils est significative. Dans nos échantillons, le nickel est polycristallin. Pour effectuer une estimation de l'énergie d'anisotropie magnétique, nous considérons l'énergie d'anisotropie magnétocristalline du nickel maximale, c'est à dire selon l'axe [111].

On peut distinguer deux cas : $K_{EF} = H_{EF} \cdot M_s$:

La constante effective K_{EF} est supérieure à zéro : $K_{EF} > 0$ si $2\pi \cdot M_s > H_{DIP}$

La direction de facile aimantation est parallèle à l'axe des nanofils.

- I) cas extrême : $2\pi \cdot M_s \gg H_{DIP}$ et M_r/M_s proche de 1
- II) sinon M_r/M_s décroît mais l'aimantation rémanente demeure supérieure lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement aux nanofils.

La constante effective K_{EF} est négative : $K_{EF} < 0$ si $2\pi \cdot M_s < H_{DIP}$

La direction de facile aimantation est alors perpendiculaire à l'axe des nanofils et l'aimantation rémanente en champ perpendiculaire devient supérieure à celle en champ parallèle aux nanofils.

Dans notre étude, le cas 1.a du modèle est rencontré pour les membranes PC50 où $(M_r/M_s) = 0,7$. Cette valeur est inférieure à celle attendue pour des nanofils isolés magnétiquement. La différence s'explique d'une part par la porosité de nos membranes qui ne permet pas une isolation magnétique complète des nanofils, d'autre part par la désorientation angulaire des pores de $\pm 30^\circ$ (contre $\pm 5^\circ$ pour les membranes de Louvain). En revanche, le

cas 1.b est rencontré pour les nanofils réalisés en membrane PC80 (Figure 3-2, (b)) avec un rapport $(M_r/M_s) = 0,2$ et une direction de facile aimantation parallèle à l'axe des nanofils. Enfin, le comportement magnétique des nanofils de nickel dans les membranes d'alumine MAN200 (Figure 3-2, (c)) s'explique par le cas 2 du modèle, où du fait d'une forte porosité, l'interaction dipolaire devient prépondérante sur l'anisotropie de forme. Ainsi l'axe de facile aimantation est perpendiculaire à l'axe des nanofils, comme indiqué par l'aimantation rémanente supérieure et le champ à saturation plus faible lorsque le champ appliqué est perpendiculaire aux fils.

Il est possible d'estimer l'**énergie associée au couplage dipolaire entre fils** qui produit un champ orthogonal à l'axe des nanofils². On calcule dans un premier temps l'énergie d'anisotropie de forme d'un nanofil découplé magnétiquement qui est égale en première approximation à πM_s^2 , valeur pour un cylindre infini. Sachant que $M_s = 485 \text{ uem.cm}^{-3}$ pour le nickel à 300 K, on obtient $K_{\text{forme}} = 7,4.10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$, valeur environ dix fois supérieure à l'anisotropie magnétocristalline maximale du nickel $K_{\text{mc}} = 5,1.10^4 \text{ erg.cm}^{-3}$ [207] que l'on néglige donc pour la suite de ce calcul. Par ailleurs, l'énergie d'anisotropie uniaxiale K_u dans nos systèmes est égale à la différence d'énergie nécessaire pour aligner l'aimantation respectivement le long du fil et perpendiculairement. Cette énergie se déduit des cycles d'hystérésis en mesurant la surface séparant les cycles d'hystérésis avec H parallèle et perpendiculaire car :

$$K_{//(resp\perp)} = \int H dM_{//(resp\perp)} \text{ de } 0 \text{ à } M_s \text{ [208]},$$

L'énergie associée au couplage dipolaire entre fils K_{DIP} est donc égale à la différence entre l'énergie d'anisotropie uniaxiale et l'anisotropie de forme :

$$K_{\text{DIP}} = K_u - K_{\text{forme}} = K_u - \pi M_s^2$$

On obtient ainsi pour les trois échantillons mesurés :

PC50 : $K_u = 5,6.10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$, donc $K_{\text{DIP}} = -1,8.10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$

PC80 : $K_u = 2,6.10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$, donc $K_{\text{DIP}} = -4,8.10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$

MAN200 : $K_u = -6,6.10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$, donc $K_{\text{DIP}} = -14,0.10^5 \text{ erg.cm}^{-3}$

Ce résultat confirme que le couplage dipolaire entre nanofils est peu important pour PC50, comme attendu. Il est égal à 65% de l'anisotropie de forme pour PC 80. En revanche, pour MAN200, ce couplage dipolaire devient dominant.

² Dans cette partie, la convention de signe choisie pour l'anisotropie uniaxiale est la suivante : énergie positive pour une anisotropie favorisant l'orientation de l'aimantation parallèle à l'axe du nanofil ; énergie négative dans le cas perpendiculaire.

II.A.3 Effet de la température d'étude

La Figure 3-3 présente les cycles d'hystérésis de nanofils de nickel de diamètre de 150 nm synthétisés en membranes de polycarbonate PC80. Pour ces mesures effectuées à 10 K et à 300 K, le champ magnétique est appliqué parallèlement à l'axe des nanofils. A la comparaison des deux cycles, nous constatons quelques différences. A faible température, l'aire de l'hystérésis est plus importante. L'énergie à fournir pour retourner l'aimantation est donc supérieure à celle nécessaire à température ambiante, ce qui induit une augmentation du champ coercitif et de l'aimantation rémanente. L'effet est faible sur le champ de saturation.

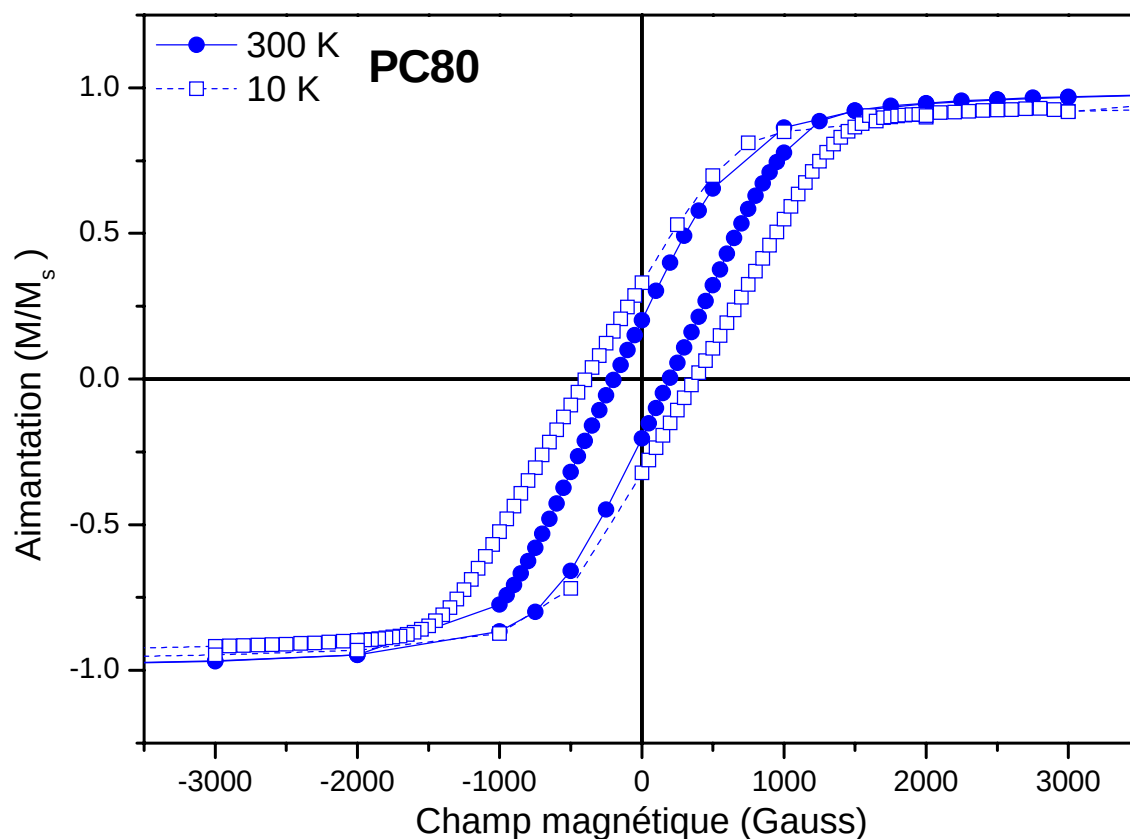


Figure 3-3 Cycles d'hystérésis à 10 k et 300 K de nanofils de nickel synthétisés en membranes de polycarbonate PC80 avec un champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe des nanofils.

Plus précisément, lorsque la température décroît de 300 K à 10 K, le champ de saturation n'est que peu modifié tandis qu'on observe une augmentation de l'aimantation rémanente M_r/M_s qui varie de 0.17 à 0.33 et un champ coercitif qui passe de 194 G à 387 G. Cette différence peut être attribuée à deux mécanismes qu'il est difficile de découpler sans étude plus approfondie (non réalisée ici). Un premier mécanisme implique le piégeage des parois

par les joints de grains du nickel polycristallin et autres défauts cristallins (anisotropie magnétocristalline) ainsi que par la rugosité de surface (effet magnétostatique ou anisotropie de surface). En effet, $k_B T$ étant plus petit, la barrière énergétique à franchir pour propager les parois est plus importante. Un second mécanisme « extrinsèque » est lié au nanocomposite (membrane de polymère-fils magnétiques) ainsi formé et a pour origine l'anisotropie magnétoélastique. En effet, celle-ci se trouve modifiée par une contrainte en compression le long de l'axe des fils provenant de la différence importante des coefficients de dilatation du polycarbonate de la membrane et du nickel des nanofils. Cet effet a été évalué par S. Dubois et al. pour des réseaux de nanofils de nickel dans une matrice de polycarbonate [209].

II.B Nanofils hybrides PPV-nickel

Nous avons étudié le comportement magnétique de nanofils hybrides cœur-gaine Ni-PPV synthétisés en membrane de polycarbonate PC80. Il est important de préciser que les membranes utilisées sont identiques à celles utilisées pour synthétiser les nanofils de nickel pur. Deux concentrations de précurseur du PPV ont été utilisées : 0,5mg/ml (« dilué », Figure 3-4 (a)), 5mg/ml (« non-dilué », Figure 3-4 (b)). Les membranes sont remplies par le nickel jusqu'au débordement. Les cycles d'hystérésis à 300K ont été mesurés pour un champ appliqué parallèlement et perpendiculairement à l'axe des nanofils. Les valeurs d'aimantations rémanentes et de champ coercitif sont répertoriées dans le Tableau 3-2.

La contribution paramagnétique du PPV est négligeable devant le ferromagnétisme du nickel. Les changements éventuels observés dans le comportement magnétique des nanofils Ni-PPV par rapport à Ni seul devraient donc provenir de modifications morphologiques.

La présence d'une paroi de PPV a deux effets couplés : une réduction du diamètre du nanofil de nickel, une diminution de la porosité. Dans le cas du précurseur à 0,5mg/ml, le cœur de nickel a un diamètre dans la gamme 80-100 nm. Concernant la porosité, on peut estimer grossièrement qu'elle décroît d'un facteur 2 en supposant que les nanofils sont des cylindres de diamètre constant tout le long du nanofil. Cette approximation est assez éloignée de la réalité du fait de la forme des pores. De plus, cela suppose que l'épaisseur de la paroi de PPV est constante le long des pores et identique dans tous les pores, ce qui n'a pu être précisé par l'étude en microscopie électronique décrite au chapitre II.

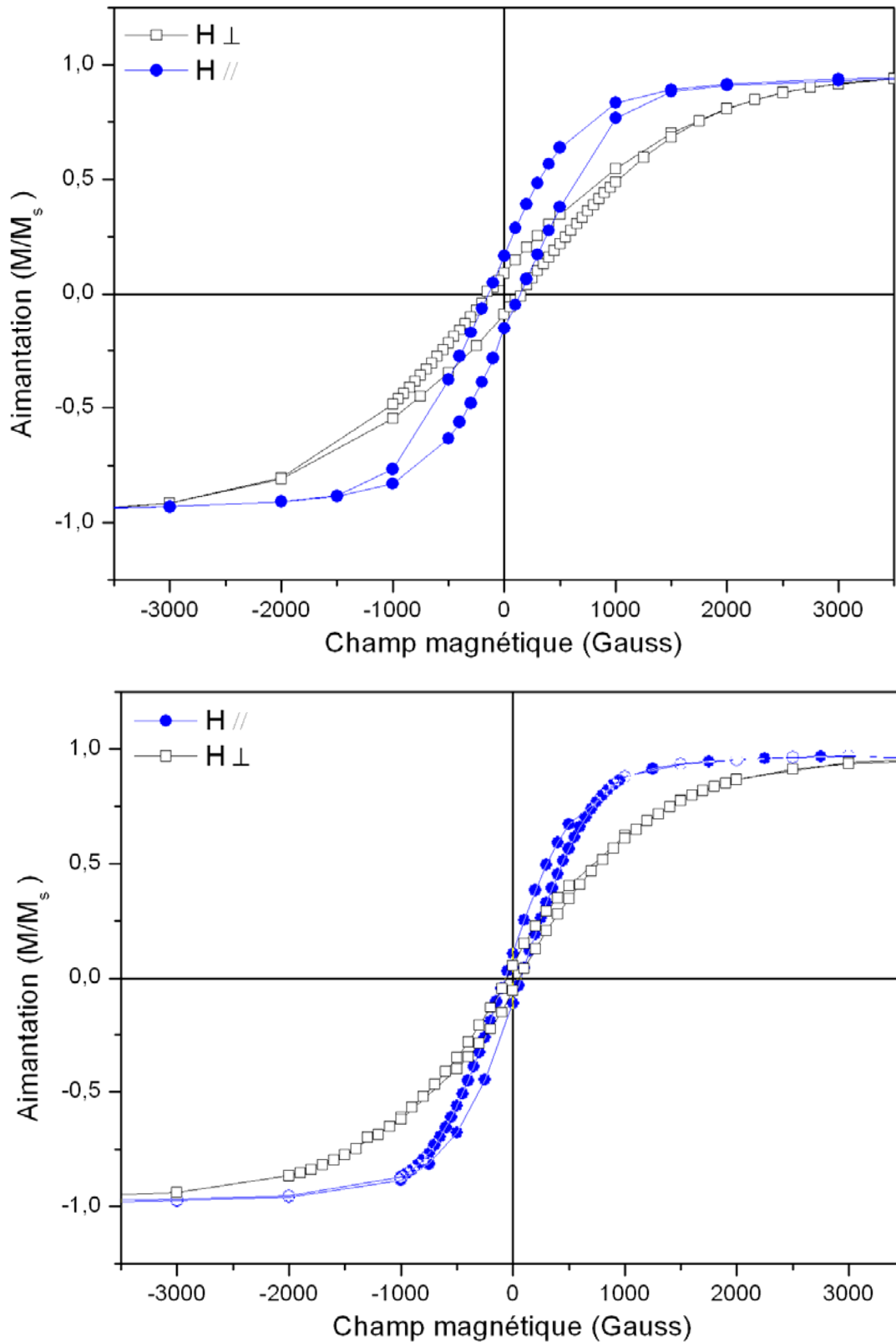


Figure 3-4 Cycles d'hystérésis à 300 K de nanofils cœur-gaine PPV-Ni réalisés en membrane PC80. (a) concentration du précurseur : 0,5 mg/ml. ; (b) concentration du précurseur : 5 mg/ml.

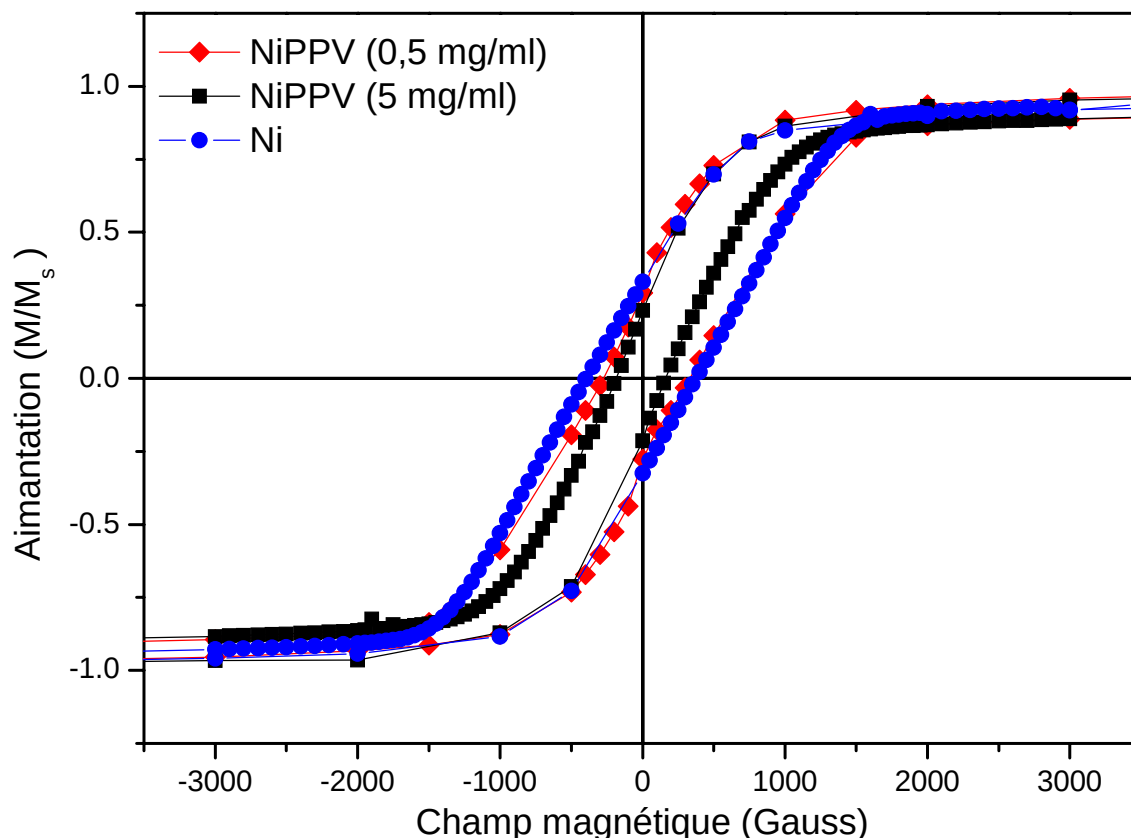


Figure 3-5 Cycles d'hystérésis à 10 K de nanofils Ni et cœur-gaine Ni-PPV pour deux concentrations du précurseur, réalisés en membranes PC80 pour un champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe des nanofils.

Tableau 3-2 Valeurs d'aimantation rémanente et de champ coercitif à 300 K et à 10K pour les nanofils de nickel et hybrides PPV- nickel (précurseur concentré à 0,5 et 5 mg/ml), synthétisés en membranes PC80.

	10 K				300 K			
	(M_r/M_s)		H_C (Gauss)		(M_r/M_s)		H_C (Gauss)	
Orientation du champ magnétique	//	$\perp$	//	$\perp$	//	$\perp$	//	$\perp$
Ni	0,32	—	388	—	0,19	0,09	192	137
Ni-PPV (0,5 mg/ml)	0,29	0,11	304	215	0,16	0,09	149	152
Ni-PPV (5 mg/ml)	0,22	0,05	173	135	0,11	0,05	70	55

On constate que les cycles sont très similaires à 10K comme à 300 K et les différences entre les valeurs sont globalement faibles. La comparaison des aimantations rémanentes et des champs à saturation selon la direction du champ appliqué montrent que le comportement

magnétique est similaire à celui du nickel seul synthétisé dans les mêmes conditions, à savoir un axe de facile aimantation suivant l'axe des nanofils.

La faible différence entre les valeurs mesurées pour les nanofils de nickel et de Ni-PPV « dilué » indiquent que la géométrie de ces nanofils et leur densité (paramètre qui intervient pour l'intensité du couplage dipolaire entre nanofils) diffèrent peu. Ceci est donc conforme avec l'hypothèse d'une épaisseur de PPV faible lorsque la dilution en précurseur est grande. Le rapport (M_r/M_s) diminue à mesure que la concentration en PPV augmente, et ce, quelle que soit la direction du champ magnétique appliqué. Lorsque la concentration en PPV augmente, le champ coercitif décroît en champ parallèle aux nanofils. En champ perpendiculaire, H_C augmente légèrement pour le cas « dilué » puis est divisé par un facteur 3 pour le cas « non dilué ». Pour un champ magnétique appliqué parallèlement, le champ coercitif diminue également.

Les écarts sont plus importants lorsque le précurseur est concentré. Dans ce cas, on s'attend à avoir un diamètre du cœur magnétique et une densité de fils plus faibles et par conséquent, une augmentation du rapport (M_r/M_s) . L'effet inverse est mesuré. Ce résultat surprenant montre que la vision d'une épaisseur de PPV constante le long des nanofils et proportionnelle à la dilution est certainement trop simpliste, comme rediscuté ci-dessous. Il est également possible d'envisager que la présence de PPV entraîne un piégeage des parois magnétiques diminuant le rapport (M_r/M_s) . Ces cycles d'hystérésis nous permettent néanmoins de conclure que le diamètre des cœurs de nickel dans nos systèmes n'est en aucun cas inférieur à 50 nm, diamètre critique pour avoir un monodomaine magnétique et donc un rapport (M_r/M_s) et une coercivité élevés (voir Figure 3-5). Cela confirme la tendance observée lors de l'étude par microscopie électronique à balayage et à transmission, à savoir une épaisseur de la paroi de PPV inférieure à 50 nm et un cœur de nickel de diamètre 80 à 110 nm (Figure 2-26 et Figure 2-27).

Cette étude nous permet de pousser plus loin la discussion. Pour les synthèses réalisées avec un précurseur dilué, seuls des nanotubes de PPV ont été observés quelque soit la zone de la membrane. Lorsque le précurseur est concentré, deux zones ont été identifiées : des nanofils (pleins) de PPV à la périphérie et des nanotubes dans une zone centrale étendue. Le PPV étant très faiblement dopé dans cette étude, le nickel ne peut croître que lorsque le canal où pénètre la solution électrochimique (intérieur des nanotubes de PPV) est évidé de haut en bas. De plus, son diamètre doit être suffisant pour que la solution puisse pénétrer à l'intérieur. En

effet, les études de pénétration de solution aqueuse dans les pores de membranes de PC réalisées par ailleurs montrent une chute très importante de la fraction de pores remplis lorsque le diamètre est inférieur à typiquement 50 nm. Sachant que le mouillage du PPV par l'eau est moins bon que pour le PC [100], il n'est pas étonnant de ne pas avoir de nanofils hybrides comportant un cœur de nickel de diamètre inférieur à environ 50 nm.

En résumé, cette étude magnétique a permis d'apporter quelques informations qui corroborent les résultats des caractérisations décrites au chapitre II. Il conviendrait de réaliser une étude plus approfondie et systématique pour confirmer la tendance observée ici.

III Dispersion et manipulation des nanofils en solution

La finalité de cette étude est de manipuler magnétiquement ces nanofils PPV-Ni et maîtriser leur transfert sur substrat, étape nécessaire pour utiliser ces nanofils comme briques élémentaires dans de futurs dispositifs. La première étude concerne la mise en évidence de la sédimentation des nanofils, travail préliminaire qui a permis de préciser les forces en présence et d'établir une stratégie de transfert sur substrat. Cette première étude a été réalisée sur des nanofils de nickel pur au cours du stage de Master 2 Matériaux de Xiang-Lei Han. Le choix des nanofils de Ni au lieu de nanofils PPV-Ni se justifie par la grande quantité de nanofils nécessaires. En effet, la synthèse de nanofils PPV-Ni nécessite plusieurs étapes supplémentaires et il aurait donc fallu réaliser un travail fastidieux de fabrication dont la durée n'était pas compatible avec la durée de la thèse. Les résultats de cette étude sont toutefois suffisamment marqués pour espérer que le changement de matériau à la surface des nanofils (polymère au lieu de métal) n'affecte pas les principales conclusions exploitées dans la seconde partie. Dans la seconde partie, la manipulation sous champ magnétique des nanofils PPV-Ni et leur transfert sont présentés.

III.A Étude paramétrique de la sédimentation

Afin de maîtriser l'alignement de nanofils sur substrats, il convient d'étudier au préalable la dispersion en solution et le comportement des nanofils en suspension sous l'action d'un champ magnétique. Il n'existe malheureusement pas de technique permettant d'analyser des objets non sphériques, les seules techniques existantes concernant l'étude de particules sphériques. C'est pourquoi nous avons étudié la dispersion de nos objets par spectroscopie d'absorption optique. L'évolution temporelle de la transmission optique de la solution peut

nous renseigner sur la stabilité de la suspension vis à vis de l'agrégation et de la vitesse de sédimentation. Nous avons donc mis en place un protocole pour évaluer l'effet du solvant, de la concentration en nanofils et de l'intensité du champ magnétique appliqué sur la suspension. La qualité de la suspension est testée par mesure de la transmission optique avec un spectromètre CARY car les techniques de granulométrie laser et spectroscopie de corrélation de photons (disponibles à l'IMN) testées lors du stage de Master 2 Matériaux de Xiang-Lei Han ne sont pas adaptées dans leur configuration commerciale à la mesure de nanoparticules asymétriques dont l'une des dimensions est de plusieurs micromètres. L'étude de dispersion en solution a été effectuée sur des nanofils de nickel de longueur 3-4 μm et de diamètre environ 150 nm (PC80).

III.A.1 Mode opératoire

Pour la mesure, la solution contenant les nanofils est placée dans une cuve en quartz (Figure 3-6), elle-même introduite dans le spectromètre immédiatement après avoir séjourné dix minutes dans un bain ultra-sons. Les solvants utilisés présentent un spectre de transmission (non présentés) relativement constant et un niveau d'absorption régulier ($\pm 1.5\%$) sur une large gamme spectrale, en particulier pour $\lambda \in [500 - 800]$ nm. La fenêtre spectrale a été limitée à 10 nm afin d'obtenir un échantillonnage de dix points par minute, elle est comprise dans $\lambda \in [600 - 610]$ nm.

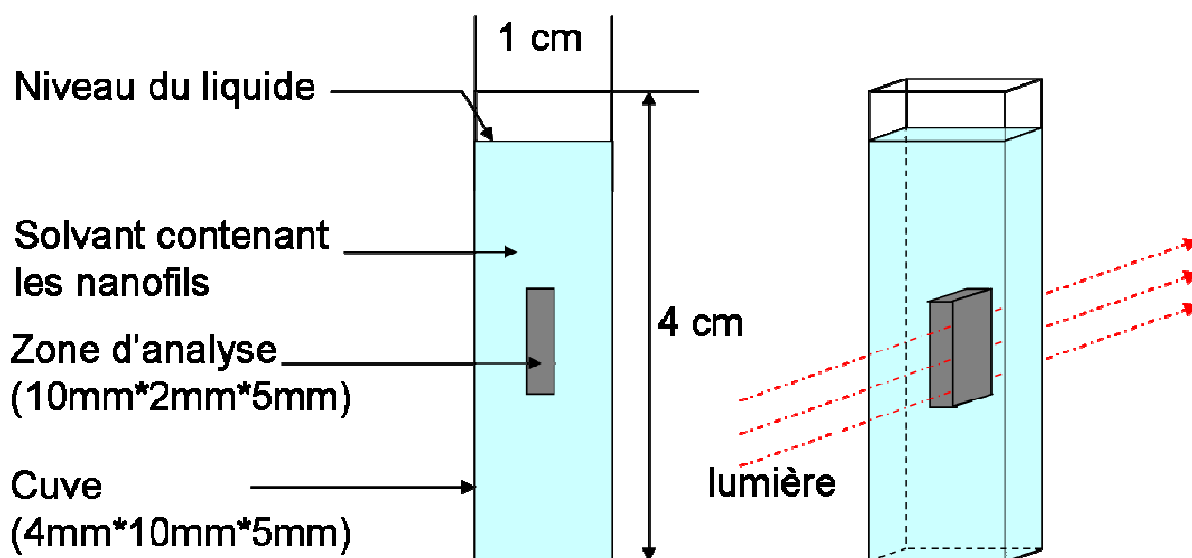


Figure 3-6 Schéma de la cuve en quartz et de la zone traversée par la lumière (Gauche : vue de face, Droite vue en perspective)

Le champ magnétique a été appliqué grâce à deux aimants disposés de part et d'autre de la cuve. Un Gaussmètre (sonde à effet Hall) a permis d'étalonner le champ magnétique dans la zone d'intérêt et de la limaille de fer a révélé la direction des lignes de champ orienté perpendiculairement aux deux aimants (Figure 3-7). Bien que la valeur du champ magnétique ne soit pas uniforme, les aimants sont placés suffisamment loin de la cuve pour considérer le champ magnétique quasi-constant dans le petit volume du liquide comportant les nanofils. Pour la suite de l'étude, nous n'avons considéré que la valeur au centre de celui-ci.

Pour l'étude, nous avons retenu deux configurations donc deux valeurs de champ :
(Figure 3-7)

- $d = 10 \text{ mm} \Rightarrow 75 \text{ Gauss}$
- $d = 20 \text{ mm} \Rightarrow 20 \text{ Gauss}$

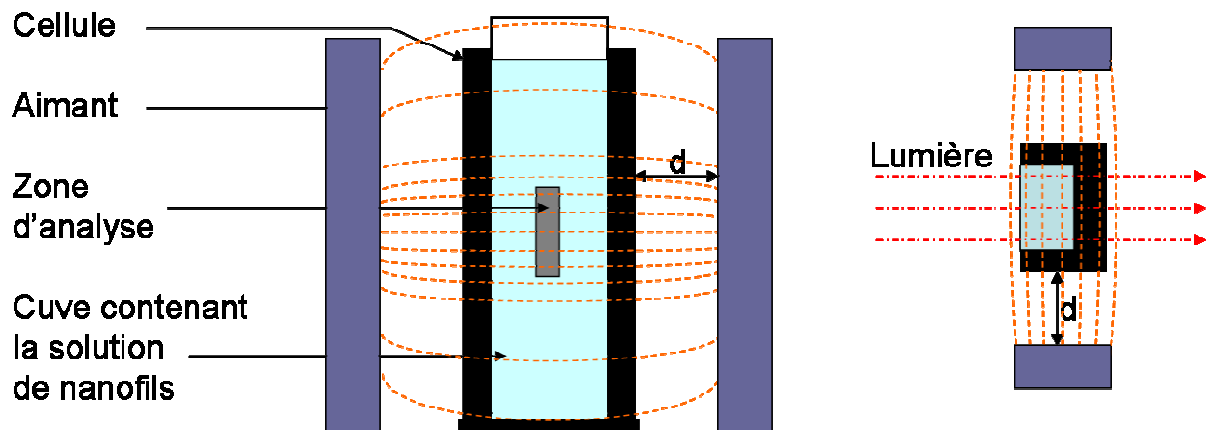


Figure 3-7 Schéma du dispositif expérimental inséré dans le spectromètre, le rectangle gris indiquant la surface du faisceau lumineux entrant dans la cuve, les lignes discontinues symbolisent les lignes de champ. Gauche : vue de face ; droite : vue de dessus.

Bilan des forces appliquées sur un nanofil en l'absence de champ magnétique appliqué :

Quatre types de forces agissent sur les nanofils en solution :

- le poids
- la poussée d'Archimède $P_A = \rho_{\text{fluide}} \cdot V_{\text{immergé}} \cdot g$ (ρ_{fluide} : densité du fluide, $V_{\text{immergé}}$: volume de fluide déplacé)
- la force de frottement, proportionnelle à la vitesse de déplacement des nanofils et de sens opposé, et qui dépend de la viscosité du solvant

- la force induite par le mouvement brownien qui permet la stabilisation des nanoparticules en solution ; cette force peut être négligée au premier ordre dans le cas de nanofils de diamètre 100-150 nm et de plusieurs microns de long utilisés ici.

Le nickel ayant une masse volumique plus élevée que les solvants utilisés, les nanofils vont sédimenter. Après accélération des nanofils sous l'effet du poids, les forces de frottement favorisent l'établissement quasi-instantané, pour les nanoparticules, d'un équilibre des forces. Dans nos conditions, le déplacement des nanofils peut être assimilé à un fluide de Stokes, à savoir un fluide visqueux s'écoulant lentement autour d'un petit objet à faible nombre de Reynolds [210].

III.A.2 Effet du solvant

Comme on vient de l'indiquer, la viscosité et la densité du solvant vont influencer la sédimentation des nanofils. Deux solvants ont été comparés : l'isopropanol et le dichlorométhane. Leurs valeurs de viscosité et de densité sont répertoriées dans le Tableau 3-3. L'isopropanol peut être considéré comme visqueux comparativement à l'eau, tandis que le dichlorométhane est peu visqueux. Le dichlorométhane est plus dense que l'eau tandis que l'isopropanol l'est moins.

Tableau 3-3 Valeurs de viscosité et de densité des solvants dichlorométhane et isopropanol comparées à celles de l'eau

Solvant	dichlorométhane	isopropanol	eau
Viscosité (mPa.s)	0,413	2,038	0,89
Masse Volumique (kg/m ³)	1328	800	1000

La Figure 3-8 présente l'évolution relative du spectre de transmission d'une solution contenant les nanofils de nickel synthétisés en membrane PC80, avec une longueur approximative de 3µm, par rapport à la solution sans nanofil. Ils sont dispersés en solution de dichlorométhane et d'isopropanol et plongés dans un bain à ultra-sons pendant 10 minutes. On remarque que la transmission augmente dans le temps pour les deux dispersions. Ceci s'explique par la sédimentation des nanofils qui sortent de la fenêtre d'analyse. Pour les deux solvants, l'évolution est approximativement linéaire, ce qui suggère que la vitesse de sédimentation est constante dans cette gamme de temps.

Nous observons néanmoins des différences sur ces courbes. Durant les premières secondes (<100 secondes), la lumière transmise est plus importante avec l'isopropanol. En revanche pour les temps longs, la transmission avec le dichlorométhane est plus élevée. Ceci

tient au fait que la vitesse d'accroissement de la transmission est 3 fois plus grande pour le dichlorométhane que pour l'isopropanol.

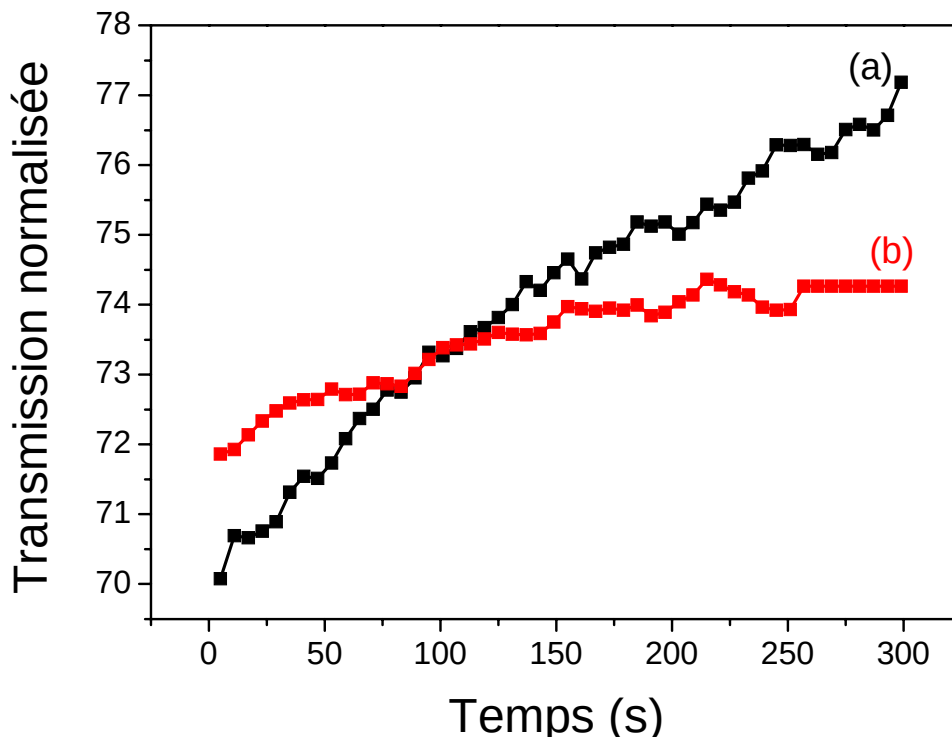


Figure 3-8 Evolution temporelle de la transmission de nanofils de nickel en solution dans du dichlorométhane (a) et de l'isopropanol (b). Les transmissions présentées sont normalisées par rapport à la transmission $T_{\max}$ (sans nanofil) de chaque solvant.

C'est donc la densité qui gouverne la sédimentation aux temps courts tandis que la viscosité du solvant est le paramètre important pour expliquer, aux temps plus longs, la cinétique de sédimentation de ces nanofils.

Cette étude montre qu'une faible viscosité favorise une bonne dispersion des nanofils sous l'action des ultra-sons (transmission plus faible à $t = 0$) mais au prix d'une sédimentation plus rapide. Une viscosité plus importante permet d'obtenir une meilleure stabilité de la solution. Néanmoins, pour le transfert sur substrat et alignement sous champ, il semble préférable de conserver une sédimentation relativement rapide pour éviter une aggrégation des nanofils. Ces aspects sont discutés ci-dessous.

III.A.3 Effet de la concentration en nanofils

La concentration de nanofils en solution est également un paramètre important. Si cette concentration est trop importante, leur aggrégation est favorisée, ce qui a pour effet une sédimentation accélérée. L'obtention de paquets de nanofils est bien sûr préjudiciable pour le transfert de nanofils individuels sur substrat.

La concentration exacte de nanofils dispersés dans la solution est difficile à déterminer avec précision. Néanmoins, nous pouvons effectuer une estimation grossière de cette concentration en nanofils à partir des considérations suivantes. Le remplissage des membranes par le nickel est homogène et on peut considérer que tous les pores sont remplis. La densité de pores est de 6.10^8 cm^{-2} (membrane PC80). Pour cette étude, une membrane PC80 a donc été remplie de nickel puis séparée en 8 parts à peu près égales. L'estimation nous conduit donc à une valeur de la concentration de nanofils en solution de $(1 \pm 0,3).10^8$ fils/ml de dichlorométhane pour 1/8 de membrane. La Figure 3-9 présente les variations temporelles de la transmission « réduite », définie comme la différence entre la transmission à l'instant t et la transmission T_0 à $t = 0$, différence normalisée par la différence de transmission maximale $T_{\max}$ (définie pour le solvant en l'absence de nanofils) et la transmission T_0 . Cette étude a été réalisée pour deux concentrations différentes : cas (a) : $(2 \pm 0,6).10^8$ fils/ml, cas (b) : $(1 \pm 0,3).10^8$ fils/ml. Il est également important de noter qu'il existe un délai de quelques secondes entre l'instant où la cellule contenant les nanofils est sortie de la cuve à ultrasons et celui où la mesure commence. Les courbes observées ne reflètent donc pas l'instant initial de la dispersion. En effet, une transmission réduite constante est attendue jusqu'au dépeuplement du réservoir supérieur (Figure 3-6 et Figure 3-7) dans l'hypothèse d'absence d'agrégation des nanofils.

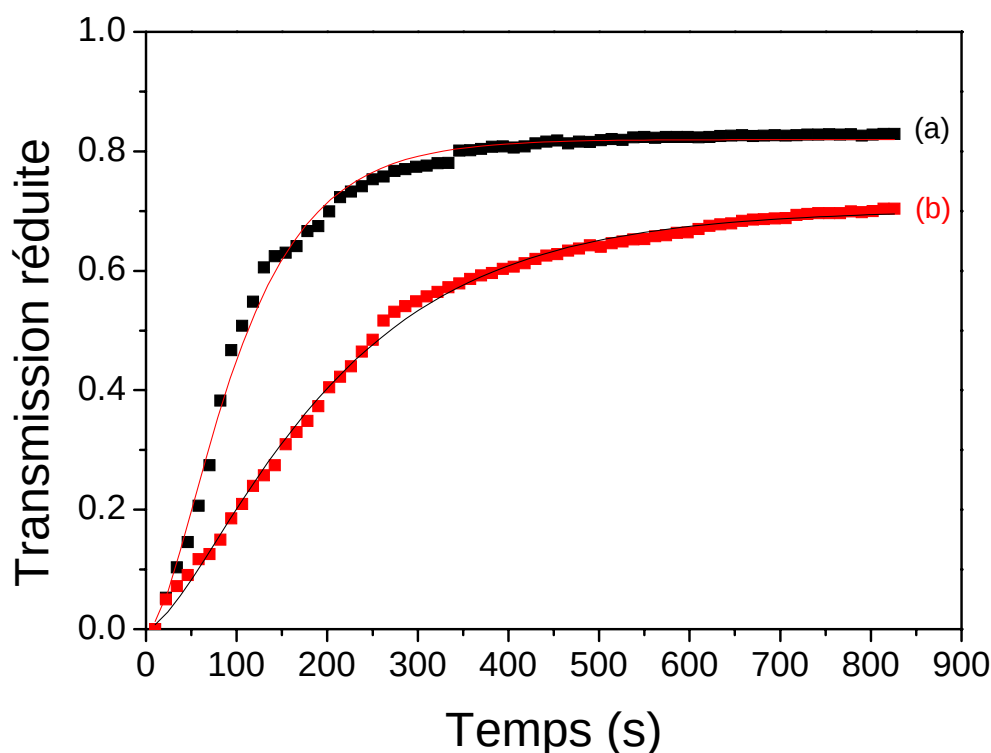


Figure 3-9 Valeurs expérimentales et courbes d'ajustement de l'évolution temporelle de la transmission réduite ($[T(t)-T_0] / [T_{\max}-T_0]$) de solutions de dichlorométhane avec nanofils de nickel (PC80) pour deux concentrations en nanofils : $\approx 2.10^8$ fils/ml (a) , $\approx 1.10^8$ fils/ml (b).

La transmission réduite après 800 s n'atteint pas 100% dans les 2 cas mais semble saturer vers 82% (cas (a)) et 72% (cas (b)) de la transmission du solvant seul. La saturation n'est pas atteinte dans le cas (b). Cet écart par rapport à 100% (transmission du solvant seul) suggère qu'il reste des nanofils isolés de petites longueurs en suspension bien après 800 s. Ces nanofils de longueur inférieure à 1 μm ont effectivement été observés au MEB et leur présence s'explique par des cassures qui interviennent lors de la dissolution de la membrane. Ces variations de transmission réduite ont été analysées à l'aide de la fonction suivante :

$$Y = Y_{\infty} \cdot \left(1 - e^{-t/\tau}\right)^c$$

- Y_{∞} : transmission réduite à saturation
- τ : constante de temps de la sédimentation
- c : paramètre d'ajustement.

Les résultats de l'ajustement sont présentés dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4 Paramètres d'ajustement des courbes de transmission réduite pour les concentrations 1.10^8 et 2.10^8 fils/ml

Concentration de la solution	Y_{∞} (%)	τ (s)	c
1.10^8 fils/ml	0,70	162	1,61
2.10^8 fils/ml	0,82	74	2,00

Le choix de ce type de loi est purement phénoménologique, et a été guidé par le souci de reproduire le plus finement la courbe et n'est pas issu d'un modèle mathématique. L'évolution observée est similaire dans les 2 cas avec néanmoins des constantes de temps très différentes entre les deux concentrations. Le rapport des constantes de temps est légèrement supérieur à 2 et correspond approximativement à la différence de concentration entre les deux solutions. La sédimentation est donc ici liée à la concentration de nanofils en solution qui favorise l'agrégation des nanofils. En l'absence d'agrégation, on s'attend à une constante de temps identique quelle que soit la concentration. On peut affirmer que l'augmentation de la transmission réduite est liée à un phénomène couplé de sédimentation et d'agrégation.

La dérivée de la fonction précédente (Figure 3-10) permet de relier l'évolution de la transmission réduite au protocole expérimental. Cette dérivée augmente dans un premier temps. Il est délicat de statuer sur la provenance de cette augmentation mais nous pouvons

émettre l'hypothèse qu'elle provient d'une sédimentation accentuée par l'agrégation des nanofils. La diminution de la dérivée rend compte de l'épuisement du réservoir et de l'appauvrissement de la zone d'analyse. Enfin, le lent déclin s'explique par la lente sédimentation des nanofils non agrégés ou d'une population de nanofils de petite longueur. Pour approfondir cette analyse, il serait nécessaire de réaliser l'étude modèle pour une population de nanofils de longueur « unique » et d'améliorer le protocole expérimental pour s'affranchir des perturbations associées aux premiers instants de l'étude.

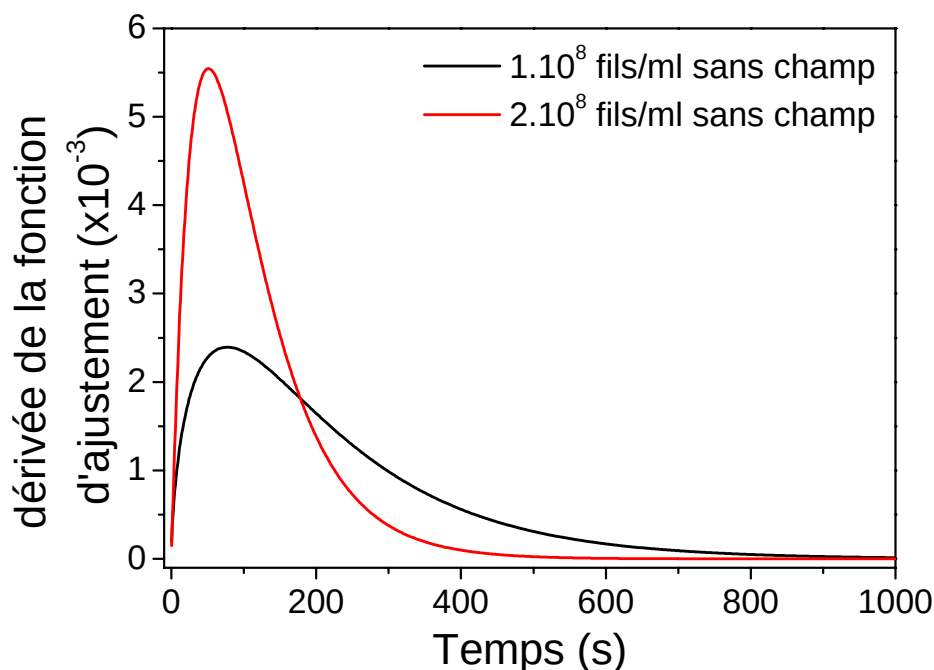


Figure 3-10 Dérivée de la fonction d'ajustement du spectre de transmission réduite pour deux concentrations différentes : 1.10^8 fils/ml (noir) et 2.10^8 fils/ml (rouge).

III.A.4 Effet de l'intensité du champ magnétique

Nous avons aussi choisi de faire varier l'intensité du champ magnétique. Cette fois le bilan des forces est différent. En effet, outre les trois forces mentionnées pour les fils en suspension (le poids, la poussée d'Archimède et la résultante des forces de frottement), l'application d'un champ magnétique non parfaitement uniforme ajoute deux contributions : un couple magnétique et une force de dérive. Dans l'hypothèse d'un nanofil monodomaine, le nanofil peut être considéré comme étant un dipôle magnétique. L'action du couple magnétique sur ce dipôle a pour effet l'alignement du nanofil parallèlement aux lignes de champ. La force de dérive provient du gradient de champ magnétique. Le nanofil est alors attiré vers la région de plus fort champ magnétique. Dans notre cas, les lignes de champ étant horizontales, les nanofils, sous l'action du champ H , sont attirés vers les parois de la cuve. Ce mouvement est

en compétition avec la sédimentation. Expérimentalement, on n'observe qu'une très faible quantité de nanofils en fond de cuve lorsque l'on applique un champ magnétique. Ce déplacement horizontal produit une force de frottement horizontal opposé au déplacement. Après accélération horizontale des nanofils, un nouvel équilibre s'établit très rapidement (fluide de Stokes).

La Figure 3-11 présente les variations temporelles de la transmission « réduite » observée pour une solution à 1.10^8 fils/ml, lorsqu'un champ magnétique est appliqué de la manière indiquée par la Figure 3-7. La valeur du champ magnétique est de $B = 20$ Gauss pour le cas (b) et de $B = 75$ Gauss pour le cas (c). La courbe (a) sert de référence lorsqu'aucun champ n'est appliqué.

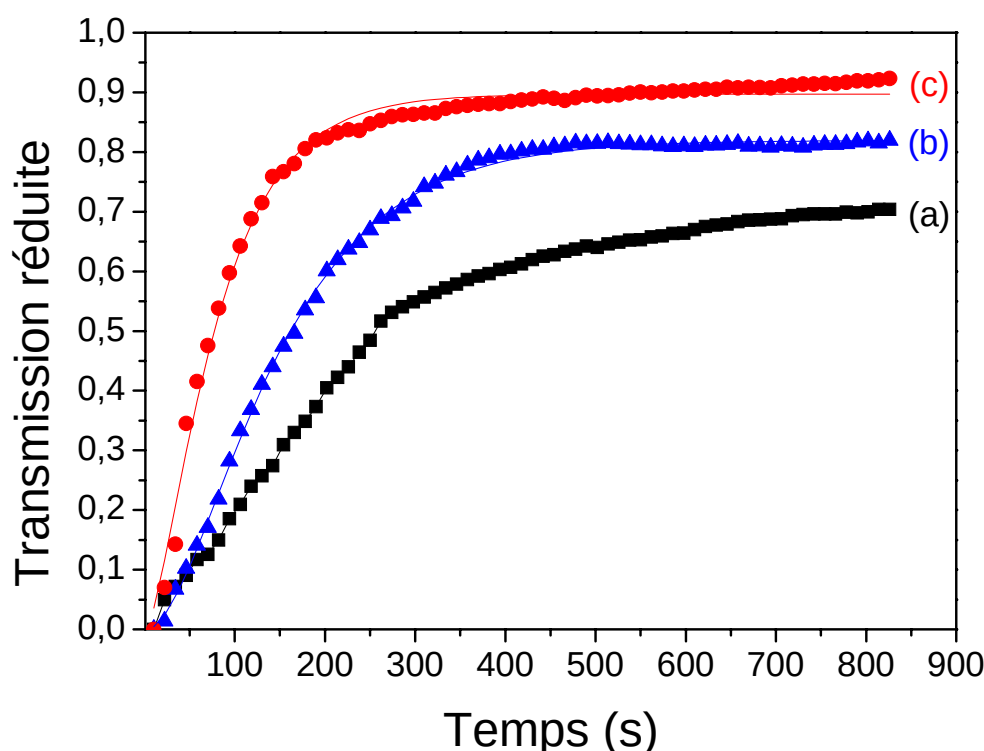


Figure 3-11 Evolution temporelle de la transmission réduite ($[T(t)-T_0] / [T_{\text{max}}-T_0]$) d'une solution de dichlorométhane contenant 10^8 nanofils de nickel par millilitre préparés en membrane PC80, en fonction du champ magnétique appliqué. (a) : $B = 0$ G; (b) : $B = 20$ G; (c) : $B = 75$ G.

Tableau 3-5 Paramètres d'ajustement des courbes de transmission réduite lorsque un champ magnétique est appliqué

Champ magnétique appliqué (Gauss)	$Y_{\infty}(\%)$	$\tau(s)$	c
0	0.70	162	1.61
20	0.82	102	2.16
75	0.90	67	1.67

Le Tableau 3-5 présente les valeurs des paramètres d'ajustement. Ce cas est différent de l'étude précédente car la diminution de transmission n'est pas liée à la sédimentation. En effet, l'accumulation des nanofils sur les parois de la cellule indique que la sortie de la zone d'analyse s'effectue préférentiellement de manière horizontale sous l'action dominante d'un gradient de champ. Les nanofils sont attirés vers la région de champ magnétique la plus intense. Cette force magnétique de déplacement est proportionnelle au gradient de champ. On remarque sur la Figure 3-11, que le champ magnétique de 75 G (cas c) produit une variation de la transmission beaucoup plus rapide que pour un champ de 20 G (cas b), elle-même plus rapide qu'en l'absence de champ magnétique (cas a). Ceci est confirmé par les constantes de temps qui sont plus faibles à mesure que le champ appliqué est important. Cette différence de comportement provient d'une vitesse de déplacement horizontale plus grande, sous l'action de B , que la vitesse de sédimentation. Ainsi, on s'attend à ce que la force magnétique s'exerçant sur les nanofils (proportionnelle à la dérivée du champ magnétique) soit constante dans la cellule.

En conclusion, nous avons donc montré ici que la sédimentation des nanofils en solution est gouvernée par l'agrégation des nanofils en paquets qui accélèrent la sédimentation. La modulation de cette agrégation par le biais de la modification de la concentration en nanofils dans la solution, a également été démontrée. L'application d'un champ magnétique vient dominer la sédimentation par l'introduction d'une force de dérive horizontale. Nous avons également montré que même un faible gradient de champ induisant un champ de 20 Gauss au centre de la zone suffit à modifier la trajectoire des nanofils qui dès lors viennent se regrouper sur les parois de la cellule. Cette étude nous a permis de développer le protocole adéquat pour réaliser le transfert sur substrat présenté ci-après.

Enfin il est également important de rappeler que, jusqu'à ce jour les techniques permettant d'étudier les dispersions des nano-objets ne disposent pas de modèles permettant d'analyser les dispersions de nano-objets unidimensionnels en solution. L'étude des dispersions par absorption optique représente donc une technique simple et prometteuse pour analyser la dispersion de nanofils en solution. L'étude présentée ici nécessite des approfondissements en faisant varier les différents paramètres (solvant, concentration, champ appliqué). Une modélisation pourrait également s'avérer utile pour déterminer l'effet de la taille des nano/micro-objets (en particulier l'agrégation) sur la lumière diffusée.

III.B Transfert des nanofils sur substrat

Le transfert sur substrat (le « dépôt ») des nanofils constitue une étape cruciale pour les intégrer dans des dispositifs (capteurs,...). La stratégie adoptée ici l'effet magnétophorétique autorisé par le segment de nickel. Pour effectuer ce transfert, nous avons développé plusieurs stratégies décrites ci-dessous. Les substrats utilisés ici sont des substrats de silicium (100) dégraissés à l'éthanol et acétone puis rincés à l'eau désionisée.

III.B.1 Transfert par drop-casting sans champ magnétique

Avant de développer ces différents points, il est intéressant d'observer, dans un premier temps, le transfert sur substrat de nanofils de nickel lorsqu'aucun champ magnétique n'est appliqué (Figure 3-12).

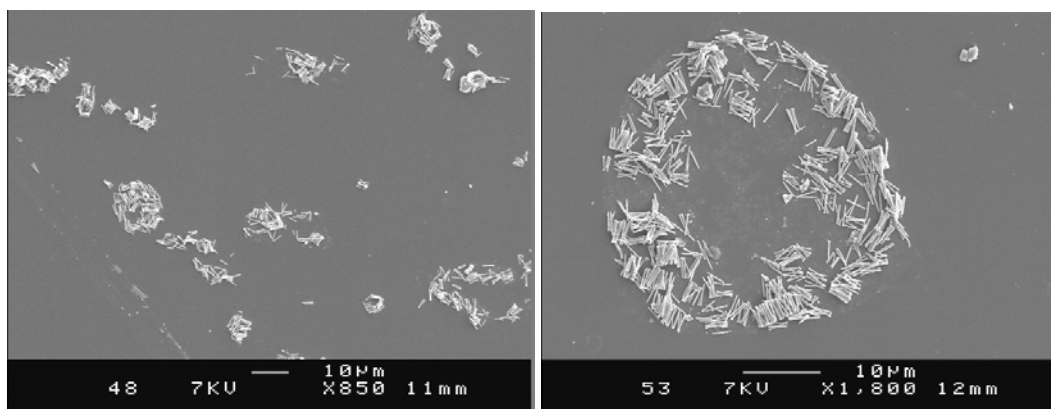


Figure 3-12 Clichés MEB à deux grossissements (x 850 et x 1800) du transfert sur substrat de nanofils de nickel (PC80) et dispersés dans le dichlorométhane. Aucun champ magnétique n'est appliqué.

En utilisant le drop-casting à partir d'une goutte de dichlorométhane contenant des nanofils, nous constatons que les nanofils s'assemblent en paquets de taille variée (Figure 3-12 Gauche). Ce regroupement est attribué à l'évaporation du solvant en microgouttelettes. En effet, à mesure que le solvant s'évapore, le volume disponible pour les nanofils se réduit et les nanofils sont entraînés par cette force de « capillarité » jusqu'à se stabiliser une fois que le volume de solvant devient trop faible pour appliquer une force suffisante. Cet effet a déjà été observé et contrôlé par l'équipe de C. Mirkin [211] pour des nanofils d'or. De plus nous constatons un alignement parallèle de certains d'entre eux, cette agglomération est réminiscente à la structure de la membrane. Ce premier résultat montre que le transfert de nanofils alignés sera un exercice délicat qui fait intervenir de nombreux paramètres, non seulement lors de la dispersion en solution comme nous l'avons abordée dans la partie précédente, mais également lors du transfert et l'évaporation du solvant.

III.B.2 Transfert sous champ magnétique

Lors de l'étape de transfert, on vient de le voir, les forces de capillarité sont prépondérantes. Pour aligner magnétiquement les fils, il conviendra donc d'exercer sur les nanofils une force magnétique qui leur est supérieure. Pour cela, nous avons donc mis en place trois stratégies qui possèdent chacune leurs avantages et inconvénients. Elles permettent toutes d'obtenir un alignement, mais en fonction de l'objectif visé, l'une ou l'autre sera plus appropriée. Lors des expériences d'alignement, des résultats sensiblement similaires sont obtenus et il est possible de dégager des tendances en fonction de l'objectif souhaité.

Dans un premier temps, nous décrivons les différentes stratégies mises en place et déduisons des observations leurs avantages et inconvénients. Les éventuels effets induits par le choix du solvant, la concentration en nanofils et l'intensité du champ magnétique appliqué ont aussi été abordés.

III.B.2.a Orientation par drop-casting avec aimant

Cette première stratégie consiste à placer un aimant sous le substrat. On vient ensuite déposer une goutte de 20 μl de la solution solvant + nanofils de concentration 6.10^8 nanofils/ml. Avant le prélèvement de la goutte, la solution a été plongée dans un bain ultrasons durant 10 minutes. Les clichés MEB des nanofils déposés ainsi sont montrés sur la Figure 3-13, nous constatons qu'un alignement presque idéal est obtenu. Néanmoins nous pouvons remarquer que certains nanofils ne sont pas parfaitement alignés. Une pollution de la surface apparaît sous forme de flaques bien visibles sur la partie droite de l'image de gauche. Il s'agit vraisemblablement de polycarbonate provenant de la membrane et qui n'a pas été éliminé par le traitement au dichlorométhane.

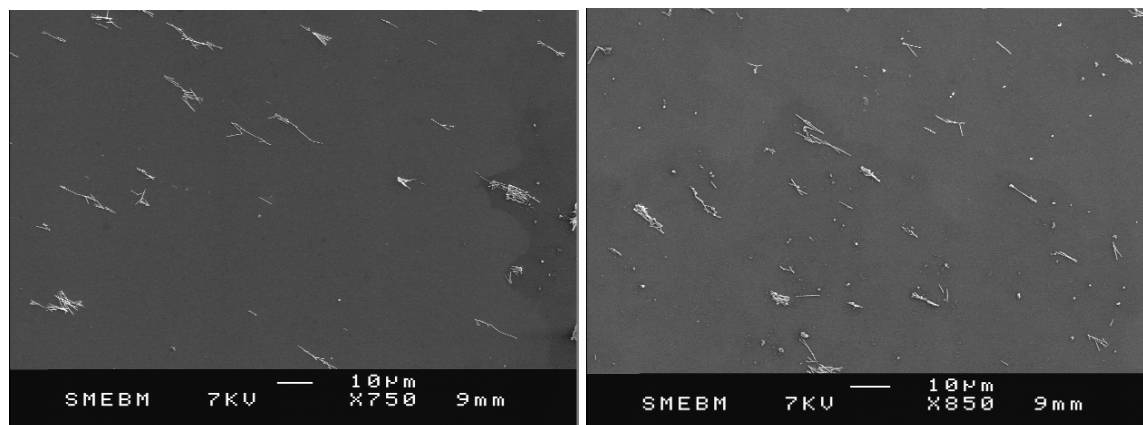


Figure 3-13 Clichés MEB du transfert de nanofils hybrides Ni-PPV sur un substrat de silicium par la stratégie 1

Avantages :

- Cette stratégie permet d'accélérer le transfert sur substrat en combinant sédimentation et force magnétique. Cela peut donc limiter l'agrégation des nanofils.
- Elle n'utilise pas d'équipement lourd et coûteux.

Inconvénients :

- Le contrôle du champ appliqué (gradient, intensité) nécessiterait une installation plus lourde.
- Un dépôt parasite est généralement observé. Il est issu du traitement préliminaire de dissolution de la membrane et de la dispersion sous ultrasons : certains nanofils peuvent casser et des morceaux de fils se déposent aussi, il peut aussi rester des résidus du polycarbonate qui se déposent également.
- Si des agrégats se forment en solution, ils se déposent nécessairement sur le substrat.

III.B.2.b Orientation par drop casting avec électro-aimant

Dans cette seconde stratégie (stratégie 2), le substrat est placé dans l'entrefer d'un électro-aimant (Figure 3-14). De la même manière que précédemment, on vient déposer une goutte de 20 μ l de la solution solvant + nanofils. Avant le prélèvement de la goutte, la solution a été plongée dans un bain ultrasons durant 10 minutes. Les clichés MEB de la Figure 3-15 (a & b) montrent un très bon alignement des nanofils avec très peu de nanofils non orientés suivant le champ magnétique appliqué.

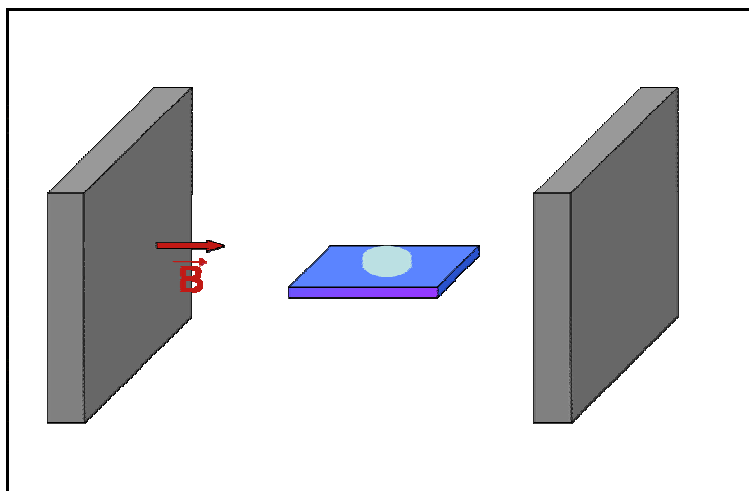


Figure 3-14 Schéma représentant le substrat sur lequel est déposée une goutte de solution (solvant + nanofils) au sein d'un électroaimant. La direction du champ magnétique est également représentée.

Par contre, comme on peut le voir sur la Figure 3-15 (b), nous avons constaté la présence de nombreux paquets de nanofils au bord du substrat. De plus, comme pour la stratégie 1, nous observons une pollution de la surface.

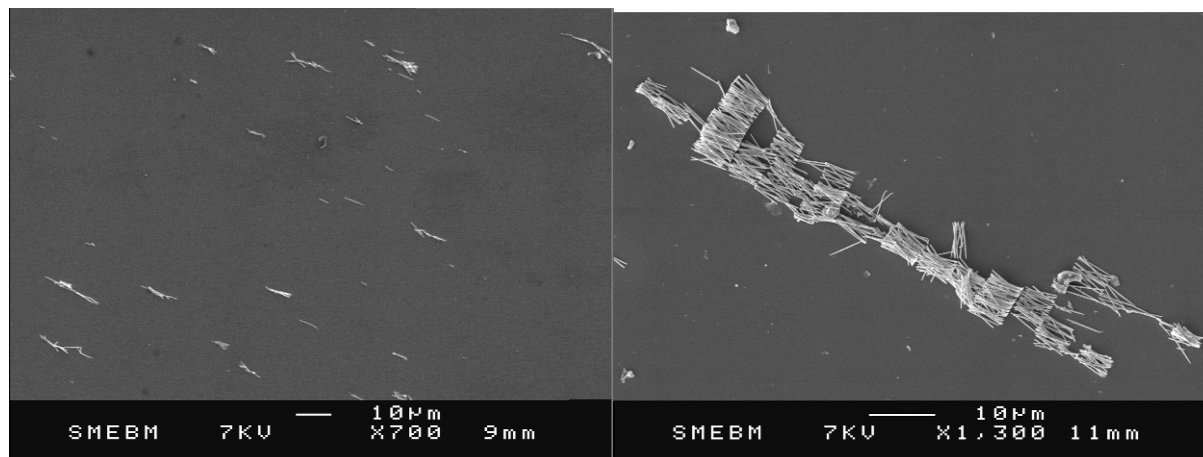


Figure 3-15 Transfert sur substrat de nanofils hybrides Ni-PPV par la stratégie 2 (clichés MEB). (a) zone centrale et (b) au bord du substrat.

Avantage :

Cette stratégie permet de contrôler l'intensité du champ magnétique qui s'exerce sur les nanofils en solution, avec un champ relativement homogène au niveau de la zone de dépôt, ce qui permet de limiter la dérive horizontale des nanofils pendant l'évaporation du solvant.

Inconvénients :

- Des « flaques de pollution » (PC) sont observées.
- La sédimentation plus lente qu'en stratégie 1 favorise le regroupement de nanofils en paquets.

III.B.2.c Orientation par dip-coating avec substrat vertical et électroaimant

Cette méthode (stratégie 3) consiste à maintenir le substrat au centre de l'entrefer à l'aide d'une pince, puis à immerger lentement le substrat en faisant monter la solution contenant les nanofils à l'aide d'un plateau mécanique (Figure 3-16). La solution est maintenue au contact du substrat durant 5 minutes. Le champ magnétique appliqué ici vaut 100 G. Une étude en fonction de l'intensité du champ sera présentée par la suite.

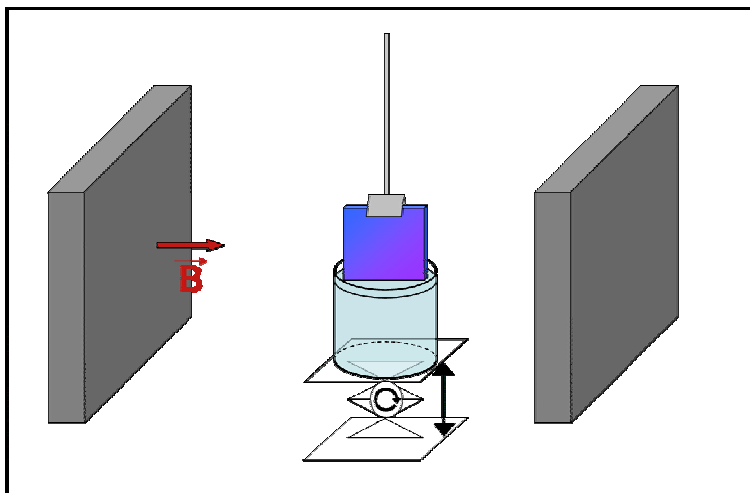


Figure 3-16 Schéma représentant un électro-aimant au sein duquel le substrat maintenu par une pince, la solution (solvant+nanofils) qui est mue à l'aide du boy. La direction du champ magnétique est également représentée.

La Figure 3-17 montre des clichés MEB de nanofils transférés ainsi. Très peu de paquets de nanofils sont visibles. L'alignement des nanofils avec le champ est bien observé. Aucune image à faible grossissement n'est présentée car les nanofils isolés sont très peu visibles dans ces conditions. Nous observons également que la surface est exempte de pollution. Sur l'image de droite, nous constatons une agrégation engendrée, au niveau des bords de l'échantillon, par la force de capillarité qui agit lorsqu'on redescend le bécher comportant la solution.

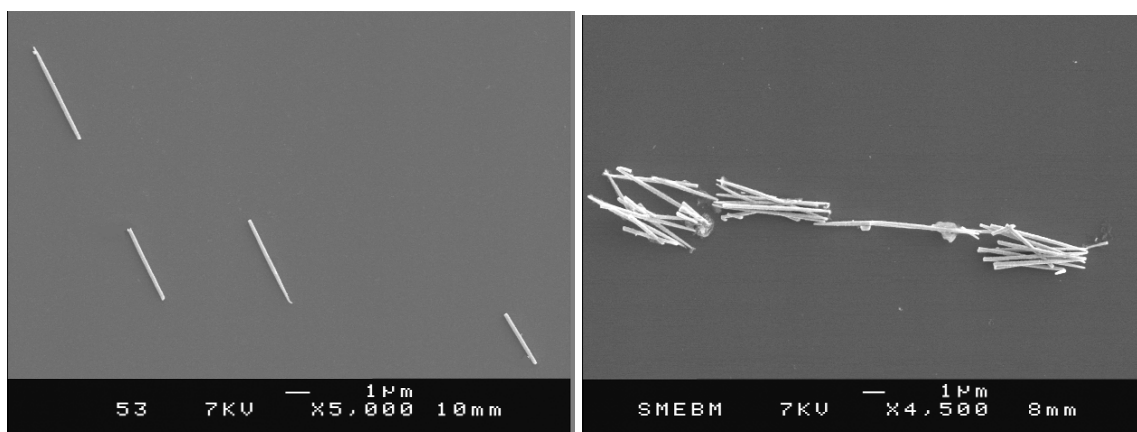


Figure 3-17 Transfert sur substrat de nanofils hybrides Ni-PPV par la stratégie 3 (clichés MEB).

Avantages :

- Cette stratégie permet de contrôler parfaitement le champ magnétique qui s'exerce sur les nanofils en solution.
- Elle permet de réduire fortement la pollution.

Inconvénients :

- Très peu de nanofils sont récupérés sur le substrat. L'essentiel d'entre eux forme des agrégats qui sédimentent rapidement sur les parois du bécher.
- Lorsque le substrat est retiré, la force de capillarité entraîne la formation de paquets sur les bords du substrat.

III.B.3 Effet du solvant

Nous avons étudié l'effet du solvant utilisé sur le transfert avec et sans champ magnétique. Le Tableau 3-6 présente les valeurs de viscosité et masse volumique des différents solvants utilisés. Aux solvants déjà utilisés lors de l'étape de dispersion en solution (partie 3 de ce chapitre) se rajoutent l'éthanol et l'acétone. Le transfert a été effectué par drop-casting en déposant une goutte de 20 μl de la solution solvant+nanofils sur le substrat.

Tableau 3-6 Valeur de viscosité et de densité de différents solvants comparées à celles de l'eau

Solvant	Viscosité (mPa.s) à 25 °C	Masse volumique (kg.m^{-3})
Acétone	0.306	783
Dichlorométhane	0.413	1328
Eau	0.89	1000
Ethanol	1.074	789
Isopropanol	2.038	800

La Figure 3-18 présente les images MEB de nanofils hybrides Ni-PPV transférés sur un substrat de silice sans avoir appliqué de champ magnétique. On peut remarquer que les nanofils se regroupent en paquets plus ou moins gros en fonction du solvant utilisé. La forme des paquets indique qu'il y a eu une première agrégation en solution favorisée par l'interaction dipolaire entre les fils. Une seconde agrégation a lieu à la surface du substrat où, lors de l'évaporation du solvant, les nanofils sont entraînés par capillarité, ce qui engendre une forme circulaire pour le dépôt de paquets de fils. On constate que plus la viscosité du solvant est importante, plus l'agrégation est importante. Ceci peut s'expliquer par une vitesse de sédimentation plus faible due à une plus forte viscosité, comme nous l'avons montré précédemment. Ainsi, le temps dont disposent les nanofils pour s'agréger est plus grand. L'attraction magnétique entre les fils est donc plus importante que la résistance à l'agrégation qu'engendre généralement un solvant plus visqueux.

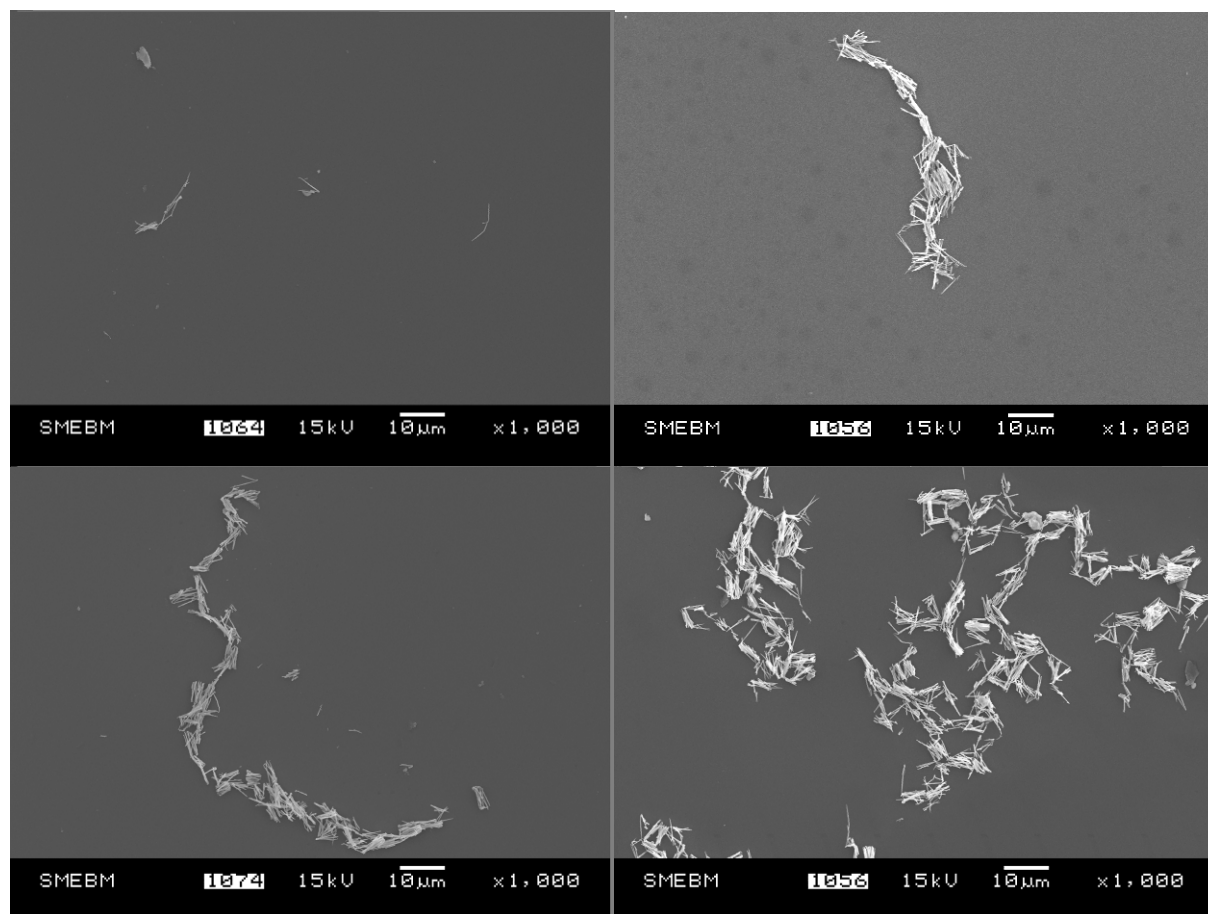


Figure 3-18 Clichés MEB illustrant le transfert sur substrat de nanofils hybrides Ni-PPV sans champ magnétique. Les nanofils étaient préalablement dispersés dans différents solvants. (a) : acétone, (b) : dichlorométhane, (c) : éthanol, (d) : isopropanol.

La Figure 3-19 présente les images de nanofils hybrides Ni-PPV après transfert sur substrat sous champ magnétique par la stratégie 1. Ces images sont représentatives des tendances observées après avoir examiné l'ensemble du substrat. Il est cependant important de rappeler que dans chaque cas, des paquets de nanofils agrégés ont été observés. Pour les solvants acétone, dichlorométhane et éthanol, on observe un alignement des nanofils qui restent relativement bien isolés. En revanche pour l'isopropanol, des paquets de taille plus importante sont observés. Une nouvelle fois, malgré l'utilisation de la stratégie 1, qui accélère la sédimentation, la viscosité importante de l'isopropanol permet l'agrégation des nanofils en solution. Une agrégation moindre est observée pour l'éthanol, de viscosité deux fois plus faible. Le dichlorométhane donne des résultats satisfaisants. C'est le solvant que nous avons choisi pour la suite des expériences.

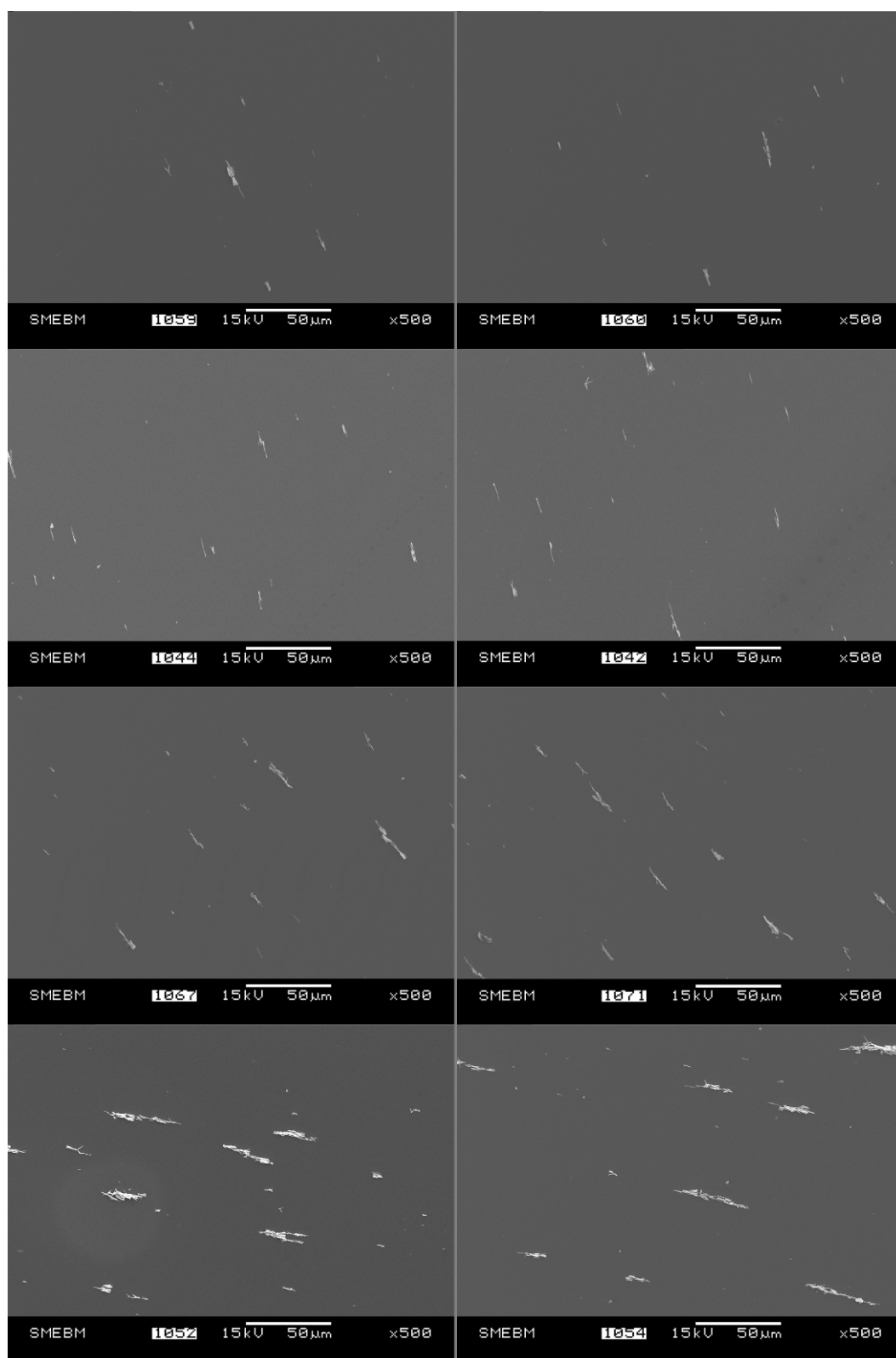


Figure 3-19 Images MEB représentant l'alignement des nanofils sous champ magnétique par la stratégie 1, en fonction du solvant utilisé. (a & b) : acétone, (c & d) : dichlorométhane, (e & f) : éthanol, (g & h) : isopropanol.

III.B.4 Effet de la concentration des nanofils en solution

Le mode opératoire mis en œuvre ici pour faire varier la concentration de nanofils en solution est différent de celui utilisé pour les nanofils de nickel seul. Afin de s'affranchir des problèmes liés au découpage approximatif d'une membrane, nous avons choisi ici de dissoudre une membrane complète dans un tube eppendorf (solution mère) puis de diluer celle-ci avec différentes quantités de dichlorométhane afin de préparer plusieurs solutions filles. Ensuite, les nanofils ont été transférés sur le substrat par la stratégie 1. Les concentrations en nanofils sont : $0,5 \cdot 10^8$ fils/ml, $1 \cdot 10^8$ fils/ml, $2 \cdot 10^8$ fils/ml, $4 \cdot 10^8$ fils/ml, $8 \cdot 10^8$ fils/ml.

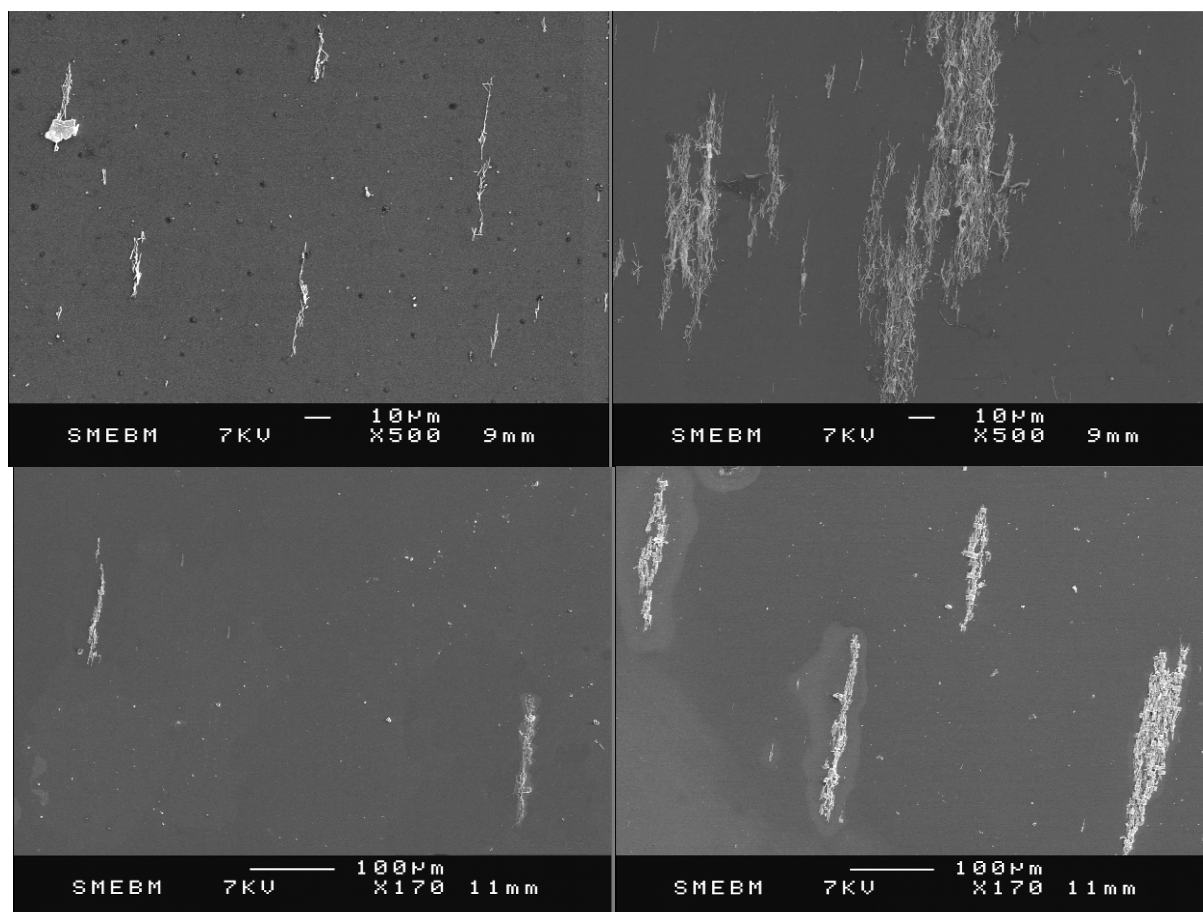


Figure 3-20 Alignement et agrégation de nanofils hybrides Ni-PPV en différentes zones du substrat pour une concentration $4 \cdot 10^8$ fils/ml.

Concernant la dispersion des nanofils, des observations identiques ont été effectuées quelque soit la concentration, c'est pourquoi, seules les images MEB pour une concentration de 4.10^8 nanofils par ml sont présentées Figure 3-20. Nous constatons l'alignement en paquets de taille plus ou moins important. Par rapport à la stratégie 3 où les paquets se situent principalement au bord, il n'y a pas de zone privilégiée pour telle ou telle structure et chacun de ces alignements peut être observé à différents endroits du substrat. Lorsque la concentration en nanofils augmente, le nombre de nanofils donc le nombre de paquets de nanofils augmente également. Inversement, nous avons observé une quantité plus importante de nanofils isolés lorsque la concentration diminue.

III.B.5 Effet de l'intensité du champ magnétique

Pour étudier l'effet du champ magnétique sur le transfert des nanofils, nous avons utilisé la stratégie numéro 2. Les champs magnétiques appliqués sont de 20 Gauss, 50 Gauss, 100 Gauss. Même si le champ est plus homogène dans l'entrefer que lors de l'utilisation de simples aimants, un léger gradient de champ persiste entraînant une dérive des nanofils durant l'évaporation du solvant. C'est pourquoi nous distinguons ci-après les observations réalisées au bord du substrat de celles réalisées au centre.

III.B.5.a Observations réalisées au centre du substrat

La Figure 3-21-a montre l'alignement de nanofils hybrides Ni-PPV pour un champ appliqué de 20 Gauss. Nous constatons un bon alignement général des nanofils même s'il subsiste quelques nanofils qui ne sont pas parfaitement alignés. Au niveau du centre de la zone, très peu de paquets sont observés. Lorsque le champ appliqué est de 50 puis 100 Gauss (Figure 3-21-b-c), davantage de paquets sont observés mais ceux-ci sont souvent formés de nanofils attachés bout à bout, comme nous pouvons le voir sur la Figure 3-22. Ceci peut s'expliquer par l'effet couplé d'un alignement plus complet de l'aimantation des nanofils le long de leur grand axe et émettre l'hypothèse d'une vitesse de « dérive magnétique » plus grande.

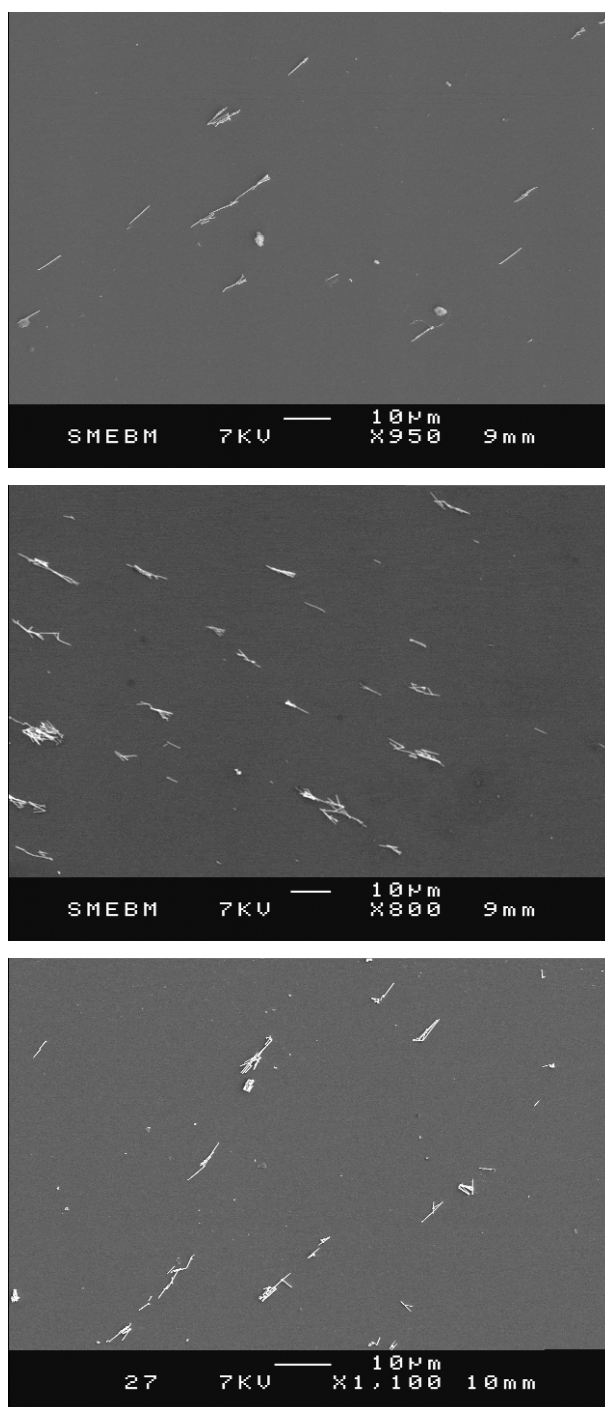


Figure 3-21 Alignement et transfert sur substrat de nanofils hybrides Ni-PPV sous un champ appliqué de 20 Gauss (a), 50 Gauss (b) et 100 Gauss (c).

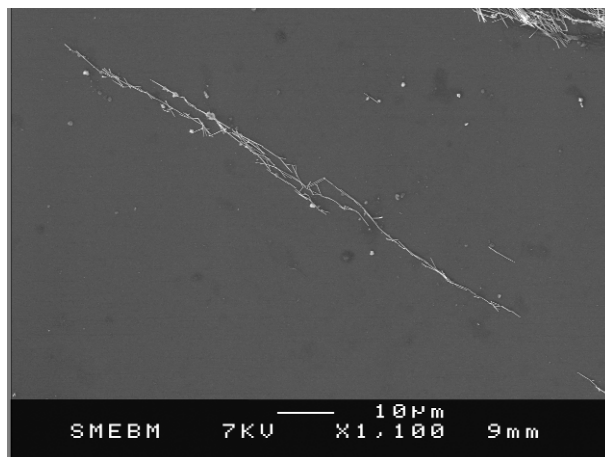


Figure 3-22 Assemblage bout à bout de nanofils hybrides Ni-PPV pour un champ appliqué de 100 Gauss.

III.B.5.b Observations réalisées au bord du substrat

La Figure 3-23 présente les observations MEB des bords du substrat pour les alignements sous 20 G (a) et 100 G (b). Une très forte densité de nanofils est observée dans ces régions. Ceci indique que la dérive des nanofils sous l'effet des forces de capillarité durant l'évaporation du solvant est importante. La densité est significativement plus faible pour 20 G que pour 100 G. Le gradient de champ plus faible à 20 G qu'à 100 G explique ce phénomène. La très forte densité de nanofils pour 100 Gauss explique également la diminution de densité au centre du substrat.

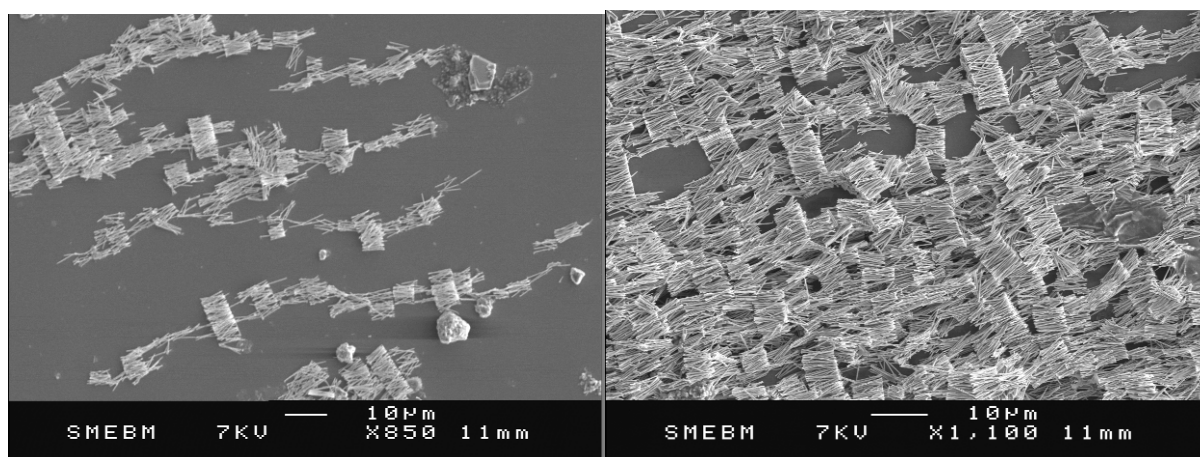


Figure 3-23 Images MEB de l'alignement de nanofils hybrides Ni-PPV au niveau des bords du substrat pour un champ appliqué de 20 Gauss (a) et 100 Gauss (b)

IV Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude magnétique des nanofils de nickel et nanofils hybrides PPV-Ni. Dans un premier temps, nous avons mesuré les propriétés magnétiques de nos objets. Nous avons montré un comportement ferromagnétique des nanofils hybrides et leur comportement magnétique est très similaire à celui du nickel. Les petites modifications observées s'expliquent principalement par la gaine de PPV qui entraîne un diamètre plus faible de la partie métallique par rapport aux nanofils de nickel réalisés dans le même type de membrane.

Afin de réaliser le transfert sur substrat de ces nanofils, nous avons mis en place une technique originale à l'aide de l'équipement de spectroscopie d'absorption optique permettant d'évaluer la dispersion des nanofils en solution. Cette étude a mis en évidence les paramètres importants influençant la sédimentation. Le solvant choisi ainsi que la concentration de nanofils en solution modifient la cinétique de sédimentation en favorisant ou non une agrégation des nanofils. L'application d'un champ magnétique dirigé horizontalement empêche la sédimentation par la création d'une force de dérive horizontale supérieure au poids. Ceci provoque le regroupement des nanofils en paquets sur les bords de la cellule même pour des champs faibles de 20 Gauss.

Enfin, à l'aide de ces études, nous avons effectué le transfert des nanofils sur substrats par le biais de trois techniques présentant chacune leurs avantages et inconvénients. Les transferts sur substrats avec ou sans champ magnétique ont montré que plus la viscosité du solvant est importante plus l'agrégation est forte. La concentration en nanofils dans la solution n'a pas montré d'effet très marqué, avec l'obtention concomitante de paquets et de nanofils sur le substrat. Néanmoins, il apparaît qu'un plus grand nombre de nanofils se trouvent isolés lorsque la dilution est faible. Enfin l'augmentation de l'intensité du champ magnétique appliqué favorise la formation de paquets par structuration dipolaire des nanofils ainsi reliés bout à bout. La forte concentration de nanofils sur le bord du substrat après le transfert confirme l'apparition d'une force de dérive importante. L'appauvrissement de la solution en nanofils au centre permet également d'obtenir une faible densité de nanofils au centre du substrat.

Chapitre 4

Propriétés optiques des nanofils PPV-Nickel

CHAPITRE 4 PROPRIETES OPTIQUES DES NANOFILS PPV-NICKEL

I	Introduction	151
II	Propriétés optiques de films de PPV convertis à 110°C	151
II.A	Effet de la concentration du précurseur sur la spectroscopie d'absorption optique de films de PPV convertis à 110°C	152
II.B	Effet de la concentration du précurseur sur la PL de films de PPV converti à 110°C.	155
III	Étude de la PL stationnaire de nanofils PPV-Nickel ; effets induit par la synthèse	161
III.A	Étude de nanofils hybrides PPV-Ni en PL stationnaire.....	161
III.B	Extinction de photoluminescence par le métal.....	163
III.C	Extinction de luminescence par la présence d'eau ou d'ions paramagnétiques	164
III.C.1	Effet du vieillissement à l'air sur la PL de nanotubes de PPV comparaison avec le film	164
III.C.2	Effet de l'immersion dans l'eau et l'électrolyte sur la PL de films et de nanotubes de PPV .	166
III.C.3	Effet de l'immersion dans l'électrolyte sur la PL de film minces de PPV	171
III.C.4	Bilan des différents mécanismes sur la diminution de PL	172
IV	Etude de la PL transitoire de nanofils PPV-Ni ; effets induits par la synthèse.....	173
IV.A	Protocole expérimental	173
IV.B	Résultats expérimentaux :	174
IV.C	Analyse et Discussion	176
V	Elaboration de nanotubes coaxiaux PPV-PMMA pour préserver le comportement de photoluminescence	181
V.A	Procédé de fabrication.....	182
V.B	Etude morphologique	183
V.C	Propriétés de photoluminescence	183
VI	Conclusion.....	185

I Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude du comportement de photoluminescence (PL) des nanofils PPV-Ni. Certaines études complémentaires ont été réalisées sur films minces de PPV lorsque le signal mesuré sur membrane était trop faible. Les études de photoluminescence réalisées au cours de ce travail concernent donc les films et les nanotubes de PPV réalisés en membranes PC80 et convertis à 110°C.

Dans la première partie, nous présentons les effets de la concentration du précurseur sur les spectres d'absorption optique et de photoluminescence de films de PPV convertis à 110°C. L'étude de l'absorption optique des nanotubes dans la membrane n'ayant pas donné de résultat satisfaisant (rapport signal sur bruit trop faible), seule l'étude des films minces est présentée. Dans la seconde partie, l'étude de photoluminescence stationnaire des nanofils PPV-nickel met en évidence une modification importante des spectres, en particulier une perte d'intensité de PL. Plusieurs études sont alors présentées pour permettre d'identifier les mécanismes responsables des modifications de PL observées. Ainsi, les effets de vieillissement à l'air puis de la solution électrochimique (pour synthétiser le nickel) sur la stabilité de la PL stationnaire et/ou transitoire des nanotubes de PPV ont été déterminés. Une étude approfondie par spectroscopie de PL résolue en temps a également permis de mieux appréhender les mécanismes responsables des effets observés lors de la synthèse du nickel.

Enfin, une stratégie basée sur l'intercalation d'une barrière de Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) entre le PPV et le nickel est proposée. La compatibilité du PMMA avec la PL des nanotubes de PPV a été démontrée.

II Propriétés optiques de films de PPV convertis à 110°C

Dans cette partie, nous présentons les effets de la concentration du précurseur sur les spectres d'absorption optique d'une part, de photoluminescence d'autre part, de films minces de PPV convertis à 110°C. Les comportements obtenus sont analysés et les mécanismes responsables des effets sont discutés. Ceci constitue une base de données nécessaire à l'analyse des propriétés de PL des nanotubes de PPV et des nanofils de PPV-nickel.

II.A Effet de la concentration du précurseur sur la spectroscopie d'absorption optique de films de PPV convertis à 110°C

Les spectres présentés sur la Figure 4-1 ont été mesurés sur des films minces de PPV. Ces films ont été réalisés à la tournette en déposant une goutte de 100 μ l de précurseur en solution dans le méthanol sur un substrat de silice de 1 cm^2 . Les conditions d'élaborations sont les suivantes :

- Vitesse : 4000 tr/min
- Accélération : 3000 tr/min²
- Durée : 50 secondes

Après évaporation du solvant, les films sont convertis sous vide secondaire (2.10^{-6} mbar) à 110°C pendant 4 heures. Trois concentrations différentes ont été étudiées : 5mg/ml, 0,5mg/ml, 0,25mg/ml. Pour les trois concentrations, on observe un spectre similaire composé de trois bandes, une bande large à relativement basse énergie comportant deux maxima à 330 nm et 380 nm et deux bandes à plus haute énergie ayant comme maximum 230 nm et 200 nm. Le seuil d'absorption se situe à 500 nm soit $E_0 = 2,48$ eV.

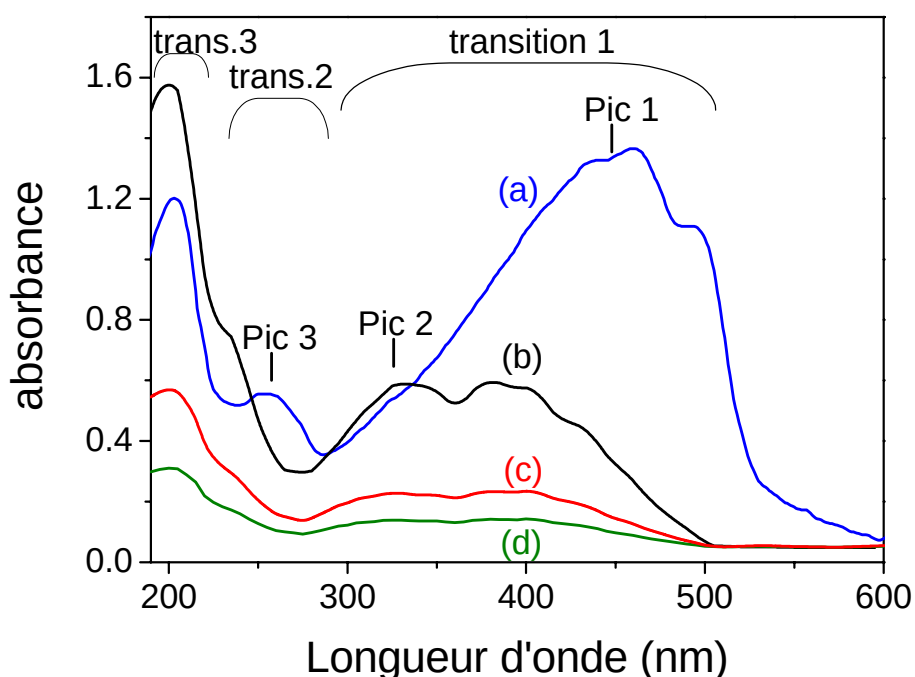


Figure 4-1 Spectres d'absorption optique de films minces de PPV convertis à 110°C élaborés à partir de trois concentrations différentes du précurseur du PPV : 5 mg/ml : (b), 0,5 mg/ml : (c), 0,25 mg/ml : (d). Le spectre (a) correspond à un film de PPV élaboré à partir d'un précurseur concentré à 5 mg/ml et converti à 300°C.

Avant de discuter les spectres réalisés à partir des différentes concentrations, il est intéressant de confronter ce travail au PPV standard (converti à 300°C). Le PPV converti à 300°C présente un spectre d'absorption optique bien connu et largement décrit dans la littérature à l'aide de sa structure électronique [212-214]. Il présente trois bandes bien définies. Les trois domaines observés sont attribués à différentes transitions électroniques entre bandes liantes et antiliantes. La structure électronique du PPV schématisée Figure 4-2 [215], nous permet d'identifier les transitions électroniques. Sur ce schéma, les bandes D (et D*) possèdent une fonction d'onde délocalisée le long de la chaîne, tandis que celles des niveaux L (et L*) sont localisées sur le noyau phényle. La bande d'absorption à basse énergie (transition 1) est caractéristique de l'état de conversion du polymère. En particulier le seuil d'absorption E_0 correspond à la largeur de la bande interdite et indique l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour qu'il soit transféré sur un état excité (transition $D_1 \rightarrow D_1^*$). Pour le PPV 300°C $E_0 = 2,34$ eV. La bande d'absorption identifiée par la transition 2 sur le spectre correspond au domaine d'énergie moyenne et est associée au couple $L \rightarrow D_1^*$ et $D_1 \rightarrow L^*$. La transition 3 est attribuée aux états localisés et correspond à la transition $L \rightarrow L^*$. Il s'agit d'un exciton de Frenkel localisé sur le cycle benzénique.

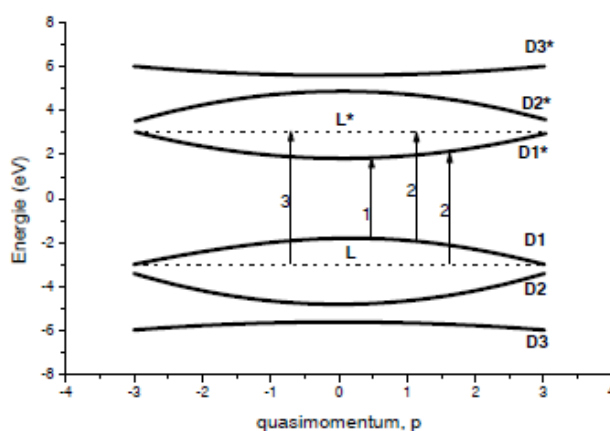


Figure 4-2 Structure électronique du PPV [215]

En comparant le spectre de PPV converti à 300°C (courbe a) avec celui du PPV converti à 110°C pour une concentration équivalente, nous observons une différence importante et deux effets significatifs. En diminuant la température de conversion, on observe que le seuil d'absorption se décale vers les hautes énergies et vaut 2,48 eV. Parallèlement, on constate une diminution de l'intensité relative de la bande identifiée par le pic 1 au profit de celle identifiée par le pic 2. Ces deux phénomènes s'expliquent par une diminution de la longueur de conjugaison des chaînes lorsque la température de conversion est réduite. En effet, dans ce cas, la délocalisation de la fonction d'onde associée aux segments conjugués longs est plus

faible. Ceci se traduit par un aplatissement des bandes D_1 (D_1^*) i.e. une moindre dispersion en énergie et donc une plus grande différence d'énergie entre les deux bandes. La barrière énergétique étant plus importante, un décalage dans le bleu de l'absorption est visible [216].

Notons que la deuxième transition ($L \rightarrow D_1^*$ et $D_1 \rightarrow L^*$) est décalée vers les hautes énergies lorsque la température de conversion passe de 300°C à 110°C. A cette dernière température de conversion, cette transition 2 présente un maximum à 5,4 eV soit un décalage de 0,6 eV vers le bleu. Ceci est également attribué à une plus faible conjugaison. La transition 2 correspondant aux transitions électroniques $L \rightarrow D_1^*$ et $D_1 \rightarrow L^*$, l'augmentation de l'énergie nécessaire à cette transition s'explique par un aplatissement des bandes D.

La transition 3 est attribuée aux transitions entre bandes $L \rightarrow L^*$. Cette transition a une force d'oscillateur très importante, elle est associée à la formation d'un exciton de Frenkel fortement lié sur le cycle benzénique. Cette bande est située à 6,2 eV quelle que soit la température de conversion ou la concentration du précurseur utilisée.

Dans l'étude du comportement de photoluminescence, la longueur d'onde d'excitation a été systématiquement choisie à 400 nm. Donc, seule la transition 1 peut intervenir.

Les différentes concentrations n'ont pas d'influence particulière sur l'allure des spectres, à savoir la position des seuils, les maxima d'absorption et l'intensité relative des bandes ne sont pas modifiées. On peut donc conclure que **la structure électronique du PPV n'est pas significativement modifiée par la concentration du précurseur**. On remarque également que l'intensité globale des spectres est d'autant plus grande que la concentration est importante. Ceci provient de l'épaisseur des films d'autant plus grande que la concentration est forte, en accord avec les valeurs déduites de la loi de Beer-Lambert :

$$A = 0,434 \cdot \alpha \cdot d$$

A est l'absorbance

α est le coefficient d'absorption

d est l'épaisseur de matériau traversée

Le coefficient d'absorption α utilisé est : $1,9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ (valeur à 440 nm [217]). Les valeurs des épaisseurs de couche obtenues à partir de cette loi sont présentées dans le Tableau 4-1 et comparées avec les mesures d'épaisseur effectuées au MEB après coupure des mêmes échantillons (film + substrat) à l'aide d'une pointe diamant (images MEB non présentées).

Les valeurs estimée par la loi de Beer-Lambert sont comparables aux mesures MEB pour l'échantillon issu du précurseur concentré à 5 mg/ml mais diffère significativement pour les deux autres concentrations, nous observons des valeurs plus élevées par la technique de

microscopie. Cette différence peut provenir d'une épaisseur de film non parfaitement homogène sur tout l'échantillon. La zone étudiée par absorption est typiquement de $0,2 \text{ cm}^2$ tandis que le MEB donne une valeur locale. D'autre part, la coupe nécessaire pour l'étude au MEB peut affecter le film. Enfin, un fort grossissement est utilisé pour mesurer ces faibles épaisseurs, ce qui nécessite de concentrer le faisceau sur le polymère et entraîne un gonflement de ce dernier. Ceci peut expliquer l'écart observé. Indépendamment de la technique de mesure, l'épaisseur est deux fois plus grande lorsque la concentration passe de 0,25 à 0,5 mg/ml. Cette proportionnalité entre variation de concentration et épaisseur de couche n'est plus vérifiée pour la concentration de 5 mg/ml. L'origine de ce comportement n'a pas été étudiée ici.

Tableau 4-1 valeurs d'épaisseur de films minces de PPV convertis à 110°C, en fonction de la concentration du précurseur et de la technique de mesure utilisée.

	épaisseur estimée par la loi de Beer-Lambert	épaisseur mesurée au MEB
Concentration 5 mg/ml	49 nm	49±10 nm
Concentration 0,5 mg/ml	20 nm	38±10 nm
Concentration 0,25 mg/ml	13 nm	22±10 nm

Le résultat important à retenir pour la suite est que la dilution n'affecte pas les spectres quelque soit la température de conversion (110-300°C)[218].

II.B Effet de la concentration du précurseur sur la photoluminescence de films de PPV converti à 110°C.

Nous avons aussi effectué des mesures de photoluminescence stationnaire des films minces de PPV, thermoconvertis à 110°C pour différentes concentrations, à titre de référence pour la suite.

Les spectres de photoluminescence normalisés par le maximum d'intensité de la bande 2 sont présentés sur la Figure 4-3. Ils ont été obtenus pour une longueur d'onde d'excitation de 400 nm, i.e. pour une excitation résonante avec la transition ($D_1 \rightarrow D_1^*$).

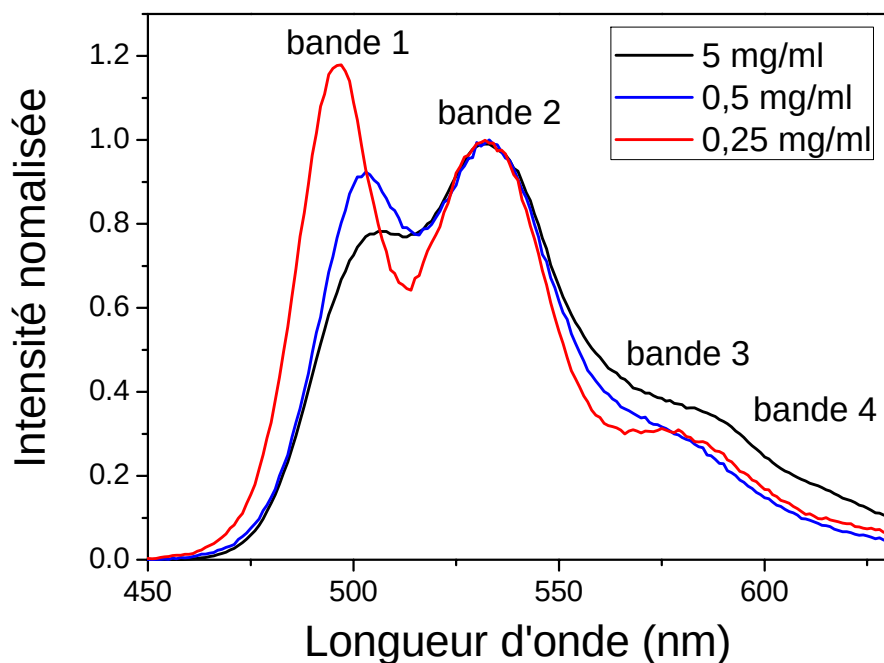


Figure 4-3 Spectres de PL (normalisés par le maximum d'intensité de la bande 2) de films minces de PPV convertis à 110°C en fonction de la concentration du précurseur, ($\lambda_{exc} = 400$ nm).

Les spectres possèdent une structure composée de 3 bandes bien visibles et bien résolues et une quatrième bande dans la queue du spectre. Dans la littérature, les bandes 1, 2, 3 et 4 sont généralement attribuées dans l'ordre aux transitions électroniques $0 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 3$ [216, 219]. Ces transitions sont présentées sur le schéma de la Figure 4-4.

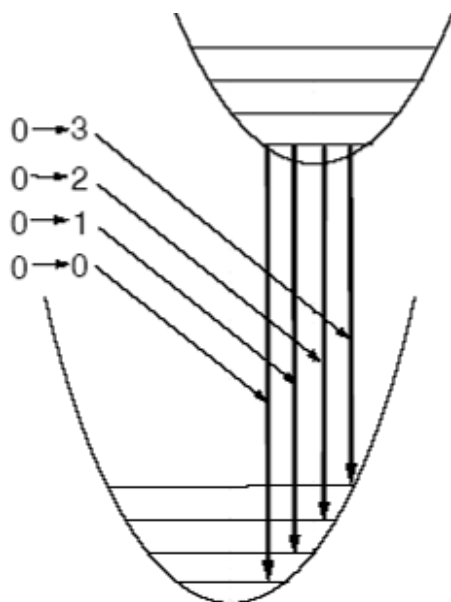


Figure 4-4 Transitions électroniques de luminescence.

Ce modèle considère que le PPV possède une longueur de conjugaison moyenne et fixée à certain nombre d'unités monomères. Une seconde théorie, développée par E. Mulazzi [220],

considère une distribution bimodale de la longueur de conjugaison des chaînes avec un centre attribué aux segments conjugués courts et un centre attribué aux segments conjugués longs. Dès lors la bande 2 provient de la transition électronique $0 \rightarrow 0$ des segments conjugués longs ($n \in [6-10]$). La bande 1 est, dans ce modèle, associée à la transition électronique $0 \rightarrow 0$ des segments conjugués courts ($n = 5$). Dans les deux modèles, les bandes 3 et 4 sont associées aux répliques vibroniques. Ces deux théories font toujours l'objet de débats au sein de la communauté scientifique, aussi nous ne développerons pas plus les modèles présentés. La comparaison des films minces issus de différentes concentrations nous montre plusieurs différences. Il est important de préciser que de la même manière qu'en absorption optique, l'intensité générale des spectres de PL diminue à mesure que la concentration diminue. Cet effet n'est pas apparent sur la Figure 4-3 car les spectres ont été normalisés au maximum de la bande 2. Bien entendu, il est dû à la diminution de quantité de matière. Par ailleurs, un décalage vers le bleu est nettement visible pour la première bande (située à plus haute énergie) à mesure que la concentration diminue. Ce décalage s'accompagne d'une modification du rapport d'intensité des bandes 1 et 2 où la bande 1 devient plus intense que la bande 2 pour une concentration 0,25 mg/ml.

Pour quantifier ces différences, nous avons effectué les déconvolutions des bandes 1, 2, 3 et 4. La Figure 4-5 présente la déconvolution réalisée pour une concentration de 0,25 mg/ml. Le Tableau 4-2 présente les résultats des déconvolutions à l'aide de 4 fonctions de Voigt des spectres PL des films de PPV convertis à 110°C en fonction de la concentration du précurseur. Dans celui-ci, A_x indique l'intensité intégrée relative (en pourcentage) de chaque bande, λ_x leur position et I_x leur largeur à mi-hauteur. Le rapport d'intensité des bandes A_1/A_2 est également présenté. Pour bien visualiser l'évolution des paramètres en fonction de la concentration, nous avons également tracé sur la Figure 4-6 l'évolution des aires, des positions des pics et des largeurs à mi-hauteur pour chacune des quatre bandes en fonction de la concentration du précurseur.

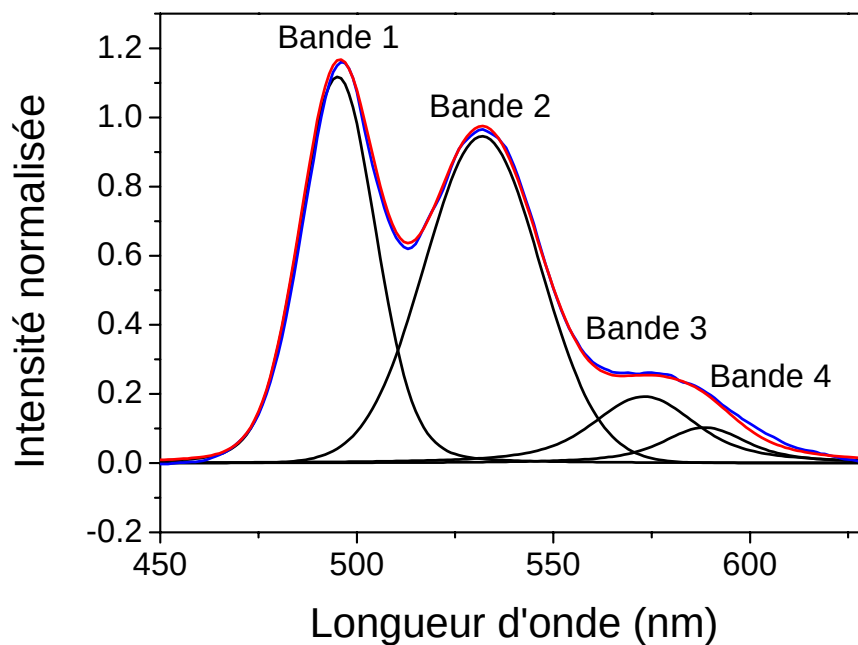


Figure 4-5 Déconvolution du spectre issu d'une concentration 0,25 mg/ml. 4 fonctions de Voigt sont utilisées pour déconvoluer le spectre.

Tableau 4-2 Paramètres des déconvolutions en fonctions de Voigt des spectres de PL des films de PPV convertis à 110°C en fonction de la concentration du précurseur.

Échantillon	Bande 1			Bande 2			Bande 3			Bande 4			Rapport A_1/A_2
	A_1 (%)	λ_1 (nm)	I_1 (nm)	A_2 (%)	λ_2 (nm)	I_2 (nm)	A_3 (%)	λ_3 (nm)	I_3 (nm)	A_4 (%)	λ_4 (nm)	I_4 (nm)	
PPV (5mg/ml)	27	501	28	47	533	35	13	568	40	12	594	42	0,57
PPV (0,5mg/ml)	30	501	26	47	533	35	15	571	35	8	594	35	0,64
PPV (0,25mg/ml)	37	495	22	46	532	35	10	573	30	5	588	25	0,8

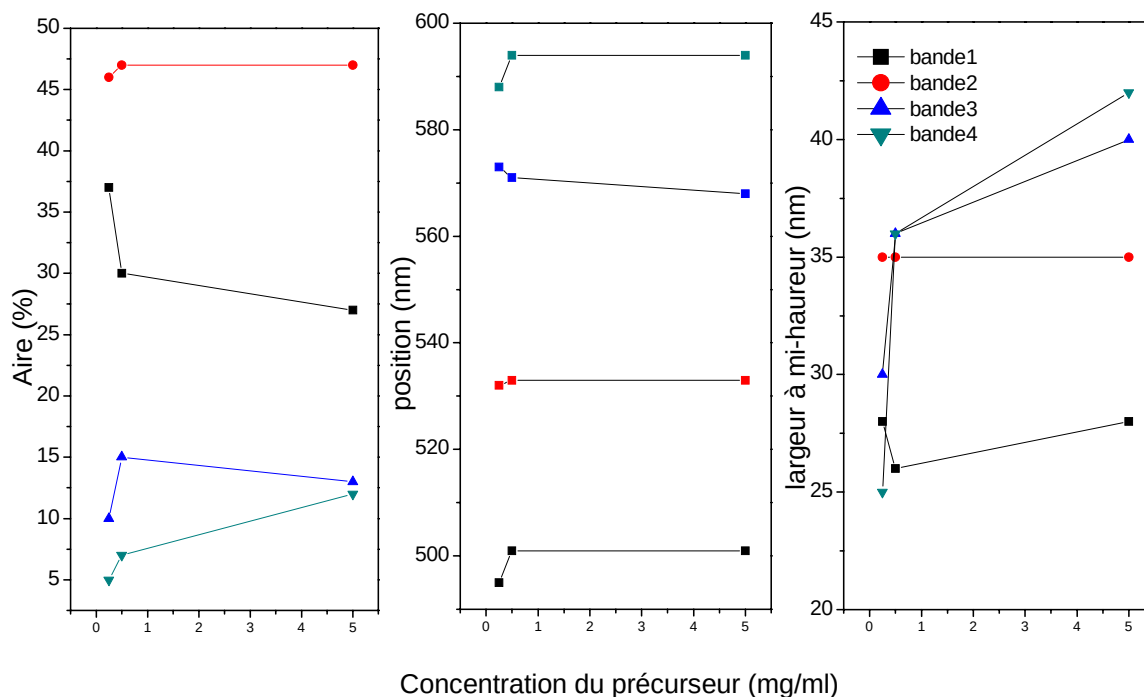


Figure 4-6 Paramètres des déconvolutions (aire, position et largeur à mi-hauteur) en fonction de la concentration du précurseur pour chacune des bandes 1 à 4.

Nous constatons que les paramètres de déconvolution n'évoluent pas ou peu pour la bande 2. Ceci indique que les mécanismes induisant son apparition ne sont pas modifiés par la diminution de concentration du précurseur. En revanche, nous observons pour la bande 1, un décalage spectral vers le bleu de 6 nm et le rapport des intensités intégrées des bandes 1 et 2 varie de 0,57 à 0,8 entre les films réalisés à partir de précurseurs de concentrations 5 mg/ml et 0,25 mg/ml. Concernant les largeurs à mi-hauteur, nous constatons que celles-ci sont plus faibles pour la bande 1 que pour la bande 2. Mis à part l'élargissement des bandes dû à l'appareillage, les modifications de ces largeurs sont généralement associées aux temps de vie des excitons. On distingue des durées de vie homogène et inhomogène dépendantes l'une de l'autre. La première est associée au principe d'incertitude d'Heisenberg qui élargit les niveaux HOMO et LUMO du polymère. La seconde provient du caractère plus ou moins lié de l'exciton en fonction de son environnement chimique. Les différences de largeurs observées suggèrent donc une durée de vie plus longue pour les excitons associés à la bande 1.

Ces variations d'émission lumineuse en fonction de la concentration du précurseur sont liées à la structure (supra)moléculaire du polymère conjugué. Deux hypothèses sont proposées dans la littérature pour expliquer ces variations. Une première hypothèse implique une diminution de longueur de conjugaison moyenne du polymère. L'augmentation du nombre de défauts provoque une diminution de la longueur de conjugaison des chaînes et donc de la

longueur d'onde d'émission. En effet, un film de faible épaisseur est plus sensible aux effets de contamination des molécules présentes dans l'air. Ces molécules peuvent diffuser dans tout le volume du polymère et avoir un impact plus important sur les propriétés de ce dernier. Deux principales contaminations sont répertoriées dans la littérature :

- Une oxydation des chaînes de polymère par l'oxygène peut créer des liaisons carbonyles sur les groupements vinyle du PPV. Cet effet non réversible se produit essentiellement suite à une exposition à la lumière. On parle alors de photo-oxydation [217, 221-223]
- Une contamination par les molécules d'eau présentes dans l'air se produit lorsque les échantillons sont conservés à l'air ambiant sous obscurité. Ceci entraîne la formation de liaisons hydrogène entre le squelette carboné et les molécules d'eau [224]. Une diminution générale de la longueur de conjugaison se produit alors et un décalage vers les hautes énergies est observé. Cet effet est au moins partiellement réversible.

La seconde hypothèse est associée à une proportion plus importante de segments conjugués courts qui participent à l'émission. En effet, l'extinction de la PL par les défauts interchaînes se produit préférentiellement pour les excitations initiées sur les segments conjugués courts [225]. De plus, lorsque la concentration est faible, l'agrégation des chaînes est réduite [101]. Ceci entraîne également une diminution globale du nombre de désexcitations interchaînes sur les défauts. Ce qui se traduit expérimentalement par une augmentation relative de la bande 1 par rapport à la bande 2 [226] et par une augmentation du rendement quantique [227]. C'est le second mécanisme qui est le plus souvent évoqué dans la littérature [222, 225, 228-230]. La terminologie généralement employée est : « chaînes isolées », mais la représentation d'une interaction réduite entre chaînes (moindre empilement, π -stacking par exemple) semble plus réaliste. Arnautov et al. ont montré, pour le MEH-PPV, qu'une évaporation lente du solvant favorise un équilibre des macromolécules qui leur permet de mieux se compacter ou s'ordonner [231]. Un décalage vers le rouge est alors observé expérimentalement [218, 226]. De la même façon, dans notre étude, pour un précurseur fortement concentré, l'évaporation du solvant se fait plus lentement ce qui favorise un meilleur agencement et donc un décalage vers le rouge. De plus la stabilité des paramètres de déconvolution observé sur la bande 2 indique que les mécanismes qui l'induisent sont toujours actifs malgré la diminution de concentration du précurseur. Il apparaît donc que le second modèle proposé est plus pertinent pour expliquer les modifications de photoluminescence observées.

Enfin, il convient de préciser que le **phénomène de réabsorption** de photons émis à plus haute énergie par le polymère peut également permettre d'expliquer l'effet observé ici. En effet, le seuil d'absorption est situé à 500 nm alors que la bande 1 de PL dont le maximum est à 500 nm émet jusqu'à 465 nm. Cette explication est défendue par certains [232] et fait actuellement débat. Une étude approfondie combinant PL et absorption peut donner une indication du rôle de la réabsorption dans le cas de films. Dans le cas des nanotubes en membranes, le faible rapport signal/bruit n'a pas permis de mener à bien cette étude.

III Étude de la photoluminescence stationnaire de nanofils PPV-Nickel ; effets induits par la synthèse

Dans cette partie, la PL stationnaire des nanofils hybrides est présentée. La perte d'intensité de PL lors de la synthèse de nickel est discutée. Plusieurs mécanismes sont proposés. Des études complémentaires sont réalisées pour préciser le rôle de ces mécanismes. Ainsi, une étude de l'effet sur la PL, du vieillissement à l'air et de l'immersion dans l'eau et l'électrolyte est présentée. Cette étude corrélée à une étude en spectroscopie d'absorption IR permet de relier modification de structure et comportement de PL.

III.A Étude de la photoluminescence stationnaire de nanofils hybrides PPV-Ni

La Figure 4-7 présente le spectre de photoluminescence stationnaire de nanofibres hybrides PPV-Ni en fonction de la quantité de nickel introduite. Les 4 spectres ont été réalisés sur le même échantillon, à savoir une membrane PC80 contenant des nanotubes de PPV obtenus à partir d'un précurseur de concentration 0,5 mg/ml et thermoconvertis à 110°C, la sphère intégratrice a été utilisée pour ces mesures. La courbe (a) présente le spectre de PL des nanotubes de PPV seuls, les courbes (b), (c) et (d), ceux des nanofibres hybrides pour des durées de remplissages de Ni de 140, 420 et 700 secondes respectivement. La longueur correspondante des segments de nickel peut être estimée simplement car la durée de synthèse pour remplir les 8 μm de nickel est de 2100s (cf chapitre 2). On obtient ainsi les longueurs approximatives de nickel suivantes : 530 nm, 1600 nm, 2600 nm. Celles-ci correspondent à 1/15, 1/5 et 1/3 de l'épaisseur de la membrane respectivement. Nous pouvons observer que

ces spectres présentent une allure similaire au spectre de PPV issu d'un précurseur de concentration 0,5 mg/ml (Figure 4-3). Après un dépôt de nickel dans les nanotubes de PPV d'une durée de 140 secondes, nous constatons une diminution de plus de 50% de l'intensité de luminescence. De plus, nous observons une modification des bandes. Un décalage de 6 nm est observé après le premier remplissage (1/15). Nous constatons, à la différence des observations effectuées lors de l'étude de la concentration du précurseur, que ce décalage apparaît pour l'ensemble du spectre et pas seulement pour la bande 1. Une modification du rapport d'intensité des bandes en faveur de la bande 1 est également observée. Enfin nous pouvons noter que les variations de l'allure du spectre sont observées uniquement pour le premier remplissage (1/15). Pour les dépôts de nickel plus importants (1/5 et 1/3) la position spectrale ainsi que le rapport d'intensité des bandes 1 et 2 ne sont plus modifiés et seule une diminution de l'intensité de PL est constatée.

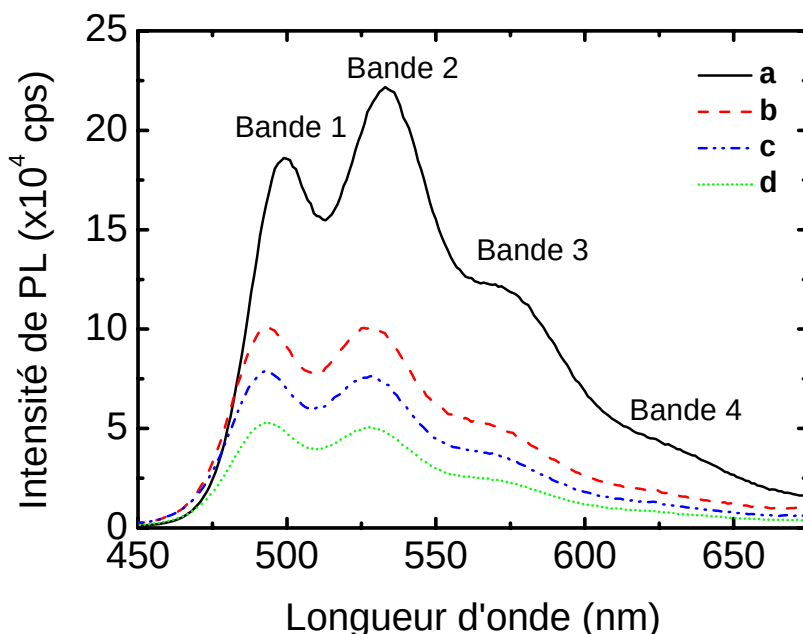


Figure 4-7 Spectres de PL stationnaire pour un échantillon de nanofibres hybrides PPV-Ni en fonction de la durée de synthèse du nickel. Spectre a : nanotubes de PPV purs convertis à 110°C (précurseur à 0,5 mg/ml). Spectres b, c et d : nanofibres PPV-Ni après 140, 420 et 700 secondes de synthèse, respectivement.

La diminution d'un facteur 2 ou supérieur de l'intensité de PL après avoir introduit le nickel peut avoir pour origine :

- la présence du cœur métallique,
- la présence d'eau intervenant dans l'étape électrochimique ou dans l'air lors du stockage de l'échantillon après conversion thermique,
- La présence d'ions paramagnétiques qui peuvent diffuser depuis l'électrolyte vers le PPV.

Nous discutons ci-dessous le rôle et l'importance relative de ces trois facteurs.

III.B Extinction de photoluminescence par le métal

Ce premier mécanisme est attendu pour les excitons qui peuvent diffuser depuis la couche de PPV vers le cœur métallique. La longueur de diffusion des excitons dans le PPV est estimée à 5 nm [233] et peut atteindre 20 nm dans les oligomères du phénylène vinylène [234]. Ainsi des recombinaisons non radiatives peuvent avoir lieu à l'interface métal-polymère [235, 236]. Par ailleurs, Friend et al. [237, 238] ont montré que l'extinction de luminescence se produit sur des distances supérieures à la longueur de diffusion des excitons. Cette distance peut atteindre 60 nm et ce phénomène se produit même lorsqu'une couche isolante sépare le polymère du métal. Ils ont en fait montré que ces extinctions proviennent d'interférences entre les ondes directement émises et les ondes réfléchies sur le métal.

Dans notre cas, ce mécanisme ne peut suffire à expliquer la totalité des pertes de luminescence observées. En effet, la longueur de métal déposé après la première étape de synthèse n'excède pas 600 nm ce qui est très largement inférieur aux 8 μm d'épaisseur de la membrane comme l'illustre le schéma de la Figure 4-8. Compte tenu de la longueur de diffusion des excitons dans le PPV, on peut exclure la dissociation des excitons situés dans la partie tubulaire du PPV non remplie par le nickel. Ainsi, seule une très petite partie ($<10\%$) de chaque nanofibre hybride peut être affectée par ce mécanisme, ce qui semble incompatible avec une chute d'intensité de PL de 50%.

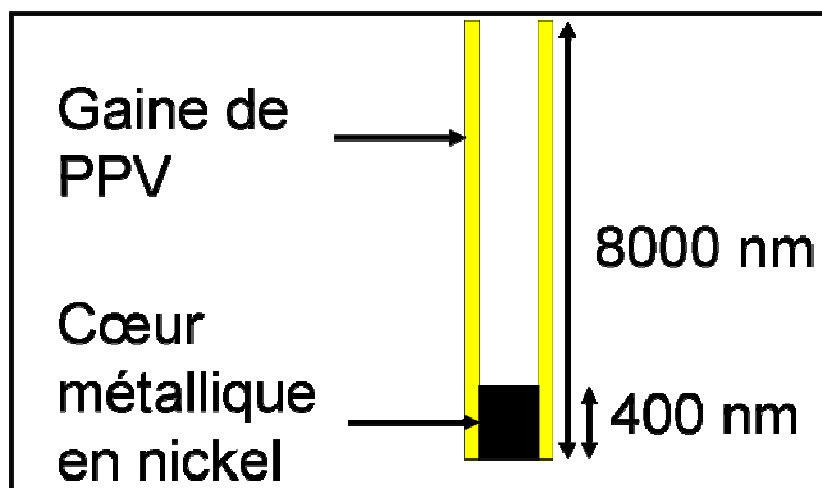


Figure 4-8 Schéma illustrant le remplissage partiel du nanotube de PPV par le nickel pour une synthèse de 100 secondes

III.C Extinction de photoluminescence en présence d'eau ou d'ions paramagnétiques

Il est bien connu que la présence d'eau [224] ou d'ions [239] dans les polymères conjugués semi-conducteurs contribue significativement à la perte de photoluminescence. Il s'agit d'un problème majeur pour les applications de ces matériaux comme source lumineuse. Dans le cas des afficheurs (PLEDs), les progrès réalisés en particulier sur les molécules elles-mêmes et sur le « packaging » ont permis leur commercialisation récente [115]. Lors de la synthèse des nanofils hybrides au cœur des nanotubes de PPV, le dépôt de nickel s'effectue en milieu aqueux en présence d'ions Ni^{2+} . Nous avons donc étudié plus en détail l'effet de ces espèces sur la PL. Ce travail est présenté dans les paragraphes III.C.1 et III.C.2 ci-dessous.

III.C.1 Effet du vieillissement à l'air sur la photoluminescence de nanotubes de PPV ; comparaison avec le film

Par « vieillissement », nous entendons évolutions des propriétés de photoluminescence en fonction des conditions de stockage de nos nanofibres. Il ne s'agit pas ici d'une étude où la structure chimique du polymère est altérée volontairement (artificiellement et de manière accélérée). Les mesures sont faites avec une sphère intégratrice. En effet, en raison des différences de positionnement des échantillons, les mesures en réflexion réalisées à l'aide du spectromètre de photoluminescence peuvent être sujettes à des modifications d'intensités significatives entre deux mesures successives. La sphère intégratrice permet de s'affranchir de ce problème puisqu'elle recueille tous les photons émis. Elle est constituée d'une sphère évidée avec une face intérieure en matériau fortement réfléchissant, de manière diffuse (en Polytétrafluoroéthylène (PTFE) dans notre cas). Les faisceaux lumineux provenant de n'importe quel point de la surface interne de la sphère sont distribués, en raison des multiples réflexions diffuses, de façon égale à tous les autres points de la sphère et ceci indépendamment de la direction initiale de la lumière. La position de l'échantillon dans la sphère a été repérée et conservée pour chaque étude. Ainsi, l'intensité absolue de PL est une quantité reproductible après démontages multiples de l'échantillon. De plus, chaque mesure a été répétée trois fois de manière à s'assurer que les conditions de mesure au spectrophotomètre n'affectent pas l'intensité, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de photodégradation.

L'étude présentée ici a été réalisée sur des nanotubes de PPV fabriqués en membrane PC80 à partir d'un précurseur concentré à 0,25 mg/ml et sur un film de PPV d'épaisseur équivalente

à celle des parois des nanotubes de PPV réalisé à la tournette dans les conditions suivantes :
Précurseur concentré à 0,25 mg/ml.

- Vitesse de rotation : 4000 tr/min
- Accélération : 3000 tr/min²
- Durée : 50 secondes

La Figure 4-9 présente la perte de l'intensité de PL de la bande 1 dans le temps pour les films minces et les nanotubes de PPV (PC80) quand ils sont conservés à l'air sous obscurité.

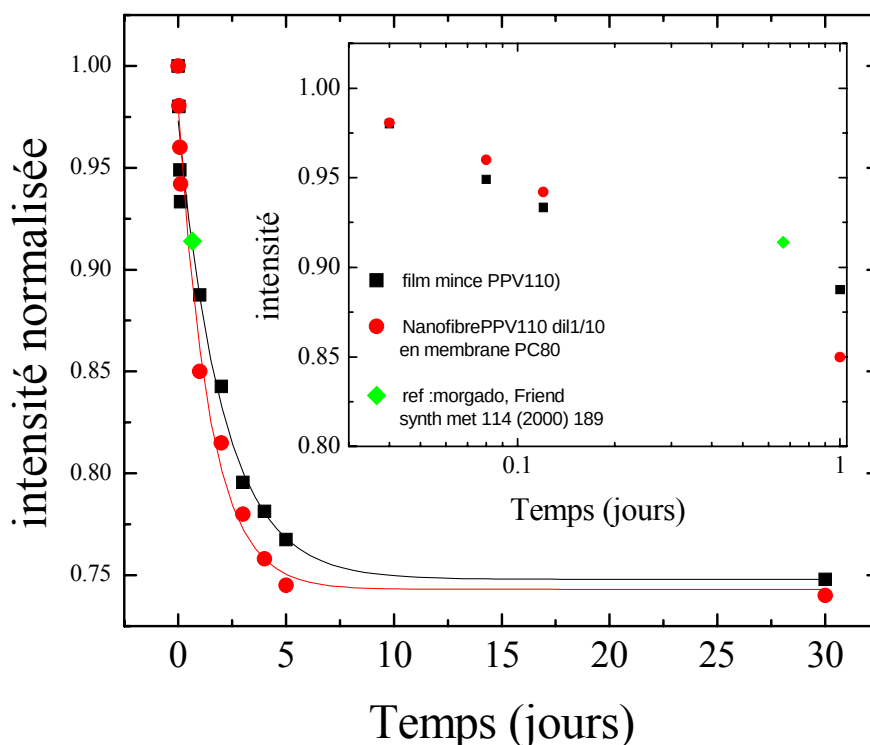


Figure 4-9 Évolution temporelle de l'intensité de luminescence de la bande 1 à 496 nm (normalisée par la valeur à $t = 0$) d'un film mince de PPV (carrés noirs) et d'une membrane de PC comportant des nanotubes (rond rouge) de PPV pour des échantillons conservés à l'air sous obscurité. ($\lambda_{exc}=400$ nm). Le PPV est dans les deux cas issu d'un précurseur de concentration 0,25 mg/ml.

Cette évolution de l'intensité de PL nous renseigne directement sur l'effet du vieillissement dans le temps. Une forte diminution est constatée durant les premiers jours (1 à 4) où l'intensité perd près de 25 % de sa valeur initiale. L'intensité tend ensuite à se stabiliser aux alentours de 75% au-delà de 4 jours. Il est intéressant de noter que des résultats similaires ont été obtenus par l'équipe de R.H. Friend qui, après une conservation à l'air sous obscurité pendant 16 heures, constate une diminution d'environ 9 % (la valeur est présentée sur la courbe en losange vert) [221].

La comparaison entre films minces et nanotubes ne montre que peu de modification qui, compte tenu des incertitudes de mesures, ne peuvent pas être interprétées de manière significative. Le déclin très similaire entre les deux morphologies indique donc que le

mécanisme responsable de la perte d'intensité dans le PPV (diffusion des espèces, comme évoqué ci-dessous) n'est que peu ou pas affecté par la différence de morphologie.

La baisse de 25% de l'intensité de PL montre que les conditions de conservation utilisées ici provoquent la création dans le polymère de centres de recombinaison non radiative des excitons. On peut aussi remarquer que cette diminution n'est pas accompagnée de décalage en énergie ni d'évolution du rapport d'intensité de bandes (spectres non présentés). Ceci suggère que ces centres d'extinction n'affectent pas ou peu la structure moléculaire. Cette analyse est confortée par l'effet d'un traitement sous étuve à 60°C à l'air pendant 30 minutes qui permet de recouvrer 85 % d'intensité de PL du spectre originel. On peut dès lors soupçonner que les centres d'extinction sont liés à la présence d'eau.

On peut donc conclure de cette étude que les conditions de stockage de nos échantillons permettent de conserver une stabilité de l'émission de photoluminescence supérieure à 70% de la valeur initiale au moins pendant 30 jours.

Une étude plus approfondie couplant photoluminescence et spectroscopie d'absorption infrarouge est présentée ci-dessous après immersion des échantillons dans l'eau.

III.C.2 Effet de l'immersion dans l'eau et l'électrolyte sur la photoluminescence de films et de nanotubes de PPV

Afin d'évaluer d'éventuels effets de perte de PL dus à l'incorporation d'eau ou d'ions de l'électrolyte dans le matériau, nous avons procédé à des mesures par spectroscopie de photoluminescence et des mesures par spectroscopie d'absorption infrarouge. Ces mesures par spectroscopie infrarouge sur les films minces étudiés précédemment présentent des spectres avec un rapport signal sur bruit trop faible pour être exploitable. C'est pourquoi, nous avons choisi ici de réaliser des films plus épais de PPV par dépôt de goutte (« drop casting »). L'investigation sur nanotubes de PPV a révélé que le signal IR des nanotubes est altéré par le signal provenant de la membrane de polycarbonate ; nous ne le présentons donc pas ici.

Concernant la photoluminescence, l'étude a été effectuée sur ces mêmes films de PPV réalisés par la technique de dépôt de goutte (« drop casting ») et sur nanotubes de PPV. Les films et les nanotubes de PPV étudiés ont été réalisés à partir d'un précurseur concentré à 0,25 mg/ml et converti à 110°C. La synthèse des nanotubes a été faite en membrane PC80.

L'étude sur films est présentée dans un premier temps. Le protocole expérimental est le suivant. Un premier spectre de photoluminescence de référence est mesuré sur deux films minces de PPV (concentration 0,25 mg/ml) convertis à 110°C. Ces films sont ensuite plongés

dans l'eau déionisée pendant respectivement 5 minutes (cas a) ou 3 heures 30 minutes (cas b) puis placés dans une étuve à 60°C pendant 20 minutes avant d'effectuer de nouveau une mesure de luminescence. Une troisième mesure est effectuée après deux jours (cas a) ou 7 jours (cas b) de conservation à l'air ambiant dans l'obscurité.

La Figure 4-10 présente ces spectres de PL. On constate que l'immersion dans l'eau pendant 5 minutes entraîne une diminution d'intensité de 20 % (cas a) tandis que pour une immersion de 3h30 (cas b), la diminution est de plus de 50 %. Après conservation à l'abri de la lumière et à l'air ambiant, l'intensité continue de diminuer. Cette perte supplémentaire est de 15 % pour l'échantillon 1 (cas a) et de 10% pour l'échantillon 2 (cas b).

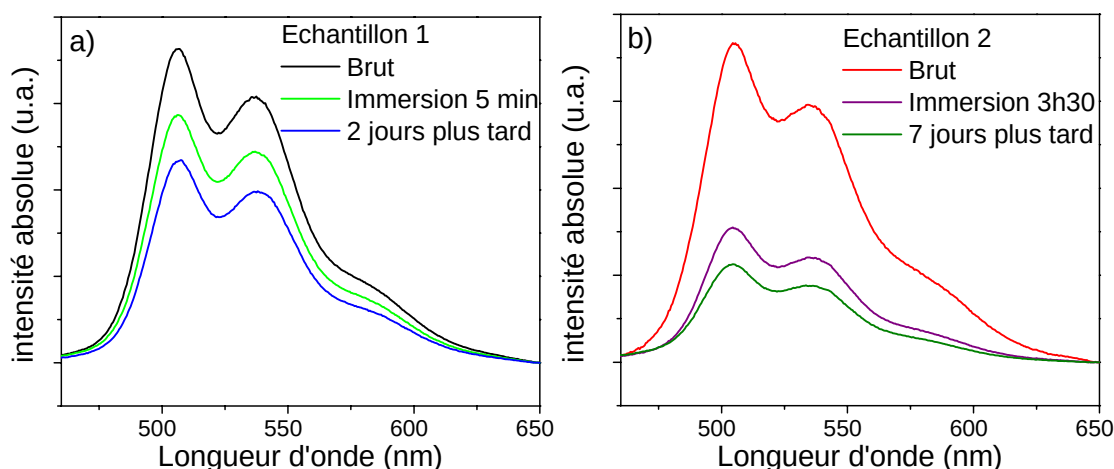


Figure 4-10 Spectres de PL absolue de films minces de PPV (concentration 0,25 mg/ml) avant et après immersion dans l'eau 5 min (a) ou 3H30 (b) puis, après conservation à l'air sous obscurité ($\lambda_{exc} = 400$ nm).

Ces observations confirment que l'eau joue un rôle primordial dans l'extinction de luminescence. Par ailleurs, on constate aussi qu'une immersion dans l'eau est beaucoup plus efficace dans l'extinction de luminescence qu'une simple mise à l'air avec une chute de plus de 50% pour une immersion pendant 3h30 contre une perte d'environ 25% pour 30 jours à l'air. On peut aussi remarquer que la perte d'intensité se poursuit après l'immersion et après conservation à l'air : l'immersion pendant 3h30 n'a donc pas « saturé » le polymère en centres d'extinction. Enfin, il est important de noter que l'intensité relative des bandes et le position ne sont quasiment pas modifiées après traitement, comportement identique au cas des nanotubes de PPV remplis avec le nickel.

La Figure 4-11 présente les spectres d'absorption infra rouge d'un échantillon similaire avant (spectre noir) et après (spectre bleu) immersion dans l'eau pendant 30 minutes suivie d'un passage à l'étuve à 60°C pendant 20 minutes. Les spectres sont donnés pour les plages de fréquence 600-1800 cm^{-1} (Figure 4-11 à gauche) et 2800-3700 cm^{-1} (Figure 4-11 à droite), aucune structure n'étant observée entre 1800 cm^{-1} et 2800 cm^{-1} .

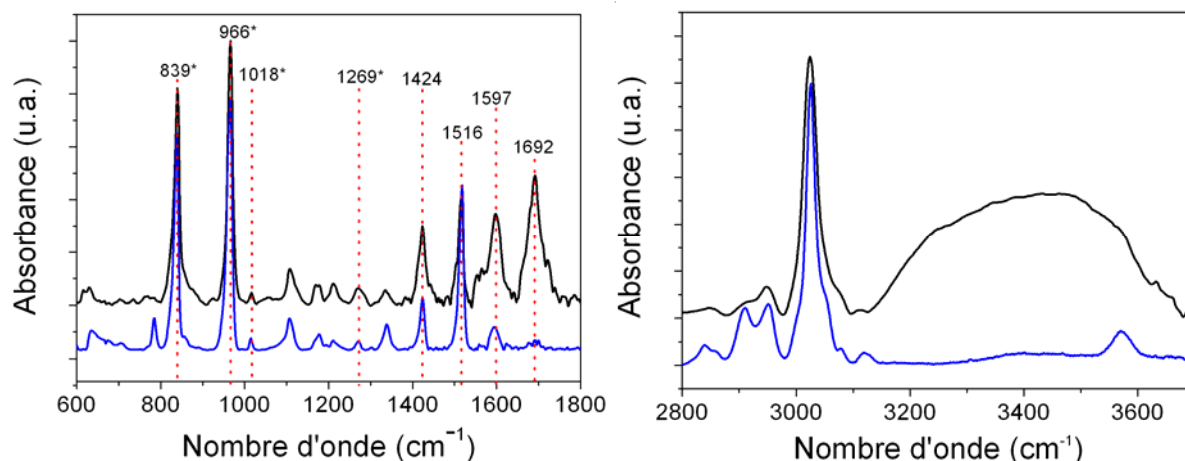


Figure 4-11 Spectres d'absorption IR d'un film mince de PPV issu d'une concentration 0,25mg/ml avant (bleu) et après exposition à l'eau (noir) dans deux gammes de nombres d'onde

Les bandes actives en IR pour le précurseur et pour le PPV [182, 213, 240, 241] sont répertoriées dans le Tableau 4-3.

Pour la partie à hautes fréquences, les bandes d'élongations CH aliphatiques (sp^3) à 2944 et 2920 cm^{-1} sont présentes. Ces groupements CH aliphatiques peuvent provenir des groupements THT ou du squelette carboné du polymère et indique donc que la conversion du PPV est incomplète. La bande à 3024 cm^{-1} est due à l'élongation CH du trans-vinyle augmente.

Tableau 4-3 Attribution des fréquences observées en infrarouge ν pour le précurseur et le PPV

$\nu (cm^{-1})$	Attributions
3500-3100	élongation OH de l'eau
3077	élongation CH aromatique
3024	élongation CH du trans-vinyle
2944-2950, 2920	élongation CH aliphatique
1694	élongation C=O
1635	vibration de la molécule d'eau
1594	élongation CC du phényle
1515 et 1424	élongation CC du phényle
1338	élongation du phényle
1310	vibration $S - CH_2$
1212, 1173, 1105, 1015	déformation dans le plan CH du paraphénylène
1260-1268	déformation dans le plan CH du vinylène
1194	déformation dans le plan CH du vinylène

1107	déformation dans le plan CH du paraphénylène
1097	vibration du groupe méthoxy
1055	vibration du groupement THT
965	déformation hors du plan CH du transvinylène
834, 783	déformation hors du plan CH du paraphénylène
757	vibration hors du plan CH du cis-vinylène
630	élongation CCl ou vibration CH du cis-vinylène
608	élongation CS

La bande à 1310 cm^{-1} qui provient du groupe S-CH_2 et la bande à 608 cm^{-1} attribuée à l'élongation C-S n'apparaissent pas. Le groupement THT a donc été éliminé. Par contre une bande apparaît à 630 cm^{-1} . Selon les études antérieures, cette bande est attribuée à la formation d'une bande C-Cl [182] ou à la vibration CH hors plan du cis-vinylène [241]. Les résultats EDX du chapitre II ont révélé l'absence de chlore, c'est donc la vibration CH hors plan du cis-vinylène qui est observée ici. De plus, une bande à 757 cm^{-1} caractéristique de la vibration CH cis-vinylène est présente. Cela indique que pour une conversion à 110°C , des défauts cis-vinylène sont présents. On observe finalement que les bandes à 1268 cm^{-1} (déformation dans le plan du CH vinylène) et à 1019 cm^{-1} (déformation dans le plan du CH paraphénylène) ainsi que celles à 963 cm^{-1} (déformation hors du plan du CH vinylène) et à 837 cm^{-1} (déformation hors du plan du CH phénylène) sont présentes. Celles-ci sont caractéristiques de l'état de conjugaison du polymère, elles sont marquées d'un * sur le spectre. On peut également noter la présence d'une bande à 1597 cm^{-1} normalement inactive en IR pour le PPV. Ceci indique que la conversion du PPV est imparfaite pour une température de conversion de 110°C , en accord avec les résultats précédents [100].

Après immersion dans l'eau, on observe l'apparition d'une importante bande caractéristique de la présence d'eau située entre 3100 et 3500 cm^{-1} . Par ailleurs, nous observons l'apparition d'une bande à 1692 cm^{-1} caractéristique de la formation de liaisons C=O , un épaulement à 924 cm^{-1} caractéristique de défauts de type -OH ainsi qu'un renforcement des bandes à 1424 cm^{-1} et 1597 cm^{-1} caractéristiques de l'élongation C=C du phényle. Ceci montre donc une modification structurale du film de PPV.

Inversement, l'intensité des bandes associées à l'état de conjugaison n'a quasiment pas évolué, ce qui montre que la longueur de conjugaison n'est que peu affectée par ce traitement. Nous constatons en revanche la diminution du pic à 789 cm^{-1} relatif à la vibration

hors plan du groupement CH du cis-vinylène qui suggère que la formation de groupements C=O s'effectue en priorité sur des groupements non conjugués.

Cette étude de spectroscopie IR a donc montré que la diminution de photoluminescence, induite par l'immersion du PPV dans l'eau, est en partie provoquée par la création de défauts sur les segments non conjugués qui favorisent les recombinaisons non radiatives.

Une dernière étude concerne les nanotubes de PPV à l'intérieur d'une membrane PC. Nous cherchons à déterminer s'il est possible de récupérer une partie du signal de luminescence par pompage et/ou chauffage. La Figure 4-12 présente les résultats de photoluminescence de nanotubes de PPV en membrane de polycarbonate après différents traitements. Le premier spectre, de référence, est effectué 7 jours après la conversion thermique (spectre noir). La membrane contenant les nanotubes est ensuite caractérisée après immersion dans l'eau pendant 5 minutes puis étuve durant 20 minutes à 60°C (spectre rouge). La perte d'intensité d'environ 10% après immersion dans l'eau est identique à celle mesurée sur film. La membrane est ensuite placée sous vide secondaire à $2 \cdot 10^{-6}$ mBar pendant 2 heures avant l'acquisition du spectre bleu. La mise sous vide ne permet pas de récupérer d'intensité du signal. Le dernier spectre est obtenu après un traitement similaire suivi d'une période de chauffage de 4 heures à 80°C sous vide secondaire (spectre vert). L'association du pompage et du chauffage permet de récupérer une partie de l'intensité du signal de luminescence. Cette augmentation d'intensité est associée à un décalage spectral vers le rouge de 4 nm.

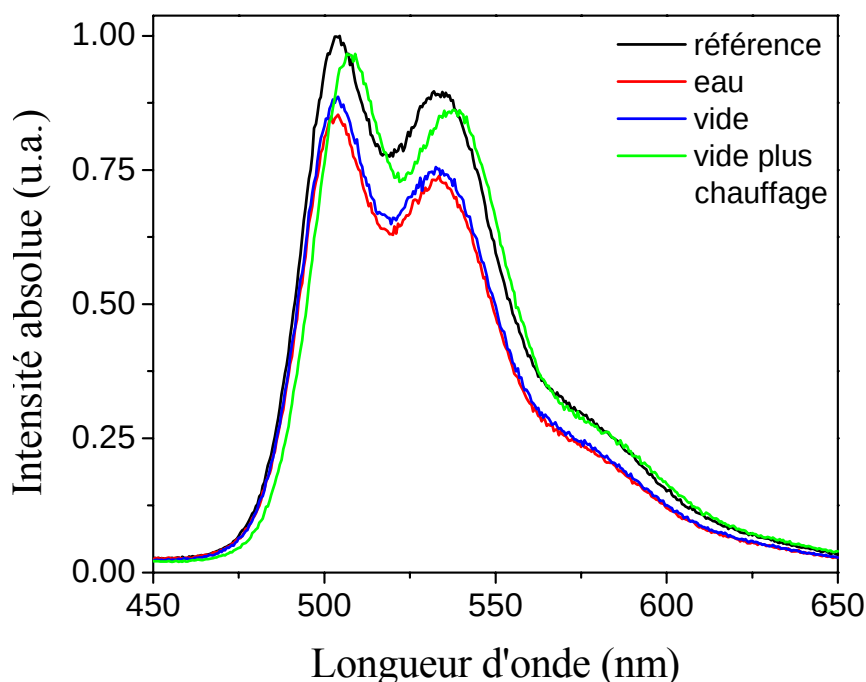


Figure 4-12 Spectres de photoluminescence stationnaire réalisée sur des nanotubes de PPV issus d'un précurseur de concentration 0,5 mg/ml en membrane PC80, ($\lambda_{exc} = 400$ nm).

On peut conclure que le chauffage à 80°C permet de désorber tout ou partie des molécules d'eau alors que la mise sous vide sans chauffage ne le permet pas. Le décalage vers le rouge du spectre de PL est généralement attribué à une agrégation des chaînes de polymère (favorisant l'émission des excitons situés sur les segments conjugués longs) ou à une augmentation de la longueur de conjugaison. Il est probable que ce traitement à 80°C sous pompage secondaire a favorisé une agrégation plus importante et/ou une légère conversion supplémentaire.

III.C.3 Effet de l'immersion dans l'électrolyte sur la photoluminescence de films minces de PPV

Dans une seconde étude, nous mettons en évidence l'effet sur la PL de la solution électrochimique utilisée pour la synthèse de nickel (sulfate de nickel NiSO_4 à 0.2 mol.l^{-1} , acide borique H_3BO_3 à 0.5 mol.l^{-1}). Cette étude a été effectuée sur des échantillons conservés à l'air pendant 7 jours avant l'étude de manière à « stabiliser la PL » et s'affranchir des variations d'intensité qui interviennent les premiers jours. Les échantillons sont des films minces réalisés à partir d'un précurseur concentré à $0,25 \text{ mg/ml}$ et converti à 110°C. Après chaque étape d'immersion, les échantillons sont placés dans une étuve à 60°C pendant 20 minutes. Les résultats sont présentés sur la Figure 4-13.

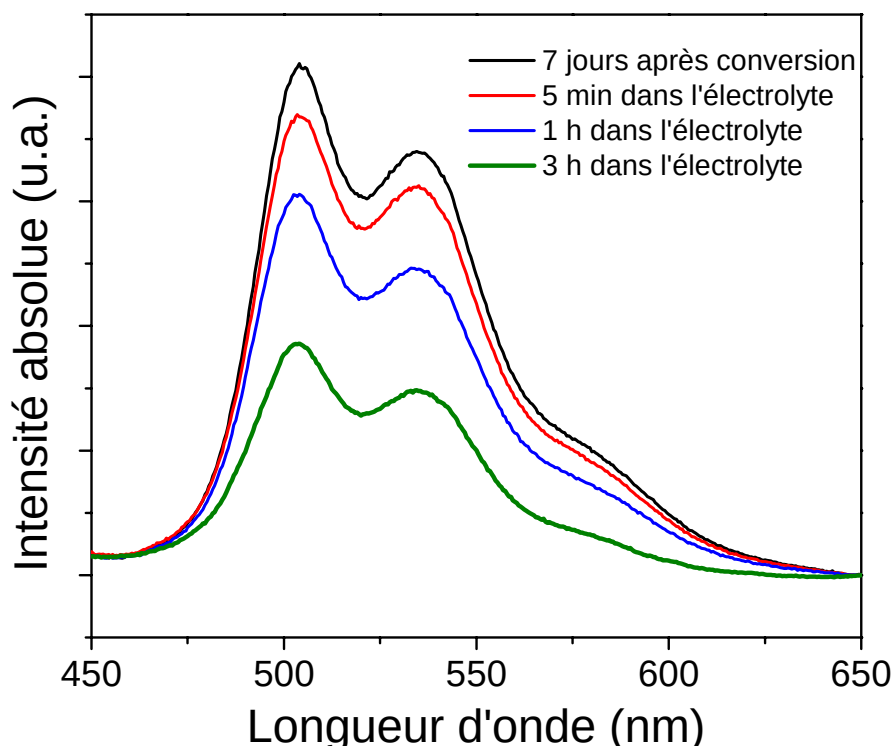


Figure 4-13 Spectres de PL absolue d'un film mince de PPV issus d'un précurseur de concentration $0,25 \text{ mg/ml}$ pour différentes durées d'immersion dans l'électrolyte $\lambda_{\text{exc}} = 400 \text{ nm}$

Environ 10% de l'intensité est perdue pour une immersion de 5 minutes. Cette valeur atteint 25% après 1 heure et 50% pour 3 heures d'immersion. Cette valeur est identique à celle mesurée lors de l'immersion dans l'eau pour une même durée d'immersion. La présence des ions paramagnétiques de nickel ne semble donc pas apporter de contribution supplémentaire au déclin. Cette étude a été approfondie par une étude en spectroscopie de PL transitoire.

III.C.4 Bilan des différents mécanismes sur la diminution de PL

Les différents mécanismes identifiés permettent d'expliquer la diminution de luminescence observée. Les contributions de chacun des mécanismes pour un remplissage de 1/3 de membrane PC sont reportées ci-dessous :

- Le mécanisme 1 attribué à la recombinaison non radiative des excitons à l'interface métal-polymère engendre, au maximum ici, une diminution de luminescence de 33 %.
- Le mécanisme 2 dû au vieillissement à l'air engendre une diminution de 25 %.
- Le troisième mécanisme lié à une heure d'immersion dans l'électrolyte (temps correspondant à l'immersion réelle durant la synthèse) provoque également une perte de luminescence de 25 %.

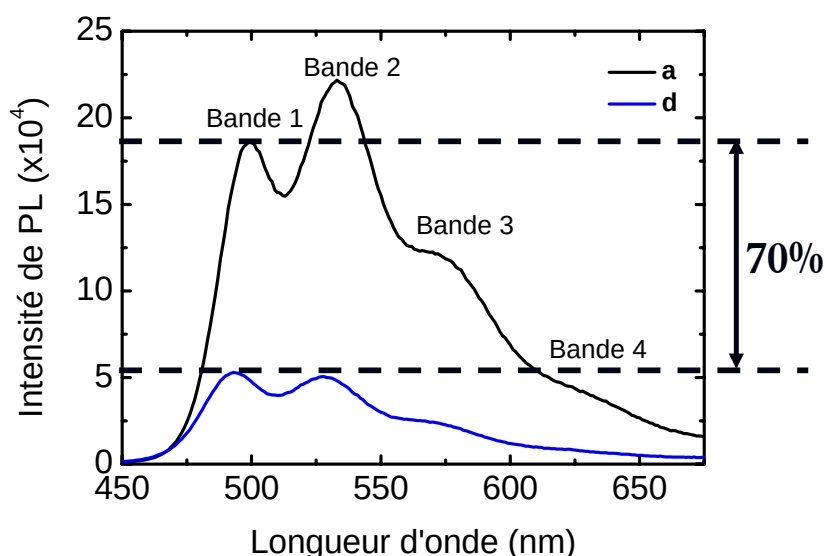


Figure 4-14 Spectres de PL stationnaire pour un échantillon de nanofibres hybrides PPV-Ni en fonction de la durée de synthèse du nickel introduit. Spectre a : nanotubes de PPV purs convertis à 110°C (précurseur à 0,5 mg/ml). Spectre d : nanofibres PPV-Ni après un remplissage correspondant à 1/3 de la membrane.

Ces trois phénomènes cumulés induisent donc une perte de luminescence maximale d'environ 78%. La Figure 4-14 présente les spectres de PL effectués sur un échantillon brut,

avant et après un remplissage correspondant à 1/3 de la membrane. Les spectres ont été réalisés sur le même échantillon, à savoir une membrane PC80 contenant des nanotubes de PPV obtenus à partir d'un précurseur de concentration 0,5 mg/ml et thermoconvertis à 110°C. Nous constatons une diminution de 70% de l'intensité de photoluminescence après remplissage. Cette diminution est en accord avec les estimations provenant des trois mécanismes qui permettent donc d'expliquer cette diminution de PL.

IV Etude de la PL transitoire de nanofils PPV-Ni ; effets induits par la synthèse

Dans le but d'obtenir une compréhension plus complète des phénomènes à l'origine de la diminution de PL observée suite à l'ajout de nickel à l'intérieur des nanotubes de PPV, nous avons mené une étude de photoluminescence transitoire. Pour cela, nous avons mesuré les spectres et les cinétiques de photoluminescence après chacune des étapes conduisant à l'obtention de nanofils hybrides PPV-nickel. Nous avons choisi d'étudier un échantillon issu d'un précurseur concentré de manière à obtenir le maximum d'intensité.

IV.A Protocole expérimental

Les nanotubes de PPV sont donc synthétisés à partir d'un précurseur de concentration 5 mg/ml converti à 110°C, en membrane PC80.

Les différentes étapes sont les suivantes :

- Etape 0 : conversion du précurseur
- Etape 1 : métallisation par une couche d'or d'une face de la membrane
- Etape 2 : immersion dans l'eau pendant 30 minutes suivie d'un passage à l'étuve de 20 minutes à 60°C.
- Etape 3 : immersion dans l'électrolyte pendant 30 minutes suivie d'un passage à l'étuve de 20 minutes à 60°C.
- Etape 4 : Séchage : Les échantillons sont mis sous vide secondaire (2.10^{-6} mbar) et chauffés à 80°C pendant 4 heures.
- Etape 5 : Remplissage des nanotubes de PPV par le nickel (700 secondes de synthèse soit environ 1/3 de la longueur des nanotubes) en mode potentiostatique à -1,1V minutes suivie d'un passage à l'étuve de 20 minutes à 60°C.

L'équipement de photoluminescence transitoire est décrit dans l'annexe 1. La longueur d'onde d'excitation choisie pour cette étude est 400 nm, comme pour les précédentes études réalisées en luminescence stationnaire. Cette longueur d'onde permet d'exciter après le front d'absorption optique du PPV, dans la région des transitions $D_1 \rightarrow D_1^*$ (Figure 4-2). L'intensité lumineuse reçue par la membrane est contrôlée pour s'assurer que la densité d'énergie de photons n'excède pas 10^{17} cm^{-3} afin d'éviter les processus non linéaires (annihilation excitonique [242], et continuum de lumière blanche) d'une part et la photodégradation du matériau d'autre part. L'analyse des déclin de PL a été effectuée à l'aide d'un modèle à deux exponentielles couplées (décrit en annexe 2).

IV.B Résultats expérimentaux

Nous avons mesuré les spectres et les cinétiques de photoluminescence après chaque étape de synthèse. Les mesures sont systématiquement effectuées au centre, aucune différence n'ayant été mise en évidence entre bord et centre de la membrane. La Figure 4-15 présente les spectres de photoluminescence intégrés sur une gamme de temps de 1 ns pour les étapes 1 à 5.

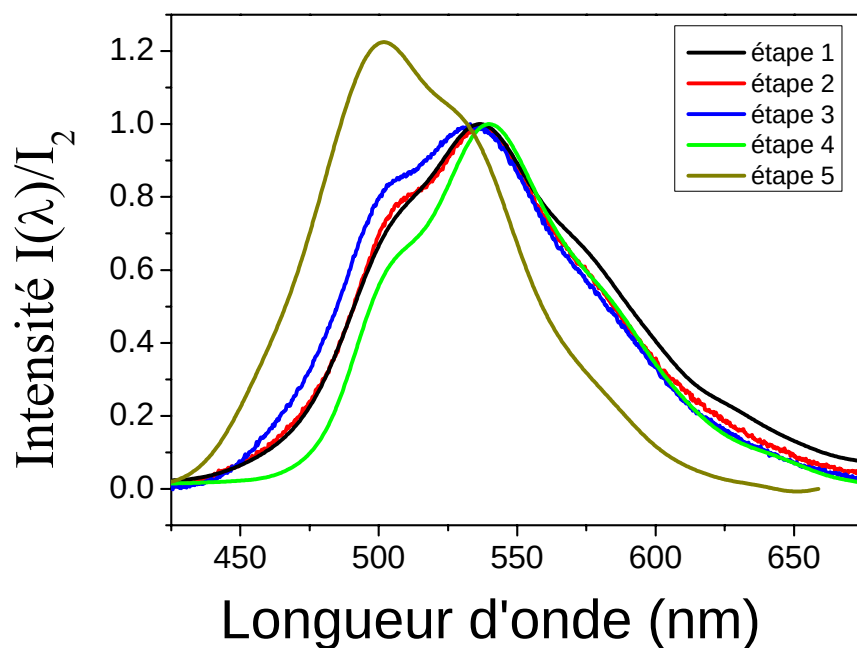


Figure 4-15 Spectres de photoluminescence obtenus au centre des échantillons issus d'un précurseur concentré à 0,5 mg/ml pour les étapes 1 à 5, après intégration pendant 1 ns.

Tout d'abord, on constate, qu'en dehors du spectre 5, les spectres obtenus présentent de nombreuses similarités avec les spectres de PL stationnaire réalisés sur des échantillons concentrés à 0,5 mg/ml : trois des quatre bandes sont facilement identifiables, la plus intense vers 535 nm, une à plus faible longueur d'onde évolue entre 505 et 495 nm, l'autre est située

vers 580 nm. Mise à part les variations inhérentes aux différentes concentrations, nous observons que les bandes sont moins bien résolues que celles de luminescence stationnaire. Ceci peut provenir d'une plus faible quantité de signal recueillie ici. On peut également envisager que c'est l'excitation par un laser qui provoque ces modifications. En effet, l'excitation laser permet de sonder l'échantillon sur une profondeur plus importante et génère une dynamique d'excitation différente. On observe une augmentation relative de l'intensité de la bande 1 après chaque étape de mouillage (étape 2 et étape 3). Après mouillage par l'électrolyte (étape 3), le léger décalage vers les hautes énergies est à la limite de précision des mesures. L'étape 4 de chauffage conduit à une diminution de la première bande qui atteint son intensité la plus faible (inférieure à celle de l'étape 1). Après dépôt du nickel, le spectre dans son ensemble est très fortement décalé dans le bleu de plus de 10 nm par rapport au spectre obtenu après l'étape 3. Il y a par ailleurs une première bande plus intense que la deuxième et l'apparition d'un épaulement supplémentaire, autour de 465 nm. Cette nouvelle bande a déjà été observée par Florian Massuyeau [101] et nommée bande S.

L'examen des cinétiques de PL nous fournit des informations sur la dynamique des recombinaisons radiatives. Les cinétiques de PL présentées Figure 4-16 sont obtenues pour les étapes de 1 à 5. L'analyse des déclin effectuée sur chaque bande n'a pas révélé de différences significatives et compte tenu des faibles signaux mesurés nous avons choisi de présenter les cinétiques de PL intégrées sur toute la gamme spectrale (sans privilégier une longueur d'onde d'émission). Un lissage a été effectué afin de mieux observer les tendances.

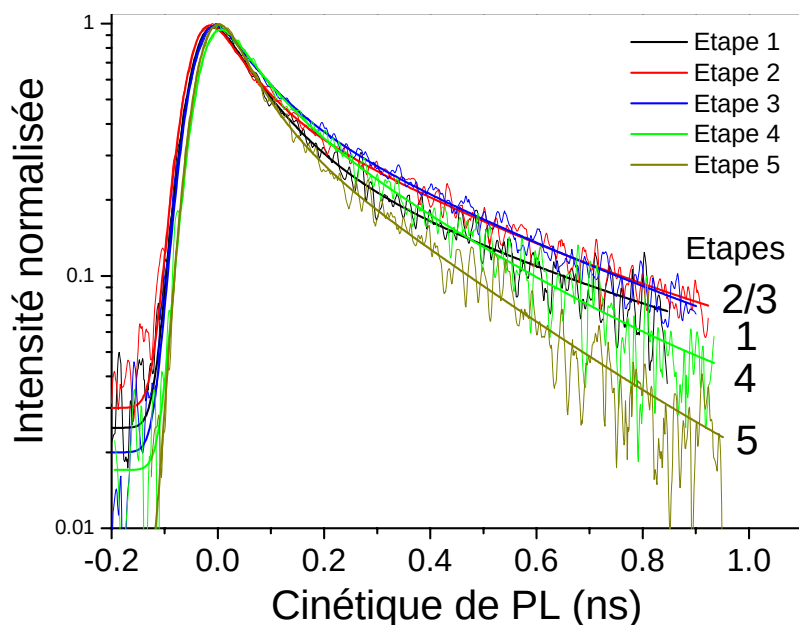


Figure 4-16 Cinétiques de PL transitoire pour les étapes 1 à 5. Le temps $t = 0$ correspond au début du déclin. Cinétiques de PL lissées et ajustées par le modèle à 2 niveaux couplés.

Nous pouvons noter que le déclin est peu différent pour les étapes 1, 2 et 3 puis de plus en plus rapide pour les étapes 4 et 5. Ces résultats expérimentaux sont analysés et discutés dans la partie suivante.

IV.C Analyse et Discussion

Les spectres et déclins présentés sur les Figure 4-15 et Figure 4-16 révèlent des modifications induites lors des différentes étapes du protocole expérimental nécessaire à la synthèse de nickel. Pour analyser les différences observées spectralement, nous avons ajusté les spectres à l'aide de fonctions de Voigt centrées sur la position spectrale λ_i de chaque bande expérimentale. Les rapports A_1/A_2 des intensités intégrées des bandes 1 et 2 ont été calculés. Les résultats de ces déconvolutions sont présentés dans le Tableau 4-4 et la déconvolution du spectre obtenu pour l'étape 5 est présentée Figure 4-17. Pour analyser les cinétiques de PL transitoire, nous avons effectué des simulations avec un modèle à deux exponentielles correspondant à deux états excités couplés, convoluées à une fonction gaussienne $G(t)$. $G(t)$ peut être assimilée à une « fonction d'appareil » qui reflète l'impulsion laser après passage dans les composants optiques (qui peuple des niveaux excités), la réponse de la caméra à balayage de fente, et la gigue du laser. Ainsi la largeur de $G(t)$ est supérieure à la largeur réelle de l'impulsion. Les images de PL transitoires ont été acquises dans les mêmes conditions expérimentales et nous avons fixé cette largeur $G(t)$ à 30 ps pour tous les ajustements. Les valeurs des paramètres d'ajustement calculés sous MATLAB sont présentées dans Tableau 4-5. Le modèle est décrit en annexe 2.

Tableau 4-4 Positions (λ_i), largeur à mi-hauteur (l_i) des bandes 1 à 4 et rapport d'intensité de la bande 1 sur la bande 2 des déconvolutions par 4 ou 5 fonctions de Voigt des spectres de PL de l'échantillon analysés pour chacune des 5 étapes de synthèse.

Etapes	λ_s (nm)	I_s (nm)	λ_1 (nm)	l_1 (nm)	λ_2 (nm)	l_2 (nm)	λ_3 (nm)	l_3 (nm)	λ_4 (nm)	l_4 (nm)	A_1/A_2
1	--	--	504	44	537	43	573	54	618	76	0,7
2	--	--	504	43	538	46	572	63	610	90	0,7
3	--	--	502	52	538	46	576	55	615	76	1,0
4	--	--	502	32	537	44	576	54	622	70	0,4
5	465	38	498	40	532	40	566,8	58	--	--	1,43

Les cinétiques ont été légèrement lissées par la méthode RLOESS qui élimine les points aberrants sans déformer les données expérimentales. Le coefficient de détermination R^2 pour les différentes cinétiques ajustées est supérieur à 0.994, la valeur idéale pour un ajustement parfait étant $R^2 = 1$. Tous les spectres intégrés sur la plage temporelle 0-1 ns ont été normalisés en intensité sur la bande la plus intense.

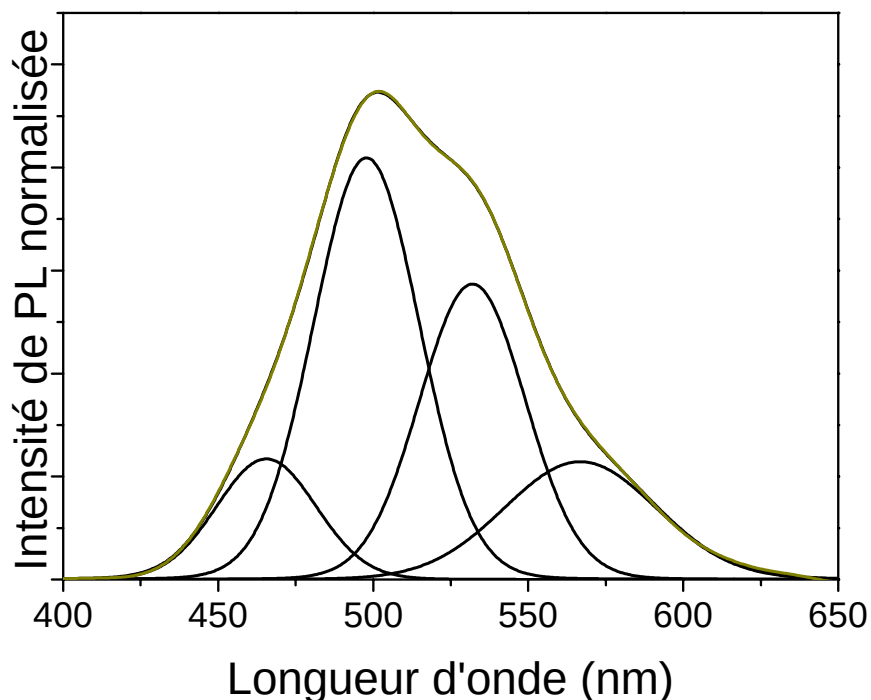


Figure 4-17 Déconvolution du spectre issu du spectre obtenu à l'étape 5. Quatre fonctions de Voigt sont utilisées pour déconvoluer le spectre.

Les cinétiques du PPV ne peuvent être reproduites à l'aide d'une simple exponentielle. Tous les déclin ont été normalisés au maximum de l'intensité de PL qui correspond à l'origine temporelle ($t = 0$ ns) de la PL. Les déclin modélisés présentent deux régions distinctes, caractérisées respectivement aux temps très courts par τ_1 et aux temps plus longs par τ_2 . Le temps τ_1 , de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes, est attribué à la diffusion des excitons (ou charges photogénérées) dans le polymère. Durant ce temps, les espèces créés sur le niveau 1 le plus élevé en énergie migrent sur des défauts et relaxent sur un niveau 2 plus bas en énergie. Le temps τ_2 , de quelques centaines de picosecondes, est attribué à un processus de thermalisation des espèces émissives sur des segments conjugués longs. Durant ce temps τ_2 ces espèces sont moins mobiles et subsistent plus longtemps. Le temps τ_{moy} est la moyenne des temps τ_1 et τ_2 pondérée par les poids respectifs $P_{1,2}$ des populations $n_{1,2}$ des niveaux 1 et 2 (voir annexe 3) :

$$\tau_{\text{moy}} = P_1 \cdot \tau_1 + P_2 \cdot \tau_2$$

Cette grandeur donne une mesure globale du temps de vie de toutes les espèces avant recombinaisons. Les temps τ_1 et τ_2 caractérisent les recombinaisons à la fois radiatives et non radiatives. Il faut noter que si la valeur du rendement quantique est connue (par exemple par l'emploi d'une sphère intégratrice en PL stationnaire), il est possible d'en déduire la part des excitations émissives contribuant à la photoluminescence du matériau. De plus, les cinétiques de photoluminescence permettent également d'évaluer les phénomènes non radiatifs (voir annexe 3).

On constate que τ_2 et τ_{moy} diminuent globalement au cours des traitements sauf pour l'étape 3. Après une augmentation observée suite à l'immersion dans l'eau suivie d'un passage à l'étuve (étape 2), le poids de la première population minoritaire n_1 augmente progressivement au cours des traitements, tandis que la tendance est inverse pour le poids de la seconde population majoritaire n_2 (Figure 4-18). Ceci confirme que les étapes de séchage, chauffage et dépôt de nickel induisent un accroissement des processus non radiatifs dans les nanofibres dû à une augmentation du nombre des défauts sur les chaînes polymères et/ou à des interactions entre chaînes plus fortes.

Tableau 4-5 Valeurs obtenues par la simulation des déclin de PL pour les différentes étapes.

ETAPES	τ_1 (ps) (P_1)	τ_2 (ps) (P_2)	τ_{moy} (ps)
1	89 (52%)	460 (48%)	282
2	71 (38.5%)	397(61.5%)	272
3	84 (41%)	417 (59%)	281
4	77 (43%)	314 (57%)	211
5	61 (46%)	289 (54%)	184

L'augmentation de l'intensité de la bande spectrale 1 observée pour les étapes 2 & 3 (immersion dans l'eau et dans l'électrolyte) peut s'expliquer par l'introduction de défauts structuraux qui viennent raccourcir la conjugaison des chaînes. Or l'étude avant et après immersion dans l'eau (PL stationnaire et absorption IR) a montré que l'eau n'affecte pas ou peu la longueur de conjugaison dans nos conditions. Cela suggère que ce sont les autres espèces présentes dans l'électrolyte qui affectent la longueur de conjugaison. Ce phénomène est concomitant au gonflement du polymère [243] qui engendre une meilleure séparation des chaînes et donc une réduction de la migration vers les segments conjugués longs.

A la suite de l'étape de chauffage (étape 4), la bande 1 a l'intensité relative la plus faible de la série comme on peut le voir sur la Figure 4-19 qui présente le rapport d'intensité des bandes 1 et 2 en fonction de l'étape considérée. Ce rapport d'intensité des bandes ne varie pas de l'étape 1 (métallisation) à l'étape 2 (immersion dans l'eau) (0,70) puis augmente à 1,03 après l'étape 3 (immersion dans l'électrolyte). Cette variation d'intensité peut s'expliquer là encore par un gonflement du polymère qui libère de l'espace entre les chaînes. Ce résultat est en accord avec les résultats de PL stationnaire. Ces hypothèses semblent confortées par les temps de vie un peu plus longs observés lors de l'étape 3 de trempage dans l'électrolyte. En effet, une cinétique de PL plus longue dans un polymère photoactif est généralement le signe d'un isolement des chaînes, ou d'une agrégation moindre [229].

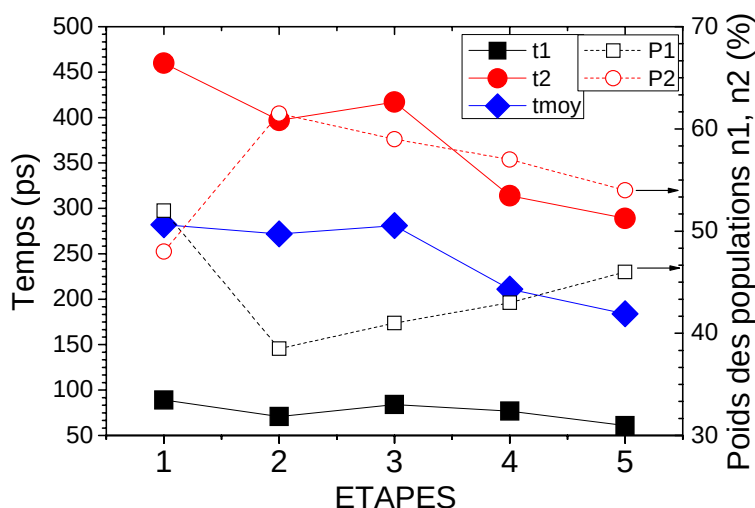


Figure 4-18 Temps de déclin (± 25 ps) de PL observée au cours des étapes du traitement et proportions relatives $P_{1,2}$ des espèces associées aux recombinaisons rapides (τ_1) et plus lentes (τ_2).

L'énergie apportée par chauffage (étape 4) permet non seulement la désorption des molécules d'eau, mais également l'amélioration de la conjugaison. Les largeurs à mi-hauteur de la bande 2 présentent peu de variations au cours des différentes étapes. Ce résultat est similaire à celui de PL stationnaire indiquant que les mécanismes à l'origine de cette bande sont peu modifiés par les différents traitements.

Concernant la bande 2, la largeur est comparable entre les étapes 1 (44 nm) et 2 (43 nm) et 5 (40 nm) mais augmente pour l'étape 3 (52 nm). Néanmoins l'ajustement réalisé à partir de 4 fonctions de Voigt ne reproduit pas très bien le spectre. L'ajout d'une cinquième fonction de Voigt à haute énergie (bande S) permet de mieux accorder l'ajustement avec le spectre expérimental. Cette fonction supplémentaire est centrée à 470 nm et présente une largeur à mi-hauteur de 33 nm. Dans ce cas, la largeur obtenue pour la bande 1 est 34 nm. Cette valeur

est comparable à celle obtenue après l'étape 4. Ces valeurs n'ont pas pu être comparées aux cinétiques de PL mesurées pour chaque bande car elles sont trop bruitées.

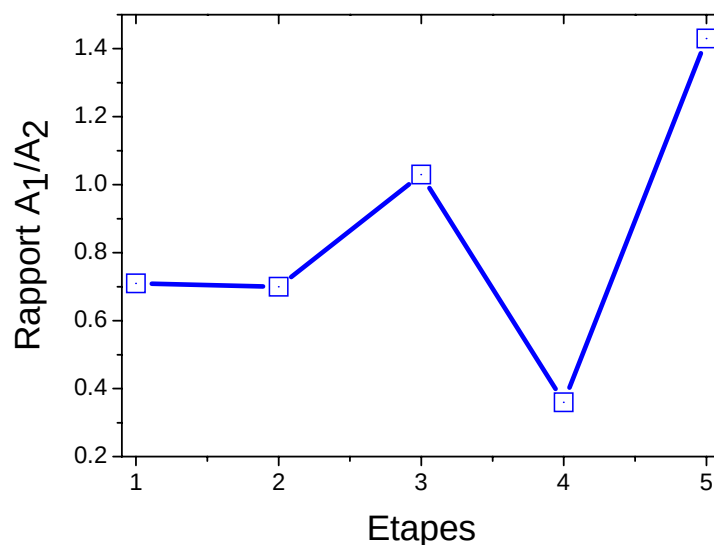


Figure 4-19 Rapport d'intensité d'aires des bandes 1 et 2 en fonction de l'étape considérée.

L'étape 5 (synthèse du Ni) provoque une modification drastique du spectre, avec un décalage marqué vers le bleu, une nette prédominance de la bande 1 par rapport à la bande 2 (Figure 4-19) ainsi que la nette apparition de l'épaulement dû à la bande S. Les spectres de PL stationnaires montrent la même tendance que les spectres transitoires après l'étape 5. Cependant, pour ces derniers, le décalage vers le bleu est plus fort et l'inversion d'intensité des bandes 1 et 2 plus prononcée ($A_1/A_2 = 1,43$). La proportion de segments courts émettant est alors plus importante. Le fait que l'immersion dans l'électrolyte n'engendre pas un phénomène similaire suggère que le champ électrique présent lors de la synthèse est à l'origine de cette différence, en concentrant les ions Ni^{2+} dans le canal. La modification du spectre de PL après dépôt de nickel suggère une interaction plus importante entre les ions de l'électrolyte et le PPV qu'en l'absence de champ électrique. Ces mécanismes sont par ailleurs étayés par le fait que les temps de déclin observés après l'étape finale de synthèse 5 sont nettement plus courts que pour les autres étapes avec un temps moyen inférieur à 200 ps. On peut signaler que le déclin relatif à la dissociation des excitons dans le métal s'effectue plutôt à l'échelle de la femtoseconde. Des études complémentaires par spectroscopies Raman et IR ont été effectuées de manière à déterminer les espèces en interactions. Ces mesures sont nécessairement faites sur des nanofils dispersés après élimination du PC. Il en résulte un très faible signal qui n'a pas permis de conclure.

Les déclin des trois premières étapes sont relativement proches les uns des autres. Après chauffage sous vide (étape 4) le déclin est plus rapide ($\tau_{\text{moy}} = 211$ ps) ce qui paraît cohérent

car le chauffage à 80°C contribue à l'agrégation des chaînes favorisant la migration des excitons.

On peut donc déduire des données spectrales et temporelles que deux processus affectent la photoluminescence des nanofibres hybrides PPV-Ni. D'une part, les ions insérés dans les parois des nanotubes de PPV tendent à réduire la longueur de conjugaison et agissent comme des centres de recombinaisons non radiatives. D'autre part, les excitons formés à proximité de l'interface métal-PPV, sont susceptibles de se recombiner de façon non radiative. (non observée à l'échelle de temps des déclins : ns).

V Elaboration de nanotubes coaxiaux PPV-PMMA pour préserver le comportement de photoluminescence

Nous venons de montrer que la synthèse de nanofils PPV-nickel provoque une perte importante de photoluminescence, perte préjudiciable pour leur utilisation comme briques élémentaires photoluminescentes et manipulables magnétiquement. Nous avons montré que c'est le contact entre le PPV et le métal d'une part, entre le PPV et la solution aqueuse d'autre part, qui sont à l'origine de cette perte de photoluminescence. Plusieurs stratégies ont été envisagées pour remédier à ce problème. Ce paragraphe présente la stratégie la plus aboutie consistant à placer une fine couche de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) comme couche barrière entre le PPV et la solution et donc le nickel. Le type de structure coaxiale tricouches visée est présenté sur la Figure 4-20.

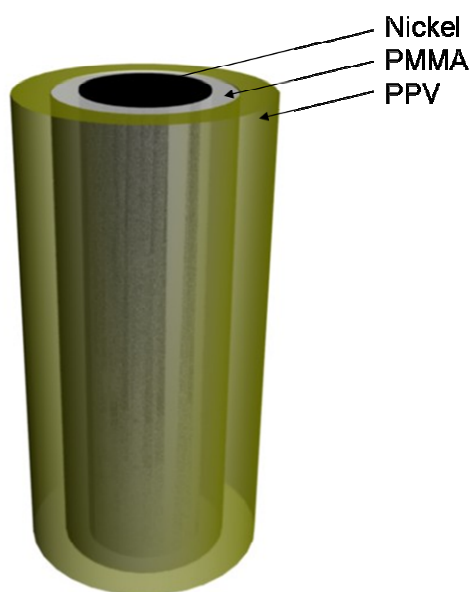


Figure 4-20 Schéma d'un nanofil coaxial à gaine extérieure de PPV, gaine intermédiaire de PMMA et cœur de nickel.

Le nickel est présent au cœur, le PPV se situe à l'extérieur et le PMMA joue le rôle de couche barrière. Par manque de temps, la dernière étape consistant à synthétiser le nickel n'a pu être réalisée. Le choix du PMMA comme couche barrière a été motivé par plusieurs raisons. D'une part, le PMMA est adapté à la technique template car des nanotubes de PMMA ont déjà été élaborés par plusieurs équipes [42, 244-246]. D'autre part, ce matériau est largement utilisé pour la synthèse de nanocomposites polymère-nanoparticules [247, 248], notamment au laboratoire [249].

V.A Procédé de fabrication

Les nanofibres hybrides PPV-PMMA ont été réalisées en combinant deux techniques d'imprégnation d'une membrane de polycarbonate PC80 identique à celle utilisée dans ce chapitre. Dans une première étape, la synthèse de nanotubes de PPV est effectuée selon le protocole détaillé au chapitre II. La concentration du précurseur utilisée ici est 0,25 mg/ml. Les échantillons sont ensuite convertis à 110°C sous vide secondaire. Pour la seconde étape, le PMMA a été déposé par imprégnation. Le solvant choisi ici est le monomère du PMMA à savoir le méthyle méthacrylate (MMA) qui solubilise le PMMA mais n'affecte pas le polycarbonate. L'imprégnation est donc effectuée par le PMMA ($M_w = 15000 \text{ g.mol}^{-1}$) en solution dans le MMA à 15 % massique selon le protocole identique à celui décrit au chapitre II pour le PPV. Pour confirmer la réalisation de ces nanofibres coaxiales, nous avons procédé à une étude au MEB après élimination de la membrane de polycarbonate par du dichlorométhane. Les premières observations ont montré des réseaux de nanofils souples entrelacés ne permettant pas de conclure quant à la réalisation ou non des nanofils PPV-PMMA. Afin de visualiser les nanofibres de manière plus isolée, nous avons utilisé la procédure de dispersion consistant à placer la solution ainsi formée dans une cuve à ultra-son pendant 5 minutes. La solution est ensuite placée dans un tube eppendorf puis centrifugée à 5000 tr.min^{-1} pendant 5 minutes. Finalement, le surnageant est éliminé et le tube eppendorf de nouveau rempli de dichlorométhane. L'opération de centrifugation est répétée 4 fois. Finalement un faible volume de solution est pipeté et déposée sur un substrat de silicium. Une fois le dichlorométhane évaporé et les nanofibres adsorbées à la surface du substrat, l'échantillon est métallisé par une très fine couche d'or-palladium.

V.B Etude morphologique

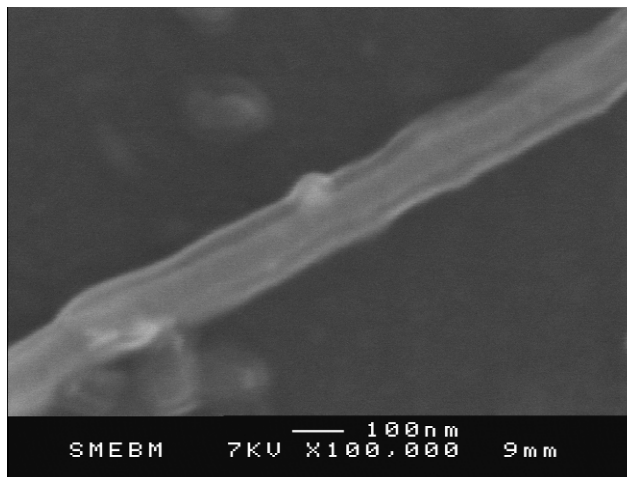


Figure 4-21 Image MEB d'un nanofil montrant une structure cœur-gaine polymère-polymère.

La Figure 4-21 présente une image MEB des nanofils réalisés. Une structure coaxiale est clairement identifiable.

Il s'agit vraisemblablement d'une structure organique-organique du fait du faible contraste en électrons secondaires ou rétrodiffusés. Quelques indications laissent penser que la structure coaxiale souhaitée a été effectivement réalisée. Tout d'abord, une telle nanofibre coaxiale organique-organique n'a pas été observée après synthèse des nanotubes de PPV seul. Ceci permet d'écarter a priori l'hypothèse d'un remplissage de la gaine de PPV par du polycarbonate lors de l'étape de dispersion. De plus, le diamètre égal à 130 nm de cette nanofibre est conforme au diamètre attendu pour une synthèse en membrane PC80. Enfin, la gaine de la couche extérieure possède une morphologie similaire aux observations réalisées au chapitre II avec une épaisseur comprise entre 20 et 40 nm. Toutefois, il conviendra d'étudier ces structures par microscopie électronique à transmission et techniques associées pour permettre de conclure sans ambiguïté que la gaine est effectivement constituée de PPV et le cœur de PMMA.

V.C Propriétés de photoluminescence

La Figure 4-22 présente le spectre de photoluminescence en membrane PC80 des nanofils PPV-PMMA. Pour comparaison, un spectre de PL de nanotubes de PPV réalisés strictement dans les mêmes conditions est présenté.

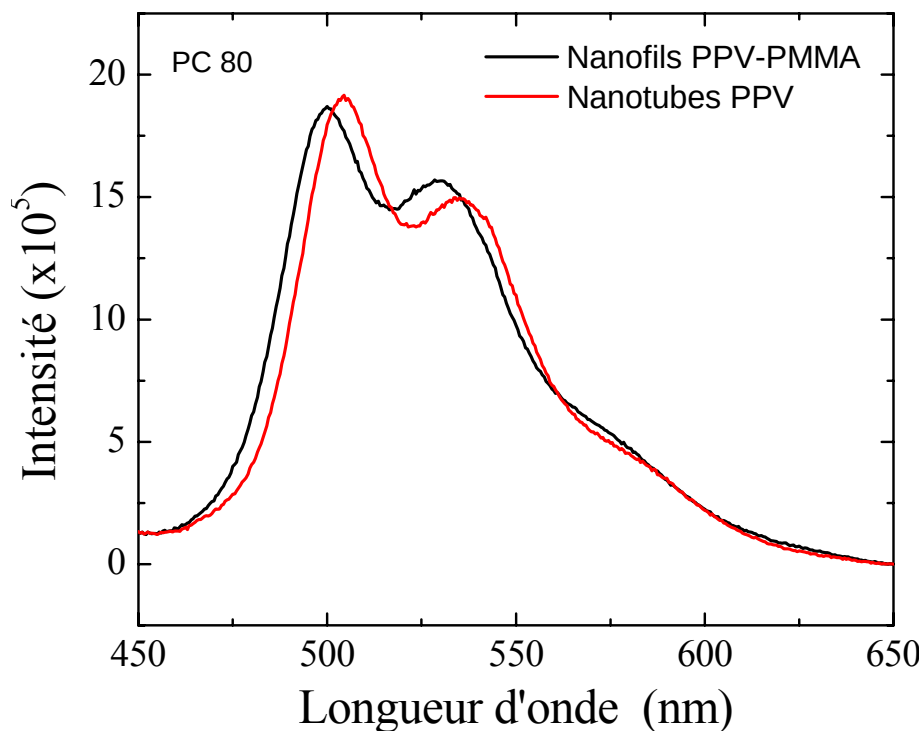


Figure 4-22 Spectres de PL de nanofibres PPV-PMMA et PPV en membrane PC80 ($\lambda_{exc}=400$ nm).

Nous constatons que les deux spectres sont relativement similaires. La forte intensité mesurée indique que le PMMA n'affecte pas ou peu la photoluminescence des nanotubes de PPV. Ceci est conforme à une étude préliminaire non présentée ici sur une bicouche PPV-PMMA sur substrat de silicium. Le maximum d'intensité est dans tous les cas obtenu pour la bande 1, et diffère seulement de 5 % entre les deux spectres. Un léger décalage de 5 nm, soit 0,02 eV, vers le bleu intervient pour les nanotubes contenant du PMMA. Le rapport d'intensité des 2 premières bandes réalisé après la déconvolution des spectres vaut 0,73 pour les nanotubes seuls et 0,65 pour les PPV-PMMA. Précédemment, nous avons vu que lorsqu'une modification du rapport d'intensité des bandes 1 et 2 est observé, celui-ci s'accompagne généralement d'un décalage spectral vers le bleu. Ici, nous observons un rapport A_1/A_2 plus important pour le spectre décalé vers le rouge. Néanmoins, les spectres ont été réalisés sur deux échantillons différents. Les faibles différences observées ne sont donc probablement pas significatives et proviennent probablement des incertitudes de mesures. Nous pouvons donc conclure d'une part, qu'il n'y a pas d'introduction de défauts dans la couche par diffusion des molécules du solvant et d'autre part qu'il n'y a pas de modification de la structure du PPV.

Les nanofibres à base de PMMA réalisées jusqu'à présent n'ont pas permis d'obtenir des nanotubes. Récemment il a été montré que la viscosité de la solution est directement liée à

l'épaisseur de PMMA formé [246]. Il conviendra d'explorer ce paramètre pour pouvoir réaliser ces nouveaux nanofils tricouches.

VI Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que l'utilisation de solutions précurseurs de différentes concentrations pour la synthèse du PPV sous forme de nanofibres engendre des modifications dans les propriétés optiques. Le rapport d'intensité des bandes évolue en faveur d'une émission décalée vers le bleu lorsque la concentration diminue. Le vieillissement à l'air montre une diminution de l'intensité de luminescence rapide durant les premiers jours pour se stabiliser à une valeur d'environ 75% de l'intensité initiale au bout de sept jours. Nous avons montré que l'élaboration de nanofils hybrides PPV-nickel modifie drastiquement les propriétés de photoluminescence des nanotubes de PPV. L'étude approfondie menée sur les films et nanotubes de PPV après divers traitements (eau, électrolyte, pompage,...) a permis de suggérer que la perte de PL provient en partie des désexcitations non radiatives se produisant à l'interface PPV-nickel pour la partie du PPV suffisamment proche du cœur de nickel. Les autres effets observés (une partie de la perte de PL, la modification spectrale avec décalage vers le bleu et déclin plus rapide) proviennent de la diffusion d'eau et d'ions dans la couche de PPV. Ces phénomènes sont bien connus dans les polymères conjugués [224, 239]. Ils nous empêchent ici de bénéficier des propriétés originales de PL (nouvelle bande S) mises en évidence au laboratoire. Pour préciser l'effet de quenching par le métal, il sera intéressant de sonder les temps très courts (femtosecondes).

Pour résoudre le problème de perte d'intensité de photoluminescence dans les structures coaxiales PPV-nickel, nous avons proposé une nouvelle stratégie consistant à introduire une couche barrière de PMMA entre le nanotube de PPV et la solution de synthèse du nickel ou encore entre le PPV et le cœur de nickel. Les premières caractérisations suggèrent que des nanofibres coaxiales PPV-PMMA ont été effectivement réalisées. Le comportement de photoluminescence de ces nanofibres montre que le PMMA est compatible avec la PL du PPV. Leur tenue mécanique demeure trop faible pour espérer les utiliser comme nano-objet photoluminescent. Il conviendra donc de synthétiser le nickel au cœur de ces structures coaxiales PPV-PMMA et vérifier que la photoluminescence est encore préservée.

Conclusion & Perspectives

Les nanostructures à base de polymère conjugué constituent un domaine d'étude très actif qui concerne potentiellement de nombreuses nanotechnologies. A l'interface Matériaux et Nanophysique, nous avons élaboré et étudié des nanofils hybrides polymère-métal en géométrie coaxiale dans le but de réaliser des nano-objets photoluminescents et manipulables magnétiquement. Les nanofils élaborés ont un cœur magnétique en nickel et une gaine en poly-para-phénylène-vinylène (PPV), polymère photoluminescent. Outre ces deux fonctionnalités, cette géométrie permet de profiter du renfort mécanique du cœur en métal pour pallier la faible tenue mécanique des nanotubes de polymère qui est rédhibitoire pour leur manipulation. En retour, la gaine de polymère permet d'assurer une protection du métal contre les réactions chimiques, en particulier l'oxydation.

Concernant la synthèse des nanofils coaxiaux, une stratégie de type « secondary template » a été mise en œuvre. La méthode d'imprégnation a été choisie pour la réalisation des nanotubes de PPV tandis que le dépôt électrochimique a permis la réalisation des nanofils de nickel. Les contraintes imposées par cette stratégie de synthèse combinées aux propriétés optiques et magnétiques visées nous ont amenés à choisir des membranes nanoporeuses de polycarbonate comme moules. Les études morphologiques et de composition chimique effectuées à l'aide des techniques de microscopie électronique ont démontré la réalisation effective de ces nanofils hybrides PPV-nickel.

Les propriétés magnétiques de ces objets ont été déterminées. Le comportement ferromagnétique des réseaux de nanofils coaxiaux est très similaire à celui de réseaux de nanofils de nickel en membrane polycarbonate. Outre l'axe de facile aimantation parallèle à l'axe des nanofils, un effet de couplage dipolaire magnétique entre nanofils a été mis en évidence, effet inhérent à la densité du réseau de nanofils. Le caractère ferromagnétique des nanofils coaxiaux a été exploité pour les manipuler magnétiquement et les transférer sur un substrat. Un des objectifs étant de disposer de manière contrôlée des nanofils individuels sur un substrat comportant des pistes conductrices pour permettre des mesures électriques ou la réalisation de capteurs, nous avons approfondi l'étude de la dispersion de ces nanofils en solution. Une technique originale basée sur l'étude de la transmission optique a montré l'effet de l'agrégation des nanofils sur la sédimentation, les dimensions caractéristiques des nanofils ne permettant pas d'obtenir une stabilité colloïdale. En outre, l'application d'un gradient de champ magnétique horizontal a révélé qu'une force de dérive horizontale réduit le phénomène de sédimentation au profit d'un déplacement latéral y compris pour un champ faible de 20 Gauss au centre de la cellule. Le transfert sur substrat a été réalisé par trois stratégies et les

paramètres agissant sur le transfert identifiés. Ces études ont révélé l'importance du choix du solvant, de la concentration de nanofils en solution et l'intensité du champ magnétique appliqué, et permettent d'envisager la réalisation de surfaces nanostructurées.

Les propriétés de photoluminescence des réseaux de nanotubes de PPV et des nanofils coaxiaux PPV-nickel ont été déterminées. Une diminution de l'intensité de photoluminescence intervient lors de l'étape dédiée à la synthèse de nickel. Cette diminution ne peut être attribuée uniquement à une extinction de la luminescence par la diffusion des excitons vers le métal où ils se recombinent de manière non radiative. L'eau et les ions Ni^{2+} qui diffusent au sein de la gaine tubulaire de PPV lors de la synthèse du nickel constituent d'autres centres de recombinaison non radiative. L'étude par spectroscopie de photoluminescence transitoire a montré que ces centres de recombinaison provoquent une diminution de la longueur de conjugaison des chaînes. Ceci se traduit par un décalage spectral vers le bleu. Une nouvelle stratégie a été proposée pour éviter cette perte de luminescence. Une fine couche de PMMA a été déposée par imprégnation de manière à couvrir la face intérieure des nanotubes de PPV. Nous avons montré que la photoluminescence initiale des nanotubes de PPV s'en trouve peu affectée. Pour achever cette étude, il conviendra de s'assurer que cette fine couche de PMMA protège efficacement le PPV de la solution ainsi que de la diffusion des excitons vers le cœur de métal.

En résumé, ces nanofils coaxiaux magnétiques et luminescents présentent donc plusieurs avantages (protection vis-à-vis de l'oxydation, renforcement mécanique, manipulation magnétique) mais également un problème important (perte d'intensité de luminescence). Pour palier à ce problème, nous avons initié une nouvelle stratégie, présentée à la fin du chapitre IV, visant à préserver les propriétés de photoluminescence. Celle-ci est.

Les objectifs de la thèse ont donc été atteints. Les solutions apportées et les choix réalisés dans ce travail ouvrent plusieurs perspectives pour la conception de nouveaux nano-systèmes multifonctionnels basés sur une gamme de matériaux et une panoplie de propriétés bien plus larges que ceux étudiés ici.

Pour replacer cette étude dans son contexte, cette thèse constitue une étape stratégique importante car il s'agit de la première réalisation de nanofils hybrides multifonctionnels au laboratoire. Plus généralement, on trouve encore peu de nano-objets unidimensionnels combinant polymère conjugué et métal dans la littérature même si l'intérêt des nano-objets multifonctionnels pour les nanotechnologies est clairement identifié. Ainsi, parmi les

domaines d'application, on peut citer le domaine des capteurs (bio-puces, lab-on-a-chip,...) intéressé par l'intégration de nano-systèmes à base de polymère conjugué qui présentent la spécificité de pouvoir être fonctionnalisé à dessein pour une reconnaissance spécifique. Autre domaine d'applications en devenir, l'optoélectronique ou le photovoltaïque organique qui pourrait intégrer et combiner de telles briques élémentaires possédant une ou plusieurs fonctions tout en conservant le caractère flexible de systèmes organiques.

Bibliographie

1. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Tunneling through a controllable vacuum gap*. Applied Physics Letters, 1982. **40**(2): p. 178.
2. G. Binnig, C.F. Quate, and C. Gerber, *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 1986. **56**(9): p. 930.
3. Site web du CNRS : <http://www.cnrs.fr/accueil.php>.
4. G.E. Moore, *Cramming more components onto integrated circuits*. Electronics, 1965. **38**(8).
5. CEA, *Le nanomonde, de la science aux applications*, in *Clefs CEA*. 2005, CEA.
6. ISI Web of Knowledge. 2009, site web : <http://apps.isiknowledge.com.chimie.gate.inist.fr>.
7. G.A. Ozin, *Nanochemistry: Synthesis in diminishing dimensions*. Advanced Materials, 1992. **4**(10): p. 612.
8. C.R. Martin, *Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach*. Science, 1994. **266**(5193): p. 1961.
9. R.C. Furneaux, W.R. Rigby, and A.P. Davidson, *The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium*. Nature, 1989. **337**(6203): p. 147.
10. R.L. Fleisher, P.B. Price, and R.M. Walker, *Nuclear tracks in solids: Principles and applications*, B.U.o.C. Press, Editor. 1975.
11. A.D.V. Parkhuitik, *Modern Aspects of Electrochemistry*. Vol. 20. 1989, NewYork: Plenum.
12. H. Masuda and K. Fukuda, *Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina*. Science, 1995. **268**(5216): p. 1466.
13. D. AlMawlawi, N. Coombs, and M. Moskovits, *Magnetic properties of Fe deposited into anodic aluminum oxide pores as a function of particle size*. Journal of Applied Physics, 1991. **70**(8): p. 4421.
14. C.A. Foss, M.J. Tierney, and C.R. Martin, *Template synthesis of infrared-transparent metal microcylinders: comparison of optical properties with the predictions of effective medium theory*. The Journal of Physical Chemistry, 1992. **96**(22): p. 9001.
15. T.L. Wade and J.E. Wegrowe, *Template synthesis of nanomaterials*. Eur. Phys. J. Appl. Phys., 2005. **29**(1): p. 3-.
16. P.B. Price and R.M. Walker, *Chemical Etching of Charged-Particle Tracks in Solids*. Journal of Applied Physics, 1962. **33**(12): p. 3407.
17. E. Ferain and R. Legras, *Characterisation of nanoporous particle track etched membrane*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1997. **131**(1-4): p. 97.
18. E. Ferain and R. Legras, *Pore shape control in nanoporous particle track etched membrane*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2001. **174**(1-2): p. 116.
19. L. Dauginet-De Pra, E. Ferain, R. Legras, and S. Demoustier-Champagne, *Fabrication of a new generation of track-etched templates and their use for the synthesis of metallic and organic nanostructures*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2002. **196**(1-2): p. 81.
20. it4ip. site web : <http://www.it4ip.be/>.
21. B.J. Melde, S.L. Burkett, T. Xu, J.T. Goldbach, T.P. Russell, and C.J. Hawker, *Silica Nanostructures Templated by Oriented Block Copolymer Thin Films Using Pore-Filling and Selective-Mineralization Routes*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(18): p. 4743.

22. H.C. Kim, X. Jia, C.M. Stafford, D.H. Kim, T.J. McCarthy, M. Tuominen, C.J. Hawker, and T.P. Russell, *A Route to Nanoscopic SiO₂ Posts via Block Copolymer Templates*. *Advanced Materials*, 2001. **13**(11): p. 795.
23. R.V. Parthasarathy and C.R. Martin, *Template-Synthesized Polyaniline Microtubules*. *Chemistry of Materials*, 1994. **6**(10): p. 1627.
24. V.P. Menon, J. Lei, and C.R. Martin, *Investigation of Molecular and Supramolecular Structure in Template-Synthesized Polypyrrole Tubules and Fibrils*. *Chemistry of Materials*, 1996. **8**(9): p. 2382.
25. C.R. Martin, L.S. Van Dyke, Z. Cai, and W. Liang, *Template synthesis of organic microtubules*. *Journal of the American Chemical Society*, 1990. **112**(24): p. 8976.
26. J. Duchet, R. Legras, and S. Demoustier-Champagne, *Chemical synthesis of polypyrrole: structure-properties relationship*. *Synthetic Metals*, 1998. **98**(2): p. 113.
27. M. Delvaux, J. Duchet, P.-Y. Stavaux, R. Legras, and S. Demoustier-Champagne, *Chemical and electrochemical synthesis of polyaniline micro- and nano-tubules*. *Synthetic Metals*, 2000. **113**(3): p. 275.
28. M. Granstrom, M. Berggren, and O. Inganäs, *Micrometer- and Nanometer-Sized Polymeric Light-Emitting Diodes*. *Science*, 1995. **267**(5203): p. 1479.
29. Whatman. *anopore inorganic membranes (Anodisc)*. 2009 site web : <http://www.whatman.com/PRODAnoporeInorganicMembranes.aspx>.
30. W. Liang and C.R. Martin, *Template-synthesized polyacetylene fibrils show enhanced supermolecular order*. *Journal of the American Chemical Society*, 1990. **112**(26): p. 9666.
31. B.H. Kim, D.H. Park, J. Joo, S.G. Yu, and S.H. Lee, *Synthesis, characteristics, and field emission of doped and de-doped polypyrrole, polyaniline, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanotubes and nanowires*. *Synthetic Metals*, 2005. **150**(3): p. 279.
32. D.H. Park, B.H. Kim, M.G. Jang, K.Y. Bae, and J. Joo, *Characteristics and photoluminescence of nanotubes and nanowires of poly (3-methylthiophene)*. *Applied Physics Letters*, 2005. **86**(11): p. 113116.
33. C. Jérôme, S. Demoustier-Champagne, R. Legras, and R. Jérôme, *Electrochemical Synthesis of Conjugated Polymer Wires and Nanotubules*. *Chemistry - A European Journal*, 2000. **6**(17): p. 3089.
34. S. Demoustier-Champagne and P.-Y. Stavaux, *Effect of Electrolyte Concentration and Nature on the Morphology and the Electrical Properties of Electropolymerized Polypyrrole Nanotubules*. *Chemistry of Materials*, 1999. **11**(3): p. 829.
35. S. Demoustier-Champagne, E. Ferain, C. Jerome, and R. Legras, *Electrochemically synthesized polypyrrole nanotubules : Effects of different experimental conditions*. *European Polymer Journal*, 1998. **34**: p. 1767.
36. J.L. Duvail, Y. Long, S. Cuenot, Z. Chen, and C. Gu, *Tuning electrical properties of conjugated polymer nanowires with the diameter*. *Applied Physics Letters*, 2007. **90**(10): p. 102114.
37. J.L. Duvail, P. Retho, V. Fernandez, G. Louarn, P. Molinie, and O. Chauvet, *Effects of the Confined Synthesis on Conjugated Polymer Transport Properties*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004. **108**(48): p. 18552.
38. W.A. Zisman, *Influence of constitution on adhesion*. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1963. **55**(10): p. 18.
39. B.L. Neindre, *Tensions superficielles des composés inorganiques et mélanges, Techniques de l'ingénieur*, CNRS, Editor, 1993 p. K476.

40. S. Wu, *Estimation of the critical surface tension for polymers from molecular constitution by a modified Hildebrand-Scott equation*. The Journal of Physical Chemistry, 1968. **72**(9): p. 3332.
41. M. Steinhart, J. H. Wendorff, and R. B. Wehrspohn, *Nanotubes à la Carte: Wetting of Porous Templates*. ChemPhysChem, 2003. **4**(11): p. 1171.
42. M. Steinhart, J.H. Wendorff, A. Greiner, R.B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, and U. Gosele, *Polymer Nanotubes by Wetting of Ordered Porous Templates*. Science, 2002. **296**(5575): p. 1997.
43. M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, and J. H. Wendorff, *Nanotubes by Template Wetting: A Modular Assembly System*. Angewandte Chemie International Edition, 2004. **43**(11): p. 1334.
44. J.H.O. Jyongsik Jang, *A facile synthesis of polypyrrole nanotubes using a template-mediated vapor deposition polymerization and the conversion to carbon nanotubes*. Chem comm, 2004(7): p. 882.
45. C.-Y.L. Sung-Hoon Joo, Kyungkon Kim, Ki-Ryong Lee, Jung-Il Jin, *Chemical Vapor Deposition Polymerization of Poly(arylenevinylene)s and Applications to Nanoscience* Bulletin of the Korean Chemical Society, 2006. **27**(2): p. 169.
46. M. Bender, U. Plachetka, J. Ran, A. Fuchs, B. Vratzov, H. Kurz, T. Glinsner, and F. Lindner. *High resolution lithography with PDMS molds*. in *The 48th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication*. 2004. San Diego, California (USA): AVS.
47. S.Y. Chou, P.R. Krauss, and P.J. Renstrom, *Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers*. Applied Physics Letters, 1995. **67**(21): p. 3114.
48. Z. Hu, B. Muls, L. Gence, D.A. Serban, J. Hofkens, S. Melinte, B. Nysten, S. Demoustier-Champagne, and A.M. Jonas, *High-Throughput Fabrication of Organic Nanowire Devices with Preferential Internal Alignment and Improved Performance*. Nano Letters, 2007. **7**(12): p. 3639.
49. A. Formhals, *Process and apparatus for preparing artificial threads*. US patent 1, 1934. **975**(504).
50. A. Formhals, *Method and apparatus for spinning*. US patent 2, 1939. **160**(962).
51. A. Formhals, *Artificial thread and method for producing same*. US patent 2, 1940. **187**(306).
52. A. Formhals, *Production of artificial fibers from fiber forming liquids by an "Electrical spinning"*. US patent, 2, 1943. **323**(025).
53. A. Formhals, *magnetic levitation support of running lengths*. US patent 2, 1944. **349**(950).
54. P.K. Baumgarten, *Electrostatic spinning of acrylic microfibers*. Journal of Colloid and Interface Science, 1971. **36**(1): p. 71.
55. I.D. Norris, M.M. Shaker, F.K. Ko, and A.G. MacDiarmid, *Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends*. Synthetic Metals, 2000. **114**(2): p. 109.
56. A.G. MacDiarmid, *Nobel Lecture: "Synthetic metals": A novel role for organic polymers*. Reviews of Modern Physics, 2001. **73**(3): p. 701.
57. Z.-M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2003. **63**(15): p. 2223.
58. Y. Wang, C.A. Mirkin, and S.-J. Park, *Nanofabrication beyond Electronics*. ACS Nano, 2009. **3**(5): p. 1049.
59. S.Y. Chou, P.R. Krauss, and P.J. Renstrom, *Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution*. Science, 1996. **272**(5258): p. 85.

60. B.W. Maynor, S.F. Filocamo, M.W. Grinstaff, and J. Liu, *Direct-Writing of Polymer Nanostructures: Poly(thiophene) Nanowires on Semiconducting and Insulating Surfaces*. Journal of the American Chemical Society, 2001. **124**(4): p. 522.
61. A. Noy, A.E. Miller, J.E. Klare, B.L. Weeks, B.W. Woods, and J.J. DeYoreo, *Fabrication of Luminescent Nanostructures and Polymer Nanowires Using Dip-Pen Nanolithography*. Nano Letters, 2001. **2**(2): p. 109.
62. J. Haaheim and O.A. Nafday, *Dip Pen Nanolithography®: A "Desktop Nanofab" Approach Using High-Throughput Flexible Nanopatterning*. Scanning, 2008. **30**(2): p. 137.
63. S.G. David, Z. Hua, and A.M. Chad, *The Evolution of Dip-Pen Nanolithography*. Angewandte Chemie International Edition, 2004. **43**(1): p. 30-45.
64. R.D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, and C.A. Mirkin, *"Dip-Pen" Nanolithography*. Science, 1999. **283**(5402): p. 661.
65. C.L. Cheung, J.A. Camarero, B.W. Woods, T. Lin, J.E. Johnson, and J.J. De Yoreo, *Fabrication of Assembled Virus Nanostructures on Templates of Chemoselective Linkers Formed by Scanning Probe Nanolithography*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(23): p. 6848.
66. F.J.M. Hoebe, P. Jonkheijm, E.W. Meijer, and A.P.H.J. Schenning, *About Supramolecular Assemblies of pi-Conjugated Systems*. Chemical Reviews, 2005. **105**(4): p. 1491.
67. L. Kloppenburg, D. Jones, J.B. Claridge, H.-C. zur Loye, and U.H.F. Bunz, *Poly(p-phenyleneethynylene)s are Thermotropic Liquid Crystalline*. Macromolecules, 1999. **32**(13): p. 4460.
68. B. Francois and X.F. Zhong, *Synthesis, characterization and doping of soluble diblock and triblock copolymers including polyparaphenylene sequences*. Synthetic Metals, 1991. **41**(3): p. 955.
69. J. Ruokolainen, R. Mäkinen, M. Torkkeli, T. Mäkelä, R. Serimaa, G.T. Brinke, and O. Ikkala, *Switching Supramolecular Polymeric Materials with Multiple Length Scales*. Science, 1998. **280**(5363): p. 557.
70. P. Leclère, A. Calderone, D. Marsitzky, V. Francke, Y. Geerts, K. Müllen, J.L. Brédas, and R. Lazzaroni, *Highly Regular Organization of Conjugated Polymer Chains via Block Copolymer Self-Assembly*. Advanced Materials, 2000. **12**(14): p. 1042.
71. H.W.W.Y. Ping, J.L. Yu, and H.H. Wang, *Supramolecular Self-Assembly of Conjugated Diblock Copolymers*. Chemistry - A European Journal, 2004. **10**(4): p. 986.
72. J. Jang, *Conducting polymer nanomaterials and their applications*. Advances in Polymer Science, ed. S.B. Heidelberg. Vol. 199. 2006, Berlin: Springer.
73. D. Kim, J. Choi, J.-Y. Kim, Y.-K. Han, and D. Sohn, *Size Control of Polyaniline Nanoparticle by Polymer Surfactant*. Macromolecules, 2002. **35**(13): p. 5314.
74. K. Huang, Y. Zhang, Y. Long, J. Yuan, D. Han, Z. Wang, L. Niu, and Z. Chen, *Preparation of Highly Conductive, Self-Assembled Gold/Polyaniline Nanocables and Polyaniline Nanotubes*. Chemistry - A European Journal, 2006. **12**(20): p. 5314.
75. A.J.R. Son, H. Lee, and B. Moon, *Morphology and photoluminescence of colloidal polypyrrole nanoparticles*. Synthetic Metals, 2007. **157**(16-17): p. 597.
76. T. Dai, X. Yang, and Y. Lu, *Controlled growth of polypyrrole nanotubule/wire in the presence of a cationic surfactant*. Nanotechnology, 2006. **17**(12): p. 3028.
77. Y. Ma, J. Zhang, G. Zhang, and H. He, *Polyaniline Nanowires on Si Surfaces Fabricated with DNA Templates*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(22): p. 7097.

78. P. Bjork, A. Herland, I.G. Scheblykin, and O. Inganas, *Single Molecular Imaging and Spectroscopy of Conjugated Polyelectrolytes Decorated on Stretched Aligned DNA*. Nano Letters, 2005. **5**(10): p. 1948.
79. M.G. Doreen Eckhardt, Eberhard Krause and Hans G. Börner, *Rational design of oligopeptide organizers for the formation of poly(ethylene oxide) nanofibers*. chem comm, 2005: p. 2814.
80. A. Kros, J.G. Linhardt, H.K. Bowman, and D.A. Tirrell, *From Giant Vesicles to Filaments and Wires: Templates for Conducting Polymers*. Advanced Materials, 2004. **16**(8): p. 723.
81. P. Nickels, W.U. Dittmer, S. Beyer, J.P. Kotthaus, and F.C. Simmel, *Polyaniline nanowire synthesis templated by DNA*. Nanotechnology, 2004. **15**(11): p. 1524.
82. B.S. Gaylord, A.J. Heeger, and G.C. Bazan, *DNA Hybridization Detection with Water-Soluble Conjugated Polymers and Chromophore-Labeled Single-Stranded DNA*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(4): p. 896.
83. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, and A.J. Heeger, *Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers : Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_n*. J. Chem. Soc., 1977(16): p. 578.
84. T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, and J.R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*. Vol. 2nd ed. 1997, New York Marcel Dekker.
85. A.J. Epstein, J. Joo, R.S. Kohlman, G. Du, A.G. MacDiarmid, E.J. Oh, Y. Min, J. Tsukamoto, H. Kaneko, and J.P. Pouget, *Inhomogeneous disorder and the modified Drude metallic state of conducting polymers*. Synthetic Metals, 1994. **65**(2-3): p. 149.
86. R.S. Kohlman, A. Zibold, D.B. Tanner, G.G. Ihas, T. Ishiguro, Y.G. Min, A.G. MacDiarmid, and A.J. Epstein, *Limits for Metallic Conductivity in Conducting Polymers*. Physical Review Letters, 1997. **78**(20): p. 3915.
87. R. Menon, C.O. Yoon, D. Moses, R.L.E. A. J. Heeger (Eds: T. A. Skotheim, and J. R. Reynolds), *Metal Insulator Transition in doped conjugated polymers*, in *Handbook of Conducting Polymers*, M. Dekker, Editor. 1996: New York.
88. Z. Cai and C.R. Martin, *Electronically conductive polymer fibers with mesoscopic diameters show enhanced electronic conductivities*. Journal of the American Chemical Society, 1989. **111**(11): p. 4138.
89. A.N. Aleshin, *Polymer Nanofibers and Nanotubes: Charge Transport and Device Applications*. Advanced Materials, 2006. **18**(1): p. 17.
90. A.N. Aleshin, H.J. Lee, Y.W. Park, and K. Akagi, *One-Dimensional Transport in Polymer Nanofibers*. Physical Review Letters, 2004. **93**(19): p. 196601.
91. A.O. Patil, A.J. Heeger, and F. Wudl, *Optical properties of conducting polymers*. Chemical Reviews, 1988. **88**(1): p. 183.
92. M. Campoy-Quiles, P.G. Etchegoin, and D.D.C. Bradley, *On the optical anisotropy of conjugated polymer thin films*. Physical Review B, 2005. **72**(4): p. 045209.
93. G. Heliotis, R. Xia, K.S. Whitehead, G.A. Turnbull, I.D.W. Samuel, and D.D.C. Bradley, *Investigation of amplified spontaneous emission in oriented films of a liquid crystalline conjugated polymer*. Synthetic Metals, 2003. **139**(3): p. 727.
94. M.A. Loi, E. Da Como, R. Zamboni, and M. Muccini, *Nanoscale femtosecond spectroscopy for material science and nanotechnology*. Synthetic Metals, 2003. **139**(3): p. 687.
95. A.N. Lebedenko, G.Y. Guralchuk, A.V. Sorokin, S.L. Yefimova, and Y.V. Malyukin, *Pseudoisocyanine J-Aggregate to Optical Waveguiding Crystallite Transition: Microscopic and Microspectroscopic Exploration*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(36): p. 17772.

96. H. Yao, K. Domoto, T. Isohashi, and K. Kimura, *In Situ Detection of Birefringent Mesoscopic H and J Aggregates of Thiocarbocyanine Dye in Solution*. Langmuir, 2004. **21**(3): p. 1067.
97. D. O'Carroll, D. Iacopino, and G. Redmond, *Luminescent Conjugated Polymer Nanowire Y-Junctions with On-Branch Molecular Anisotropy*. Advanced Materials, 2009. **21**(10-11): p. 1160.
98. D. O'Carroll, J. Irwin, D.A. Tanner, and G. Redmond, *Polyfluorene nanowires with pronounced axial texturing prepared by melt-assisted template wetting*. Materials Science and Engineering: B, 2008. **147**(2-3): p. 298.
99. D. O'Carroll, I. Lieberwirth, and G. Redmond, *Microcavity effects and optically pumped lasing in single conjugated polymer nanowires*. Nat Nano, 2007. **2**(3): p. 180.
100. F. Massuyeau, *Etudes photophysiques d'un polymère conjugué nanostructuré : du film nanocomposite à la nanofibre*. thèse soutenue à l'Université de Nantes le 14 novembre 2008, p.107.
101. F. Massuyeau, J.L. Duvail, H. Athalin, J.M. Lorey, S. Lefrant, J. Wery, and E. Faulques, *Elaboration of conjugated polymer nanowires and nanotubes for tunable photoluminescence properties*. Nanotechnology, 2009. **20**(15): p. 155701.
102. E.P.S. Tan and C.T. Lim, *Mechanical characterization of nanofibers - A review*. Composites Science and Technology, 2006. **66**(9): p. 1102.
103. S. Cuenot, S. Demoustier-Champagne, and B. Nysten, *Elastic Modulus of Polypyrrole Nanotubes*. Physical Review Letters, 2000. **85**(8): p. 1690.
104. S. Cuenot, C. Fretigny, S. Demoustier-Champagne, and B. Nysten, *Measurement of elastic modulus of nanotubes by resonant contact atomic force microscopy*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(9): p. 5650.
105. P. Zhou, C. Wu, and X. Li, *Three-point bending Young's modulus of nanowires*. Measurement Science and Technology, 2008. **19**(11): p. 115703.
106. L. Sun, R.P.S. Han, J. Wang, and C.T. Lim, *Modeling the size-dependent elastic properties of polymeric nanofibers*. Nanotechnology, 2008. **19**(45): p. 455706.
107. H.A. Ho and M. Leclerc, *New Colorimetric and Fluorometric Chemosensor Based on a Cationic Polythiophene Derivative for Iodide-Specific Detection*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(15): p. 4412.
108. A. Kros, R.J.M. Nolte, and N.A.J.M. Sommerdijk, *Conducting Polymers with Confined Dimensions: Track-Etch Membranes for Amperometric Biosensor Applications*. Advanced Materials, 2002. **14**(23): p. 1779.
109. Q. Ameer and S.B. Adeloju, *Polypyrrole-based electronic noses for environmental and industrial analysis*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2005. **106**(2): p. 541.
110. K. Ramanathan, M.A. Bangar, M. Yun, W. Chen, A. Mulchandani, and N.V. Myung, *Individually Addressable Conducting Polymer Nanowires Array*. Nano Letters, 2004. **4**(7): p. 1237.
111. B. Adhikari and S. Majumdar, *Polymers in sensor applications*. Progress in Polymer Science, 2004. **29**(7): p. 699.
112. H. Liu, J. Kameoka, D.A. Czaplewski, and H.G. Craighead, *Polymeric Nanowire Chemical Sensor*. Nano Letters, 2004. **4**(4): p. 671.
113. D. Bin, K. Michael, Z. Xi, C. Lifeng, and F. Harald, *Fabrication of Polypyrrole Wires Between Microelectrodes*. Small, 2005. **1**(5): p. 520.
114. Samsung, 2009, site web : <http://www.samsungmd.com/eng/main.html>.
115. D. Fyfe, *technology focus on organic photonics*. Nature Photonics, august 2009.
116. J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend, P.L. Burns, and A.B. Holmes, *Light-emitting diodes based on conjugated polymers*. Nature, 1990. **347**(6293): p. 539.

117. T.-Y. Cho, C.-L. Lin, and C.-C. Wu, *Microcavity two-unit tandem organic light-emitting devices having a high efficiency*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(11): p. 111106.
118. J. Huang, G. Li, E. Wu, Q. Xu, and Y. Yang, *Achieving High-Efficiency Polymer White-Light-Emitting Devices*. Advanced Materials, 2006. **18**(1): p. 114.
119. T.-W. Lee, M.-G. Kim, S.Y. Kim, S.H. Park, O. Kwon, T. Noh, and T.-S. Oh, *Hole-transporting interlayers for improving the device lifetime in the polymer light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(12): p. 123505.
120. R.H. Friend, R.W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A.D. Santos, J.L. Bredas, M. Logdlund, and W.R. Salaneck, *Electroluminescence in conjugated polymers*. Nature, 1999. **397**(6715): p. 121.
121. X. Gong, W. Ma, J.C. Ostrowski, G.C. Bazan, D. Moses, and A.J. Heeger, *White Electrophosphorescence from Semiconducting Polymer Blends*. Advanced Materials, 2004. **16**(7): p. 615.
122. W. Sotoyama, T. Satoh, N. Sawatari, and H. Inoue, *Efficient organic light-emitting diodes with phosphorescent platinum complexes containing N-N-coordinating tridentate ligand*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(15): p. 153505.
123. C. Adachi, M.A. Baldo, S.R. Forrest, and M.E. Thompson, *High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris(2-phenylpyridine)iridium doped into electron-transporting materials*. Applied Physics Letters, 2000. **77**(6): p. 904.
124. S.R. Forrest, *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*. Nature, 2004. **428**(6986): p. 911.
125. C.C. Huang, H.F. Meng, G.K. Ho, C.H. Chen, C.S. Hsu, J.H. Huang, S.F. Horng, B.X. Chen, and L.C. Chen, *Color-tunable multilayer light-emitting diodes based on conjugated polymers*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(7): p. 1195.
126. S.-R. Tseng, S.-C. Lin, H.-F. Meng, H.-H. Liao, C.-H. Yeh, H.-C. Lai, S.-F. Horng, and C.-S. Hsu, *General method to solution-process multilayer polymer light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(16): p. 163501.
127. V.L. Colvin, M.C. Schlamp, and A.P. Alivisatos, *Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer*. Nature, 1994. **370**(6488): p. 354.
128. S.I. Cho, D.H. Choi, S.-H. Kim, and S.B. Lee, *Electrochemical Synthesis and Fast Electrochromics of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Nanotubes in Flexible Substrate*. Chemistry of Materials, 2005. **17**(18): p. 4564.
129. R.S. Knox, *Collective excitations in solids* NATO Science, ed. D.J. BARTOLO Baldassare Di. Vol. vol 88. 1981, New-York: Plenum. 716.
130. E.G.K. McRae, M., *Physical processes in Radiation biology* Physical processes in radiation biology, ed. A.L.M.R.R. B. 1963, East Lansing Academic press.
131. J.C. Slater and W. Shockley, *Optical Absorption by the Alkali Halides*. Physical Review, 1936. **50**(8): p. 705.
132. M. Muccini, *A bright future for organic field-effect transistors*. Nature Materials, 2006. **5**(8): p. 605.
133. A. Facchetti, J. Letizia, M.-H. Yoon, M. Mushrush, H.E. Katz, and T.J. Marks, *Synthesis and Characterization of Diperfluorooctyl-Substituted Phenylene-Thiophene Oligomers as n-Type Semiconductors. Molecular Structure -Film Microstructure-Mobility Relationships, Organic Field-Effect Transistors, and Transistor Nonvolatile Memory Elements*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(23): p. 4715.
134. T. Oyamada, H. Sasabe, C. Adachi, S. Okuyama, N. Shimoji, and K. Matsushige, *Electroluminescence of 2,4-bis(4-(2'-thiophene-yl)phenyl)thiophene in organic light-emitting field-effect transistors*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(9): p. 093505.

135. T. Oyamada, H. Uchiuzou, S. Akiyama, Y. Oku, N. Shimoji, K. Matsushige, H. Sasabe, and C. Adachi, *Lateral organic light-emitting diode with field-effect transistor characteristics*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(7): p. 074506.
136. T.W. Kelley, P.F. Baude, C. Gerlach, D.E. Ender, D. Muyres, M.A. Haase, D.E. Vogel, and S.D. Theiss, *Recent Progress in Organic Electronics: Materials, Devices, and Processes*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(23): p. 4413.
137. C.R. Newman, C.D. Frisbie, D.A. da Silva Filho, J.-L. Bredas, P.C. Ewbank, and K.R. Mann, *Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(23): p. 4436.
138. J. Veres, S. Ogier, G. Lloyd, and D. de Leeuw, *Gate Insulators in Organic Field-Effect Transistors*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(23): p. 4543.
139. C. Botta, C. Mercogliano, A. Bolognesi, H.S. Majumdar, and A.J. Pal, *Photoluminescence measurements to study conductance switching and data storage in polythiophene based devices*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(12): p. 2393.
140. C. Rost, S. Karg, W. Riess, M.A. Loi, M. Murgia, and M. Muccini, *Ambipolar light-emitting organic field-effect transistor*. Applied Physics Letters, 2004. **85**(9): p. 1613.
141. W. Hu, H. Nakashima, K. Furukawa, Y. Kashimura, K. Ajito, Y. Liu, D. Zhu, and K. Torimitsu, *A Self-Assembled Nano Optical Switch and Transistor Based on a Rigid Conjugated Polymer, Thioacetyl-End-Functionalized Poly(para-phenylene ethynylene)*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(9): p. 2804.
142. G.A. O'Brien, A.J. Quinn, D.A. Tanner, and G. Redmond, *A Single Polymer Nanowire Photodetector*. Advanced Materials, 2006. **18**(18): p. 2379.
143. G.A. O'Brien, A.J. Quinn, D.I. Pauget, and G. Redmond, *Polythiophene mesowires : synthesis by template wetting and local electrical characterisation of single wires*. journal of material chemistry, 2006. **16**(31): p. 3237.
144. K.M. Coakley and M.D. McGehee, *Conjugated Polymer Photovoltaic Cells*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(23): p. 4533.
145. B. Kannan, K. Castelino, and A. Majumdar, *Design of Nanostructured Heterojunction Polymer Photovoltaic Devices*. Nano Letters, 2003. **3**(12): p. 1729.
146. J. Jang and J.H. Oh, *Fabrication of a Highly Transparent Conductive Thin Film from Polypyrrole/Poly(methyl methacrylate) Core/Shell Nanospheres*. Advanced Functional Materials, 2005. **15**(3): p. 494.
147. E.W.H. Jager, E. Smela, and O. Ingans, *Microfabricating Conjugated Polymer Actuators*. Science Issues in Nanotechnology, 2000. **290**(5496): p. 1540.
148. J.-M. Yeh, S.-J. Liou, C.-Y. Lai, P.-C. Wu, and T.-Y. Tsai, *Enhancement of Corrosion Protection Effect in Polyaniline via the Formation of Polyaniline-Clay Nanocomposite Materials*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(3): p. 1131.
149. Y. Jui-Ming, C. Chih-Ping, and C. Susan, *Enhanced corrosion protection coatings prepared from soluble electronically conductive polypyrrole-clay nanocomposite materials*. Journal of Applied Polymer Science, 2003. **88**(14): p. 3264.
150. M. Hughes, G.Z. Chen, M.S.P. Shaffer, D.J. Fray, and A.H. Windle, *Electrochemical Capacitance of a Nanoporous Composite of Carbon Nanotubes and Polypyrrole*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(4): p. 1610.
151. M. Hughes, M.S.P. Shaffer, A.C. Renouf, C. Singh, G.Z. Chen, D.J. Fray, and A.H. Windle, *Electrochemical Capacitance of Nanocomposite Films Formed by Coating Aligned Arrays of Carbon Nanotubes with Polypyrrole*. Advanced Materials, 2002. **14**(5): p. 382.
152. S. Demoustier, L. Piraux, J.L. Duvail, A. Radulescu, S. Demoustier-Champagne, E. Ferain, R. Legras *Fabrication and properties of organic and metal nanocylinders in nanoporous membranes*. Journal of Material Research, 1999. **14**(7): p. 3042.

153. O. Reynes and S. Demoustier-Champagne, *Template Electrochemical Growth of Polypyrrole and Gold-Polypyrrole-Gold Nanowire Arrays*. Journal of The Electrochemical Society, 2005. **152**(9): p. D130.
154. R.M. Hernandez, L. Richter, S. Semancik, S. Stranick, and T.E. Mallouk, *Template Fabrication of Protein-Functionalized Gold-Polypyrrole-Gold Segmented Nanowires*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(18): p. 3431.
155. S. Park, J.-H. Lim, S.-W. Chung, and C.A. Mirkin, *Self-Assembly of Mesoscopic Metal-Polymer Amphiphiles*. Science, 2004. **303**(5656): p. 348.
156. M. Lahav, E.A. Weiss, Q. Xu, and G.M. Whitesides, *Core-Shell and Segmented Polymer-Metal Composite Nanostructures*. Nano Letters, 2006. **6**(9): p. 2166.
157. L. Gence, S. Faniel, C. Gustin, S. Melinte, V. Bayot, V. Callegari, O. Reynes, and S. Demoustier-Champagne, *Structural and electrical characterization of hybrid metal-polypyrrole nanowires*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 2007. **76**(11): p. 115415.
158. R. Elnathan, R. Kantaev, and F. Patolsky, *Synthesis of Hybrid Multicomponent Disklike Nanoparticles*. Nano Letters, 2008. **8**(11): p. 3964.
159. S. Park, S.-W. Chung, and C.A. Mirkin, *Hybrid Organic-Inorganic, Rod-Shaped Nanoresistors and Diodes*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(38): p. 11772.
160. Y. Guo, Q. Tang, H. Liu, Y. Zhang, Y. Li, W. Hu, S. Wang, and D. Zhu, *Light-Controlled Organic/Inorganic P-N Junction Nanowires*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(29): p. 9198.
161. H.-J. Chung, H.H. Jung, Y.-S. Cho, S. Lee, J.-H. Ha, J.H. Choi, and Y. Kuk, *Cobalt-polypyrrole-cobalt nanowire field-effect transistors*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(21): p. 213113.
162. H.Q. Cao, Z. Xu, H. Sang, D. Sheng, and C.Y. Tie, *Template Synthesis and Magnetic Behavior of an Array of Cobalt Nanowires Encapsulated in Polyaniline Nanotubules*. Advanced Materials, 2001. **13**(2): p. 121.
163. R.M. Benjamin, J.D. Daniel, D.R. Brian, F. Mingming, L.A. Lyon, J.N. Michael, and E.M. Thomas, *Orthogonal Self-Assembly on Colloidal Gold-Platinum Nanorods*. Advanced Materials, 1999. **11**(12): p. 1021.
164. C.W. Kuo, J.J. Lai, K.H. Wei, and P. Chen, *Studies of Surface-Modified Gold Nanowires Inside Living Cells*. Advanced Functional Materials, 2007. **17**(18): p. 3707.
165. K.S. Mayya, D.I. Gittins, A.M. Dibaj, and F. Caruso, *Nanotubes Prepared by Templating Sacrificial Nickel Nanorods*. Nano Letters, 2001. **1**(12): p. 727.
166. M. Tanase, L.A. Bauer, A. Hultgren, D.M. Silevitch, L. Sun, D.H. Reich, P.C. Searson, and G.J. Meyer, *Magnetic Alignment of Fluorescent Nanowires*. Nano Letters, 2001. **1**(3): p. 155.
167. N.I. Kovtyukhova and T.E. Mallouk, *Nanowire p-n Heterojunction Diodes Made by Templated Assembly of Multilayer Carbon-Nanotube/Polymer/Semiconductor-Particle Shells around Metal Nanowires*. Advanced Materials, 2005. **17**(2): p. 187.
168. J. Joo, D.H. Park, M.Y. Jeong, Y.B. Lee, H.S. Kim, W.J. Choi, Q.H. Park, H.J. Kim, D.C. Kim, and J. Kim, *Bright Light Emission of a Single Polythiophene Nanotube Strand with a Nanometer-scale Metal Coating*. Advanced Materials, 2007. **19**(19): p. 2824.
169. D.H. Park, M.-S. Kim, E.H. Cho, S.H. Park, H. Song, D.-C. Kim, J. Kim, and J. Joo, *Luminescent Efficiency and Color for Poly(3-butylthiophene) Nanowires Through Metal Coating: Color CCD Confirmation*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2009. **12**(2): p. K5.

170. D.H. Park, Y.B. Lee, H.S. Kim, D.-C. Kim, J. Kim, and J. Joo, *Partial metal coated light emitting polymers: Direct observation of enhanced photoluminescence*. Synthetic Metals, 2009. **159**(1-2): p. 22.
171. C. Andrea, B. Francesca Di, S. Ripalta, A.R.N. Antonio, C. Roberto, and P. Dario, *Laser Emission from Electrospun Polymer Nanofibers*. Small, 2009. **5**(5): p. 562.
172. Y. Guo, Y. Li, J. Xu, X. Liu, J. Xu, J. Lv, C. Huang, M. Zhu, S. Cui, L. Jiang, H. Liu, and S. Wang, *Fabrication of Homogeneous Hybrid Nanorod of Organic/Inorganic Semiconductor Materials*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(22): p. 8223.
173. M. Marcos, S. Luiz Henrique, G. André, and K. Mauro, *Ultrasound-Assisted Synthesis of Hybrid Vanadium Oxide/Polyaniline Nanowires*. Macromolecular Rapid Communications, 2008. **29**(14): p. 1221.
174. R.J. Tseng, J. Huang, J. Ouyang, R.B. Kaner, and Yang, *Polyaniline Nanofiber/Gold Nanoparticle Nonvolatile Memory*. Nano Letters, 2005. **5**(6): p. 1077.
175. K. Myungchan, Y. Shufang, L. Naichao, and R.M. Charles *Nanowell-Array Surfaces*. Small, 2005. **1**(1): p. 69.
176. E. Ferain, R. Legras, and K. Ounadjela, *Procédé de création de pores dans un matériau polymère en feuilles ou une couche polymère telle qu'un film mince d'épaisseur égale à une centaine de nanomètres, préalablement déposée sur un support métallique*, UCL, Editor. 1999: belgium.
177. R.L. E. Ferain, H. Hanot, *Procédé de création de pores et film microporeux*, UCL, Editor. 1999: Belgium.
178. T.D.C. Company, *Chemical resistance of polycarbonate*, Dow plastics.
179. M. Kokonou, A.G. Nassiopoulou, and A. Travlos, *Structural and photoluminescence properties of thin alumina films on silicon, fabricated by electrochemistry*. Materials Science and Engineering B, 2003. **101**(1-3): p. 65.
180. R.N. McDonald and T.W. Campbell, *The Wittig Reaction as a Polymerization Method*. Journal of the American Chemical Society, 1960. **82**(17): p. 4669.
181. R.A. Wessling, *The polymerization of xylylene bisdialkyl sulfonium salts*. Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, 1985. **72**(1): p. 55.
182. M. Herold, J. Gmeiner, and M. Schwoerer, *The thermal conversion of the tetrahydrothiophene-precursor polymer to poly(p-phenylene vinylene)*. Polymers for Advanced Technologies, 1999. **10**(5): p. 251.
183. T.M. Whitney, P.C. Searson, J.S. Jiang, and C.L. Chien, *Fabrication and Magnetic Properties of Arrays of Metallic Nanowires*. Science, 1993. **261**(5126): p. 1316.
184. P. Searson, R. Cammarata, and C. Chien, *Electrochemical processing of metallic nanowire arrays and nanocomposites*. Journal of Electronic Materials, 1995. **24**(8): p. 955.
185. W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, B. Doudin, J. Meier, J.P. Ansermet, and D. Mailly, *Measurements of magnetization switching in individual nickel nanowires*. Physical Review B, 1997. **55**(17): p. 11552.
186. A. Fert and L. Piraux, *Magnetic nanowires*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999. **200**(1-3): p. 338.
187. L. Piraux, S. Dubois, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela, J.M. George, J.L. Maurice, and A. Fert, *Anisotropic transport and magnetic properties of arrays of sub-micron wires*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1997. **165**(1-3): p. 352.
188. M. Motoyama, Y. Fukunaka, T. Sakka, Y.H. Ogata, and S. Kikuchi, *Electrochemical processing of Cu and Ni nanowire arrays*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005. **584**(2): p. 84.

189. C. Schonenberger, B.M.I. van der Zande, L.G.J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Kruger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, and U. Staufer, *Template Synthesis of Nanowires in Porous Polycarbonate Membranes: Electrochemistry and Morphology*. The Journal of Physical Chemistry B, 1997. **101**(28): p. 5497.
190. J.M. Lorcy, F. Massuyeau, P. Moreau, O. Chauvet, E. Faulques, J. Wery, and J.L. Duvail, *Coaxial nickel/poly(p-phenylene vinylene) nanowires as luminescent building blocks manipulated magnetically*. Nanotechnology, 2009. **20**(40): p. 405601.
191. CEMES, *The eels data base*. 1999-2009, site web : <http://www.cemes.fr/~eelsdb/>.
192. E.C. Stoner and E.P. Wohlfarth, *A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1948. **240**(826): p. 599.
193. A. Aharoni and S. Shtrikman, *Magnetization Curve of the Infinite Cylinder*. Physical Review, 1958. **109**(5): p. 1522.
194. L. Néel, *Propriétés d'un ferromagnétique cubique en grains fins*. C. R. Acad. Sc., 1947. **224**: p. 1488.
195. E.H. Frei, S. Shtrikman, and D. Treves, *Critical Size and Nucleation Field of Ideal Ferromagnetic Particles*. Physical Review, 1957. **106**(3): p. 446.
196. A. Aharoni, *Magnetization Curling*. physica status solidi (b), 1966. **16**(1): p. 3.
197. A. Encinas-Oropesa, M. Demand, L. Piraux, U. Ebels, and I. Huynen, *Effect of dipolar interactions on the ferromagnetic resonance properties in arrays of magnetic nanowires*. Journal of Applied Physics, 2001. **89**: p. 6704.
198. A. Encinas-Oropesa, M. Demand, L. Piraux, I. Huynen, and U. Ebels, *Dipolar interactions in arrays of nickel nanowires studied by ferromagnetic resonance*. Physical Review B, 2001. **63**(10): p. 104415.
199. H.A.M. Van den Berg, *Domain structures in soft-ferromagnetic thin-film objects (invited)*. Journal of Applied Physics, 1987. **61**(8): p. 4194.
200. L. Clime, P. Ciureanu, and A. Yelon, *Magnetostatic interactions in dense nanowire arrays*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2006. **297**(1): p. 60.
201. R. Ferré, K. Ounadjela, J.M. George, L. Piraux, and S. Dubois, *Magnetization processes in nickel and cobalt electrodeposited nanowires*. Physical Review B, 1997. **56**(21): p. 14066.
202. Henry Alloul, *Physique des électrons dans les solides*. Les éditions de l'école polytechnique Vol. I. Structure de bandes, supraconductivité et magnétisme. 2007, Paris.
203. M. Zheng, L. Menon, H. Zeng, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, R.D. Kirby, and D.J. Sellmyer, *Magnetic properties of Ni nanowires in self-assembled arrays*. Physical Review B, 2000. **62**(18): p. 12282.
204. H. Zeng, M. Zheng, R. Skomski, D.J. Sellmyer, Y. Liu, L. Menon, and S. Bandyopadhyay, *Magnetic properties of self-assembled Co nanowires of varying length and diameter*. Physical Review B, 2000. **62**(18): p. 12282.
205. G.T.A. Huysmans, J.C. Lodder, and J. Wakui, *Magnetization curling in perpendicular iron particle arrays (alumite media)*. Journal of Applied Physics, 1988. **64**(4): p. 2016.
206. L. Piraux, S. Dubois, J.L. Duvail, K. Ounadjela, and A. Fert, *Arrays of nanowires of magnetic metals and multilayers: Perpendicular GMR and magnetic properties*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1997. **175**(1-2): p. 127.
207. J. Crangle, *The magnetic properties of solids*, ed. B.R. Coles. Vol. 6. 1977, London: Edward Arnold.
208. B.D. Cullity and C.D. Graham, *Introduction to magnetic materials*, A.-W.P. Comp., Editor. 1972. p. 229.

209. S. Dubois, J. Colin, J.L. Duvail, and L. Piraux, *Evidence for strong magnetoelastic effects in Ni nanowires embedded in polycarbonate membranes*. Physical Review B, 2000. **61**(21): p. 14315.
210. P.M. Adler, *Electrokinetic phenomena in porous media and around aggregates*, in *surface of nanoparticles and porous materials*, Schwarz J.A. and Contescu C.I., Editors. 1999, Marcel Dekker: New-York. p. 787.
211. S.J. Hurst, E.K. Payne, L. Qin, and C.A. Mirkin, *Multisegmented One-Dimensional Nanorods Prepared by Hard-Template Synthetic Methods*. Angewandte Chemie International Edition, 2006. **45**(17): p. 2672.
212. J. Wéry, Aarab H., Lefrant, S., Faulques, E., Mulazzi, E., Perego, R., *Photoexcitations in composites of poly(paraphenylene vinylene) and single-walled carbon nanotubes*. Physical Review B, 2003. **67**(11): p. 115202.
213. D.D.C. Bradley, *Precursor-route poly(p-phenylenevinylene): polymer characterisation and control of electronic properties*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1987. **20**(11): p. 1389.
214. D. Comoretto, G. Dellepiane, D. Moses, J. Cornil, D.A. dos Santos, and J.L. Brédas, *Polarized reflectivity spectra of stretch-oriented poly(p-phenylene-vinylene)*. Chemical Physics Letters, 1998. **289**(1-2): p. 1.
215. S. Brazovskii, N. Kirova, and A.R. Bishop, *Theory of electronic states and excitations in PPV*. Optical Materials, 1998. **9**(1-4): p. 465.
216. C. Soci, D. Comoretto, F. Marabelli, and D. Moses, *Anisotropic photoluminescence properties of oriented poly(p-phenylene-vinylene) films: Effects of dispersion of optical constants*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 2007. **75**(7): p. 075204.
217. N.T. Harrison, G.R. Hayes, R.T. Phillips, and R.H. Friend, *Singlet Intrachain Exciton Generation and Decay in Poly(p-phenylenevinylene)*. Physical Review Letters, 1996. **77**(9): p. 1881.
218. F. Massuyeau, H. Aarab, L. Mihut, S. Lefrant, E. Faulques, J. Wery, E. Mulazzi, and R. Perego, *Optical Properties of Poly(para-phenylene Vinylene) and Single-Walled Carbon Nanotube Composite Films: Effects of Conversion Temperature, Precursor Dilution, and Nanotube Concentrations*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(41): p. 15111.
219. Q.G. Zeng, Z.J. Ding, X.D. Tang, and Z.M. Zhang, *Pressure effect on photoluminescence and Raman spectra of PPV*. Journal of Luminescence, 2005. **115**(1-2): p. 32.
220. E. Mulazzi, A. Ripamonti, J. Wery, B. Dulieu, and S. Lefrant, *Theoretical and experimental investigation of absorption and Raman spectra of poly(paraphenylene vinylene)*. Physical Review B, 1999. **60**(24): p. 16519.
221. J. Morgado, R.H. Friend, and F. Cacialli, *Environmental aging of poly(p-phenylenevinylene) based light-emitting diodes*. Synthetic Metals, 2000. **114**(2): p. 189.
222. M. Yan, L.J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M.E. Galvin, and T.M. Miller, *Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence*. Physical Review Letters, 1994. **73**(5): p. 744.
223. L.J. Rothberg, M. Yan, S. Son, M.E. Galvin, E.W. Kwock, T.M. Miller, H.E. Katz, R.C. Haddon, and F. Papadimitrakopoulos, *Intrinsic and extrinsic constraints on phenylenevinylene polymer electroluminescence*. Synthetic Metals, 1996. **78**(3): p. 231.

224. K. Xing, M. Fahlman, M. Lögdlund, A.d.S. Doni, P. Vincent, L. Roberto, B. Jean-Luc, W.G. Richard, and R.S. William, *The interaction of poly (p-phenylenevinylene) with air*. Advanced Materials, 1996. **8**(12): p. 971.
225. M. Yan, L.J. Rothberg, E.W. Kwock, and T.M. Miller, *Interchain Excitations in Conjugated Polymers*. Physical Review Letters, 1995. **75**(10): p. 1992.
226. F. Massuyeau, E. Faulques, H. Athalin, S. Lefrant, J.L. Duvail, J. Wery, E. Mulazzi, and R. Perego, *Steady state and transient photoluminescence in poly-p-phenylene vinylene films and nanofibers*. The Journal of Chemical Physics, 2009. **130**(12): p. 124706
227. M. Yan, L.J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M.E. Galvin, and T.M. Miller, *Spatially indirect excitons as primary photoexcitations in conjugated polymers*. Physical Review Letters, 1994. **72**(7): p. 1104.
228. H. Antoniadis, L.J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M. Yan, M.E. Galvin, and M.A. Abkowitz, *Enhanced carrier photogeneration by defects in conjugated polymers and its mechanism*. Physical Review B, 1994. **50**(20): p. 14911.
229. L.J. Rothberg, M. Yan, F. Papadimitrakopoulos, M.E. Galvin, E.W. Kwock, and T.M. Miller, *Photophysics of phenylenevinylene polymers*. Synthetic Metals, 1996. **80**(1): p. 41.
230. C.J. Collison, L.J. Rothberg, V. Treemanekarn, and Y. Li, *Conformational Effects on the Photophysics of Conjugated Polymers: A Two Species Model for MEH-PPV Spectroscopy and Dynamics*. Macromolecules, 2001. **34**(7): p. 2346.
231. S.A. Arnautov, E.M. Nechvolodova, A.A. Bakulin, S.G. Elizarov, A.N. Khodarev, D.S. Martyanov, and D.Y. Paraschuk, *Properties of MEH-PPV films prepared by slow solvent evaporation*. Synthetic Metals, 2004. **147**(1-3): p. 287.
232. J. Sperling, C. Benesch, L. Kuna, H.F. Kauffmann, and F. Milota, *Effects of excitation tuning on ultrafast exciton dynamics in poly(p-phenylene-vinylene) (PPV)*. Synthetic Metals, 2004. **143**(3): p. 315.
233. D.E. Markov and P.W.M. Blom, *Migration-assisted energy transfer at conjugated polymer/metal interfaces*. Physical Review B, 2005. **72**(16): p. 161401.
234. V. Choong, Y. Park, Y. Gao, T. Wehrmeister, K. Mullen, B.R. Hsieh, and C.W. Tang, *Dramatic photoluminescence quenching of phenylene vinylene oligomer thin films upon submonolayer Ca deposition*. Applied Physics Letters, 1996. **69**(10): p. 1492.
235. U. Lemmer, R.F. Mahrt, Y. Wada, A. Greiner, H. Bassler, and E.O. Gobel, *Time resolved luminescence study of recombination processes in electroluminescent polymers*. Applied Physics Letters, 1993. **62**(22): p. 2827.
236. R.R. Chance, A. Prock, and R. Silbey, *Molecular Fluorescence and Energy Transfer Near Interfaces*, in *Advances in Chemical Physics*, S.A.R. I. Prigogine, Editor. 2007. p. 1.
237. H. Becker, A. Lux, A.B. Holmes, and R.H. Friend, *PL and EL quenching due to thin metal films in conjugated polymers and polymer LEDs*. Synthetic Metals, 1997. **85**(1-3): p. 1289.
238. H. Becker, S.E. Burns, and R.H. Friend, *Effect of metal films on the photoluminescence and electroluminescence of conjugated polymers*. Physical Review B, 1997. **56**(4): p. 1893.
239. A. Moliton, *Optoélectronique moléculaire et polymère : des concepts aux composants*. 2003, Paris: Springer: p. 421.
240. G. Zerbi, C. Castiglioni, S. Sala, and M. Gussoni, *Charge fluxes and electron delocalization in conducting polymers from infrared intensities*. Synthetic Metals, 1987. **17**(1-3): p. 293.

241. H.V. Shah and G.A. Arbuckle, *A Comprehensive Analysis of the Thermal Elimination Reaction in a Poly(p-phenylene vinylene) Precursor*. Macromolecules, 1999. **32**(5): p. 1413.
242. I.B. Martini, A.D. Smith, and B.J. Schwartz, *Exciton-exciton annihilation and the production of interchain species in conjugated polymer films: Comparing the ultrafast stimulated emission and photoluminescence dynamics of MEH-PPV*. Physical Review B, 2004. **69**(3): p. 035204.
243. W.-Y. Chuang, T.-H. Young, D.-M. Wang, R.-L. Luo, and Y.-M. Sun, *Swelling behavior of hydrophobic polymers in water/ethanol mixtures*. Polymer, 2000. **41**(23): p. 8339.
244. Y. Sun, M. Steinhart, D. Zschech, R. Adhikari, G.H. Michler, and U. Gösele, *Diameter-Dependence of the Morphology of PS-b-PMMA Nanorods Confined Within Ordered Porous Alumina Templates*. Macromolecular Rapid Communications, 2005. **26**(5): p. 369.
245. S. Dougherty and J. Liang, *Fabrication of segmented nanofibers by template wetting of multilayered alternating polymer thin films*. Journal of Nanoparticle Research, 2009. **11**(3): p. 743.
246. S. Dougherty and J. Liang, *Core-shell polymer nanorods by a two-step template wetting process*. Nanotechnology, 2009. **20**(29): p. 295301.
247. F.-K. Liu, S.-Y. Hsieh, F.-H. Ko, and T.-C. Chu, *Synthesis of gold/poly(methyl methacrylate) hybrid nanocomposites*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2003. **231**(1-3): p. 31.
248. Y. Sun, Y. Liu, G. Zhao, X. Zhou, Q. Zhang, and Y. Deng, *Controlled formation of Ag/poly(methyl-methacrylate) thin films by RAFT technique for optical switcher*. Materials Chemistry and Physics, 2008. **111**(2-3): p. 301.
249. F. El Haber and G. Froyer, *Transparent polymers and embedding nanoparticles for X-rays attenuation*. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 2008. **43**(3): p. 283.
250. R.H. Friend, G.J. Denton, J.J.M. Halls, N.T. Harrison, A.B. Holmes, A. Köhler, A. Lux, S.C. Moratti, K. Pichler, N. Tessler, K. Towns, and H.F. Wittmann, *Electronic excitations in luminescent conjugated polymers*. Solid State Communications, 1997. **102**(2-3): p. 249.
251. J.M. Leng, S. Jeglinski, X. Wei, R.E. Benner, Z.V. Vardeny, F. Guo, and S. Mazumdar, *Optical probes of excited states in poly(p-phenylenevinylene)*. Physical Review Letters, 1994. **72**(1): p. 156.
252. Z.G. Soos, D.S. Galvão, and S. Etemad, *Fluorescence and excited-state structure of conjugated polymers*. Advanced Materials, 1994. **6**(4): p. 280.
253. B. Kraabel, V.I. Klimov, R. Kohlman, S. Xu, H.L. Wang, and D.W. McBranch, *Unified picture of the photoexcitations in phenylene-based conjugated polymers: Universal spectral and dynamical features in subpicosecond transient absorption*. Physical Review B, 2000. **61**(12): p. 8501.

Annexes

Annexe 1

Synthèse du précurseur du PPV

Les réactifs utilisés pour la synthèse du PPV à partir d'un précurseur soluble contenant du tétrahydrothiophène sont le α - α' -para-dichloroxyène (DCX) (98%, *bp* 222°C) et le tétrahydrothiophène (THT) (99°C, *bp* 119°C) de chez Aldrich-Chimie (Figure A1-1).

Le α - α' -para-dichloroxyène se présente sous forme de cristaux blancs. Il est mélangé dans un ballon tricol à un mélange d'eau et de méthanol 0,75 M et de tétrahydrothiophène 3,75 M. La dissolution intervient vers 35°C après introduction du tétrahydrothiophène. La solution est chauffée à reflux sous agitation magnétique. La réaction des atomes de chlores sur le α - α' -para-dichloroxyène par le tétrahydrothiophène se fait à température constante (50°C). Elle aboutit à la formation d'un sel de bi-sulfonium. Lorsque la concentration en monomère augmente, la solution tend à jaunir. Après plusieurs heures, une fraction de méthanol est extraite de la solution par distillation.

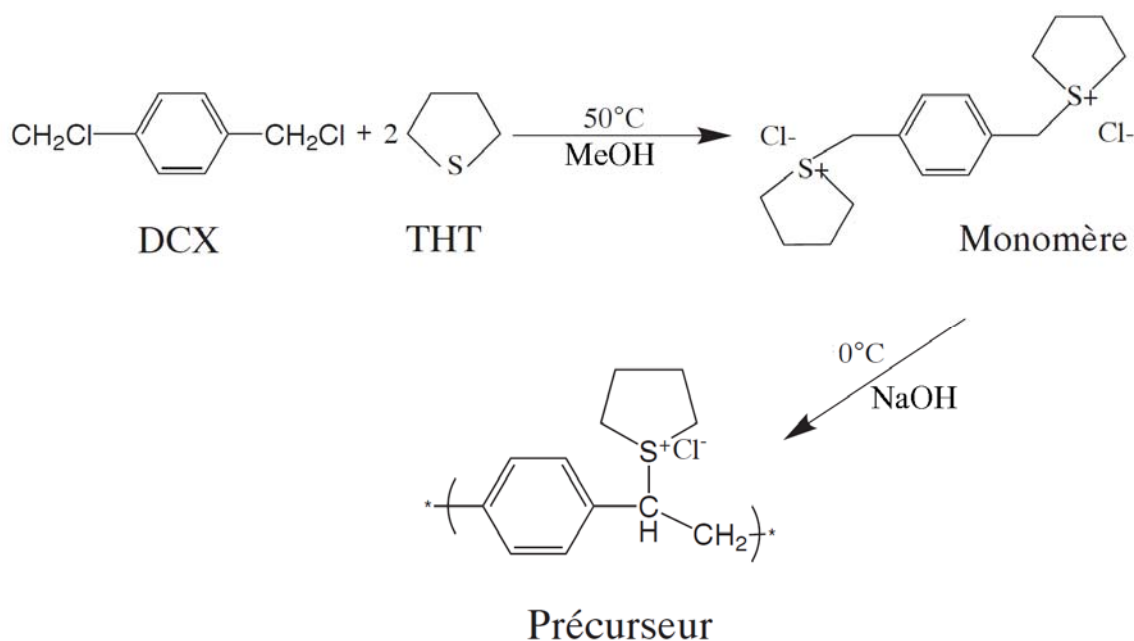


Figure A1-1 Schéma réactionnel de la synthèse du poly(p-xylylenebis(tétrahydrothiophenium chloride)) : précurseur du PPV.

La cristallisation du monomère est obtenue par précipitation à 0°C dans l'acétone distillé, refroidi dans la glace fondue. Le précipité blanc est séché à l'aide d'une trompe à eau et sur papier filtre. La purification du monomère peut-être améliorée en redissolvant le produit et en le recristallisant. Le rendement est de 80% et le point de fusion du monomère est de $\approx 150^\circ\text{C}$. Notons que Aldrich-chimie vend depuis 1994 ce monomère sous le nom commercial : p-xylylenebis (tétrahydrothiophenium chloride), avec une pureté de 90% et un point de fusion compris entre 162 et 168°C.

Le monomère séché est ensuite dissous dans un mélange de solvants polaire (eau, méthanol...). La solution peut être filtrée sur un verre frité muni d'un filtre de 0,2 μm , afin d'éliminer les cristaux de monomère non dissous, les éventuelles impuretés, etc.

La polymérisation, ou réaction de condensation, est réalisée en présence d'ions hydroxydes, c'est à dire en milieu basique afin « d'arracher » des hydrogènes aux carbones externes hybridés sp^3 . La base, la soude dans notre cas, est introduite goutte à goutte dans la solution à 0°C au delà de la limite stœchiométrique sous barbotage d'azote gazeux et agitation. Durant l'addition de la soude, la viscosité de la solution augmente ce qui indique la formation d'un polymère de haut poids moléculaire. La réaction est arrêtée en neutralisant l'excès de soude par de l'acide chlorhydrique afin de se rapprocher d'un pH neutre.

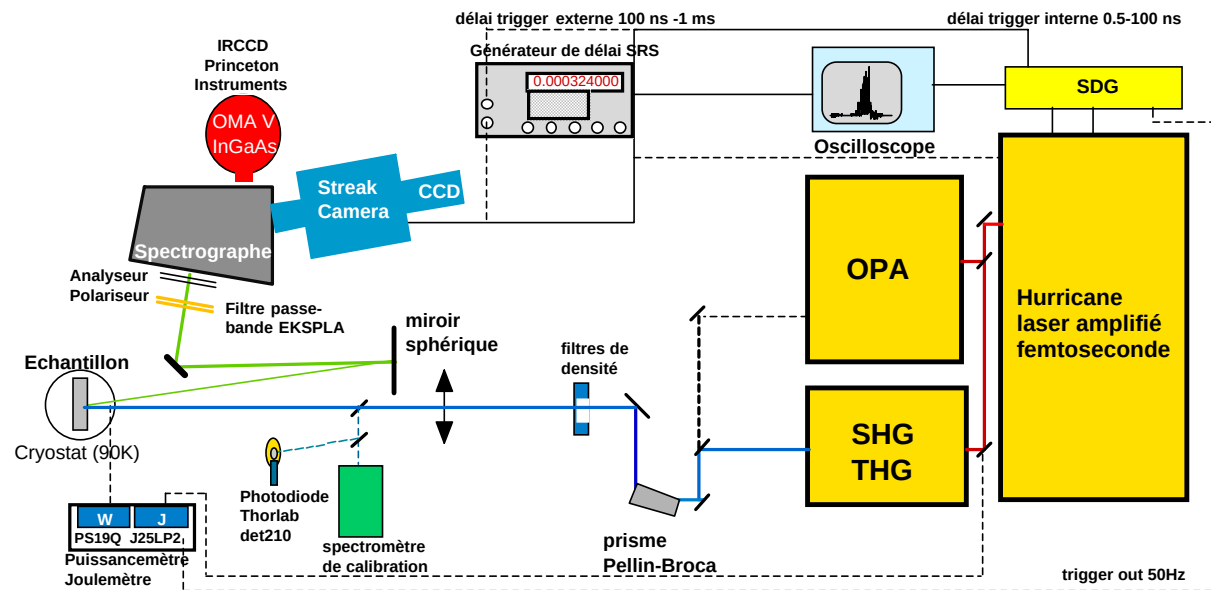
La solution, qui tend à jaunir légèrement, spontanément, à la lumière, est dialysée à l'aide d'une membrane en cellulose (Spectra/por : 12-40000), dans un bain d'eau déionisée et/ou distillée, durant plusieurs jours afin d'éliminer les excès de réactifs, d'acide, les oligomère de faibles poids moléculaire...

Il est nécessaire d'opérer dans des conditions dans lesquelles les différentes solutions sont diluées afin d'éviter une augmentation de la viscosité pouvant aller jusqu'à la formation de gels jaunâtres difficilement solubles par la suite.

Annexe 2

Dispositif de spectroscopie de photoluminescence résolue en temps

Il convient de noter que le montage utilisé a été modifié depuis les mesures effectuées pendant la thèse de F. Massuyeau.



Le montage se compose des éléments suivants :

Chaîne laser Hurricane Spectra-Physics comprenant

- (i) un oscillateur femtoseconde MaiTai Ti :saphir cadencé à 80Mhz, 100fs, accordable $\lambda = 750-850$ nm, $P_{moyenne}$ 700mW, tempéré à 21°C par chiller,
- (ii) un amplificateur régénératif Ti :saphir cadences 1kHz à 1Hz, 100fs $P_{moyenne}$ 1W, diamètre de faisceau 6 mm, tempéré à 20°C par chiller.

Amplificateur paramétrique optique (OPA) accordable de 300 nm-3 μ m, énergie de 2.1-75 μ J.

Module pour génération de seconde et triple harmoniques (SHG/THG) $\lambda/2$ et $\lambda/3$.

Générateur de délai synchronisé interne (SDG) pour la gamme 500 ps-100 ns.

Générateur de délai externe (Stanford Research Systems) pour la gamme 100ns-1ms.

Contrôleur Molectron puissance-mètre et Joule-mètre (sur faisceau défocalisé) équipé de deux sondes PS19Q (puissance moyenne reçue) et J26LP2 (énergie/impulsion reçue).

Oscilloscope Lecroy 1GHz.

Spectrographe imageur Oriel MS200i avec réseau de 600 traits/mm.

Caméra à balayage de fente Hamamatsu C7700 gammes de 500 ps à 1ms couplée à une caméra CCD OrcaII refroidie par effet Peltier à -60°C, pilotée par programme HPD-TA.

Détecteur CCD InGaAs proche infrarouge Princeton Instruments OMAV 800nm-1.6 μ m refroidi à l'azote liquide pour mesure de PL stationnaire infrarouge.

Photodiode Thorlab det210.

Spectromètre de calibration fibré Getspec.

Eléments optiques: prisme de Pellin-Broca pour séparer les raies laser excitatrices en sortie d'OPA ou du SHG/THG ; filtres de densité optique pour faire varier la fluence reçue par l'échantillon ; filtres passe-bande EKSPLA pour empêcher les raies laser de rentrer dans les détecteurs ; lentille de focalisation sur échantillon ; miroir sphérique collecteur de photoluminescence (diamètre 50 mm, CS 400mm) ; miroir de renvoi vers le spectrographe.

La caméra à balayage de fente permet d'imager la PL simultanément en 3D: énergie, temps, intensité sur les gammes temporelles spécifiées plus haut. Les spectres et cinétiques présentés dans ce travail proviennent de régions d'intérêt (ROI) sélectionnées sur les images. Dans la plupart des cas la ROI choisie est l'image totale.

Annexe 3

Modèle utilisé pour simuler les déclins

Les états photo-excités peuvent se recombiner en suivant deux processus en compétition. Le processus radiatif, pour lequel le retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission lumineuse et le processus non radiatif qui n'engendre pas de luminescence. L'efficacité de luminescence est donc déterminée par la proportion relative des deux processus. Plus le temps nécessaire pour recombiner les espèces photogénérées via le canal non radiatif est faible devant celui requis par le canal radiatif, plus le déclin de luminescence est rapide. Pour simplifier le modèle, on suppose un seul type d'espèces excitées qui n'interagissent pas entre elles (processus de déclin monomoléculaire). Dès lors on peut décrire les taux de déclins radiatifs et non radiatifs à l'aide des constantes k_r et k_{nr} , respectivement.

Le taux de déclin de N excitations engendrées par une impulsion courte de lumière est alors :

$$\frac{dN}{dt} = -(k_r + k_{nr}) \cdot N$$

Le déclin de luminescence est exponentiel avec une constante de temps τ définit de la manière suivante :

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

Le rendement quantique Φ défini comme la fraction d'espèces photogénérées émettant radiativement est :

$$\Phi = \frac{b \cdot k_r}{k_r + k_{nr}}$$

avec b : la fraction de photons absorbés générant une espèce émissive.

La détermination du rendement quantique et du temps de vie des espèces τ permet donc de calculer τ_r et τ_{nr} .

Bien que les études sur le PPV et ses dérivés soient nombreuses au sein de la littérature, il existe toujours une controverse concernant la nature (interchaînes et intrachaînes) et la proportion des espèces photogénérées [225, 250-252]. Néanmoins, il a été montré récemment par spectroscopie résolue en temps que les premières espèces photogénérées sont principalement de nature excitonique et intrachaîne [242, 253]. Par la suite nous considérerons donc $b=1$.

L'utilisation d'une simple exponentielle ne permet pas de reproduire les données sur la gamme de temps (0 à 1 ns). Ceci suggère la présence de multiples déclins excitoniques comme on peut s'y attendre pour les films minces de polymères conjugués. En revanche, la

cinétique des déclins est bien reproduite à l'aide de deux exponentielles couplées et convoluées à une impulsion laser $G(t)$ de la manière suivante :

$$\frac{dn_1}{dt} = G(t) - n_1 \cdot k_1, \quad \frac{dn_2}{dt} = n_1 \cdot k_1 - n_2 \cdot k_2$$

n_1 et n_2 sont les populations excitées et k_1 ($=1/\tau_1$) et k_2 ($=1/\tau_2$), les taux de déclin pour chaque espèce.

La réponse laser $G(t)$ est une fonction gaussienne de largeur σ et dont le maximum d'intensité I est situé en t_0 , son expression est :

$$G(t) = \frac{I}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp - \frac{(t - t_0)^2}{2 \cdot \sigma^2}$$

Dans ce modèle, les populations des niveaux 1 et 2 sont couplées dans le but de prendre en compte les mécanismes de migration depuis les segments conjugués court vers les segments conjugués longs. Les espèces photogénérées peuplant le niveau 1 (élevé) migrent vers les défauts et relaxent rapidement vers le niveau d'énergie 2 avec une constante de temps τ_1 . Les charges photo-excitées sur le niveau 2 sont moins mobiles et possèdent donc un temps de vie plus long caractérisé par τ_2 .

La population totale d'espèces excitées est donnée par $n = A_1 \cdot n_1 + A_2 \cdot n_2$, où A_1 et A_2 sont proportionnels à l'intensité de photoluminescence de chaque population (facteurs pré-exponentiels).

Il est également intéressant de définir le temps de déclin moyen pour obtenir une tendance des temps de migration des espèces.

$$\tau_{\text{moy}} = \frac{A_1 \tau_1^2 + A_2 \tau_2^2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2}$$

Pour plus de clarté, les poids P_1 et P_2 seront donnés en pourcentage relatif pour chaque population n_1 et n_2 qui contribuent au temps de déclins selon :

$$P_i(\%) = \frac{A_i \cdot \tau_i}{\sum A_i \cdot \tau_i}$$

A partir de ces considérations, il est possible de déterminer les temps de vie radiatifs et non radiatifs de la manière suivante :

$$\tau_r = \frac{\tau_{\text{moy}}}{\Phi} \quad \text{et} \quad \tau_{nr} = \frac{\tau_{\text{moy}}}{(1 - \Phi)}$$

Etude de nanofils coaxiaux de cœur nickel et gaine Poly (p-phénylène vinylène) pour la manipulation magnétique d'objets luminescents

Les nanostructures organiques constituent un domaine d'étude très actif qui concerne potentiellement de nombreuses nanotechnologies. A l'interface Matériaux et Nanophysique, nous avons élaboré et étudié des nanofils hybrides polymère-métal en géométrie coaxiale. Cette géométrie permet notamment de profiter du renfort mécanique du cœur en métal pour pallier la faible tenue mécanique des nanofibres de polymères. Les nanofils élaborés ont un cœur en Nickel et une gaine en polyphénylvinylène (PPV), polymère photoluminescent. Nous avons également synthétisé des nanofils coaxiaux Polyméthylmetacrylate (PMMA) /PPV.

La fabrication de ces nanofils combine les techniques d'imprégnation et de dépôt électrochimique à l'intérieur de nanopores (méthode template). La structure coaxiale de type cœur-gaine de ces nano-objets a été montrée par les techniques de microscopie électronique.

Les effets physiques induits par la morphologie de ces nanofils coaxiaux (échelle nanométrique et structure cœur-gaine) sur leurs propriétés magnétiques et d'émission optique sont étudiés. L'examen des propriétés optiques révèle un décalage vers le bleu de la photoluminescence attribué à la nature tubulaire des nanofibres de PPV. La synthèse du cœur métallique engendre une perte importante de luminescence dont l'origine est discutée.

Ces nanofils hybrides montrent un comportement ferromagnétique avec un axe de facile aimantation orienté suivant l'axe des nanofils. La manipulation magnétique et le transfert sur substrat de ces briques élémentaires multifonctionnelles ont été réalisés.

Coaxial core (nickel)-shell (Poly (p-phenylene vinylene)) nanowires as photoluminescent building blocks for magnetic manipulation

An important part of nanotechnology concerns the elaboration of organic nanomaterials in relation with their numerous applications. Devices with enhanced capabilities can be prepared by combining and assembling novel nanostructured materials which act as building blocks (bottom-up strategy). At the interface between material science and nanophysics, coaxial hybrid metal-polymer nanowires have been developed. These successfully synthesised nanowires own a nickel core and a poly(p-phenylene vinylene) (PPV) shell. Coaxial Poly (methyl methacrylate) (PMMA)/PPV have also been effectively produced.

A template-based strategy has been developed which combines a wet-chemical technique and electrodeposition within nanoporous membranes. Morphological, structural and chemical characterization by means of electron microscopy and related techniques demonstrate unambiguously that coaxial nickel/PPV nanowires have been successfully synthesized. Moreover, modification of their optical and magnetic properties due to the nanoscale and the core-shell structure has been studied. The nickel-PPV nanowires exhibit a slightly blueshifted photoluminescence (PL), which is directly related to the tubular morphology of the PPV shell. The effect of the nickel core on the PL intensity of the PPV shell is discussed. The nanowires exhibit a ferromagnetic behaviour with a magnetization easy axis along the wire axis. These magnetic properties as well as the mechanical reinforcement of the polymer nanotube by the metallic core allow the magnetic manipulation of the nanowires. It opens the way to use this kind of system as multifunctional building blocks for bio-applications for example.