



**INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE  
GRENOBLE**



**ECOLE NATIONAL  
POLYTECHNIQUE D'ALGER**



**LABORATOIRE D'ELECTROCHIMIE  
ET DE PHYSICO-CHIMIE DES  
MATÉRIAUX ET DES INTERFACES**

*Projet de Fin d'Etude pour l'obtention  
de Diplôme d'ingénieur d'état de l'Ecole Nationale  
Polytechnique d'Alger  
Spécialité : Génie de Métallurgie*

*Polymérisation localisée du pyrrole sur des  
couches minces de dioxyde de titane-  
Caractérisation photoélectrochimique*

**Présenté par :**

**Yacine BOULFRAD**

**Encadré par :**

**Dr. M.E DJEGHLAL**

**Dr. A. DENOYELLE**

**Année universitaire : 2005/2006**

# *Remerciements*

J'adresse mes remerciements à Monsieur Eric VIEIL, Directeur du Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI), pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je tiens aussi à remercier Monsieur Mohamed El Amine DJEGHLAL, Chef de Département de Métallurgie à l'École Nationale Polytechnique d'Alger d'avoir accepté de superviser mon Projet de Fin d'Étude et de l'aide qu'il m'a apportée lors des procédures d'obtention de visa.

Je remercie vivement Monsieur Alain DENOYELLE, Maître de Conférences à l'INP Grenoble, qui fut le maître d'œuvre de ce stage. Au cours des quatre mois que j'ai passé à son contact, il m'a fait bénéficier de sa remarquable culture scientifique et m'a formé à la rigueur que nécessite un travail de recherche.

Je remercie également Monsieur Didier DELABOUGLISE, responsable de l'équipe Photo et Opto-Electrochimie, pour son accueil au sein de son équipe et ses encouragements.

J'adresse mes remerciements à Monsieur David RIASSETTO, pour son aide précieuse lors de la réalisation des couches minces de  $TiO_2$  au sein de Laboratoire des Matériaux et Génie Physique (LMGP).

Je tiens à remercier Monsieur Yves WOUTERS, pour sa collaboration lors des manip de la Micro-PhotoElectroChimie au Laboratoire de Thermodynamique et de Physico-Chimie Métallurgiques (LTPCM).

Mes remerciements vont également à Monsieur Pierre BOUVIER, pour sa contribution, ses conseils avisés et ses discussions scientifiques lors de mes manip de spectroscopie Raman.

Je souhaite aussi remercier mon frère Samir et sa femme, ainsi que Fouad et Toufik pour leur aide et leurs encouragements. Merci aussi à mon frère Fayssal pour son soutien et sa bonne humeur durant la période de stage.

Enfin, je tiens à remercier tous les thésards et stagiaires que j'ai rencontré au cours de ce stage pour l'ambiance qu'ils ont apportés au laboratoire : Aziz, Lynda, Maël, Marius, Paolo, Philippe, Sophie et Virginia.

## Résumé

Le but de notre travail a été de localiser des dépôts de polypyrrole sur des couches minces de dioxyde de titane dans une optique de réaliser des biocapteurs. Dans la première partie nous avons réalisé les couches minces de  $TiO_2$  par la méthode Sol-Gel et la technique du spin-coating. La deuxième partie a été consacrée à la caractérisation de nos couches par la macro-photoélectrochimie, et les techniques d'imagerie micro-photoélectrochimique et de microscopie Raman. Enfin, nous avons polymérisé le pyrrole sur nos couches par la macro-photoélectrochimie et nous sommes parvenus à localiser d'autres dépôts de polypyrrole à l'échelle du micron par la micro-photoélectrochimie.

## Mots clefs

Dioxyde de titane,  $TiO_2$ , semiconducteur, polypyrrole, polymérisation, Sol-Gel, photoélectrochimie, micro-photoélectrochimie.

## Abstract

The aim of our work was to locate deposits of polypyrrole on thin layers of titanium dioxide in order to make biosensors. In the first part we carried out the preparation of thin layers of  $TiO_2$  with the Sol-Gel method and the spin-coating technique. The second part was devoted to the characterization of our layers by macro and micro-photoelectrochemistry and also by Raman microscopy. Lastly, we polymerized the pyrrole on our layers by macro-photoelectrochemistry and we succeeded into locating other deposits of polypyrrole on a micron scale by the micro-photoelectrochemistry.

## Key words

Titanium dioxide,  $TiO_2$ , semiconductor, polypyrrole, polymerisation, Sol-Gel, photoelectrochemistry, micro-photoelectrochemistry.

## ملخص

كان الهدف من هذا العمل وضع متعدد البيروول بصفة محددة على طبقات رقيقة من ثاني أكسيد التيتان لغرض إنجاز مستقبل بيولوجي. في المرحلة الأولى أنجزنا الطبقات الرقيقة لثاني أكسيد التيتان بطريقة صول جال وتقنية سبين كوتين. المرحلة الثانية كانت مخصصة لمعرفة خصائص طبقاتنا بالماكروفتووالكتروكيمياة وتقنية صور الميكروفتووالكتروكيمياة إضافة إلى تقنية مجهر رامن. ختاماً قمنا بتجميع البيروول على طبقاتنا الرقيقة بالماكروفتووالكتروكيمياة ونجحنا في تحديد توضعات أخرى لمتعدد البيروول بدرجة الميكرون بالميكروفتووالكتروكيمياة.

## الكلمات المفاتيح

ثاني أكسيد التيتان،  $TiO_2$ ، نصف ناقل، متعدد البيروول، صول جال، الفوتوالكتروكيمياة، الميكروفتووالكتروكيمياة.

# *Sommaire*

---

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I- Notions sur les semiconducteurs et la Photoélectrochimie.....</b>	<b>3</b>
1. <i>Les matériaux semi-conducteurs.....</i>	4
a) Généralités.....	4
b) Effet de taille quantique.....	5
2. <i>Principe de la photoélectrochimie.....</i>	6
a) principe général.....	6
b) Interface semiconducteur/électrolyte à l'obscurité.....	7
c) Interface semiconducteur/électrolyte sous lumière.....	8
3. <i>Le dioxyde de titane, un matériau photocatalytique.....</i>	9
a) Les propriétés physico-chimiques de TiO <sub>2</sub> .....	9
b) Les principales utilisations.....	10
c) Mécanisme réactionnel de la photocatalyse par TiO <sub>2</sub> .....	11
<b>Chapitre II- Descriptions expérimentales.....</b>	<b>12</b>
1. Réalisation des couches minces de TiO <sub>2</sub> .....	13
2. Les dispositifs photoélectrochimiques.....	14
3. Les cellules photoélectrochimiques.....	16
4. La micro-photoélectrochimie (MPEC) .....	21
5. La microscopie Raman.....	24
<b>Chapitre III- Caractérisation photoélectrochimique.....</b>	<b>26</b>
1. Photocaractérisation en énergie.....	27
a) <i>Les facteurs ayant une influence sur le photocourant.....</i>	27

b) <i>Détermination du gap</i> .....	30
2. Photocaractérisation en potentiel.....	31
3. Étude micro-photoélectrochimique.....	32
4. Caractérisation par la spectroscopie Raman.....	36
<b>Chapitre IV- Polymérisation du pyrrole</b> .....	40
1. Notions générales sur les polymères conducteurs et le polypyrrole.....	41
2. Polymérisation du pyrrole par la macro-photoélectrochimie.....	43
3. Polymérisation du pyrrole par la micro-photoélectrochimie.....	46
<b>Conclusions et Perspectives</b> .....	48
<b>Annexe 1:</b> Présentation de laboratoire (LEPMI) .....	50
<b>Annexe 2:</b> Définition et principe de fonctionnement d'un biocapteur.....	56
<b>Bibliographie</b> .....	59

# *Introduction*



Les biocapteurs\* ont attiré un grand intérêt ces dernières années en raison de leurs applications prometteuses dans divers champs tels que le domaine médical, l'industrie alimentaire, l'environnement, le domaine militaire, etc. Le développement d'un biocapteur nécessite l'optimisation de deux composantes: une partie biosélective (couche sensible), et un système transducteur.

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au développement du système transducteur en optimisant sa surface pour capter plusieurs composants biologiques en même temps. Ceci peut être atteint en localisant le dépôt d'un polymère conducteur (le polypyrrole dans notre cas) sur un semiconducteur ( $\text{TiO}_2$  dans notre travail).

L'objectif de ce travail a donc été de montrer la possibilité de localiser des dépôts de polypyrrole de dimensions micrométriques sur des couches minces de dioxyde de titane afin de pouvoir immobiliser à terme plusieurs types de biorécepteurs sur un même transducteur.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres et présente les résultats obtenus durant les quatre mois de stage qui a été effectué au sein de l'équipe Photo et Opto-Electrochimie (POE) du laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) de l'INP Grenoble, associé au CNRS.

Le premier chapitre constitue une revue bibliographique sur les semiconducteurs et la photoélectrochimie. Après avoir décrit quelques généralités sur les semiconducteurs, nous présenterons des notions de photoélectrochimie ainsi que les propriétés physico-chimiques de  $\text{TiO}_2$ , ses principales utilisations et son mécanisme réactionnel.

Dans le chapitre II, nous présenterons les méthodes expérimentales qui permettent de réaliser les couches minces de  $\text{TiO}_2$  de nos échantillons, ainsi que les techniques pour les caractériser : la macro-photoélectrochimie, la micro-photoélectrochimie et la microscopie Raman.

Le chapitre III sera consacré à la caractérisation de nos échantillons avec les techniques déjà citées. Nous nous sommes intéressés principalement à caractériser les propriétés physico-chimiques de nos couches semiconductrices de  $\text{TiO}_2$ .

Au cours du chapitre IV, nous montrerons l'intérêt des polymères conducteurs et en particulier le polypyrrole, et nous présenterons nos tentatives de polymériser le pyrrole par la macro-photoélectrochimie et de localiser ce dépôt par la micro-photoélectrochimie. Nous présenterons également une analyse de nos résultats et des caractéristiques des dépôts réalisés.

---

\* Définition et principe de fonctionnement dans l'annexe 2

*Chapitre I- Notions sur les  
semiconducteurs et  
la Photoélectrochimie*

## I-1. Les matériaux semi-conducteurs

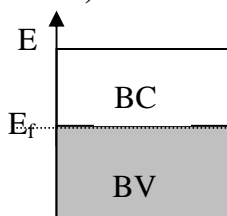
### I-1.a Généralités [1]

Les semiconducteurs sont des corps dont la résistivité est intermédiaire entre celle des conducteurs et celle des isolants.

Lorsque la température s'élève, sous l'effet de l'agitation thermique, des électrons réussissent à s'échapper et participent à la conduction. Ce sont les électrons situés sur la couche la plus éloignée du noyau qui sont impliqués dans les liaisons covalentes. Dans le cristal, ces électrons se situent dans une bande d'énergie appelée bande de valence. Les électrons qui peuvent participer à la conduction possèdent une énergie appartenant à la bande de conduction. Entre la bande de valence et la bande de conduction peut se situer une bande d'énergie interdite (ou gap  $E_g$ ). Pour franchir cette bande interdite l'électron doit acquérir de l'énergie (chaleur, photon...). Pour les isolants la bande interdite est quasi infranchissable, pour les conducteurs elle est inexistante. Les semi-conducteurs ont une bande interdite assez étroite.

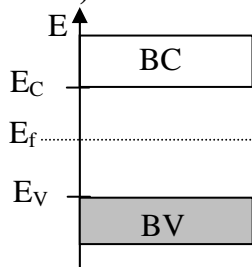
$E_c$  et  $E_v$  représentent respectivement le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence. Le niveau de Fermi est l'énergie moyenne des porteurs de charges électroniques. Il correspond au potentiel électrochimique des électrons dans le solide. On peut distinguer deux situations:

a)  $E_c = E_v$  :



Une partie d'une bande d'énergie permise est occupée par les électrons, le niveau de Fermi est situé dans cette bande; les électrons peuvent avec très peu d'énergie se délocaliser sur l'ensemble du réseau cristallin pour participer à la conduction électronique dans le solide. Le matériau est conducteur métallique.

b)  $E_c > E_v$  :



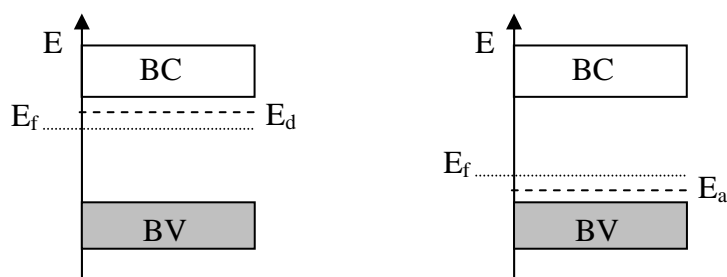
La bande de conduction est presque vide alors que la bande de valence est quasi remplie, elles sont séparées par une bande d'énergie interdite de largeur  $E_g = E_c - E_v$ .

Il faut fournir une énergie supérieure à  $E_g$  pour qu'un électron puisse participer à la conduction électrique.

On dit que le matériau est semiconducteur si  $E_g$  est inférieur à 5eV, ex Si, Ge,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,..., sinon, le matériau est considéré comme isolant.

Lorsque la concentration des électrons,  $n$ , dans la bande de conduction BC est égale à la concentration des trous,  $p$ , dans la bande de valence, le semiconducteur est dit *intrinsèque*. Dans ce cas le niveau de Fermi est au milieu de la bande interdite, et la conductivité électronique est très faible.

En introduisant des impuretés dans le solide, le semiconducteur devient *extrinsèque* et cela conduit à l'existence de nouveaux niveaux d'énergie permis dans la bande interdite, donneurs d'électrons à la bande de conduction  $E_d$ , ou accepteurs d'électrons de la bande de valence  $E_a$ . Dans ce cas,  $n$  devient différent de  $p$ . Si les porteurs de charge majoritaires sont des électrons  $n > p$ , son niveau de Fermi se rapproche de la bande de conduction, et le semiconducteur est dit de type n. Par contre si les porteurs majoritaires sont les trous  $p > n$ , son niveau de Fermi se rapproche de la bande de valence, alors: le semiconducteur est de type p.



Semiconducteur de type n

Semiconducteur de type p

Ainsi,  $\text{TiO}_2$  est un semiconducteur extrinsèque de type n. Toutefois, ses propriétés électroniques ne proviennent pas d'un dopage mais de défauts structuraux (lacunes d'oxygène). Ses propriétés physico-chimiques, ses utilisations et ses mécanismes réactionnels seront traités dans la troisième partie de ce chapitre.

### I-1.b Effet de taille quantique

Lorsque le matériau semiconducteur est nanoparticulaire (diamètre inférieur à quelques dizaines de nanomètres), la théorie des bandes présentée dans le paragraphe précédent, et faisant l'hypothèse que le cristal est infini, doit être adaptée car le nombre d'atomes des cristallites devient inférieur à quelques milliers. L'extension du recouvrement des orbitales atomiques dans le cristal diminue, les bandes d'énergie s'amincissent, la situation est une situation intermédiaire entre niveaux discrets et bandes d'énergie (Figure I-1)

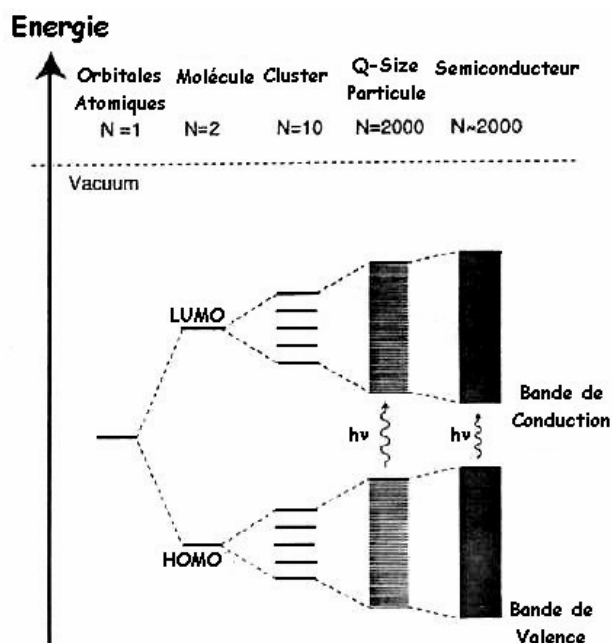


Figure I-1: **Modélisation des bandes d'énergie en fonction de la taille du cristal** [2]

Comme conséquence, le gap deviendra plus important avec l'amincissement des bandes d'énergie. Ce phénomène s'appelle *l'effet de taille quantique*.

## I-2. Principe de la photoélectrochimie [3]

### I-2.a principe général

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

On peut faire varier trois paramètres en photoélectrochimie: la longueur d'onde (ou l'énergie) du faisceau incident, le potentiel auquel est polarisé l'électrode, et la fréquence à laquelle est haché ce faisceau. On peut réaliser donc trois types d'expériences.

#### 1. Photocaractéristiques en énergie

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

- permet de déterminer le gap du semi-conducteur

- permet d'obtenir le rendement quantique du matériau (rapport nombre d'électrons collectés/ nombre de photons incidents).

### 2. photocaractéristiques en potentiel

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

- permet de déterminer le type de semi-conducteur (type n ou p).
- permet de déterminer le potentiel de Bandes Plates et dans les cas favorables, la concentration en porteur majoritaire.
- permet d'obtenir le rendement quantique du matériau (à une énergie donnée)

### 3. photocaractéristiques en fréquence

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

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

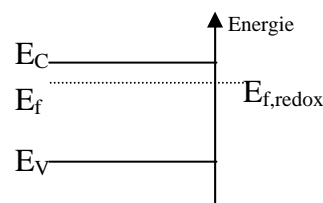
## I-2.b Interface semiconducteur/électrolyte à l'obscurité

Pour que l'équilibre entre un semiconducteur et un électrolyte soit atteint, il faut que les potentiels électrochimiques (niveau de Fermi) soient égaux.

Cette égalisation correspond pratiquement à l'alignement du niveau de Fermi du semiconducteur sur celui du couple redox, qui se traduit par une modification des profils énergétiques et de la répartition des charges dans chacune des phases au voisinage de l'interface. Dans le semiconducteur, la variation de charge va s'effectuer dans "la région de charge d'espace W" et dans l'électrolyte, la variation de charge s'effectue dans la double couche d'Helmholtz.

Pour un semiconducteur de type n, on distingue trois situations [4]:

a)  $E_{f,SC} = E_{f,redox}$  ;

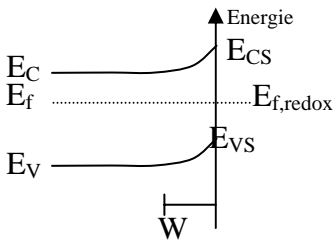


**Situation de bandes plates :**

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

b)  $E_{f,SC} > E_{f,redox}$  ;

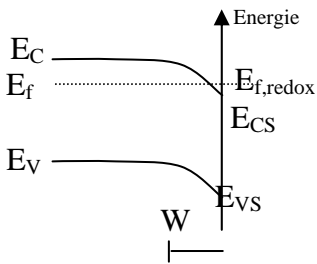
**Situation d'appauvrissement :**



Les porteurs majoritaires (dans notre cas, les électrons) se déplacent vers l'électrolyte et donc vers le niveau énergétique le plus bas, sachant que les bords de bandes de valence  $E_{VS}$  et de conduction  $E_{CS}$  en surface restent fixes en énergie. La région de charge d'espace  $W$  est en situation d'appauvrissement.

c)  $E_{f,SC} < E_{f,redox}$  ;

**Situation d'accumulation :**



Dans ce cas la région de charge d'espace  $W$  est enrichie en électrons, ce qui correspond une accumulation des porteurs des charges.

Pour le semiconducteur de type p, on est en situation d'appauvrissement quand  $E_{f,SC} < E_{f,redox}$  et en situation d'accumulation quand  $E_{f,SC} > E_{f,redox}$ .

### I-2.c Interface semi-conducteur / électrolyte sous lumière

Une création de paires électrons-trous est engendrée lorsque le semi-conducteur est éclairé par un flux de photons dont l'énergie est supérieure à son gap. Des électrons ont obtenu l'énergie de photon et traversent la bande interdite vers la bande de conduction en laissant des trous dans la bande de valence.

En circuit ouvert, il ne peut pas y avoir écoulement des charges photogénérées comme le montre la figure I-2.

Les électrons et les trous ont une tendance à disparaître par un processus de recombinaison soit directement, soit par des pièges (impuretés, défauts cristallins), soit en surface ou en volume.

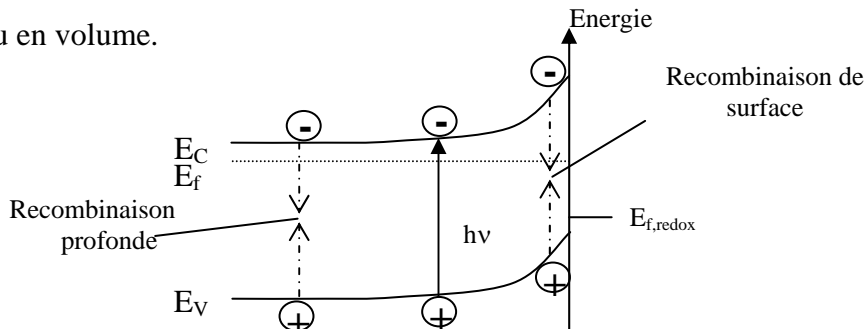
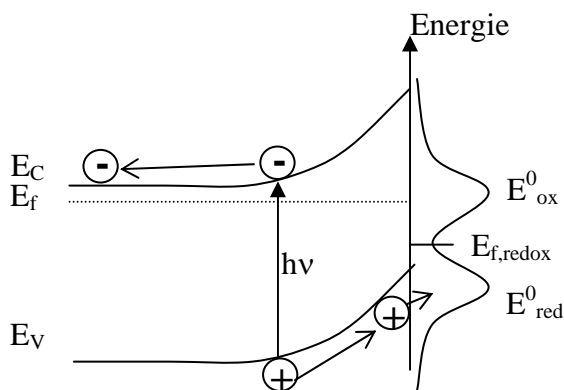


Figure I-2 : Schéma d'une interface semiconducteur / électrolyte sous éclairnement en circuit ouvert.

Par contre en circuit fermé (Figure I-3) l'action du champ électrique fait migrer les électrons et les trous en sens contraire dans la bande de conduction et la bande de valence. Si il existe des éléments électroactifs à l'interface semi-conducteur/électrolyte, une réaction d'oxydation ou de réduction peut avoir lieu selon la situation de l'interface.



**Figure I-3** : Schéma d'une interface semi-conducteur/électrolyte sous éclairage en circuit fermé

- $E_{f,redox}$  : niveau de Fermi redox (potentiel électrochimique) du couple Red/Ox considéré
- $E^0_{ox}$  : état d'énergie le plus probable de l'espèce Ox
- $E^0_{red}$  : état d'énergie le plus probable de l'espèce Red

La figure I-3 montre un semiconducteur de type n sous lumière, en situation d'appauvrissement. Sous le champ électrique, les électrons se déplacent vers le volume du semi-conducteur et les trous se déplacent vers l'interface semi-conducteur / électrolyte. A l'interface, une espèce réduite accepte un trou et est oxydée.

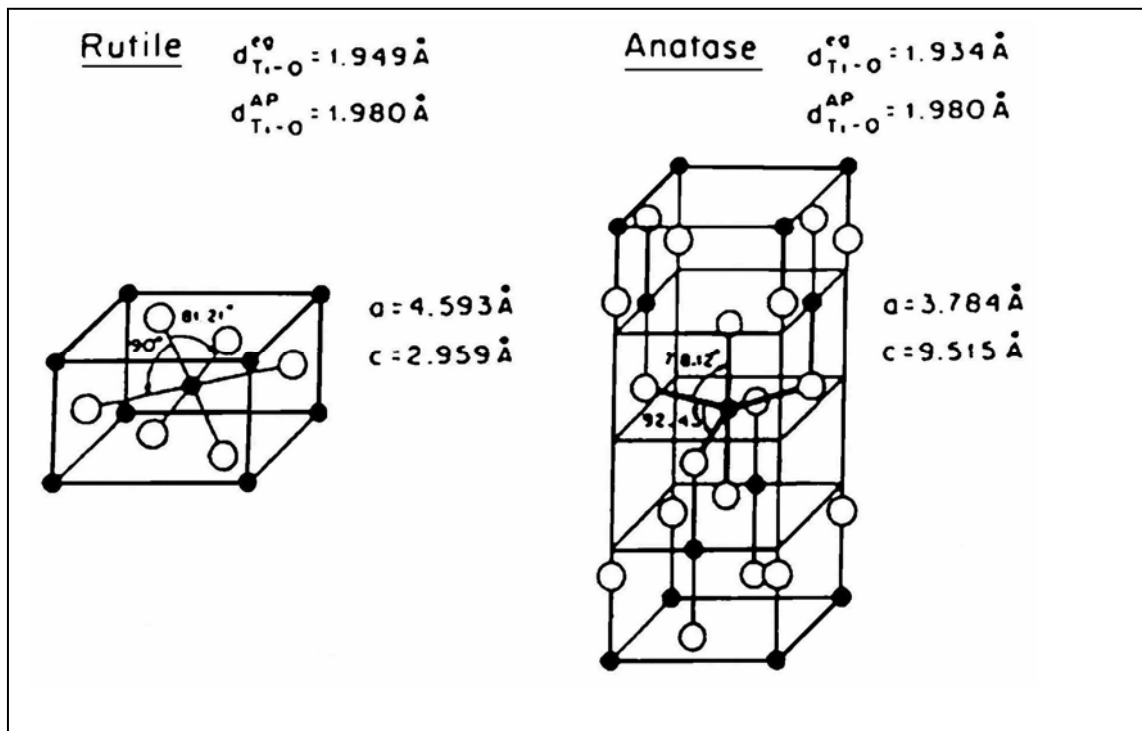
### I-3. Le dioxyde de titane, un matériau photocatalytique

#### I-3.a. Les propriétés physico-chimiques de $TiO_2$

Le dioxyde de titane peut cristalliser sous trois formes: rutile, anatase et brookite, cette dernière étant difficile à synthétiser en laboratoire. La forme anatase est thermodynamiquement stable à basse température (jusqu'à environ  $800^\circ C$ ) alors que la forme rutile est stable à plus haute température.

La figure I-4 présente les mailles des structures cristallines rutile et anatase.





**Figure I-4:** Structures cristallines rutile et anatase de  $\text{TiO}_2$  [5]

La phase rutile a une densité plus élevée ( $d=4.24$ ) que la phase anatase ( $d=3.87$ ). Le rutile est plus blanc que l'anatase ; on attribue le meilleur blancheur du rutile à son indice de réfraction plus élevé (2.76 contre 2.55 pour l'anatase).

### I-3.b. Les principales utilisations

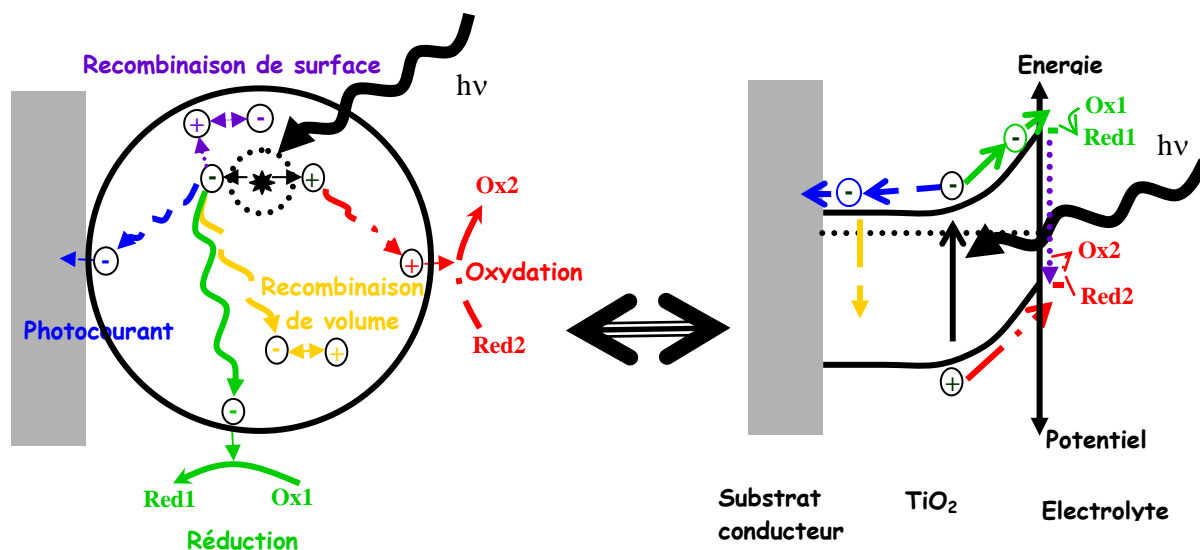
Il y a deux applications en industrie de  $\text{TiO}_2$ : une application pigmentaire (peinture) qui représente la majeure partie de la production d'oxyde de titane, et une application photocatalytique. Ces deux applications imposent des contraintes différentes en terme de photoactivité. Ainsi l'oxyde de titane pigmentaire devra avoir une activité photocatalytique minimale (pour ne pas photo-dégrader la résine des peintures) alors que la photoactivité devra être évidemment maximisée pour la photocatalyse.

#### ❖ Application photocatalytique de $\text{TiO}_2$

La forme anatase est utilisée en raison de sa grande activité photocatalytique, c'est ce que montrent les travaux de Tanaka et al [6]. Cette meilleure activité photocatalytique de l'anatase peut s'expliquer en partie par une meilleure faculté d'hydroxylation de sa surface [7].

### I-3.c. Mécanisme réactionnel de la photocatalyse par $\text{TiO}_2$ [5]

Le principe de la photocatalyse, illustré en Figure I-5, est fondé sur la création d'une paire électron-trou dans un matériau à propriétés semiconductrices, éclairé par un rayonnement d'énergie supérieure ou égale à la largeur de sa bande interdite.



**Figure I-5 :** Schéma de principe de la photocatalyse par une nanoparticule et sur le plan énergétique.

Un photon d'énergie  $h\nu$  excite le matériau semiconducteur ; un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction. Puis, l'électron est, soit transféré en surface à un accepteur d'électron (**voie**  $\longrightarrow$ ), soit contribue à la génération d'un photocourant (**voie**  $\dashrightarrow$ ), le trou est transféré en surface à un donneur d'électron (**voie**  $\dashrightarrow$ ). L'électron et le trou peuvent également se recombiner dans le volume (**voie**  $\longrightarrow$ ) ou en surface du matériau (**voie**  $\dashrightarrow$ ), ce qui est évidemment préjudiciable au rendement de la photocatalyse.

# *Chapitre II- Descriptions Expérimentales*

## II-1. réalisation des couches minces de TiO<sub>2</sub>

Nous avons cherché à déposer une couche semi-conductrice de TiO<sub>2</sub> sur verre, mais dans ce cas, les cations alcalins, Na<sup>+</sup> par exemple, contenus au sein du support peuvent migrer (pendant le traitement thermique qui aura lieu à la fin du dépôt) dans la couche d'oxyde de titane, et en modifier les propriétés semiconductrices (concentration en porteurs majoritaires). Ces modifications étant nuisibles à l'activité photocatalytique, il convient de limiter la diffusion des alcalins du verre vers TiO<sub>2</sub>. Fujishima et al [8] ont proposé une solution facile à industrialiser en déposant une couche barrière sur le substrat.

Dans notre travail, nous avons utilisé deux types de couches barrières et en même temps conductrices (obligatoire pour la photoélectrochimie) : ITO (Indium-Tin Oxide, Oxyde d'étain-indium) et l'or.

Nous avons réalisé cinq séries d'échantillons :

Série	Echantillon	Substrat	Taille (cm <sup>2</sup> )	Nombre de couches	Cellule électrochimique**
A	YB01	ITO	3.5×2.5	1	Cellule multi-échantillons
	YB02			2	
B	YB03	OR	3.5×2.5	1	
C	YB04	ITO	1.2×1.2	1	Cellule « grand volume »
	YB05			1	
D	YB06	ITO	3.0×3.0	3	Cellule « mini-volume »
	YB07			5	
	YB08			1	
E	YB09	ITO	1.2×1.2	3	Cellule LTPCM (paragraphe II-4.b)
	YB10			3	
	YB11			3	

La procédure de dépôt de la couche suit trois étapes :

### Préparation de la solution :

On a réalisé notre dépôt sur les séries (A, B et C) dans le Laboratoire des Matériaux et Génie Physique (LMGP-INPG) avec l'équipe Sol-Gel et nous avons travaillé avec une solution sol-gel de TiO<sub>2</sub> déjà préparée.

Par contre, nous avons réalisé le dépôt sur les séries D et E dans notre laboratoire (LEPMI) avec un sol-gel de titane qui est préparé à partir d'une solution mère [9]: 4,5ml de Ti[OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (97% en propanol) sont dilués par 10,0 ml de n-propanol et 1,6 ml de acetylacétone (acac) pour avoir une formule de solution de Ti : propanol : acac = 1 : 9 : 1.05 (en

\*\* Détails dans la partie 3 de ce chapitre

rapports molaires). Dans ce système, l'acac remplace un groupement isopropoxide pour former un composite  $Ti(OPr^i)_3$  acac. Cette solution mère est mélangée à raison de 1 ml pour 1,8 ml dans une solution eau/ n-propanol (1:9 v/v). On obtient ainsi une solution de sol-gel transparente et jaune.

#### **Fabrication de couche :**

Il y a plusieurs méthodes de dépôt sol-gel comme : le dip-coating, le spin-coating et le spray-coating, selon les études de Y. Paz, Z. Luo, R. Fretwell et al [9]. Parmi ces méthodes, la méthode de spin-coating est la plus simple et facile.

Cette méthode consiste à verser des gouttes (50~300 $\mu$ l) de solution sol-gel sur la surface du substrat posé sur un spin-coater (tournette) puis de la faire tourner à une vitesse de 3000 tour/min avec une accélération de 5000 tour/min/sec pour les dépôts A, B et C faits au LMGP, et à 1500 tour/min pendant une minute pour les dépôts D et E réalisés au LEPMI.

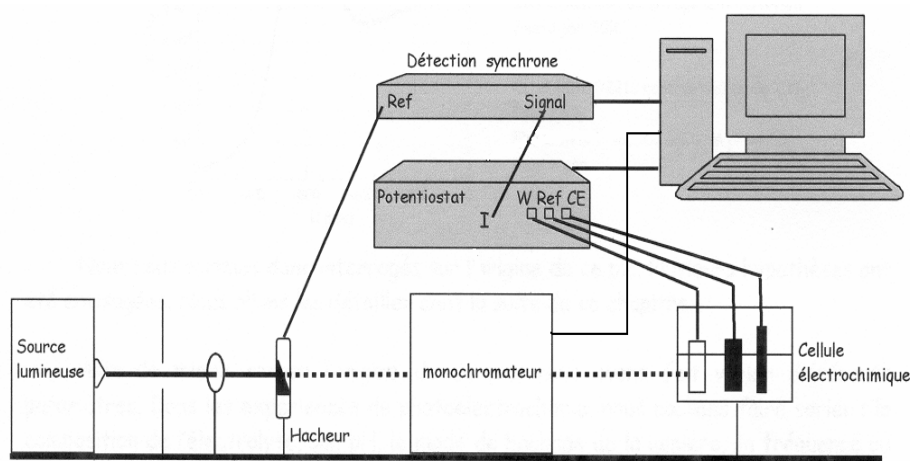
**Traitement thermique :** après le séchage à température ambiante, l'échantillon est mis dans un four à 500°C pendant 5 minutes.

- Les conditions opératoires des dépôts A, B et C permettent d'obtenir une couche de 35~37 nm. Les couches sont plus épaisses et moins homogènes pour les dépôts réalisés au LEPMI, car l'accélération du dispositif est plus faible et la vitesse est moins bien contrôlée.

## **II-2. les dispositifs photoélectrochimiques**

Le schéma de principe de l'installation de photoélectrochimie utilisée est présenté dans la figure II-5.

Les caractérisations photo-électrochimiques utilisent un montage électrochimique à trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence et une contre-électrode connectées à un potentiostat.



**Figure II-1** : Schéma de principe de l'installation de photoélectrochimie

- source lumineuse : lampe à arc Xénon (1000W, Müller LAX 1000 ; longueurs d'onde : 220 à 1100 nm) ou laser Argon UV-Visible (Spectra Physics Beamlock 2060)
- hacheur mécanique (197, EGG Instruments, fréquence de modulation : 15Hz à 3kHz)
- monochromateur (Digital Triple Grating Spectrograph Model 1235, EGG Instruments) (utilisé uniquement avec la lampe Xe).
- détection synchrone (PAR 5208, EGG Instruments)
- potentiostat (DEA 332 – IMT 101, Radiometer Analytical)

Dans notre étude, l'électrode de travail est l'un des échantillons, l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS) pour la cellule multi-échantillons et la cellule « grand volume », et une électrode Ag/AgCl pour la cellule « mini-volume » et nous avons utilisé un fil de platine comme contre-électrode.

L'illumination de l'échantillon avec une lumière monochromatique d'énergie  $E = h\nu$  nécessite une source lumineuse : le laser (intensité lumineuse importante) pour la photocaractérisation en potentiel et une source de lumière blanche (lampe à arc xénon) associée à un monochromateur pour la photocaractérisation en énergie. L'emploi de ce type de source pose deux problèmes :

Le premier est dû au fait que le photocourant induit par cette illumination est relativement faible à cause de faible flux de photons obtenu au niveau de l'électrode à la longueur d'onde choisie. Pour résoudre ce problème, on ajoute sur le trajet optique un hacheur mécanique réglé sur une fréquence précise (21 Hz dans notre travail), et on mesure à l'aide d'une détection synchrone réglée sur la fréquence de modulation la fraction de courant modulée à la même fréquence en sortie de potentiostat.

Le second problème est dû au fait que le flux de photons émis par cette source n'est pas le même à toutes les longueurs d'ondes. Il faut donc, en plus mesurer le spectre émis par la lampe. Pour cela, nous avons utilisé une photodiode calibrée placée à la même place que l'échantillon. Le photocourant net est calculé en faisant le rapport du photocourant brut provenant de l'échantillon par le courant à travers la photodiode corrigé de la sensibilité de celle-ci :

$$I_{ph}^* = \frac{I_{ph}}{I_{diode}} \times Sens_{diode} \quad \text{à chaque longueur d'onde}$$

### II-3. Les cellules photoélectrochimiques

Nous avons utilisé trois types de cellules photoélectrochimiques de propriétés différentes, la première dite *cellule multi-échantillons* avec les séries d'échantillons A et B, la deuxième appelé *cellule à grand volume* avec la série C, et enfin la troisième nommé *cellule mini volume* avec la série D. Et nous avons utilisé comme électrolyte en premier lieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.02M avec un pH inférieur à 5, et en deuxième lieu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M, pyrrole 0.1M pour effectuer une polymérisation du pyrrole.

#### II-3.a. La cellule multi-échantillons [10]

Dans le montage de cette cellule (figure II-2 et II-3), l'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturée (ECS) : Cl<sup>-</sup>/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hg ( $E_{Cl^-/Hg_2Cl_2/Hg} = +245 \text{ mV/ENH}$ ) à 25°C lorsque la solution de KCl est saturée (figure II-4). La contre électrode est une plaque de platine. Un barbotage d'argon est maintenu en permanence dans l'électrolyte. Les parois de la cellule sont en verre de qualité optique.

Cette cellule a été essentiellement utilisée pour la mesure de photocaractéristiques en potentiel sous illumination laser à 351nm. En effet, du fait de l'impossibilité de plonger la photodiode calibrée dans l'électrolyte, il devient difficile de déterminer nettement le spectre en énergie du flux lumineux au niveau de l'échantillon en plaçant la photodiode dans la même position que celle de l'échantillon, et donc de mesurer valablement des photocaractéristiques en énergie avec la lampe.

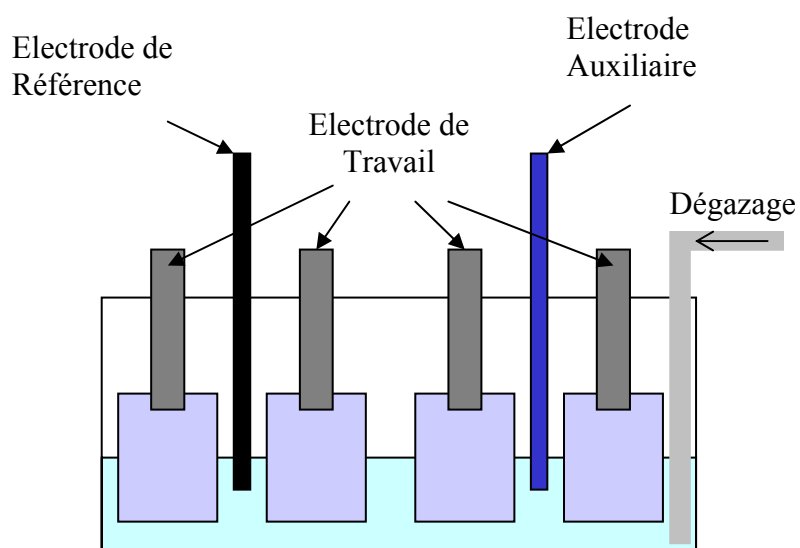
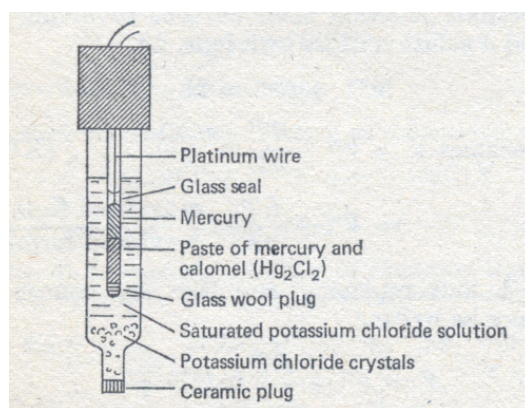


Figure II-2 : Schéma de la cellule multi-échantillons (de face)



Figure II-3 : Photo de la cellule multi-échantillons





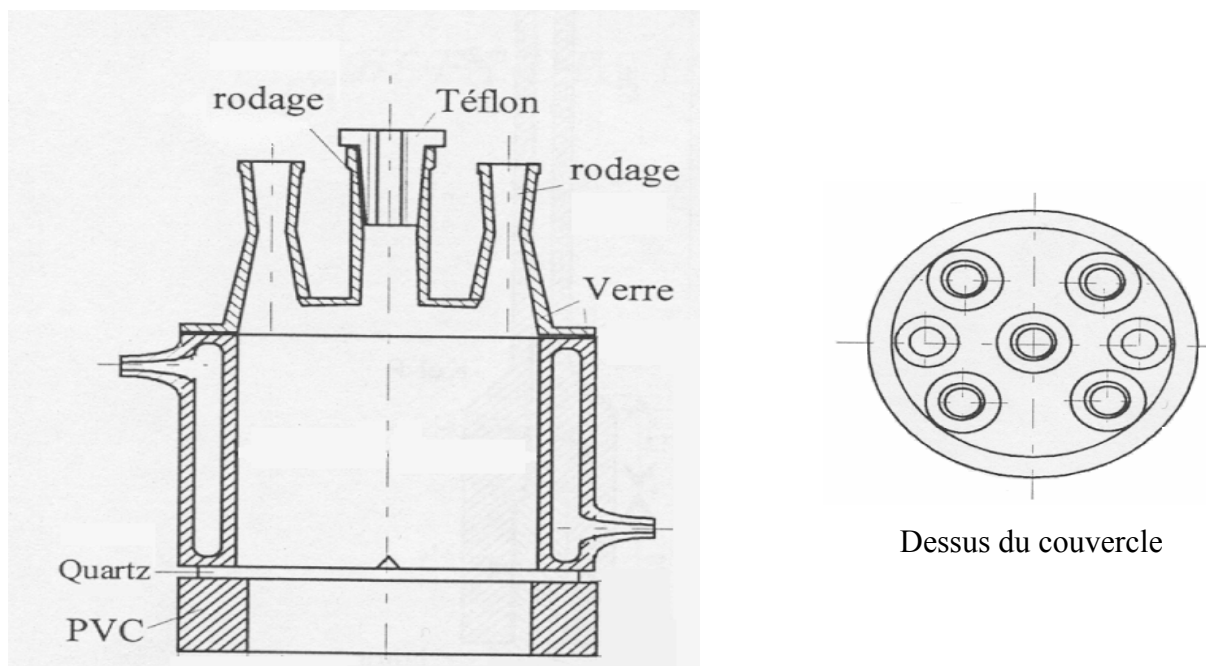
**Figure II-4** : Electrode au calomel saturé

### **II-3.b. La cellule « grand volume » [11]**

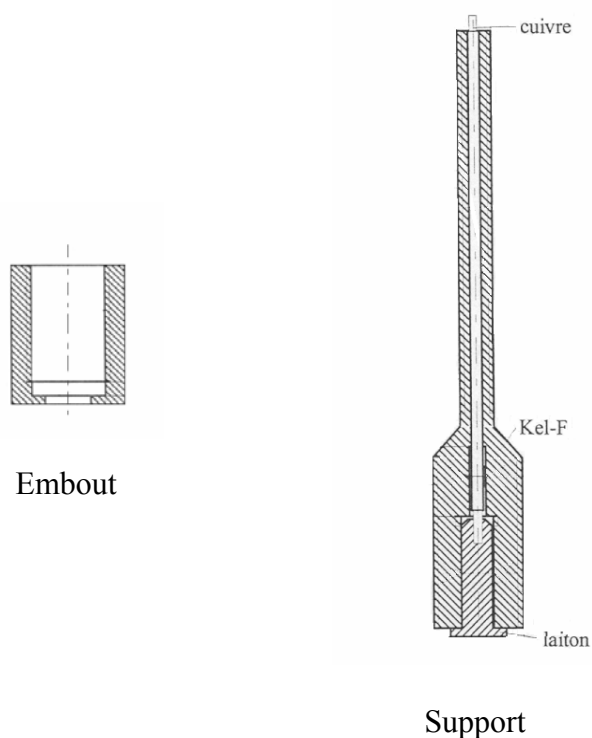
La cellule électrochimique « grand volume » est présentée à la figure II-5-a. Elle comprend :

- Un anneau de PVC qui permet son montage sur le banc optique ;
- Une fenêtre inférieure, qui a été réalisée en quartz parce qu'elle doit être traversée par le faisceau lumineux, ceci autorise les mesures photoélectrochimiques dans le proche ultraviolet ;
- Un corps de cellule à double enveloppe ;
- Un couvercle comprenant une série de rodages coniques qui recevront les électrodes, l'entrée de gaz pour désaérer l'électrolyte et une sonde de température éventuellement.

Pour positionner l'échantillon de  $(1.2 \times 1.2)$  cm<sup>2</sup> dans la cellule électrochimique « grand volume » nous avons utilisé un porte-échantillon (figure II-5-b). Il est constitué de deux parties usinées dans du Kel-F. Un joint plat en Téflon est d'abord placé dans la partie femelle (embout), et pour assurer un bon contact électronique, on ajoute une plaque de métallique sur la face arrière de l'échantillon. L'embout est alors vissé dans la partie mâle (support) jusqu'à ce que le contact électrique soit réalisé et que l'étanchéité soit assurée. Le porte-échantillon peut être positionné dans le rodage central du couvercle de la cellule.



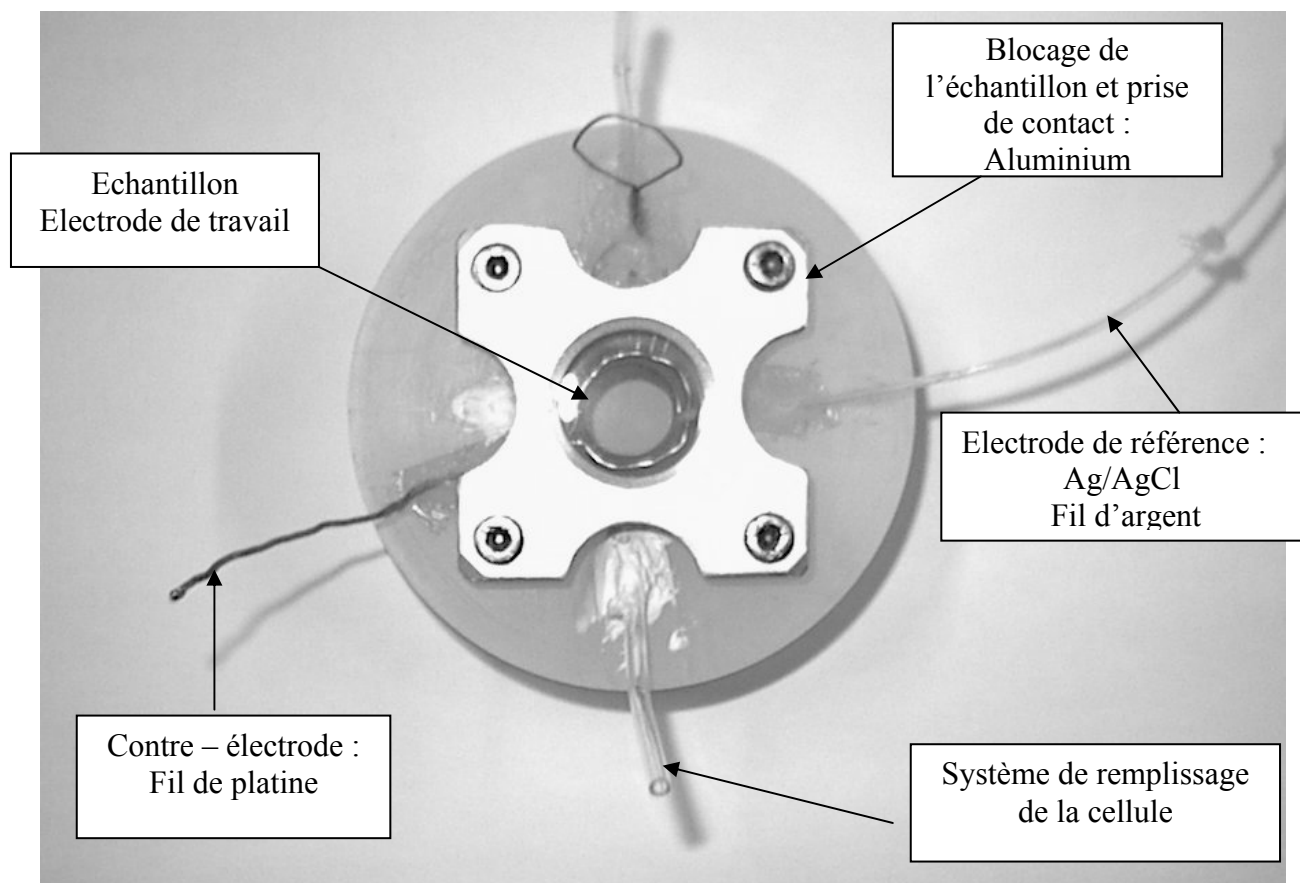
**Figure II-5-a** : schéma de la cellule électrochimique « grand volume »



**Figure II-5-b** : schéma du porte-échantillon

**II-3.c. La cellule mini-volume [10]**

La cellule dite mini-volume (Figure II-6) a été réalisée dans l'optique de pouvoir réaliser l'ensemble des caractérisations photoélectrochimiques possibles sur nos échantillons particulier dans les meilleures conditions de mesure et de reproductibilité.



**Figure II-6 :** Photo de la cellule mini-volume (vue de dessus)

La lumière entre par le fond en quartz de la cellule et éclaire l'échantillon qui est placé sur le dessus; le faisceau lumineux éclaire une surface d'environ 1 cm<sup>2</sup>. Le contact électrique avec l'échantillon est obtenu en plaquant un scotch de cuivre sur la zone de l'échantillon où la couche d'ITO a été laissée à nu et sur lequel appuie la pièce supérieure en aluminium. L'électrode de référence est une mini électrode de comparaison stable dans le temps Ag/AgCl tel que  $E_{\text{calomel}} - E_{\text{Ag/AgCl}} = -105 \text{ mV}$ . La contre-électrode est un fil de platine. L'électrolyte est le plus souvent une solution aqueuse contenant 0.02M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, de pH ajusté à pH=4 environ.

L'avantage principal de cette cellule est de permettre une de photons arrivant sur l'électrode car la photodiode qui sert à le mesurer peut être placée très exactement au même

emplacement et dans la même configuration que l'échantillon lors de la manipulation, c'est à dire en présence de l'absorption due à l'électrolyte.

## II-4. La Microphotoélectrochimie (MPEC)

### II-4.a. Introduction

La photoélectrochimie constitue un moyen très intéressant pour l'étude de systèmes variés ayant des propriétés semi-conductrices plus ou moins marquées. Cependant, habituellement, les techniques photoélectrochimiques sollicitent toute la surface de l'électrode et ne fournissent ainsi qu'une réponse moyenne intégrant les réponses individuelles de tous les éléments de la surface. Ces techniques ne permettent donc pas d'étudier au mieux les nombreux processus interfaciaux qui bien que très localisés, peuvent avoir une grande importance pour la compréhension d'un système électrochimique.

La technique de microscopie photoélectrochimique produit des informations fonction de la position d'une perturbation localisée de la surface. La réponse à la perturbation se traduit par des changements induits dans la réponse macroscopique du système. Puisque l'excitation appliquée à la surface est localisée, toute déviation du comportement générale est due à des processus localisés dans cette petite région. Il est ainsi possible d'obtenir des informations fonction de la position de la perturbation locale appliquée, qui serviront à créer une image représentant les variations de l'information mesurée sur la surface. En microscopie photoélectrochimique, la source de la perturbation localisée est un faisceau laser focalisé et la réponse du système mesurée généralement le photocourant. La taille du faisceau dépend de l'ouverture optique de l'objectif utilisé [12].

Cette technique de caractérisation est relativement récente et elle est actuellement en pleine expansion. Nous avons effectué nos images MPEC avec le montage réalisé conjointement au Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Métallurgiques (LTPCM) et au LEPMI, et qui fait parti des appareillages les plus performants (2<sup>ème</sup> parmi les neufs actuels dans le monde) [13] puisqu'il permet d'atteindre une résolution inférieure au  $\mu\text{m}$ .

### II-4.b. Principe

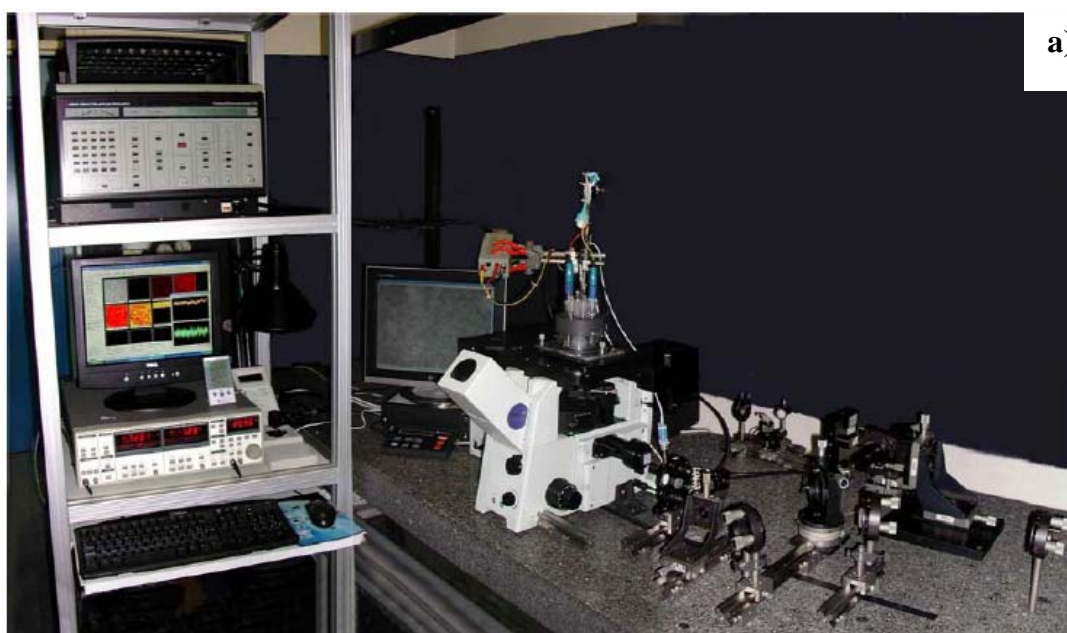
La génération d'un photocourant résulte de l'éclairement d'une jonction semiconducteur/électrolyte (paragraphe I-2.c). Comme évoqué précédemment, le principe de la microscopie photoélectrochimique est de perturber localement par un faisceau lumineux la

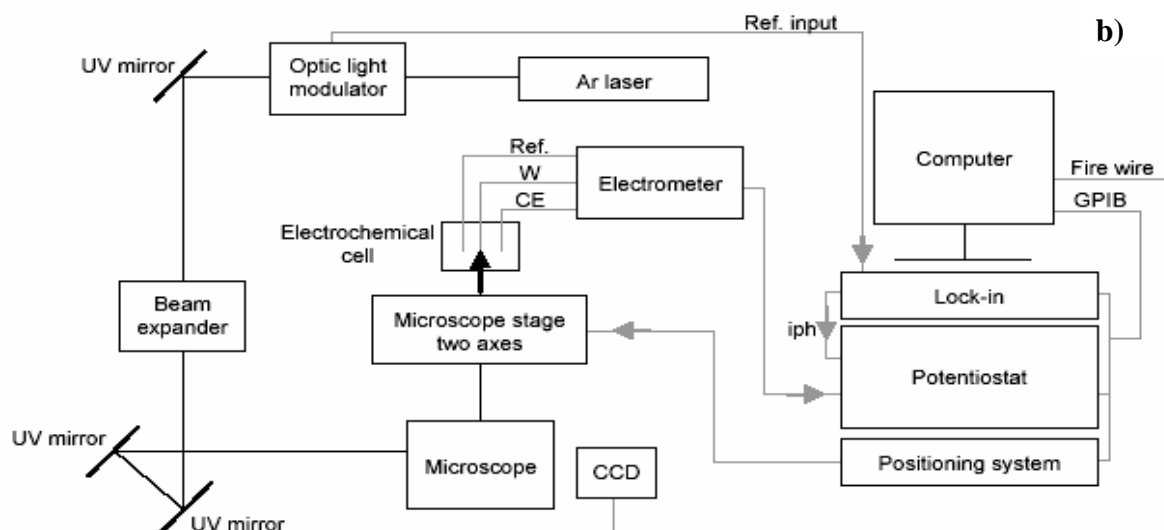
surface de l'échantillon à étudier et d'enregistrer le photocourant qui en résulte de manière à constituer point par point une image en photocourant de matériaux en contact avec l'électrolyte à comparer avec l'image optique enregistrée préalablement [12].

L'ensemble du montage est représenté sur la figure II.7. L'installation comporte deux parties : un montage électrochimique et un montage optique.

### **Cellule électrochimique**

Elle est composée de trois électrodes qui sont plongées dans un électrolyte support pour permettre la circulation du courant. Nous avons utilisé un électrolyte de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,02M et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M-pyrrole 0,1M. Les électrodes sont : une électrode de travail constituée de notre échantillon, une électrode de référence (nous avons utilisé l'électrode au sulfate mercurieux MSE) et enfin la contre électrode de platine. Les électrodes sont reliées au potentiostat, lui même piloté par le logiciel d'acquisition.





**Figure II.7 :** a) Photographie du montage de MPEC réalisé au LTPCM  
b) Représentation schématique du montage de MPEC réalisé au LTPCM [13].

### Montage optique

Il repose sur une table en marbre montée sur des plots gonflables pour l'isoler des vibrations du sol. Le faisceau lumineux monochromatique est issu d'un laser argon de puissance (cohérent INNOVA 90C-A6). Il se compose de :

**Le hacheur mécanique** permet de hacher le faisceau laser à une fréquence choisie. Il est relié à la détection synchrone ce qui permet à celle-ci de faire la différence entre les mesures sous illumination et à l'obscurité et donc de mesurer le photocourant. Les différents miroirs présents sur le banc optique permettent simplement de diriger le faisceau laser vers le microscope. Ils n'absorbent ni dans l'UV, ni dans le visible, afin de ne pas avoir de perte de puissance le long du trajet optique.

**Le beam expander** permet de multiplier par trois la taille du spot laser, ce qui a deux avantages, faciliter le réglage de l'arrivée du faisceau laser sur le microscope et permettre une meilleure focalisation du laser à travers les objectifs.

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

**La platine micrométrique** (microscope stage two axes) permet le déplacement de la cellule électrochimique, et donc de l'échantillon, par rapport au spot laser. La précision de ses déplacements est de 100 nm.

### **Composantes de réglage**

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

**Le potentiostat** permet d'imposer une polarisation entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Il permet aussi de mesurer le courant stationnaire entre l'électrode de travail et la contre électrode. **La détection synchrone** est reliée au hacheur mécanique et au potentiostat et permet donc la mesure de l'amplitude du photocourant et de sa phase. Elle est pilotée par le logiciel d'acquisition.

**Le logiciel d'acquisition** a été développé en LTPCM et permet le pilotage de tous les éléments du montage, hormis la tête laser. Une fois les conditions dans lesquelles on désire réaliser l'expérience saisies, il permet l'acquisition en temps réel des images en photocourant.

## **II-5. La microscopie Raman [14]**

### **II-5.1. Principe de la technique**

L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source lumineuse monochromatique généralement dans le domaine visible avec un matériau. Ce rayonnement provoque des transitions énergétiques pour certaines molécules qui passent d'un niveau de vibration moléculaire fondamental, d'énergie  $E_0$ , à un niveau transitoire d'énergie  $E_1 > E_0$ .

La désexcitation de ces molécules peut s'opérer selon trois modes différents. Tout d'abord, la majorité des molécules excitées reviennent à leur niveau de vibration initial, en émettant des photons de mêmes énergies que la lumière incidente. Il s'agit d'une diffusion élastique, appelés diffusion de Rayleigh (figure II-8). Cependant, une faible fraction des molécules excitées ne revient pas au niveau de vibration de départ, car elles émettent un photon d'énergie différente du rayonnement incident. Il s'agit d'une diffusion inélastique, appelé diffusion Raman. Si le niveau d'énergie final des molécules est plus élevé que celui du niveau initial, on parle de diffusion Stokes. S'il est plus faible, c'est la diffusion anti-stokes.

Le quanton d'énergie supplémentaire ou en défaut correspond à une transition vibrationnelle de la molécule (de  $10^2$  à  $10^3$   $\text{cm}^{-1}$ ). Expérimentalement, on obtient un spectre Raman composé de pics correspondant aux transitions vibrationnelles du système étudié. L'échelle des abscisses représente les nombres d'ondes, qui traduisent la différence de fréquence entre le photon exciteur et le photon diffusé. L'échelle des ordonnées correspond à une intensité.

La spectroscopie Raman est une méthode de caractérisation chimique et structurale. Les fréquences de vibration moléculaires sont fonction des masses des atomes mis en jeu et de la nature de leurs liaisons. De ce fait, un spectre Raman représente la signature du matériau. Cette technique est non destructive et ne nécessite aucune préparation d'échantillon. La spectrométrie Raman permet également de remonter à l'état des contraintes d'un matériau.

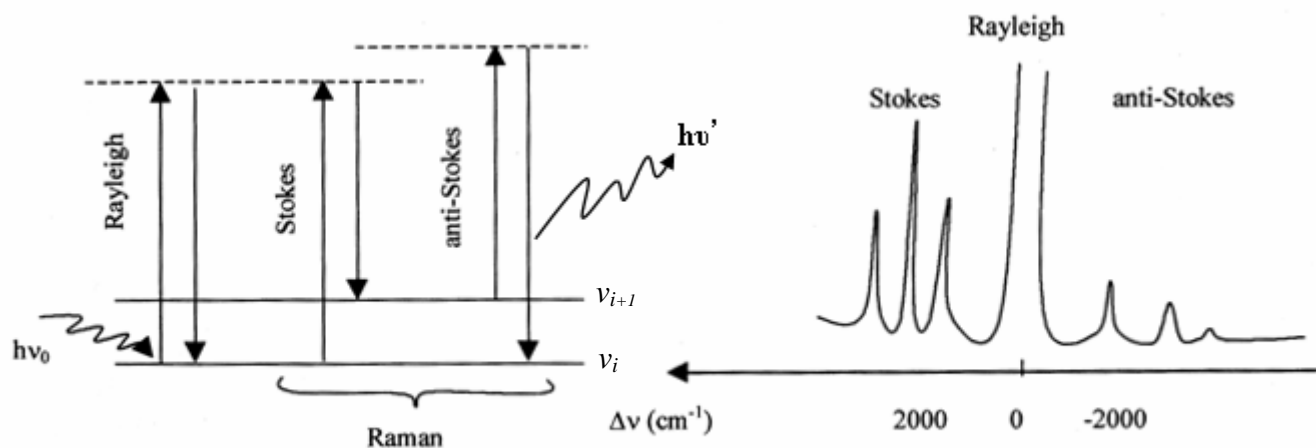


Figure II-8: Représentation schématique de l'effet Raman.

### II-5.2. Appareillage

Les mesures Raman sont réalisées à l'aide d'un spectromètre T64000 Jobin-Yvon équipé d'un détecteur CCD. La raie verte à 514.53 nm d'un laser argon est utilisée comme longueur d'onde excitatrice. La puissance incidente a été fixée à 10 mW.

L'échantillon est placé sur la platine d'un microscope, dont l'objectif sert d'une part à focaliser la lumière laser sur la surface à étudier, et d'autre part à collecter la lumière diffusée. Il s'agit d'un montage «retro-raman». L'objectif X100 est couramment utilisé, il conduit à une taille du faisceau laser de 0,7  $\mu\text{m}$  de diamètre.

### II-5.3. Imagerie Raman

L'imagerie Raman utilise un déplacement du faisceau laser suivant les deux directions (x et y) sur une zone définie au préalable sur l'échantillon. Ainsi, il est possible de réaliser des images spectrales à deux dimensions, pour lesquelles chaque point de l'image est associé à un spectre Raman.



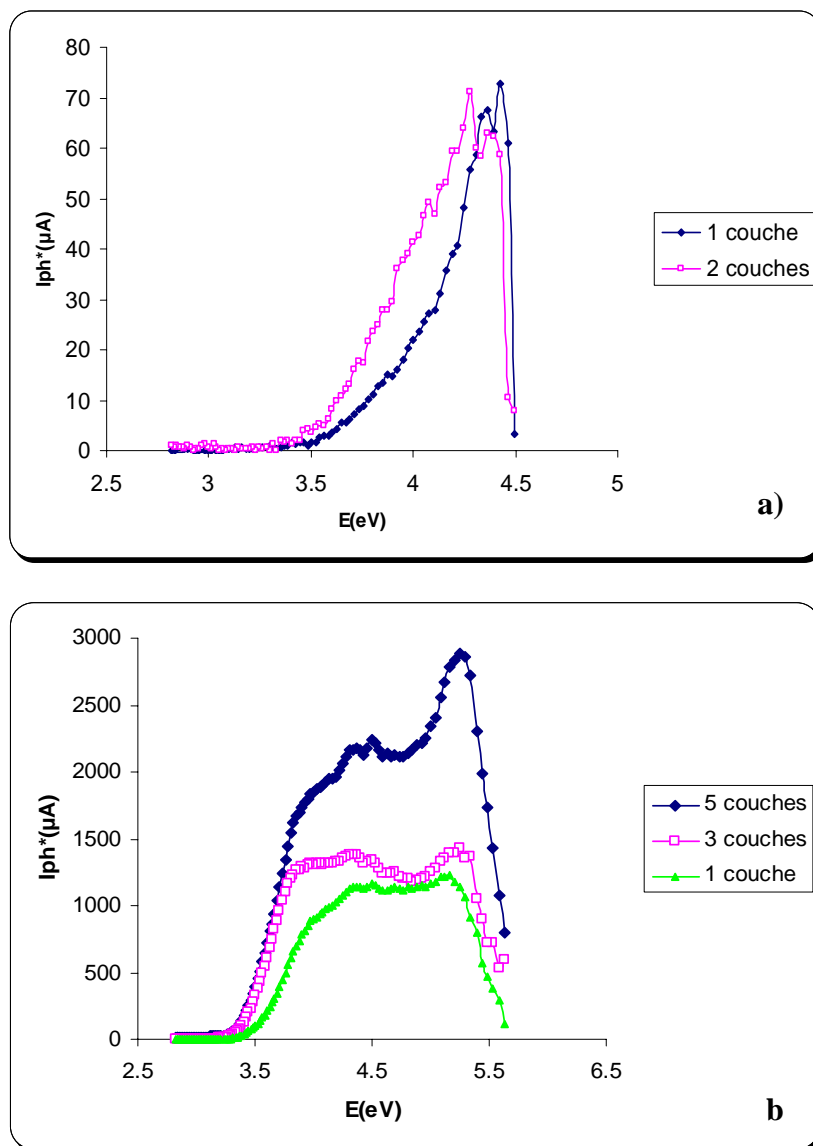
# *Chapitre III- Caractérisation photoélectrochimique*

### III-1. Photocaractérisation en énergie

La photocaractérisation en énergie permet en plus de préciser le degré de photoactivité d'un matériau, de déterminer approximativement son gap.

#### III-1.a. Les facteurs ayant une influence sur le photocourant

##### III-1.a.1. Le nombre de couches



**Figure III-1** : Photocaractéristiques en énergie des échantillons  
 a) YB01 et YB02 (dépôt LMGP).  
 (0.02M  $Na_2SO_4$  / Ar, pH=1.8 et 2.3 resp,  $U_{ab}$ )  
 b) YB06, YB07 et YB08 (dépôt LEPMI)  
 (0.02M  $Na_2SO_4$ , pH=4,  $U_{ab}$ )

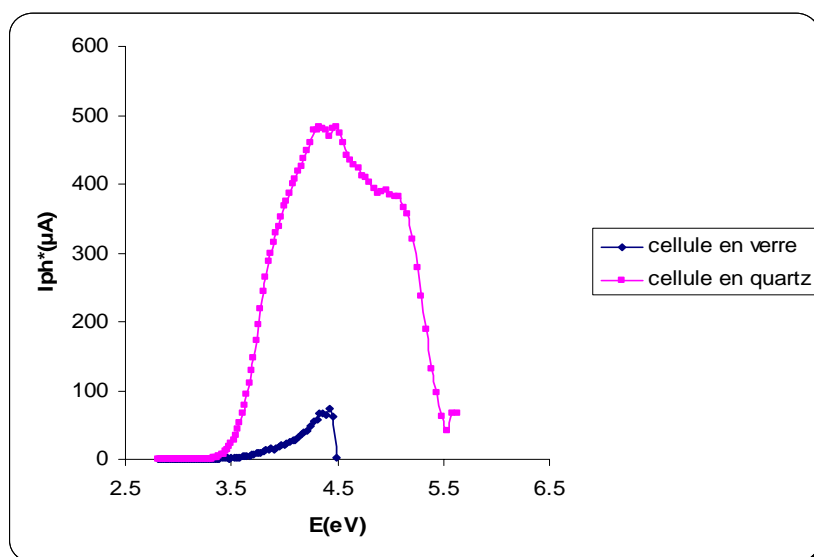
Nous remarquons que quelque soit le type de dépôt (LMGP ou LEPMI), l'intensité du photocourant augmente avec le nombre de couches. Ceci indique que l'épaisseur déposée est suffisamment faible pour qu'elle soit intégralement traversée par le rayonnement lumineux.

Ces couches étant poreuses [15], l'augmentation d'épaisseur équivaut à une augmentation de la surface de contact avec l'électrolyte et donc à une augmentation du photocourant.

### III-1.a.2. Le type de cellule électrochimique

Le second facteur que nous avons rencontré est le type de cellule électrochimique. Nous avons travaillé avec deux types de cellules : les séries A et B sont mesurées dans une cellule en verre alors que les séries C, D et E ont été étudiées dans une cellule en quartz.

La figure III-2 présente la photocaractéristique en énergie de deux échantillons de cellules différentes (YB01 et YB04). Il est bien clair d'après la figure que la cellule en quartz donne beaucoup plus de photocourant que celle du verre. Nous pouvons expliquer ce phénomène par le fait que le verre ordinaire absorbe plus de rayonnement UV que le quartz. Il est même totalement opaque à partir de 4.5 eV, ce qui explique la chute du photocourant pour les énergies supérieures.



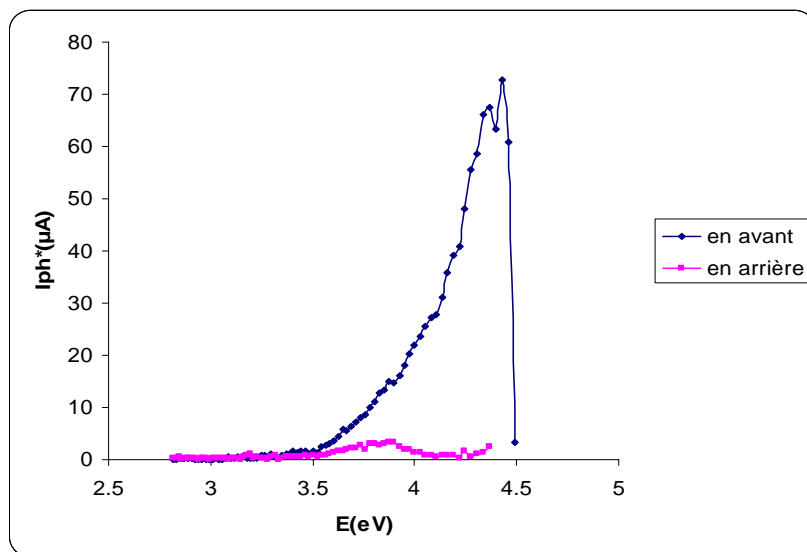
**Figure III-2** : Photocaractéristiques en énergie des échantillons YB01 (série A) et YB04 (série C) (0.02M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / Ar, pH=1.8 et 3.4 resp, U=196 et 300 mV/ECS resp)

### III-1.a.3. Le sens d'éclairage

La figure III-3 montre le photocourant obtenu en illuminant la face de l'échantillon YB01 qui contient du TiO<sub>2</sub> (avant) et celui obtenu en illuminant l'autre face (en arrière).

On peut remarquer au premier regard que le TiO<sub>2</sub> possède une bonne photoactivité et génère un photocourant qui est le résultat de la génération des paires électrons-trous par la lumière. La coupure du photocourant pour des énergies supérieures à 4.5 eV vient du fait que la cellule « multi échantillons » est en verre et non en quartz. On remarque également que l'absorption du

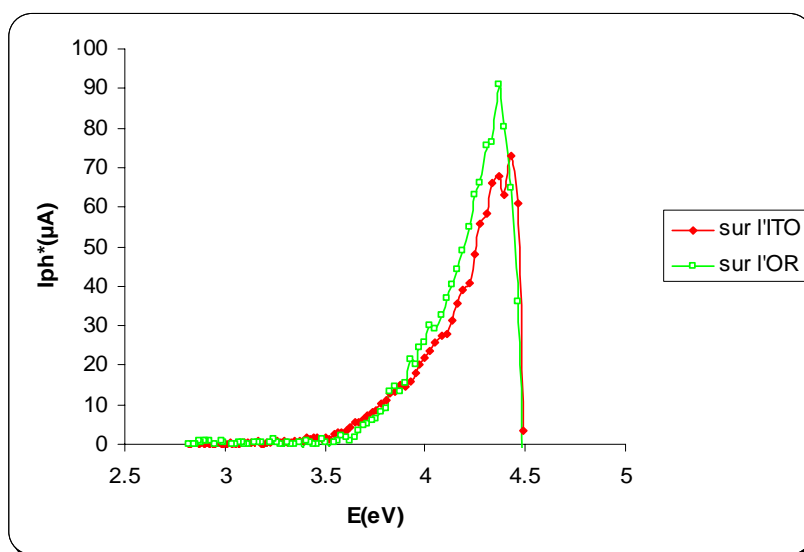
rayonnement lumineux par le substrat verre sur lequel est déposé  $\text{TiO}_2$  diminue fortement l'intensité du photocourant mesuré, lorsque l'échantillon est éclairé par l'arrière.



**Figure III-3** Photocaractéristiques en énergie de l'échantillon YB1 éclairé en avant et en arrière (0.02M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  / Ar, pH=1.8 et 2.2 resp, U=196 et 40 mV/ECS resp)

#### III-1.a.4. Le choix de substrat

L'autre facteur ayant une influence sur le photocourant est le choix de substrat. Dans notre travail, nous avons travaillé avec deux types de substrat : ITO (Oxyde d'étain-indium) et l'or. D'après la figure III-4 le photocourant dû au  $\text{TiO}_2$  déposé sur l'or est légèrement supérieur à celui déposé sur l'ITO. Les difficultés de maniement de ces substrats (l'or déposé par pulvérisation sous vide étant faiblement adhérent sur la surface de verre), nous avons préféré conserver les lames couvertes d'ITO comme substrats.



**Figure III-4** : Photocaractéristiques en énergie des échantillons YB01 et YB03 (0.02M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  / Ar, pH=1.8 et 2.2 resp, U=196 et 265 mV/ECS resp)

**III-1.b) Détermination du gap**

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

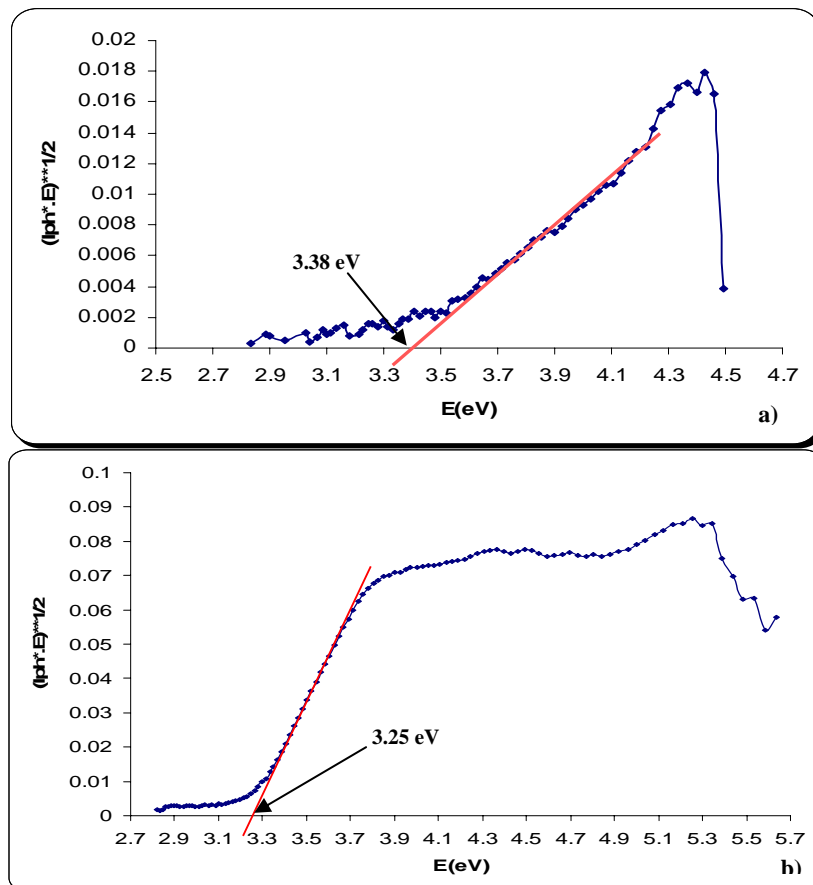
$$\alpha_{\lambda} = A \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \text{Equation 2}$$

où  $n = 1/2$  pour une transition permise directe (avec conservation du vecteur d'onde) et  $n = 2$  pour une transition permise indirecte (la conservation du vecteur d'onde nécessite un phonon). Dans la condition où  $I_{ph}$  est proportionnel à  $\alpha_{\lambda}$ , cette relation peut se réécrire d'après le modèle de Gaertner [16]:

$$(I_{ph} \cdot h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g) \quad \text{Equation 3}$$

La représentation  $(I_{ph} \cdot E)^{1/2} = f(E)$  et l'extrapolation à zéro permet de déterminer le gap du semiconducteur, à partir de l'équation suivante :

$$(I_{ph} \cdot E)^{1/2} = k \cdot (E - E_g) \quad \text{Équation 4}$$

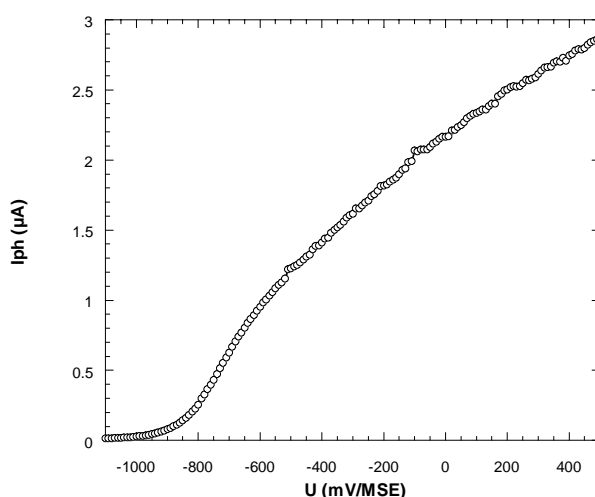


**Figure III-6 :** Photocaractéristique  $(I_{ph} \cdot E)^{1/2} = f(E)$   
 Échantillons: a) YB01 (0.02M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH= 1.8, Ar, U= 196mV/ECS).  
 b) YB06 (0.02M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH= 4, U= -180 mV/Ag/AgCl)

La figure III-6 montre que le gap de  $\text{TiO}_2$  sur les échantillons réalisés au LMGP est d'environ 3.38 eV et celui des échantillons réalisés au LEPMI est de 3.25 eV, ce qui correspond au  $\text{TiO}_2$  anatase (3.2 eV théoriquement). La différence peut être attribuée à la nanocristallins dans les dépôts réalisés au LMGP, dont la largeur de bande interdite est plus importante du fait d'un effet de taille quantique (cf. I-1.b)

### III-2. Photocaractérisation en potentiel

La photocaractérisation en potentiel a pour but principal de confirmer le type de semiconducteur (n ou p). Pour un semiconducteur de type n comme  $\text{TiO}_2$ , les photocaractéristiques en potentiel ont en général une allure voisine de celle illustrée en Figure III-7.

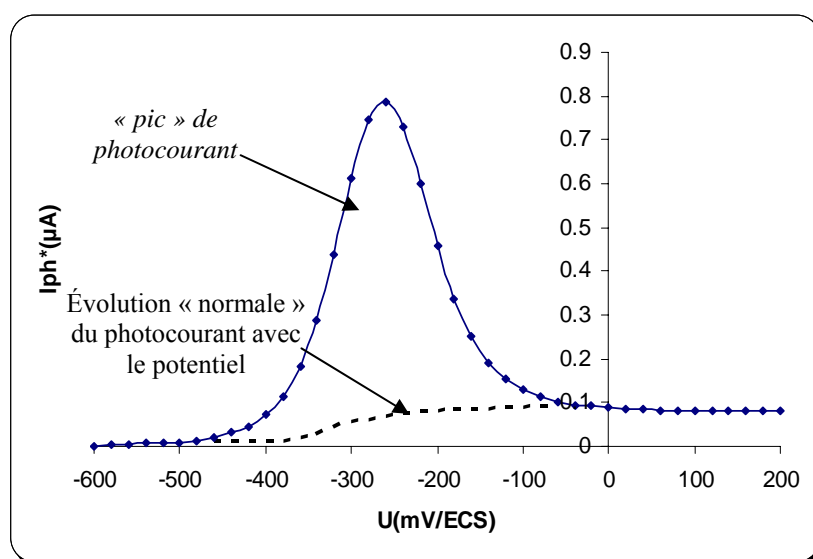


**Figure III-7** : Photocaractéristique en potentiel typique d'une électrode de  $\text{TiO}_2$  [10].

Dans notre cas, nous avons remarqué dès l'étude des premiers échantillons, que la réponse photoélectrochimique en potentiel de nos couches se distinguait par la présence d'un pic de photocourant, comme cela est illustré dans la Figure III-8.

Le pic de photocourant est caractéristique de l'anatase des couches étudiées. Il semble correspondre à la photo-ré-oxydation d'une espèce formée à l'obscurité en surface des couches [10].

D'autre part la forme de la courbe de photocaractéristique en potentiel de  $\text{TiO}_2$  nanocristallin (Figure III-8) confirme le type de semiconducteur « n ».



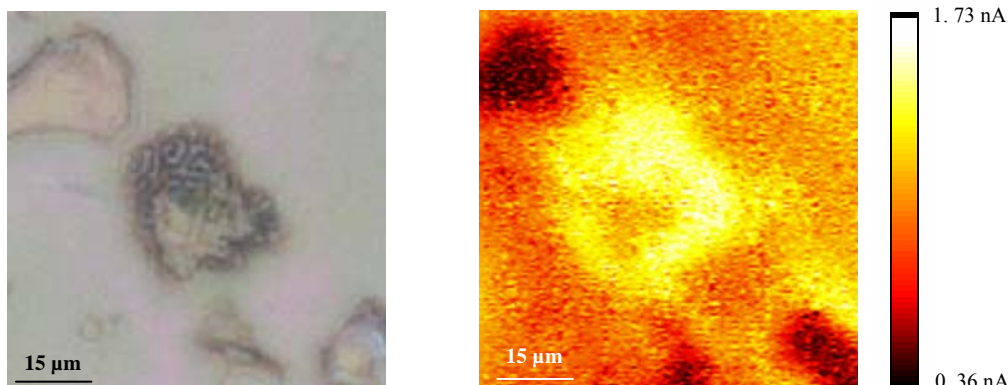
**Figure III-8** : Photocaractéristique en potentiel de l'échantillon YB01  
(0.02M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=6.9, laser 351 nm, 50 mW)

### III-3. Étude Micro-PhotoÉlectroChimique (MPEC)

Comme nous l'avons déjà vu, la MPEC est une technique d'imagerie. Lorsque l'acquisition est terminée le résultat brut de la manipulation est une image de la surface de l'échantillon en photocourant.

La surface de l'échantillon est balayée par le laser et on enregistre le photocourant en chaque point. Une fois l'acquisition terminée, le logiciel définit 256 niveaux de couleur entre la valeur minimale du photocourant, apparaissant en noir, et la valeur maximale apparaissant en blanc. Chaque valeur du photocourant enregistré correspond à un niveau de gris, ce qui permet de réaliser l'image de l'échantillon en photocourant.

La figure III-9 montre une image en photocourant de dimension 75×75 µm avec un pas de 0.5 µm obtenue sur l'échantillon YB09 élaboré au LEPMI. La longueur d'onde du laser est de 351 nm, soit une énergie de 3.53 eV suffisante pour photogénérer des paires électrons trous dans l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> anatase (gap=3.2 eV).



**Figure III-9-a** : image optique 75×75 μm de l'échantillon YB09

**Figure III-9-b** : image en photocourant 75×75 μm (pas 0.5 μm), réalisée à -360 mV/MSE,  $\lambda=351$  nm ( $E= 3.53$  eV),  $P_{\text{laser}}= 0.02$  mW

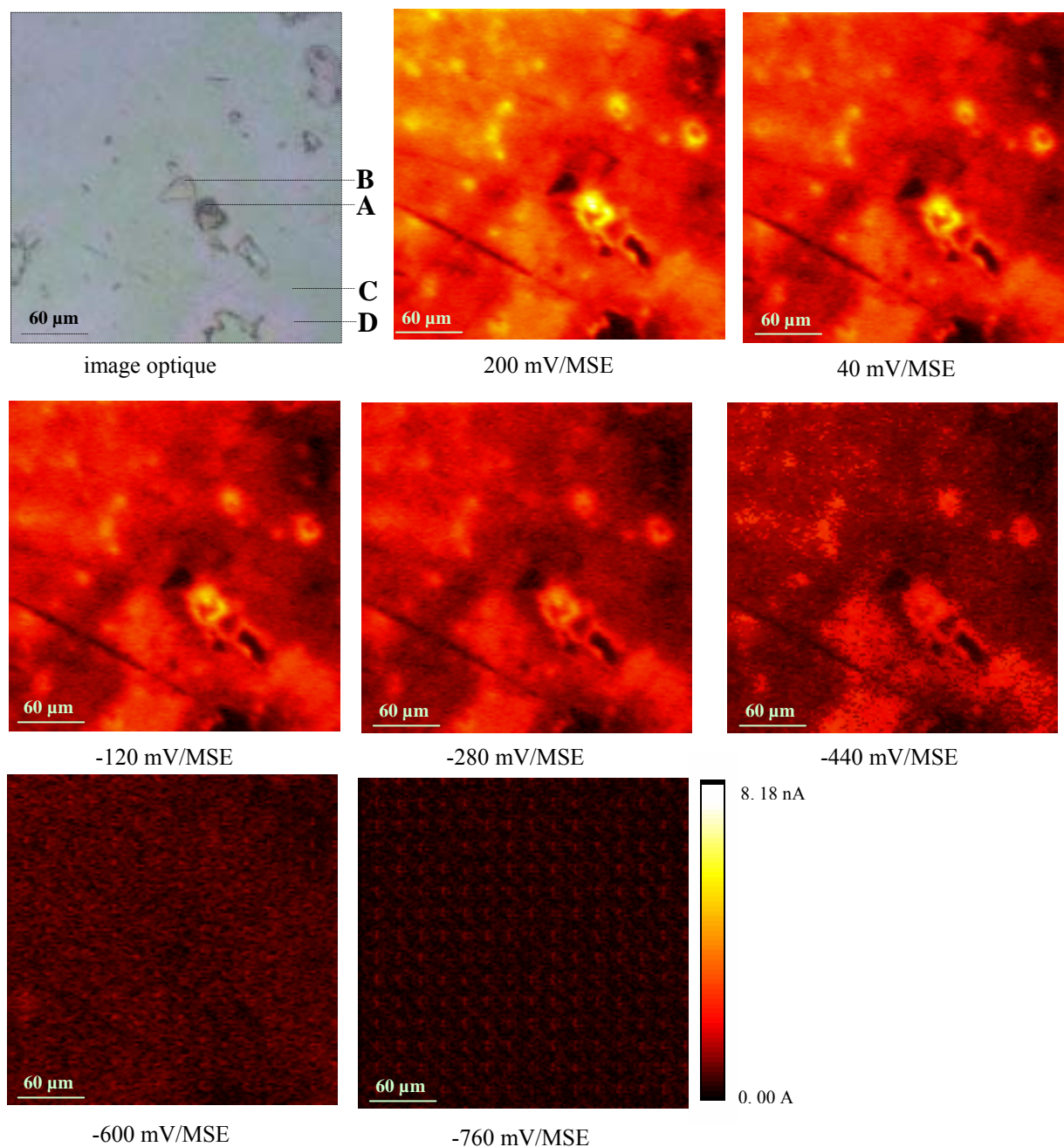
Nous pouvons distinguer sur l'image en photocourant trois types de zones :

- une zone au centre de l'image ayant le plus fort photocourant : elle semble être bien cristallisée en  $\text{TiO}_2$  anatase.
- des zones dans le coin en haut à gauche et en bas à droite ayant le plus faible photocourant : se sont probablement des poussières, des impuretés ou bien ces zones sont faiblement cristallisées en  $\text{TiO}_2$  anatase.
- la zone qui reste a un photocourant moyen, ce qui correspond au  $\text{TiO}_2$  anatase cristallisé d'une façon ordinaire.

Nous présentons en figure III-10.a une série d'images en photocourant de dimension 300×300 μm (pas 2μm) réalisée tout les 160 mV entre 200 et -760 mV/MSE sur l'échantillon YB09.

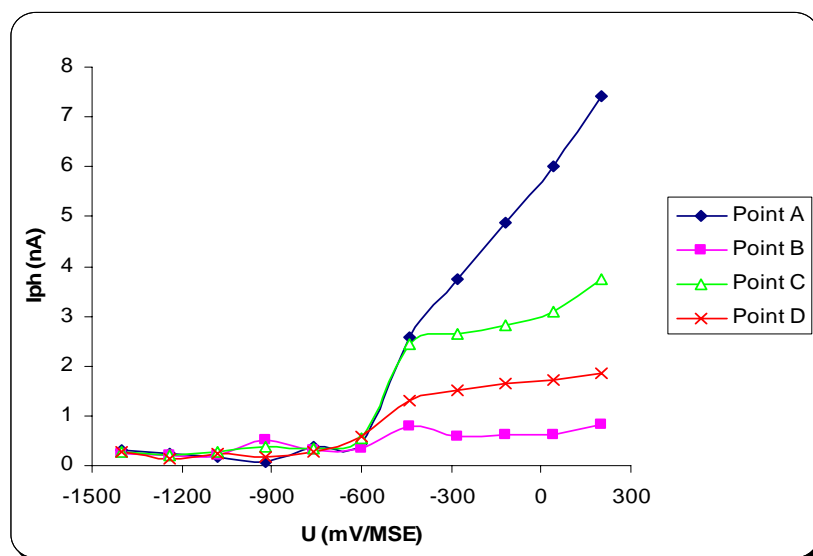
La valeur du photocourant moyenné sur l'image entière diminue avec le potentiel, depuis +200 mV/MSE jusqu'à -760 mV/MSE, traduisant le caractère n du semiconducteur de  $\text{TiO}_2$  anatase.





**Figure III-10.a** : série d'images en photocourant de  $300 \times 300 \mu\text{m}$  (pas  $2 \mu\text{m}$ ), réalisée tous les  $160\text{mV}$  entre  $200$  et  $-760 \text{ mV/MSE}$ ,  $\lambda=351 \text{ nm}$  ( $E= 3.53 \text{ eV}$ ),  $P_{\text{laser}}= 0.02 \text{ mW}$

D'autre part, les images confirment le résultat obtenu, illustré par la figure III-9 concernant la diversité des zones dans la surface étudiée par rapport à l'intensité du photocourant. La figure III-10.b présente l'évolution de photocourant avec le potentiel de 4 points (A, B, C et D) différents.



**Figure III-10.b :** évolution de photocourant avec le potentiel des quatre points A, B, C et D mentionnées dans l'image optique de la figure III-10.a.

Nous pouvons remarquer la différence de l'intensité de photocourant entre les quatre points et donc entre les quatre zones :

- Le point B présente une zone vide de TiO<sub>2</sub> parce que d'après sa courbe le photocourant n'augmente pas avec le potentiel ce qui ne correspond pas au TiO<sub>2</sub> anatase.
- Le point A présente une zone vraisemblablement très bien cristallisée compte tenu du fort photocourant par rapport aux autres zones.
- Les points C et D présentent la plus grande partie de la surface qui s'est cristallisée d'une façon ordinaire.

Une caractérisation des surfaces par la spectroscopie Raman est exposée dans le paragraphe suivant. Elle nous permettra d'identifier de manière plus précise les différentes phases existantes dans nos échantillons.

### III-4. Caractérisation par Spectroscopie Raman

La spectrométrie Raman est une des rares techniques permettant une identification, non seulement des phases constituantes d'un solide hétérogène, mais aussi de leur degré de désordre et de leur orientation (texture), cela avec une résolution latérale de quelques microns [17].

On s'intéresse d'abord à identifier les phases constituants nos surfaces.

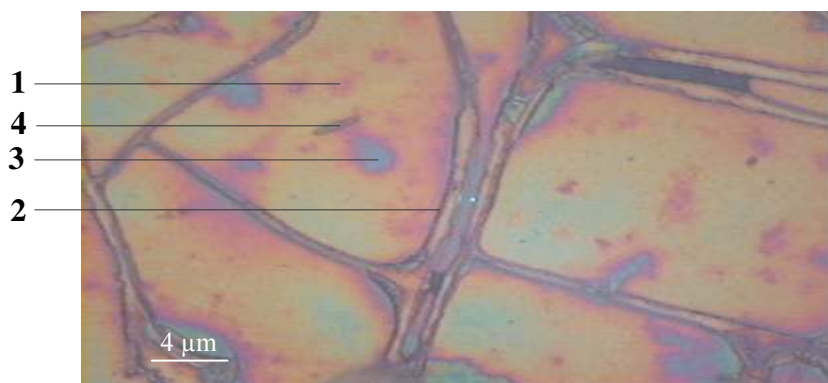


Figure III-10.a bis : image optique des zones caractérisées.

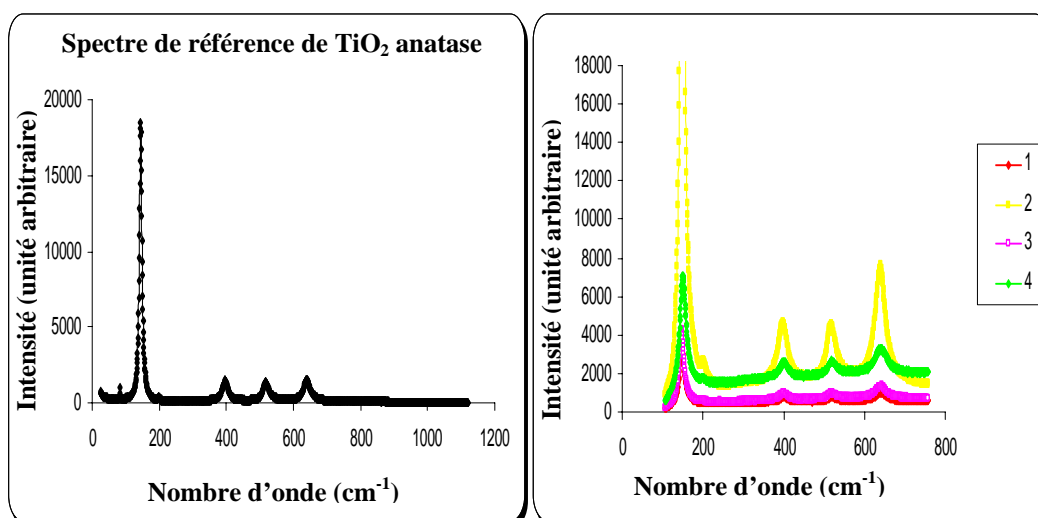


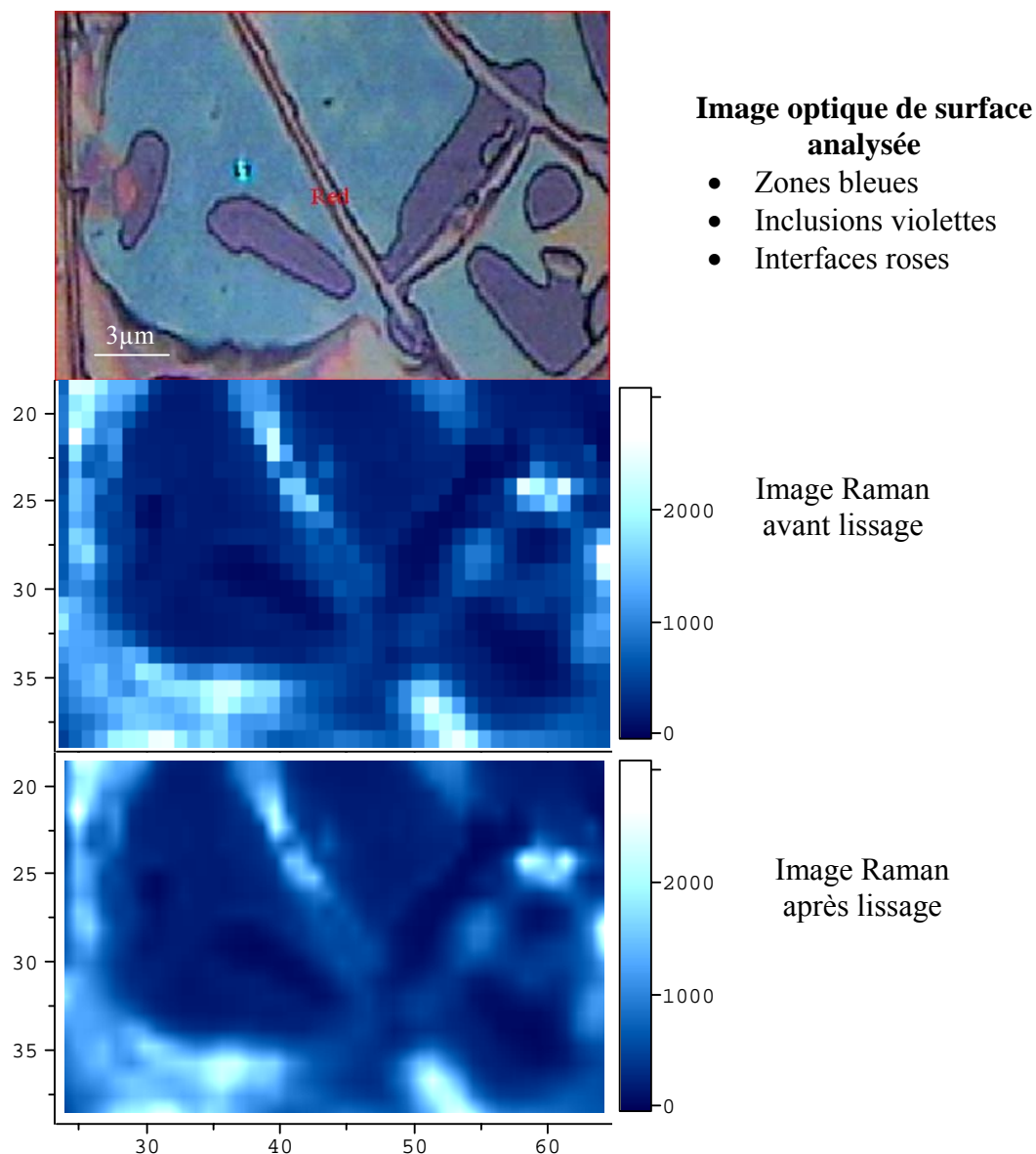
Figure III-10.b bis : le spectre de référence et les spectres Raman réalisés sur les zones 1, 2, 3 et 4 illustrées dans la figure III-10.a bis

Les figures III.10.a bis et b bis présentent une image optique ainsi que les spectres Raman mesurés aux points 1, 2, 3 et 4 représentatifs de l'ensemble de la surface de l'échantillon YB09. Elles montrent que:

- Les spectres Raman présentent tous les cinq raies attendues en Raman pour la structure anatase de  $\text{TiO}_2$  (respectivement localisée à 150, 200, 400, 520 et 650  $\text{cm}^{-1}$ ). Aucune contribution des deux autres structures couramment observées, rutil, brookite ne sont observées. Les couches sont uniquement constituées d'anatase.

- L'intensité du signal Raman est plus importante sur les zones 2 et 4 comparé aux zones 1 et 3.

D'autre part, nous avons réalisé une image Raman construite à partir de l'évolution de l'aire du pic situé à  $150\text{ cm}^{-1}$ . Cette image est présentée dans la figure III.11.



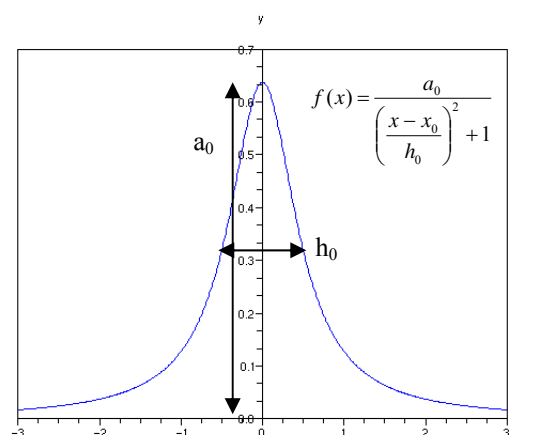
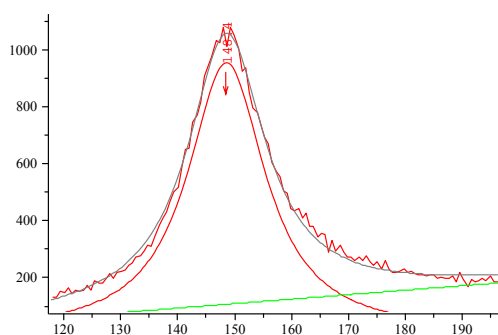
**Figure III-11** : Image Raman en aire du pic situé à  $150\text{ cm}^{-1}$

Il apparaît que les images Raman et optique sont en bon accord. On distingue deux types de zones :

- Des zones foncées qui traduisent une faible intensité Raman et qui correspondent aux zones bleues dans l'image optique.

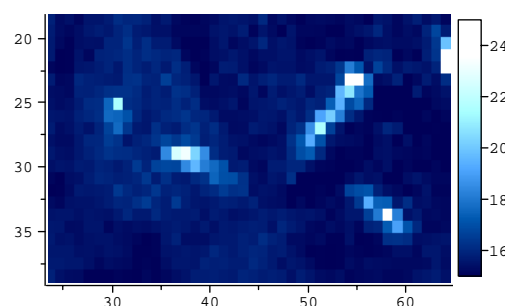
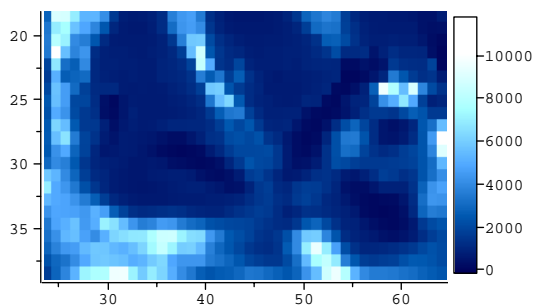
- Des zones claires qui traduisent une forte intensité Raman et qui correspondent aux frontières entre les zones bleues. Ces zones traduisent que la couche d'oxyde est très bien cristallisée (intensité Raman forte).

On peut aller plus loin dans l'analyse des surfaces par spectroscopie Raman en effectuant une décomposition en lorentzienne (figure III-12.b) du pic à  $150\text{ cm}^{-1}$  comme le montre la figure III-12.a de manière à extraire d'autres paramètres comme la largeur à mi-hauteur et/ou la position du pic.



**Figure III-12.a :** décomposition en lorentzienne      **Figure III-12.b :** fonction lorentzienne

Après la décomposition en lorentzienne, nous avons construit des images Raman en amplitude et en largeur à mi-hauteur (figure III-12.c et III-12.d respectivement).



**Figure III-12.c :** image Raman en amplitude      **Figure III-12.d :** image Raman en largeur à mi-hauteur ( $\text{cm}^{-1}$ )

Nous pouvons remarquer que l'image Raman en amplitude ressemble à celle obtenue à partir de l'aire de pic (figure III-11), ce qui montre que la largeur n'évolue pas sensiblement sur la zone analysée.

Ceci est confirmé par l'image en largeur qui montre une répartition homogène sauf à certains endroits bien localisés (zones blanches sur l'image III-12.d) qui présentent une largeur importante, synonyme de désordre structural. Ces zones correspondent aux inclusions violettes

sur l'image optique et traduisent des zones très désordonnées (très peu cristallisées). Il est possible que ces zones agissent comme des centres de recombinaison de paires électrons/trous, et soit donc responsable des zones noires en photocourant sur les images de microscope photoélectrochimique.

La technique d'imagerie Raman nous permet de conclure que nos substrats sont entièrement recouverts de TiO<sub>2</sub> de type anatase. Les contrastes ponctuels observés en imagerie photoélectrochimique proviennent de différences de taux de cristallinité localisées.

*Chapitre IV-  
Polymérisation du pyrrole*

## IV-1. Notions générales sur les polymères conducteurs et le polypyrrole

### IV-1.a. Les polymères conducteurs

Le prix Nobel en chimie en 2000 attribué à Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid et Hideki Shirakawa a ouvert un nouveau champ pour la découverte et le développement des polymères conducteurs. Les polymères conducteurs ont provoqué beaucoup d'attention en raison de diverses applications technologiques.

Depuis la première publication faite en 1977 sur la conductivité électrique dans un polymère conducteur (polyacétylène) par Shirakawa, Heeger et MacDiarmid [18], le domaine des polymères conducteurs a largement attiré des chercheurs académiques et industriels. Ces nouveaux matériaux présentant des propriétés électroniques et semi-conductrices ont permis le développement de nombreuses applications, notamment les surfaces anti-statiques et anticorrosion, les capteurs, les batteries, les LEDs (light emitting diodes) ou encore les matériaux d'électrodes transparents.

A la différence des polymères classiques, ils peuvent être utilisés comme matériaux d'électrode grâce à leur structure conjuguée qui leur donne la capacité de conduire du courant. Les polymères conducteurs électroniques sont aussi considérés comme un moyen de transférer une information (transducteurs) d'une molécule biologique vers l'électrode. Ces polymères peuvent être préparés par polymérisation chimique ou électrochimique.

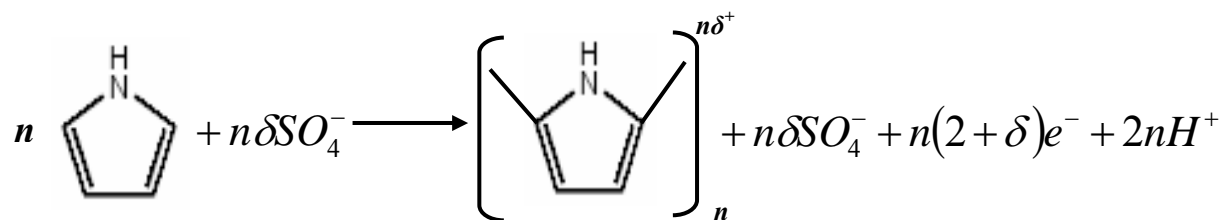
### IV-1.b. Le polypyrrole : un polymère conducteur particulier

Le Polypyrrole (PPy), comme polymère conducteur typique, a attiré plus d'attention en raison de ses propriétés électriques, optiques, et photoélectriques particulières en tant que fils ou dispositifs moléculaires. Il a une grande variété d'applications possibles dans l'électronique, le stockage d'énergie, les sondes chimiques, les diodes électroluminescentes, les peintures protectrices contre la corrosion, etc [19].

Comme tout polymère conducteur électronique, le polypyrrole est un semiconducteur constitué de chaînes organiques conjuguées comportant une alternance de simples et doubles liaisons. Le recouvrement des orbitales  $\pi$  de chaque monomère entraîne la formation d'une super orbitale où les charges peuvent circuler dans la chaîne et ainsi assurer sa conductivité, qui peut atteindre celle des métaux (entre  $10^{-2}$  et  $10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) [20].

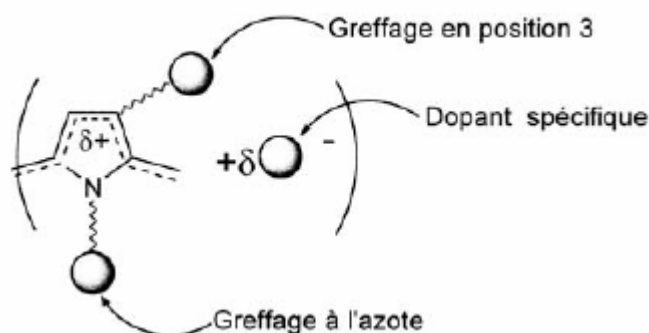
La synthèse du polypyrrole par oxydation électrochimique des monomères de pyrrole conduit à la formation d'un film électroactif sur la surface de l'électrode (Figure IV-1)





**Figure IV-1** : Principe de polymérisation du pyrrole

Le polypyrrole peut être un matériau de choix pour l'immobilisation des molécules biologiques comme les anticorps, les protéines et les acides nucléiques car sa polymérisation est initiée en milieu aqueux et à pH neutre. De plus, le monomère pyrrole est facilement oxydable, hydrosoluble, disponible commercialement et il a une conductivité électrique relativement stable [21]. Un autre argument de choix est la facilité de fonctionnalisation du pyrrole, principalement sur l'azote [22] (figure IV-2).



**Figure IV-2** : différentes positions de greffage du polypyrrole

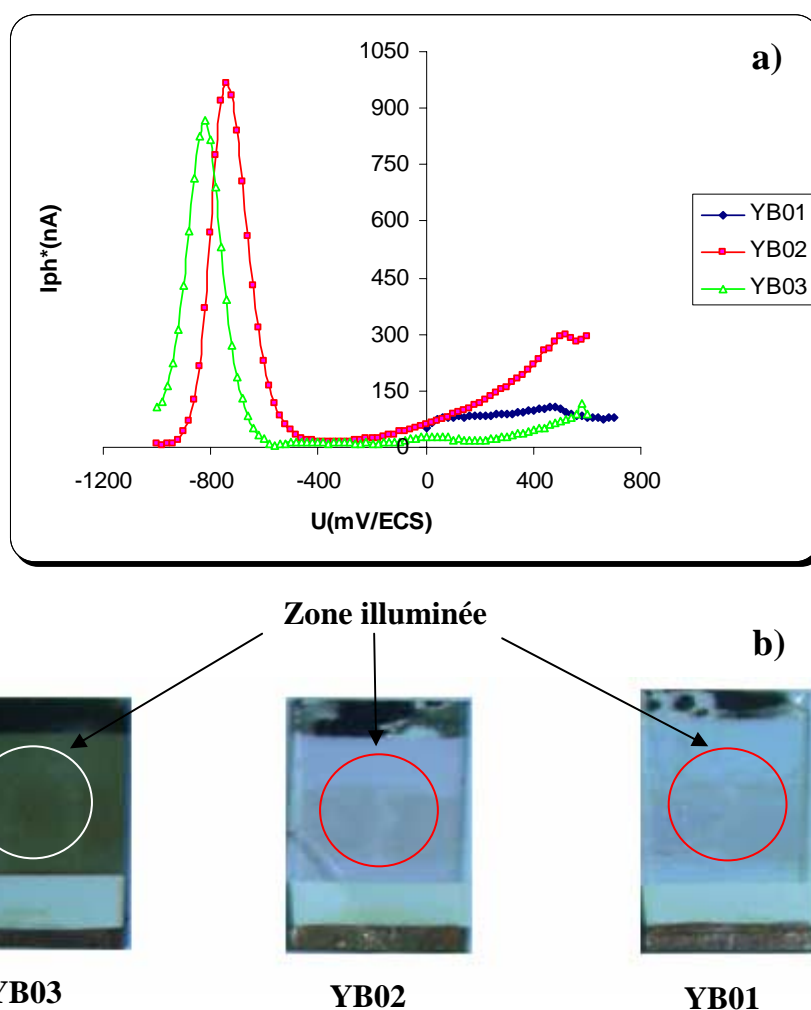
Lors de la synthèse du polypyrrole par électropolymérisation, le monomère subit une oxydation à la surface de l'électrode par l'application d'un potentiel anodique. La polymérisation aboutit finalement à la formation d'un film électroactif à la surface de l'électrode. Nous avons utilisé la lumière qui permet de réaliser une oxydation à la surface de  $\text{TiO}_2$  pour que le pyrrole soit polymérisé dans les zones éclairées.

## IV-2. Polymérisation du pyrrole par la macro-photoélectrochimie

Comme nous l'avons mentionné précédemment, sous l'éclairage, la lumière permet de réaliser une oxydation à la surface de  $\text{TiO}_2$ , ce qui permet au pyrrole contenu dans l'électrolyte de se polymériser sur la zone illuminée et de former une tache noire. Pour cela, nous avons effectué une photocaractéristique en potentiel avec le laser (351 nm, 50 mW) comme source lumineuse et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1M, pyrrole 0.1M comme électrolyte.

### IV-2.a. La polymérisation sur les échantillons réalisés au LMGP

La figure IV-3 montre les résultats de polymérisation du pyrrole sur les séries A, B réalisées au LMGP.



**Figure IV-3** : Résultats de polymérisation des séries A et B par la macro-photoélectrochimie

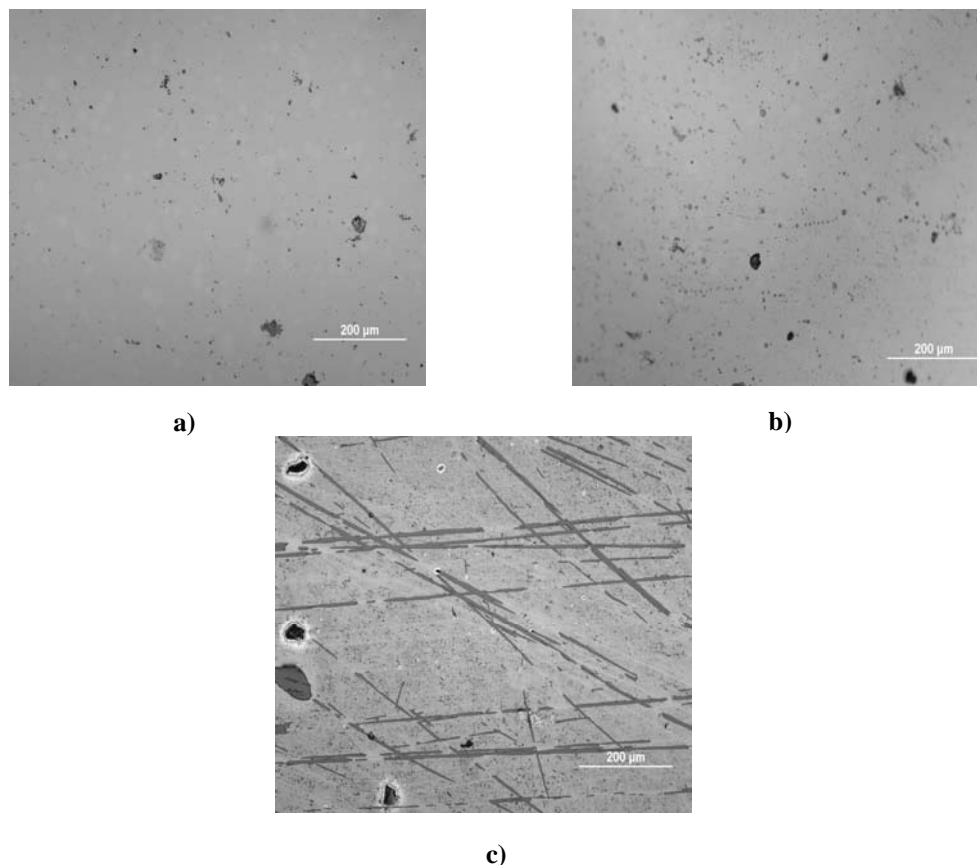
a) photocaractéristiques en potentiel des échantillons YB01, YB02 et YB03

(0.1M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0.1M Pyrrole, laser 351 nm, 50 mW)

b) photo des échantillons YB01, YB02 et YB03 après la polymérisation

Ces résultats montrent que la polymérisation ne s'est pas effectuée dans la zone éclairée comme c'était prévu, alors que nous pouvons observer une bande noire qui correspond au polypyrrole dans les surfaces où il n'y a pas de dépôt de  $\text{TiO}_2$  (zones en bordure de substrat).

Les images des échantillons YB01, YB02 et YB03 obtenues par microscope optique (figure IV-4) confirment qu'il n'y a pas de pyrrole sur les surfaces des échantillons.



**Figure IV-4** : images de microscope optique après la polymérisation du pyrrole des échantillons : a) YB01, b) YB02, c) YB03

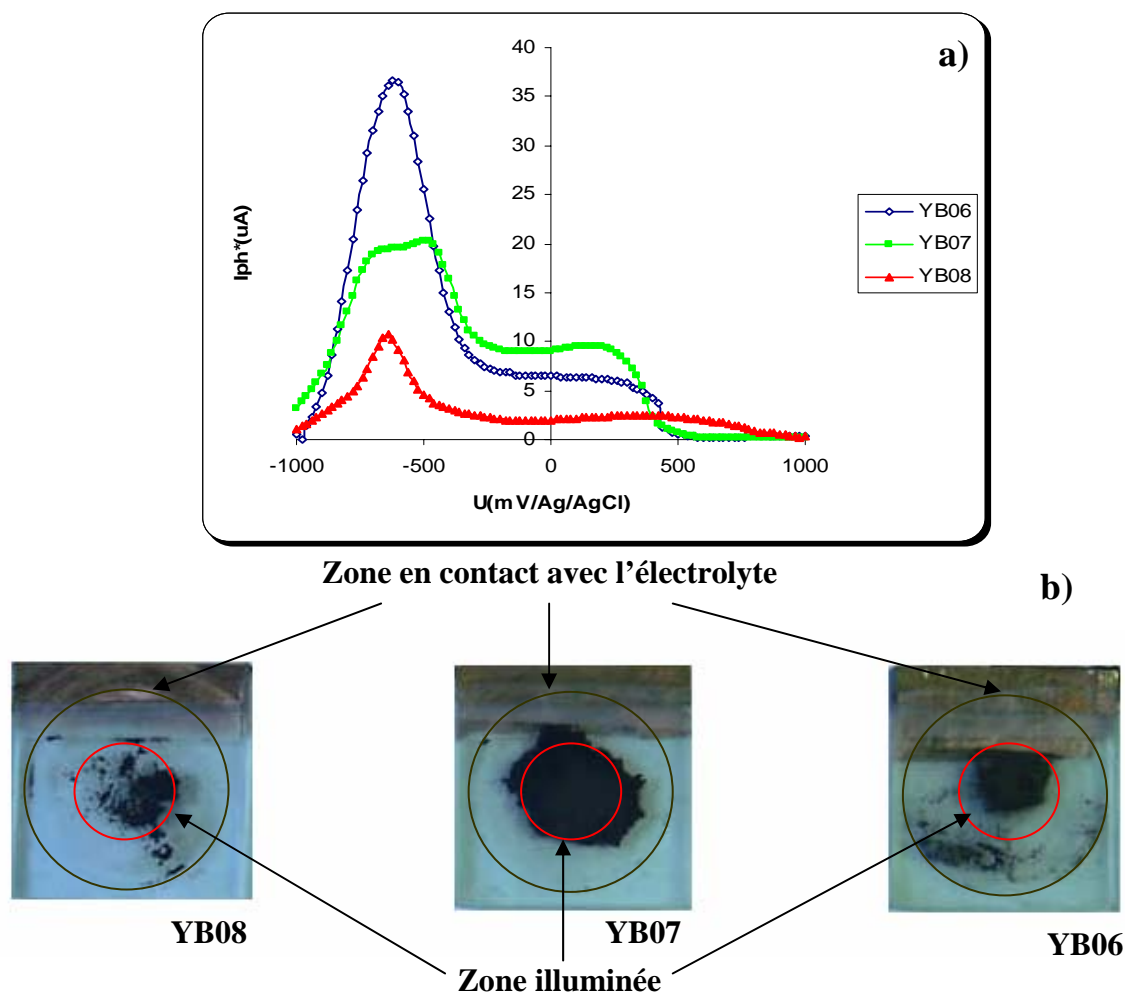
Ces résultats peuvent être expliqués par la faible épaisseur des couches réalisées au LMGP (environ 35 nm d'après [23]).

Nous avons décidé alors de faire d'autres séries d'échantillons dans notre laboratoire (LEPMI), la méthode étant expliquée dans la partie 1 de chapitre II. Le paragraphe suivant présente les résultats de polymérisation de pyrrole obtenus sur ces échantillons.

#### **IV-2.b. La polymérisation sur les échantillons réalisés au LEPMI**

Le dépôt du LEPMI permet d'avoir des couches plus épaisses que le dépôt de LMGP à cause de la vitesse de tournette qui est beaucoup plus faible que celle de LMGP et de la réalisation de plusieurs couches successives de  $\text{TiO}_2$ . Cette différence d'épaisseur nous a donné l'espérance de réaliser la polymérisation du pyrrole.

La figure IV-5 montre les résultats de polymérisation du pyrrole sur la série D réalisée au LEPMI.



**Figure IV-5** : Résultats de polymérisation de la série D par la macro-photoélectrochimie  
 a) photocaractéristiques en potentiel des échantillons YB06, YB07 et YB08  
 (0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.1M Pyrrole, laser 351 nm, 50 mW)  
 b) photo des échantillons YB06, YB07 et YB08 après la polymérisation

Il est bien clair d'après la photo qu'on a obtenu des taches noires sur les zones éclairées des échantillons, ces taches correspondent au polypyrrole qui s'est formé suivant l'équation montrée à la figure IV-1. L'intensité de ces taches noires est facteur du nombre de couches de TiO<sub>2</sub> déposées : (plus le nombre de couches est grand, plus la tache noire est intense). Nous pouvons tirer également des courbes de photocaractéristiques le potentiel pour lequel le pyrrole commence à polymériser, celui-ci est d'environ 300 mV/Ag/AgCl ( $\approx 650$  mV/ESH). Le photocourant chute à partir de ce potentiel du fait de l'absorption de la lumière par les taches noires de polypyrrole.

Après avoir réussi à faire un dépôt de polypyrrole par la macro-photoélectrochimie, nous avons essayé de faire un autre dépôt à l'échelle microscopique par la technique de Micro-Photoélectrochimie présentée dans la partie II-4. Les résultats obtenus sont exposés dans le paragraphe suivant.

### IV-3. Polymérisation du pyrrole par la micro-photoélectrochimie

À cause du petit volume du porte échantillon de la cellule électrochimique du dispositif de la MPEC, nous avons élaboré la série E d'échantillons avec la taille  $1.2 \times 1.2$  cm compatible avec cette cellule en suivant la procédure du dépôt de la série D (dépôt LEPMI).

D'après la partie précédente le potentiel pour lequel le pyrrole a commencé à se polymériser est d'environ  $650 \text{ mV/ESH}$  ( $\approx 0 \text{ mV/MSE}$ ). Nous avons essayé de polariser d'abord à  $200 \text{ mV/MSE}$  avec une puissance de laser égale à  $0.02 \text{ mW}$  pendant une minute : aucun dépôt observable n'a été obtenu. Dans le deuxième essai, nous avons polarisé l'échantillon avec le même potentiel et éliminé le filtre à 1%, on travaille alors avec une puissance de  $2 \text{ mW}$ , au bout de 45 secondes nous avons obtenue la tache 1 (figure IV-6.a). Les taches 2,3 et 4 ont été obtenues après 5, 10 et 15 secondes d'éclairage respectivement. En troisième temps, nous avons baissé le potentiel à  $100 \text{ mV/MSE}$  avec une puissance de  $2 \text{ mW}$  pendant 5, 10, 15 et 30 secondes ; on a obtenu les taches 5, 6, 7 et 8 respectivement. Dans la quatrième expérience, nous avons baissé encore le potentiel à  $0 \text{ mV/MSE}$  avec la même puissance pendant 5, 10, 15 et 30 secondes pour obtenir les taches 9, 10, 11 et 12 respectivement. En cinquième temps, nous avons essayé de faire une ligne de cent points avec deux secondes d'illumination à chaque point avec les mêmes conditions que précédemment ( $U = 0 \text{ mV/MSE}$ ,  $P = 2 \text{ mW}$ ), nous avons obtenu la ligne A. Après, nous avons effectué la même expérience mais avec une seconde d'illumination à chaque point pour obtenir la ligne B. Enfin, nous avons refait l'expérience en effectuant deux balayages sur une ligne de 100 point avec une seconde d'illumination à chaque point (la ligne C).

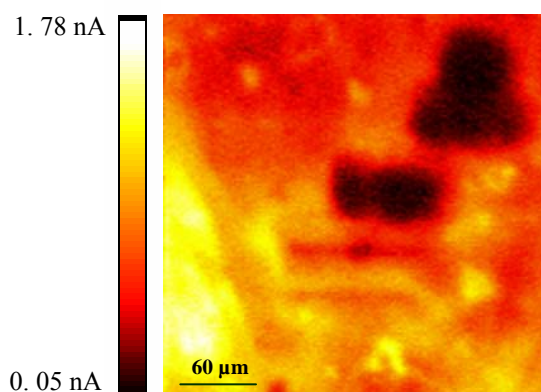
La figure IV-6.a montre que la taille du dépôt de polypyrrole augmente lorsque le potentiel appliqué à l'électrode est plus élevé. En fait, le pyrrole continue de polymériser en l'absence d'éclairement sur le dépôt initial si le potentiel est suffisamment anodique.

En effet, le dépôt initial de polypyrrole a rendu la surface de l'électrode conductrice métallique, et non plus semiconductrice de type n comme l'est le  $\text{TiO}_2$ . Ceci explique l'étalement des taches dès lors que la polarisation de l'électrode est maintenue. En diminuant le potentiel de celle-ci à  $0 \text{ mV/MSE}$ , seuls les trous photogénérés dans le  $\text{TiO}_2$  participent à la polymérisation ; les dépôts sont plus fins et plus nets et se limitent à la zone éclairée.

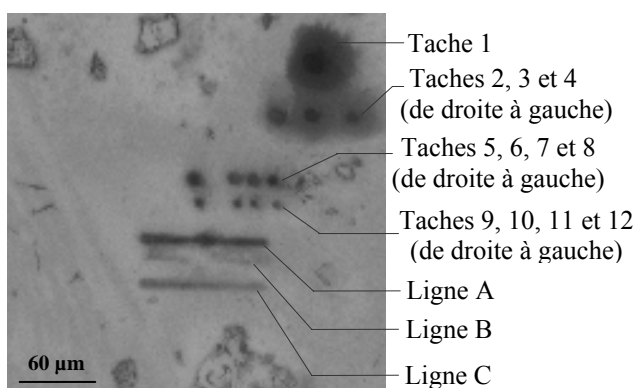
Cette observation de l'élargissement des taches de polypyrrole avec le potentiel, permet d'affirmer que le polypyrrole déposé est bien conducteur électronique. Cette caractéristique est importante en vue de réaliser un capteur électrochimique.

La figure IV-6.b présente l'image en photocourant de la surface polymérisée, les taches de polypyrrole apparaissent comme des zones noires (très faibles photocourant), ce qui est évident à cause de l'absorption de lumière qui s'est produit à travers les taches noires de polypyrrole.

Le fait que les taches de polypyrrole apparaissent plus larges sur l'image photoélectrochimique que sur l'image optique, provient du pas important ( $2 \mu\text{m}$ ) utilisé, mais également du fait que la surface au voisinage des taches réalisées à  $+200$  et  $+100$  mV/MSE peut être couverte par un film de polypyrrole invisible à l'œil mais dont l'effet de masque influe sur le photocourant.



**Figure IV-6.b :** image en photocourant de la surface polymérisée de dimension  $300 \times 300 \mu\text{m}$  (pas  $2 \mu\text{m}$ ), réalisé à  $-385$  mV/MSE,  $\lambda = 351 \text{ nm}$  ( $E = 3.53 \text{ eV}$ ),  $P_{\text{laser}} = 0.02 \text{ mW}$



**Figure IV-6.a :** image optique de la surface polymérisée de dimension  $300 \times 300 \mu\text{m}$

# *Conclusions & Perspectives*

Le but de notre travail était de localiser des dépôts de polypyrrole sur des couches minces de dioxyde de titane après avoir caractérisé ces derniers.

Les caractérisations macro et micro-photoélectrochimiques ainsi que la microscopie Raman confirment bien dans tous les cas que le matériau déposé est du TiO<sub>2</sub> de structure anatase et présentant les caractéristiques d'un semiconducteur de type n.

Les tentatives de polymérisation de pyrrole par la macro-photoélectrochimie montrent la possibilité de la réaliser sur des couches de TiO<sub>2</sub> plus au moins épaisses (quelques dizaines de nanomètres) sous illumination monochromatique à 351 nm et sous un potentiel suffisamment anodique (+650 mV/ESH dans notre étude).

Grâce à la micro-photoélectrochimie, nous sommes parvenus à polymériser du pyrrole localement à l'échelle du micron sous éclairage et sous un potentiel anodique, qui ne doit pas être trop important (+658 mV/ESH dans notre essai) afin d'obtenir des dépôts fins et nets et d'empêcher le pyrrole de continuer à polymériser en l'absence d'éclairage si le potentiel est trop anodique.

Cette poursuite de la polymérisation du pyrrole, sur les dépôts de polypyrrole initiaux, même sans éclairage signifie que le polypyrrole déposé est bien conducteur électronique. Cette propriété est importante dans la réalisation d'un capteur électrochimique futur.

À l'avenir, il serait intéressant de pouvoir compléter cette étude par un dépôt localisé de pyrrole modifié ou bien greffer des molécules biologiques réceptrices (des différents brins d'ADN par exemple) sur un polypyrrole déjà déposé localement pour l'obtention d'un multibiocapteur. L'objectif serait alors de mettre au point les techniques électrochimiques nécessaires pour mettre en évidence la détection de l'élément cible par le récepteur greffé.



*Annexe 1 :  
Présentation de Laboratoire*

## 1. Introduction

Le **LEPMI** (Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et Interfaces) est, avec le **LTPCM** (Laboratoire de Thermodynamique et Physico-chimie Métallurgiques) l'un des deux importants laboratoires rattachés à l'**ENSEEG** (Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble).

Il est aujourd'hui sous la tutelle de l'**INPG** (Institut National Polytechnique de Grenoble) en association avec le **CNRS** (Centre National de Recherche Scientifique) et l'**UJF** (Université Joseph Fourier de Grenoble) au sein d'une **UMR** (Unité Mixte de Recherche).

## 2. Bref historique du LEPMI

Le LEPMI est l'héritier d'une longue tradition universitaire qui a porté l'électrochimie grenobloise jusqu'à un niveau de développement scientifique tel qu'il a contribué au rayonnement de la capitale alpine bien au-delà de ses sommets environnants. La forte croissance qu'a connue l'université de Grenoble dans les années soixante avec la construction du Campus de Saint Martin d'Hères a vu la discipline de la chimie minérale, alors personnifiée par Jean Besson, entrer en ébullition avec la création de plusieurs entités :

- un groupe d'électrochimie des solides,
- un groupe d'électrochimie aqueuse et de la matière, qu'on disait ignée, autrement dit les sels fondus,
- un groupe sur les piles et accumulateurs,
- et enfin un dernier groupe consacré aux matériaux carbonés,

Les lendemains de 1968 ont amené la création du Laboratoire d'Electrochimie des Solides dirigé par Charles Déportes qui s'est ensuite transformé en Laboratoire d'Energétique Electrochimique (LEE), toujours avec le même directeur à la tête des différents groupes cités. En 1984, la mode était favorable aux petites unités de recherche, une scission est donc intervenue aboutissant à la création de deux laboratoires :

➤ le Laboratoire d'Ionique et d'Electrochimie des Solides de Grenoble (LIESG) dirigé successivement par Jean-Louis Souquet, Michel Kleitz et Abdelkader Hammou, possédait une thématique nettement orientée "Matériaux pour l'électrochimie" avec à la fois une grande diversité des approches théoriques et un potentiel d'applications important dans le secteur des générateurs et des capteurs.

➤ le Centre de Recherche en Electrochimie Minérale et Génie des Procédés (CREMGP) dirigé successivement par Pierre Vennereau et Patrick Ozil, regroupait la partie “Electrochimie Minérale Aqueuse et Ignée” qui était spécialisé dans l’étude des phénomènes physiques et chimiques aux interfaces des électrodes, en vue de l’élaboration de matériaux à propriétés spécifiques.

Cette évolution progressive a révélé des domaines de convergence sur le plan thématique : l’étude des phénomènes interfaciaux, les conducteurs mixtes..., sur le plan méthodologique : les techniques de caractérisations physico-chimiques associées aux méthodes électrochimiques, la modélisation.. et sur le plan des applications : Les accumulateurs, les piles à combustibles, les capteurs...). Certains domaines ayant donné lieu à des collaborations effectives (piles à combustibles par exemple) ont amené les acteurs de l’époque à envisager la création d’un seul laboratoire, le LEPMI en 1996 dans le cadre du contrat quadriennal 1995-1998 entre le Ministère de l’Enseignement Supérieur et de la Recherche (MESR), le Centre National de la recherche Scientifique (CNRS) et l’INPG (avec effet rétroactif au 1<sup>er</sup> janvier 1995). Parallèlement en 1995 une convention d’association entre l’Université Joseph Fourier (UJF) et l’INPG a placé le LEPMI, ainsi que d’autres laboratoires, sous la tutelle conjointe des trois organismes, CNRS, INPG et UJF. Le LEPMI a tout d’abord été dirigé par Daniel Deroo puis par Eric Vieil à partir du 1<sup>er</sup> janvier 2001.

### **3. Le LEPMI en quatre chiffres**

Le LEPMI est un laboratoire de recherche fondamentale, comme l’attestent ses 250 publications de niveau international au cours des quatre dernières années, qui pratique volontiers une valorisation de ses activités : Les trois quarts de son budget de fonctionnement et d’équipement proviennent de son activité contractuelle. Le nombre de brevets pris au cours du contrat quadriennal en cours, rapporté à l’effectif permanent des chercheurs et enseignants chercheurs, avoisine 0.5. Ces liens solides avec le tissu industriel national ont pour conséquence une excellente employabilité des jeunes chercheurs formés par le LEPMI, dont le flux de doctorants est d’une douzaine par an.

### **4. Le LEPMI en trois dimensions**

Le LEPMI a simplifié la lecture de ses activités de recherche en distinguant les compétences des thématiques. Les compétences sont au nombre de trois :

- Compétence en Matériaux (synthèse, élaboration, mise en forme, assemblage)
- Compétence en Caractérisation (Analyse, mesure, comparaison, interprétation)
- Compétence en Modélisation (Développement de modèles, interprétation quantitative, compréhension)

Il est clair que ces compétences sont complémentaires et leur présence simultanée dans le même laboratoire constitue un atout précieux.

Les thématiques sont au nombre de quatre:

- L'énergie
- L'environnement
- L'interface avec la biologie
- Les micro et nano sciences

Evidemment il ne s'agit pas de couvrir l'ensemble des domaines décrits par ces mots-clés mais de les comprendre comme leur intersection avec les secteurs disciplinaires fondamentaux du laboratoire:

- L'électrochimie
- Le génie des procédés
- La spectroscopie Raman
- Les polymères

Le schéma suivant détaille l'architecture compétences – thématiques du LEPMI

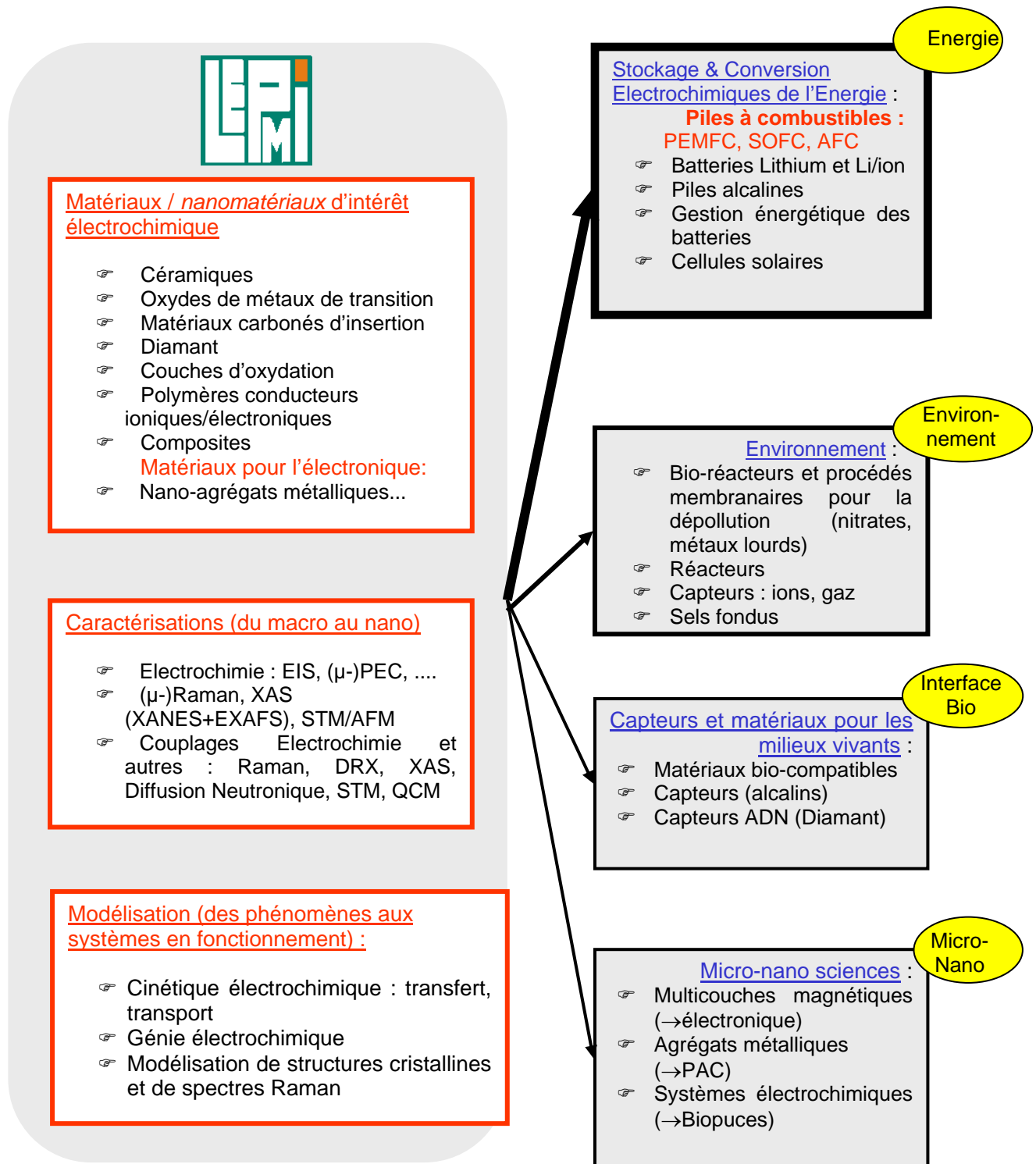


Figure 1 : Schéma de l'architecture "Compétences – Thématiques" 2002-2006 du LEPMI

## 5. Le site

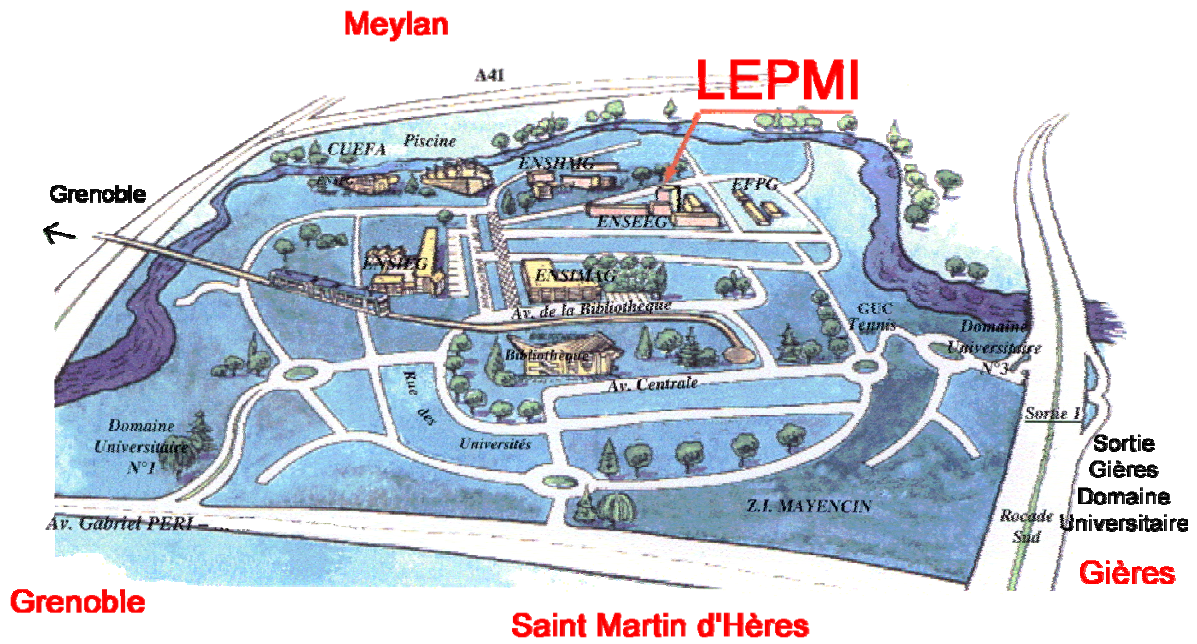


Figure 2 : Plan d'accès au LEPMI

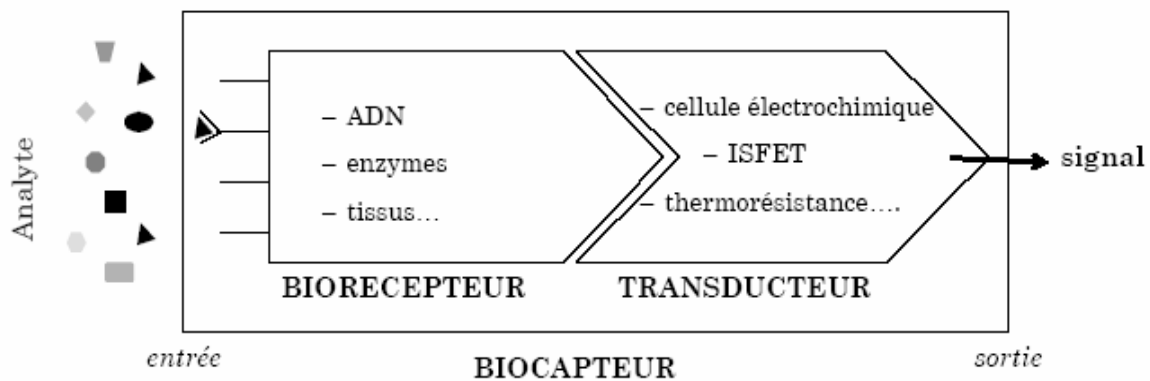


Figure3 : Photographie de LEPMI

*Annexe 2 :*  
*Généralités sur les Biocapteurs*

Les progrès observés durant la dernière décennie dans les domaines des biotechnologies, de la microélectronique et des traitements de l'information ont permis de développer des capteurs miniaturisés performants et fiables. Le développement des biocapteurs connaît actuellement un essor considérable, et un accroissement de leurs champs d'application tels que, principalement, le domaine médical (diagnostic de maladies infectieuses, détection de virus ou mutations génétiques), l'industrie alimentaire (détection de bactéries productrices de ferments lactiques), l'environnement (détection d'agents infectieux dans l'air et dans l'eau) et le domaine militaire (détection d'agents biologiques et bactériologiques).

Un biocapteur est la combinaison intime d'un composant biologique, le « biorécepteur », et d'un « transducteur » qui représente le mode de détection afin d'assurer la transformation du phénomène biologique en un signal interprétable, généralement de type électrique (Figure 1).



**Figure 1** Schéma du fonctionnement d'un biocapteur [24].

Le biorécepteur sert à identifier spécifiquement l'espèce à détecter, ou espèce cible, grâce à son site de reconnaissance moléculaire particulièrement sélectif. S'il y a compatibilité entre le biorécepteur et le transducteur, ce dernier va exploiter la modification physicochimique résultant de la réaction de reconnaissance biologique, afin d'obtenir un signal sensible, fiable et facilement interprétable. Le transducteur conditionne ainsi la qualité du signal, mais c'est l'interface fonctionnalisée par des éléments biologiques qui détermine la spécificité, le temps de réponse et la durée de vie du biocapteur. Les éléments clés dont dépend le bon fonctionnement d'un biocapteur sont donc l'élaboration de la couche sensible et le choix judicieux du transducteur en fonction du système biologique étudié.



Le premier biocapteur, introduit sous le terme d'électrode enzymatique, a été réalisé en 1967 par S. J. Updike et G. P. Hicks et permettait le dosage du glucose [25]. Il a été commercialisé au milieu des années 1970. Actuellement, il existe une large variété d'éléments biologiques utilisés comme système de reconnaissance, dont les enzymes, les protéines, les tissus ou encore les brins d'ADN.

# *Bibliographie*

- [1]: C. KITTEL, *Introduction to solid state physics*, J. Wiley Ed., New York, **1986**
- [2]: L. Brus, *Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory*, J. Phys. Chem. B, **1986**, 90(12), 2555
- [3]: Rapport du projet de fin d'étude, R. GARREC, *Caractérisation photoélectrochimique de couches minces semi-conductrices d'oxyde de titane nanoparticulaire déposées sur verre- Application aux vitrages auto-nettoyants*, Institut National Polytechnique de Grenoble, **1998**.
- [4]: H. Gerisher, *Photoelectrochemistry, Photocatalysis and Photoreactor*, Nato Asi Series, Dordrecht, C146, **1985**, 39-106
- [5]: A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results*, Chem. Rev, **1995**, 95(3), 735
- [6]: K. Tanaka, M.F. Capule, T. Hisanaga, *Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action*, Chem. Phys. Let, **1991** 187(1-2), 73.
- [7]: A. Wold, *Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>*, Chem. Mater, **1993**, 5(3), 280.
- [8]: A. Fujishima., K. Hashimoto., T. Iyoda., S. Fukayama., *Titanium oxide photocatalyst structure and its manufacture for air purification*, European Patent Application n°0 737 513 A1, **1996**.
- [9]: Y. Paz, Z. Luo, L. Rabenberg, A. Heller, *Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass*, J. Mater. Res. **1995**, 10(11), 2842.
- [10]: Thèse, R. GARREC, *Caractérisation photoélectrochimique de nanoparticules de dioxyde de titane déposées sur verre- Application aux vitrages auto-nettoyants*, Institut National Polytechnique de Grenoble, **2001**.
- [11]: Thèse, L. ANTONI, *Propriétés semi-conductrices de films passifs sur aciers inoxydables formes en milieu chlorures- caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique, photoélectrochimie et microscopie photoélectrochimique*, Institut National Polytechnique de Grenoble, **1996**
- [12]: Rapport de stage de Master Matériaux et Génie de Procédés, R. BENABOUD, *Caractérisation de couches d'oxyde thermique de Zircaloy4 par Micro Photo-ElectroChimie*, LTPCM-Institut National Polytechnique de Grenoble, **2005**.
- [13]: Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherche, Y. WOUTERS, *Contrôle et durabilité des matériaux métalliques soumis aux hautes températures\_ Approche couplée thermodynamique-cinétique-mécanique*, LTPCM-Institut National Polytechnique de Grenoble, **2005**.

- [14] Thèse, G. BAMBA, *Influence du silicium sur l'oxydation thermique d'aciers inoxydables ferritiques Fe-Cr sous oxygène ou dans la vapeur d'eau*, Institut National Polytechnique de Grenoble, **2006**.
- [15]: S.C. Jung, S.J. Kim, N. Imaishi, Y-I.Cho, *Effect of TiO<sub>2</sub> thin film thickness and specific surface area by low-pressure metal–organic chemical vapor deposition on photocatalytic activities*, App Catal B, , **2004**, 55(4), 253.
- [16]: W. Gaertner, *Depletion layer photoeffects in semiconductors*, Phys Rev **1959**, 116, 84.
- [18]: H. Shirakawa; E.J. Louis; A.G. MacDiarmid; C.K. Chiang; A.J. Heeger, *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>* J. Chem. Soc. Chem. Comm, **1977**, 578.
- [19]: Y. Shen, M. Wan, *Soluble conductive polypyrrole synthesized by in situ doping with b-naphthalene sulphonic acid*, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. **1997**, 35(17), 3689
- [20] : Thèse, E. MERCEY, *mesures parallélisées d'interactions oligosaccharide/protéines au moyen de biopuces*, Université Joseph FOURIER – Grenoble I, **2005**.
- [21]: S. Cosnier, *Biosensors based on electropolymerized films: new trends*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, **2003**, 377(3), 507
- [22]: K Kondo, M. Suwa, A. Ozaki, K. Takemoto, *Synthesis and electrochemical analysis of N-substituted pyrrole compounds*, J. Electroanal. Chem; **1992**; 333, 143
- [23]: communication orale de D. Riassetto et M. Langlet (LMGP/INPG/CNRS)
- [24]: Thèse, E.FORTIN, *Microscopie électrochimique pour l'élaboration et la caractérisation de bio-assemblages sur électrode : application aux biopuces*, Université Joseph FOURIER-Grenoble I, **2005**.
- [25]: S. J. Updike, G. P. Hicks, *The Enzyme Electrode*, Nature **1967**, 214, 986.