
Acronymes

ADN :	Acide désoxyribonucléique
AFM :	Atomic force microscope
AIBM :	2,2'-azobisisobutyronitrile
Alq_3 :	Aluminium tris(8-hydroxyquinoline)
AM1 :	Austin model 1
ARN :	Acide ribonucléique
B3LYP :	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
CCD :	Charged-coupled device
CoMoCAT :	Cobalt-molybdenum catalytic
CSA :	Acide camphorsulfonique
CVD :	Chemical vapor deposition
DCX :	α - α' -para-dichloro-xylène
DFT :	Density-functional theory
DMF :	Diméthyl formaldéhyde
ECC :	Effective conjugation coordinate
EDX :	Energy dispersive X-ray
F8BT :	Poly(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole)
F8T2 :	Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(bi-thiophène)]
FTIR :	Fourier transform infrared spectroscopy
GPC :	Gel permeation chromatography
HiPCO :	High pressure CO
HOMO :	Highest occupied molecular orbital
IR :	Infrarouge

ITO :	Indium tin oxide
LUMO :	Lowest unoccupied molecular orbital
MEB :	Microscope électronique à balayage
MEH-PPV :	Poly[2-méthoxy-5-(2'-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène vinylène]
MET :	Microscope électronique à transmission
MOPAC :	Molecular orbital package
MWCNT :	Multi wall carbon nanotube
NDDO :	Neglect of differential diatomic overlap
NIR :	Near infrared
NSA :	Acide sulfonique β -naphtalène
NTC :	Nanotube de carbone
OLED :	Organic light-emitting diode
P3DDT :	Poly(3-dodécylthiophène)
P3HT :	Poly(3-hexylthiophène)
P3MT :	Poly(3-méthylthiophène)
PANI :	Polyaniline
PC :	Polycarbonate
PECVD :	Plasma enhanced chemical vapor deposition
PEDOT :	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène)
PEO :	Polyéthylène oxyde
PFO :	Polyfluorène
PL :	Photoluminescence
PLE :	Photoluminescence excitation
PM3 :	Parameterized model number 3
PM6 :	Parameterized model number 6
PMMA :	polyméthacrylate de méthyle
PmPV :	Poly(m-phénylène-vinylène-co-2,5-dioctyloxy-p-phénylènevinylène)
POMA :	Poly(2-méthoxyaniline)
POT :	Poly(o-toluidine)
PPV :	Poly(para-phénylène-vinylène)
PPy :	Polypyrrole
PVA :	Poly(vinyl alcohol)
PVDF :	Poly(vinylidène difluoride)
PVP :	Poly(vinylpyrrolidone)

RBM :	Radial breathing mode
RCIS :	Restricted configuration interaction singles
SDBS (ou NaDDBS) :	Sodium dodécyle benzène sulfonate
SDS :	Sodium dodécyle sulfate
SMS :	Single molecule spectroscopy
SNOM :	Scanning near-field optical microscope
STM :	Scanning tunneling microscope
SWCNT :	Single wall carbon nanotube
TD-DFT :	Time dependent-density functional theory
THF :	Tétrahydrofurane
THT :	Tétrahydrothiophène
US :	Ultrason
UV :	Ultraviolet
Vis :	Visible
ZINDO/S :	Zerner's intermediate neglect of differential overlap/Spectroscopy

SOMMAIRE

Introduction	1
1 Revue bibliographique : Matériaux nanostructurés organiques	5
I Nanomonde	5
I.1 Introduction	5
I.2 Démarche descendante ou "top-down"	6
I.3 Démarche ascendante ou "bottom-up"	7
I.4 Nanotechnologies	7
II Polymères conjugués	8
II.1 Structure électronique	8
II.2 Transport de charges et propriétés de conduction	10
II.3 Excitations électroniques et propriétés photoémisives	11
II.4 Photoexcitations dans le PPV et ses dérivés	13
II.4.a Description du PPV	13
II.4.b Migration, transfert d'énergie ou de charges	13
II.4.c Espèces inter/intrachaînes	14
II.4.c.1 Espèces intrachaînes	15
II.4.c.2 Espèces interchaînes	16
II.5 Applications des polymères conjugués	17
II.5.a Diodes organiques électroluminescentes	17
II.5.b Cellules solaires organiques	19
III Nanomatériaux à base de polymères conjugués	19

III.1	Films nanocomposites	20
III.1.a	Propriétés des nanocomposites polymère/NTC	20
III.1.a.1	Propriétés mécaniques	20
III.1.a.2	Propriétés de conduction	21
III.1.a.3	Propriétés thermiques	21
III.1.a.4	Propriétés optiques	21
III.2	Nanostructures	22
III.2.a	Méthodes sans moule "free-template et soft-template"	22
III.2.a.1	Polymérisation chimique	22
III.2.a.2	Polymérisation par micro-émulsion	24
III.2.a.3	Bio-assemblage	24
III.2.a.4	Nanomanipulations	25
III.2.a.5	Electrospinning	25
III.2.b	Méthode avec moule "hard-template"	26
III.2.b.1	Membranes poreuses	27
III.2.b.2	Procédés de synthèse	28
III.2.c	Propriétés des nanostructures de polymère	30
III.2.d	Applications	35
III.3	Etat de l'art sur les nanostructures de PPV et de ses dérivés	35
III.3.a	Nanocomposites	35
III.3.b	Nanostructures	38
2	Synthèse, étude morphologique et Caractérisation	45
I	Synthèse du PPV	45
I.1	Synthèse du précurseur par la méthode de Wessling et Zimmerman	46
I.2	Conversion thermique du précurseur en PPV	47
I.3	Caractéristiques du polymère précurseur	49
I.3.a	Masse volumique	49
I.3.b	Masse moléculaire	49
II	Élaboration et caractérisations structurales de films minces de PPV et composites PPV/SWCNT	49
II.1	Formation des films PPV	50
II.1.a	Films PPV	50
II.1.b	Films composites PPV/nanotubes de carbone SWCNT	50

II.2	Effet de la dilution et de la température de conversion sur la cristallinité du PPV	52
II.3	Effet de l'introduction des NTC sur la cristallinité du PPV	54
II.4	Effet de la température de conversion sur la composition chimique du PPV	55
III	Élaboration des nanofibres de PPV	56
III.1	Imprégnation des membranes d'alumine commerciales	57
III.1.a	Formation de nanostructures d'alumine	59
III.1.b	Confirmation de la présence du PPV	62
III.1.b.1	Étude EDX	62
III.1.b.2	Étude au microscope électronique à transmission (MET)	63
III.2	Imprégnation des membranes de polycarbonate (PC) commerciales	65
III.2.a	Fabrication des nanofibres de PPV	65
III.2.b	Effet de la dilution du précurseur déposé sur la morphologie	66
III.2.c	Effet de la géométrie de la cellule sur la morphologie des nanofibres	69
III.2.d	Étude EDX	73
III.2.e	Étude au microscope électronique à transmission (MET)	73
III.2.e.1	Étude après élimination de la membrane	73
III.2.e.2	Étude microtome des membranes PC	75
	Préparation des échantillons	75
	Observation au microscope électronique à transmission (MET)	76
	Analyse EDX	77
III.2.f	Caractérisations optiques	78
III.2.f.1	Epifluorescence	78
III.2.f.2	Microscopie en champ proche optique avec un SNOM (Scanning Near-field Optical Microscopy)	79
III.3	Synthèse nanofibres composites PPV/SWCNT	80
III.3.a	Dispersion des SWCNT	80
III.3.b	Étude de la dispersion en microscopie	81
III.3.c	Élaboration des nanofibres composites	83
III.4	Comparaison des synthèses : membrane alumine/membrane PC	83
IV	Conclusions	87
3	Études spectroscopiques des films de PPV en fonction de différents paramètres de synthèse	89
I	Absorption optique (UV-visible-proche infrarouge)	89
I.1	Conversion thermique du PPV	89

I.2	Effet de la dilution du précurseur sur les films de PPV	92
I.3	Étude des films de PPV convertis à 300°C en fonction du taux de NTC introduit dans la matrice	93
II	Photoluminescence	94
II.1	Étude en fonction de la température de conversion	94
II.2	Étude des films en fonction de la dilution	96
II.3	Étude des films en fonction de la concentration en SWCNT dans les com- posites PPV/SWCNT	99
II.4	Mesures de rendement quantique de photoluminescence	100
III	Photoluminescence résolue en temps	102
III.1	Modèle de déclin utilisé durant l'étude : deux exponentielles non couplées convoluées au pulse	102
III.2	Étude du PPV standard converti à 300°C	104
III.3	Étude en fonction de la température de conversion	107
III.4	Étude en fonction de la dilution	109
III.5	Étude des composites en fonction du pourcentage de SWCNT	111
	III.5.a Dans la matrice PPV	111
	III.5.b Dans le précurseur	114
IV	Absorption Infra-Rouge	114
IV.1	Étude en fonction de la température de conversion	114
IV.2	Étude en fonction de la dilution	118
IV.3	Étude des composites PPV/SWCNT	119
V	Diffusion Raman	120
V.1	Étude du PPV standard	120
V.2	Étude en fonction de la température de conversion	122
V.3	Étude en fonction de la dilution	124
V.4	Étude en fonction du pourcentage massique de SWCNT	125
	V.4.a Étude des nanotubes de carbone bruts	125
	V.4.b Étude sur les composites de PPV en résonance avec les nano- tubes semi-conducteurs pour $\lambda_{exc} = 1064nm$	128
	V.4.c Étude sur les composites de PPV en résonance avec les nano- tubes métalliques pour $\lambda_{exc} = 676,4nm$	129
	V.4.d Étude sur les composites de PPV en résonance avec le PPV pour $\lambda_{exc} = 363,8nm$	130
VI	Conclusions	131

4	Propriétés optiques des nanofibres de PPV	133
I	Absorption optique(UV-Vis-NIR)	133
I.1	Étude in situ, à l'intérieur des membranes PC en fonction de la dilution du précurseur	134
I.2	Étude en dehors des membranes PC en fonction de la dilution du précurseur	135
I.3	Étude dans le proche-infra rouge (NIR)	137
II	Photoluminescence stationnaire	139
II.1	L'étude des nanofibres dans les membranes PC est-elle possible ?	139
II.2	Étude des nanofibres de PPV in situ, dans la membrane PC	143
II.3	Étude des nanofibres en-dehors de la membrane PC	144
II.4	Mesure des rendements quantiques	145
III	Photoluminescence résolue en temps	146
III.1	Influence de la dilution sur les nanofibres dans la membrane PC	146
III.2	Influence de la dilution et du diamètre des pores sur les nanofibres en-dehors de la membrane PC	148
III.3	Étude des nanotubes de PPV, apparition d'une nouvelle bande S	150
III.3.a	Membrane PC	150
III.3.b	Membrane d'alumine	152
III.4	Étude préliminaire sur les nanofibres composites	154
IV	Absorption IR	155
IV.1	Étude des nanofibres synthétisées dans les membranes PC	155
IV.2	Étude sur l'orientation des chaînes de PPV dans les membranes d'alumine .	156
V	Diffusion Raman	159
V.1	Étude de l'imprégnation dans les membranes d'alumine	160
V.1.a	Pénétration du PPV dans les pores	160
V.1.b	Étude en fonction de la dilution	161
V.2	Étude de l'imprégnation dans les membranes de PC	162
V.2.a	Étude du système PC/PPV	162
V.2.b	Effet de la dilution du précurseur sur les nanofibres	163
V.3	Étude sur la synthèse des nanofibres composites PPV/SWCNT	166
V.3.a	Dispersion des SWCNT dans la solution précurseur	166
V.3.a.1	Luminescence des SWCNT	167
V.3.a.2	Dispersion des SWCNT-CoMoCat dans le précurseur .	168
V.3.a.3	Dispersion des SWCNT-HiPCO dans le précurseur . .	171
V.3.a.4	Dispersion des SWCNT-arc électrique dans le précurseur	172

V.3.b	Synthèse des nanofibres PPV/SWCNT-Arc électrique	173
V.3.c	Synthèse des nanofibres PPV/SWCNT-HiPCO	175
VI	Conclusions	178
5	Calculs théoriques et simulation des spectres de PL	179
I	Calculs des transitions électroniques des oligomères du PPV et de son précurseur .	180
I.1	Avant-propos	180
I.2	Description de la méthode utilisée	181
I.2.a	Optimisation de la géométrie	181
I.2.b	Calcul des transitions électroniques	181
I.3	Validation de la méthode	182
I.4	Application de la méthode à l'étude du précurseur	185
I.5	Conclusions	187
II	Simulation des spectres de PL du PPV à l'aide d'une distribution bimodale	188
II.1	Distribution en taille d'oligomères dans le PPV, état de l'art	188
II.2	Spectre d'émission d'un système atomique isolé	190
II.3	Spectre d'émission d'un système réel	193
II.4	Pourquoi une distribution : apport de la théorie de Mulazzi	194
II.5	Simulations des spectres de PL	196
II.5.a	Simulation des spectres de PL de films de PPV en fonction de la température de conversion	197
II.5.b	Simulation des spectres de PL de films de PPV en fonction de la dilution du précurseur	199
II.5.c	Simulation des spectres de PL de films de PPV en fonction de la proportion P_{mass} de SWCNT introduite	200
II.5.d	Nanotubes de PPV	200
III	Discussion : nanostructure, exciton et confinement	202
IV	Conclusions	205
	Conclusion	207
A	Nanotubes de carbone	211
I	Structure	211
II	Méthodes de production	215
II.1	Nanotubes arc électrique	215
II.2	Nanotubes HiPCO	215

II.3	nanotubes CoMoCAT	216
III	Propriétés	216
III.1	Propriétés électroniques et électriques	216
III.2	Propriétés mécaniques	217
III.3	Propriétés thermiques	218
III.4	Propriétés optiques	218
B	Dispositifs expérimentaux et principes de mesure	219
I	Absorption optique domaine Ultra-violet (UV)–Visible (Vis)–Proche Infrarouge(NIR :Near Infra Red)	219
II	Photoluminescence	220
II.1	Photoluminescence stationnaire	220
II.2	Photoluminescence résolue en temps	222
II.2.a	Montage expérimental	222
III	Absorption Infra-Rouge	223
IV	Spectroscopie de diffusion Raman	224
	Bibliographie	227
	Résumé	243
	Abstract	245

Introduction

DEPUIS les premières observations des propriétés de conduction d'un film de polyacétylène dopé en 1977 la recherche sur les polymères conjugués, désignés comme "la quatrième génération de matériaux polymériques" (Professeur B. Ranby lors d'un cours en 1991), s'est rapidement développée. Ces matériaux présentent de nombreux intérêts car ils associent aux propriétés électroniques de conduction et d'émission des métaux et semi-conducteurs des propriétés mécaniques et des facilités de mise en oeuvre propres aux polymères.

Plus particulièrement ces dernières années, la nanostructuration des polymères conjugués a fait l'objet de nombreux travaux tant d'un point de vue fondamental pour les changements de propriétés qui interviennent entre le matériau massif et le matériau nanostructuré que d'un point de vue applicatif pour l'intégration dans des micro-composants. L'obtention de nano-objets inorganiques cristallisés dont les dimensions sont inférieures aux longueurs physiques caractéristiques du matériau (libre parcours moyen des électrons,...) induit un confinement quantique qui permet l'apparition de nouvelles propriétés de conduction ou d'émission. Cependant, dans le cas des polymères, leurs propriétés sont principalement définies par la structure de leur unité monomère (dans le cas du PPV, plus petit que 1 nm) et par leur longueur de conjugaison (dans le cas du PPV, au maximum 10 nm) inférieure aux dimensions des nano-objets. Ainsi, les propriétés originales issues de la nanostructuration du polymère vont provenir de la synthèse en milieu confiné et des conséquences de celle-ci sur la morphologie du polymère, sur l'organisation des segments conjugués à l'intérieur du matériau (effets intrachaînes et interchaînes).

Durant cette thèse, nous avons utilisé le poly(para-phénylène-vinylène) ou PPV, un prototype des polymères conjugués luminescents. Nous avons étudié les changements de propriétés de photoluminescence (spectralement et temporellement) qui surviennent lors de la nanostructuration de celui-ci en utilisant deux approches de synthèse : (i) l'élaboration d'un composite PPV/nanotubes de carbone

monofeuillets (SWCNT) (ii) l'élaboration de nanofibres de PPV formées par une technique de "wetting template" utilisant des membranes nanoporeuses comme moule.

Après un rappel sur les propriétés électriques et optiques inhérentes aux polymères conjugués, nous passerons en revue dans le premier chapitre les différentes techniques qui permettent de nanostructurer les polymères conjugués, en précisant à chaque étape les propriétés qui découlent de ces mises en oeuvre et les applications potentielles pour de tels systèmes. Les techniques spectroscopiques utilisées durant cette thèse seront également présentées à la fin de ce chapitre.

Le second chapitre est consacré à la synthèse des films et nanofibres de PPV et de composites PPV/SWCNT. Des études structurales (par diffraction des rayons X) et morphologiques (par microscopie électronique à balayage et en transmission) permettent d'observer les changements qui interviennent en faisant varier différents paramètres de synthèse comme la dilution du précurseur du PPV, la température de conversion du PPV, la concentration de SWCNT introduite dans la matrice, la nature des membranes nanoporeuses utilisées. Notamment, un scénario sera proposé pour expliquer la formation préférentielle de nanofils ou nanotubes par la technique du wetting template selon la dilution du précurseur du PPV ou la nature de la membrane utilisée.

Le troisième chapitre concerne l'étude spectroscopique des films de PPV en fonction des différents paramètres de synthèse introduits précédemment et notamment la nanostructuration par l'introduction des SWCNT. Nous montrerons que les propriétés optiques d'émission du PPV sont drastiquement perturbées temporellement et spectralement par ces différents paramètres. Ces changements seront interprétés en terme de longueur de conjugaison et d'organisation des segments et dans le cas des composites par l'interaction de ceux-ci avec le réseau des SWCNT. Les observations faites lors des études de photoluminescences stationnaires et résolues en temps seront confrontées aux résultats obtenus en absorption IR et diffusion Raman.

Le quatrième chapitre suit le déroulement du troisième chapitre mais aborde cette fois l'étude spectroscopique des nanofibres de PPV. Les différentes études spectroscopiques seront systématiquement comparées aux résultats obtenus sur les films de PPV dans le chapitre 3. Plus précisément, nous étudierons les propriétés optiques originales qui apparaissent pour les nanotubes de PPV : l'augmentation du rendement quantique de photoluminescence et l'apparition d'une nouvelle bande de luminescence à plus haute énergie présentant un déclin plus long que les bandes caractéristiques d'émission du PPV. Nous montrerons dans ce chapitre que le précurseur du PPV est un très bon dispersant des nanotubes de carbone. Cette propriété a permis la réalisation de nanofibres composites PPV/SWCNT. Les premières études optiques sur ces nanosystèmes composites seront également présentées.

Le dernier chapitre présente la partie théorique de ce travail de thèse. Nous chercherons tout d'abord, à l'aide de calculs moléculaires de chimie quantique à comprendre les spectres d'absorption

optique et de photoluminescence du précurseur du PPV, polymère peu étudié dans la littérature scientifique, afin de s'assurer que les nouvelles propriétés optiques d'émission des nanotubes de PPV ne proviennent pas de ce précurseur. Ensuite, le modèle phénoménologique développé par E. Mulazzi (collaboration avec l'université de Milan) reposant sur une double distribution en taille de segments conjugués sera expliqué et utilisé pour simuler les spectres de photoluminescence des films et nanofibres de PPV et composites PPV/SWCNT. Ce modèle nous permettra d'expliquer les changements de morphologie (effets inter et intrachânes) qui interviennent en changeant la dilution du précurseur, la température de conversion ou, lors de la nanostructuration du polymère par introduction de SWCNT dans la matrice ou par synthèse en milieu confiné.

CHAPITRE 1

Revue bibliographique : Matériaux nanostructurés organiques

DANS ce chapitre vont être présentées différentes méthodes de synthèses de matériaux nanostructurés organiques. Après une introduction sur les nanotechnologies, nous discuterons des principales caractéristiques des polymères conducteurs et leurs applications. Nous en viendrons à faire un état de l'art sur les différentes méthodes qui mènent à la nanostructuration de polymères conjugués, sur leurs propriétés physiques et leurs applications potentielles. La dernière partie se concentrera sur la synthèse de nanofibres de PPV ou de ses dérivés.

I Nanomonde

I.1 Introduction

Deux scientifiques reviennent de façon récurrente dans les introductions d'ouvrages relatifs aux nanosciences : Moore et Feynman. En 1975, Moore fit une constatation importante : la courbe de croissance des performances des puces électroniques montre que le nombre de transistors sur une même surface de puce double tous les deux ans. Feynman eut l'intuition de l'importance de ce nanomonde avec sa célèbre phrase prononcée lors d'une conférence à la société américaine de physique en 1959 : "There's plenty of room at the bottom"...il y a de la place à foison juste en bas". L'avenir allait montrer toute la perspicacité de leurs propos.

Deux démarches sont possibles pour cette nanofabrication.

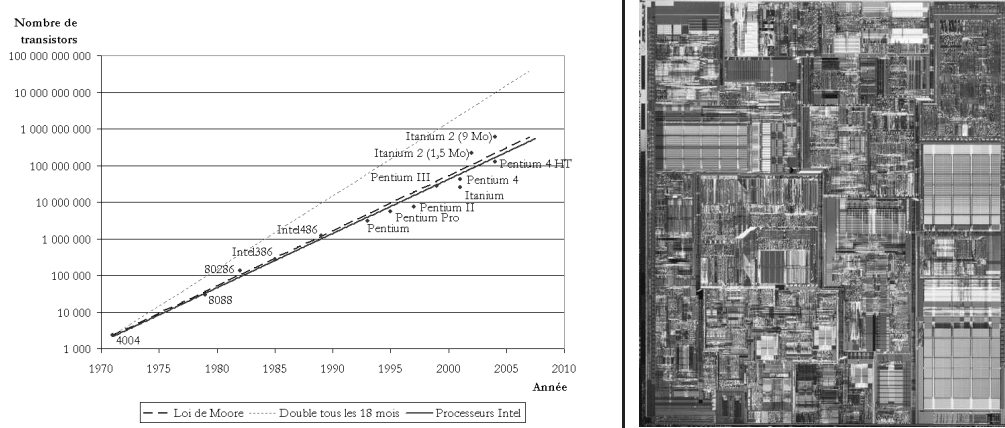


FIG. 1.1 – A gauche : loi de Moore comparée à l'évolution réelle des transistors. A droite : Photo d'un microprocesseur pentium IV, contenant 42 millions de transistors.

1.2 Démarche descendante ou "top-down"

Elle consiste à dessiner puis graver une structure à la surface d'un substrat de silicium généralement recouvert de différentes couches. Cette technique est fondée sur une succession d'étapes de lithographie (formation de motifs de très petites dimensions dans une résine) suivie d'un transfert par gravure sèche dans les couches actives du dispositif. Après l'exposition d'un polymère photosensible (résine) à un rayonnement ultra-violet, un développement par voie humide permet d'obtenir des motifs avec une résolution directement liée à la longueur d'onde d'exposition. Les technologies actuelles

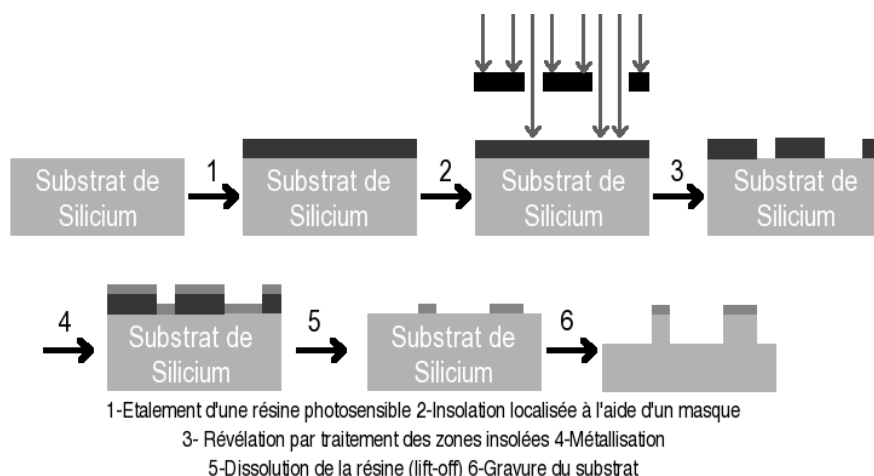


FIG. 1.2 – Déroulement typique d'un procédé de fabrication top-down.

permettent d'obtenir des tailles de motifs inférieures à 45 nm par lithographie d'extrême UV [1].

I.3 Démarche ascendante ou "bottom-up"

Le système va se structurer atome par atome, pour constituer des molécules qui formeront elles-mêmes des agrégats, les briques élémentaires ainsi obtenues s'auto-organisent sous l'effet d'instabilités structurales de surface ou s'assemblent par nanomanipulation pour aboutir à une nanostructure proche de la nature. Cette démarche est la plus économique. Elle a pourtant sa limite intrinsèque : quelle que soit la perfection locale des "nanobriques", ces structures sont pleines de défauts à grandes échelles.

On peut citer les méthodes de fabrication de nanotubes de carbone (NTC) par PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition), technique développée notamment dans l'équipe PCM (plasma et couches minces) de l'IMN. Des particules de catalyseurs sont déposées sur un substrat dans un premier temps. Dans un second temps, des conditions de plasma particulières sont réalisées qui permettent la croissance de NTC à partir de particules [2]. Des techniques PECVD permettent la croissance de nanofibres à température ambiante et la synthèse de NTC au fond de canaux [3](voir figure 1.3).

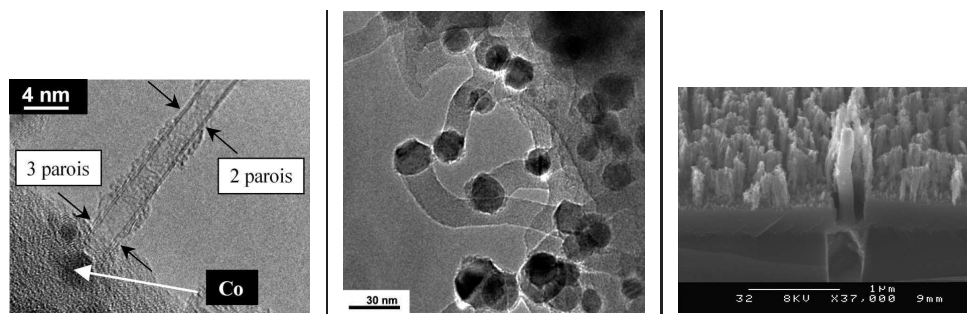


FIG. 1.3 – De gauche à droite : NTC double paroi avec la particule de catalyseur à sa base (procédé base growth) ; Nanofibres de carbone synthétisées à température ambiante ; NTC synthétisé au fond d'un canal.

I.4 Nanotechnologies

Les nanotechnologies concernent généralement les objets dont l'une des dimensions est comprise entre 1 nanomètre et quelques centaines de nanomètres. Elles se déclinent en deux volets : (i) miniaturiser toujours plus les technologies existantes pour des raisons d'encombrement, de performance et de coût, (ii) faire apparaître de nouvelles propriétés dues au confinement quantique des électrons (exemple des nanoparticules de CdSe dont l'émission varie en longueur d'onde selon le diamètre de celles-ci).

Ce développement des nanostructures au cours des deux dernières décennies a été rendu possible par l'arrivée d'une nouvelle technique de microscopie, à sonde locale. Le premier de ces microscopes à voir le jour est le STM (Scanning Tunneling Microscope) qui a été inventé en 1981 par deux chercheurs

d'IBM (voir figure 1.4), Binnig et Rohrer [4]. Il permet de parcourir des surfaces conductrices ou semi-conductrices en utilisant un phénomène quantique, l'effet tunnel, pour déterminer la morphologie et la densité d'états électroniques des surfaces qu'il explore. Pour pouvoir imager des échantillons isolants, Binnig, Quate et Gerber proposent quelques années plus tard le microscope à force atomique (AFM pour Atomic Force Microscope) qui mesure les forces d'interactions entre la pointe du microscope et la surface explorée et qui permet également d'imager des échantillons isolants [5]. En 1984, cette nouvelle famille voit également l'apparition du SNOM (Scanning Near-field Optical Microscopy), mis au point par Pohl et Fisher, qui permet d'imager optiquement [6,7].

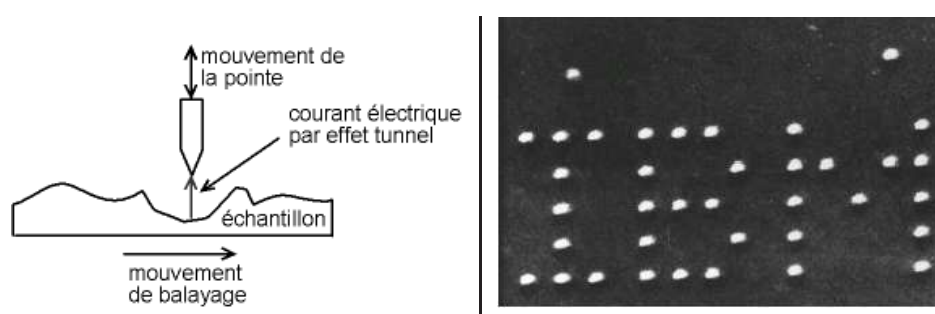


FIG. 1.4 – À gauche : principe de fonctionnement d'un microscope à effet tunnel ; à droite : Atomes de Xénon déposés sur une surface de Nickel (110) à l'aide d'un STM [8].

Les nano-objets sont discernables selon leur dimensionnalité :

1. Nano-objets 0D : nanoparticules (agrégats, colloïdes, cristaux), nanoplots, quantum dots, composés de quelques dizaines à quelques milliers d'atomes.
2. Nano-objets 1D : nanotubes, nanofils, nanorubans dont la dimension nanométrique concerne le seul diamètre.
3. Nano-objets 2D : couches nanométriques ou couches minces de quelques nanomètres d'épaisseur déposées sur un matériau massif.

On pourra également classer parmi les nanomatériaux les surfaces nanostructurées et les nanocomposites, dont la matrice est composée de nano-objets.

II Polymères conjugués

II.1 Structure électronique

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. Les oligomères se situent entre le monomère et le polymère, ce sont de petites macromolécules dont le

nombre n d'unités est petit, inférieur à huit typiquement et parfaitement maîtrisé, ils vont généralement servir de modèle pour la compréhension plus complexe des polymères (voir figure II.1).

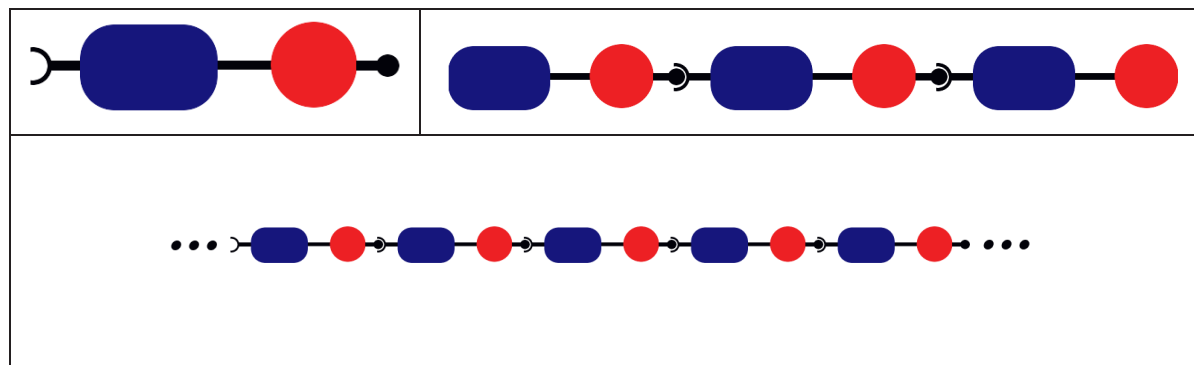


FIG. 1.5 – En haut à gauche : motif du polymère (monomère); en haut à droite : oligomère à $n=3$; en bas : polymère infini.

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 uni-dimensionnel (voir figure II.1). Ce sont des matériaux semi-conducteurs dont la largeur de la bande interdite est du domaine du visible (de l'ordre de quelques eV), ils sont particulièrement absorbants et colorés. Une caractéristique importante de

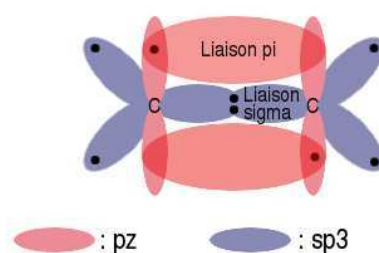


FIG. 1.6 – Structure orbitale de la double liaison $C=C$.

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 du réseau que l'on nomme selon le nombre de charges polarons ou bipolarons, permettant l'apparition de niveaux à l'intérieur de la bande interdite.

Le fait que le nuage d'électrons π se délocalise sur toute la chaîne devrait normalement en faire de bons conducteurs. Pourtant, ils sont semi-conducteurs à l'état neutre. Ce phénomène vient du caractère uni-dimensionnel de la chaîne polymérique et a été élucidé par Peierls en 1955 [9]. Les chaînes se

déforment très facilement et ces déformations expliquent l'importance des interactions électron-réseau (couplage électron-phonon) dans les polymères. Selon Peierls, cette déformation du réseau mène à l'ouverture d'une bande d'énergie interdite qui confère à la chaîne un caractère semi-conducteur. Le matériau a donc une bande liante pleine π et une bande antiliante π vide, conséquence de cette dimérisation (alternance de doubles et simples liaisons).

Du point de vue macromoléculaire, les chaînes de polymères peuvent atteindre des longueurs de plusieurs microns. Ce n'est pas le cas des longueurs de conjugaison effective le long desquelles se délocalise le nuage d'électron π . Celles-ci sont interrompues par des défauts de types structuraux, intrinsèques comme des carbones sp^3 , des conformations différentes (cis ou trans) ou par l'introduction de défauts extrinsèques comme des groupements carbonyles ($C=O$) ou des liaisons $-OH$ (voir figure 1.7). 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.

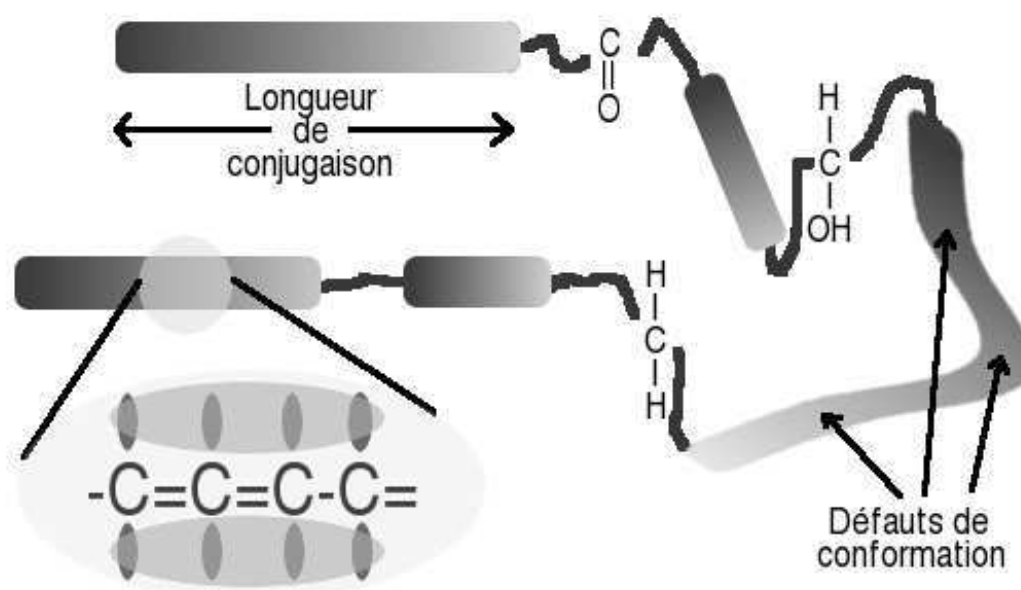


FIG. 1.7 – Représentation de segments conjugués interrompus par différents défauts.

II.2 Transport de charges et propriétés de conduction

Le transport de charges dans les semi-conducteurs organiques change en fonction de la température. Dans les cristaux organiques ultra-purs étudiés à basse température, un régime de bande peut apparaître. Dans ce cas, les bandes du niveau HOMO interagissent pour donner une bande de valence (BV) et celles du niveau LUMO interagissent pour donner une bande de conduction (BC).

Les charges injectées sont dans ce cas parfaitement délocalisées dans tout le cristal. A plus haute température, le gain d'énergie obtenu en localisant les charges sur une molécule devient comparable au gain d'énergie obtenu en délocalisant celles-ci, ce qui conduit à la formation de polarons (introduits par la suite). Cette localisation intervient également dans les systèmes désordonnés. Lorsque cet effet de localisation devient prépondérant dans le système organique, le transport des charges intervient par un mécanisme de saut ("hopping mechanism") où les charges sautent de site en site. Comme les systèmes organiques réels fonctionnent à température ambiante et possèdent des régions désordonnées à l'intérieur du matériau (en particulier les polymères conjugués), ce mécanisme de saut intervient dans la plupart des cas pour expliquer le transport de charges.

Le dopage chimique ou électrochimique des polymères conjugués en fait de bons conducteurs. En 1977, les professeurs Mc Diarmid, Shirakawa et Heeger découvrent que le polyacétylène voit sa conductivité augmenter de huit ordres de grandeur suite à l'exposition du polymère à des vapeurs d'iode [10]. Cette conduction atteint alors des valeurs proches de 10^3 S/cm. En 1990, des valeurs supérieures à 100 000 S/cm sont atteintes pour ce même polymère [11], rivalisant ainsi avec les meilleurs conducteurs inorganiques. Le transport de charges s'effectue préférentiellement et de façon plus efficace le long des chaînes. Cette conduction très efficace le long des chaînes, de caractère quasi-unidimensionnel, est mise à profit dans les systèmes à fil moléculaire. Les processus intermoléculaires sont généralement un facteur limitant pour des systèmes de plus grande taille (centaine de nanomètres), surtout dans les composés amorphes ou semi-cristallins. Il convient donc dans ce cas de réaliser des cristaux où les chaînes s'assemblent par empilement par interaction π (π -stacking). On observe alors que la direction privilégiée pour le transport de charges peut être celle perpendiculaire au plan du polymère comme dans le cas de films de poly-3-hexylthiophène parfaitement ordonnés [12] (la revue de Cornil et col. [13] explique l'importance de ces effets interchaînes sur les propriétés de conduction).

II.3 Excitations électroniques et propriétés photoémisives

Dans l'état semi-conducteur, les polymères conjugués peuvent conduire à de multiples applications : diodes électroluminescentes, cellules solaires ou photovoltaïques, lasers. Ces différents systèmes dépendent notamment du caractère radiatif ou non de leur désexcitation. 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). Pour une double liaison non conjuguée et isolée, l'écart énergétique est de 7eV ; lorsque cette liaison double appartient à un système conjugué tel qu'un polymère conjugué, le tassement des niveaux d'énergie, d'autant plus important que le segment conjugué est long, est tel que cet écart se trouve translaté dans le visible (déplacement bathochrome qui correspond à une augmentation de la longueur d'onde d'absorption).

Cette transition est dite $\pi \rightarrow \pi^*$.

Les polymères conjugués sont des macromolécules centro-symétriques dont les états excités sont de symétrie paire A_g ou impaire B_u . Selon les règles de Hund, les transitions électroniques ne sont permises qu'entre états de parités opposées. L'état fondamental de tels systèmes est singulet de symétrie paire A_g . A partir de cet état fondamental, la promotion d'un électron ne peut se faire que sur un état excité de symétrie B_u . Après désexcitation, l'électron se retrouve sur le premier état excité (état excité de plus basse énergie). La symétrie de cet état est très importante car de celle-ci dépend le caractère radiatif ou non de la transition $\pi^* \rightarrow \pi$.

Le polyacétylène possède deux formes résonnantes dans son état fondamental, cela en fait un polymère π -conjugué dégénéré. De par sa structure, son premier état excité accessible est de symétrie A_g , la transition entre le premier état excité et l'état fondamental est donc interdite, il n'est pas luminescent. Dans le cas du PPV, du PPP, et plus généralement des polyhétérocycles, l'état fondamental est dégénéré, la forme quinoïde est moins énergétique que la forme aromatique, ce qui résulte en la symétrie B_u du premier état excité accessible, ce polymère est donc luminescent (figure 1.8). De cette propriété fondamentale résulte des propriétés d'électroluminescence, de photoluminescence ou des effets d'optique non-linéaire.

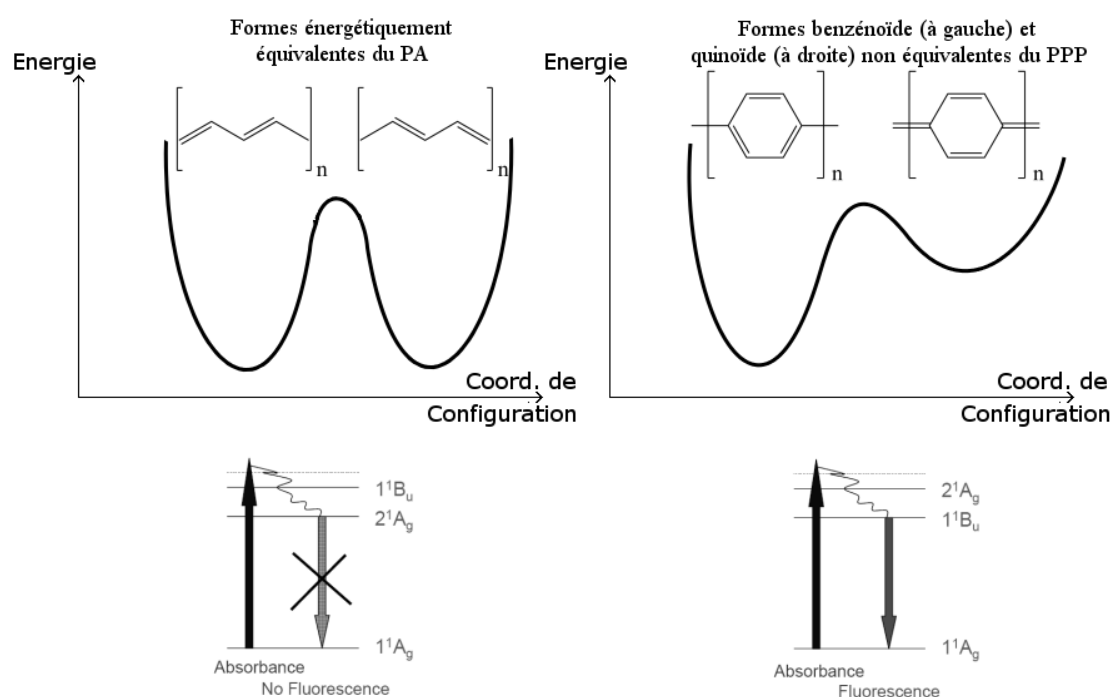


FIG. 1.8 – En haut : courbes d'énergies potentielles du PA (à gauche) et du PPP (à droite); en bas : effet de la symétrie du premier état excité sur les propriétés optiques.

On notera que la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ s'accompagnant d'une nouvelle distribution électronique (un

électron passe d'un niveau π à un niveau π^*), un changement des forces qui s'exercent entre atomes voisins apparaît qui modifie la géométrie du système, les configurations d'équilibre des atomes sont donc modifiées. On obtient ainsi un décalage entre les bandes d'absorption et d'émission que l'on appelle déplacement de Stokes ou "Stokes shift".

Le principe de photoluminescence est expliqué en annexe.

II.4 Photoexcitations dans le PPV et ses dérivés

II.4.a Description du PPV

Le motif élémentaire du poly(para-phénylène-vinylène) (PPV) est constitué d'un groupement vinyle et d'un noyau benzénique. Il appartient à la classe des polymères conjugués aromatiques. Contrairement au polyacétylène, il possède une bonne stabilité chimique à l'air de par son groupement phényle. C'est un polymère infusible et totalement insoluble. Il possède un état fondamental non dégénéré qui permet en particulier son application dans des diodes électroluminescentes. Suite à l'élaboration d'un dispositif dont la couche émissive était constituée de PPV, la recherche s'est intensifiée dans le domaine de l'électroluminescence de système conjugué. Depuis, de nombreux dérivés ont été conçus à partir du squelette commun PPV, tel le poly[2-méthoxy-5-(2'-éthyl-hexyloxy)-1,4-phénylène vinylène] (MEH-PPV), dont les groupements substitués le rendent soluble dans des solvants organiques (figure 1.9).

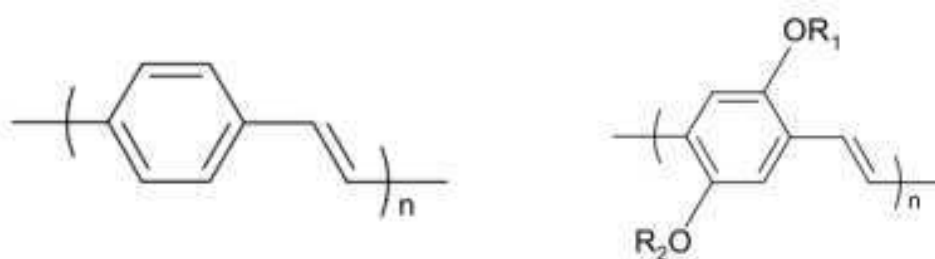


FIG. 1.9 – A gauche : motif du PPV ; à droite : motif du MEH-PPV.

II.4.b Migration, transfert d'énergie ou de charges

Suite à une excitation, l'espèce excitée va chercher à minimiser son énergie. Pour cela différents processus lui sont accessibles : la migration d'énergie ou le transfert de charges.

On parlera de migration d'énergie lorsque l'exciton se déplace sur différents chromophores d'un même matériau. Un chromophore est défini comme un groupement d'atomes dans une molécule pour lequel la différence d'énergie entre deux orbitales moléculaires correspond à une énergie du spectre

visible. Ce sera le cas dans les polymères conjugués ayant différentes longueurs de conjugaison. La migration des excitons, espèces neutres, peut se faire par diffusion ou transfert d'énergie. Le transfert d'énergie a été introduit par Förster [14], c'est une interaction dipôle-dipôle, non-radiative pendant laquelle un chromophore donneur excité transfère son énergie à un chromophore accepteur à l'état fondamental. L'exciton migre sur un chromophore voisin proche en énergie mais légèrement plus faible. Durant cette migration, l'exciton perd son énergie (voir figure 1.10). L'exciton chaud (non relaxé) directement photogénéré migre pour finalement donner un exciton thermalisé.

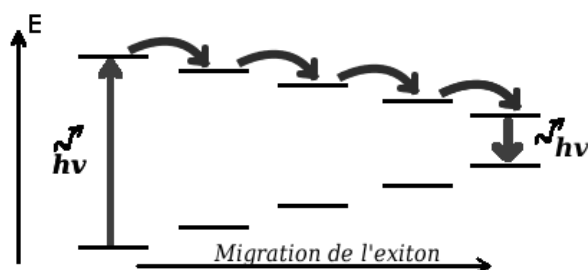


FIG. 1.10 – Migration de l'exciton de chromophore à chromophore.

Le transfert de charge se définit par l'échange d'électrons ou de trous entre un donneur et un accepteur. Des notions d'affinités électroniques et de potentiels d'ionisation interviennent alors. Le transfert peut s'effectuer entre chromophores de différents matériaux, par exemple entre une matrice polymérique et des nanotubes de carbone.

II.4.c Espèces inter/intrachaînes

Le cas idéal du segment conjugué ou chromophore isolé, n'est possible que pour des solutions très diluées dans de bons solvants (qui dispersent les chaînes polymériques), les espèces photoexcitées sont alors des excitons singulets intrachaînes. Dans le cas de films, de solutions concentrées ou de solutions dans de mauvais solvants, les chaînes s'agrègent macroscopiquement pour former des pelotes enchevêtrées [15,16]. Ces chaînes agrégées créent des espèces, émissives ou non, interchaînes. Il y a eu débat sur la nature des espèces primaires photogénérées : pour Samuel et son équipe, ces espèces primaires sont principalement intrachaînes (10 % d'interchaîne) [17], pour Rothberg et son équipe, ces espèces primaires sont de nature interchaîne (90 % d'interchaîne) [18,19] pour finalement obtenir des taux d'espèces interchaînes de l'ordre de 50% [20]. Les dernières études réalisées sur des montages pompe-sonde montrent que ces espèces primaires sont de nature principalement intrachaînes mais que très rapidement se créent des espèces secondaires interchaînes de différentes natures [21,22]. Dans ces travaux, ils expliquent que les espèces interchaînes sont créées en espèces secondaires, par un

second processus qui fait suite à la formation des espèces primaires, par annihilation exciton-exciton ou effet Auger notamment.

II.4.c.1 Espèces intrachaînes

Exciton : L'exciton est une paire de porteurs de charges photogénérées formée d'un électron et d'un trou liés par interaction coulombienne. C'est un ensemble électriquement neutre. Il se déplace dans le solide sans participer à la conduction. Il se recombine spontanément de façon radiative avec émission d'un photon ou de façon non-radiative avec émission de phonons. On distingue généralement deux types d'exciton : les excitons de Frenkel et ceux de Wannier. Les excitons de Wannier ont des distances électron-trou beaucoup plus grandes que les excitons de Frenkel.

Dans les polymères conjugués, l'énergie de liaison est de l'ordre de 200 meV, plus grande que celle de l'exciton dans les semi-conducteurs inorganiques (4.2 meV pour GaAs et 15 meV pour Si). Les excitons sont donc de type Frenkel et constituent l'une des étapes limitantes des semi-conducteurs organiques pour l'utilisation dans les cellules photovoltaïques qui nécessite l'usage d'interface de dissociation. Récemment, dans le PPV, l'énergie de liaison de l'exciton a été réévaluée par des mesures polarisées de photoconductivité sur des échantillons de PPV étirés (orientés) : l'énergie E_b obtenue est de l'ordre de 60 meV [23], cette valeur très faible devient très proche de l'énergie d'activation thermique à température ambiante ($kT=25$ meV). L'exciton est très faiblement lié.

Dans les polymères conjugués, structures quasi-unidimensionnelles soumises aux déformations, les excitons, et plus généralement les charges séparées, sont soumis aux vibrations du réseau et sont donc associés aux phonons. Le caractère vibronique des spectres de photoluminescence du PPV et les temps de déclin proche de la nanoseconde indiquent que ces espèces émissives sont de nature principalement intrachaîne [17].

Polaron : La présence de charges, dans un réseau ordonné ou non, provoque des déformations locales du système associées à l'émission de phonons. Chaque porteur de charge, en modifiant la structure électronique locale du réseau, creuse un puits de potentiel sur plusieurs sites dans lequel la charge peut se piéger. Dans le cas des polymères, où le réseau est facilement déformable, un couplage électron-réseau important intervient, la charge s'autopiège de façon non linéaire avec une déformation du réseau. La déformation suit la charge dans son déplacement à travers le réseau, cette association "déformation du réseau"- "porteur de charge" est appelée polaron. On distingue le polaron positif P^+ (figure 1.11(a)) et le polaron négatif P^- (figure 1.11(b)). Si deux polarons de même signe coexistent sur un même segment conjugué, ils auront parfois tendance à s'associer pour former un bipolaron doublement chargé : BP^{2+}

(figure 1.11(c)) ou BP^{2-} (figure 1.11(d)).

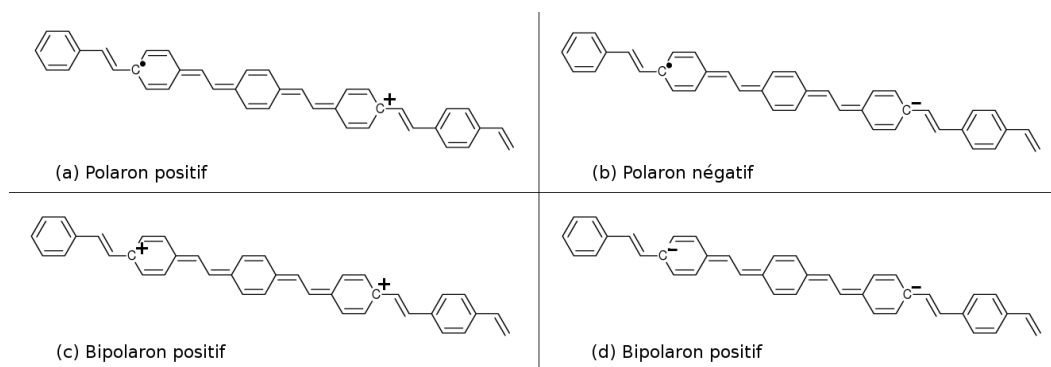


FIG. 1.11 – Représentation moléculaire du : (a) polaron positif, (b) polaron négatif, (c) bipolaron positif et (d) bipolaron négatif.

Ces polarons font apparaître deux états énergétiques dans le gap, un liant et un antiliant, symétriques par rapport aux bandes de valence et de conduction (figure 1.12).

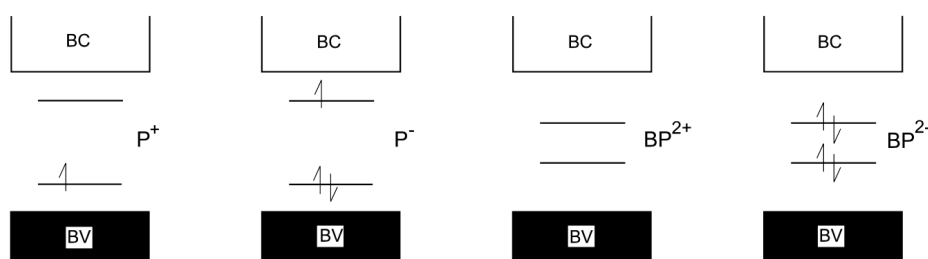


FIG. 1.12 – Schémas énergétiques respectifs des polarons positif et négatif et des bipolarons positif et négatif.

Ces espèces polaroniques sont très importantes pour les phénomènes de photoconduction dans le PPV (cellules photovoltaïques) car on s'intéresse dans ce cas au transport de charges. Des calculs DFT (density-functional theory) permettent de trouver des énergies de liaisons de l'ordre de 3-7 meV pour le PPV et des tailles de l'ordre de 3-11 Å [24].

II.4.c.2 Espèces interchaînes Ces espèces interchaînes ne sont pas désirées car elles sont responsables de la baisse des rendements quantiques de photoluminescence ou d'électro-luminescence. Ces espèces voient leur énergie diminuer relativement aux excitons singulets. Les bandes d'absorption et de luminescence sont donc décalées vers le rouge [16]. On pourra noter les travaux de Rothberg qui, pour le MEH-PPV, a reporté deux espèces distinctes en PL : une espèce qui émet dans le bleu associé à un segment isolé et une espèce qui émet dans le rouge associé à un état agrégé [25].

État agrégé à l'état fondamental : De multiples chromophores peuvent avoir des électrons délocalisés dans leur état fondamental, ces espèces sont aussi appelées agrégats "photophysiques". Ces agrégats ne sont pas seulement des agrégats physiques (agglomérats [16]) puisqu'il faut de plus qu'une interaction dipolaire existe entre les deux chromophores pour que la délocalisation du nuage d'électron π se fasse. Des calculs montrent que deux chaînes d'oligomère du PPV parallèles doivent être distantes de 4 Å au maximum pour qu'il y ait délocalisation due à l'agrégation [26]. De nombreuses études ont montré que ces agrégats photophysiques étaient présents dans le PPV et ses dérivés et pouvaient être contrôlés en optimisant les conditions de dépôt de type "spin-coating", notamment en jouant sur le solvant ou la concentration [15] ou en isolant les chaînes conjuguées dans des matrices optiquement neutres dans le cas de films [27].

Excimère : Lorsque deux chromophores partagent leurs électrons π de façon égale dans l'état excité, cette espèce est appelée excimère. L'excimère se différencie de l'agrégat photophysique dans la mesure où l'excimère va pouvoir s'observer dans des spectres de photoluminescence mais pas d'absorption car seul l'état excité est affecté. Un article de Jenekhe [28] montre clairement l'observation d'un tel état pour toute une série de polymères conjugués.

Une étude montre que l'état excimère est absent du PPV mais présent dans le MEH-PPV [29], jusqu'à 50% des espèces photocréées [20]. L'excimère, comme l'agrégat, est formé pour des distances interchaînes inférieures ou égales à 3-4 Å. Il est moins émissif que l'exciton intrachaîne.

Paire de polarons : Ce concept est assez proche de la notion d'excimère. Cependant, dans le cas de la paire de polarons, la séparation des charges est plus importante rendant généralement cette espèce totalement non-émissive. On pourra noter le gros travail de Kraabel et col. [21] qui conclut en cette unique espèce interchaîne pour différents polymères par comparaison avec un polymère contenant des molécules de C_{60} où il est clairement établi qu'il y a création de polarons positifs par piégeage des électrons sur le C_{60} .

II.5 Applications des polymères conjugués

II.5.a Diodes organiques électroluminescentes

Le premier signal d'électroluminescence dans un matériau organique fut observé en 1960 pour un cristal d'anthracène. L'intérêt suscité par ce phénomène ne prit de l'ampleur qu'en 1987, avec la découverte de l'émission intense dans le vert émanant de la molécule de AlQ_3 [30]. Finalement, la première diode dont le matériau émissif est constitué d'un polymère conjugué, le PPV, vit le jour

en 1990 à l'université de Cambridge, dans le groupe du professeur R. H. Friend [31]. Depuis de nombreux dispositifs d'affichage à base de polymères conjugués ont vu le jour dans les laboratoires et commercialement. On notera l'arrivée récente (janvier 2008) sur le marché d'une télévision dont le système d'affichage est constitué d'OLED. Sa diagonale n'est que de 11 pouces mais l'écran offre un contraste record de $10^6 :1$ (comparé au 15000 :1 pour les meilleurs écrans LCD). L'épaisseur de l'écran n'est que de 3mm (voir figure 1.13 à gauche). Il est également possible à l'aide de ces technologies plastiques de concevoir des écrans souples (voir figure 1.13 à droite).



FIG. 1.13 – A gauche : TV Sony OLED XEL-1 présentée au salon de Las Vegas CES 2008 ; à droite : prototype d'écran souple proposé par Sony.

Deux entreprises sont sur le point de commercialiser leur livre électronique souple, dont les écrans tout organique sont fournis par la société E-ink. Il s'agit de la société Plastic-logic avec leur modèle de feuille plastique souple (voir image à gauche de la figure 1.14), il offre une très faible consommation grâce à son affichage sans rétroéclairage qui ne consomme de l'énergie que lors de la mise à jour des informations à l'écran et de la société RADIUS avec un écran enrollable qui tient dans la poche (voir image à droite de la figure 1.14).



FIG. 1.14 – Modèles de livre électronique proposé par : Plastic Logic (à gauche) ; RADIUS (à droite).

II.5.b Cellules solaires organiques

Pour le moment, les meilleurs rendements obtenus pour une cellule solaire organique sont de l'ordre de 4-5%. Cette valeur est inférieure au rendement proche de 10 % des cellules à base de silicium amorphe ou aux valeurs de 15-20 % obtenus pour des dispositifs à base de silicium cristallin. Mais si elles ne peuvent rivaliser actuellement avec leurs homologues inorganiques en terme de rendement, les cellules solaires à base de polymère conjugué se démarquent par leur faible coût et leur flexibilité, leur légèreté et la possibilité de réaliser facilement de grandes surfaces. Les premières cellules souples ont été fabriquées par le groupe du professeur S. Sariciftci à l'université de Linz, conçues à l'aide de polymères dérivés du PPV et de molécules de fullerènes [32] (voir figure 1.15 à gauche). La société Konarka propose commercialement ces cellules solaires souples, conçues par impression à jet d'encre photovoltaïque, ce qui permet de grande surface de production (voir figure 1.15 à droite).



FIG. 1.15 – A gauche : cellule solaire à base d'un dérivé du PPV et de fullerène conçue par l'équipe de S. Sariciftci ; à droite : cellulaires solaires sous forme de rouleaux développées par la société Konarka.

III Nanomatériaux à base de polymères conjugués

Un état de l'art sur les différentes techniques permettant de créer des nanostructures (nanofils, nanosphères, nanofibres,...) et des nanocomposites à base de polymère conjugué ainsi que les propriétés qui découlent de cette mise en forme est exposé dans cette partie. Celle-ci est arbitrairement découpée en trois parties, une première sur les nanocomposites ; une deuxième sur les différentes nanostructures 1D et 0D. Un état de l'art ciblé sur les nanomatériaux à base de PPV et de ses dérivés fera l'objet d'une dernière partie.

III.1 Films nanocomposites

Un nanocomposite est constitué de nano-objets (2D, 1D, 0D) incorporés par dispersion ou produits dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou améliorer les propriétés physiques de celle-ci. Ces nanocomposites, qui mélangent plusieurs composants permettent d'associer les propriétés de chacun. Les propriétés recherchées peuvent être de différentes natures : mécaniques, optiques, conductrices, magnétiques, thermiques, ... Les matrices peuvent être de différentes natures : polymère, métal, oxyde, céramique ; ainsi que les nano-objets : nano particules métalliques ou d'oxydes, nanotubes de carbone, fullerène,...

Nous nous focaliserons dans cette partie sur les nanotubes de carbone (NTC), nano-objets qui seront utilisés par la suite dans notre étude, et sur leur composite à matrice polymérique. Les principales caractéristiques des NTC sont rappelés en annexe.

III.1.a Propriétés des nanocomposites polymère/NTC

Les nanotubes de carbone sont considérés comme les matériaux idéaux pour le renforcement mécanique. Ainsi, les composites polymère/NTC ont des applications potentielles notamment dans le domaine de l'aérospatiale, où des matériaux solides et légers sont exigés [33]. L'interface entre les nanotubes de carbone et la matrice polymérique joue un rôle très important pour un bon transfert de charge (mécaniques, électriques,...), ainsi une dispersion homogène des nanotubes et une interaction forte entre la matrice et les nanostructures sont des prérequis nécessaires. Cette dispersion est actuellement obtenue en mélangeant le polymère (en solution ou en phase liquide) avec les nanotubes, en réalisant la polymérisation en présence des nanotubes, en utilisant des surfactants ou en fonctionnalisant chimiquement les nanotubes.

III.1.a.1 Propriétés mécaniques L'utilisation des NTC dans des matrices polymériques permet de renforcer la matrice. Cependant, les renforcements observés ne sont pas tous équivalents. Ainsi, pour un composite poly(styrène co-butyl acrylate)/MWCNT, les nanotubes introduits permettent d'améliorer le module d'Young et la résistance maximale mais réduisent légèrement l'allongement à la rupture [34]. Cooper et coll. ont étudié le transfert de contrainte appliquée à un composite NTC/époxy en observant un décalage d'une bande Raman caractéristique des NTC. Ce décalage permet de révéler un transfert efficace qui explique le renforcement mécanique dû aux nanotubes [35]. L'amélioration de la dispersion des NTC dans un copolymère du PMMA à l'aide d'un procédé utilisant un surfactant, permet d'augmenter le module élastique [36]. Ces améliorations se retrouvent avec d'autres composites comme le polyacrylonitrile/SWCNT [37], le polyimide/SWCNT [38] ou le polystyrène/MWCNT [39].

III.1.a.2 Propriétés de conduction L'ajout des nanotubes de carbone dans une matrice polymérique donne généralement lieu à un comportement de type percolant, c'est-à-dire avec l'établissement d'un chemin topologique de conduction. Il n'est créé qu'à partir d'une certaine fraction de charges appelée seuil de percolation. Ces seuils de percolation vont varier en fonction du polymère utilisé, de la méthode de dispersion utilisée et du type de nanotubes mais également en fonction de la géométrie du système de mesure (2 contacts ou 4 contacts, film composite en sandwich entre deux électrodes ou électrodes posées sur le plan du film).

L'étude du composite époxy/NTC menée par Sandler et coll. révèle un seuil de percolation massique inférieur à 0,04% [40]. En utilisant un réseau de NTC alignés produits par CVD la valeur du seuil pour ce composite tombe à 0,002% [41]. Le seuil de percolation peut également être amélioré en utilisant l'acide palmitique qui est un bon dispersant des nanotubes [42].

D'autres composites ont été étudiés comme le polyéthylèneimine/SWCNT [43] ou le PVA [44]. On notera les travaux de thèse de J.M. Benoît, effectués à l'IMN, sur les systèmes PMMA/SWCNT et PMMA/MWCNT. Il a mis en évidence que les deux systèmes suivaient bien des descriptions de type de percolation avec des seuils différents : 0,33% (en fraction volumique) pour les composites avec SWCNT et 3,5% pour ceux avec les MWCNT [45].

Des études de conductivité ont également été réalisées pour des composites à matrice polymérique conjuguée. Ainsi, Curran et coll. montrent que le composite poly(m-phénylène-vinylène-co-2,5-dioctyloxy-p-phénylènevinylène) (PmPV)/MWCNT voit sa conductivité augmenter de huit ordres de grandeur comparée au polymère neutre [46]. Pour le composite poly(3-octylthiophène)/MWCNT, la conductivité augmente de 5 ordres de grandeur [47].

III.1.a.3 Propriétés thermiques Des études menées sur le composite époxy/SWCNT montrent que 1% massique de SWCNT introduits dans la matrice suffisent à améliorer la conductivité thermique de 125%. En comparaison, pour 1% massique de fibres de carbone obtenues en phase vapeur introduits dans la matrice, la conductivité thermique n'est améliorée que de 40% [48]. L'incorporation des SWCNT augmente la dégradation thermique du composite [49]. La présence des nanotubes de carbone dans une matrice de PVA améliore la rigidité du matériau, en particulier à haute température et permet cette fois un retard du début de dégradation thermique [44].

Les travaux de thèse de P. Bonnet, réalisés à l'IMN ont montré en revanche pour le composite PMMA/SWCNT une faible amélioration de la conductivité thermique de 50% pour une concentration massique de 8% en nanotubes introduits [50].

III.1.a.4 Propriétés optiques L'un des premiers axes de recherche consiste à fabriquer des électrodes transparentes souples à base de nanotubes. Pour cela, les nanotubes doivent être très bien

dispersés dans un polymère transparent [51]. Ce matériau permettrait de remplacer celui couramment utilisé pour la fabrication de ces électrodes, l'ITO, qui est un matériau cassant.

Les composites "polymères conjugués luminescents"/SWCNT sont des candidats potentiels pour l'application dans des systèmes photovoltaïques organiques. En effet, l'interaction électronique prédominante entre ces deux composants est un transfert d'énergie non-radiatif du polymère excité vers les tubes qui permet aux excitons photogénérés d'être dissociés en charges. Ainsi, des cellules photovoltaïques ont été réalisées avec des composites poly(alkylthiophène)/SWCNT [52]. La fonctionnalisation des SWCNT à l'aide d'un colorant, le N-(1-pyrényle)maléimide, permet d'augmenter le photocourant de deux ordres de grandeur dans ces composites, ces colorants permettent d'améliorer le transfert des électrons vers les nanotubes de carbone et le transfert des trous vers la matrice polymérique [53].

Le composite PmPV/SWCNT a été utilisé pour la réalisation de diodes électroluminescentes possédant deux composants émetteur (l'aluminium tris(8-hydroxyquinoline) ou Alq_3 et le composite). L'ajout de 0,1% massique de nanotubes dans la matrice polymérique permet d'augmenter l'intensité relative du signal d'électroluminescence provenant du composite par rapport au signal provenant de Alq_3 [54]. Les SWCNT bloquent les trous dans la couche composite où l'électroluminescence va donc préférentiellement avoir lieu. Ce composite a également permis la réalisation de systèmes à mémoire optoélectronique [55]. Nous reviendrons sur les propriétés optiques des composites ayant comme matrice du PPV ou l'un de ses dérivés un peu plus loin dans ce chapitre.

III.2 Nanostructures

Les nanofibres de PPV utilisées pendant ce travail ont été fabriquées par une méthode "template" (moule) qui consiste à utiliser une membrane nanoporeuse pour mouler la matière. Après une première sous-partie qui fera le point sur un grand nombre de procédés qui permettent la synthèse de nanostructures sans moule (ou template), les différentes façons de "mouler" les polymères conjugués seront discutées dans une seconde sous-partie. Ces méthodes sont décrites dans la revue de Jyongsik Jang [56].

III.2.a Méthodes sans moule "free-template et soft-template"

Cette méthode a l'avantage de ne pas poser les problèmes d'évacuation du template. Différentes techniques de synthèse se rangent dans cette catégorie, telles que la synthèse électrochimique ou la polymérisation chimique.

III.2.a.1 Polymérisation chimique Le polyaniline (PANI), le poly(o-toluidine) (POT) et le polypyrrole (PPY) dopés par l'acide chlorydrique (HCl), l'acide sulfonique β -naphtalene (NSA) ou d'autres

dopants permettent de former des microfibrilles de PANI-NSA, PANI-HCl, PPY-NSA, POT-NSA par polymérisation chimique. Dans le cas du PANI-NSA ou du POT-NSA, des nanotubes sont obtenus. Pour le PPY-NSA, les structures sont fermées et on obtient des nanofils [57]. Dans le cas des nanotubes de PANI-NSA, il a été montré que les micelles PANI-NSA jouent le rôle de moule pour la formation de ces structures [58].

Une étude a également été faite pour comprendre la formation des nanofibrilles de PANI [59] en utilisant différents acides jouant le rôle de dopant (acide chlorhydrique HCl, acide sulfurique H_2SO_4 , acide tétrafluoroborique HBF_4 , acide phosphorique H_3PO_4). La formation de micelles par les sels d'anilinium est aussi observée. La figure 1.16 montre la formation des nanotubes ou nanofils de PANI par la formation de micelles d'anilinium avec ou non du surfactant SDBS (Sodium Dodécyle Benzène Sulfonate). A l'intérieur de ces micelles, l'aniline solubilisée peut diffuser. Les micelles s'agglomèrent et par élongation forment les nanofibrilles. Dans le cas des micelles B ou D (en présence d'aniline soluble), il y aura formation de nanofils, dans le cas des micelles A ou C, formation de nanotubes. L'avantage est que ces micelles n'ont pas à être évacuées par nettoyage après polymérisation, celles-ci servant de dopant pour le nanotube.

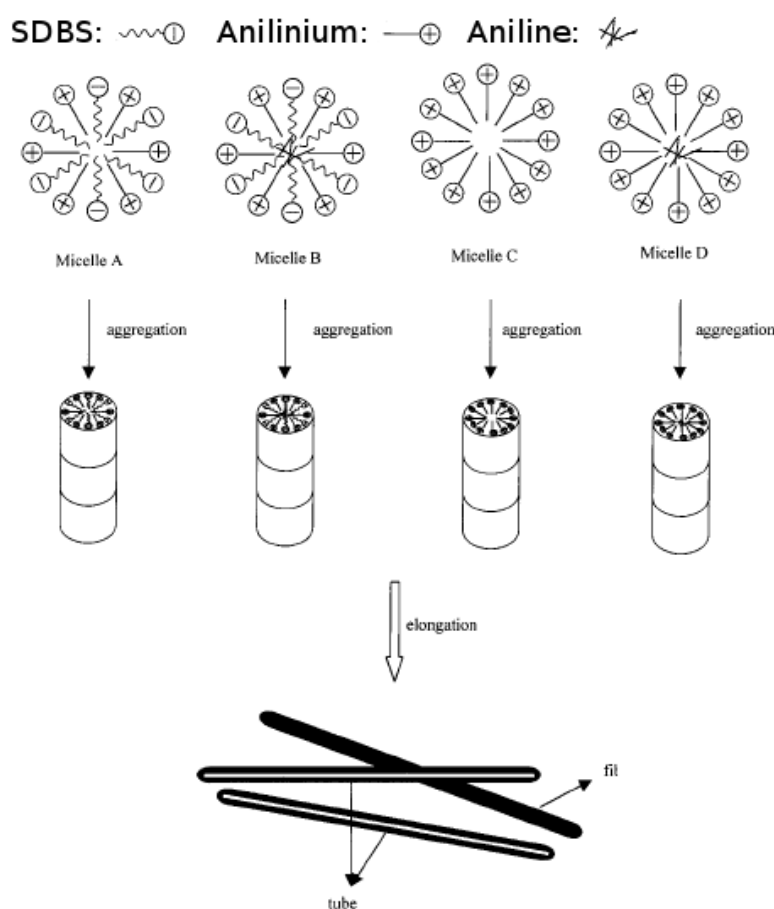


FIG. 1.16 – Formation de nanofibrilles de PANI par polymérisation chimique sans template.

Récemment cette méthode a permis l'élaboration de nanofibres composites PPY-NSA/ Fe_3O_4 d'environ 150 nm de diamètre. Cette étude met en évidence une importante magnétorésistance géante comparée aux nanotubes de PANI pure et une magnétisation saturée plus basse comparée aux nanoparticules de magnétite Fe_3O_4 pures [60]. Des facteurs tels que la concentration de dopant peuvent changer la morphologie de telles nanostructures [61].

Des nanofibres de PANI ont également été fabriquées sur une interface eau/organique qui permet la polymérisation. La solution contenant le monomère aniline est dissoute dans un solvant organique tandis que le dopant l'acide camphorsulfonique (CSA) et l'oxydant peroxydisulfate d'ammonium sont dans une phase aqueuse. En quelques heures, la phase aqueuse se remplit de nanofibres vertes. Les diamètres sont de 30 à 50 nm et les longueurs peuvent atteindre plusieurs microns [62].

III.2.a.2 Polymérisation par micro-émulsion La polymérisation par micro-émulsion est aussi une technique qui permet d'obtenir différentes nanomorphologies. Des surfactants jouent le rôle de micelles amphiphiles qui agissent comme des nanoréacteurs pour la polymérisation. Les microémulsions sont thermodynamiquement stables et ne coalescent pas comme les macroémulsions. Des gouttes sont obtenues dont le diamètre varie entre 10 et 100 nm. Les émulsifiants consistent en un surfactant ionique (la tête) et une courte chaîne alcool (la queue). Cette méthode permet la formation de nanosphères creuses, de nanofibres et de nanocouches. Des nanosphères de polyphénylacétylène de diamètres allant de 300 à 1000 nm ont été ainsi synthétisées. Cette dimension dépend fortement des conditions de synthèse comme le temps, la quantité de catalyseur ou de monomère utilisé [63].

III.2.a.3 Bio-assemblage La biologie permet également l'assemblage en nanofibres (voir figure 1.17) :

1. L'assemblage de nanofibres de polymères conjugués peut être contrôlé par des interactions intermoléculaires avec des macromolécules biologiques telles que l'ADN, l'ARN ou des protéines. Ma et col. ont montré que des monomères aniline pouvaient venir s'attacher à un brin d'ADN étiré et ensuite se polymériser pour créer une nanofibrille attachée au brin [64]. L'étirement du brin d'ADN peut se faire avant ou après l'assemblage du polymère conjugué [65].
 2. Des blocs de construction peptide-polymère deviennent des briques élémentaires pour la fabrication de nanofibres de poly(éthylène oxyde) lorsque les peptides s'assemblent les uns aux autres [66].
 3. Une approche qui imite la formation d'un nanotube bi-couche qui a lieu dans les cellules biologiques. Le point de départ est la synthèse d'une vésicule géante sur laquelle va être synthétisé le polymère conducteur. Cette vésicule, manipulée par une micropipette, est ensuite posée sur une surface d'or. En retirant celle-ci, un nanotube dont le diamètre peut varier de 20
-

à 200 nm se forme. Cette technique permet la création d'embranchements comme des jonctions Y [67].

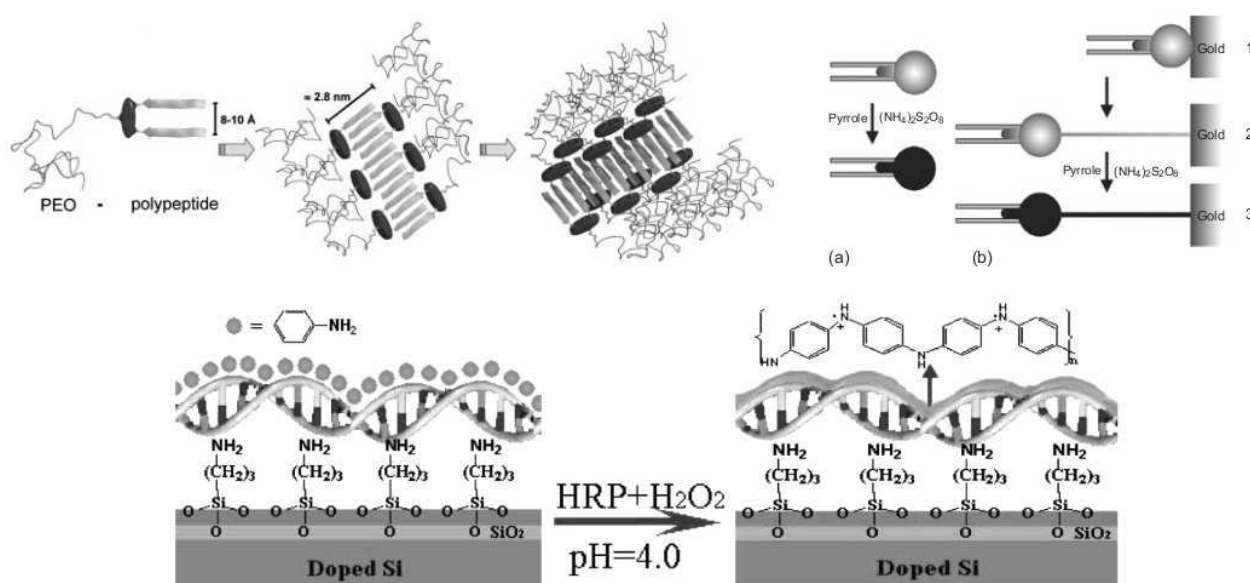


FIG. 1.17 – En haut à gauche : schéma idéalisé pour la nanofabrication de fibres de PEO, formation d'un coeur peptide et d'une écorce PEO [66]; en haut à droite : (1) une vésicule géante contenant du thiol est capturée par une micropipette et déposée sur une surface d'or, (2) le fil s'allonge en retirant la vésicule, (3) l'addition de pyrrole et de son oxydant permet la polymérisation [67]; en bas : fabrication d'un nanofil de polyaniline immobilisé sur un substrat de silicium à l'aide d'un brin d'ADN [64].

III.2.a.4 Nanomanipulations Des techniques de nanomanipulations ont également été mises au point pour la réalisation de nanofibres. Des nanofils de polydiacétylène ont ainsi été élaborés en utilisant un STM [68] (voir figure 1.18). Le diacétylène est adsorbé sur un substrat de graphite et polymérisé à l'aide de la pointe du STM. Cette technique permet une précision de dessin de l'ordre du nm et est une technique très prometteuse pour l'élaboration de circuits. Dans une même approche, des nanofils de polyaniline, polypyrrole, oligothiophène, polythiophène, polyphénylènevinylène peuvent être formés par nanolithographie électrochimique en utilisant une pointe d'AFM sur des substrats semi-conducteurs ou isolants [69,70].

III.2.a.5 Electrospinning Finalement, nous concluons cette partie par la technique de l'électrospinning. Cette technique requiert l'application d'un fort champ électrostatique sur un capillaire relié à un réservoir contenant le polymère en solution. Sous l'influence d'un tel champ, une goutte pendante va se déformer à l'extrémité du capillaire. Si le voltage dépasse un certain seuil, la force du champ

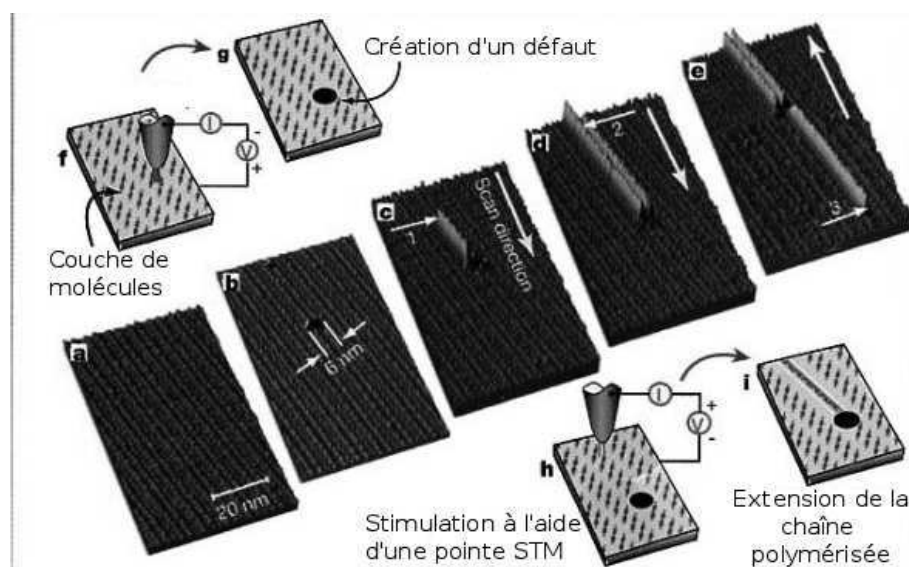


FIG. 1.18 – (a) couche monomoléculaire d'acide 10,12-nonacosadiynoic, (b) création d'un défaut, (c) première chaîne polymérisée, initialisée au point indiqué par la flèche (1) en utilisant la pointe du STM, (d) seconde chaîne polymérisée, (e) troisième chaîne polymérisée.

dépasse la tension de surface et un jet très fin chargé est éjecté sur un écran qui joue le rôle de contre-électrode. De par la viscosité de la solution, le jet reste stable et ne crée pas de micro-gouttelettes. Cette technique a été mise au point par Formhals en 1934 [71]. Elle permet d'atteindre des diamètres de 10 nm. La forme et le diamètre des fibres ainsi formées dépendent de nombreux paramètres comme : la viscosité de la solution, la conductivité, le solvant, la tension de surface du substrat, le champ appliqué.

Notamment, des nanofibres polymériques présentant des morphologies poreuses homogènes avec des tailles de pore de 100 nm peuvent être obtenues en utilisant des solvants appropriés très volatils. Il est en est ainsi avec le dichlorométhane qui permet une rapide séparation de phase solvant/polymère, suivie de l'évaporation et de la solidification rapides du polymère [72]. Une étude sur l'électrospinning de poly-3-dodécylthiophène (P3DDT) montre que l'utilisation de polyéthylène-oxyde (PEO) comme matrice permet d'obtenir des fibres de bonne qualité. Le PEO est ensuite retiré à l'aide d'acétonitrile [73]. Des nanofibres de poly(arylèneéthynylène) ont également été synthétisées par cette méthode [74].

III.2.b Méthode avec moule "hard-template"

Cette méthode permet l'élaboration en milieu confiné de nanostructures 1D telles que des nanotubes ou des nanofils. Cette technique est utilisée pour synthétiser des nanofibres de métaux, comme l'or, et également de polymères conjugués. Le premier à avoir développé cette technique pour les polymères conducteurs est Martin [75].

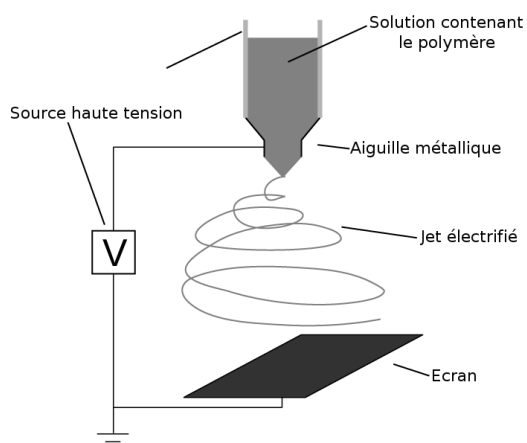


FIG. 1.19 – Schéma de principe de la technique de l' "électrospinning".

Les milieux confinants utilisés généralement sont des membranes nanoporeuses conçues pour la filtration de produits biologiques. Les pores sont orientés et cela permet l'élaboration en réseau de nanofibres parallèles les unes aux autres, identiques en diamètre et en longueur.

III.2.b.1 Membranes poreuses Il existe trois types principaux de membranes :

alumine Al_2O_3 Ces membranes sont conçues par anodisation d'une feuille d'aluminium. Une étude réalisée à l'IMN permet la synthèse de telles membranes. Le diamètre des pores peut être contrôlé par la tension appliquée lors de l'anodisation. Les solutions utilisées pour l'oxydation sont l'acide oxalique ou chromique à faible concentration. La densité de pores dans de telles membranes peut atteindre 10^{11} pores/ cm^2 [76]. Les pores présentent une structure en nid d'abeilles, perpendiculairement à la surface de l'électrode d'aluminium. Ces membranes sont commercialisées par la société Whatman International sous différents diamètres de pores : 20 nm, 100 nm, 200 nm. Celles que nous utiliserons présentent d'un côté de la membrane des pores de diamètre 20 nm et de l'autre des pores de diamètre 200 nm.

Silice SiO_2 Elles sont également fabriquées par anodisation d'un substrat de silicium à l'aide de solution d'acide fluorhydrique. Leur fabrication et leur remplissage par fonctionnalisation est l'objet d'une thèse à l'IMN par Diyana Badeva.

Polycarbonate PC En 1962, Price et Walker, ingénieurs à General Electric, découvrent en étudiant des traces fossiles d'irradiation dans certains échantillons de mica, que l'on peut révéler et agrandir les traces latentes laissées par le passage d'ions lourds de haute énergie à travers le mica en le trempant dans un bain d'acide fluorhydrique [77]. Si le faisceau d'ions est collimaté, les pores sont cylindriques (ou hexagonaux), parallèles et de taille identique, dont le diamètre est fixé par les conditions de révélation (durée, concentration d'acide,...) et peut varier de 10 nm à 10 μm . Ce procédé (Voir figure 13) de révélation de traces latentes d'irradiation par attaque

chimique s'est rapidement étendu à d'autres matériaux, en particulier aux films de polycarbonate (d'épaisseur typiquement $10\mu\text{m}$) commercialisés sous le nom de membranes «Nucléopore ». Le révélateur est dans ce cas une solution aqueuse de soude.

La densité des pores est éventuellement limitée par la condition de non-chevauchement de traces et la résistance mécanique finale de la membrane. Dans les membranes commerciales, elle est en général de 10^8 pores par cm^2 , ce qui est faible par rapport à celle obtenue dans l'alumine poreuse [76] (la distance moyenne entre pores est alors de $1\mu\text{m}$). Les membranes utilisées sont commercialisées par Wathman et présentent des tailles de pore : 30 nm, 50 nm, 80 nm, 200 nm. Ces membranes présentent par contre des caractéristiques non-optimales : les pores ne sont pas réellement cylindriques et la distribution des diamètres des pores est relativement large (facteur 2 sur le diamètre nominal). Les pores présentent de plus une forme de type "cigare" et des parois rugueuses [78]. Ainsi, l'équipe de Louvain, en utilisant des conditions particulières, a mis au point une technique qui permet l'élaboration de membranes nanoporeuses avec des diamètres compris entre 10 nm et 200 nm et des pores réellement cylindriques aux parois parfaitement lisses [79,80].

III.2.b.2 Procédés de synthèse Différents procédés ont été mis au point afin d'assurer le remplissage des pores de ces membranes :

synthèse électrochimique Martin et son équipe mirent au point ce procédé pour la synthèse de polymères conducteurs [81]. Cette technique a permis la synthèse de différentes nanofibres : PANI [82], poly 3-méthylthiophene (P3MT) [83], PPy [84–86]. L'équipe de Duvail à l'IMN s'est intéressée à la synthèse électrochimique de nanofibres de PEDOT [87,88]. La membrane va être recouverte d'un côté par un film ultrafin de métal comme de l'or ou du platine. Ce film va jouer le rôle d'électrode de travail lors de la synthèse. Ensuite la membrane est plongée dans l'électrolyte contenant le monomère à polymériser. La contre-électrode et l'électrode de référence sont immergées également dans la solution (voir figure 1.20).

synthèse chimique Elle est simplement effectuée en immergeant la membrane dans la solution de monomère contenant son agent oxydant ; citons la formation de nanofibres de PPy en présence d'agent oxydant Fe_3Cl_3 [75,89,90] ou la synthèse de nanofibres de polyaniline [91,92]. La solution contenant l'agent oxydant est généralement placée d'un côté de la membrane et la solution contenant le monomère d'un autre (voir figure 1.21).

synthèse par CVD On peut noter les travaux de Jang [93] qui a synthétisé des nanotubes de PPy par polymérisation en dépôt de phase vapeur. Du FeCl_3 est adsorbé sur la surface des pores de la membrane d'alumine, puis, des vapeurs de pyrrole sont introduites dans l'enceinte.

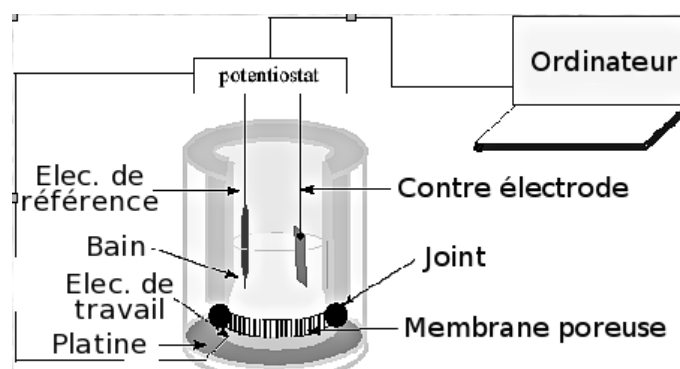


FIG. 1.20 – Synthèse “hard template” par électrochimie.

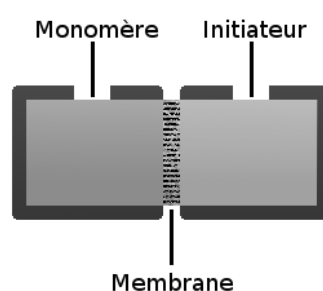


FIG. 1.21 – Schéma de synthèse chimique : le monomère, et l'agent oxydant (l'initiateur) diffusent à travers les pores de la membrane et réagissent pour former le polymère dans les pores.

La polymérisation se fait par oxydation chimique à l'intérieur des pores avec formation des nanostructures.

Des nanofibres de PPV ont également été réalisées par CVD template par l'équipe de Kim.

synthèse par mouillage ou “wetting template” Une dernière méthode de remplissage, assez récente et qui sera celle utilisée durant cette étude consiste à mouiller une membrane poreuse avec une solution contenant le polymère ou avec un polymère à l'état liquide. Il n'y aura pas dans ce cas polymérisation à l'intérieur des pores. Cette méthode a été développée par Steinhart pour des polymères non conjugués [94,95]. Elle est la plus douce des méthodes utilisant un template (un moule). Il y a solidification à l'intérieur des pores.

Quand un polymère en solution ou sous sa phase liquide est placé sur un substrat possédant une grande énergie de surface comme les membranes inorganiques d'alumine, le polymère se répand sur celui-ci en créant un film dont l'épaisseur peut être inférieure à 100 nm appelé “film précurseur”. Les polymères organiques présentent des énergies de surface très faibles. La différence d'énergie de surface permet l'étalement. Le même phénomène apparaît lorsqu'une membrane poreuse est mise au contact avec une solution contenant le polymère [96]. Dans un premier temps, il y a étalement de la solution en surface pour former un film (figure 1.22 (a)).

Dans un second temps, le polymère commence à se répandre le long des pores et ainsi former une fine couche mésoscopique (figure 1.22 (b)). Finalement, à des temps plus longs, il peut y avoir total remplissage des pores par le polymère (figure 1.22 (c)). Le contrôle nanotube-nanofil peut être effectué par évaporation du solvant ou en refroidissant le système dans le cas de polymère en phase fondue. Un contrôle de la morphologie nanotube-nanofil a également été effectué en jouant sur le caractère hydrophobe/hydrophile des pores de la membrane d'alumine avec le poly(vinyl pyrrolidone) [97].

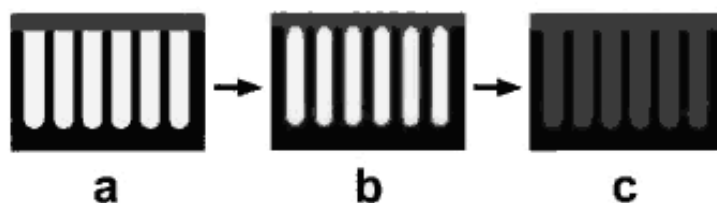


FIG. 1.22 – Schéma décrivant l'imprégnation dans une membrane poreuse : (a) formation d'un film pré-curseur, (b) formation d'un film mince sur les parois des pores, (c) à des temps plus longs, remplissage des pores.

Plusieurs polymères conducteurs ont été utilisés pour cette méthode. Ainsi, des nanotubes de PANI ont été obtenus après imprégnation forcée de la solution de PANI puis évaporation du solvant [98]. La synthèse de nanofils de polyfluorène (PFO) a également été réalisée. Dans ce cas, le polymère solide est placé sur la membrane poreuse, le système est chauffé au-dessus de la transition vitreuse pour rendre le polymère liquide. Il y a donc imprégnation dans les pores du PFO puis le système est refroidi afin de solidifier les nanofils obtenus [99]. On notera finalement la synthèse de mésofil de P3HT (polythiophène) par cette technique [100].

III.2.c Propriétés des nanostructures de polymère

Différentes propriétés originales ont pu être obtenues par la synthèse en milieu confiné de telles nanostructures dont voici un bref aperçu :

Morphologie, structure La synthèse par voie électrochimique ou chimique de polypyrrole et de polyaniline permet d'obtenir des nanotubes. Cette morphologie particulière est expliquée par la présence de sites anioniques à la surface des pores favorisant la croissance de ces polymères conducteurs polycationiques. Ce film précurseur synthétisé le long des pores montre une orientation privilégiée qui a pour origine l'orientation des chaînes de polycarbonate (PC) étirées dans la membrane. Du temps de polymérisation dépend l'épaisseur des parois des tubes synthétisés. Par des études d'absorption infra rouge polarisée (PIRAS) (dont la source est polarisée parallèlement ou perpendiculairement à l'axe des pores) des études ont montré que

les chaînes sont préférentiellement orientées perpendiculairement à l'axe des pores [89,91,101]. Plus précisément, les nanotubes possèdent deux parties, une partie fine extérieure qui contient des chaînes très bien orientées perpendiculairement aux pores et une partie amorphe intérieure. Ainsi, moins le temps de polymérisation est long, plus l'épaisseur du tube est faible et plus celui-ci présente une structure orientée. La même observation est faite selon le diamètre : plus celui-ci est petit et plus le nanotube ne possède qu'une partie externe bien orientée (voir figure 1.23).

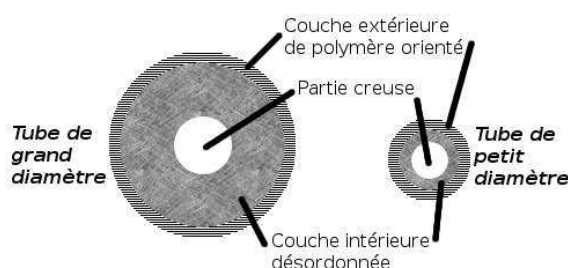


FIG. 1.23 – Synthèse de nanotubes de différents diamètres [101].

Selon le polymère utilisé, les mécanismes de croissance peuvent varier : dans le cas de la PANI synthétisée dans des membranes de PC, le polymère est d'abord synthétisé en solution puis vient se déposer à l'intérieur des pores. Dans le cas du poly(2-méthoxyaniline) (POMA), des oligomères o-MA vont venir se greffer sur la surface des pores et ensuite par accumulation polymériser. Cela permet d'obtenir des morphologies plus régulières [102].

Les travaux de Steinhart ont contribué à montrer que la synthèse par "wetting template" permet également la formation de structures polymériques ordonnées le long des pores. Pour étudier la morphologie du polymère non conjugué poly(vinylidène difluorure) (PVDF) par diffraction des rayons X à l'intérieur de la membrane, les angles de scan $\theta/2\theta$ à la surface de la membrane sont gardés constants tandis que la membrane tourne d'un angle ϕ . Cela permet d'observer les orientations cristallines privilégiées. L'étude montre que le PVDF en solution dans le diméthylformamide donne des structures relativement amorphes tandis que le PVDF à l'état fondu donne des structures mieux cristallisées. Les chaînes sont orientées perpendiculairement aux pores [103]. Une structuration axiale a également été observée par une étude de diffraction des rayons X pour les nanofibres de PFO [104].

Conduction électrique Les mesures de conduction effectuées sur des nanofibres peuvent être réalisées de différentes manières. La compression de nanofils, après dissolution de la membrane, pour former des films a été utilisée par le groupe de Martin [101,105]. Cette méthode a permis de

mesurer la conductivité électrique de ces films de nanofils dans une configuration 4 contacts. Des nanofibres de poly 3-méthylthiophene (P3MT) ont été synthétisées par l'équipe de Park électrochimiquement dans des membranes d'alumine commerciales. Leur étude montre qu'en changeant la température de synthèse, la position et l'intensité des pics polaroniques et bipolaroniques observés en absorption optique varient, modifiant légèrement les bandes observées en luminescence. Ceci implique un possible contrôle des propriétés de conduction ou optique de telles nanofibres [83]. La spectroscopie Raman confocale a permis également de révéler des changements de conjugaison de chaîne et de niveau de dopage le long d'un même nanotube isolé de P3MT [106].

A l'IMN, l'équipe de Jean-Luc Duvail a montré que la conductivité de nanofils de PEDOT n'est que faiblement affectée par le diamètre lorsque les mesures sont effectuées en deux contacts dans la membrane de polycarbonate en évaporant un film d'or de chaque côté de celle-ci. De plus, de façon surprenante, elle montre que le caractère résistif des nanofils de petit diamètre (35 nm) lorsque la température diminue est plus important que pour un film ou des fils de plus grand diamètre. L'une des explications envisagées même si elle n'est pas suffisante est le taux de dopage qui change avec le diamètre, il semble que la densité polaronique diminue par 4 pour ces nanofils comparés au matériau film [87]. Dernièrement, cette équipe a réalisé des mesures de conductivité et de résistivité de nanofils de PEDOT uniques en fonction du diamètre. Elle a pu montrer que pour des diamètres plus petit que 35 nm, la transition isolant-métal qui a lieu pour les plus grands diamètres laisse place à une transition métal-isolant [88]. De plus, l'étude 4 contacts sur des fils isolés a cette fois clairement montré l'influence des diamètres de PEDOT sur la conductivité, contrairement à leur précédent travail (voir figure 1.24).

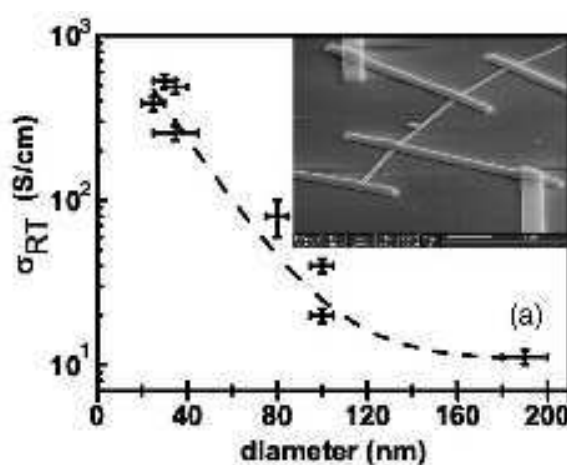


FIG. 1.24 – Mesure de conductivité 4 points de nanofils PEDOT en fonction du diamètre [88].

Les synthèses de nanofibres par mouillage permettent également d'améliorer la conductivité du

polymère, comme dans le cas de la PANI [98]. Des mesures électriques ont été effectuées sur des mésofils de P3HT par utilisation d'une pointe conductrice d'AFM. Les valeurs de mobilité données sont inférieures à celles reportées pour des films orientés de P3HT [100]. Notons pour plus de précision, la revue de Aleshin qui fait un rappel sur les mesures électriques réalisées sur des nanofibres de différents polymères. Différentes théories du transport sur ces structures 1D y sont présentées [107].

Propriétés optiques Les propriétés optiques sont dans les polymères conjugués liées aux caractéristiques excitoniques. Nanostructurer ces matériaux rend possible la modification de leurs caractéristiques : effets de confinement, localisation/délocalisation, structure fine et énergie de liaison de l'exciton, couplage électron-phonon, intrachaîne/interchaîne, dynamique excitonique, etc. La relation qui lie la nanostructuration aux propriétés électroniques des polymères conjugués peut être révélée par des études spectroscopiques, comme nous le verrons au cours de ce travail de thèse. La littérature est à ce jour peu fournie sur les modifications des propriétés optiques qui apparaissent pour des polymères conjugués nanostructurés.

Les spectres de PL ont montré pour des nanofibres de P3MT de légères différences de photoluminescence selon la température de synthèse des structures [83] : les bandes sont plus étroites, les répliques vibroniques sont moins intenses lorsque la température diminue. Ces différences sont expliquées par un meilleur alignement des chaînes et de plus grandes longueurs de conjugaison lorsque la température est réduite.

L'un des résultats les plus marquants récemment est la mise en évidence par l'équipe de Redmond d'un effet de cavité laser dans des nanofibres de PFO réalisées par imprégnation d'une membrane. Ils font les observations suivantes : les pointes photoluminescent plus que le corps des nanofils et elles ont également un spectre de photoluminescence qui diffère légèrement de celui du corps. Ils observent que l'effet laser dans ces nanofibres, dépendant de la longueur des nanofibres, suit un comportement de cavité de type Fabry-Pérot. Ils montrent également qu'il n'y a d'émission stimulée au-dessus du seuil qu'au niveau des pointes de la nanofibre, ce qui relève d'une sortie de cavité directionnelle (voir figure 1.25).

Des observations en microscopie optique polarisée révèlent un caractère biréfringent de ces nanofibres. De même, une étude par SNOM de photoluminescence polarisée indique un dichroïsme d'émission avec comme direction privilégiée l'axe des fils [104].

En conclusion, la nanostructuration de polymères conjugués permet de rendre compte que la morphologie, la structure originale de ces nanofibres obtenues par la synthèse confinée dans les pores d'une membrane, entraîne des propriétés de conduction et de luminescence originales ou améliorées qui découlent de ce caractère 1D. Ces nanofibres, par leur dimension, leur facile mise en oeuvre, et

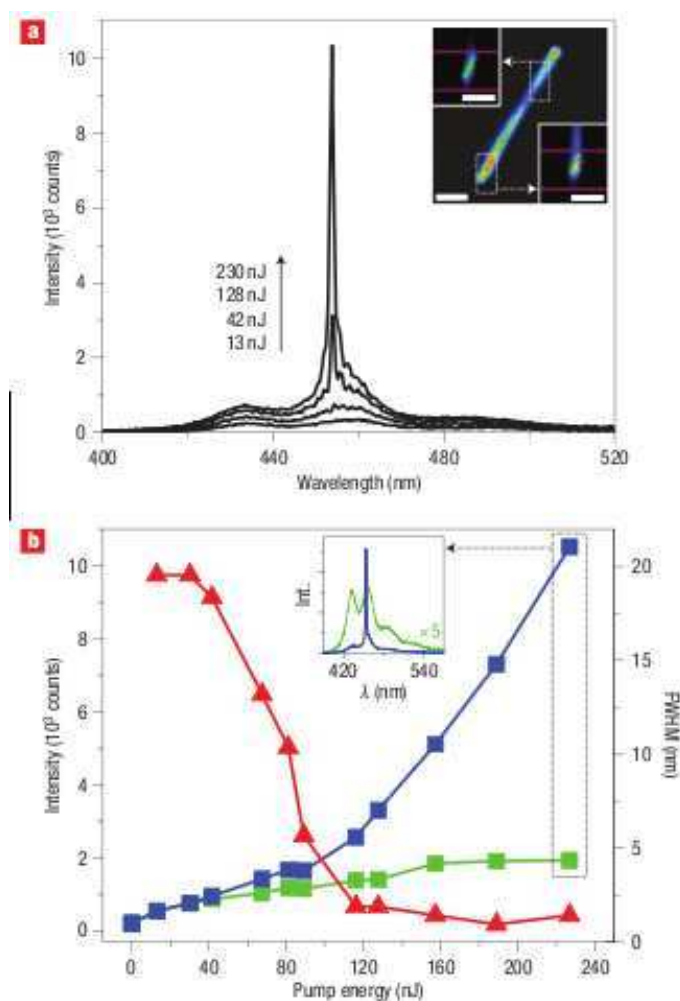


FIG. 1.25 – (a) Spectre d'émission à la pointe d'une nanofibre de PFO, l'effet d'émission stimulée apparaît en augmentant la puissance du laser de pompe, encart : image d'émission d'un fil, échelle : $2\mu\text{m}$; (b) intensité du pic d'émission (carré bleu) et largeur à mi-hauteur (triangle rouge) des pointes en fonction de l'énergie de pompe, l'intensité du pic d'émission du ventre (carré vert) est linéaire en fonction de l'énergie de pompe (pas d'effet non linéaire), encart : spectres d'émission de la pointe (bleu) et du corps (vert) d'un nanofil au-dessus du seuil d'émission stimulée.

leurs propriétés, en font de bons candidats dans de nombreux domaines d'applications.

III.2.d Applications

Les nanofibres de polyaniline ont été beaucoup étudiées pour leur application comme capteurs de gaz. La propriété de conduction de ce polymère est très sensible aux vapeurs chimiques acide comme le HCl, ou basique comme le NH_3 . Il a été également montré que ces nanofibres ont de meilleures performances que les films de polyaniline car ils possèdent une meilleure surface d'exposition. La réponse aux gaz pour ces nanofibres est indépendante du diamètre des fils [62,108]. Elles permettent également à l'état dopé ou dédopé la détection de gaz H_2 avec des sensibilités similaires [109].

Des effets d'émission de champ ont été étudiés sur des nanotubes de $PAN - HClO_4$ et des nanofils de $PPy - TBAPF_6$. Ces nanofibres sont de bons candidats pour l'application dans des dispositifs à émission de champ [82].

Enfin, un dernier exemple sera donné avec la réalisation d'un système de photodétection avec un nanofil de poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(bi-thiophène)] (F8T2) unique [100]. Ce système est composé de deux micro-électrodes d'or (drain et source) sur lesquelles le nanofil est déposé. Les courbes courant-tension d'un tel système sans et avec éclairage montre un effet de commutation "ouvert-fermé" (voir figure 1.26).

III.3 Etat de l'art sur les nanostructures de PPV et de ses dérivés

De nombreuses études ont été menées sur ce polymère et ses dérivés après nanostructuration par différentes méthodes expliquées précédemment. A ces différentes nanostructures, on peut également ajouter les études de différents groupes sur les nanocomposites à matrice PPV. Ces études concernent principalement des modifications de photoluminescence, électroluminescence, photoconduction. Ces modifications sont généralement expliquées par la notion d'ordre/désordre introduite par les nanomatériaux qui induisent des espèces inter/intrachânes différentes ou dans des portions différentes émissives ou non. L'exciton, la migration d'énergie ou le transfert de charges, les espèces interchânes/intrachânes jouent ici un rôle majeur.

III.3.a Nanocomposites

Les nanocomposites avec matrice PPV ou l'un de ses dérivés utilisent principalement les nanoparticules de SiO_2 , de TiO_2 , ou des nanotubes de carbone simples parois (SWCNT pour single wall carbon nanotube) ou multiples parois (MWCNT pour multi wall carbon nanotube).

A l'IMN, un gros travail sur l'élaboration de composites PPV/SWCNT montre une augmentation du

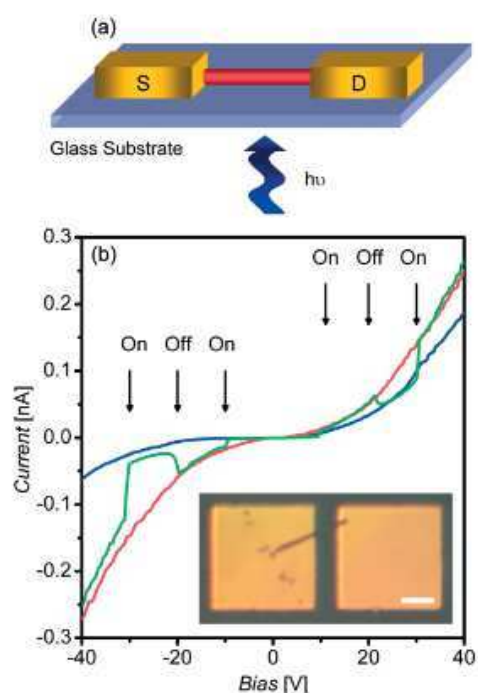


FIG. 1.26 – (a) Schéma du système de photodétection ; (b) caractéristiques I-V d'un nanofil unique de F8T2 dans le noir (courbe en bleu) et sous illumination (courbe en rouge) de 405 nm. L'effet de switch est présenté sur la courbe verte en éclairant ou en éteignant la source. Encart : image optique du système, échelle : 10 μm .

courant [110] comme du photocourant [111] de plusieurs ordres de grandeur par l'ajout des nanotubes. Ceux-ci perturbent la matrice polymérique en inhibant la bonne conversion du PPV. Cela induit un raccourcissement des segments conjugués et un décalage de l'émission vers le bleu accompagné d'une baisse d'intensité [112] (voir figure 1.27).

Ces travaux ont été commencés par Ago et col. par l'étude des propriétés de photoluminescence de systèmes bicouches PPV/MWCNT, une réduction de la longueur de conjugaison dans ces composites était également mise en évidence [113]. Un composite PmPV (poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene))/MWCNT a également été étudié. En fonction de la concentration de NTC introduite, il y a réduction des effets interchaînes dans le polymère, les NTC jouant le rôle d'espaceur entre les chaînes de polymère [114]. L'ajout des nanotubes introduits dans la matrice PmPV permet d'augmenter la bande d'émission située à haute énergie dans les spectres de photoluminescence [115].

Toujours à l'IMN, l'équipe de Nguyen et col. a étudié les composites PPV/ SiO_2 ou TiO_2 , les particules de SiO_2 ayant des tailles de 100 et 20 nm et celles de TiO_2 une taille de 20 nm. Cette étude montre également une réduction des longueurs de conjugaison dans le PPV par introduction des nanoparticules. Cette réduction augmente avec la concentration en nanoparticules ou en diminuant la

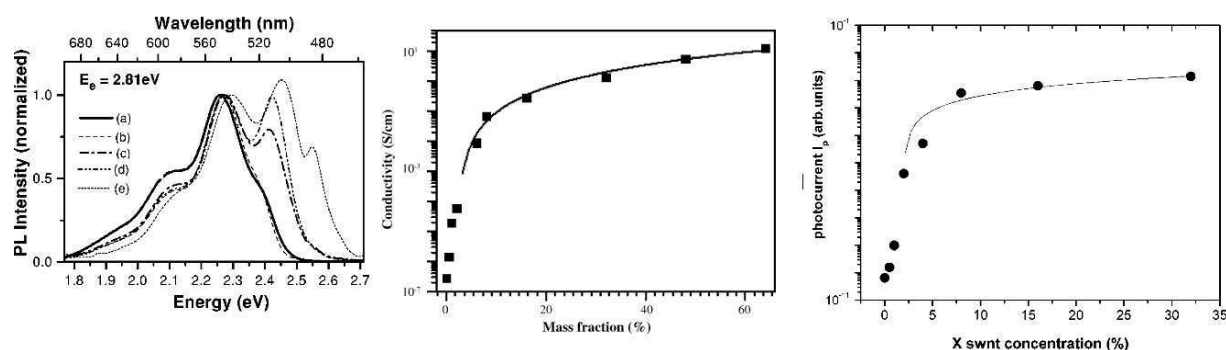


FIG. 1.27 – A gauche : spectres de PL de PPV/SWCNT (a) 0% de SWCNT dans la matrice (b) 0,5% (c) 2% (d) 16% (e) 64% [111]; au milieu : mesure de conductivité 4-contact en fonction du taux massique de SWCNT [110]; à droite : mesure du photocourant I_p en fonction du taux massique de SWCNT avec une excitation de 488 nm [112].

taille des nanograins de SiO_2 . En revanche, les nanograins de TiO_2 ne montrent pas un tel effet et semblent au contraire stabiliser les chaînes en limitant la formation de défauts carbonyles [116,117].

Des composites de MEH-PPV ont également été réalisés avec des nanopiliers de TiO_2 de diamètre 4–5 nm et de longueur 20 à 40 nm. Il est montré que la conjugaison effective est améliorée [118], et que les performances des systèmes photovoltaïques sont accrues (voir figure 1.28).

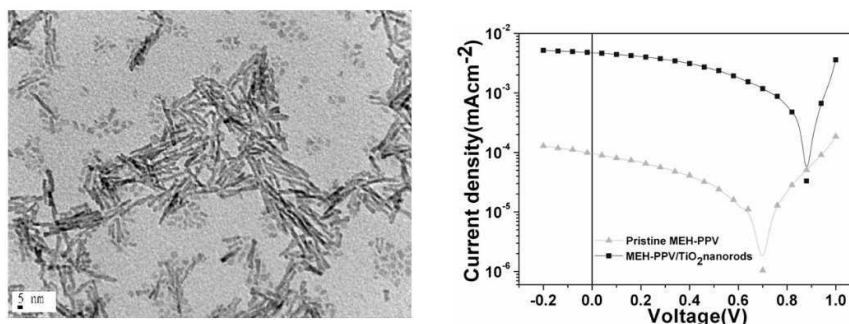


FIG. 1.28 – A gauche : image TEM des nanopiliers de TiO_2 ; à droite : caractéristiques courant-tension des systèmes MEH-PPV avec 54% en masse de nanopiliers et sans nanopiliers sous une excitation de 450 nm. Une augmentation de deux ordres de grandeurs est obtenue à 0 V [118].

La taille des nanoparticules introduites dans la matrice polymérique est un paramètre important. Une étude comparative effectuée entre des particules de SiO_2 de taille 5 nm et 20 nm introduites dans du PPV permet de montrer que la conjugaison effective est améliorée avec l'introduction des particules de 20 nm et diminuée avec l'introduction des particules de 5 nm. La longueur moyenne de conjugaison est de 4 nm [119]. Lorsque la particule est plus importante (20 nm), les chaînes s'ordonnent mieux au voisinage de ces particules. Lorsque celles-ci ont des diamètres de l'ordre de la conjugaison

(5 nm) les chaînes se désorganisent. La densité de courant des dispositifs est améliorée par l'ajout de particules de 20 nm par rapport au film de PPV seul et diminuée par l'ajout de particules de 5 nm. Une étude montre que l'introduction dans la matrice de PPV des particules de SiO_2 permet la suppression de l'émission due à des espèces interchaînes telles que les agrégats, ne laissant que l'émission de chaînes isolées dans le PPV par la création de désordre dans la matrice [120].

Des composites MEH-PPV/ C_{60} ont été réalisés par l'équipe de Heeger par simple mélange des fullerènes dans la solution contenant le polymère. Des systèmes photovoltaïques ont été réalisés avec ces composites, qui montrent de très bons potentiels de photodétection ou de photoconversion [121]. Un article de revue de 1999 explique l'intérêt de tels composites pour des diodes photovoltaïques [122]. Dernièrement, une équipe s'est intéressée au dépôt de ce composite par "spin-coating" en utilisant un champ électrique externe. Leurs travaux montrent des propriétés photovoltaïques améliorées par l'utilisation d'un tel champ qui permet l'orientation des chaînes dans le film. Ces chaînes mieux orientées permettent de faciliter le transport des charges photo-crées [123].

Tous ces composites sont obtenus par dispersion colloïdale des nanoparticules ou nanopiliers dans la solution contenant le polymère. D'un point de vue physique, ces composites permettent la dissociation non-radiative des excitons photocréés par transfert de charges du polymère vers la nanoparticule qui est généralement acceptrice d'électron (voir figure 1.29).

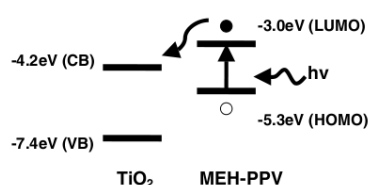


FIG. 1.29 – Représentation schématique du transfert de charge entre le MEH-PPV et les nanopiliers de TiO_2 [118]

III.3.b Nanostructures

L'équipe de Nguyen à l'IMN a montré que la pénétration de MEH-PPV en solution était effective dans des membranes nanoporeuses d'alumine avec des tailles de pores allant de 18 nm à 118 nm [124]. Cette pénétration est effectuée lors de la mise en forme par spin-coating du MEH-PPV à la surface des membranes d'alumine. Cependant leur étude montre que cette pénétration en espace confiné est différente selon le solvant utilisé (p-xylène, toluène, chloroforme), l'évaporation qui précède le passage à l'état solide des nanostructures va aussi être dépendante de la nature du solvant. Ils montrent qu'un décalage de l'émission vers le bleu a lieu par rapport aux films de MEH-PPV dû au confinement des chaînes dans les pores, décalage d'autant plus important que le diamètre des pores diminue.

Une autre technique de remplissage consiste à immerger la membrane d'alumine poreuse dans la solution contenant le MEH-PPV puis à rincer cette membrane dans le solvant du polymère [125,126]. Ceci permet de ne garder que les chaînes de polymère adsorbées sur les parois des pores. L'étude menée par Qi et col. [125] montre que l'émission de ces chaînes est fortement décalée vers le bleu de 0,183 eV (mesures faites à 77 K), preuve d'un isolement conséquent des chaînes. Cependant, ils ne constatent pas de différence lorsqu'ils comparent les déclins de photoluminescence de film de MEH-PPV et de MEH-PPV/AAO.

Une étude a également été menée sur du MEH-PPV introduit dans des membranes de silice poreuses [127]. Les diamètres de pores utilisés sont : 2,5 nm, 5 nm et 8,2 nm. Les spectres de photoluminescence de MEH-PPV en solution et sous forme de film sont comparés aux nanocomposites MEH-PPV/ SiO_2 . Il est observé que pour les plus petits pores, la PL est comparable à celle en solution. Pour les deux autres diamètres de pores, le signal est comparable au signal sur film. Des expériences d'excitation de PL (PLE) et de PL résolue en polarisation viennent montrer l'importance du rinçage afin de retirer les chaînes qui ne seraient pas bien fixées aux parois. De plus, la PLE permet de montrer l'apparition d'espèces agrégées interchaînes avec l'évolution de la taille des pores.

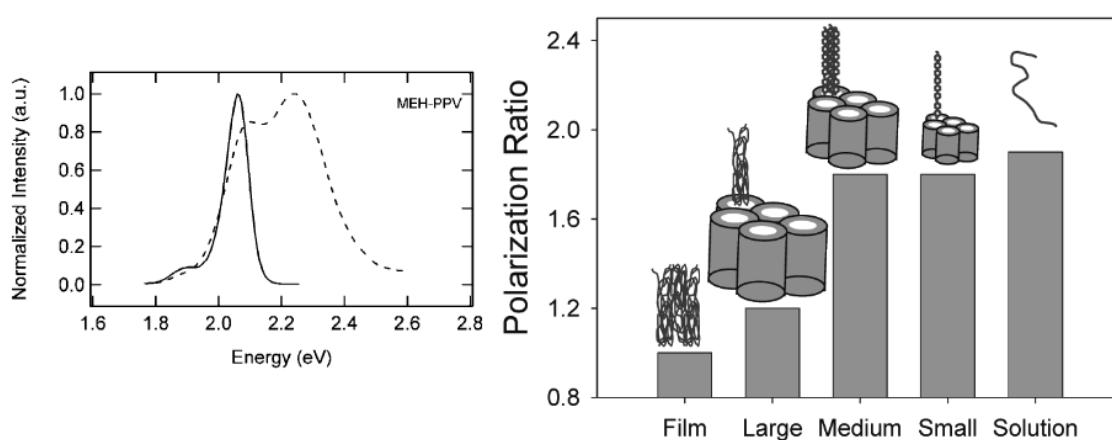


FIG. 1.30 – a gauche : Spectres de PL excités à 3,1 eV à 77 K, on observe un décalage très important dans le bleu entre le MEH-PPV adsorbé à la surface des pores de la membrane d'alumine (en pointillé) et le film de MEH-PPV standard (en trait plein) [125]. A droite : rapport de polarisation de photoluminescence entre la configuration parallèle et perpendiculaire, plus la taille des pores dans la membrane de silice est petite et plus les chaînes de polymère présentent le même fort rapport que dans le cas de solution [127].

Des nanobilles et microsphères [128] de MEH-PPV ont également été synthétisées. Les nanoparticules de MEH-PPV sont obtenues par précipitation puis dispersées dans le PVA (alcool polyvinylique), un polymère optiquement inactif.

Une étude comparative SMS (single molecule spectroscopy) a été effectuée sur des nanobilles

et des films de MEH-PPV pour lesquels il apparaît clairement deux types d'émission principale : une espèce agrégée qui émet dans le rouge et une espèce isolée qui émet dans le bleu. Il apparaît qu'au-dessus de 10 nm de diamètre, les nanobilles présentent des spectres de PL qui proviennent presque uniquement de l'état agrégé. L'explication étant que la synthèse de ces nanostructures permet le compactage des chaînes conjuguées à l'intérieur de celles-ci [129] (voir figure 1.31).

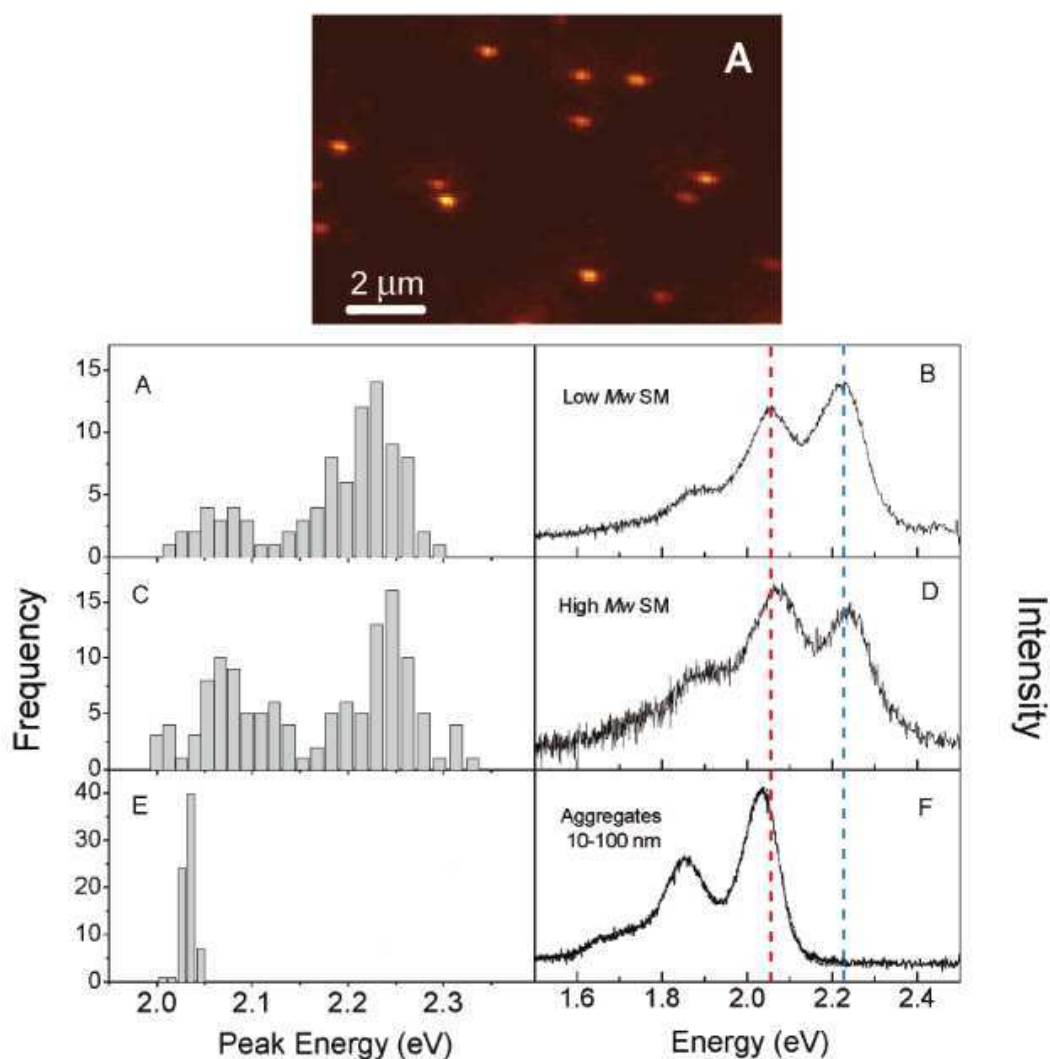


FIG. 1.31 – En haut : Image de fluorescence de nanoparticules de MEH-PPV diluées dans une matrice de PVA obtenue avec une excitation de 488 nm. En bas : Histogrammes des pics principaux d'émission (à gauche) et spectre d'émission de l'ensemble (à droite). A et B pour un film de faible poids moléculaire, C et D pour un film de fort poids moléculaires, E et F pour les nanoparticules. Les traits bleu et rouge permettent de distinguer les deux espèces émissives. On voit clairement que pour les nanoparticules, le spectre ne présente qu'une contribution des espèces agrégées "rouge".

Une technique pour nanostructurer le MEH-PPV consiste à mélanger en solution de chlorobenzène le polymère avec du 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN). Ensuite le film de ce composite est réalisé par "spin-coating". AIBN va être décomposé à 65°C, ce qui permet de laisser dans la structure poly-

mérique des nanopores dont les tailles varient entre 2 et 7 nm. Des études en électro-luminescence de ces structures poreuses montrent une nouvelle fois la suppression d'effets interchaînes causés par les agrégats, ce qui induit un décalage vers le bleu de l'émission et une amélioration de l'électroluminescence (la tension pour obtenir 1 Cd/M^2 passe de 2,8 V dans le cas du film normal à 1,8 V pour le film nanostructuré) [130].

La préparation de nanofils/nanotubes de PPV a été réalisée par l'équipe de Kim par une technique de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) dans des membranes d'alumine ou de polycarbonate [131]. C'est une synthèse particulière du PPV qui est réalisée par polymérisation CVD du α, α' -dichloro-p-xylène [132]. Ils obtiennent des nanotubes de diamètre 285 nm avec des parois de 28 nm pour les membranes AAO de 200 nm, des tubes de 130 nm avec des parois de 38 nm pour les membranes PC avec des pores de 100 nm et des nanofils de 38 nm pour les membranes PC de petit diamètre 10 nm. Ces nanostructures sont ensuite carbonisées pour obtenir des nanotubes ou nanofils graphitisés.

Dans un autre article, les structures sont carbonisées à l'intérieur de la membrane d'alumine. Suite à cela, une nouvelle synthèse de PPV est effectuée par CVD à l'intérieur des membranes d'alumine contenant déjà les nanotubes graphitisés. Après dissolution de la membrane, les nanofibres obtenues sont de type "core-shell" avec comme écorce le nanotube graphitisé et comme cœur le nanotube de PPV [133]. Une nanofibre unique est déposée sur deux électrodes d'or afin de mesurer les propriétés de photoconductivité. Ces nanostructures présentent une bonne conductivité sous illumination d'une lampe au xénon. L'exciton créé dans le cœur de la nanofibre par irradiation va diffuser à l'interface, être dissocié en charges à l'interface (PPV nanotube)-(nanotube carbonisé). Les charges vont ensuite migrer plus facilement dans la structure graphitisée jusqu'aux électrodes.

La technique de l'électrospinning permet également la synthèse de nanofibres de PPV ou de MEH/PPV. Pour faciliter leur formation, ces fibres sont réalisées à l'aide d'autres polymères comme le poly(vinyle pyrrolidone) ou le polystyrène (PS). Un changement de couleur de nanofibres composites MEH-PPV/PS du rouge au jaune est reporté lorsque l'on ajoute à la solution contenant les deux polymères un sel, le formate de pyridinium [134]. Ce sel permet la décomposition des groupements présents sur le MEH/PPV. L'importance du solvant est mise en évidence lors de la formation par électrospinning de fibres composites PPV/PVP [135], le mélange de solvants éthanol/DMF entraîne la formation de nanofibres enroulées sous forme de spirales de rayon moyen $5 \mu\text{m}$ et pas l'éthanol seul (voir figure 1.33). Des composites MEH-PPV/P3HT et MEH-PPV/PFO ont également été synthétisés par électrospinning qui montrent des différences de structures : dans le cas du composite avec P3HT, il y a séparation de phase qui conduit à la formation de nano-domaines de 30 à 50 nm ; pour le composite avec PFO, il y a formation de structure cœur-écorce ou de structure continue [136]. Finalement on pourra simplement noter les études de l'équipe de Cacialli qui ont lithographié le PPV par l'intermédiaire d'un polymère précurseur [137,138]. La figure 1.34 montre avant et après conversion

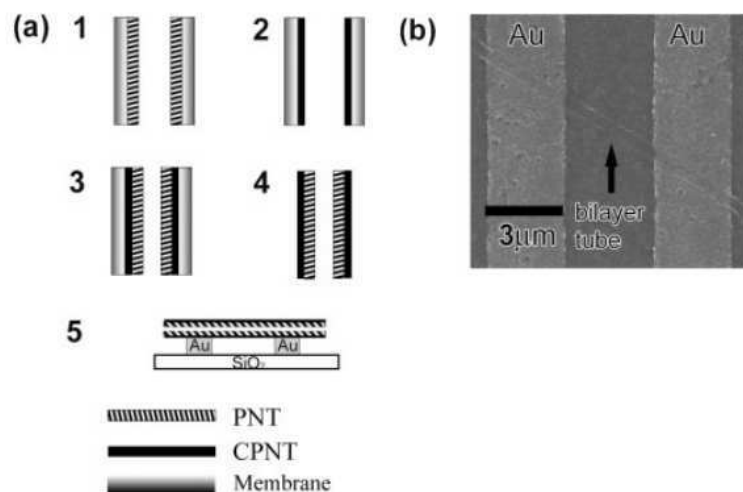


FIG. 1.32 – a) préparation des nanotubes double-couche : 1 : dépôt du PPV dans les pores de la membrane pour former les nanotubes de PPV (PNT), 2 : carbonisation des PNT en tubes de carbone (CPNT), 3 : second dépôt de PPV, 4 : la membrane d'alumine est retirée, 5 : dépôt du nanotube double-couche sur des électrodes d'or; b) image MEB d'un nanotube double couche déposé sur des électrodes d'or [133].

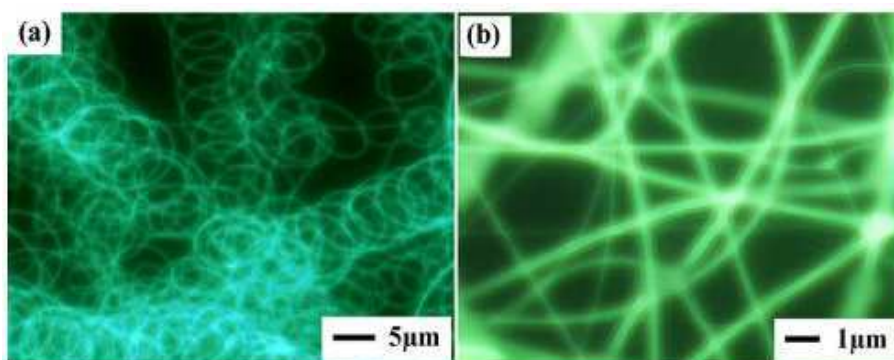


FIG. 1.33 – Image de microscopie de fluorescence de nanofibres de PPV/PVP préparées par électrospinning de précurseur de PPV/PVP (1/5) avec a) éthanol/DMF(diméthyl formaldéhyde) (60/40) et b) éthanol [135].

en PPV la structure régulière lithographiée. On remarque que la conversion en PPV permet de réduire la taille des plots, par effet de recuit.

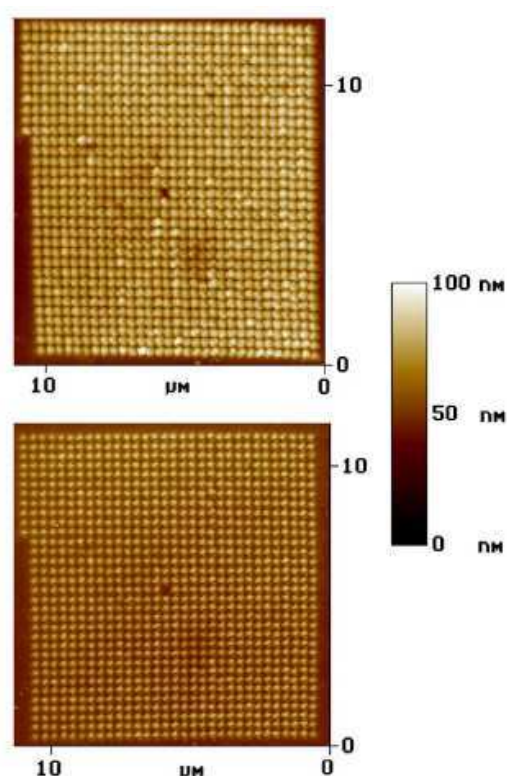


FIG. 1.34 – Images AFM en mode tapping d'un réseau régulier de PPV avec une périodicité de 330 nm lithographié par SNOM. L'image du haut montre le réseau de polymère précurseur du PPV structuré après dissolution du matériau non lithographié en excès par le méthanol. L'image du dessous montre le réseau après total conversion du polymère en PPV [137].

CHAPITRE 2

Synthèse, étude morphologique et Caractérisation

TOUT d'abord dans ce chapitre, nous décrivons la préparation du polymère précurseur du PPV. Cette synthèse est réalisée au laboratoire, ce qui permet de disposer d'un précurseur récent. Il a en effet été montré que la fraîcheur, comme les conditions de stockage du précurseur, jouent un rôle important sur les propriétés optiques du PPV converti [139].

Les conditions de synthèse des films de PPV et des composites PPV/SWCNT sont ensuite présentées en fonction de différents paramètres que sont la température de conversion, la dilution du précurseur et la quantité de SWCNT introduite. Ces différents paramètres jouent un rôle dans la structuration du PPV, comme le montrent les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

Finalement la préparation des nanofibres de PPV par une méthode d'imprégnation de membranes nanoporeuses dite de "wetting template" est décrite. Deux types de membranes sont utilisées : polycarbonate et alumine. Différentes dilutions sont également testées. Ces deux paramètres conduisent à des morphologies de nanofibres de PPV différentes qui sont observées par microscopie électronique. L'analyse EDX permet de contrôler la composition des nanofibres synthétisées.

I Synthèse du PPV

Historiquement, la première synthèse de poly(p-phénylène vinylène) a été obtenue par polycondensation de Wittig [140]. Elle permet d'obtenir une poudre jaune composée d'oligomères courts du PPV avec des tailles de 3 à 9 unités, comportant une grande quantité de défauts de conformation *cis*.

Plusieurs autres procédés ont été développés permettant la formation de PPV directement à partir de la polymérisation du monomère [141]. Quelque que soit le type de synthèse, on obtient un polymère insoluble et infusible. Cet inconvénient est contourné par l'utilisation d'un intermédiaire, un précurseur, soluble. Wessling et Zimmerman proposent en 1985 la synthèse de PPV par l'intermédiaire d'un précurseur polymère sulfonium [142–144]. Ce polymère précurseur subit ensuite un traitement thermique pour la conversion en PPV. De nombreuses autres méthodes permettant d'obtenir un polymère précurseur soluble du PPV ont été développées, en parties présentées dans la revue de Kraft et col. [145].

I.1 Synthèse du précurseur par la méthode de Wessling et Zimmerman

La synthèse du PPV à partir d'un précurseur soluble contenant le groupement tétrahydrothiophène (THT) est réalisée à l'IMN depuis 1992. Le monomère, qui est un sel de bisulfonium, est obtenu par réaction de substitution des atomes de chlore sur le α - α' -para-dichloro-xylène (DCX) par le THT à une température de 50°C sous agitation durant 12 heures en milieu méthanolique (figure 2.1). Les premières synthèses utilisaient comme groupement sulfoné le diméthyle sulfide (à la place du

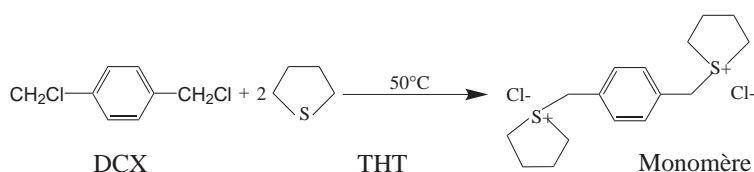


FIG. 2.1 – Synthèse du monomère.

THT) qui s'accompagnaient de réactions secondaires non désirées durant le traitement thermique. Le monomère obtenu est ensuite refroidi dans de la glace fondue et précipité à 0°C dans de l'acétone distillé. Le précipité blanc est séché à l'aide d'une trompe à eau et sur papier filtre. Le monomère (dont le nom commercial donné par la société Aldrich est p-xylylènebis (tétrahydrothiophénium chloride)) est ensuite dissout dans un mélange de solvant polaire (eau, méthanol,...). La solution est filtrée sur un verre fritté muni d'un filtre de 0,2 μm .

La polymérisation est réalisée en milieu basique. Les ions hydroxyde apportés par une solution de soude permettent d'arracher les atomes d'hydrogène aux atomes de carbone externes hybridés sp^3 (figure 2.2). Cette soude est ajoutée au goutte à goutte au-delà de la limite stoechiométrique sous barbotage d'azote gazeux et agitation. La viscosité augmente durant cette opération, ce qui indique la formation du polymère. Finalement la réaction est stoppée par addition de HCl jusqu'à obtenir un pH de 7 pour neutraliser la soude. Cette solution est ensuite dialysée durant plusieurs jours à l'aide d'une membrane poreuse plongée dans un bain d'eau distillée. Cette étape est importante pour

obtenir un polymère de haut poids moléculaire. Le polymère précurseur du PPV se nomme le poly(p-xylène tétrahydrothiophénium chloride). Les mécanismes qui interviennent durant la polymérisation du précurseur sont décrits dans l'article de revue de Cho [146].

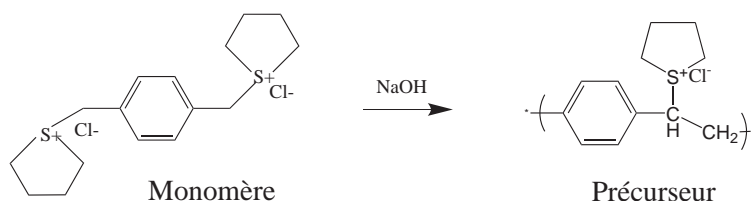


FIG. 2.2 – Réaction de polymérisation.

I.2 Conversion thermique du précurseur en PPV

Le PPV est obtenu par évaporation du méthanol suivie d'une conversion totale du polymère précurseur sous vide secondaire dynamique à environ 300°C. Durant cette conversion thermique, il y a dégazage de l'eau piégée dans le polymère et élimination de HCl et des groupements THT. Il y a création de la double liaison vinylo et formation de la conjugaison par la succession des doubles liaisons vinyloques et benzéniques le long du squelette carboné.

Deux mécanismes ont tout d'abord été considérés pour expliquer la création de la double liaison vinyloque : une réaction d'élimination du deuxième ordre cinétique (réaction bimoléculaire) E2 ou du premier ordre cinétique (réaction monomoléculaire) E1cb. La configuration principalement *trans* du polymère ne retiendra que le mécanisme E2 avec H_2O qui joue le rôle de base (schématisé figure 2.3). En effet, E2 est une élimination stéréospécifique alors que le mécanisme E1cb qui passe par l'intermédiaire d'un carbanion peut permettre les deux configurations *cis* et *trans*.

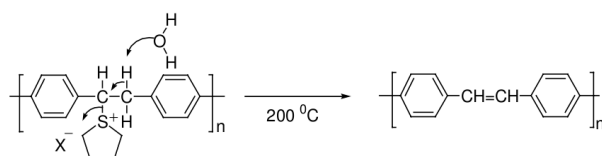


FIG. 2.3 – Élimination d'ordre 2 du groupement THT.

Plus récemment, Herold et col. [147] ont reporté en détail la conversion thermique du PPV à partir du précurseur contenant le groupement THT. L'étude des spectres Infra-Rouge (IR) en fonction de la température de conversion révèle que l'eau est entièrement éliminée à 100°C, ce qui est en contradiction avec le mécanisme E2 qui a besoin de H_2O comme base. De plus, une bande IR due à la liaison C-Cl apparaît pour atteindre une intensité maximum vers 125°C et diminuer à partir de 150°C tandis que la bande C-S disparaît. Leur étude montre que le groupement THT est rapidement

éliminé (entre 75°C et 125°C) pour être remplacé par un atome de chlore. C'est à partir de 150°C que le chlore est progressivement éliminé pour donner le PPV.

Le mécanisme de conversion déduit de leurs travaux est présenté figure 2.4. Il présente deux points importants :

1. la réaction qui a tout d'abord lieu est une substitution nucléophile d'ordre 2 S_N2 du groupement THT par le Cl, elle est suivie à température plus élevée par une réaction d'élimination durant laquelle il y a dégagement d'HCl,
2. durant l'élévation thermique, le polymère adopte des conformations différentes, ce qui facilite les réactions, pour finalement adopter la forme *trans*.

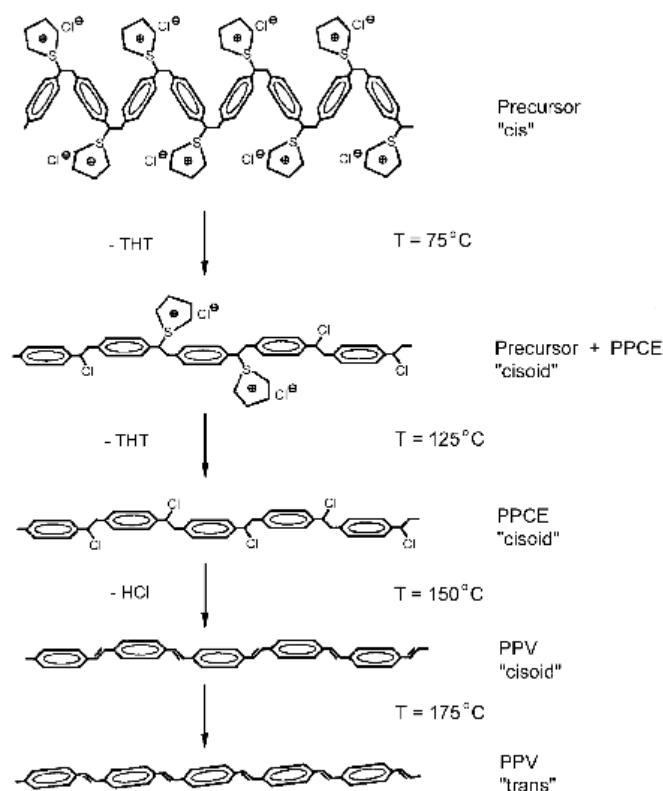


FIG. 2.4 – A 75°C, les premiers groupements THT du précurseur sous sa forme *cis* sont substitués par un mécanisme S_N2 par du Cl. La chaîne qui a adopté la configuration cisoïde évacue les derniers groupements THT à 125°C. A 150°C, le Cl est évacué sous forme de gaz HCl. La température de 175°C permet d'optimiser l'isomérisation *trans*.

La conversion thermique du PPV est un facteur très important. Des températures trop faibles de conversion peuvent mener à la formation de copolymère précurseur/PPV qui présente des segments conjugués et des segments non-conjugués. Ces copolymères qui permettent le contrôle de la conjugaison ont des conséquences très importantes sur les propriétés optiques du film polymérique. Un

autre aspect de la conversion thermique est le compactage des structures polymériques en fonction de la température.

I.3 Caractéristiques du polymère précurseur

I.3.a Masse volumique

Pour obtenir la masse volumique du précurseur dans la solution de méthanol, 2 ml de solution sont versés dans un verre de montre et la solution est laissée à évaporer à l'abri de la lumière pour éviter le dégazage de THT et HCl. Ensuite, le film polymérique formé sur le verre de montre est simplement pesé à l'aide d'une balance. Les valeurs obtenues sont de $3,2\text{mg/ml} \pm 0,3$, la concentration en polymère changeant légèrement d'une synthèse à l'autre. La densité du précurseur est environ celle de l'eau (1,01). Le précurseur est donc en concentration volumique très faible dans le méthanol (de l'ordre de 3-4 pour 1000).

I.3.b Masse moléculaire

Le précurseur n'est pas soluble dans les solvants organiques comme le THF ou le chloroforme. La chromatographie sur gel perméable ou GPC (gel permeation chromatography), qui permet de déterminer les masses molaires moyennes des polymères, doit donc être effectuée en milieu aqueux. Les GPC en milieu aqueux utilisent un sel, le nitrate de sodium (NaNO_3), que l'on doit dissoudre dans la solution contenant le précurseur. Le précurseur du PPV étant un polyélectrolyte, celui-ci précipite lorsque l'on ajoute le sel. Cela rend donc l'étude du précurseur par GPC en milieu aqueux également impossible. Une méthode a été mise au point par Halliday et col [148]. Elle consiste à modifier le polymère pour le rendre soluble dans le chloroforme. Pour cela, il faut porter la solution méthanolique contenant le précurseur à 50°C durant 12 heures afin de remplacer le groupement THT par un groupement d'oxyde de méthyle. Cela permettrait d'obtenir un précipité jaune qui se dissout très bien dans le chloroforme. Les tests effectués dans ce sens sur notre précurseur n'ont donné pour le moment aucun résultat. Le précipité jaune est bien obtenu mais il est insoluble dans le chloroforme.

II Élaboration et caractérisations structurales de films minces de PPV et composites PPV/SWCNT

Durant ce travail de thèse, des films minces de PPV ont été élaborés en faisant varier différents paramètres que sont la température de conversion, la dilution du précurseur, ou la quantité de SWCNT introduite dans la matrice dans le cas des composites PPV/SWCNT. Ces trois paramètres jouent un

rôle très important dans la structuration du PPV comme nous allons le voir. De plus, ils conduisent à des changements de propriétés optiques importants (voir chapitre 4). Ces trois paramètres étudiés dans le cas de la formation des films minces de PPV, serviront par la suite (voir chapitre 5) pour la comparaison avec les nanofibres de PPV synthétisées durant les différentes études spectroscopiques.

II.1 Formation des films PPV

II.1.a Films PPV

Les films sont obtenus par dépôt de gouttes (drop casting) de la solution contenant le précurseur sur un substrat de silice ou de silicium. L'évaporation du solvant permet la formation du film de polymère. L'échantillon est ensuite converti thermiquement sous vide secondaire durant quatre heures. Durant cette étude nous avons fait varier deux paramètres :

1. la dilution du précurseur dans le méthanol. Le rapport utilisé indique le facteur de dilution de la solution mère. Cette solution mère est donc représentée par le rapport (1/1) (elle correspond à une concentration du polymère d'environ 3,2 mg/ml) tandis qu'une solution diluée quatre fois dans le méthanol est indiquée par le rapport (1/4). Les dilutions utilisées sont : (1/1), (1/2), (1/4), (1/10), (1/20).
2. la température de conversion du polymère. Les températures étudiées sont : 110°C, 180°C et 300°C. Le précurseur non converti, en solution ou sous forme de film sera également étudié.

Concernant la dilution, la motivation était double : d'une part révéler les changements originaux de propriétés optiques qui interviennent sur les films de PPV en changeant simplement la concentration du précurseur et d'autre part contrôler la morphologie nanotubes/nanofils des nanofibres de PPV. La température de conversion a été un paramètre étudié car l'utilisation des membranes de polycarbonate nanoporeuses nous a contraint à réaliser des conversions du PPV limitées à 110°C, le polycarbonate n'étant pas stable mécaniquement au-dessus de cette température. Le choix des températures étudiées (110°C, 180°C et 300°C) correspondent à différentes étapes durant la conversion thermique en PPV. Une étude thermique réalisée au laboratoire montre qu'à 110°C, l'eau présente dans la couche est totalement éliminée tandis que l'élimination des groupement THT, qui commence dès 100°C, est totale vers 180°C [149].

II.1.b Films composites PPV/nanotubes de carbone SWCNT

Nous avons utilisé exclusivement des nanotubes de carbone monofeuillet SWCNT (Single Wall Carbon NanoTube) fournis par la société Sigma Aldrich et synthétisés par arc électrique pour la formation des films composites. La poudre présente une pureté estimée à 50-70% en volume de

SWCNT (le reste étant du carbone amorphe ou des traces de catalyseur Ni et Y). Les nanotubes présentent un diamètre moyen de 1,2-1,5 nm. Ils sont présents à l'état brut sous forme de fagots dont la longueur est de 20 μm .

Pour réaliser les solutions composites SWCNT/précurseur, les SWCNT sont tout d'abord dispersés seuls (environ 5 mg) dans 10 ml de méthanol à l'aide d'un doigt d'agitation mécanique (6000t/min) pendant deux heures. Cette étape permet de dissocier les fagots les plus gros présents dans la poudre brute. La solution de SWCNT est ensuite rapidement ajoutée à la solution contenant le précurseur et le mélange est finalement placé dans un bain ultra-sons pendant une heure. La durée de ce bain est limitée pour des raisons de conversion du précurseur. En effet, si celui-ci est agité trop longtemps, l'échauffement supérieur à 20-30°C peut provoquer la substitution de groupements THT en MeO (oxyde de méthyle). Les solutions ainsi obtenues sont relativement homogènes et les SWCNT ne sédimentent pas, même après plusieurs mois. Elles sont conservées à l'abri de la lumière et à basse température (4°C, au réfrigérateur).

Les films composites sont ensuite réalisés de la même façon que les films de PPV neutre en prenant soin de plus de réaliser l'évaporation lente du solvant méthanol au réfrigérateur, à basse température (environ 4°C). Cela permet de limiter l'agrégation des SWCNT due au mouvement brownien dans la solution avant évaporation complète.

Les échantillons composites sont identifiés par le pourcentage massique de NTC (m_{NTC}) par rapport au précurseur(m_{prec}).

$$P_{masse(\%)} = \frac{m_{NTC}}{m_{prec}} \times 100 \quad (2.1)$$

Les pourcentages étudiés sont : 1%, 2%, 4%, 8%, 16%, 32% et 64%.

Cette étude sur les films composites a débuté avec la thèse d'H. Aarab [150]. Elle a été entreprise afin de mieux comprendre l'interaction entre le polymère et le réseau de nanotubes et notamment d'explorer la relation entre structure et propriétés électroniques en étudiant comment les SWCNT perturbent la matrice en terme d'organisation de segments conjugués. En particulier, ces composites PPV/SWCNT ont permis d'obtenir des valeurs de photocourant améliorées de plusieurs ordres de grandeur [111]. Ce travail sera complété notamment par des expériences de photoluminescence résolue en temps.

II.2 Effet de la dilution et de la température de conversion sur la cristallinité du PPV

Afin d'étudier les modifications structurales induites par la dilution et par la température de conversion sur des films de PPV, des mesures de diffraction des rayons X ont été entreprises.

La condition de diffraction par les plans réticulaires dans un matériau est donnée par la relation de Bragg :

$$2d_{h,k,l} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (2.2)$$

où $d_{h,k,l}$ est la distance entre deux plans réticulaires de mêmes indices, θ est l'angle de diffraction, n est l'ordre de diffraction, et λ est la longueur d'onde du rayonnement. Les mesures de diffraction des rayons X sur les films de PPV ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS 5000 (40 kV, 30 mA) de radiation K_α du cuivre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) à l'IMN ou d'un diffractomètre INEL CPS120 à l'Université de Montpellier. Les films sont déposés sur des substrats de silicium.

La figure 2.5 présente les diagrammes de diffraction des rayons X d'un échantillon réalisé sans dilution (1/1) (échantillon "épais" de 150 nm) et avec une dilution importante (1/20) (échantillon "fin" de 30 nm). Ces deux films sont tous deux convertis à 300°C. Le diagramme du film épais de PPV est comparable à ceux obtenus dans la littérature [151,152]. Il présente une raie à 22,5° avec un épaulement à 20,7° et un pic à 28,5°. Ici, les raies sont larges et il n'est donc pas possible d'en tirer des paramètres cristallins. Les raies situées à 29° et 32° proviennent du substrat de silicium.

Des raies fines peuvent être obtenues lorsque le film est étiré selon l'axe des chaînes car il est plus ordonné [153]. Ces diagrammes sont compatibles avec une maille monoclinique dans laquelle les molécules sont alignées selon l'axe \vec{c} (axe selon lequel le film est étiré).

Par comparaison, le premier pic situé à 22,5° correspond aux indexations (110/200) et le second situé à 28,5° à (210). Les raies sont présentes aux valeurs habituelles de 2θ et cela met en évidence une structuration des chaînes de PPV simplement par dépôt de gouttes sur le substrat de silicium.

L'élargissement de la raie (110/200) indique une augmentation de l'état amorphe, c'est-à-dire une apparition d'un désordre structural et une inhomogénéité élevée dans la matrice de polymère. Cela se traduit par une diminution de la taille des cristallites L_{hkl} selon l'expression de Scherrer :

$$L_{hkl} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\Delta(2\theta_{hkl}) \times \cos(\theta_{hkl})} \quad (2.3)$$

où $\Delta(2\theta_{hkl})$ est la largeur de la raie à mi-hauteur. Pour le film épais, nous obtenons $L_{hkl} = 11,7 \text{ \AA}$. Pour des films étirés, les dimensions sont de l'ordre des 100 Å. Un film de PPV converti à 300°C est considéré comme semi-amorphe.

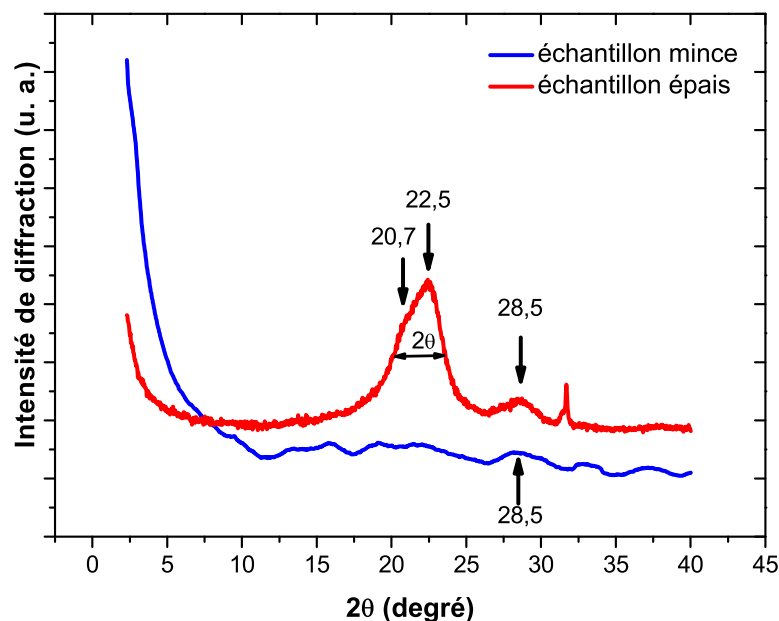


FIG. 2.5 – Diagrammes de diffraction des rayons X pour un film de PPV fin dilution (1/20) et un échantillon épais dilution (1/4).

Le film “fin” présente un diagramme de diffraction dont le rapport signal/bruit est très faible (l'intensité des pics de diffraction est proportionnelle à la quantité de matière analysée). Après des essais de reproductibilité et traitement du signal, nous pouvons en déduire un effondrement de la raie située à $22,5^\circ$ et une perte d'intensité du pic situé à $28,5^\circ$ lorsque la dilution augmente (collaboration de R. Almairac). Le paramètre $d_{h,k,l}$ qui correspond à $22,5^\circ$ est déduit de la formule de Bragg et vaut $3,9 \text{ \AA}$. L'agencement entre plans (ou molécules) situés à une distance de $3,9 \text{ \AA}$ disparaît donc dans le cas de la couche fine. Cependant le pic situé à $28,5^\circ$ a perdu en intensité (l'intensité des pics est proportionnelle à l'épaisseur des couches) mais est toujours présent dans l'échantillon mince. Le paramètre $d_{h,k,l}$ est de $3,1 \text{ \AA}$ pour cette raie. La présence de ce pic permet d'affirmer que l'on a toujours du PPV car cette distance semble correspondre à une distance interatomique du PPV.

La figure 2.6 présente les diagrammes de rayons X pour les films de PPV convertis à des températures différentes 110°C , 180°C et 300°C (film d'épaisseur 400 nm environ). On observe que pour chaque température de conversion $T_{\text{Conversion}}$, les 3 raies discutées précédemment sont présentes. Cependant, une tendance importante apparaît : il y a décalage vers les petits angles des raies indexées (110/200) accompagné d'un élargissement de ce pic lorsque $T_{\text{Conversion}}$ diminue. Le pic d'indexation (210) ne se décale pas et ne semble pas s'élargir. Ce décalage et cet élargissement des raies (110/200), dont les valeurs sont présentées dans le tableau 2.1, peuvent s'expliquer par une distance

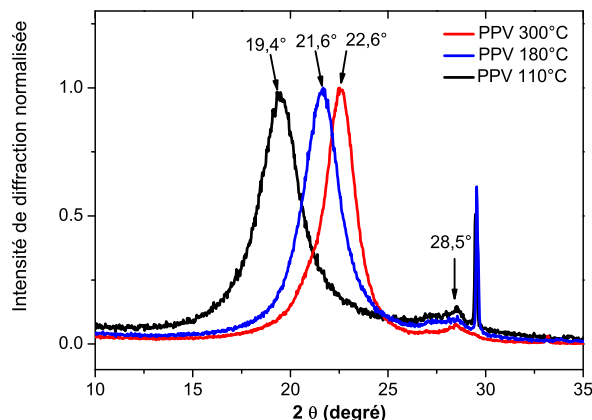


FIG. 2.6 – Diagrammes de diffraction des rayons X pour des films de PPV convertis à 110°C, 180°C et 300°C.

inter-chaîne plus grande ($d_{hkl}(300) < d_{hkl}(180) < d_{hkl}(110)$) et une perte de qualité cristalline ($\Delta(2\theta_{hkl})$ augmente, donc L_{hkl} diminue). Une interaction inter-chaîne plus faible peut expliquer une dégradation de l'arrangement des chaînes. Ainsi, une température de conversion plus faible tend à produire un polymère moins compact et moins ordonné.

$T_{conversion}$	110°C	180°C	300°C
θ_{hkl}	19,4°	21,6°	22,6°
$\Delta(2\theta_{hkl})$	2,6°	2,2 °	1,9°

TAB. 2.1 – Positions et largeurs de la raie indexée (110/200) en fonction de la température de conversion.

En conclusion, cette étude montre que la dilution détruit l'ordre semi-cristallin inhérent au PPV, lorsque celui-ci est converti à 300°C. La diminution de la température de conversion modifie la structure supramoléculaire avec une augmentation de la distance interchaîne, une diminution de la taille des cristallites, qui traduisent une perte de compacité. Ceci tendrait à montrer que la température de conversion, outre son rôle chimique pour l'élimination du THT, joue un rôle important de recuit, conduisant à une amélioration de la structure du PPV.

II.3 Effet de l'introduction des NTC sur la cristallinité du PPV

Les diagrammes de diffraction des rayons X des composites PPV/NTC en fonction de la concentration massique ont été présentés dans la thèse de H. Aarab [150]. Ils semblent indiquer une totale désorganisation, lorsque l'on introduit les NTC (voir figure 2.7). La bande attribuée au PPV s'effondre

en intensité et se décale vers les petits angles. La bande située vers $2\theta = 6^\circ$ résulte de la mise en fagots des NTC [154].

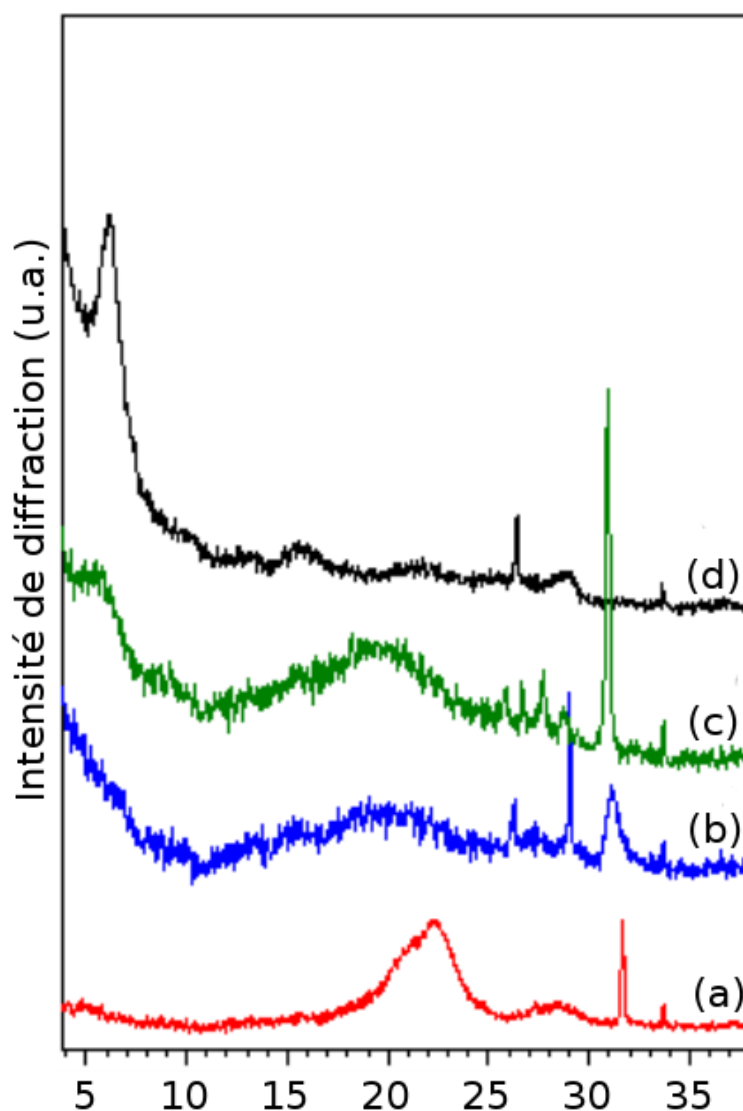


FIG. 2.7 – Diagrammes de diffraction des rayons X : du PPV (a), des composites PPV/NTC à 32% (b) et à 64% (c) et de la poudre des nanotubes de carbone (d) [150].

II.4 Effet de la température de conversion sur la composition chimique du PPV

Une étude en dispersion d'énergie des rayons X (EDX) a été réalisée sur des films de PPV convertis à différentes températures. Les données sont indiquées dans le tableau 2.2. On constate qu'il y a une légère diminution des concentrations en atome chlore et soufre lorsque la température de conversion augmente. Mais les pourcentages atomiques de ces atomes pour un film de PPV converti

Analyses EDX (% atomique)				
	C	O	S	Cl
PPV 110°C	94,9	3,0	0,4	1,7
PPV 180°C	91,5	6,8	0,4	1,3
PPV 300°C	95,9	3,8	0,2	0,1

TAB. 2.2 – Analyses EDX des films de PPV en fonction de la température de conversion.

à 110°C sont très faibles, ce qui est en contradiction avec l'étude d'Herold et coll. [147] selon laquelle il doit y avoir environ un atome de Cl (qui remplace le THT) par unité monomère (soit environ 10 % atomique) lorsque le film est converti à 110°C. L'une des hypothèses avancées est que nos échantillons sont convertis durant quatre heures à 110°C sous pompage dynamique secondaire ce qui permet probablement une plus complète conversion que lorsque la température de 110°C n'est qu'un palier pour arriver à 300°C comme dans le travail de Herold et coll. [147].

Cette étude vient appuyer l'étude de diffraction des rayons X : elle montre que le PPV est converti convenablement dès 110°C. Cependant, nous verrons dans le chapitre 3 que les groupements THT et la liaison C-Cl sont présents à l'état de traces dans les spectres d'absorption IR jusqu'à 110°C. Atteindre la température de 300°C permet donc de réaliser un recuit qui rend la couche mieux cristallisée et plus compacte.

III Élaboration des nanofibres de PPV

Les nanofibres de PPV étudiées durant cette thèse ont été exclusivement synthétisées par une méthode d'imprégnation identifiée dans la littérature par "wetting template" (voir chapitre 1). La solution méthanolique contenant le précurseur de chlorure de poly(paraxylène- α -alkylsulfure) est déposée sur une membrane nanoporeuse. La solution diffuse dans les pores. Les chaînes de précurseur se déposent à la surface de la membrane et à l'intérieur des pores tandis que le solvant s'évapore. Finalement, après évaporation du solvant, le système membrane/précurseur est soumis à un traitement thermique sous vide dynamique secondaire. Des photos et un schéma de la cellule servant à élaborer les nanostructures sont présentés figure 2.8.

D'autres protocoles ont été testés afin de remplir les pores des membranes. (i) L'utilisation d'une pompe qui crée une dépression sur la face opposée à la face d'imprégnation et permet d'accélérer la pénétration de la solution. Cependant cette technique ne permet pas de remplir les pores (aucune nanofibre n'a pu être observée au MEB) car la solution ne fait que traverser la membrane. De plus, elle empêche le contrôle de la quantité de matière imprégnée : la solution étant filtrée à travers la membrane, il devient difficile de savoir quelle quantité de polymère en solution est imprégnée par la

membrane et quelle quantité la traverse. Ce protocole est utilisé pour la synthèse de nanotubes de PANI [98]. (ii) L'imprégnation peut également se faire par pression mécanique à l'aide d'une seringue au bout de laquelle est adapté un système de filtration dans lequel se place la membrane. Plusieurs essais ont été effectués. Mais pour les solutions concentrées (1/1) ou (1/2), la membrane d'alumine se casse ou celle de PC se déchire sous l'effet de la pression. Cette technique a été abandonnée. Elle a permis la synthèse de nanofibres de poly(vinyle pyrrolidone) [97].



FIG. 2.8 – A gauche : cellule démontée ; au milieu : montage final avec membrane installée ; schéma en coupe.

Deux choix de membrane nanoporeuse sont possibles : les membranes d'alumine poreuses préparées par oxydation anodique ou les membranes de polycarbonate "track-etched" (PC).

III.1 Imprégnation des membranes d'alumine commerciales

Les membranes utilisées ont une épaisseur de $60\ \mu\text{m}$, une des faces présente des pores de diamètre $200\ \text{nm}$ (face "200 nm") et l'autre des pores de diamètre $20\ \text{nm}$ (face "20 nm") (voir figure 2.9). Ces membranes sont commercialisées par la société Whatman dans la catégorie "20nm" car elles permettent la filtration de particules de diamètres inférieurs à $20\ \text{nm}$. Elles peuvent supporter des températures de 800°C , voire supérieures.

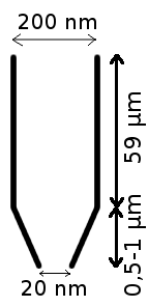


FIG. 2.9 – Forme d'un pore dans une membrane d'alumine commerciale.

$300\ \mu\text{l}$ de solution de précurseur non diluée (1/1) sont déposés sur la face 200 nm. L'échantillon est ensuite converti à 300°C . La membrane est dissoute en utilisant une solution de soude (NaOH)

ou d'hydroxyde de potassium (KOH). Différentes concentrations et durées d'immersion peuvent être utilisées. Les deux faces de la membrane d'alumine sont observées au MEB après imprégnation par la face présentant des pores de diamètre 200 nm. L'image en haut à gauche de la figure 2.10 présente la membrane face 200 nm et celle de droite face 20 nm. La présence d'un film de surface de PPV sur les deux faces n'est pas révélée par cette étude. La tranche est également observée et les pores semblent vides, non remplis (voir figure 2.10, en bas).

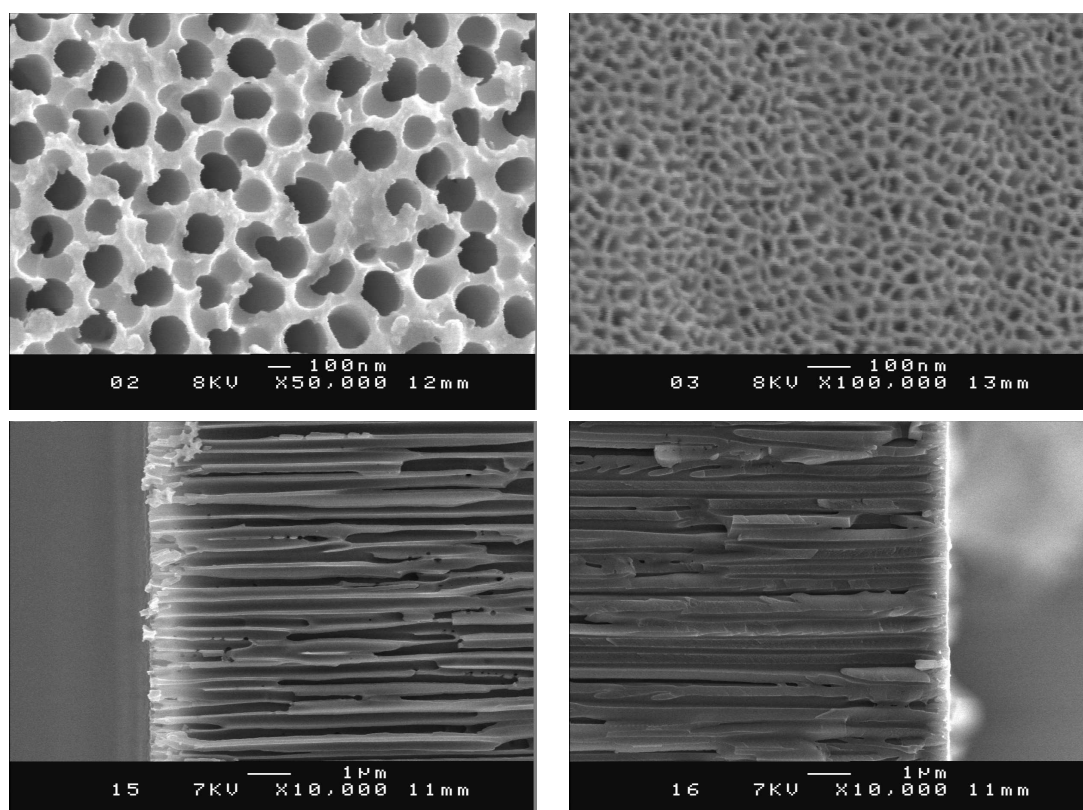


FIG. 2.10 – En haut à gauche : membrane d'alumine côté 200 nm ; en haut à droite : membrane d'alumine côté 20 nm ; en bas à gauche : profil de la membrane côté 200 nm ; en bas à droite : profil de la membrane côté 20 nm. Membrane imprégnée par 300 μ l de solution non diluée (1/1) et chauffée à 300°C.

Pour vérifier s'il y a bien imprégnation du précurseur dans les pores, la membrane est attaquée de façon sélective par une solution de KOH (5 mol/l). Pour cela, la membrane est déposée sur la solution côté 200 nm puis elle est laissée libre de flotter pendant 5 minutes. Ensuite, la membrane est rincée à l'eau distillée pour stopper la réaction d'attaque puis séchée. La figure 2.11 montre des images MEB obtenues par attaque d'un côté de la membrane. On observe un réseau de nanotubes/nanofils sur la face en contact avec la solution de KOH. Le problème est que ces nanostructures sont également observées sans la présence de PPV. Une étude par EDX sur ces nanostructures montre qu'il s'agit essentiellement d'alumine ou d'hydroxyde d'aluminium Al-O-O-H. Cette étude montre que la seule

observation morphologique est trompeuse quant à la formation ou non des nanofibres après attaque chimique de la membrane d'alumine. La section suivante explique pourquoi de telles nanostructures sont observées.

III.1.a Formation de nanostructures d'alumine

Durant cette étude, nous avons principalement observé des structures de type "nanotuile". Les images 1 et 2 de la figure 2.11 montre des réseaux de telles nanotuiles. Après attaque chimique superficielle à la soude, les nanostructures sont maintenues verticales par le reste de la membrane poreuse encore intacte. Les images 3 et 4 de la figure 2.11 présentent ces mêmes tubes allongés, cassés. Certaines images MEB révèlent également la présence de nanofils de diamètre d'environ 20 nm (images 5 et 6). Toutes ces images sont obtenues après attaque de la membrane d'alumine (face 200 nm) avec une solution de NaOH de concentration 1 mol/l.

L'étude de Xiao et coll. [155] prouve la formation de nanostructures d'alumine lors de la gravure à la soude d'une membrane d'alumine commerciale. La membrane d'alumine poreuse est plongée dans une solution de soude 1 mol/l pendant plusieurs minutes. Durant cette gravure, des nanotubes cassés, en forme de tuile, de diamètre d'environ 200 nm sont formés. Idéalement, un pore de membrane est au centre d'une cellule de forme hexagonale. Thompson et Wood ont proposé une structure pour ces cellules représentées sur le schéma de la figure 2.12 (à gauche) qui explique la formation de ces nanotubes. La partie intérieure, claire, de la cellule est formée par de l'alumine contaminée par des anions acides (acide servant à l'anodisation de l'alumine) tandis que la partie extérieure, foncée, de la cellule est constituée de pure alumine. La soude semble attaquer plus rapidement les parties contaminées (configuration (B)). De plus, les pores ne sont pas ordonnés très régulièrement dans les membranes commerciales. La configuration (C) semble alors la situation rencontrée expérimentalement.

L'étude de Yuan et coll. [157], réalisée avec des membranes faites dans leur laboratoire, avec des réseaux très réguliers de pores, montre la formation privilégiée de nanofils d'alumine de très petits diamètres (environ 20 nm). Le diamètre et l'espacement entre les nanofils dans le réseau vont dépendre de différents paramètres : la température de recuit de la membrane, le temps de gravure, la tension d'anodisation pour former la membrane poreuse. La formation de ces nanofils est schématisée figure 2.12 (à droite) [156].

En résumé, les nanostructures d'alumine vont donc être majoritairement creuses, de diamètre 200nm, pour les membranes poreuses commerciales, mal ordonnées. Pour les membranes poreuses très bien ordonnées, les structures seront pleines avec des diamètres de 20 nm.

Toutes les structures observées durant cette étude au MEB semblent donc principalement dues à la gravure par la soude des membranes d'alumine. Il reste donc à déterminer s'il y a bien présence

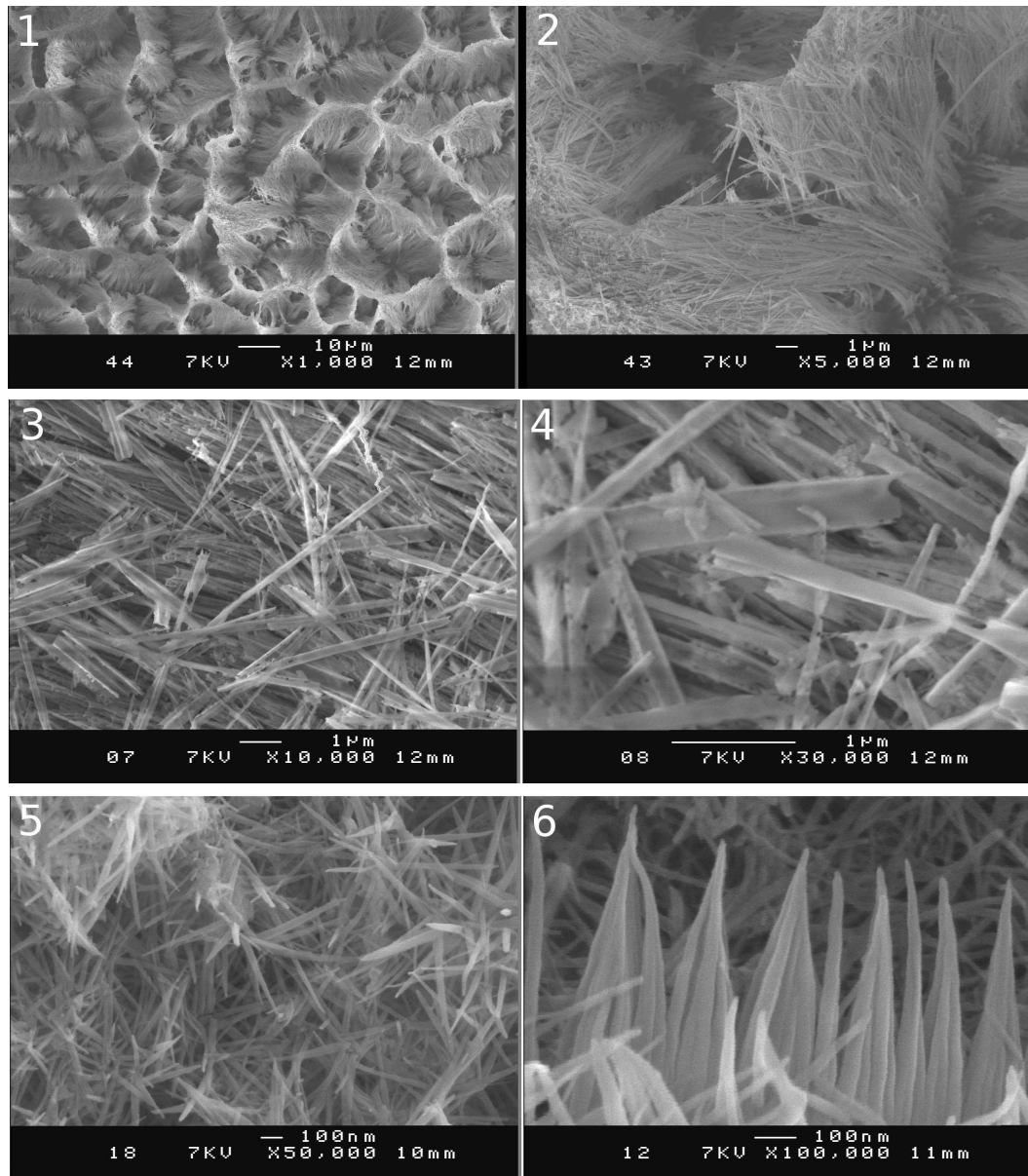


FIG. 2.11 – Images 1 et 2 : réseau de tubes alignés; images 3 et 4 : paquets de tubes d'alumine cassés allongés; images 5 et 6 : paquets de fils d'alumine dont le diamètre est compris entre 20 et 40 nm. L'attaque est faite par la soude 1 mol/l du côté de la membrane présentant des pores de 200 nm.

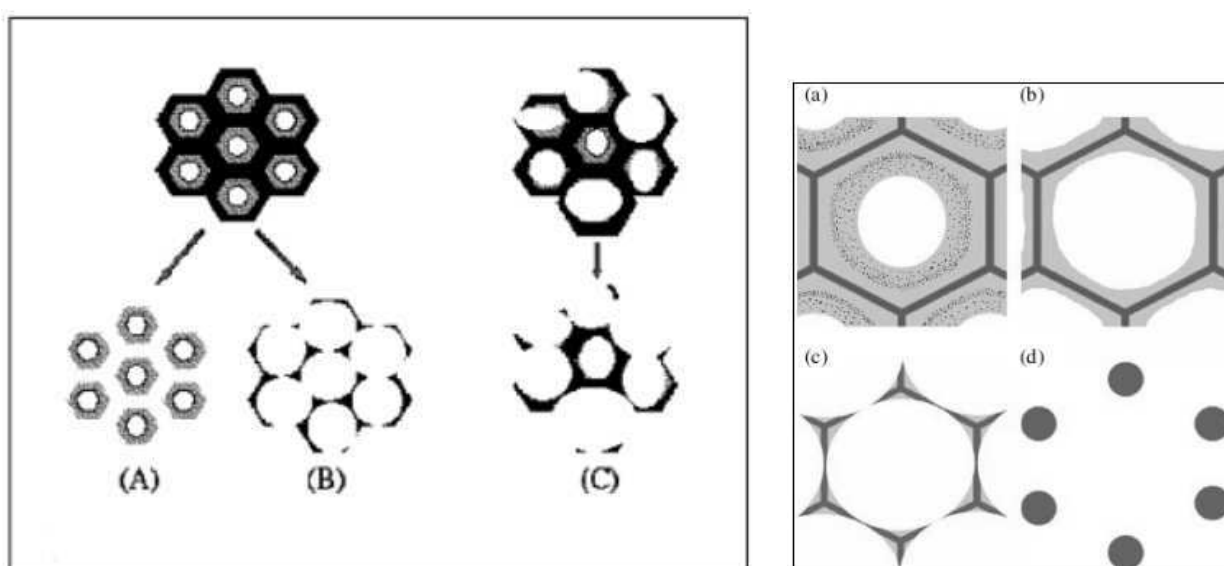


FIG. 2.12 – A gauche : Les différents processus possibles de formation des nanofibres d'alumine. Les parties grises et noires correspondent respectivement à l'alumine contaminée et pure. (A) structure ordonnée, la gravure de la partie pure est plus rapide (ce n'est pas le cas expérimentalement) ; (B) structure ordonnée, la gravure de la partie pure est moins rapide ; (C) structure désordonnée, la gravure de la partie pure est moins rapide [155]. A droite : formation des nanofils d'alumine : (a) structure de la membrane poreuse avec la partie contaminée composée de points noirs ; (b) gravure de la partie contaminée ; (c) un point triple, jonction entre trois pores ; (d) nanofils créés avec une section circulaire, après un certain temps d'attaque en milieu basique [156].

ou non de PPV dans les pores.

III.1.b Confirmation de la présence du PPV

III.1.b.1 Étude EDX Pour confirmer la présence du PPV dans les pores de l'alumine, nous avons réalisé une étude morphologique et une analyse chimique des membranes soumises à différentes durées d'attaque chimique. Pour cela, une des faces d'une membrane contenant du PPV est attaquée par une solution de soude de concentration 5 mol/l. La figure 2.13 présente à gauche (a) une tranche de la membrane après 5 minutes d'attaque et à droite (b) la tranche de la même membrane après 15 minutes d'attaque. On observe bien l'attaque progressive de la structure d'alumine par la solution basique. Au début de l'attaque, des nanofils apparaissent principalement. Ceux-ci laissent la place à des structures beaucoup moins régulières de type "tuiles cassées" à des temps plus longs.

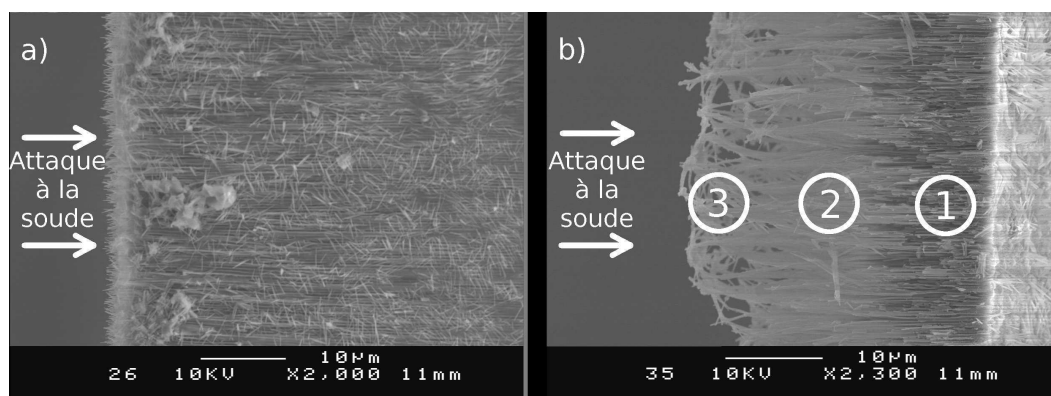


FIG. 2.13 – Membrane d'alumine imprégnée de PPV et attaquée à la soude pendant : a) 5 min ; b) 15 min.

L'échantillon de droite est analysé par EDX afin de déterminer la composition des zones notées 1, 2 et 3. Le tableau III.1.b.1 présente les valeurs obtenues.

Analyses EDX (% atomique)			
Zone	Al	C	O
1	18,7	09,8	62,8
2	16,7	14,0	62,5
3	14,8	17,6	61,0

TAB. 2.3 – Analyses EDX sur la tranche d'une membrane d'alumine imprégnée de PPV après attaque à la soude.

On remarque tout d'abord que l'oxygène est l'élément majoritaire. Celui-ci provient de l'alumine, de la soude, ou de l'oxydation du PPV. Surtout, on remarque la présence de carbone dont la proportion augmente tandis que celle d'aluminium diminue lorsque l'on se rapproche de la surface attaquée. Cela révèle donc que, malgré la présence importante d'alumine, le PPV s'est bien déposé (indiqué par la

présence de carbone) mais en faible quantité, suggérant une couche est très fine (voir figure 2.14). Le carbone (ou le PPV) est d'autant plus présent que la structure d'alumine est gravée et donc éliminée.

Si l'on augmente le temps d'immersion de la membrane dans la soude, et que l'on chauffe celle-ci à 50°C afin d'augmenter l'efficacité de gravure, des nanorubans très fins de PPV peuvent être observés au MEB comme le montre la figure 2.14. Les structures d'alumine sont totalement dissoutes et laissent apparaître la fine couche de PPV qui recouvre l'intérieur des pores. Un mécanisme de formation des nanotubes de PPV est proposé à la fin de ce chapitre.

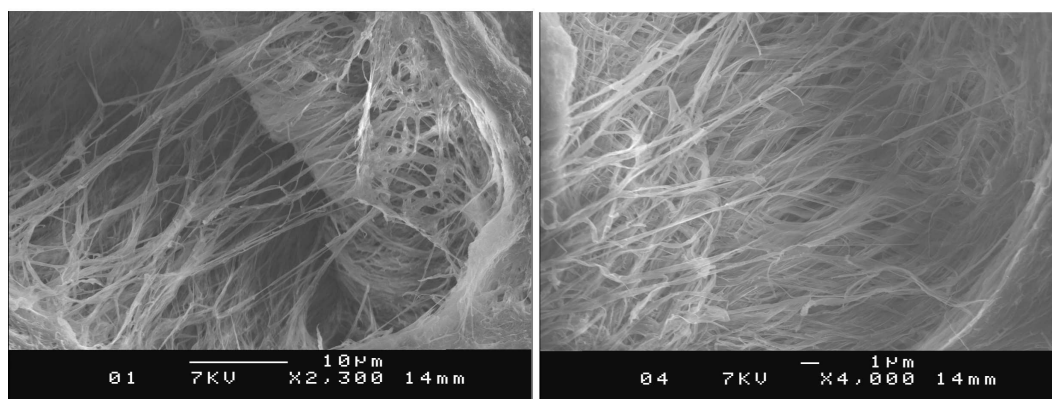


FIG. 2.14 – Nanorubans de PPV, après dissolution complète de l'alumine.

Finalement, le précurseur du PPV a bien pénétré les pores de la membrane d'alumine mais il s'avère compliqué de récupérer seulement les nanofibres de PPV. De plus, celles-ci sont très fines et ne sont pas mécaniquement rigides en-dehors de la membrane.

III.1.b.2 Étude au microscope électronique à transmission (MET) Cette étude a été réalisée avec l'aide d'Eric Gautron. Une membrane d'alumine imprégnée de précurseur dilué (1/1) et convertie à 300°C est broyée afin d'obtenir une poudre. Une petite quantité de cette poudre est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une couche mince trouée de carbone amorphe pour MET contenant une membrane de carbone trouée. Afin de contraster le PPV, les grilles sont exposées aux vapeurs de tétraoxyde d'osmium. L'osmium va venir se greffer sur les doubles liaisons du PPV. La durée d'exposition optimale est de quelques heures.

La figure 2.15 présente l'image d'un nanotube sortant d'une gangue à différents grossissements. Sur l'image de droite, on observe la paroi d'un nanotube, dont l'épaisseur est de 20 nm environ. Une étude EDX est réalisée sur les différentes zones indiquées sur les images de la figure 2.15 afin d'identifier les éléments en présence (voir figure 2.16).

On remarque bien la présence d'osmium sur les zones 3 et 4, preuve que ce nanotube possédant des parois de 20 nm est constitué de PPV. La zone 1 précise que la gangue qui entoure ce nanotube est faite d'alumine (avec la présence de l'aluminium et de l'oxygène). L'analyse EDX réalisée en zone

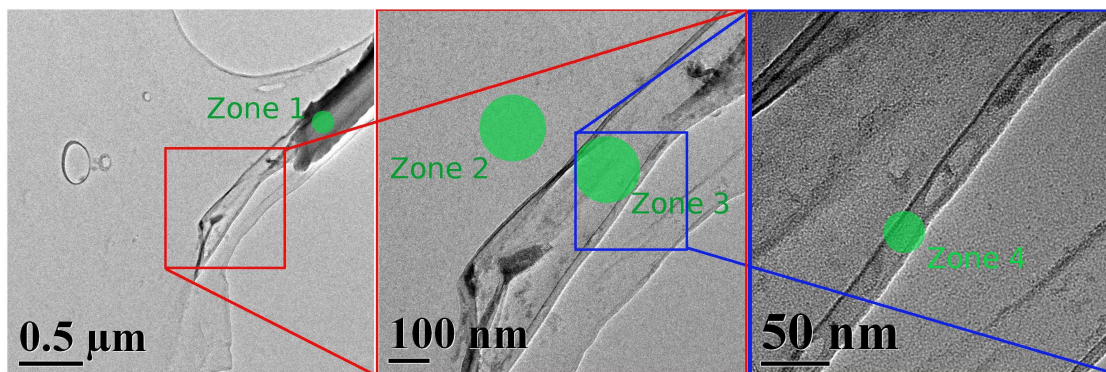


FIG. 2.15 – Images d'un nanotube de PPV sortant d'un pore d'alumine à différents grossissements. Les zones vertes représentent les endroits où sont réalisées les analyses EDX.

2, sur la grille montre que l'osmium n'est pas présent, preuve que celui-ci s'est fixé seulement sur les doubles liaisons vinyles du PPV (on en observe également sur la zone 1 car la gangue d'alumine contient du PPV). La présence de cuivre provient des grilles utilisées pour étudier les échantillons.

Cette étude MET permet donc de révéler la présence de nanotubes de PPV de très fines parois d'environ 20 nm dans la membrane d'alumine. De telles épaisseurs expliquent qu'il n'a pas été possible de les observer distinctivement lors de l'étude MEB.

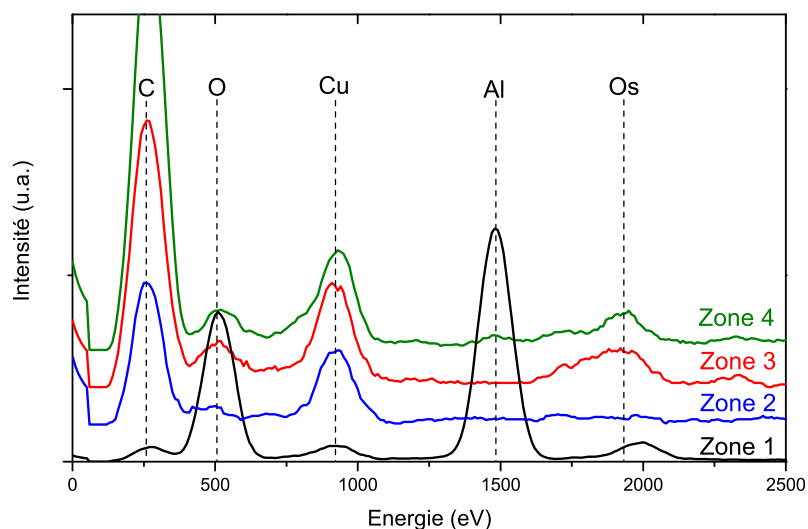


FIG. 2.16 – Analyses EDX réalisées sur les différentes zones indiquées sur la figure 2.15.

III.2 Imprégnation des membranes de polycarbonate (PC) commerciales

Elles sont disponibles pour différents diamètres de pores (société Whatman) dont les valeurs nominales sont : 30 nm, 50 nm, 80 nm, 200 nm. Ces membranes font environ $10\mu\text{m}$ d'épaisseur, sauf pour les membranes de diamètre de pores 30 nm qui ont une épaisseur d'environ $6\mu\text{m}$. Les pores de ces membranes commerciales présentent des parois rugueuses et une forme de cigare schématisée figure 2.17.

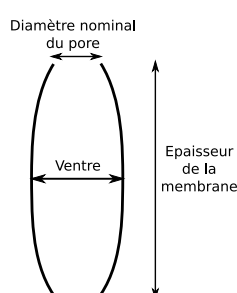


FIG. 2.17 – Forme d'un pore dans une membrane de polycarbonate commerciale.

III.2.a Fabrication des nanofibres de PPV

L'imprégnation du précurseur pour les membranes PC s'effectue selon le même protocole que pour les membranes d'alumine. La membrane est installée dans la cellule de synthèse et une certaine quantité ($200\ \mu\text{l}$) de solution contenant le précurseur est déposée sur celle-ci. La conversion du précurseur sera limitée à 110°C pendant quatre heures sous pompage dynamique secondaire. En effet le PC atteint sa température de transition vitreuse aux alentours de 120°C . Il convient donc de rester en-deçà de cette température pour éviter tout problème de fluage.

Suite à la conversion, la membrane de polycarbonate est éliminée à l'aide du solvant dichlorométhane (CH_2Cl_2) qui permet la dépolymérisation du PC sans attaquer le PPV. Un protocole opératoire permet d'optimiser cette élimination du PC tout en conservant un maximum de nanofibres de PPV. Il est schématisé figure 2.18 : (1) un morceau de la membrane contenant le PPV est déposé sur un substrat de silice ou de silicium ; (2) une goutte de CH_2Cl_2 permet à la membrane PC de se dissoudre, puis, suite à l'évaporation du solvant, le PC se reforme de façon désordonnée et vient donc fixer l'échantillon sur le substrat (2) ; (3) l'échantillon est ensuite immergé dans un bain de CH_2Cl_2 sous agitation magnétique durant au moins 12 heures. Ce lavage permet de retirer de façon douce le PC et de le diluer dans la solution.

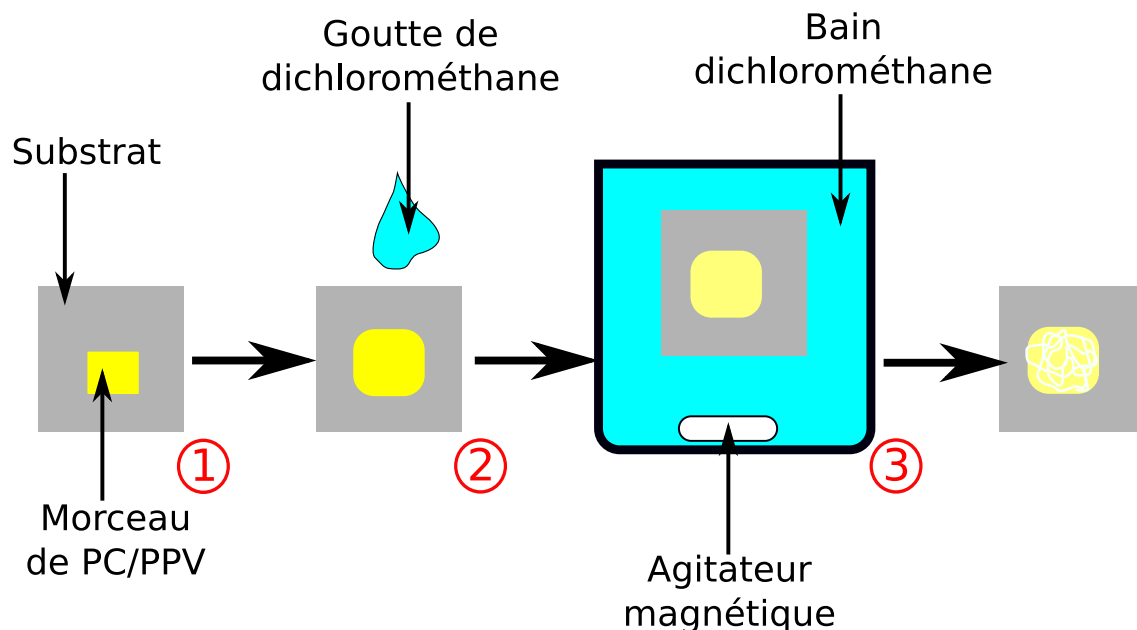


FIG. 2.18 – Schéma du protocole d'élimination de la membrane de PC.

III.2.b Effet de la dilution du précurseur déposé sur la morphologie

La solution mère de précurseur utilisée a une concentration volumique en polymère de 3,2 mg/ml (cette concentration peut varier légèrement à chaque synthèse du précurseur). 200 μ l de solutions plus ou moins diluées sont déposés sur des membranes de PC de diamètre de pores 50 nm et 200 nm.

Les dilutions utilisées sont :

1. (1/1) donc 3,2 mg/ml
2. (1/4) donc 0,8 mg/ml
3. (1/20) donc 0,16 mg/ml

Après évaporation et conversion du PPV à 110°C, la membrane de PC est éliminée. Les nanofibres obtenues sont observées au MEB.

La figure 2.19 présente des images de nanofils obtenus sans dilution du précurseur dans des membranes de diamètre de pores 200 nm. Ils ont des diamètres de 270 nm en moyenne (figure 2.20, (c)), supérieurs au diamètre nominal de 200nm mais identiques au diamètre des nanofils métalliques élaborés dans ces membranes. Ils ont une longueur de 10 μ m qui correspond à l'épaisseur des membranes. La forme évasée du centre, en "cigare", ainsi que la rugosité sont caractéristiques de ces membranes commerciales et traduisent une bonne reproduction du moule, c'est-à-dire du pore [78]. La tenue mécanique évitant l'affaissement du tube sur lui-même permet d'affirmer qu'il s'agit soit de nanofils soit de nanotubes aux parois suffisamment épaisses.

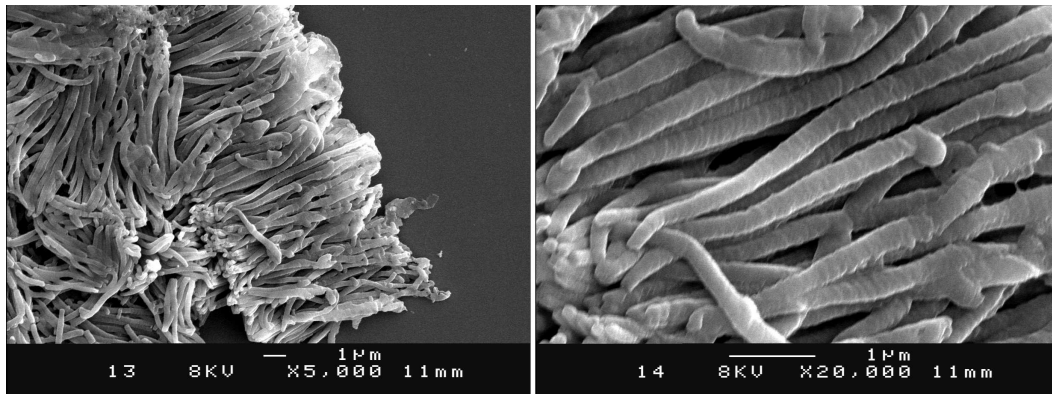


FIG. 2.19 – Nanofibres de PPV synthétisées dans des membranes de PC de diamètre nominal de pores 200 nm, observées au MEB après dissolution du PC.

En augmentant la dilution du précurseur, les nanofibres deviennent creuses, et s'aplatissent sur le substrat après élimination du PC. Il n'y a plus observation de nanofils (pleins) pour les synthèses avec dilution de la solution mère de précurseur à partir d'une dilution (1/4). La figure 2.21 présente à gauche une image MEB des nanotubes de PPV réalisés avec une dilution (1/4). Ils possèdent une paroi d'épaisseur 30–50 nm et un diamètre d'environ 260 nm.

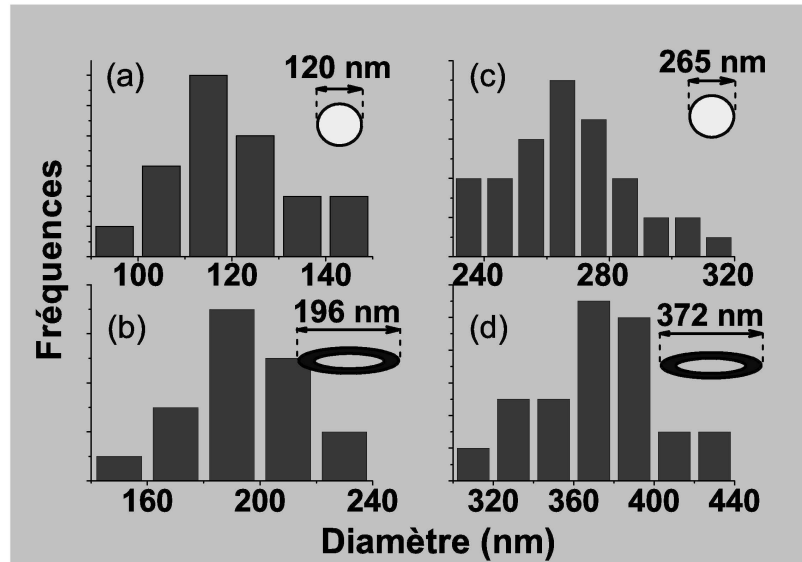


FIG. 2.20 – Histogrammes des diamètres apparents : (a) et (b) : membranes PC 50 nm, respectivement sans dilution et avec dilution (1/20) ; (c) et (d) : membranes PC 200 nm respectivement sans dilution et avec dilution (1/20). Les encarts schématisent une vue en coupe des nanofibres et indiquent le diamètre moyen.

La figure 2.21 (à droite) montre le seul type de structures observé pour une dilution (1/20). Il s'agit de nanotubes aplatis présentant des diamètres apparents de 368 nm en moyenne (figure 2.20, (d)). Cette valeur est proche de la demi-circonférence d'un tube de diamètre 240 nm :

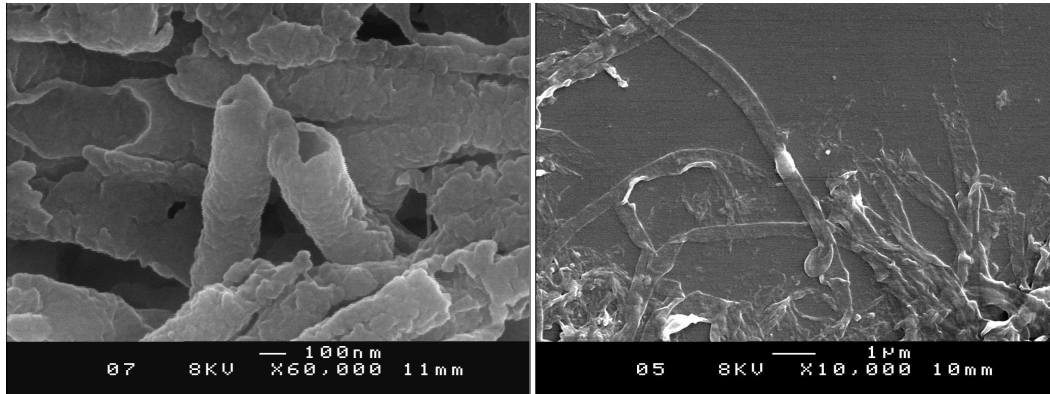


FIG. 2.21 – Les deux échantillons sont issus de membranes de diamètre de pores 200 nm. À gauche : nanotubes obtenus pour une dilution (1/4) ; à droite : nanotubes aplatis obtenus pour une dilution (1/20).

$$\frac{\pi * d}{2} = \frac{\pi * 240}{2} \simeq 377nm \quad (2.4)$$

Le même constat est fait en utilisant des membranes de 50 nm de diamètre de pores, comme le montre la figure 2.22. Le diamètre moyen des nanofils pleins est de 120 nm, supérieur au diamètre nominal de 50 nm et conforme au diamètre de nanofils de métal élaborés dans ces membranes (voir l'histogramme (a) de la figure 2.20). Le diamètre apparent moyen des nanotubes aplatis est de 196 nm(figure 2.20, (b)), très proche de la moitié de la circonférence d'un tube d'un diamètre de 119 nm :

$$\frac{\pi * d}{2} = \frac{\pi * 120}{2} \simeq 188nm \quad (2.5)$$

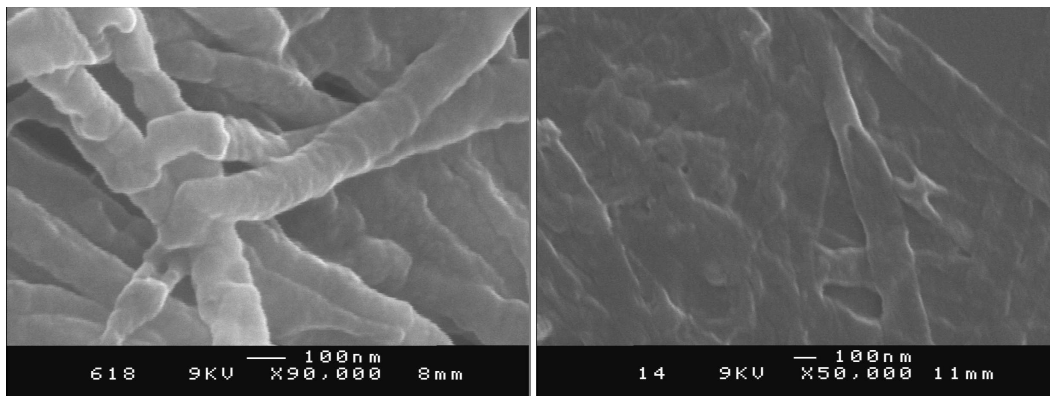


FIG. 2.22 – Les deux échantillons sont issus de membranes de diamètre de pores 50 nm. À gauche : nanofils obtenus sans dilution (1/1) ; à droite : nanotubes aplatis obtenus pour une dilution (1/20).

Au vu de ces résultats, la dilution apparaît comme un paramètre essentiel sur l'évolution de la morphologie des nanofibres synthétisées. Sans dilution, on obtient des nanofils pleins alors que pour des dilutions importantes, on obtient exclusivement des nanotubes ayant une faible tenue mécanique

qui explique aussi les nanotubes éventrés (voir figure 2.21 à droite). Ceux-ci apparaissent aplatis sur le substrat après retrait du PC. Pour la plus grande dilution (1/20), les parois des tubes peuvent comporter des trous, ce qui peut s'expliquer par une concentration en précurseur trop faible lors de l'imprégnation. Le schéma présenté figure 2.23 résume le protocole pour la synthèse des nanofils/nanotubes de PPV dans les membranes de PC.

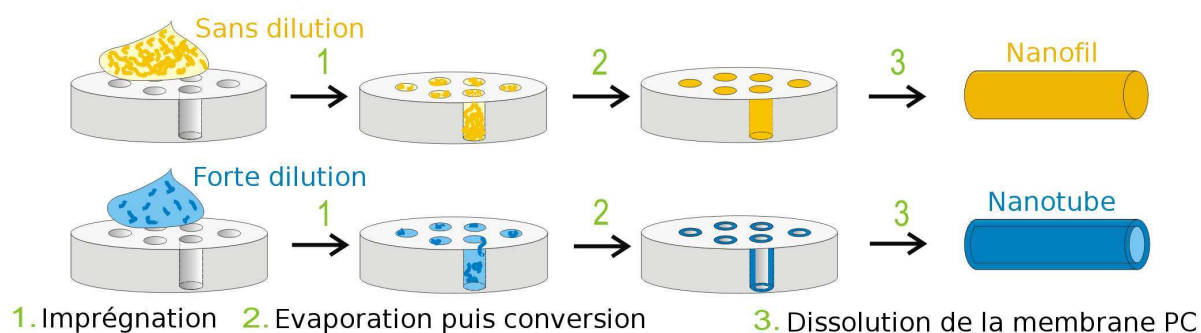


FIG. 2.23 – Schéma simplifié décrivant la synthèse nanofils/nanotubes de PPV dans les membranes PC.

III.2.c Effet de la géométrie de la cellule sur la morphologie des nanofibres.

Durant le séchage d'une solution (polymère/solvant), la cinétique de séchage dépend à la fois des caractéristiques physico-chimiques du couple (polymère/solvant) utilisé et des conditions extérieures imposées (température de la solution, surface spécifique, taille des pores,...). Le couplage entre cinétique de séchage et qualité du dépôt final est une question fort complexe qui met en jeu des phénomènes de transfert de chaleur et de masse dans un milieu dont les caractéristiques évoluent dans le temps et qui sont à l'origine de structurations de surface [158, 159]. L'évaporation est un phénomène diffusif, surfacique et endothermique. Elle induit une baisse de la température en surface pour un mélange polymère/solvant et un gradient de concentration de la solution dont l'amplitude évolue au cours du séchage. Cette configuration expérimentale présente donc une grande richesse du point de vue des instabilités hydrodynamiques et des travaux tant expérimentaux que théoriques sont développés actuellement sur cette thématique [160].

Dans notre cas, nous pouvons constater visuellement que l'épaisseur du film (réservoir) de liquide à la surface de la membrane nanoporeuse diminue tout d'abord en son centre. Nous pouvons en déduire que la cinétique de séchage du film (précurseur PPV / méthanol) est plus rapide au centre qu'au bord de la membrane, certainement en raison de la géométrie de la cellule (voir figure 2.24).

Ainsi l'évaporation rapide du solvant au centre du film va initier un déplacement du front du liquide qui est responsable d'un flux de matière en direction du joint (qui joue le rôle de point d'ancrage)

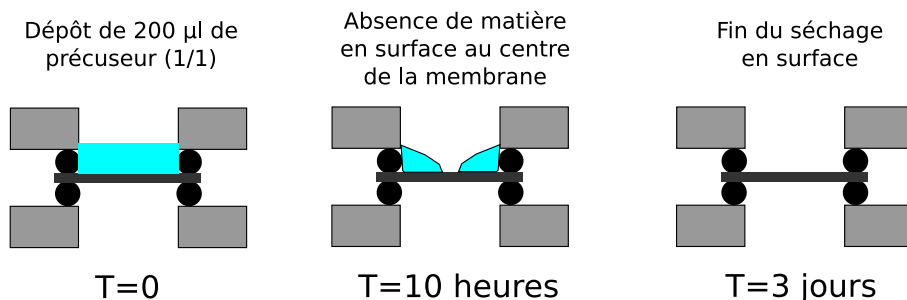


FIG. 2.24 – Evolution schématique de la solution de précurseur après imprégnation sur une membrane PC au cours de son évaporation.

(voir schéma 1 de la figure 2.25). Il en résulte un appauvrissement de la concentration du polymère au centre du film réservoir de liquide et une accumulation des chaînes au niveau du joint, en bon accord avec la couronne jaune très marquée à cet endroit après conversion en PPV (voir schéma 2 de la figure 2.26). Ce gradient de concentration du polymère créé dans le réservoir de liquide à la surface de la membrane va dépendre de la dilution initiale et du temps d'évaporation. En résumé, l'imprégnation de la membrane va s'effectuer avec un réservoir de liquide dont la concentration évolue radialement dans le temps.

Schéma 1 (vue en coupe)

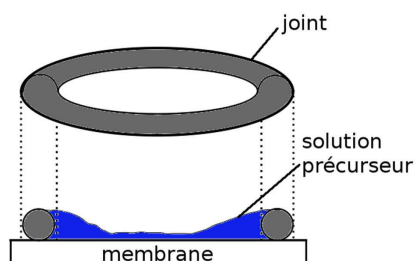


Schéma 2 (vue de dessus)

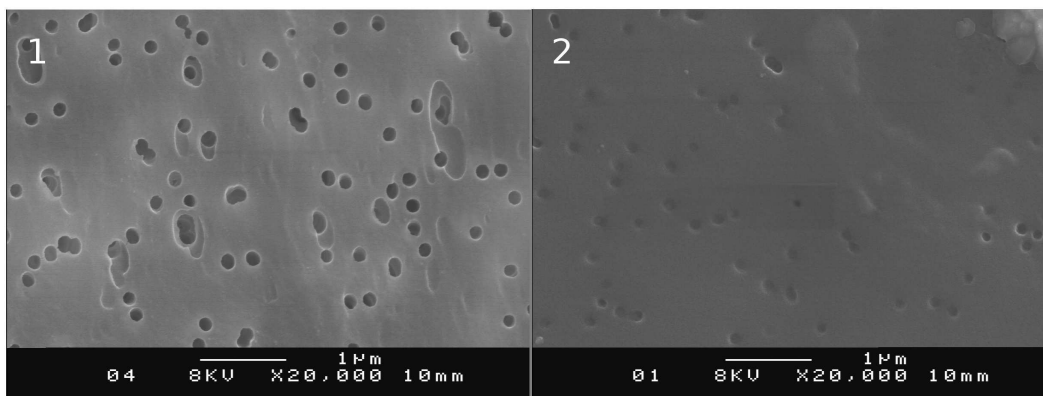
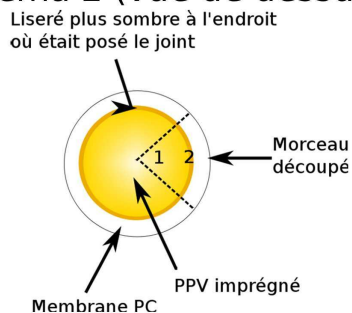


FIG. 2.25 – Schéma 1 : vue en coupe pendant l'imprégnation ; schéma 2 : vue de dessus de la membrane après conversion. Au dessous : à gauche, image MEB à l'endroit indiqué 1 sur la membrane ; à droite, image MEB à l'endroit indiqué 2 sur la membrane.

Un échantillon est préparé en déposant 140 μl de précurseur avec une dilution (1/2). Après conversion à 110°C, un morceau de la membrane est découpé et observé au MEB comme le montre le schéma 2 de la figure 2.25. L'image 1 correspond à l'endroit 1 indiqué sur le schéma 2 et l'image 2 correspond à l'endroit 2 indiqué sur ce même schéma. On observe au centre de la membrane (1) que les pores sont encore bien visibles et ne sont donc pas totalement remplis tandis qu'au bord (2) la densité de pores est plus faible et leur diamètre apparent a diminué. Ainsi, dans la zone périphérique où le PPV est le plus concentré, une majorité de pores sont remplis.

Le morceau de membrane est ensuite déposé sur un substrat de silicium et la membrane de PC est dissoute selon le protocole présenté figure 2.18. L'image 1 de la figure 2.26 présente ce morceau après dissolution de la membrane à faible grossissement. L'image 3 (qui correspond à la zone 3 sur l'image 1) révèle les inhomogénéités de morphologie obtenues. Une frontière nette se dessine entre les nanofils et les nanotubes. L'image 2 (zone 2) montre des nanofils et l'image 4 (zone 4) des nanotubes.

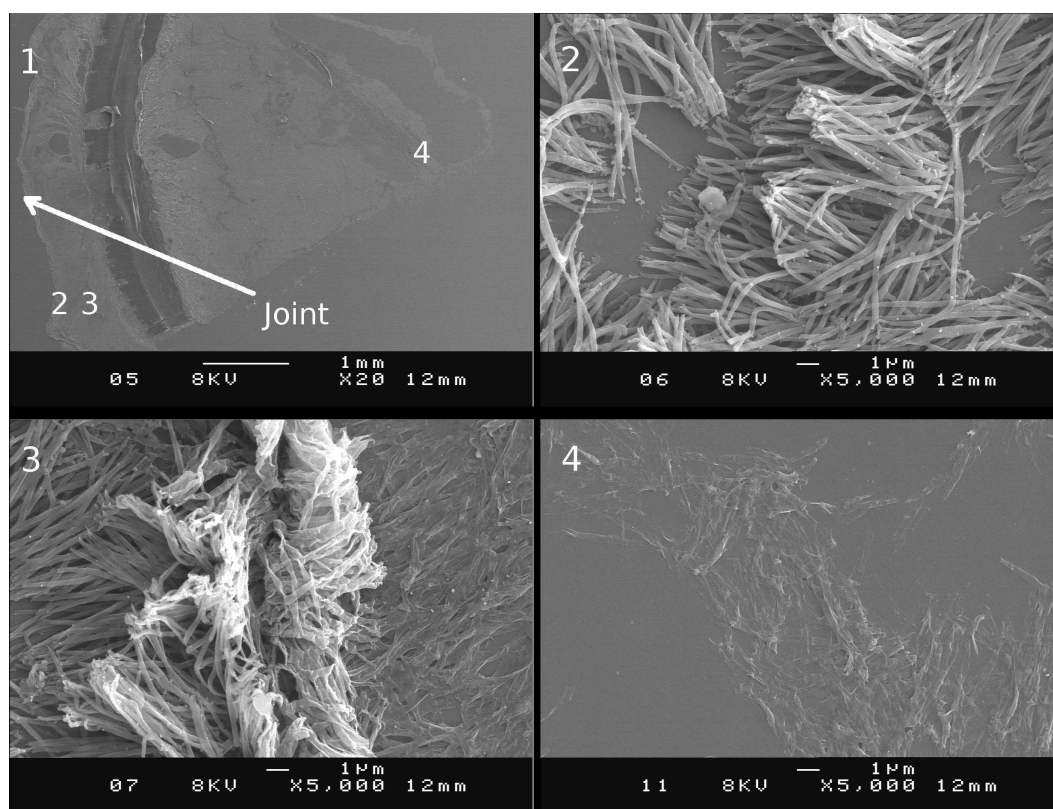


FIG. 2.26 – 1) image du morceau de membrane après dissolution du PC. Les trois images indiquées 2), 3), 4) sont des agrandissements des zones indexées 2, 3, 4 sur l'image 1).

L'hétérogénéité de concentration discutée précédemment est certainement responsable de cette évolution de morphologie des nanofibres constatées expérimentalement en utilisant la méthode « template wetting » : nanofils sur la périphérie de la membrane et nanotubes au centre.

Cette étude a permis de démontrer que pour contrôler la morphologie, la concentration du pré-

curseur en solution n'est pas le seul paramètre dans le cas des membranes PC. Pour des dilutions faibles, de précurseur (1/1, 1/2), la morphologie nanotube est également obtenue dans la zone centrale loin du joint. Alors que près du joint, les nanofils sont obtenus.

Ces observations nous ont conduit à proposer le scénario schématisé figure 2.27 expliquant la formation des nanofils ou des nanotubes. On peut distinguer 3 phases (voir figure 2.27) :

1. Imprégnation des pores par la solution puis mouillage de la surface opposée, durant cette première phase, un film très mince de précurseur commence à se déposer sur la surface des pores.
2. Phase d'équilibre où le solvant et le précurseur sont présents de chaque côté de la membrane.
3. a) Au centre de la membrane, évaporation rapide du solvant empêchant une concentration plus grande en précurseur. Le ménisque solution/air migrant vers les bords, il entraîne une partie du précurseur et provoque une augmentation de la concentration en précurseur proche du joint. Des tubes de polymère précurseur se forment. b) Près des joints, évaporation lente du solvant. La surconcentration en précurseur diffuse dans les pores et permet l'épaississement des parois jusqu'à obtenir des nanofils ou des nanotubes très épais.

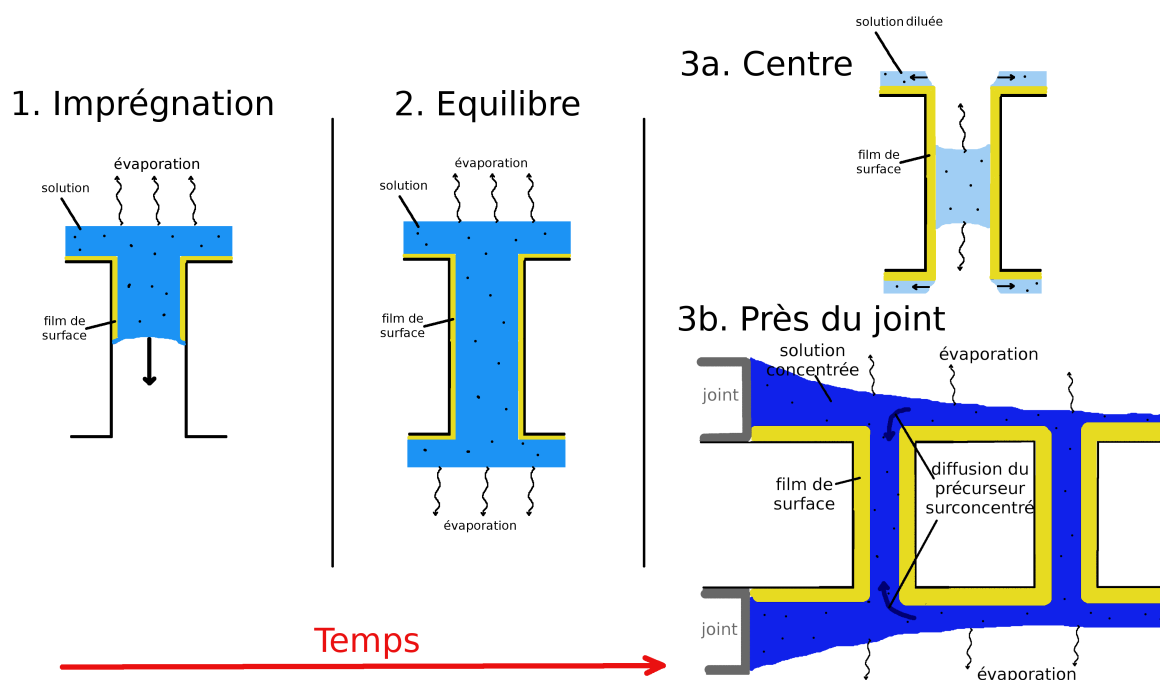


FIG. 2.27 – Schéma proposé pour expliquer la formation des nanofils/nanotubes selon l'endroit d'imprégnation de la membrane PC.

III.2.d Étude EDX

Le tableau III.2.d donne les valeurs obtenues sur un paquet de nanofils présenté figure 2.28.

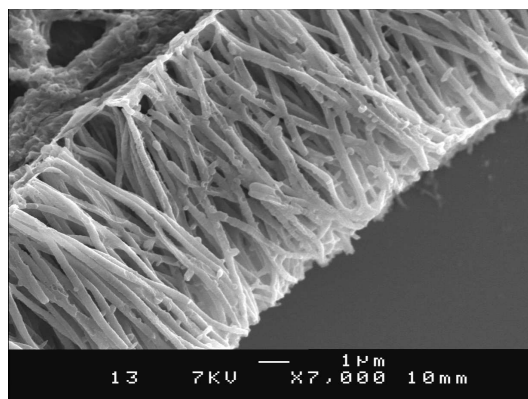


FIG. 2.28 – Ensemble de nanofils de PPV analysé par EDX.

Analyses EDX (% atomique)			
C	O	S	Cl
94,6	3,6	0,3	1,6

TAB. 2.4 – Analyses EDX des nanofils de PPV.

Les pourcentages obtenus sont tout à fait comparables à ceux obtenus pour un film de PPV converti à 110°C. Cela montre que le PPV est “relativement bien converti” et que la membrane ne semble pas être une entrave à la bonne élimination du groupement THT (contenant le S) et du Cl sous forme de d’acide chlorydrique (HCl). Une partie du chlore détecté ici peut également provenir du dichlorométhane utilisé pour dissoudre la membrane. La proportion en O peut être expliquée par la présence de restes de polycarbonate.

III.2.e Étude au microscope électronique à transmission (MET)

Cette étude a été entreprise afin d’observer le remplissage des pores à l’intérieur de la membrane, donc de préciser la morphologie nanofil/nanotube.

III.2.e.1 Étude après élimination de la membrane Les échantillons sont préparés dans des membranes de PC de 200 nm de diamètre de pores par imprégnation de solution précurseur de dilution (1/1) afin d’obtenir majoritairement des nanofils ou de dilution (1/20) pour obtenir des nanotubes. Les membranes sont ensuite chauffées à 110°C sous vide dynamique secondaire. La membrane de PC est finalement éliminée en l’immergeant dans une solution de dichlorométhane. Les nanofibres de PPV se trouvent donc en solution dans le dichlorométhane. Afin d’éliminer les carbonates présents dans

le solvant et d'éviter ainsi la recondensation après évaporation, la solution est centrifugée à 8000 t/min durant quelques minutes. Le surnageant est éliminé et remplacé par du dioxane. Le dioxane est un solvant moins volatil que le dichlorométhane qui évite la repolymérisation du polycarbonate. Cette étape est répétée plusieurs fois. On obtient finalement une solution de dioxane contenant les nanofibres de PPV visuellement bien dispersées. Une goutte de cette solution est ensuite déposée sur une grille de cuivre avec une membrane de carbone pour l'observation au MET après évaporation du dioxane.

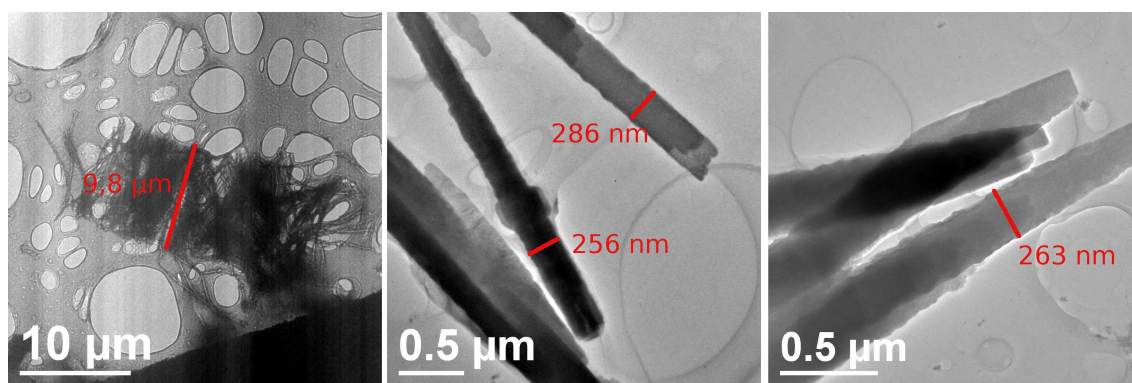


FIG. 2.29 – A gauche : fagots de nanofils de PPV. Au milieu et à droite : nanofils de PPV.

La figure 2.29 présente les images obtenues pour des nanofibres de PPV. L'image de gauche présente un fagot de nanofibres comme on peut en observer au MEB. La largeur de celui-ci est de 9,8 μm , ce qui correspond effectivement à la longueur des nanofibres qui doivent être de 10 μm (épaisseur de la membrane PC). Les deux images du milieu et de droite présentent des nanofibres de PPV qui semblent remplis (car aucun contraste n'apparaît au bord de la nanofibre). Il s'agit donc de nanofils. Les diamètres obtenus pour ces nanofils sont de 256, 263 et 286 nm, ce qui est cohérent avec le diamètre de 265 nm moyen mesuré au MEB.

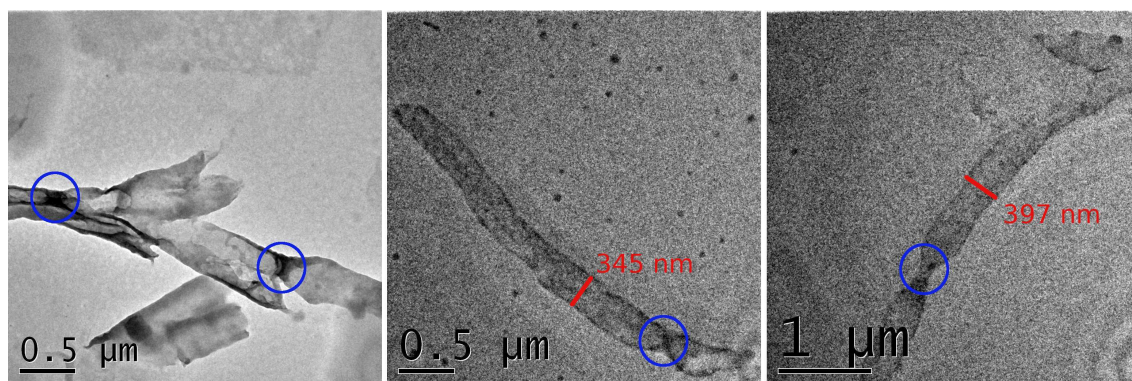


FIG. 2.30 – De gauche à droite : nanotubes de PPV.

Les nanotubes sont très difficiles à observer au MET. Généralement, les observations effectuées s'apparentent aux images de la figure 2.30. La morphologie tubulaire n'est plus observable. Il s'agit

plutôt de feuillets de largeur qui peut atteindre la circonférence attendue pour les tubes et une grande longueur. Les nanotubes sont totalement déchirés. Cet éclatement des tubes en feuillets traduit la faible tenue mécanique lorsque l'épaisseur de PPV est inférieure à typiquement 50 nm. Cela peut intervenir lors de l'immersion de la membrane dans le dichlorométhane qui provoque une élimination brutale de la membrane ou lors des centrifugations successives que les nanotubes subissent en solution.

La figure 2.30 présente les images obtenues pour des nanotubes de PPV. L'image de gauche présente un morceau de nanotube totalement déchiré. Les deux images du milieu et de droite présentent deux nanotubes qui ne semblent pas déchirés. Leur diamètre sont de 345 et 397 nm, ce qui est cohérent avec le diamètre moyen obtenu pour ces nanotubes au MEB de 372 nm. Par ailleurs, nous avons remarqué sur beaucoup de nanotubes des étranglements (entourés par un cercle bleu sur les images de la figure 2.30). Ces noeuds sont très certainement la conséquence d'instabilités de Rayleigh [161] (expliquées dans la suite du chapitre).

III.2.e.2 Étude microtome des membranes PC Cette étude nous a permis d'observer le remplissage des pores à l'intérieur de la membrane de PC, sans dissolution de celle-ci. Cependant, seule la morphologie "nanofil" a pu être observée, les nanotubes de PPV présentant des épaisseurs trop faibles pour être distingués dans la membrane PC, même après coloration à l'osmium.

Préparation des échantillons Les échantillons doivent tout d'abord être inclus dans une résine, ce qui permet de supprimer l'eau. Des morceaux de membranes comportant les nanofibres de quelques mm^2 de surface sont découpés puis placés dans différents bains contenant une résine époxy (Spurr) :

1. Immersion durant 30 minutes dans un bain contenant pour moitié la résine et pour moitié de l'éthanol anhydre,
2. Immersion durant 30 minutes dans un bain contenant 2/3 de résine et 1/3 d'éthanol anhydre,
3. Immersion durant 1 heure dans un bain ne contenant que de la résine,
4. Immersion durant 12 heures dans un bain ne contenant que de la résine.

Ces bains successifs permettent une bonne imprégnation de la résine Spurr à l'intérieur de la membrane.

Ensuite, les échantillons sont déposés dans des piluliers remplis de résine. Ces piluliers sont finalement placés à l'étuve à 70°C, ce qui permet la réticulation de la résine.

Les échantillons sont coupés au laboratoire ISOMer avec l'aide d'Eric Gautron (IMN) et de Yolaine Joubert (ISOMer) sur un ultra-microtome de marque Reichert-Jung (modèle Super Nova) qui permet la réalisation de coupe d'une épaisseur de 200 nm environ.

Afin de contraster le PPV, les coupes sont déposées au-dessus d'une solution de tétraoxyde d'osmium. L'osmium va venir se greffer sélectivement sur les doubles liaisons du PPV. La durée d'exposition optimale est de quelques heures.

Observation au microscope électronique à transmission (MET) Les échantillons ont été réalisés par imprégnation d'une membrane PC contenant des pores de 200 nm de diamètre sans dilution supplémentaire du précurseur. L'image 2.31 est un montage de plusieurs clichés MET. On observe sur celui-ci une coupe de la membrane à l'intérieur de laquelle les pores remplis de PPV sont parfaitement visibles. Ils sont en effet fortement contrastés car le PPV situé dans ces pores est coloré par l'osmium. Les coupes ont été réalisées au niveau du joint de la cellule de synthèse et c'est pour cela que l'on observe une sur-épaisseur de PPV sur l'une des faces.

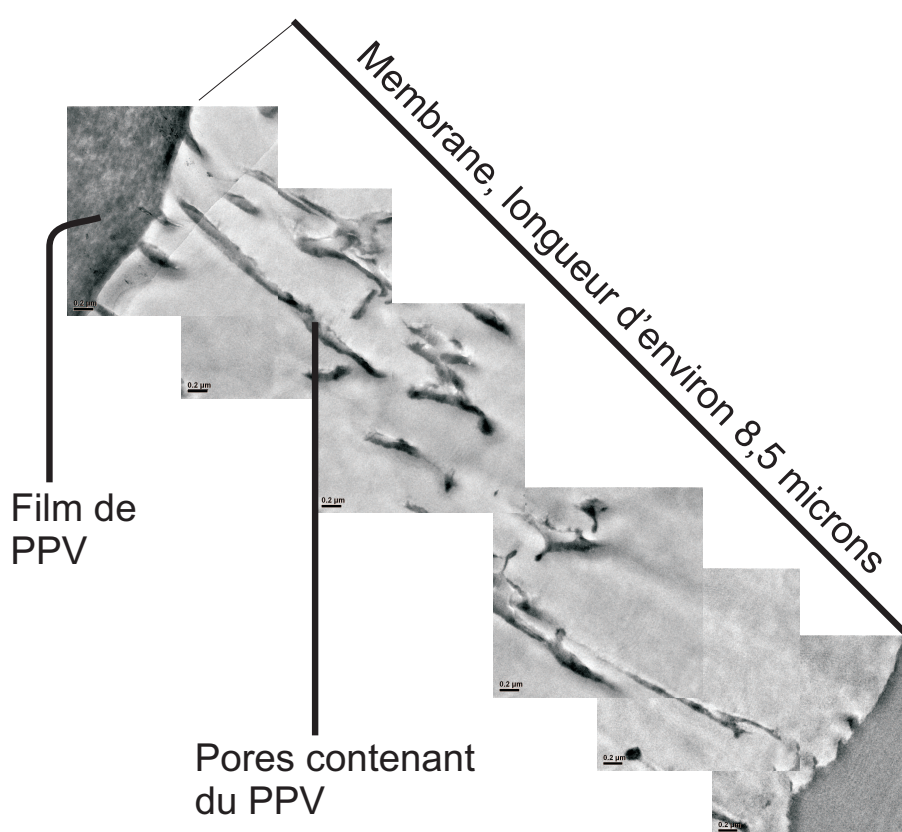


FIG. 2.31 – Montage de clichés MET présentant une coupe ultramicrotome de membrane.

La figure 2.32 présente à gauche une vue d'ensemble de la coupe où l'on observe bien le film de surface du PPV (car proche du joint de cellule) et à droite un agrandissement sur une extrémité de pore rempli de PPV. En effet le pore est complètement contrasté par rapport au reste de la membrane et cela indique que le PPV a rempli celui-ci. On est en présence de nanofils de PPV. Les parties sombres (à l'intérieur des pores) correspondent aux endroits contrastés par l'osmium, donc au

PPV. Une analyse EDX vient confirmer cette observation.

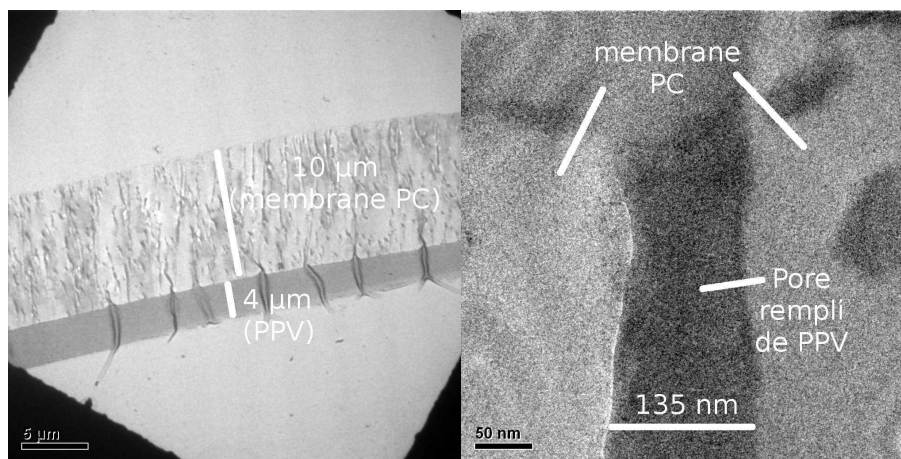


FIG. 2.32 – À gauche : Image générale de la coupe de membrane ; à droite : image d'un fil de PPV dans le PC.

Analyse EDX L'analyse est effectuée sur trois points indiqués sur l'image de la figure 2.33. On observe sur le graphe la présence d'osmium à l'intérieur des pores et sur le film de surface. La présence de cet osmium implique indirectement la présence du PPV sur lequel l'osmium a pu se greffer en rompant les doubles liaisons vinyles. Les pores, totalement assombris par l'osmium, sont donc totalement remplis de PPV. Pour un échantillon réalisé sans dilution, on observe ainsi le

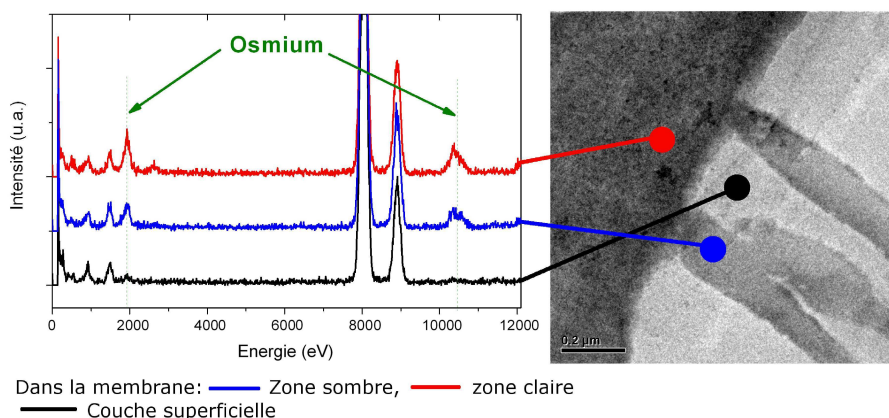


FIG. 2.33 – À gauche : 3 spectres d'analyses EDX à divers endroits ; à droite : image comportant les trois points analysés ; diamètre de sonde : 30 nm environ.

remplissage complet des pores par le PPV.

III.2.f Caractérisations optiques

III.2.f.1 Epifluorescence Une étude en épifluorescence a été menée afin de rendre compte de la photoluminescence des nanofibres de PPV synthétisées. L'épifluorescence est une méthode de microscopie à fluorescence où la lumière excitatrice est transmise à travers l'objectif sur l'échantillon plutôt qu'à travers celui-ci. Ainsi, seule la lumière excitatrice réfléchie est filtrée, elle est beaucoup moins intense que la lumière transmise et donc plus facile à filtrer.

La figure 2.34 présente une image d'épifluorescence de nanofibres de PPV dispersées sur une lame de verre après élimination du PC élaborées à partir d'une solution non diluée (1/1) dans une membrane PC de diamètre de pores de 50 nm. L'image a été réalisée à l'aide d'un microscope confocal inversé (Leica TCS SP1, Heidelberg, Germany) équipé d'un laser argon/krypton. Cette étude a été effectuée avec l'aide de Philippe Hulin au CHU de Nantes (IFR26 plate-forme d'imagerie cellulaire et confocal, Université de Nantes). La taille de l'image originale d'épifluorescence obtenue est de $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$, ce qui correspond à 1024×1024 pixels avec une résolution spatiale de $0,0244\mu\text{m}/\text{pixel}$ (en utilisant un objectif $\times 100$ et un zoom optique de 4). Sur l'image présentée figure 2.34 la région sélectionnée n'est que de 615×615 pixels. On observe clairement sur celle-ci des structures fibrillaires enchevêtrées de longueur plusieurs micromètres. Les nanofibres sont luminescentes sous irradiation à 488 nm. Le diamètre moyen obtenu pour les nanofibres isolées est de 100 nm, en accord avec les valeurs obtenues lors de l'étude MEB. Ces nanofibres présentent des longueurs moyennes de 2 à $3\mu\text{m}$, inférieures à l'épaisseur de la membrane PC. Elles ont probablement été cassées lors de la dissolution de la membrane PC.

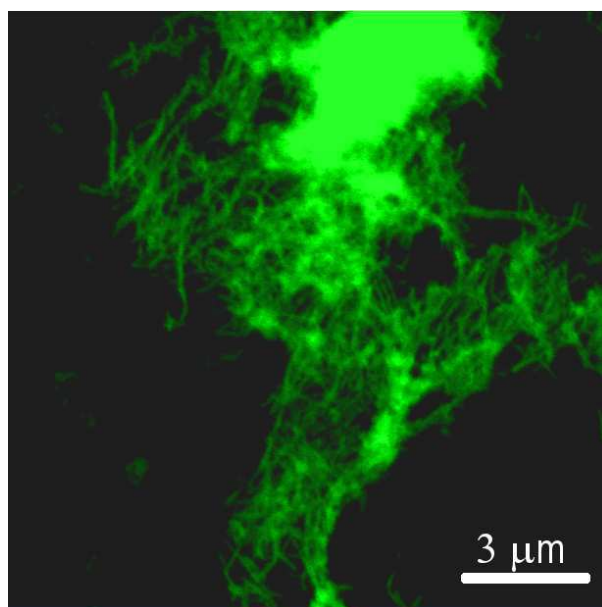


FIG. 2.34 – Image d'épifluorescence de nanofibres de PPV obtenue avec une excitation laser de 488 nm (2,54 eV).

III.2.f.2 Microscopie en champ proche optique avec un SNOM (Scanning Near-field Optical Microscopy) Après confirmation de la luminescence du réseau de nanofibres par épifluorescence confocale, ces nanofibres de PPV ont été utilisées comme sonde luminescente pour tester la sensibilité d'un microscope SNOM développé au laboratoire par Marc Chaigneau [162] et Guy Louarn. Les nanofibres observées ont été synthétisées dans une membrane PC possédant des pores de diamètre 200 nm. La membrane a été éliminée.

La figure 2.35 montre une image topographique (à gauche) et l'image optique correspondante (à droite) enregistrées simultanément. Sur cette zone de $10 \mu\text{m}^2$, l'image topographique laisse apparaître quelques objets de très fort relief qui n'émettent pas ou peu sur l'image optique. Les nanofils fluorescents sont ainsi plus apparents sur l'image optique, ce qui les distingue des restes de PC, inactifs optiquement. Cela suggère que le paquet présentant un fort relief est un résidu de PC.

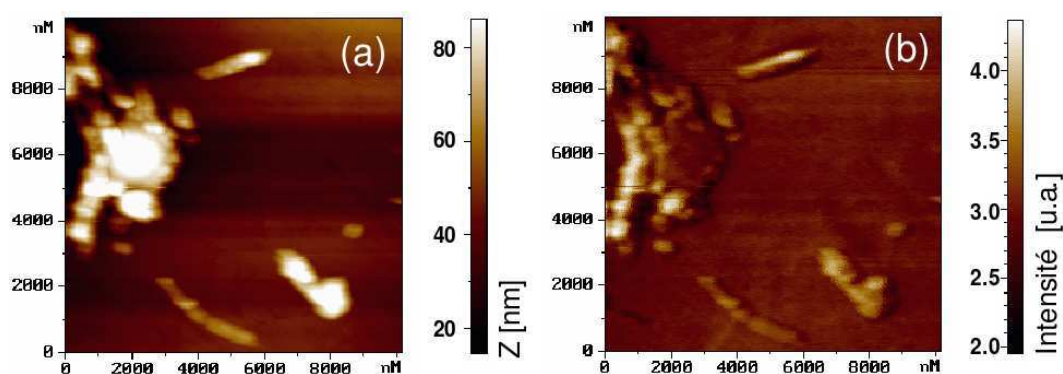


FIG. 2.35 – Images SNOM de nanofibres de PPV enregistrées simultanément : (a) Image topographique, (b) Image optique.

La figure 2.36 présente quelques images où l'on observe des paquets de quelques nanofils. La

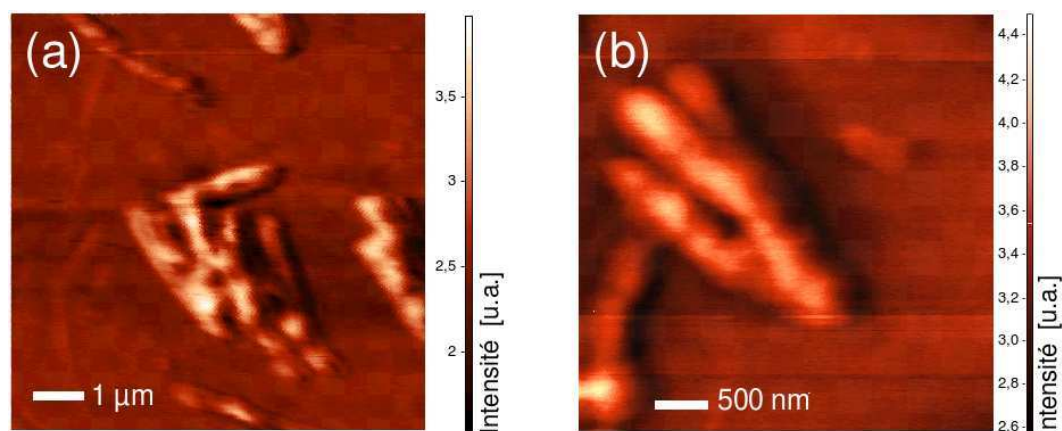


FIG. 2.36 – Images optiques SNOM de nanofibres de PPV.

résolution du dispositif utilisé est environ de 90 nm. On constate que la luminescence des fibres n'est pas régulière en intensité tout le long de la nanofibre. Une étude en mode polarisé aurait pu

être intéressante pour observer un éventuel effet de biréfringence comme dans l'étude de O'Carroll et coll. [104] et en déduire un éventuel alignement des chaînes.

III.3 Synthèse nanofibres composites PPV/SWCNT

Ce travail a été effectué avec Abdelaziz El Mel, stagiaire en M2 recherche "Matériaux et matière" à l'Université de Nantes, que j'ai encadré.

Trois sources de SWCNT ont été utilisées pour la synthèse des nanofibres composites :

1. des SWCNT synthétisés par la méthode HiPCO (High Pressure Carbon monOxide) qui est une méthode de synthèse par décomposition catalytique, fournis par la société Carbon Nano-technologies Incorporated ;
2. des SWCNT synthétisés par la méthode CoMoCAT (Cobalt-Molybdenum CATalytic method) qui est également une méthode de synthèse par décomposition catalytique, fournis par la société SouthWest NanoTechnologies (SWeNT) ;
3. des SWCNT synthétisés par arc électrique et fournis par la société Sigma Aldrich (même source que pour les films composites).

L'élaboration des nanofibres composites PPV/SWCNT nécessite une dispersion importante des SWCNT dans le précurseur, contrairement à celle des films composites PPV/SWCNT. En effet, les fagots de SWCNT doivent être détruits ou réduits à des diamètres et des longueurs minimales. Les nanotubes doivent être le plus possible isolés afin de permettre leur pénétration avec le précurseur dans des pores de 200 nm de diamètre.

III.3.a Dispersion des SWCNT

Chaque méthode de fabrication des SWCNT a nécessité un protocole particulier pour la dispersion dans le précurseur en solution. Si le protocole de dispersion des SWCNT-arc électrique a nécessité peu d'étapes, par contre les SWCNT synthétisés par les deux autres méthodes ont demandé des protocoles de dispersion plus élaborés (révélés empiriquement) :

1. **Dispersion des SWCNT synthétisés par arc électrique** : La méthode de dispersion dans le polymère en solution est équivalente pour les NTC synthétisés par arc électrique à celle présentée dans le cas des films composites. Par contre une dernière étape de centrifugation à 10000 t/min pendant 1 minute est nécessaire afin d'éliminer les fagots.
 2. **Dispersion des SWCNT synthétisés par la méthode HiPCO** : 3,5 mg de SWCNT sont mélangés dans une solution méthanol/éthanol (15 ml d'éthanol et 5 ml de méthanol) avec un homogénéisateur mécanique (6000t/min) durant trois heures. Ensuite, le volume restant de la solution (13
-

ml après évaporation due à l'agitation) est traité avec une sonde à ultrasons immergée durant 1 heure. 2 ml de cette solution sont ajoutés à 1 ml de solution de précurseur non diluée (1/1). Cette dernière solution contenant le composite précurseur/SWCNT est homogénéisée pendant 50 minutes de nouveau avec la sonde à ultrasons. Une centrifugation est finalement effectuée à 9000t/min pendant 4 minutes.

3. **Dispersion des NTC synthétisés par la méthode CoMoCat :** La poudre est tout d'abord broyée à sec à la main dans un mortier afin de réduire la taille des grains et diminuer la longueur des nanotubes. 3,5 mg de SWCNT sont ensuite homogénéisés dans 20 ml de méthanol à l'aide de l'homogénéisateur (6000t/min) jusqu'à l'obtention d'un volume de 13 ml après évaporation lors de l'agitation. 1 ml de la solution est mélangé manuellement avec 1 ml de précurseur non dilué (1/1). Cette solution composite est dispersée durant une heure à l'aide de la sonde à ultrasons. La solution est ensuite centrifugée pendant 30 minutes.

III.3.b Étude de la dispersion en microscopie

Une solution composite précurseur/SWCNT contenant 32 % (avant centrifugation) de NTC synthétisés par arc électrique est observée en microscopie électronique à transmission. La figure 2.37 présente les clichés obtenus lors de l'étude d'une goutte de cette solution déposée sur une grille de cuivre. Plusieurs régions sont observées et la majorité des images obtenues sont comparables à celle présentée à gauche de la figure 2.37. On observe la présence de très petits fagots (diamètre de 3-8 nm) qui montre que les SWCNT semblent relativement bien dispersés dans le polymère précurseur (figure 2.37 à droite) même s'il reste quelques fagots de taille plus importante (figure 2.37 à gauche).

Les solutions composites à base de SWCNT "CoMoCat" et "HiPCo" ont également été observées à l'aide du MET. La solution composite précurseur/SWCNT "HiPCo" n'a révélé aucune structure isolée. Les nanotubes qui ont pu être observés sont présents sous forme de fagots comme le montre la figure 2.38. Aucune structure de type fagot ou isolée n'a en revanche été observée avec la solution composite précurseur/SWCNT "CoMoCat".

Ces difficultés d'observation peuvent provenir du faible contraste entre grille, polymère et SWCNT. Ainsi, les fagots sont plus facilement identifiables que les SWCNT isolés. Cependant l'étude pour les SWCNT "arc électrique" permet tout de même de conclure à une relativement bonne dispersion dans la matrice polymérique.

Pour les SWCNT synthétisés par les méthodes CoMocat et HiPCo, la preuve d'une bonne dispersion sera apportée par l'étude de spectroscopie de diffusion Raman dans le chapitre 4.

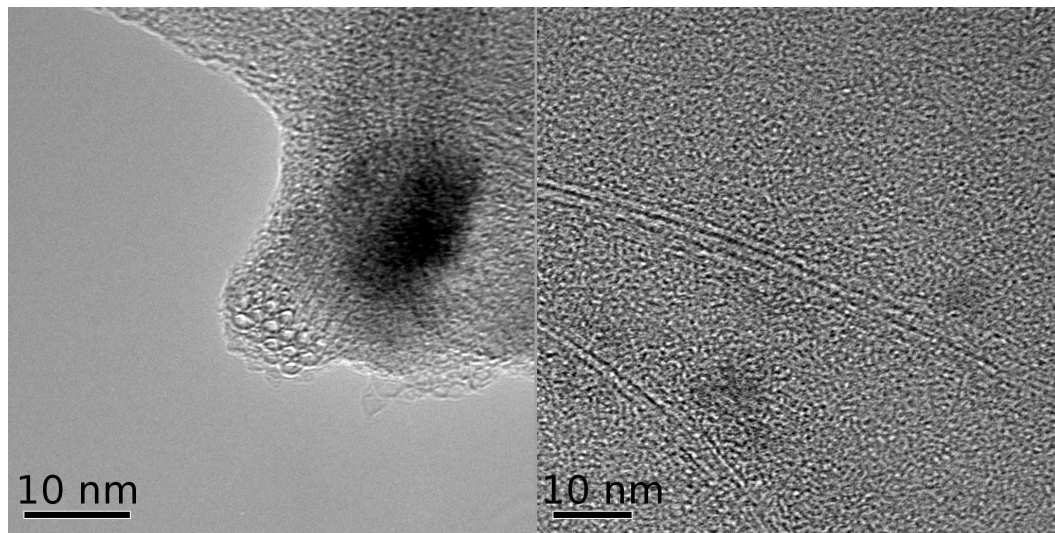


FIG. 2.37 – Images MET de la solution composite précurseur/SWCNT synthétisés par arc électrique présentant à gauche : des SWCNT en fagots ; à droite : des SWCNT relativement bien dispersés en très petits fagots.

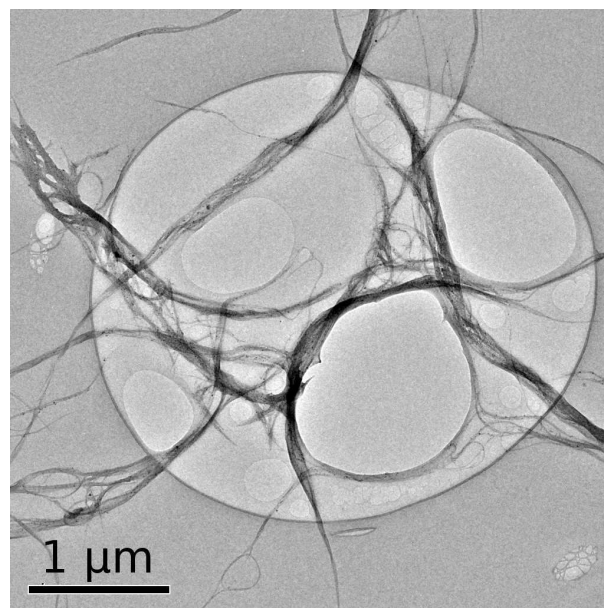


FIG. 2.38 – Fagots de SWCNT synthétisés par la méthode HiPCo.

III.3.c Élaboration des nanofibres composites

La solution composite est imprégnée sur une membrane PC ou alumine de la même façon que pour les solutions ne contenant que le précurseur (voir partie 2.4.3.1 Fabrication des nanofibres de PPV).

Des nanofibres élaborées en imprégnant une membrane PC contenant des pores de 200 nm de diamètre d'une solution composite contenant 16% de SWCNT "arc électrique" sont observées au MEB après évacuation du PC. Les images obtenues sont présentées sur la figure 2.39. Les nanofibres sont bien élaborées et possèdent une bonne tenue mécanique. Certaines sont tubulaires (voir figure 2.39 à droite). Cette amélioration de la tenue mécanique peut être attribuée en partie au renfort des SWCNT mais aussi à l'épaisseur de la paroi qui semble plus grande ici que pour les nanotubes de PPV seuls. Cependant il est impossible d'observer la présence des nanotubes de carbone à l'intérieur de ces nanostructures. L'étude au MET n'a pas permis de répondre à cette question.

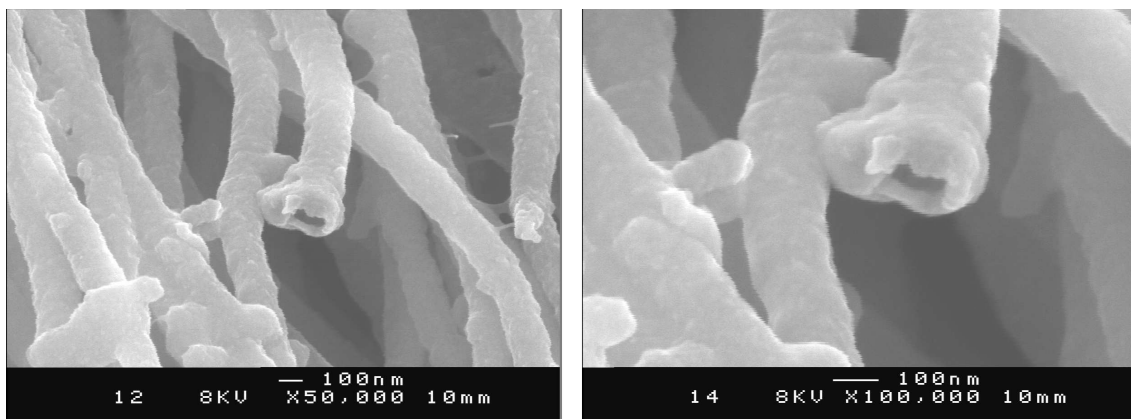


FIG. 2.39 – Paquets de nanofils synthétisés dans une membrane de PC 200 nm avec une solution composite PPV/SWCNT synthétisés par arc électrique avec $P_{mass} = 16\%$. A gauche : vue d'ensemble ; à droite : agrandissement sur un nanotube avec des parois épaisses.

L'étude des échantillons a principalement été effectuée par spectroscopie Raman en mode microscopie (chapitre 4).

III.4 Comparaison des synthèses : membrane alumine/membrane PC

Contrairement aux membranes de polycarbonate dans lesquelles des nanofils de PPV peuvent être synthétisés pour une faible dilution du précurseur en solution, nous n'avons jamais observé de nanofils par imprégnation de membrane d'alumine, même avec des solutions de précurseur très concentrées. Pour tenter d'expliquer ce phénomène, il convient de préciser les mécanismes de formation (introduits précédemment) qui interviennent lors de l'imprégnation d'une membrane nanoporeuse par un polymère en solution ou un polymère à l'état liquide (les mécanismes explicités ci-dessous sont

tirés de la référence [163]). Le précurseur du PPV est un polymère polyelectrolyte en solution dans du méthanol. Contrairement au PPV et ses dérivés, peu d'études ont été menées sur le précurseur du PPV contenant un groupement tétrahydrothiophène, qui a un comportement différent au contact d'une membrane poreuse selon la nature chimique de celle-ci. Des mesures d'angle de contact statique entre la solution de précurseur du PPV et les deux types de membrane poreuse ont pu être réalisées. En considérant un système triphasique solide (S), liquide (L), vapeur (V) qui correspond au cas d'une goutte au repos posée sur un substrat solide en équilibre avec une phase vapeur (V), l'angle θ est caractéristique de la mouillabilité de l'interface solide / liquide et satisfait à la relation d'équilibre de Young-Dupré (voir figure 2.40) :

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2.6)$$

où γ_{SV} , γ_{SL} et γ_{LV} désignent respectivement la tension superficielle des interfaces solide/vapeur, solide/liquide et liquide/vapeur.

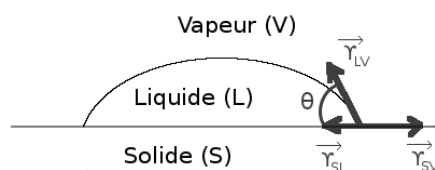


FIG. 2.40 – Profil d'une goutte de liquide déposée sur un substrat.

Le critère de mouillabilité, d'après la relation (2.6), peut s'exprimer par $\cos \theta > 0$ soit $\theta < 90^\circ$. En d'autres termes, l'énergie de surface (tension superficielle) de la solution doit être inférieure à l'énergie de surface du solide. θ est d'autant plus faible que la tension superficielle de la solution diminue ou que l'énergie de surface du solide augmente (Le mouillage d'un liquide sur un solide est le degré d'étalement du liquide sur ce solide). En général, les solutions, les mélanges, les liquides fondus présentent des énergies de surface très faibles ($< 100 \text{ N.m}$) comparées aux énergies de surface des substrats solides ($>$ quelques centaines voire milliers de N.m). La différence des énergies de surface permet l'étalement de la phase liquide. La comparaison de l'angle de contact θ pour la solution de précurseur sur la membrane alumine (égal à environ 33°) et pour la solution de précurseur sur la membrane polycarbonate (égal à environ 58°) révèle une imprégnation plus mouillante avec la membrane nanoporeuse inorganique d'alumine qui permet de mettre en évidence que l'énergie de surface de la membrane d'alumine est supérieure à celle de la membrane de polycarbonate (figure 2.41).

Ce résultat est un élément important pour expliquer l'impossibilité d'obtenir le remplissage des pores d'une membrane poreuse d'alumine. Lorsque la solution de polymère précurseur est déposée sur une membrane poreuse d'alumine, le bon mouillage permet aux macromolécules du polymère

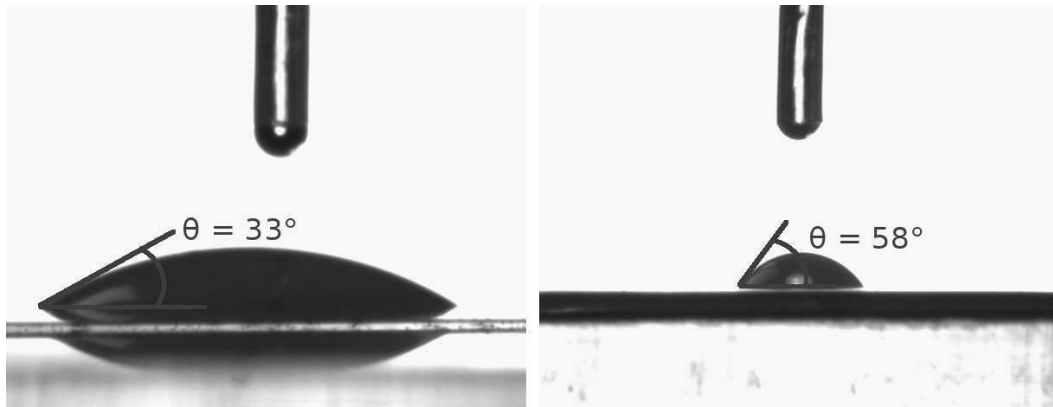


FIG. 2.41 – Photographies d’une goutte de précurseur déposée : sur une membrane alumine (à gauche) ; sur une membrane PC (à droite). Les différences de volume observées entre les deux images sont simplement dues à des différences de grossissement.

de diffuser rapidement le long des parois des pores pour former un “film précurseur” solide par évaporation du solvant, cinétiquement stable. Ce “film précurseur” d’épaisseur de quelques dizaines de nanomètres prévient la formation de nanofils. Ce mécanisme est appelé “infiltration by precursor wetting” par les auteurs de la référence [163]. Nous pensons que ce mécanisme est d’autant plus présent dans la membrane d’alumine qu’elle présente une surface spécifique initiale d’évaporation environ deux décades plus grande que celle de la membrane de polycarbonate, due à une porosité environ dix fois supérieure et à une épaisseur six fois plus importante. Éventuellement, l’apparition d’instabilités de Rayleigh peut amener à la formation de nanofils. L’instabilité de Rayleigh est une instabilité courante, liée aux effets interfaciaux, qui concerne les écoulements de cylindres de fluides. Afin d’abaisser son énergie de surface, le cylindre va se fragmenter et former des gouttes. Sans ces instabilités, seuls des nanotubes sont créés, les pores de la membrane ne peuvent se remplir (figure 2.42).

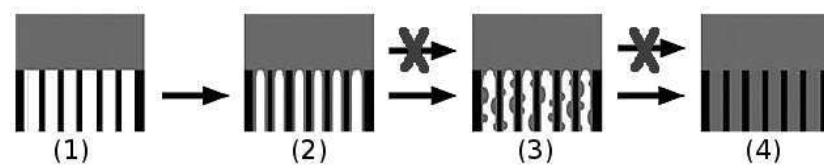


FIG. 2.42 – “Infiltration by precursor wetting” d’une membrane d’alumine : il y a mouillage des pores par un film qui diffuse rapidement. Des instabilités apparaissent qui peuvent éventuellement amener à la formation de nanofils. Sans ces instabilités, des nanotubes sont créés et le processus s’arrête à l’étape 2 [163].

En revanche, lors du mouillage de la membrane de polycarbonate par la solution de précurseur du PPV, le caractère mouillant moins prononcé (l’énergie de surface du solide diminue), n’autorise pas la formation initiale d’un “film précurseur” solide. Ainsi des nanofils peuvent être synthétisés (figure 2.43). Dans ce cas, le remplissage des pores est gouverné par le phénomène, bien connu, de

capillarité. La pénétration de la solution de polymère, non soumise à une pression, s'effectue avec formation de ménisque dans chaque pore. Cet autre mécanisme est appelé "infiltration by capillarity wetting" par les auteurs de la référence [163].



FIG. 2.43 – "Infiltration by capillarity wetting" d'une membrane de polycarbonate : imprégnation du polymère en solution ou sous forme liquide gouvernée simplement par les forces de capillarité [163].

En résumé, dans notre cas, avec un même polymère, nous contrôlons l'élaboration de nanofibres de PPV en changeant la nature chimique de la membrane poreuse.

La formation alternative de nanofils / nanotubes de polystyrène en utilisant une membrane poreuse d'alumine a été expliquée de la même manière comme l'ont montré Steinhart et coll. [163]. Une étude menée sur l'imprégnation d'une membrane poreuse d'alumine par du polystyrène montre qu'il est possible d'obtenir soit des nanofils, soit des nanotubes, en modifiant le caractère hydrophobe de la membrane poreuse par silanisation [163]. Ainsi, le traitement hydrophobe de la membrane favorise la formation des nanofils de polystyrène. Sans traitement de la membrane, des nanotubes sont obtenus. Une autre possibilité de contrôler la synthèse de nanofils/nanotubes a été étudiée en jouant sur la température du polymère [164]. Si celle-ci se rapproche de la température de transition vitreuse, les molécules deviennent moins mobiles. La diffusion des macromolécules est réduite ce qui interdit toute solidification d'un "film précurseur". La formation de nanofils est privilégiée. Dans le cas d'une élévation de température du polymère, le caractère diffusif des molécules s'accroît. La formation exclusive de nanotubes devient possible. Dans notre cas, l'augmentation de la dilution du polymère précurseur du PPV (dans les membranes PC) va favoriser la mobilité des chaînes polymères qui permet la solidification d'un "film précurseur" rendant possible la formation exclusive de nanotubes.

En conclusion, la formation exclusive de nanotubes dans les membranes d'alumine peut être expliquée au vu des mécanismes exposés précédemment. Le précurseur du PPV va se répandre systématiquement sur toute la surface de l'alumine, ne créant que des nanotubes de fines épaisseurs. En revanche pour les membranes de PC qui possèdent une plus faible énergie de surface, les forces de capillarité permettent la formation de nanofils de PPV. La formation privilégiée de nanofils ou de nanotubes peut donc être contrôlée en se rapprochant de la température de transition vitreuse d'un polymère liquide, en modifiant la polarité d'une membrane, ou, comme dans notre cas, en changeant la nature de cette membrane.

IV Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord montré que la conversion thermique du PPV, la dilution du précurseur, sont des paramètres cruciaux qui vont jouer sur la structure du polymère. La conversion thermique va permettre l'élimination des groupements THT et du chlore. De plus, l'élévation de température permet une meilleure cristallisation du PPV par recuit. Cependant, une température de 110°C semble suffisante pour enlever l'essentiel du THT et du Cl. De plus, la dilution, qui permet en solution de séparer les chaînes du polymère précurseur, va également jouer un rôle dans la structuration du polymère lors de l'évaporation du solvant.

Nous avons de plus montré qu'il était possible par une méthode d'imprégnation du polymère précurseur sur des membranes nanoporeuses de synthétiser des nanofibres de PPV. Deux paramètres identifiés semblent importants pour la morphologie des nanostructures synthétisées : i) la nature de la membrane, alumine ou polycarbonate, car seuls des nanotubes sont observés dans les membranes d'alumine ; ii) la dilution du précurseur qui permet la synthèse privilégiée de nanotubes ou de nanofils avec l'utilisation des membranes de polycarbonate. Cependant certains désavantages sont inhérents à la nature de la membrane : les membranes d'alumine sont délicates à éliminer après synthèse des nanofibres car il y a formation de nanostructures d'alumine ; les membranes de PC ne permettent pas une conversion complète à 300°C mais une conversion limitée à 110°C. Notre étude a permis de proposer un scénario expliquant la formation privilégiée des fils ou des tubes, en fonction de la dilution ou de la nature de la membrane nanoporeuse utilisée.

Nous avons également décrit la synthèse des films composites PPV/SWCNT et comment les SWCNT introduits modifient la structure du polymère. Au vu de l'étude présentée au MET qui sera complétée par la suite dans le chapitre 4 par la spectroscopie Raman, le précurseur du PPV semble être un bon polymère pour la dispersion des nanotubes de carbone monofeuillets. Cela nous a permis de synthétiser des nanofibres composites PPV/SWCNT. Cependant, la bonne imprégnation des SWCNT à l'intérieur des nanofibres n'a pas pu être vérifiée par les différentes études microscopiques. La preuve sera apportée au chapitre 4.

Les changements morphologiques, autant pour les films que pour les nanostructures, induits par différents paramètres comme la température de conversion, la dilution du précurseur ou la concentration en nanotubes de carbone introduite dans la matrice PPV vont entraîner des changements de propriétés optiques, spectroscopiques, qui feront l'objet des chapitres suivants.

CHAPITRE 3

Études spectroscopiques des films de PPV en fonction de différents paramètres de synthèse

DIFFÉRENTES techniques de caractérisations spectroscopiques vont être utilisées dans ce chapitre afin d'étudier les changements de propriétés optiques de films de PPV qui interviennent en fonction de différents paramètres de synthèse. Ces paramètres sont la température de conversion du précurseur, la dilution de celui-ci et l'introduction de nanotubes de carbone mono-feuillets (SWCNT) dans la matrice polymérique. Ces changements concerneront principalement la conjugaison des segments dans le PPV et l'organisation de ces segments. Ils induisent des différences importantes dans les propriétés d'émission du PPV comme des décalages dans le bleu ou dans le rouge de celle-ci, des durées de vie de photoexcitations plus ou moins longues et des extinctions de luminescence ou au contraire des rendements quantiques améliorés. Les résultats obtenus sur les films de PPV serviront de référence pour l'étude comparative des propriétés optiques des nanostructures de PPV synthétisées dans le chapitre 4.

I Absorption optique (UV-visible-proche infrarouge)

I.1 Conversion thermique du PPV

La figure 3.1 présente l'absorption optique de films de PPV convertis à différentes températures et d'un film de précurseur du PPV. Le spectre d'absorption optique du PPV standard converti à 300°C est composé de trois domaines principaux (nommés trans. 1, 2 et 3 sur la figure 3.1) plusieurs fois

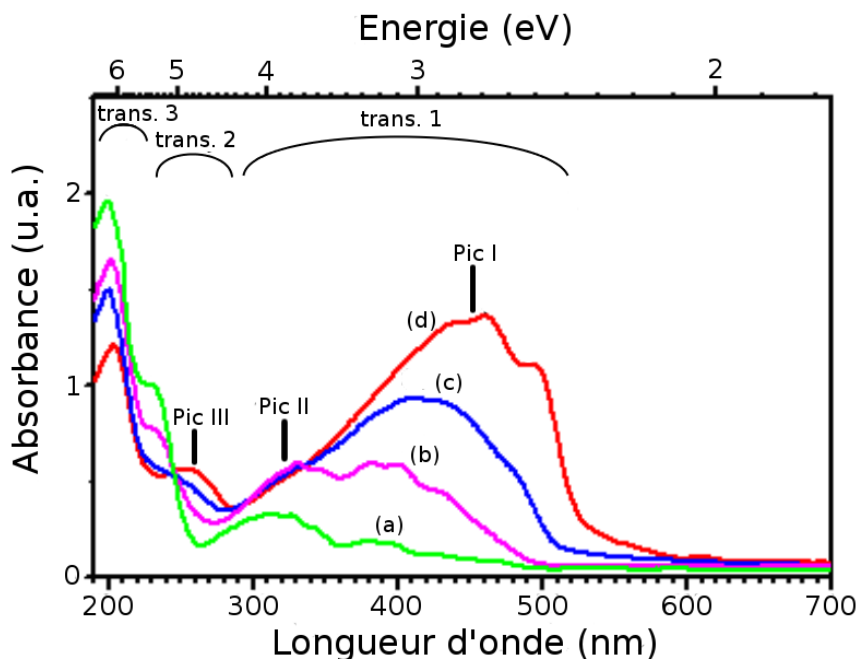


FIG. 3.1 – Spectres d'absorption optique du précurseur (a) et du PPV converti à : (b) 110°C, (c) 180°C, (d) 300°C.

décrits dans la littérature [112, 165–167]. Un premier domaine, à basse énergie, bien défini, dont le maximum est situé aux alentours de 2,8 eV, un deuxième domaine à énergie moyenne situé vers 4,8 eV et un troisième domaine à haute énergie vers 6,1 eV. La structure de bande du PPV a été calculée par Kirova, Brazovskii et Bishop avec huit niveaux électroniques, correspondant aux six niveaux du noyau phényle et aux deux niveaux du vinyle. La figure 3.2 présente le schéma de structure de bande [168, 169].

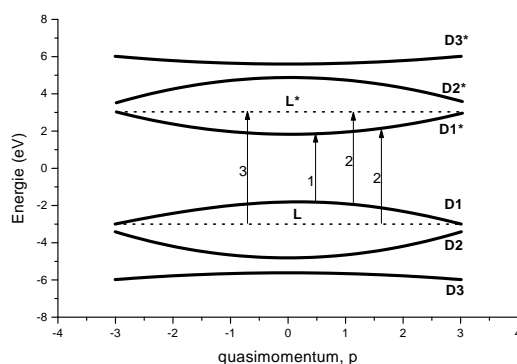


FIG. 3.2 – Structure de bandes du PPV [169]

Les 8 niveaux électroniques se séparent en 8 sous-niveaux π . Généralement dans les polymères conjugués, le nombre de bandes π est déterminé par le nombre d'atomes par motif : dans le cas

du PPV qui contient 8 atomes dans son motif, la bande π est séparée en 8 sous-niveaux. Chaque sous-bande peut contenir deux électrons (spin haut et bas). Les quatre premiers sous-niveaux qui correspondent à la bande π sont donc pleins et les quatre sous-niveaux de plus haute énergie qui correspondent à la bande π^* antiliante sont vides. Le PPV est un semi-conducteur avec une bande interdite dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre le premier niveau vide et le dernier niveau rempli.

Six de ces sous-bandes sont larges, leur fonction d'onde est délocalisée le long de la chaîne, elles sont notées D et D^* . Les deux autres sont plates, leur fonction d'onde est localisée sur le noyau phényle, elles sont notées L et L^* .

On peut donc distinguer trois transitions sur le diagramme nommées 1, 2 et 3. La transition 1 est la plus faible en énergie, elle correspond à la transition électronique $D_1 \rightarrow D_1^*$, attribuée en absorption optique au domaine de basse énergie. Ce domaine à basse énergie est suivi d'une progression vibronique. Cette transition est très polarisée le long de l'axe de la chaîne [167,168,170]. Un épaulement situé à 3,7 eV (généralement nommé pic II dans la littérature) est clairement présent dans cette bande. Le modèle proposé par Kirova et coll. attribue cet épaulement à un exciton associé à la transition $L \rightarrow D_1^*$ et $D_1 \rightarrow L^*$ [168], une polarisation perpendiculaire à l'axe de la chaîne est prévue pour cette transition [169]; cependant, ce pic II semble plutôt dû à une transition $D_1 \rightarrow D_1^*$ [171], celle-ci étant observée expérimentalement avec une polarisation parallèle à l'axe des chaînes [170].

La transition 2 va correspondre au domaine d'absorption d'énergie moyenne et résulte du mélange des transitions $L \rightarrow D_1^*$ et $D_1 \rightarrow L^*$. La bande située à 4,7 eV (généralement nommée pic III) sur le spectre d'absorption optique possède une polarisation perpendiculaire à l'axe des chaînes [170]. Cette bande résulte en la création de paires électron-trou spatialement séparées, ce qui permet des réponses en photoconductivité très importantes dans cette région [172].

La transition 3 est attribuée aux états localisés et correspond à $L \rightarrow L^*$, c'est un exciton de Frenkel fortement lié sur le cycle benzénique. Cette bande située à 6,2 eV est polarisée le long de l'axe de la chaîne [170].

La région de basse énergie est la signature de l'état de conjugaison du polymère. L'extension de cette conjugaison est caractérisée expérimentalement par le seuil d'absorption optique E_0 . Il est déterminé par la tangente au front d'absorption et représente l'énergie minimum qu'il faut fournir à un électron pour qu'il soit transféré sur l'état excité. Il correspond à la largeur de la bande interdite. E_0 peut être estimé à 2,33 eV pour le film de PPV converti à 300°C.

Lorsque la température de conversion augmente, on observe une extension du système conjugué vers les basses énergies. Les segments conjugués sont de plus en plus grands.

La région de moyenne énergie apparaît progressivement lors de la conversion thermique du PPV. Elle n'existe pas dans le précurseur et n'apparaît qu'à partir de 180°C. Cette observation a déjà été

effectuée par Forero, Lenger et coll. [173]. Leur étude montre que l'effet interchaîne est de plus en plus marqué lorsque la température de conversion du PPV augmente.

Une bande apparaît à haute énergie sur le spectre du film de précurseur à 200 nm et 230 nm. Cette bande disparaît progressivement en augmentant la température de conversion. Elle est due au groupement soufré THT [174]. Celle-ci semblerait donc indiquer qu'un PPV converti à 110°C possède encore quelques composés soufrés.

Sur le spectre de précurseur apparaissent également certaines bandes entre 290 nm et 400 nm. Les plus intenses sont situées à 310 nm (4 eV), à 326 nm (3,8 eV) et à 385 nm (3,22 eV). Ces bandes sont attribuées dans la littérature au système aromatique conjugué qui se forme lors de l'évaporation du solvant. Cette attribution est effectuée par comparaison avec un spectre d'absorption optique de stilbène (oligomère de PPV contenant deux liaisons phényles et une liaison vinyloxy) [174]. Le précurseur semblerait donc posséder des segments conjugués de l'ordre de deux unités de part les similitudes avec le stilbène.

1.2 Effet de la dilution du précurseur sur les films de PPV

La figure 3.3 présente l'absorption optique de trois échantillons de PPV convertis à 300°C obtenus à l'aide de trois dilutions différentes : (1/20), (1/10) et (1/4).

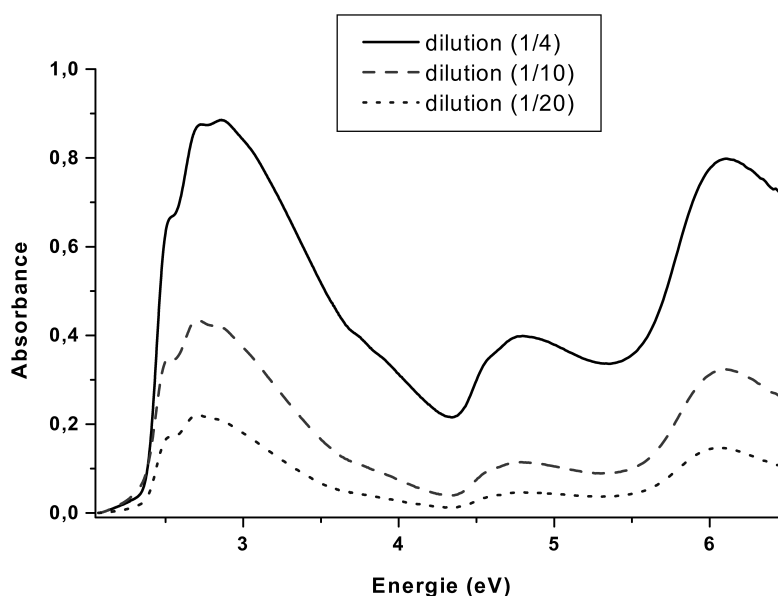


FIG. 3.3 – Spectres d'absorption optique de trois films de PPV issus de trois dilutions du précurseur différentes.

Ces spectres présentent des intensités générales relativement différentes. La dilution entraînant des épaisseurs de films différentes (film fin pour dilution importante et film épais pour dilution faible).

Ils vont nous permettre d'avoir une première idée quantitative sur les épaisseurs d des échantillons présentés. En effet, la loi de Beer-Lambert nous permet d'obtenir une relation entre l'absorbance et l'épaisseur d traversée :

$$A = \log \frac{S_0}{S} = 0,434\alpha d$$

Il est donc possible d'obtenir, en sachant que le coefficient d'absorption α à 440 nm (2,82 eV) est de $1,9 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [175] :

1. pour la dilution 1/20, $d \simeq 27 \text{ nm}$
2. pour la dilution 1/10, $d \simeq 52 \text{ nm}$
3. pour la dilution 1/4, $d \simeq 107 \text{ nm}$

Ces épaisseurs ont été mesurées à l'aide d'un profilomètre. Les valeurs obtenues sont :

1. pour la dilution 1/20, $d = 30 \text{ nm}$
2. pour la dilution 1/10, $d = 70 \text{ nm}$
3. pour la dilution 1/4, $d = 150 \text{ nm}$

Les épaisseurs obtenues par ces deux méthodes sont assez proches pour les deux dilutions les plus importantes.

Le seuil d'absorption optique E_0 est identique pour les trois couches et vaut 2,35 eV, ce qui correspond à la valeur trouvée dans la partie précédente pour un PPV standard converti à 300°C.

Les spectres ne présentent pas de différences majeures sur les trois grands domaines spectraux définis précédemment.

I.3 Étude des films de PPV convertis à 300°C en fonction du taux de NTC introduit dans la matrice

Cette étude, non présentée ici, a été effectuée dans le cadre de la thèse d'Hassan Aarab [110]. Elle a permis de rendre compte que l'ajout des SWCNT induit une conversion incomplète du PPV en perturbant le réseau polymérique. Les chaînes conjuguées sont d'autant plus courtes que le rapport massique de SWCNT par rapport au précurseur est important.

II Photoluminescence

II.1 Étude en fonction de la température de conversion

Les spectres de PL présentés sur la figure 3.4 (à gauche) ont été réalisés en utilisant une raie excitatrice à 440 nm (2,8 eV) à température ambiante ($T=300\text{K}$). On excite ainsi après le front d'absorption. Les spectres de PL obtenus possèdent une structure vibronique composée principalement de trois bandes bien résolues. Tous les spectres sont normalisés en intensité sur la seconde bande. On observe un décalage progressif des bandes vers les grandes longueurs d'onde lorsque la température de conversion augmente. Ceci vient confirmer les observations effectuées en absorption optique. En augmentant la température de conversion, la longueur de conjugaison du PPV augmente, ce qui permet une diminution de la largeur de la bande interdite et donc une luminescence qui se décale vers les basses énergies. On obtient finalement pour le PPV standard converti à 300°C une luminescence dans la région jaune-vert. On observe également une légère diminution de l'intensité relative de la bande 1 par rapport à la bande 2 lorsque la température de conversion augmente.

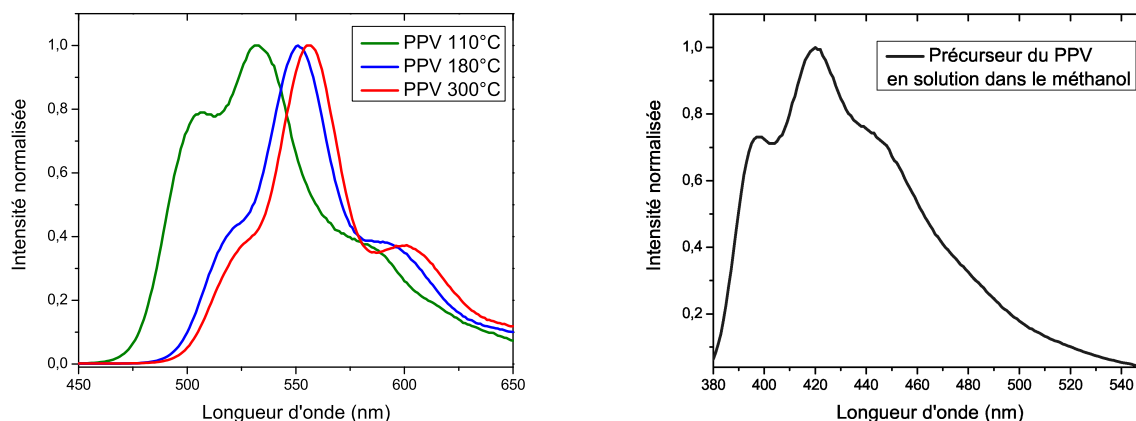


FIG. 3.4 – A gauche : spectres de photoluminescence du PPV en fonction de sa température de conversion, $\lambda_{exc} = 440\text{nm}$. A droite : spectre de photoluminescence du précurseur en solution, $\lambda_{exc} = 360\text{nm}$.

Le polymère précurseur du PPV, très peu étudié dans la littérature, possède également une importante luminescence en solution. Son spectre est présenté sur la figure 3.4 (à droite). Il luminesce dans le bleu, possède également trois bandes principales. Sa luminescence située dans le bleu provient de l'absence de conjugaison dans ce polymère. Les doubles liaisons vinyles ne sont pas encore formées, le polymère possède une largeur de bande interdite très importante. La luminescence du précurseur sera étudiée théoriquement dans le chapitre 5.

Afin de quantifier les évolutions de luminescence observées en fonction de la température de conversion, les spectres normalisés sont reproduits (voir figure 3.5) par la somme de 4 fonctions de Voigt. Les données sont présentées sur le tableau 3.1. A_x et L_x indiquent respectivement l'aire relative en pourcentage et le centre de la fonction de Voigt x .

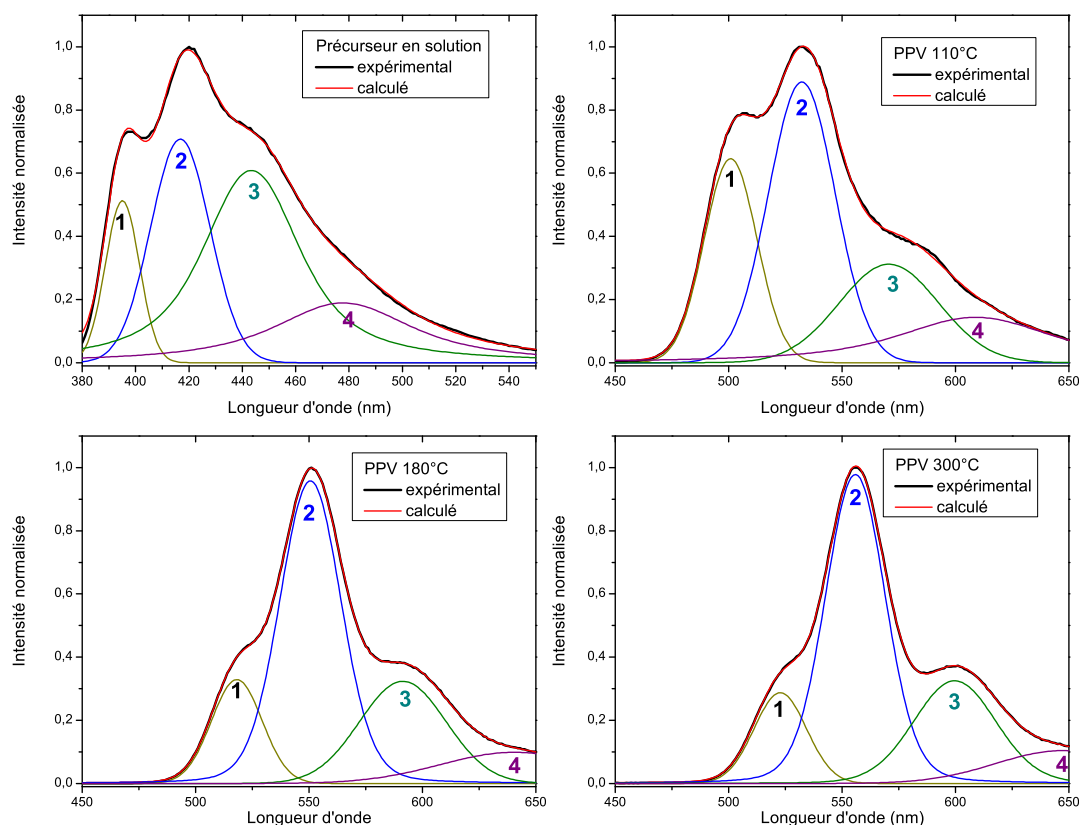


FIG. 3.5 – Déconvolutions des spectres de PPV en fonction de la température de conversion.

Échantillon	Voigt 1		Voigt 2		Voigt 3		Voigt 4	
	$A_1(\%)$	$L_1(\text{nm})$	$A_2(\%)$	$L_2(\text{nm})$	$A_3(\%)$	$L_3(\text{nm})$	$A_4(\%)$	$L_4(\text{nm})$
Prec	9,97	395,1	23,9	416,8	44,7	443,4	21,4	477,8
PPV110	21,68	500,8	41,96	532,3	22,18	572,5	14,18	616,8
PPV180	13,71	518,2	51,19	550,6	23,05	591,3	12,05	640,5
PPV300	12,63	522,8	52,39	555,9	23,29	599,7	11,68	647,1

TAB. 3.1 – Paramètres des déconvolutions en fonctions de Voigt des spectres de PL des films de PPV en fonction de la température de conversion.

Lorsque la température de conversion augmente, on observe que le centre de toutes les bandes se décale progressivement vers les grandes longueurs d'onde. De plus le rapport des aires de la bande 1 et de la bande 2 diminue avec l'augmentation de la température : 0,52 pour PPV 110°C, 0,27 pour PPV 180°C et 0,24 pour PPV 300°C. Cette évolution des rapports peut être compris par

une augmentation du poids relatif des segments courts conjugués par rapport aux segments longs conjugués dans le PPV, comme nous le verrons dans le chapitre 5 à l'aide de la théorie de Mulazzi. Le décalage dans le rouge et la diminution du rapport traduisent donc tous deux l'augmentation de la longueur de conjugaison dans le PPV lorsque la température de conversion augmente. On remarquera que le décalage le plus important a lieu entre 110°C et 180°C. Le rapport comme le décalage évolue peu entre 180°C et 300°C.

II.2 Étude des films en fonction de la dilution

La figure 3.6 (à gauche) montre les spectres de PL de films de PPV, normalisés en intensité sur la seconde bande, en fonction de la dilution du précurseur. La longueur d'onde excitatrice est de 440 nm. Toutes les couches sont converties à 300°C. La figure en encart donne les spectres non normalisés. Les spectres sont de moins en moins intenses avec l'augmentation de la dilution car l'épaisseur diminue, ce qui était déjà observé pour les spectres en absorption optique.

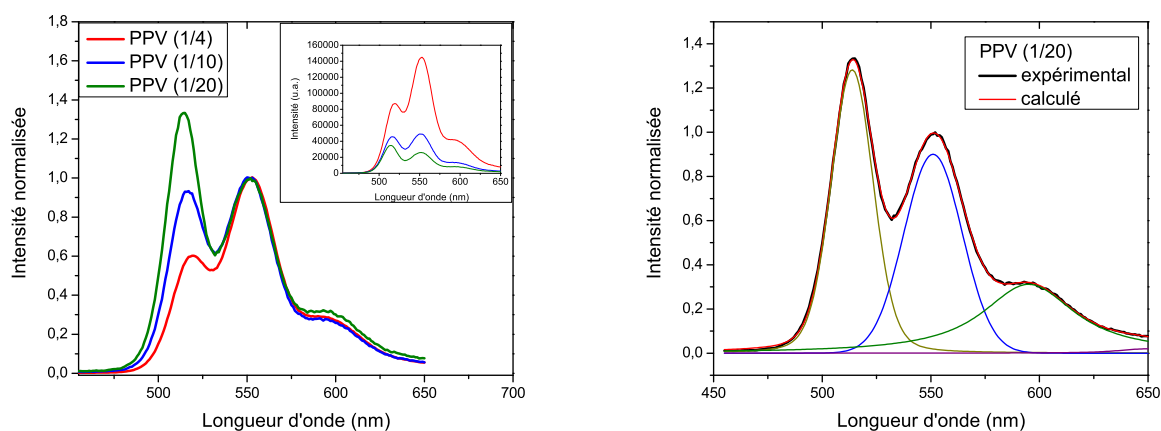


FIG. 3.6 – À gauche : spectres de photoluminescence normalisés de film PPV en fonction de la dilution (non normalisés dans l'encart), $\lambda_{exc} = 440\text{nm}$. À droite : Déconvolution du spectre de PL du film issu d'une dilution (1/20) du précurseur.

On remarque sur la figure que l'intensité relative des bandes 1 et 2 évoluent avec la dilution. En effet, plus celle-ci augmente et plus la bande 1 perd en intensité relativement à la bande 2. De plus, il y a un léger décalage vers le rouge de la bande 1 lorsque la dilution diminue. Cet effet bathochromique est attribué à l'extension du système de conjugaison π .

Les spectres sont reproduits par des fonctions de Voigt (seul le spectre du film issu d'une dilution (1/20) du précurseur est présenté sur la figure 3.6 à droite) à l'aide des paramètres du tableau 3.2 comparés à ceux du PPV converti à 300°C avec une dilution (1/1) du précurseur :

Échantillon	Voigt 1		Voigt 2		Voigt 3		Voigt 4	
	$A_1(\%)$	$L_1(\text{nm})$	$A_2(\%)$	$L_2(\text{nm})$	$A_3(\%)$	$L_3(\text{nm})$	$A_4(\%)$	$L_4(\text{nm})$
PPV(1/20)	37,39	513,8	33,88	551	27,71	595,1	1,03	649,7
PPV(1/10)	31,05	515,7	39,90	551,0	28,40	594,1	0,65	650,0
PPV(1/4)	20,28	517,5	57,26	552,1	10,88	595,7	11,58	608,5
PPV300(1/1)	12,63	522,8	52,39	555,9	23,29	599,7	11,68	647,1

TAB. 3.2 – Paramètres des déconvolutions en fonctions de Voigt des spectres de PL des films de PPV en fonction de la dilution du précurseur.

On observe que la bande 2 se déplace de 5 nm tandis que la bande 1 se déplace de 9 nm vers les grandes longueurs d'onde lorsque la dilution augmente. De plus les rapports d'aire de la bande 1 et de la bande 2 donnent : 0,24 pour le PPV 300°C (1/1) , 0,35 pour le PPV (1/4), 0,78 pour le PPV (1/10) et 1,10 pour le PPV (1/20). La bande 1 augmente en intensité jusqu'à devenir plus importante que la bande 2, il y a inversion d'intensité pour les bandes 1 et 2.

Sans en exposer les détails maintenant, ces changements d'intensités relatives ont pu être expliqués par la théorie d'Evelina Mulazzi [176]. Cette théorie permet la simulation des spectres de diffusion Raman, d'absorption optique et de PL. Elle permet d'interpréter les spectres de PL par la présence de segments conjugués de longueurs différentes dans le PPV. La théorie suppose l'existence d'une double distribution de segments conjugués sur les chaînes du polymère, décrite par deux fonctions gaussiennes normalisées : l'une contenant les segments conjugués courts et l'autre les segments plus longs. Ainsi, cette théorie permettrait d'expliquer l'accroissement de la bande 1 en terme de longueur de chaîne conjuguée.

La simulation de ces spectres (voir chapitre 5) montre que plus l'échantillon est épais (dilution faible), plus la bande diminue en intensité et plus il faut attribuer un poids important aux segments conjugués longs. Ainsi, l'intensité de la bande 1 est donc un indicateur relatif de la distribution en longueur de chaîne ; plus cette bande est élevée par rapport à la bande 2 et plus les segments conjugués courts sont importants en proportion.

En comparant les résultats obtenus avec différentes dilutions, on peut donc en déduire que plus le film provenant d'une dilution faible, plus les segments conjugués sont longs et nombreux. Ceci est cohérent avec le léger décalage vers les grandes longueurs d'onde de la bande 1 observé en PL. Ce meilleur état de conjugaison ne peut pas dans ce cas être attribué à la température de conversion, les échantillons étant tous convertis à 300°C. Deux explications sont possibles pour interpréter ce changement de distribution :

1. les films de PPV sont contaminés par l'oxygène ambiant, plus le film est fin, et plus l'oxygène va pouvoir diffuser dans tout le volume, créant des liaisons carbonyles sur les chaînes, ce qui entraîne une diminution des longueurs de segments conjugués ainsi qu'une diminution générale

de l'intensité de PL. En effet, les excitons vont être piégés en se dissociant sur ces défauts. Le trou devient libre de se déplacer le long de la chaîne tandis que l'électron est capté par l'atome d'oxygène du groupement carbonyle. Une étude en absorption IR est réalisée un peu plus loin dans ce chapitre afin de caractériser ou non la présence de tels défauts.

2. Rothberg explique [19, 177] qu'il faut raisonner en terme d'agrégats lorsque l'on est en phase solide (film). Pour les dérivés du PPV en solution, les chaînes sont d'autant mieux isolées que la dilution est importante et que la solvation est efficace, le MEH-PPV étant polaire. Plus le solvant sera non-polaire et plus ce sera un mauvais solvant du polymère permettant l'aggrégation des chaînes. D'une part, dans un film très mince de PPV, réalisé à partir d'une dilution importante, où l'évaporation va être rapide et importante, les chaînes peuvent être isolées les unes des autres. D'autre part, dans un film épais, réalisé à partir d'une très faible dilution, l'évaporation est lente, ce qui permet aux chaînes de mieux s'arranger les unes par rapport aux autres, et de former ainsi des agrégats. Ces agrégats, qui empêchent la rotation des chaînes, vont permettre des longueurs effectives de chaînes plus importantes que lorsque les chaînes sont isolées dans un film d'épaisseur très faible. On a donc une distribution de longs segments plus importante.

Dans leur article, Arnautov et coll. [178] montrent que les conditions de préparation d'un film de MEH-PPV sont très importantes. Ils précisent que l'évaporation du solvant doit être la plus lente possible afin de permettre aux macromolécules de former un état d'équilibre morphologique. Ainsi, Le drop casting (dépôt de gouttes) et l'évaporation lente du solvant (SSE : slow solvent evaporation) qui consiste à préparer un film en minimisant le rôle de l'évaporation du solvant permettent de réaliser des films relativement bien ordonnés, dont la luminescence et l'absorption optique se décalent vers le rouge (meilleure conjugaison des chaînes). Alors que le spin coating, qui permet des taux d'évaporation très importants, ne permet pas d'atteindre un état d'équilibre pour les chaînes de polymère qui n'ont pas le temps de se compacter. La structure supramoléculaire étant métastable, ceci entraîne des chaînes plus isolées et une émission décalée dans le bleu. Dans notre cas, le paramètre dilution permet également de jouer sur la rapidité d'évaporation du solvant lors de la préparation des couches : plus la dilution du précurseur est importante, plus l'évaporation est rapide et moins les chaînes peuvent s'agréger afin de minimiser leur énergie.

II.3 Étude des films en fonction de la concentration en SWCNT dans les composites PPV/SWCNT

Une partie de cette étude a été réalisée dans le cadre de la thèse d'H. Aarab. On observe sur la figure 3.7 que les spectres présentent la même structure vibronique que le PPV pur. Cela prouve que la luminescence provient toujours du PPV. Pour cette excitation et pour les énergies d'émission considérées ici, il n'est pas possible d'observer une contribution des nanotubes à la PL du matériau composite. On sait en effet que seuls les nanotubes isolés et semi-conducteur peuvent donner lieu à une émission, qui est observée dans le proche IR, et non dans le visible.

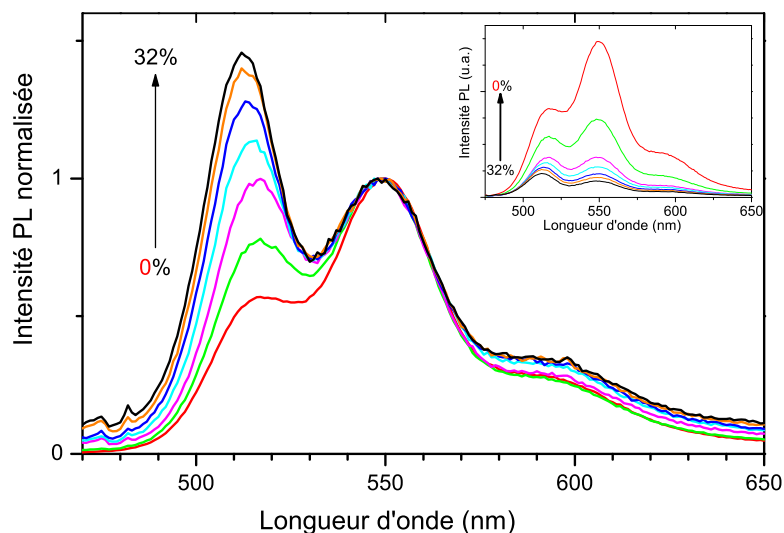


FIG. 3.7 – Spectres de PL pour les films composites PPV/SWCNT en fonction de P_{mass} , normalisation de l'intensité sur la seconde bande d'émission, $\lambda_{exc} = 400nm$. L'encart présente les mêmes spectres non normalisés.

Les spectres de PL ont été reproduits à l'aide de fonctions de Voigt. Le tableau 3.3 donne les valeurs obtenues.

Les rapports d'aire des fonctions de Voigt 1 et 2 sont donnés dans le tableau 3.4.

L'effet principal observé est comme dans le cas de la dilution, une augmentation de l'intensité relative de la bande 1 par rapport à la bande 2 lorsque la concentration en SWCNT augmente dans la matrice PPV, on observe que le rapport $\frac{A_1}{A_2}$ augmente avec l'augmentation de P_{mass} . Il y a inversion de l'intensité relative des bandes 1 et 2 à partir de $P_{mass}=8\%$. Cet effet a déjà été observé par Ago et coll. pour des bicouches PPV/nanotubes de carbone multiparois [113,179]. Ceci peut être expliqué par la formation de chaînes conjuguées majoritairement courtes. Les SWCNT empêchent la bonne

Échantillon	Voigt 1		Voigt 2		Voigt 3		Voigt 4	
	$A_1(\%)$	$L_1(\text{nm})$	$A_2(\%)$	$L_2(\text{nm})$	$A_3(\%)$	$L_3(\text{nm})$	$A_4(\%)$	$L_4(\text{nm})$
PPV 0%	20,91	515,0	53,80	549,6	16,00	591,4	9,29	616,0
PPV 1%	28,16	515,3	41,64	548,8	16,31	589,2	13,90	623,7
PPV 2%	16,50	515,0	20,36	548,7	11,44	591,0	51,70	650,0
PPV 4%	18,06	513,7	19,67	548,6	12,74	591,6	49,53	650,0
PPV 8%	16,89	512,8	15,92	548,4	9,89	591,2	57,30	846,5
PPV 16%	36,68	512,4	36,00	548,8	25,65	594,6	1,68	665,1
PPV 32%	38,04	511,8	34,13	548,8	26,71	594,6	1,11	650

TAB. 3.3 – Paramètres des déconvolutions en fonctions de Voigt des spectres de PL des films de PPV en fonction de la dilution du précurseur.

P_{mass} (en %)	0	1	2	4	8	16	32
$\frac{A_1}{A_2}$	0,39	0,68	0,81	0,92	1,06	1,02	1,11

TAB. 3.4 – Rapport des aires des fonctions de Voigt 1 et 2 en fonction du pourcentage massique de SWCNT.

conversion du polymère et l'extension du domaine de conjugaison. On observe également un léger décalage de la bande 1 dans le bleu avec l'augmentation de P_{mass} (décalage faible de 3,2 nm). Ceci est cohérent avec une diminution de la longueur de conjugaison effective.

De plus, on observe dans l'encart de la figure 3.7 qui présente les spectres non normalisés, une extinction progressive de la luminescence par l'ajout des SWCNT. Les SWCNT semblent favoriser la dissociation des excitons créés sur les chaînes de polymère, ou absorber la luminescence.

II.4 Mesures de rendement quantique de photoluminescence

Le rendement quantique de photoluminescence est défini comme le rapport entre le nombre de photons émis par le nombre de photons absorbés pour une longueur d'onde excitatrice donnée.

Les rendements quantiques Q_{PL} sont obtenus à l'aide d'une sphère intégratrice et du fluorimètre utilisé pour les expériences de photoluminescence stationnaire. C'est une caractéristique de l'échantillon très importante qui donne l'efficacité de luminescence.

Le tableau 3.5 donne les rendements quantiques moyens obtenus pour différents échantillons en faisant varier certains paramètres de synthèse. Pour chaque paramètre de synthèse (température de conversion, P_{mass} , dilution), plusieurs échantillons sont mesurés et plusieurs fois chacun pour obtenir des valeurs moyennes.

La valeur obtenue pour le PPV standard converti à 300°C de 19% correspond aux valeurs obtenues dans la littérature [120,180–182]. Q_{PL} augmente lorsque la température de conversion diminue. Le

Échantillon	Q_{PL}
films en fonction de la température de conversion	
PPV 110°C	30%
PPV 180°C	22%
PPV 300°C	19%
films en fonction du P_{mass} de NTC	
PPV 1%	11%
PPV 2%	8%
PPV 4%	6%
PPV 8%	5%
PPV 16%	4%
PPV 32%	4%

TAB. 3.5 – valeurs de rendement quantique obtenues sur des films de PPV en fonction des différents paramètres de synthèse.

rendement quantique diminue lorsque les effets interchaînes sont de plus en plus importants. Plus les interactions intrachaînes sont importantes, et plus le rendement quantique est élevé. En diminuant la température de conversion, les mécanismes de recombinaison intrachaînes sont plus efficaces. Un moins bon compactage des chaînes de polymère lorsque la température de conversion est faible, la présence de certains groupements THT ou d'atomes de chlore qui séparent les différents segments conjugués du PPV peuvent expliquer l'augmentation de Q_{PL} .

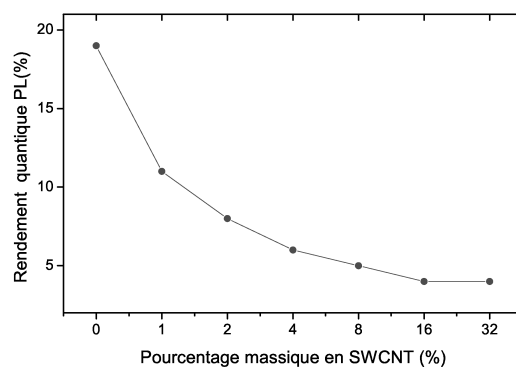


FIG. 3.8 – Rendement quantique de PL pour les films composites PPV/SWCNT en fonction de P_{mass} .

Lorsque le P_{mass} de NTC augmente dans la matrice PPV, il y a diminution du Q_{PL} . Cette extinction de la PL est illustrée par la figure 3.8. Les excitons créés principalement sur les segments de PPV semblent se dissocier dans le réseau de SWCNT. Cette diminution drastique du Q_{PL} est concomitante à la forte augmentation de plusieurs ordres de grandeur de la photoconductivité lorsque P_{mass} augmente dans la matrice PPV [110,111]. Les SWCNT étant accepteurs d'électrons, il y a

dissociation des excitons par transfert de charges. Plusieurs études montrent une extinction similaire de la luminescence en fonction du pourcentage massique des nanomatériaux introduits dans une matrice polymère conjugué : MEH-PPV/CdSe [183], MEH-PPV/CdS [183,184], MEH-PPV/ TiO_2 [185], PPV/ TiO_2 [186]. Ces nanomatériaux favorisent la dissociation des excitons créés dans le polymère conjugué sous illumination. Le fait que la luminescence persiste même pour des concentrations de 32% (le rendement quantique de PL est de 4%) révèle une certaine séparation de phase entre le PPV et le réseau de SWCNT. Avec l'augmentation du P_{mass} , les fagots de SWCNT sont de plus en plus importants en taille. Ce comportement a été étudié et expliqué pour les composites MEH-PPV/CdSe et MEH-PPV/CdS [183,184].

III Photoluminescence résolue en temps

Le montage du système utilisé pour ces études est donné en annexe.

III.1 Modèle de déclin utilisé durant l'étude : deux exponentielles non couplées convoluées au pulse

Le déclin de luminescence des états excités fait intervenir 2 processus en compétition : un processus radiatif et un non radiatif. La proportion relative de ces processus détermine l'efficacité de la luminescence. Si le canal non radiatif est très rapide, une part importante des excitations photogénérées va décliner par ce chemin avant d'avoir le temps d'émettre radiativement. La luminescence sera donc affaiblie. En supposant une espèce unique excitée, un processus de déclin monomoléculaire (pas d'interactions entre les espèces excitées), les taux de déclins radiatifs et non radiatifs peuvent être décrits respectivement par des constantes k_R et k_{NR} .

Le taux de déclin de N excitations, suivant l'excitation par un pulse court de lumière est :

$$\frac{dN}{dt} = -(k_R + k_{NR})N \quad (3.1)$$

La luminescence décline exponentiellement (comme la radioactivité) avec une constante de temps τ :

$$\tau = \frac{1}{k_R + k_{NR}} \quad (3.2)$$

La fraction d'espèces photogénérées qui émet radiativement est donc $\frac{k_R}{k_R + k_{NR}}$, ce qui donne un rendement quantique ϕ :

$$\phi = \frac{k_R}{k_R + k_{NR}} = \frac{\tau}{\tau_R} \quad (3.3)$$

où $\tau_R = \frac{1}{k_R}$ est la durée de vie naturelle radiative. Plus précisément, c'est le temps de vie qu'aurait la luminescence en l'absence de canal non radiatif, c'est-à-dire avec $k_{NR} = 0$.

Connaissant le rendement quantique ϕ et le temps de vie de luminescence τ , on peut obtenir les temps de vie naturel radiatif et non radiatif τ_R et τ_{NR} .

Pour une transition totalement permise d'une molécule fortement absorbante, le temps de vie radiatif τ_R est de l'ordre de la nanoseconde (10^{-9} s). Généralement dans les polymères conjugués, la contribution d'un déclin non radiative donne des temps de vie plus court.

En dépit du nombre important d'études réalisées sur le PPV et ses dérivées, la nature des espèces primaires photogénérées n'est toujours pas clairement établie (voir chapitre 1). A l'état solide, les effets intermoléculaires permettent la création d'espèces excitées interchaînes qui peuvent décliner radiativement ou non. Yan [18] a montré que la majorité des excitations créées dans le PPV sous illumination sont de nature interchaîne et non-émissive, appelées paire de polarons, à hauteur de 90% des espèces photogénérées. Dans ce cas de figure, le rendement quantique de luminescence devient la fraction de photons absorbés qui génère une espèce émissive multipliée par la fraction d'espèces émissives qui déclinent radiativement :

$$\phi = \frac{bk_R}{k_R + k_{NR}} = \frac{b\tau}{\tau_R} \quad (3.4)$$

où b est la fraction de photons absorbés qui génèrent des espèces émissives. Si 90% des espèces émissives photogénérées n'est pas émissive, $b=0,1$.

En revanche, les études d'autres groupes ont montré qu'il n'y avait pas formation espèces interchaînes [187–189]. Plus récemment, les travaux de spectroscopie résolue en temps ont montré que les espèces photogénérées premièrement étaient de nature principalement excitonique et intra-chaîne [21,22].

Les calculs de durée de vie ou de déclin seront donc effectués en considérant $b=1$.

Les déclins de PPV ne peuvent être reproduits à l'aide d'une simple exponentielle. Cela suggère la présence de multiple déclins excitoniques, comme il est attendu dans le PPV. Les déclins seront reproduits durant cette étude en utilisant une double exponentielle non-couplée dont les déclins sont :

$$\frac{dn_1}{dt} = G(t) - \beta_1 n_1 \quad (3.5)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = G(t) - \beta_2 n_2 \quad (3.6)$$

où n_1 et n_2 sont les populations des états excités et β_1 ($=1/\tau_1$) et β_2 ($=1/\tau_2$) les taux de déclin pour chaque espèce.

$G(t)$ est la réponse laser, c'est une fonction gaussienne avec un maximum pour la position t_0 (début du déclin), une intensité intégrée I et une largeur σ :

$$G(t) = \frac{I}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp -\frac{(t - t_0)^2}{2\sigma^2} \quad (3.7)$$

La population totale d'espèces excitées est :

$$n = A_1 n_1 + A_2 n_2 \quad (3.8)$$

où A_1 et A_2 sont proportionnels à l'intensité PL pour chaque population.

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 déclin selon :

$$P_i(\%) = \frac{A_i * \tau_i}{\sum A_i \tau_i} \quad (3.9)$$

III.2 Étude du PPV standard converti à 300°C

La longueur d'onde excitatrice utilisée sera de 400 nm ou de 267 nm pour toutes les expériences réalisées sur le montage de photoluminescence résolue en temps. La caméra à balayage de fente (streak camera) fournit une image 3D de l'évolution de la fluorescence en fonction du temps. L'image obtenue pour le PPV standard converti à 300°C est présentée figure 3.9. La longueur d'onde est donnée en abscisse, le temps de déclin en ordonnée et l'intensité en fausses couleurs. Le spectre de PL est obtenu en intégrant le signal sur toute l'image (voir figure 3.10).

Le spectre intégré sur la plage temporelle choisie est comparable à celui obtenu à l'aide du Fluorolog en photoluminescence stationnaire. Le spectre du PPV présente trois bandes bien résolues à 525 nm, 555 nm et 595 nm (figure 3.10).

En sélectionnant sur l'image des "régions étroites d'intérêt" (ROI) on peut obtenir les déclins correspondant à des longueurs d'onde d'émission spécifiques. Cependant, étant donné les temps de déclin observés (de l'ordre de la nanoseconde), ceux-ci sont relativement identiques (voir figure 3.11 à gauche) quelle que soit la bande d'émission choisie.

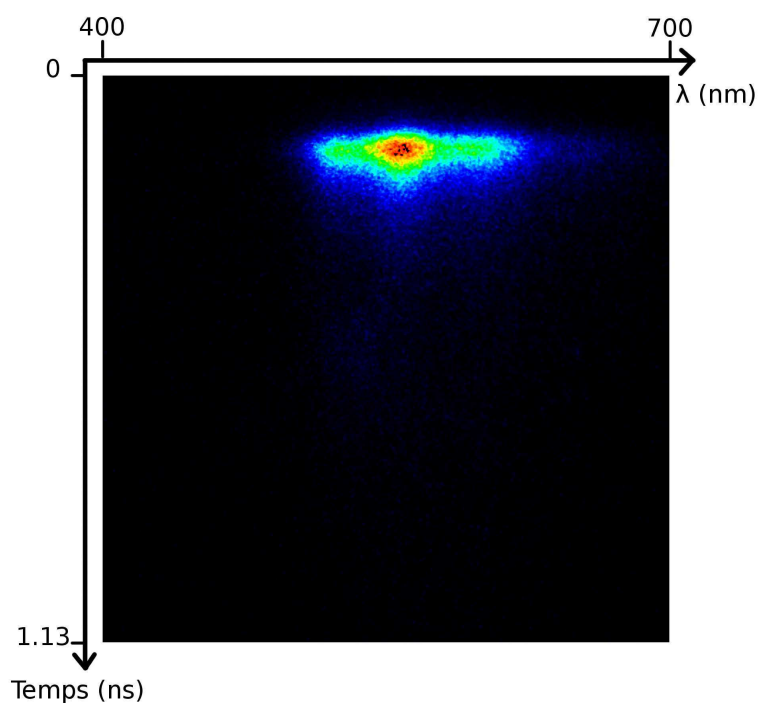


FIG. 3.9 – Image de PL résolue en temps d'un film de PPV converti à 300°C obtenue sur la caméra CCD située derrière la caméra à balayage de fente. La plage temporelle est de 1 ns.

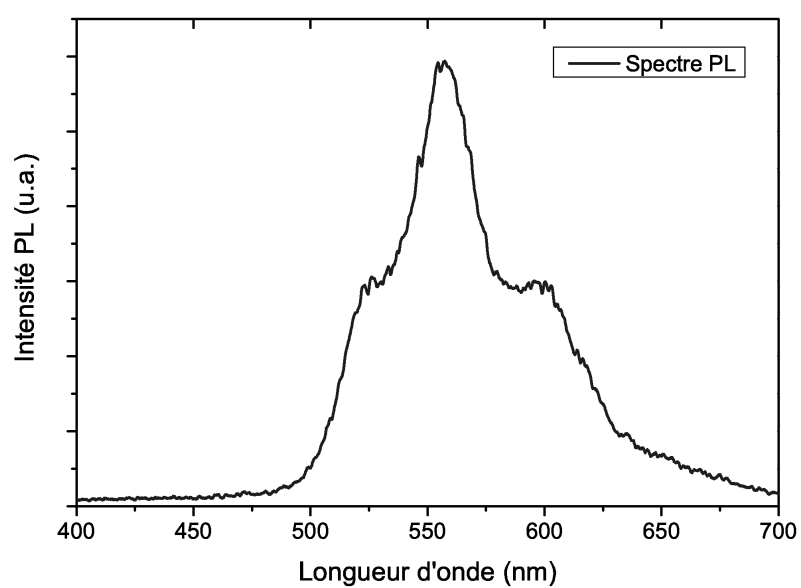


FIG. 3.10 – Spectre du film de PPV converti à 300°C, $\lambda_{exc} = 400nm$.

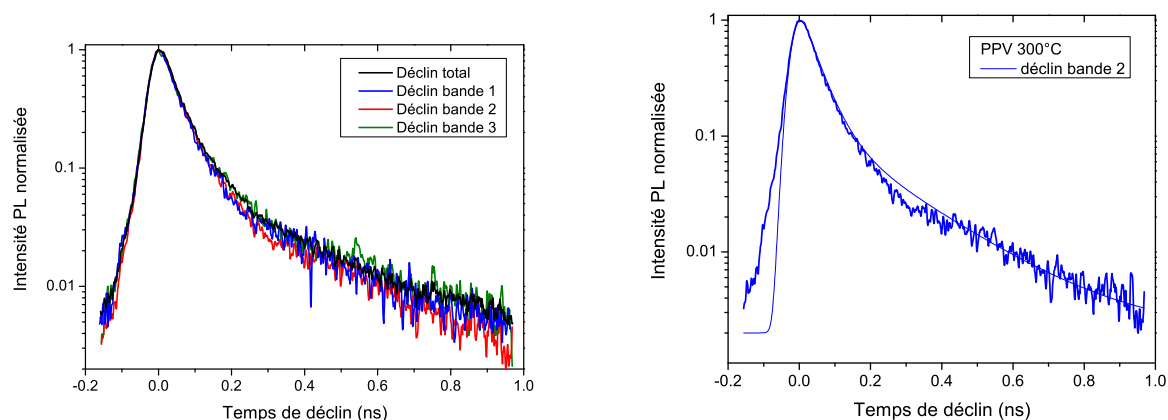


FIG. 3.11 – A gauche : déclin pour les trois bandes d'émission du film de PPV converti à 300°C, $\lambda_{exc} = 400nm$. A droite : simulation du déclin de la bande située à 555 nm du film de PPV converti à 300°C à l'aide de deux exponentielles non couplées convoluées au pulse laser.

Des différences de déclin peuvent être observées en fonction de la longueur d'émission pour des échelles de temps inférieures ou de l'ordre de la picoseconde à l'aide de la technique "up-conversion". Les études montrent généralement un déclin de plus en plus long lorsque l'énergie d'émission diminue [190,191]. Spectralement, cette tendance s'accompagne d'un décalage dans le rouge de l'émission [192]. Ces évolutions observables dans les régimes femtoseconde ou picoseconde sont une conséquence de la migration ultrarapide des excitations qui a lieu vers des sites de plus basse énergie lors de la relaxation énergétique dans la densité d'état. Ce laps de temps correspond souvent à un régime où les excitations ne sont pas encore thermalisées. Cette migration des excitations des sites de haute énergie vers des sites de basse énergie est une conséquence de la distribution en longueur de conjugaison dans les polymères conjugués et en particulier dans le PPV.

Dans la suite, de l'étude seul le déclin de la seconde bande, qui est généralement la plus intense, sera étudié et comparé, quel que soit l'échantillon.

Finalement, la simulation du déclin pour la seconde bande du film de PPV converti à 300°C est présentée figure 3.11 (à droite). Le modèle utilisé est celui présenté précédemment : le modèle à deux exponentielles indépendantes couplées avec l'impulsion laser.

Les valeurs obtenues sont données dans le tableau 3.6.

	$Q_{PL}(\%)$	$P_1(\%)$	$P_2(\%)$	$\tau_1(ps)$	$\tau_2(ps)$	$\langle \tau \rangle (ps)$	$\tau_R(ps)$	$\tau_{NR}(ps)$
PPV 300°C	19	70,5	29,5	43	208	92	482	113

TAB. 3.6 – Valeurs obtenues par la simulation du déclin de PL d'un film de PPV converti à 300°C.

Toutes les valeurs sont obtenues à l'aide des équations données précédemment. Le temps de vie

radiatif τ_R est de 482 ps, Grenham et coll. ont obtenu $\tau_R = 320$ ps sur un même film de PPV [181]. En réalisant des films de PPV protégés en permanence de l'oxygène ambiant, une durée de vie radiative maximum de 1,2 ns a pu être obtenue [193]. Cependant, dans la littérature cette valeur peut atteindre des valeurs minimum de 50 ps [194]. La valeur de 482 ps obtenue durant cette étude est donc relativement correcte, en l'absence de précautions particulières pour protéger les échantillons de l'oxygène ambiant.

Le déclin présente deux parties : (i) aux temps courts, le déclin est très rapide ($\tau_1 = 43$ ps) et ceci est la conséquence de la migration des excitations dans le polymère ; (ii) aux temps plus longs, les temps de vie sont beaucoup plus élevés (lents) ($\tau_2 = 208$ ps). Cette émission de longue durée est la conséquence de la thermalisation des excitons (après migration sur les segments les plus longs).

Le déclin n'est pas linéaire en échelle semi-log et ne peut être simulé qu'à l'aide de deux exponentielles au minimum. Cela est révélateur de la migration excitonique qui a lieu à l'état solide dans le PPV entre différents segments conjugués et donc entre différents états d'énergies de la densité d'état. Cette migration facilite les recombinaisons non-radiatives, ce qui se traduit par un déclin qui n'est pas mono-exponentiel. Si la température d'observation est réduite, des déclins mono-exponentiels sont observés pour le PPV. Les excitons ne bougent plus, la migration est gelée et il n'y a donc plus dissociation non-radiative sur les défauts [29]. De plus, l'étude sur des composites contenant un polymère conjugué inclus dans une matrice polymérique optiquement inactive montre également pour ces matériaux des déclins mono-exponentiels [29, 195] de durée de vie plus longue, impliquant un canal non-radiatif moins important [196].

III.3 Étude en fonction de la température de conversion

Les spectres obtenus à l'aide de la caméra à balayage de fente sont sensiblement identiques à ceux obtenus en photoluminescence stationnaire (voir figure 3.12 à gauche). Un décalage vers les plus courtes longueurs d'onde d'émission apparaît lorsque la température de conversion diminue, preuve d'une moins bonne conjugaison effective du PPV.

Les déclins de la bande 2 pour chaque échantillon sont comparés figure 3.12 (à droite). Le déclin du précurseur du PPV a été ajouté pour comparaison. La longueur d'onde d'excitation pour tous les échantillons est de 400 nm.

Le tableau 3.7 indique les paramètres obtenus par la simulation des déclins pour les différents échantillons.

Le déclin du précurseur est mono-exponentiel, ce qui indique que le processus ne fait intervenir qu'une espèce. Cela implique qu'il n'y a pas migration des espèces. Dans le cas du précurseur, les excitations sont localisées (voir chapitre 5) et ne migrent pas car il n'y a pas de distribution en

longueurs de chaînes. Le précurseur n'est pas conjugué ou très peu sous forme de défauts inhérents à la synthèse. De plus, ces déclin sont très longs, preuve que le canal radiatif est très important pour ces échantillons qui possèdent un rendement quantique très élevé.

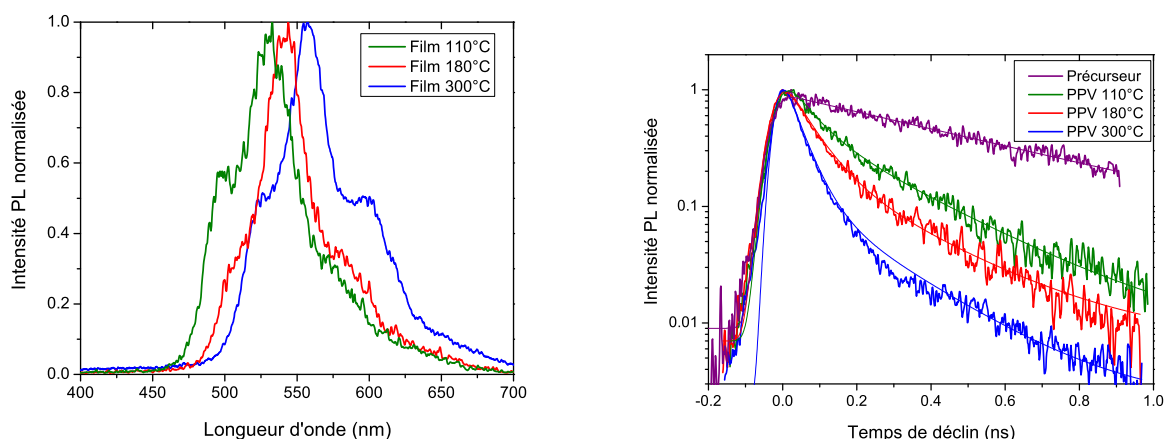


FIG. 3.12 – A gauche : spectres PL de film de PPV en fonction de la température de conversion, $\lambda_{exc} = 400nm$. A droite : déclin de la deuxième bande de luminescence des films de PPV en fonction de la température de conversion et du précurseur du PPV.

	$Q_{PL}(\%)$	$P_1(\%)$	$P_2(\%)$	$\tau_1(ps)$	$\tau_2(ps)$	$\langle \tau \rangle (ps)$	$\tau_R(ps)$	$\tau_{NR}(ps)$
PPV 300°C	19	70,5	29,5	43	208	92	482	113
PPV 180°C	22	57,8	42,2	65	244	141	641	181
PPV 110°C	30	32	68	65	258	196	654	280
Précurseur		0	100	0	581	581		

TAB. 3.7 – Valeurs obtenues par la simulation des déclin de PL des film de précurseur et de PPV en fonction de la température de conversion.

Par contre, en convertissant le précurseur à des températures de plus en plus élevées, nous constatons l'apparition de déclin biexponentiels dont les durées de vie sont de plus en plus courtes. L'extinction de PL est plus prononcée aux temps courts. Lorsque la température de conversion augmente, les segments conjugués du PPV sont de plus en plus longs et la structure est de plus en plus compacte (voir diffraction des rayons X au chapitre 2).

Ainsi, l'apparition d'une distribution en longueurs de conjugaison permet la migration des excitons des segments les plus courts vers les segments les plus longs, résultant en un déclin biexponentiel. La migration est facilitée dans le PPV complètement converti (300°C) car sa distribution en longueurs de conjugaison est moins large et est décalée vers les segments longs (voir figure 3.1). La migration des excitons est facilitée vers des segments conjugués plus longs.

D'autre part, le PPV 300°C a une structure plus compacte. Cette structure facilite également la migration entre segments conjugués, des effets interchaînes apparaissant avec le rapprochement des chaînes les unes par rapport aux autres. Le même effet est observé entre un échantillon de MEH-PPV en solution et sous forme de film. Le déclin de PL du film de MEH-PPV est plus rapide et non-exponentiel car les interactions entre les chaînes sont bien plus fortes et facilitent donc la migration des excitons vers des sites de dissociations non radiatives [197].

Cette structure compacte donne naissance à des agrégats qui viennent diminuer l'intensité de PL en augmentant les probabilités de processus non-radiatif [198, 199]. L'importance du canal non-radiatif relativement au canal radiatif est mise en évidence par les durées de vie respectives τ_R et τ_{NR} de ces canaux. Plus τ_{NR} est rapide comparé à τ_R et plus l'exciton choisit ce canal non-radiatif pour se recombiner, la luminescence est donc de plus en plus réduite. C'est ce que l'on observe pour les films en fonction de la température de conversion : τ_{NR} diminue tandis que τ_R augmente lorsque la température augmente. Une extinction progressive de la luminescence apparaît ainsi avec l'augmentation de la température.

La forme du déclin ne semble pas dépendre de la longueur de conjugaison effective dans le PPV, mais bien de la possibilité pour les espèces excitées de pouvoir ou non migrer sur des niveaux de basses énergies. Plus les longueurs de conjugaisons accessibles sont grandes et plus la migration est importante. En effet, Heller et coll. ont montré que les durées de vie de déclin mono-exponentiel de différents oligomères du PPV inclus dans une matrice de PMMA étaient identiques. Cependant le déclin devient non-monoexponentiel pour un même oligomère sous forme de film pur. Il y a migration vers des défauts extrinsèques [200].

III.4 Etude en fonction de la dilution

Le paramètre de dilution a été étudiée pour deux températures de conversion différentes de 300°C et de 110°C. Les échantillons ont été dilués (1/1) ou (1/20). Les déclins de PL des échantillons convertis à 110°C sont présentés figure 3.13 (à gauche) et les déclins de PL des échantillons convertis à 300°C sont présentés figure 3.13 (à droite). Les spectres obtenus pour ces échantillons sont comparables à ceux obtenus en PL stationnaire. La longueur d'onde excitatrice est de 400 nm.

On observe clairement, à partir de ce déclin, des durée de vie plus longues lorsque le précurseur est fortement dilué et ce, quelle que soit la température de conversion. De plus, les déclins pour les fortes dilutions sont beaucoup moins rapides que ceux pour des dilutions du précurseur (1/1).

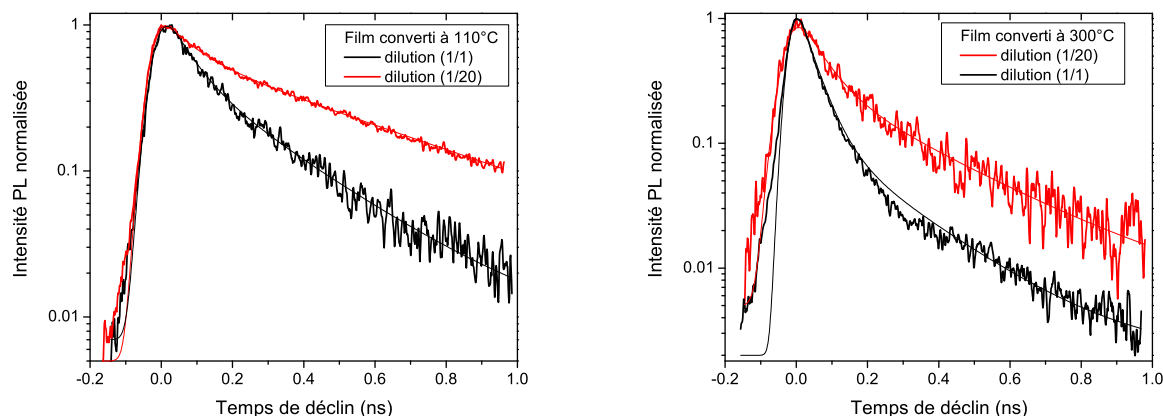


FIG. 3.13 – Déclins de PL de films de PPV issus d'une dilution du précurseur (1/1) et (1/20) convertis à 110°C (à gauche) et convertis à 300°C (à droite).

Le tableau 3.8 donne les valeurs obtenues après simulation des spectres par le même modèle de deux exponentielles non couplées convoluées à l'impulsion.

	$P_1(\%)$	$P_2(\%)$	$\tau_1(\text{ps})$	$\tau_2(\text{ps})$	$\langle \tau \rangle (\text{ps})$
films de PPV convertis à 300°C					
Dilution (1/1)	70,5	29,5	43	208	92
Dilution (1/20)	42,3	57,7	62	286	191
films de PPV convertis à 110°C					
Dilution (1/1)	32	68	65	258	196
Dilution (1/20)	42,3	57,7	62	286	450

TAB. 3.8 – Valeurs obtenues par la simulation des déclins de PL des films de PPV en fonction de la dilution.

La mesure des rendements quantiques de PL n'a pu être obtenue de manière reproductible sur les films issus d'une forte dilution, les couches étant extrêmement fines et n'ayant donc qu'un trop faible signal de luminescence. Par conséquent, les durées de vie non radiative et radiative n'ont pu être calculées.

L'évolution de déclin observée est comparable à celle observée entre du MEH-PPV en solution ou sous forme de film. Lorsque le MEH-PPV est en solution, les chaînes sont distantes les unes des autres, ce qui permet de limiter la migration et donc de favoriser des déclins plus longs et monoexponentiels. Ici, lorsque le précurseur est plus dilué, les chaînes sont de plus en plus éloignées les unes des autres. Dans notre cas, il semble que le film formé à l'issue de cette dilution plus ou moins importante garde en mémoire l'état en solution. Ainsi, dans l'état solide, la migration des excitons entre les différents segments conjugués est ralentie. Ceci a pu être observé dans le cas de

MEH-PPV dilué dans différents solvants. L'étude montrait que les moins bon solvants (non-polaires) créaient des états agrégés en solution qui persistaient même à l'état solide sous film mince [15].

La dilution importante, qui est suivie par la suite d'une évaporation importante et rapide, permet donc une certaine isolation des chaînes, celles-ci n'ayant pas le temps de former une structure plus stable énergétiquement en s'agréant. La migration est fortement limitée et la durée de vie des excitations est donc plus longue.

III.5 Étude des composites en fonction du pourcentage de SWCNT

III.5.a Dans la matrice PPV

Les échantillons sont préparés en introduisant les SWCNT synthétisés par arc électrique dans le précurseur du PPV en solution dans le méthanol. Les films qui contiennent un certain pourcentage massique de SWCNT sont ensuite convertis à 300°C. Les pourcentages vont de 0% à 32%. La figure 3.14 (à gauche) présente certains spectres des films composites. La longueur d'onde d'excitation est de 400 nm. On constate comme pour la PL stationnaire, l'augmentation de l'intensité relative de la bande 1 par rapport à la bande 2. La figure 3.14 (à droite) montre les différents déclin obtenus en fonction du pourcentage massique de SWCNT introduit.

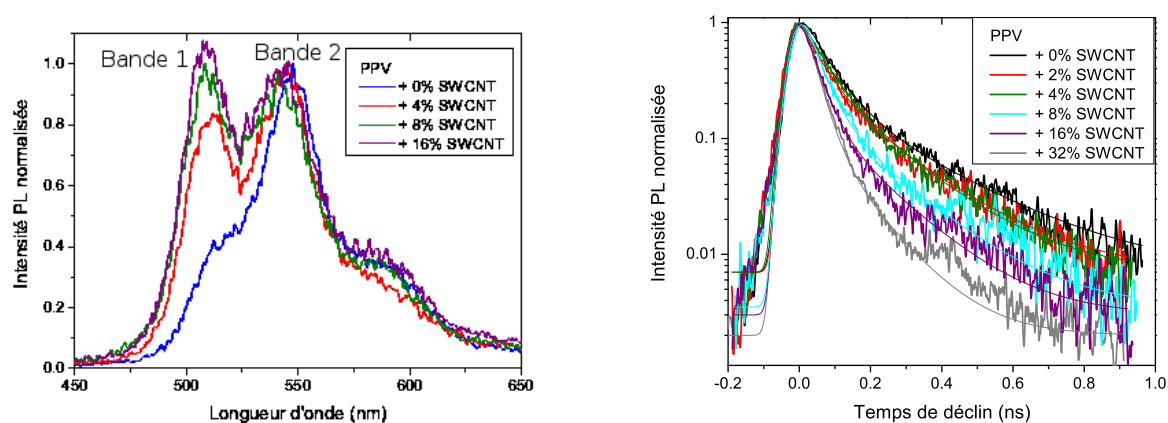


FIG. 3.14 – Spectres de films composites PPV en fonction du pourcentage massique de SWCNT (à gauche) et leurs déclin pour la bande 2 (à droite); $\lambda_{exc} = 400nm$.

Le tableau 3.9 donne les valeurs obtenues par la simulation des spectres à l'aide du modèle de deux exponentielles non couplées convoluées au pulse laser.

Le temps de vie radiatif obtenu pour le PPV standard ($\tau_R=705$ ps) est différent de celui obtenu dans l'étude sur la température de conversion ($\tau_R=482$ ps). Cela vient du fait que le précurseur

P_{mass}	$Q_{PL}(\%)$	$P_1(\%)$	$P_2(\%)$	$\tau_1(\text{ps})$	$\tau_2(\text{ps})$	$\langle \tau \rangle (\text{ps})$	$\tau_R(\text{ps})$	$\tau_{NR}(\text{ps})$
0%	19	55	45	61	224	134	705	165
2%	8	49	51	56	192	125	1563	136
4%	6	50	50	57	175	116	1933	123
8%	5	64	36	40	167	86	1720	91
16%	4	68	32	37	149	73	1825	76
32%	4	78	22	31	114	49	1225	51

TAB. 3.9 – Valeurs obtenues par la simulation des déclins de PL des films composites PPV/SWCNT en fonction du pourcentage massique de SWCNT introduit dans la matrice.

provient d'une autre synthèse, et également que celui-ci est préalablement dilué dans le méthanol pour faciliter le mélange avec les nanotubes de carbone. Cependant, c'est le même précurseur (même synthèse et même dilution) qui est utilisé durant toute l'étude sur les films composites.

On observe qu'en augmentant le pourcentage de nanotube de carbone P_{mass} introduit dans le PPV, le déclin est de plus en plus rapide : $\langle \tau \rangle$ diminue avec l'augmentation de P_{mass} . Le poids de la première exponentielle P_1 , qui est plus rapide, est de plus en plus important avec l'augmentation de P_{mass} . De plus, on observe que τ_R augmente tandis que τ_{NR} diminue, cela indique que le canal non-radiatif est de plus en plus efficace avec l'augmentation de P_{mass} , ce qui provoque l'extinction de la luminescence.

Nous avons vu dans la partie concernant la photoluminescence stationnaire que l'augmentation d'intensité relative de la première bande par rapport à la seconde dans les spectres d'émission du PPV avec l'augmentation de P_{mass} , généralement accompagnée d'un décalage dans le bleu était le signe d'une diminution de la longueur de conjugaison effective dans le PPV. Plus précisément, comme il sera montré dans le chapitre 5, c'est le poids relatif des segments courts conjugués courts qui augmente par rapport aux poids relatif des segments conjugués longs. La même observation est faite en diminuant la température de conversion ou en augmentant la dilution du précurseur. Cependant dans ces deux autres cas, les déclins sont plus longs et tendent à devenir mono-exponentiels.

On a donc bien dans le cas des composites de PPV/SWCNT une diminution de la conjugaison effective par l'augmentation du poids relatif des segments conjugués les plus courts. En présence des SWCNT qui joue le rôle de dissociateur des excitons, la contribution de la première exponentielle rapide devient prépondérante dans le déclin et de ce fait, les durées de vie diminuent. La luminescence s'éteint. Cette dissociation est rendue possible par la migration des excitations des segments courts vers les segments longs. Durant cette migration, une fraction importante des excitations saute sur le réseau des SWCNT sur lequel elles se dissocient non-radiativement.

Cette évolution des déclins a également été observée par Lin et coll. dans le cas de films de MEH-PPV contenant des nanoparticules de sélénure de cadmium (CdSe) [201] ou dans le cas de

films de MEH-PPV contenant des nanopiliers de dioxyde de Titanium (TiO_2) [118]. Cependant, la longueur de conjugaison du MEH-PPV semble être améliorée par l'introduction des nanoparticules pour les deux études, ce qui n'est pas le cas pour les composites de PPV/SWCNT. Cela peut être dû aux différences de taille ou de géométrie des nanostructures introduites. Dans le cas du TiO_2 , cette dissociation des excitons s'effectue par un transfert de charges au niveau des nanopiliers.

Ago et coll. ont également montré qu'un transfert d'énergie s'effectuait entre le PPV et des nanotubes de carbone multifeuillets. Ce transfert permet la dissociation des excitons et l'amélioration du photocourant dans des cellules photovoltaïques [179]. L'amélioration du photocourant dans les composites PPV/SWCNT a également été observée dans notre équipe précédemment [111].

La présence des nanotubes de carbone induit un désordre dans le polymère [113], ce qui altère la structure électronique de celui-ci [202]. Dans notre cas, cela induit une diminution des longueurs de chaîne. Celle-ci est expliquée par une moins bonne conversion du PPV [150] et par le fait que les nanotubes viennent interrompre physiquement la conjugaison des chaînes. De plus Dalton et coll. ont montré que les nanotubes jouaient le rôle d'inhibiteur d'agrégation [114]. Les agrégats favorisent les grandes longueurs de conjugaison, les inhiber revient donc à diminuer ces longueurs dans le polymère.

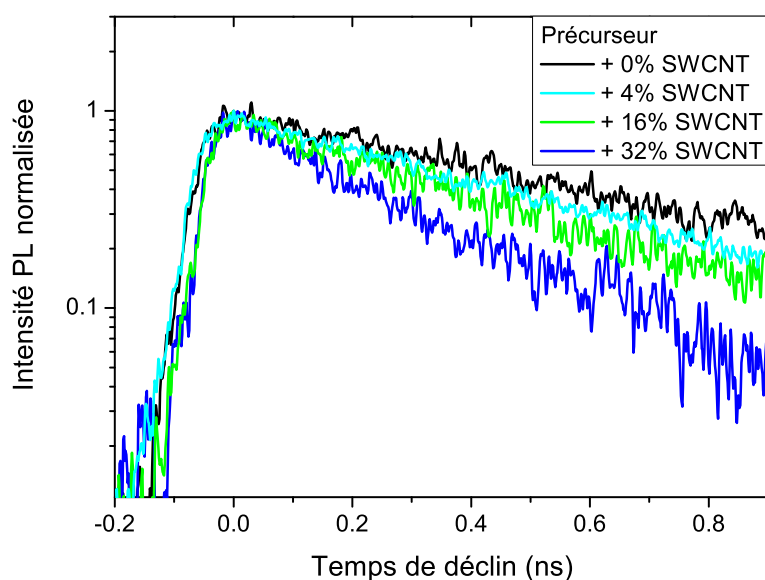


FIG. 3.15 – Déclins de films composites de précurseur du PPV en fonction du pourcentage massique de SWCNT, $\lambda_{exc} = 400nm$.

III.5.b Dans le précurseur

La figure 3.15 présente les déclin de film de précurseur en fonction du pourcentage de nanotubes de carbone introduit. Le déclin du précurseur brut, comme décrit précédemment est mono-exponentiel avec une durée de vie $\langle \tau \rangle$ de 581 ps. On remarque qu'en augmentant P_{mass} , ce temps de vie diminue. Cependant, les déclin sont toujours mono-exponentiels. On a toujours la même espèce excitée unique donnant un déclin de PL mono-exponentiel, localisée sur la chaîne polymérique qui ne migre pas ou très peu. Cependant, cette espèce est de plus en plus dissociée non radiativement par l'introduction des SWCNT, ce qui induit une diminution du temps de vie τ_{NR} et donc une durée de vie moyenne $\langle \tau \rangle$ de plus en plus courte.

On peut donc conclure qu'il y a bien dissociation des charges due à la présence des nanotubes qui provoque l'apparition d'une probabilité de processus non-radiatif de plus en plus grande. De plus, dans le cas du PPV, l'introduction de ces nanotubes crée un désordre qui provoque une diminution des longueurs de conjugaison, ce qui induit donc des changement dans la dynamique de migration par rapport au PPV pur avec des déclin caractéristiques d'une extinction de PL plus prononcée. Dans le cas du précurseur, l'introduction des nanotubes permet la dissociation des espèces photogénérées sans perturber l'ordre supramoléculaire, les segments n'étant pas encore conjugués.

IV Absorption Infra-Rouge

IV.1 Étude en fonction de la température de conversion

Les mesures sont effectuées en transmission sur des films d'épaisseur de l'ordre de 400 nm déposés sur des substrats de silicium. Les films étudiés sont le précurseur du PPV et le PPV pour différentes températures de conversion. Les spectres sont donnés pour les plages de fréquence 400–1800 cm^{-1} (figure 3.16 à gauche) et 2800–3700 cm^{-1} (figure 3.16 à droite), aucune structure n'étant observée entre 1800 cm^{-1} et 2800 cm^{-1} .

Le tableau 3.10 donne les principales attributions des fréquences ν observées en infrarouge, selon la littérature [147,165,203,204], pour le précurseur et le PPV :

On observe pour le précurseur deux bandes larges à 1635 cm^{-1} et surtout entre 3100 et 3500 cm^{-1} . Ces bandes sont dues à la présence d'eau et disparaissent dès 110°C. L'eau est donc totalement éliminée au cours de la conversion.

Pour la partie à hautes fréquences, les bandes d'élongations CH aliphatiques (sp^3) à 2944 et 2920 cm^{-1} disparaissent. Ces groupements CH aliphatiques proviennent des groupements THT ou du squelette carboné du polymère et vont donc disparaître lorsque la conjugaison du PPV s'effectue. La

ν (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
2915	élongation asymétrique CH de $\text{R-CH}_2\text{-R}$
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 para-phénylène
1260-1268	déformation dans le plan CH du vinylène
1194	déformation dans le plan CH du vinylène
1107	déformation dans le plan CH du para-phénylène
1097	vibration du groupe méthoxy
1055	vibration du groupement THT
965	déformation hors du plan CH du trans-vinylène
924	vibration -OH accroché au vinyle
834, 783	déformation hors du plan CH du para-phénylène
757	vibration hors du plan CH du cis-vinylène
630	élongation CCl ou vibration CH du cis-vinylène
608	élongation CS
556	déformation hors du plan du phényle

TAB. 3.10 – Attributions des fréquences observées en infrarouge ν pour le précurseur et le PPV [147, 165, 203, 204].

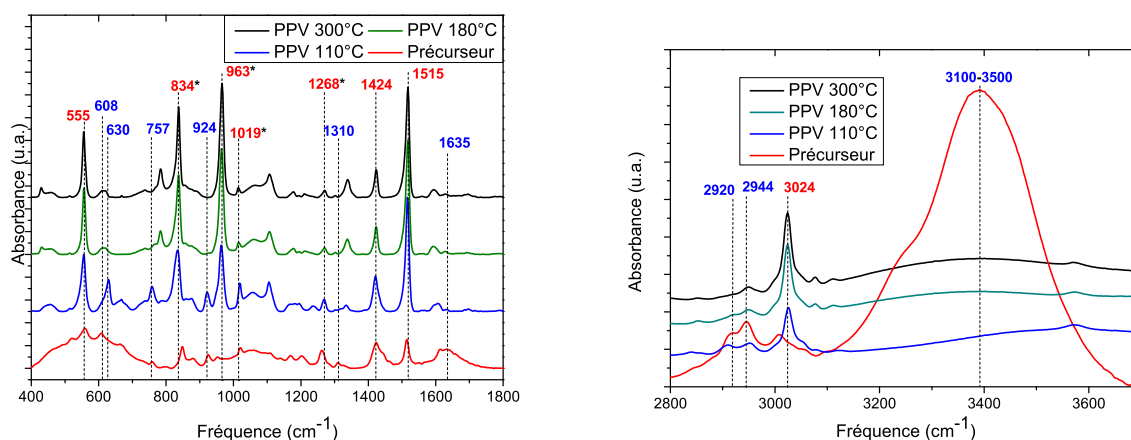


FIG. 3.16 – Spectres FTIR des films épais de précurseur et de PPV en fonction de la température de conversion, régions basses fréquences (à gauche) et hautes fréquences (à droite). Les fréquences en bleu précisent les contributions qui disparaissent en augmentant la température de conversion. Celles en rouge sont caractéristiques du PPV, l* indique celles qui sont utilisées pour observer l'état de conjugaison.

bande à 2913 cm^{-1} attribuée à la séquence $\text{R-CH}_2\text{-R}$ disparaît également. Parallèlement la bande à 3024 cm^{-1} due à l'élongation CH du trans-vinyle augmente.

La bande à 1310 cm^{-1} qui provient du groupe S-CH_2 disparaît dès 110°C , le groupement THT a été éliminé. Ceci est confirmé par la bande à 608 cm^{-1} attribuée à l'élongation C-S et qui n'apparaît que dans le spectre du précurseur. Par contre une bande apparaît à 630 cm^{-1} pour les films convertis à 110°C pour disparaître à des températures plus hautes. Selon les études antérieures, cette bande est attribuée à la formation d'une bande C-Cl [147] ou à la vibration CH hors plan du cis-vinylène [204]. De plus, toujours à 110°C , une bande à 757 cm^{-1} qui disparaît dès 180°C est également caractéristique de la vibration CH cis-vinylène. Cela indique que pour une conversion à 110°C , des défauts cis-vinylène sont présents, ceux-ci subissant pour des températures plus importantes une isomérisation qui permet d'obtenir à partir de 180°C la configuration principalement trans-vinylène.

La bande à 555 cm^{-1} due à la déformation du phénylène augmente avec la température de conversion. Cette vibration est entravée par l'encombrement stérique du THT [204], lorsque celui-ci est éliminé, cette bande devient plus intense (dès 110°C).

On observe finalement que les bandes à $1258\text{-}1268\text{ cm}^{-1}$ (déformation dans le plan du CH vinylène) et à 1019 cm^{-1} (déformation dans le plan du CH para-phénylène) diminuent tandis 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) augmentent.

Un point important est l'absence de défauts de type carbonyle (1694 cm^{-1}) quelle que soit la

température de conversion. Par contre, des défauts de type $-OH$ (924 cm^{-1}) semblent s'introduire en début de conversion, jusqu'à 110°C , pour ensuite disparaître.

L'état de conjugaison peut être observé à l'aide de l'intensité de certaines bandes du spectre Infra-Rouge. Certaines bandes sont en effet sensibles à l'état de délocalisation du nuage d'électrons π . Ce sont celles qui correspondent à l'élongation ou à la déformation du CH.

Le rapport $\frac{\Sigma A^{dlp}}{\Sigma A^{hdp}}$ est caractéristique de cette délocalisation, où ΣA^{dlp} et ΣA^{hdp} sont respectivement les absorbances intégrées pour les vibrations dans le plan CH et hors du plan CH. Le rapport $\frac{\Sigma A^{dlp}}{\Sigma A^{hdp}}$ est de l'ordre de 1 pour des polymères non conjugués comme le polyéthylène et plus petit que 1 dans les polymères conjugués où apparaît une délocalisation du nuage d'électrons π . Plus la délocalisation est importante et plus ce rapport diminue.

Zerbi et coll. [203] ont utilisé les bandes à 1268 cm^{-1} et 965 cm^{-1} pour les modes dans le plan et hors du plan du CH vinyène et les bandes à 1017 cm^{-1} et à 837 cm^{-1} pour les modes dans le plan et hors du plan du CH para-phénylène afin de calculer les rapports :

$$\left(\frac{A^{dlp}}{A^{hdp}}\right)_{\text{vinyène}} = \frac{A_{1268}}{A_{965}} \text{ et } \left(\frac{A^{dlp}}{A^{hdp}}\right)_{\text{phénylène}} = \frac{A_{1017}}{A_{837}} \quad (3.10)$$

Le tableau 3.11 donne les valeurs obtenues pour les films de PPV en fonction de la température de conversion.

Température de conversion	$\frac{A_{1268}}{A_{965}}$	$\frac{A_{1017}}{A_{837}}$
110°C	0,1471	0,1973
180°C	0,0722	0,0592
300°C	0,0713	0,0551

TAB. 3.11 – Rapports d'intensité des bandes IR $\frac{A_{1268}}{A_{965}}$ et $\frac{A_{1017}}{A_{837}}$ des films de PPV en fonction de la température de conversion.

Les deux rapports diminuent avec l'augmentation de la température de conversion. Cela indique une extension de la délocalisation du nuage d'électrons π d'autant plus importante que la température est élevée. Cependant, la différence majeure intervient entre 110°C et 180°C , les rapports évoluent faiblement entre 180°C et 300°C . A 110°C , la conjugaison est donc peu importante, notamment parce qu'il y a présence de défauts cis-vinyléniques (bande à 757 cm^{-1}) et probablement présence de défauts C-Cl (bande à 630 cm^{-1} attribuée au C-Cl ou à la vibration CH du cis-vinylène).

IV.2 Étude en fonction de la dilution

Le spectre d'absorption IR d'un film très fin réalisé à partir du précurseur fortement dilué (1/20) et converti à 300°C est présenté figure 3.17. Le spectre de l'échantillon fin est difficile à extraire étant donné la faible épaisseur traversée comparée à celle du substrat de silicium sur laquelle la couche est déposée.

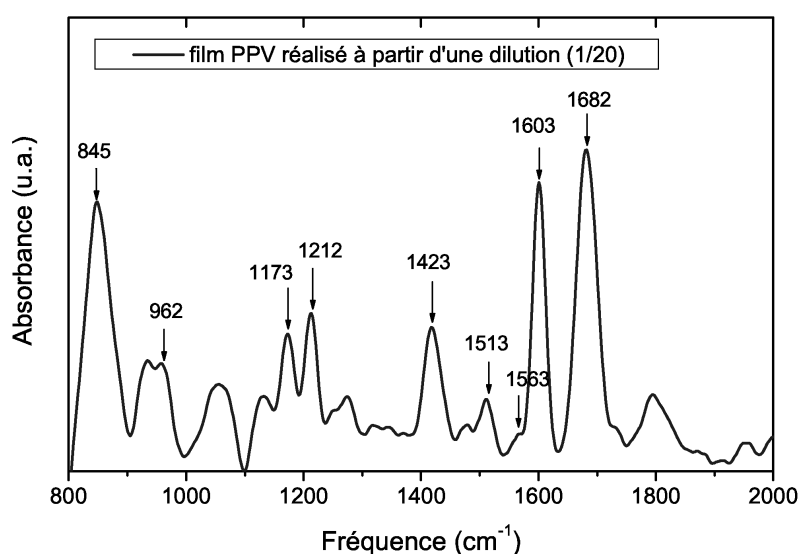


FIG. 3.17 – Spectre FTIR d'un film mince réalisé à partir d'une solution de précurseur fortement diluée (1/20) et converti à 300°C.

Tout d'abord, certaines bandes caractéristiques du PPV sont observables, ce sont les bandes situées à 845 cm^{-1} , à 962 cm^{-1} , les bandes à 1173 et 1212 cm^{-1} dues aux déformations dans le plan de CH para-phénylène, à 1423 cm^{-1} , à 1513 cm^{-1} et à 1603 cm^{-1} (voir tableau des attributions). La bande à 1603 cm^{-1} , due à l'élongation du phényle correspond normalement à un mode inactif en IR. Le fait que celle-ci soit très intense pour le film réalisé à partir d'une dilution (1/20) indique un degré d'imperfection, de désordre dans la couche mince. De plus, la bande à 962 cm^{-1} attribuée aux déformations CH transvinyle diminue fortement comparée au film épais converti à 300°C dans la partie précédente, indiquant des défauts venant interrompre la double liaison vinyle. Ensuite, une bande à 1682 cm^{-1} attribuée aux défauts carbonyles est également très intense. Ce qui n'était pas le cas pour les échantillons réalisés sans dilution dans la partie précédente. Les couches très mince réalisées à partir d'une forte dilution semblent donc très sensibles à l'oxydation et relativement désordonnées, comparées aux films épais. L'oxygène pénètre plus facilement dans tout le volume d'une couche fine que d'une couche épaisse, il provient de l'atmosphère ambiante et diffuse de la surface vers l'intérieur

de la couche en cassant les doubles liaisons vinyliques.

L'équipe de Rothberg a observé [205] une telle évolution d'intensité des raies pour des films de PPV ayant subi une oxydation sous flux d'air. Ces évolutions de pic permettent donc de comprendre dans ce cas qu'il y a proportionnellement plus de groupements carbonyles dans un échantillon fin que dans un échantillon épais. Ces groupes pourraient être en partie responsables du raccourcissement des chaînes conjuguées, ce qui expliquerait le pic du désordre intense à 1603 cm^{-1} et la faible intensité de la bande à 962 cm^{-1} .

IV.3 Étude des composites PPV/SWCNT

La figure 3.18 présente les spectres de films composites PPV/SWCNT convertis à 300°C pour des concentrations massiques de 0% (PPV standard), 2% et 32%.

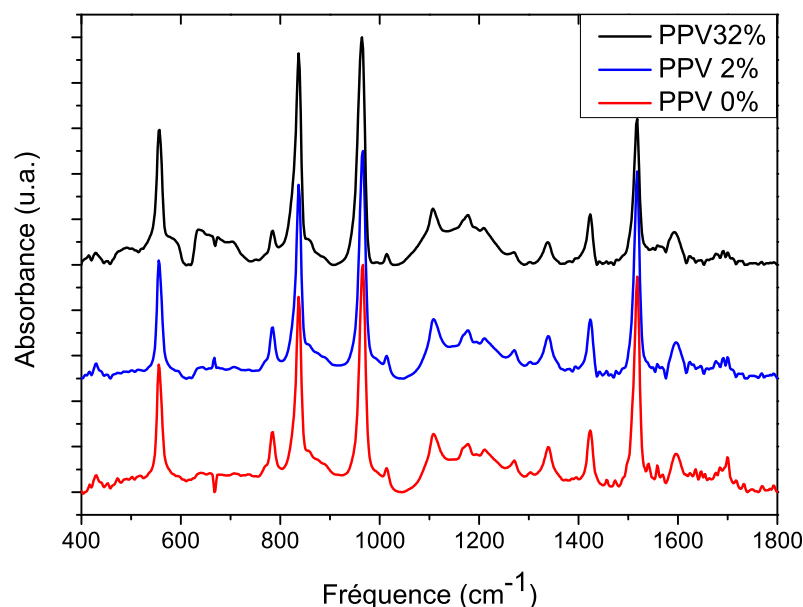


FIG. 3.18 – Spectres FTIR de films composites PPV/SWCNT convertis à 300°C avec des concentrations de 0%, 2% et 32%.

Tout d'abord, les bandes caractéristiques du PPV sont observées. On n'observe pas de bandes à 1019 et 1055 cm^{-1} , ce qui indique que les groupement THT ont été éliminés quelle que soit la concentration en SWCNT. La bande à 1594 cm^{-1} caractéristique de l'élongation du phényle devient légèrement plus intense avec le pourcentage en SWCNT, ce qui indique un certain degré de désordre dans la couche avec l'introduction des nanotubes.

La raie à 1690 cm^{-1} caractéristique du groupement carbonyle est absente, quelle que soit la concentration en nanotubes. Il semble donc qu'il n'y ait pas d'oxydation des couches.

Les rapports $\frac{A_{1268}}{A_{965}}$ et $\frac{A_{1017}}{A_{837}}$ sont calculés et le tableau 3.12 regroupe les valeurs obtenues en fonction de la concentration en nanotubes de carbone.

Pourcentage massique en SWCNT	$\frac{A_{1268}}{A_{965}}$	$\frac{A_{1017}}{A_{837}}$
32%	0,0309	0,0343
16%	0,0314	0,0418
8%	0,0389	0,0425
4%	0,0414	0,0479
2%	0,0451	0,0608
1%	0,0551	0,0556
0%	0,0572	0,0706

TAB. 3.12 – Rapports d'intensité des bandes IR $\frac{A_{1268}}{A_{965}}$ et $\frac{A_{1017}}{A_{837}}$ des films de PPV en fonction du pourcentage massique de SWCNT introduit dans la matrice.

Les deux rapports diminuent légèrement avec l'augmentation de la concentration en SWCNT dans la matrice PPV. Ceci semble indiquer que la conjugaison du PPV augmente légèrement lors de l'introduction des SWCNT. Pourtant, les études spectroscopiques précédentes (photoluminescence et absorption optique) semblaient clairement montrer la tendance inverse.

La comparaison du rapport des bandes pour le PPV n'a de sens que dans le cas de l'approximation d'une configuration planaire des chaînes de polymère. L'ajout des SWCNT dans la solution du polymère précurseur induit des modifications profondes sur les chaînes de PPV après la conversion. Dans les segments conjugués, les cycles phényles consécutifs ont tendance à s'écarter du plan de la chaîne du fait des contraintes stériques et des défauts engendrés par le réseau des nanotubes. Cette non-planarité rend impossible la comparaison des rapports d'intensité des bandes IR.

V Diffusion Raman

V.1 Étude du PPV standard

L'intensité des bandes de diffusion Raman dépend de la fréquence d'excitation. Lorsque l'énergie d'excitation se situe dans la bande d'absorption optique $\pi \rightarrow \pi^*$, l'intensité diffusée est exaltée, la condition de résonance est réalisée. Les propriétés de luminescence du PPV ne permettent pas de travailler aux longueurs d'onde situées dans le bleu-vert (457,9 nm, 488 nm, 514,5 nm), le signal fort de luminescence masquant l'effet Raman. En revanche, la longueur d'onde 363,8 nm, bien qu'elle

soit située dans la bande d'absorption, permet l'obtention des spectres Raman due à un important décalage en énergie avec le signal de photoluminescence. De plus, les raies à 647,1 et 676,4 nm permettent de travailler en condition de pré-résonance. Finalement, la raie à 1064 nm donne des spectres Raman du PPV hors-résonance. La figure 3.19 présente les spectres Raman obtenus pour un film de PPV standard converti à 300°C obtenus pour différentes longueurs d'onde d'excitation allant du proche Infra-Rouge à l'UV : (a) 1064 nm, (b) 676,4 nm, (c) 647,1 nm et (d) 363,8 nm.

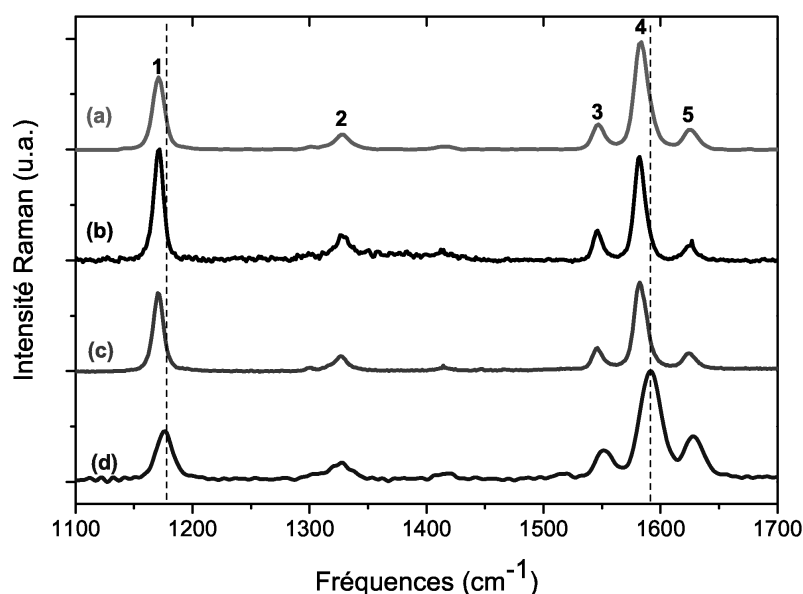


FIG. 3.19 – Spectres Raman d'un film de PPV converti à 300°C obtenus pour différentes longueurs d'onde d'excitation λ_{exc} .

Les fréquences des bandes Raman les plus intenses, qui sont dues aux vibrations d'élongation des liaisons vinyles et du cycle phényle, subissent un léger décalage vers les basses fréquences quand la longueur d'onde d'excitation augmente. Elles sont situées pour $\lambda_{exc} = 1064\text{ nm}$ à 1171, 1330, 1547, 1584 et 1626 cm^{-1} et leurs attributions sont données dans le tableau 3.13.

Une bande peu intense apparaît également dans les spectres à 1414 cm^{-1} . Cette bande est induite par des défauts de symétrie [206].

L'intensité relative des bandes Raman changent par contre en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Particulièrement, les rapports des bandes I_{1171}/I_{1584} (ou I_1/I_4) et I_{1547}/I_{1626} (ou I_3/I_5) diminuent lorsque λ_{exc} diminue. Les intensités données I correspondent à l'aire obtenue pour chaque bande après déconvolution à l'aide de fonctions de Voigt (non présentées). Les valeurs des rapports sont données dans le tableau 3.14.

f	Fréquence ω_f	Attribution
1	1171 cm^{-1}	Élongation C-C + torsion C-H du cycle phényle
2	1330 cm^{-1}	Élongation C=C + torsion C-H du groupe vinyle
3	1547 cm^{-1}	Élongation C=C du cycle phényle
4	1584 cm^{-1}	Élongation C-C du cycle phényle
5	1626 cm^{-1}	Élongation C=C du groupe vinyle

TAB. 3.13 – Attributions des bandes du spectre Raman du PPV.

λ_{exc}	I_1/I_4	I_3/I_5
1064 nm	0,568	1,015
676,4 nm	0,937	1,499
647,1 nm	0,735	1,029
363,8 nm	0,343	0,551

TAB. 3.14 – Rapports des bandes I_1/I_4 et I_3/I_5 obtenus pour des spectres de diffusion Raman d'un film de PPV converti à 300°C en fonction de la longueur d'excitation.

Pour la raie $\lambda_{exc} = 1064$ nm, le rapport ne suit pas l'évolution observée dans le cas des trois autres longueurs d'onde excitatrices. Ceci est probablement dû au fait que cette longueur d'onde est totalement hors-résonance.

L'étude Raman d'oligomères de PPV de différentes longueurs montre que ces deux rapports diminuent lorsque la longueur n de l'oligomère diminue [176, 206]. Un léger décalage des bandes Raman vers les basses fréquences lorsque n diminue est également observé. Les rapports I_1/I_4 et I_3/I_5 sont sensibles à la longueur de conjugaison et permettent donc de suivre l'évolution de celle-ci.

Ainsi, en diminuant la longueur d'onde excitatrice, les rapports diminuent. Cela montre que l'on est en résonance avec des segments conjugués de plus en plus courts.

V.2 Étude en fonction de la température de conversion

Seules les raies à 676,4 nm, 647,1 nm et 363,8 nm ont été utilisées durant l'étude pour être à chaque fois au plus près de la résonance et pouvoir comparer les différentes longueurs d'excitation en fonction de la température de conversion.

La spectroscopie de diffusion Raman donne une idée sur la longueur de conjugaison car certains modes actifs en Raman sont sensibles à la délocalisation du nuage électronique [207]. Ce couplage est analysé en utilisant la théorie ECC "effective conjugation coordinate" et permet de comprendre le léger décalage dans le bleu ou l'évolution du rapport d'intensité des bandes lorsque la conjugaison augmente.

Des spectres Raman de films de PPV convertis à différentes températures ont été obtenus pour :

1. $\lambda_{exc} = 363,8 \text{ nm}$ (voir figure 3.20)
2. $\lambda_{exc} = 647,1 \text{ nm}$ (voir figure 3.21 à gauche)
3. $\lambda_{exc} = 676,4 \text{ nm}$ (voir figure 3.21 à droite)

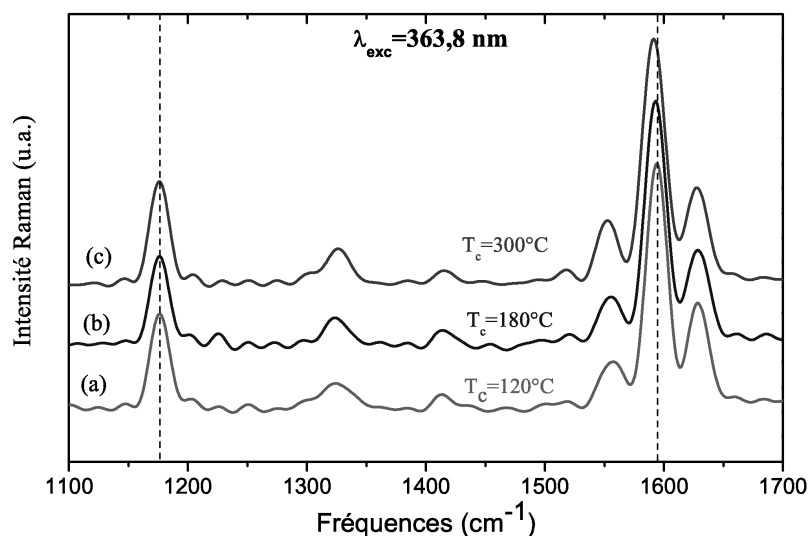


FIG. 3.20 – Spectres Raman du PPV pour différentes températures de conversion avec $\lambda_{exc} = 363,8 \text{ nm}$.

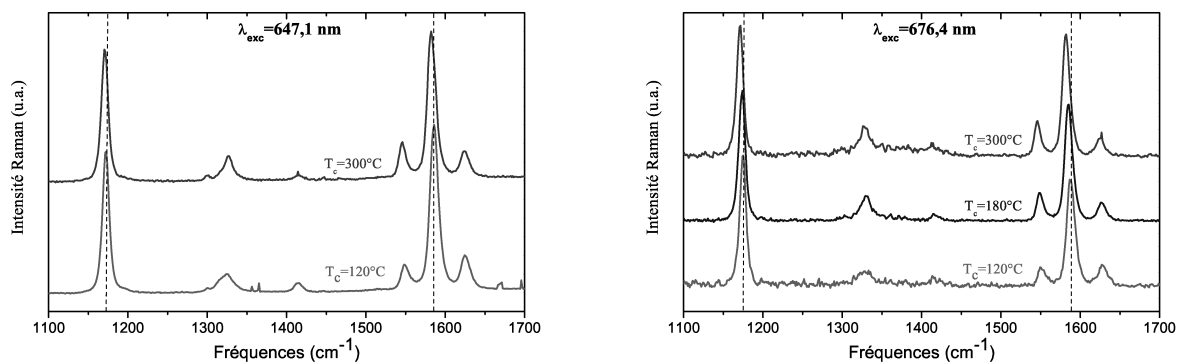


FIG. 3.21 – Spectres Raman du PPV pour différentes températures de conversion avec $\lambda_{exc} = 647,1 \text{ nm}$ (à gauche) et $\lambda_{exc} = 676,4 \text{ nm}$ (à droite).

On observe une évolution des intensités relatives des bandes Raman en fonction de la température de conversion ou de la longueur d'onde d'excitation choisie. De plus, un léger décalage vers les basses fréquences apparaît lorsque la température de conversion augmente ou lorsque λ_{exc} augmente. Ces spectres ont été déconvolués par des fonctions de Voigt et les rapports d'intensité sont calculés en

divisant les aires de ces fonctions. Le tableau 3.15 donne les valeurs de rapport obtenues en fonction de la température de conversion et de la longueur d'excitation.

λ_{exc}	I_1/I_4	I_3/I_5
PPV converti à 300°C		
363,8 nm	0,343	0,677
647,1 nm	0,735	1,029
676,4 nm	0,937	1,499
PPV converti à 180°C		
363,8 nm	0,301	0,405
647,1 nm		
676,4 nm	0,947	1,282
PPV converti à 110°C		
363,8 nm	0,332	0,411
647,1 nm	0,687	0,595
676,4 nm	0,903	0,628

TAB. 3.15 – Rapports des bandes I_1/I_4 et I_3/I_5 obtenus pour des spectres de diffusion Raman de films de PPV convertis à différentes longueur d'onde en fonction de la longueur d'excitation.

On remarque une diminution des deux rapports lorsque la température de conversion diminue, quelle que soit la longueur excitatrice. Ce comportement traduit une modification du nuage électronique π , qui est de moins en moins délocalisé. De plus, on observe bien que quelle que soit la température de conversion, les rapports d'intensité diminuent lorsque la longueur excitatrice diminue.

Cette évolution de rapport est un bon critère pour l'évaluation de la conversion du PPV [208]. Plus la température de conversion augmente, plus les deux rapports augmentent, ce qui traduit une délocalisation du nuage électronique π , d'où une plus grande longueur de conjugaison effective.

V.3 Étude en fonction de la dilution

Sur la figure 3.22 (à droite) sont présentés les spectres Raman de film de PPV tous convertis à 300°C mais préparés à partir de dilutions différentes du précurseur : dilution (1/4), (1/10), (1/20). La longueur excitatrice est $\lambda_{exc} = 363,8\text{ nm}$, on est donc en condition de résonance Raman. On observe la diminution d'intensité des rapports $I(1174)/I(1586)$ (I_1/I_4) et $I(1551)/I(1627)$ (I_3/I_5) de l'échantillon (1/4) à l'échantillon (1/20). La courbe de la figure 3.22 (à gauche) montre ces évolutions des rapports.

Ce comportement est la conséquence dans les différents films d'une évolution de distribution pondérée des segments courts par rapport aux segments longs [209]. Ceci caractérise, selon le modèle bimodale d'E. Mulazzi, une diminution de la conjugaison effective dans le polymère conjugué lorsque la dilution initiale du précurseur déposée augmente.

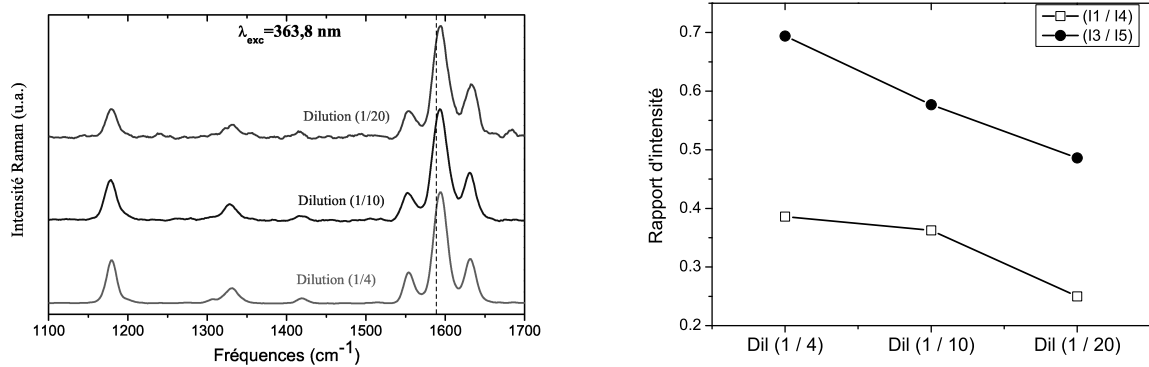


FIG. 3.22 – Spectres Raman de films de PPV convertis à 300°C (à gauche) et leurs rapports d'intensité (à droite) en fonction de la dilution du précurseur du PPV, $\lambda_{exc} = 363,8 nm$

V.4 Étude en fonction du pourcentage massique de SWCNT

V.4.a Étude des nanotubes de carbone bruts

La spectroscopie de diffusion Raman est particulièrement adaptée à l'étude des nanotubes de carbone. Elle permet d'identifier les nanotubes selon certaines caractéristiques (métalliques ou semi-conducteurs, isolés ou en fagots, ...). Le signal Raman est très aisé à obtenir pour ces nanostructures car il y a toujours certains types de tube dont la diffusion Raman entre en résonance avec la longueur d'onde excitatrice utilisée et donne des intensités exaltées.

Quatre modes principaux sont observés sur les spectres Raman de nanotubes de carbone [210,211], comme présentés sur la figure 3.23.

Les vibrations du mode de respiration radiale ou RBM (radial breathing mode), qui sont situées entre 100 et 400 cm^{-1} , sont caractéristiques des nanotubes monofeuillets. Ce mode, de symétrie A_{1G} , est totalement symétrique. L'intensité de ces vibrations est très sensible aux conditions de résonance et l'intensité des spectres dans ce domaine varie donc selon la longueur d'onde d'excitation utilisée. Les nanotubes en résonance sont ceux dont les transitions E_{ii} entre singularités de Van Hove correspondent à l'énergie d'excitation du laser λ_{exc} . Le diagramme de Kataura [212], qui relie les énergies de transition électronique E_{ii} aux diamètres des nanotubes permet, en fonction de λ_{exc} , d'obtenir les diamètres des nanotubes sondés (voir figure 3.24).

Les diamètres s'obtiennent à partir d'une relation du type :

$$\omega = \frac{A}{d} + B \quad (3.11)$$

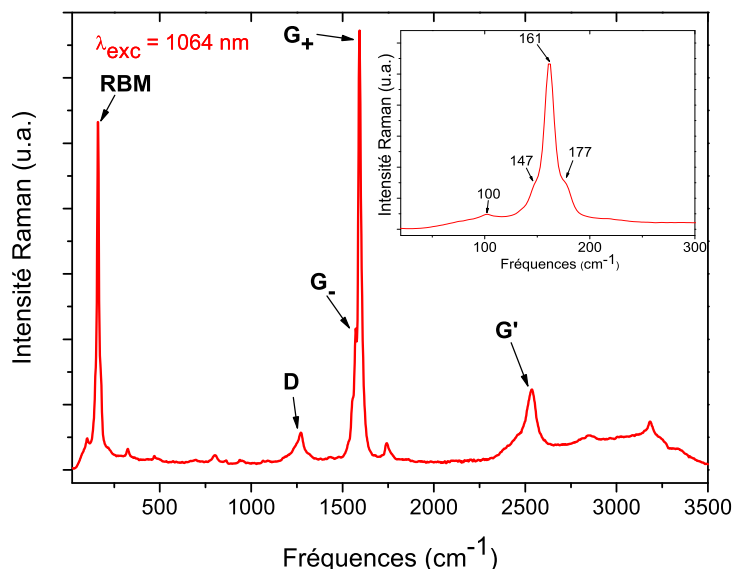


FIG. 3.23 – Spectre Raman obtenu pour les SWCNT synthétisés par la méthode arc électrique avec $\lambda_{exc}=1064$ nm. L'encart présente un agrandissement de la partie aux basses fréquences.

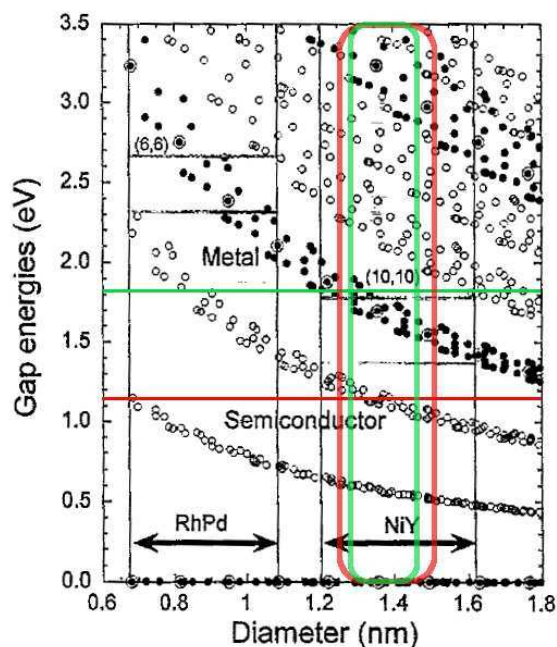


FIG. 3.24 – Diagramme de Kataura [212]. Les conditions de résonance sont obtenues pour les nanotubes qui sont excités par l'énergie symbolisée par une ligne (rouge pour 1064 nm et verte pour 676,4 nm). Les rectangles rouge et vert indiquent les diamètres sondés dans le cas des SWCNT obtenus par arc électrique.

avec ω la fréquence de la bande en cm^{-1} , d le diamètre du nanotube en nm. Les valeurs de A et B obtenus pour des nanotubes isolés peuvent changer selon les équipes, Bachilo et coll. ont obtenu : $A=223,5\text{ }cm^{-1}$ et $B=12,5\text{ }cm^{-1}$ [213], Lefrant et coll. : $A=223,8\text{ }cm^{-1}$ et $B=0\text{ }cm^{-1}$. On utilisera pour cette étude les valeurs de Lefrant et coll.. Ces modes sont sensibles à l'environnement des nanotubes : isolés, en fagot [214,215], enrobés dans une matrice polymérique [216]. Cet environnement tend généralement à durcir le mode de vibration, donc à le décaler vers les hautes fréquences.

La bande D située vers $1280\text{ }cm^{-1}$ est attribuée au désordre au sein du matériau dû principalement à la présence de carbone amorphe hybridé sp^3 , ou à des défauts de structure des nanotubes.

La bande G située autour de $1590\text{ }cm^{-1}$, attribuée à l'élongation de la liaison C-C, présente deux épaulements. Cette bande est issue des modes tangentiels du plan de graphène (de symétrie E_{2g}). Dans le cas des nanotubes de carbone, cette bande se décompose en deux pics : G_+ et G_- . Cette levée de dégénérescence a été expliquée par la prise en compte de la courbure de la feuille de graphène. Le profil de cette bande est sensible aux caractères semi-conducteur ou métallique des nanotubes en résonance. Pour les nanotubes métalliques, les deux pics G_+ et G_- sont fins et bien distincts. Par contre, pour un nanotube métallique, le mode G_- s'élargit et donne au mode G un aspect très asymétrique [210].

La bande G' située vers $2600\text{ }cm^{-1}$ est de même nature que la bande D. C'est une bande de second ordre qui apparaît à une fréquence double de celle-ci.

Seuls les nanotubes monoparoïs produits par arc électrique sont utilisés pour les études de films composites PPV/SWCNT.

Le spectre des SWCNT bruts obtenu pour une longueur d'onde d'excitation de 1064 nm (figure 3.23) présente des bandes G fines et symétriques : les tubes sondés à cette longueur d'onde sont semi-conducteurs. De plus, l'observation des modes RBM révèle des bandes à 100, 147, 161 et 177 cm^{-1} qui donnent à l'aide de la formule donnée plus haut des diamètres compris entre 1,26 et 1,52 nm (sauf pour la bande peu intense à 100 cm^{-1} qui donne un diamètre de 2,2 nm). Ceci est tout à fait cohérent avec le diagramme de Kataura où l'on observe que les tubes sondés à cette longueur d'onde pour de tels diamètres sont semi-conducteurs (ligne rouge pour $\lambda_{exc}=1064\text{ nm}$ et cadre rouge qui englobe les diamètres obtenus sur la figure 3.24).

En revanche, pour $\lambda_{exc}=676,4\text{ nm}$, le spectre des nanotubes bruts présente une bande G fortement asymétrique, caractéristique de nanotubes métalliques (voir figure 3.25). Les bandes RBM situées à 152, 162, 170 et 174 cm^{-1} nous donnent des diamètres compris entre 1,29 et 1,47 nm. Encore une fois, le diagramme de Kataura confirme la résonance pour cette longueur d'onde et ces diamètres avec des nanotubes métalliques (ligne verte pour $\lambda_{exc}=676,4\text{ nm}$ et cadre vert qui englobe les diamètres obtenus sur la figure 3.24).

Les spectres des composites qui suivent proviennent en partie de l'étude menée par Hassan Aarab

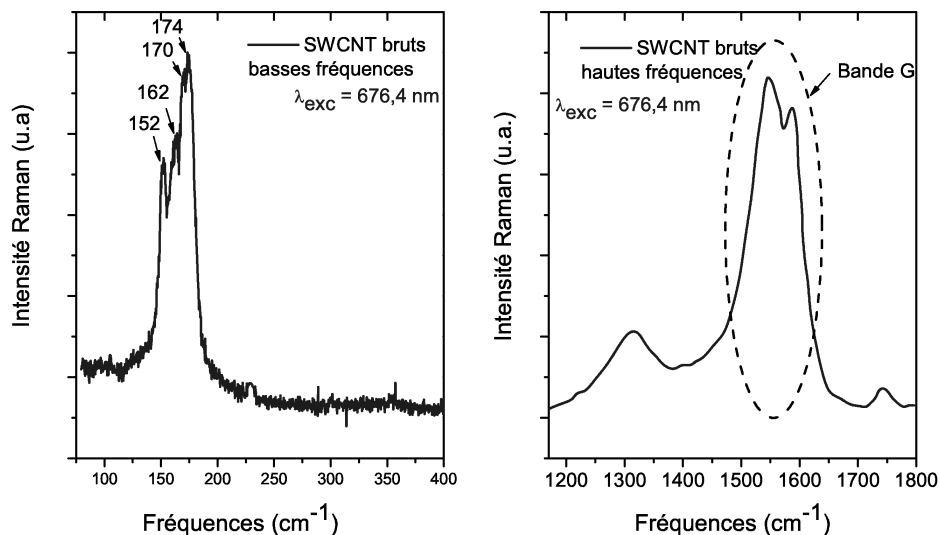


FIG. 3.25 – Spectre Raman obtenu pour les SWCNT synthétisés par la méthode arc électrique avec $\lambda_{exc} = 676 \text{ nm}$. La partie de gauche présente le domaine basses fréquences, la partie de droite le domaine hautes fréquences.

durant sa thèse au sein de l'équipe.

V.4.b Étude sur les composites de PPV en résonance avec les nanotubes semi-conducteurs pour $\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$

La figure 3.26 (à gauche) présente les spectres Raman obtenus pour les film composites PPV/SWCNT en fonction du pourcentage massique de nanotubes introduits.

A cette longueur d'onde, on est totalement hors-résonance avec le PPV. De ce fait, même pour des faibles concentrations de SWCNT, le spectre du PPV disparaît totalement au profit de celui des nanotubes. La partie située aux "hautes fréquences" n'évolue pas beaucoup en fonction du pourcentage, en revanche la partie située aux "basses fréquences" donne des informations sur l'environnement des nanotubes de carbone. En effet on observe sur la figure 3.26 (à droite) deux bandes situées à 166 cm^{-1} et 179 cm^{-1} dont les intensités relatives évoluent en fonction du taux de nanotubes de carbone. La bande à 179 cm^{-1} voit son intensité augmenter lorsque le pourcentage de SWCNT introduit dans la matrice augmente.

La fréquence du mode de respiration dans cette région est modifiée par les interactions de Van der Waals entre tubes qui provoquent généralement un décalage vers les hautes fréquences. En comparant avec l'étude menée par Bendiab et coll. [154], on peut considérer que la bande située à 179 cm^{-1} est

révélatrice de la présence de fagots de nanotubes et que celle-ci voit son intensité augmenter avec le pourcentage de ces nanotubes introduits dans la matrice car l'état d'agrégation de ceux-ci augmente.

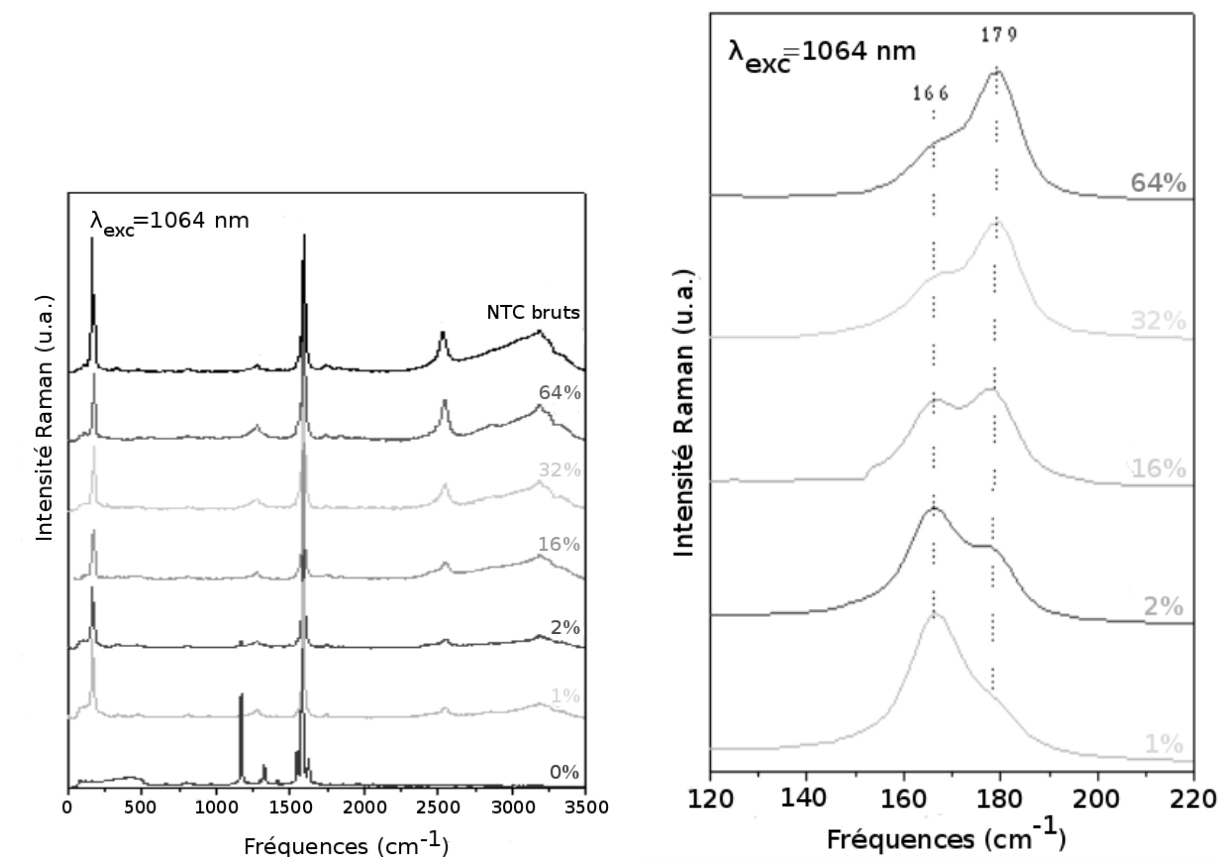


FIG. 3.26 – Spectres de diffusion Raman des composites PPV/SWCNT pour $\lambda_{exc} = 1064nm$, régions hautes fréquences (à gauche) et basses fréquences (à droite).

V.4.c Étude sur les composites de PPV en résonance avec les nanotubes métalliques pour $\lambda_{exc} = 676,4nm$

La figure 3.27 (à gauche) présente les spectres Raman obtenus sur les films composites PPV/SWCNT pour différentes concentrations en nanotube.

On observe bien pour des concentrations faibles la présence des cinq bandes principales attribuées au PPV et situées à 1174, 1340, 1550, 1586 et 1625 cm^{-1} .

Avec l'augmentation du pourcentage massique, la bande D attribuée aux défauts et au désordre des structures graphitiques voit sa contribution augmenter en intensité vers 1300 cm^{-1} . De plus la bande G, avec son aspect asymétrique caractéristique des nanotubes métalliques, vient masquer le signal triplet du PPV entre 1500 et 1700 cm^{-1} . D'un autre côté, on observe la diminution progressive de la bande située à 1174 cm^{-1} attribuée au PPV. Cet effet est dû à la diminution de la conjugaison

effective dans le PPV et à la diminution progressive de la contribution relative du PPV dans le spectre Raman par rapport à celle des nanotubes [111].

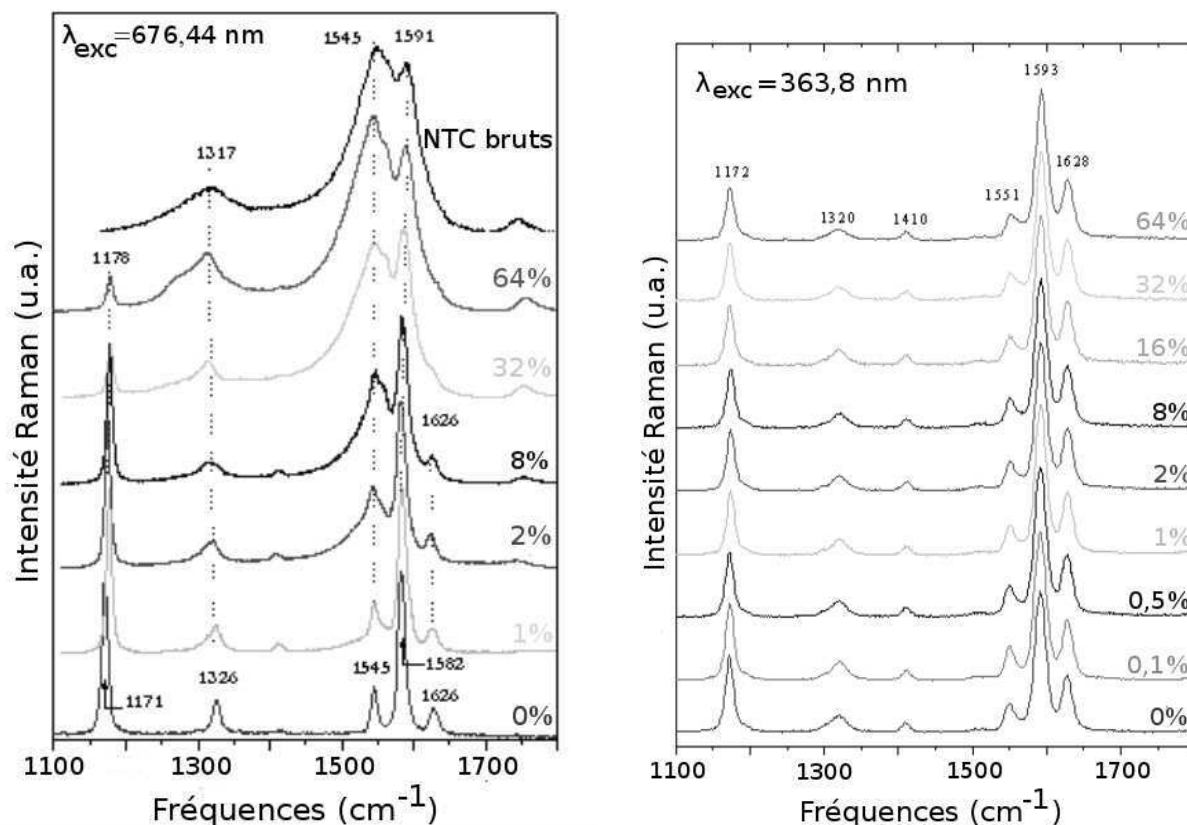


FIG. 3.27 – Spectres de diffusion Raman des composites PPV/SWCNT pour $\lambda_{exc} = 676,4nm$ (à gauche) et pour $\lambda_{exc} = 363,8nm$ (à droite).

V.4.d Étude sur les composites de PPV en résonance avec le PPV pour $\lambda_{exc} = 363,8nm$

La figure 3.27 (à droite) présente les spectres Raman obtenus sur les films composites PPV/SWCNT pour différentes concentrations.

A cette longueur d'onde d'excitation de 363,8 nm, la diffusion Raman est en résonance avec les transitions électroniques du PPV (cette longueur d'onde se situe dans la bande d'absorption du polymère). On n'observe que la contribution du PPV, le signal des nanotubes n'apparaît pas. Notamment, on constate l'absence de la bande D à 1300 cm^{-1} même pour des pourcentages massiques élevés. On peut donc suivre l'évolution des rapports d'intensité des bandes du PPV I_1/I_4 (I_{1174}/I_{1586}) et I_3/I (I_{1551}/I_{1627}) (voir figure 3.28). On observe une diminution de ces deux rapports lorsque le taux de nanotubes de carbone augmente. Ce comportement est similaire à celui obtenu en fonction de la température de conversion et indique une diminution de la conjugaison effective dans le PPV. Cet effet est aussi la signature de l'augmentation du pourcentage de segments courts relativement aux

segments longs dans la matrice [111].

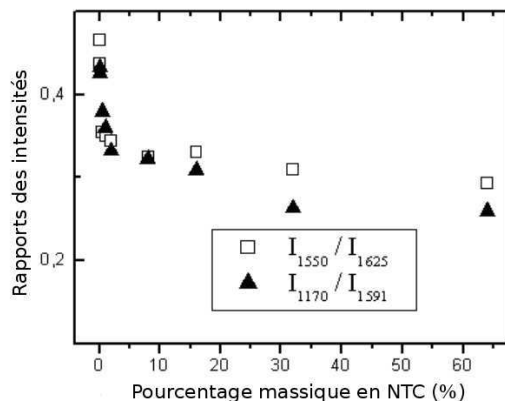


FIG. 3.28 – Rapports des intensités Raman pour $\lambda_{exc} = 363,8nm$ en fonction du pourcentage massique de NTC.

VI Conclusions

Finalement, de nombreux facteurs influencent la morphologie et la conjugaison effective dans le PPV. Ceux-ci ont des implications importantes pour les propriétés optiques du PPV.

Tout d'abord, élever la température de conversion du précurseur permet l'amélioration de la conjugaison du PPV et d'obtenir des structures plus denses où les chaînes sont plus compactées. Cela induit par contre une diminution du rendement quantique de luminescence.

Ensuite, augmenter au préalable la dilution du précurseur provoque la diminution des longueurs de conjugaison, accompagnée d'une destruction du polymère car les chaînes sont plus isolées les unes des autres. Cela permet des temps de vie plus longs et probablement des rendements quantiques améliorés, mais ces couches semblent posséder une concentration de défauts de conjugaison plus élevée sous atmosphère ambiante (observée en absorption IR). De plus la structure de ces films est très amorphe comme cela est montré par l'étude de diffraction des rayons X.

Finalement, introduire des nanotubes de carbone dans la matrice polymérique joue également un rôle destructurant tout comme la diminution de la température de conversion ou l'augmentation de la dilution. Cela induit une diminution de la longueur de conjugaison moyenne du PPV. Mais, contrairement aux deux autres paramètres d'études, l'introduction des SWCNT provoque une extinction de la luminescence et une diminution du rendement quantique de luminescence par dissociation des charges.

CHAPITRE 4

Propriétés optiques des nanofibres de PPV

LORS de ce chapitre sont étudiées les propriétés optiques des nanofibres de PPV. Les différents résultats obtenus pour ces nanofibres seront systématiquement comparés à ceux obtenus pour les films de PPV dans le chapitre précédent. Ici, le paramètre de synthèse principalement étudié pour l'élaboration des nanofibres de PPV par "wetting template" est la dilution du précurseur qui, comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre 2, permet de contrôler la morphologie des nanofibres élaborées dans les membranes PC. Quand cela sera possible, des études seront parallèlement menées sur les nanofibres de PPV synthétisées dans les membranes d'alumine. Ce chapitre portera également sur l'élaboration et l'étude spectroscopique des nanofibres composites PPV/SWCNT. Les principaux résultats seront discutés, comme dans le chapitre 3, en terme de longueur de conjugaison des chaînes et d'organisation des segments à l'intérieur des nanofibres.

I Absorption optique(UV-Vis-NIR)

Les nanofibres étudiées en absorption optique sont exclusivement synthétisées à l'aide des membranes PC. La membrane d'alumine ne laisse pas passer les rayonnements UV-VIS-NIR car elle absorbe et diffuse la lumière. De plus l'étude en-dehors de ces membranes pose des problèmes de pollution dus aux nanostructures d'alumine qui sont créées par gravure à la soude de la membrane. Ainsi, les nanofibres étudiées sont synthétisées à la température de 110°C, qui n'est pas la température optimale pour la conversion du PPV (voir chapitre précédent).

I.1 Étude in situ, à l'intérieur des membranes PC en fonction de la dilution du précurseur

Les nanofibres de PPV sont tout d'abord étudiées à l'intérieur des membranes PC. Pour cela, un spectre de référence est réalisé sur une membrane PC vierge chauffée à 110°C. Le spectre d'absorption optique de celle-ci est montrée figure 4.1 (à gauche).

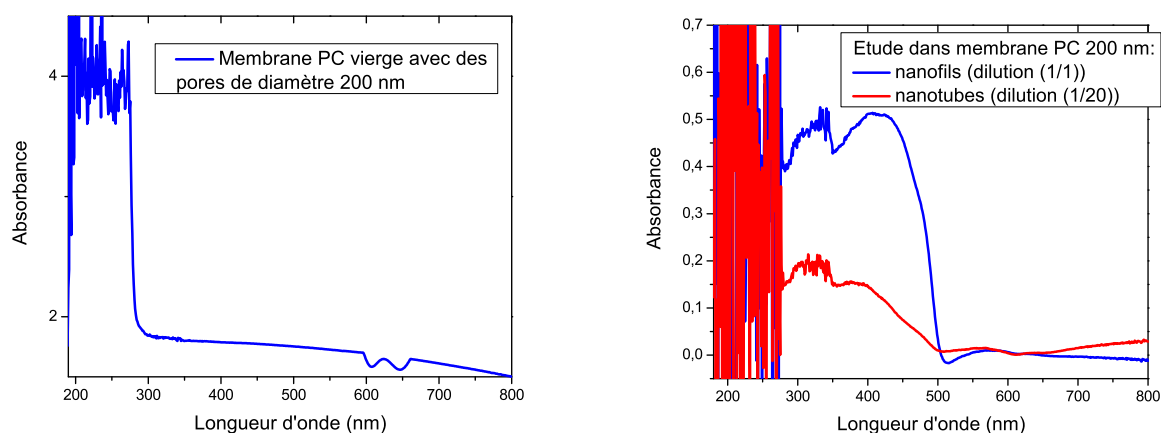


FIG. 4.1 – A gauche : spectre d'absorption optique de référence de la membrane PC servant de ligne de base pour l'étude in situ des nanofibres. A droite : spectres d'absorption optique de nanofils PPV issus de l'imprégnation du précurseur dilué (1/1) et de nanotubes de PPV issus de l'imprégnation du précurseur dilué (1/20), membrane PC de diamètre de pores 200 nm.

On observe que la membrane PC laisse relativement bien passer le rayonnement visible mais que son absorption sature dans l'UV à partir de 275 nm. Cela permet donc d'observer la bande principale d'absorption optique du PPV située à basse énergie (voir figure 4.1 à droite).

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, l'imprégnation d'une membrane PC par la solution de précurseur avec dilution (1/1) permet la synthèse de nanofils de PPV pleins majoritairement, tandis que l'imprégnation de membrane PC par une solution de précurseur fortement dilué (1/20) permet la synthèse exclusive de nanotubes de PPV. Ce changement de morphologie est étudié dans un premier temps à l'intérieur des membranes PC, in situ, afin d'éviter toute manipulation qui pourrait modifier la structure des nanofibres.

La figure 4.1 (à droite) présente les spectres d'absorption optique des nanofils et des nanotubes de PPV à l'intérieur de la membrane PC. La bande d'absorption optique $\pi \rightarrow \pi^*$ du PPV est bien définie. Nous remarquons que pour les nanofils, celle-ci est plus développée vers les basse énergie (grandes longueurs d'onde). La synthèse sans dilution dans la membrane PC semble mieux convertir le PPV.

I.2 Étude en dehors des membranes PC en fonction de la dilution du précurseur

La figure 4.2 présente les spectres d'absorption optique de nanofils et de nanotubes de PPV issus d'une membrane possédant des diamètres de pores de 200 nm (respectivement NF200 et NT200) et un spectre de nanofils de PPV issus d'une membrane possédant des diamètres de pores de 50 nm (NF50). Ces spectres sont réalisés en-dehors de la membrane PC. Les nanofibres sont déposées sur un substrat de silice et nettoyées du PC en utilisant la technique présentée au chapitre 2.

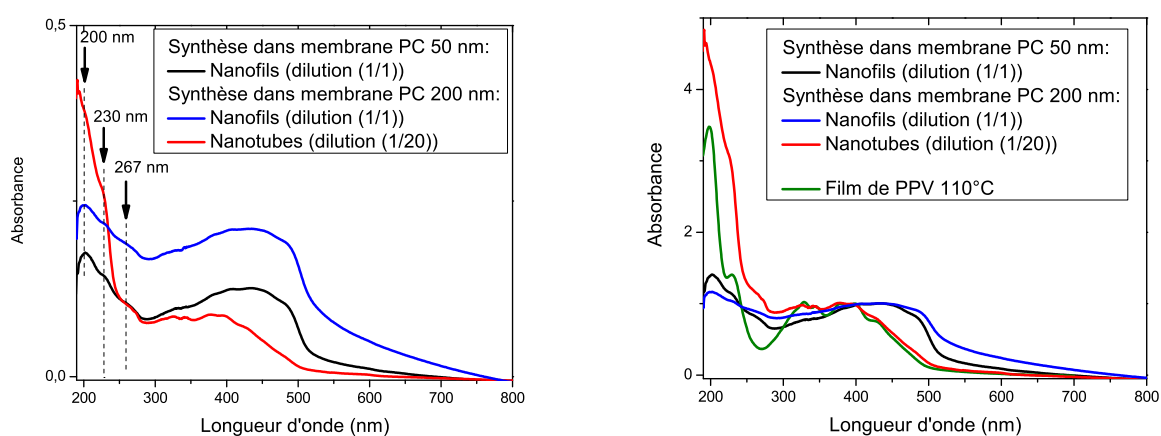


FIG. 4.2 – Spectres d'absorption optique pour des nanofils et des nanotubes de PPV issus de membrane PC 200 nm et de nanofils de PPV issus de membrane PC 50 nm ; étude faite en-dehors des membranes PC. A gauche : spectres non normalisés ; à droite : spectres normalisés contenant également le spectre d'un film PPV converti à 110°C.

Tout d'abord, les spectres de NF200 et de NT200 sont tout à fait comparables aux basses énergies à ceux obtenus sur la figure 4.1 (à droite), cela montre que l'élimination du PC à l'aide du dichlorométane ne perturbe pas les spectres d'absorption optique des nanofibres de PPV.

Les spectres non normalisés (figure 4.2 à droite) montrent que l'évolution des intensités générales est cohérente avec l'épaisseur et le diamètre des nanofibres, $I(\text{NT200}) < I(\text{NF50}) < I(\text{NF200})$. Les NT200 présentent des épaisseurs de tube très faibles. Les NF50 ont des diamètres plus petits que les NF200. Les spectres présentent tous une bande à 200 nm due aux excitons de Frenkel localisés sur le cycle phényle et la bande à 230 nm. C'est la preuve qu'il reste quelques groupements soufrés, la synthèse se faisant à 110°C (bien que le soufre ne soit détecté qu'en proportion extrêmement faible en EDX, comme nous l'avons vu dans le chapitre 2). On observe que la bande située à 267 nm due aux transitions $L \rightarrow D^*$ et $D \rightarrow L^*$ apparaît pour les NF200, les NF50 et les NT200 qui sont convertis à 110°C ; alors que pour les films de PPV, celle-ci n'apparaît qu'à partir d'une température de conversion de 180°C (voir chapitre 3). De plus, pour NF200 et NF50, la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ est bien plus

développée vers les grandes longueurs d'onde. Ces observations semblent indiquer que la conversion des NF s'effectue mieux dans les membranes de PC que pour les NT, ce qui permet une meilleure délocalisation des excitons sur des chaînes plus conjuguées de PPV. L'apparition de la bande située à 267 nm pour les nanofibres dès 110°C montre une augmentation des effets interchaînes [173] en comparaison avec les films de PPV convertis à 110°C.

Afin de comparer avec un film de PPV converti à 110°C, les spectres sont tous normalisés au maximum de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ située à basse énergie. Ils sont présentés sur la figure 4.2 (à droite).

Le film de PPV 110°C se superpose relativement bien avec le spectre de NT200. Il est clair que les spectres de NF200 et de NF50 se rapprochent davantage d'un spectre d'absorption optique d'un film de PPV 300°C que du film de PPV 110°C. La synthèse en milieu confiné pour les structures pleines semble permettre de mieux compacter les chaînes de polymère, ce qui permet une meilleure extension-délocalisation du système conjugué π .

La comparaison des spectres normalisés obtenus sur NF200 en solution dans le dioxane et le film de PPV 110°C (La figure 4.3) permet également de se rendre compte de la bonne conversion des NF200.

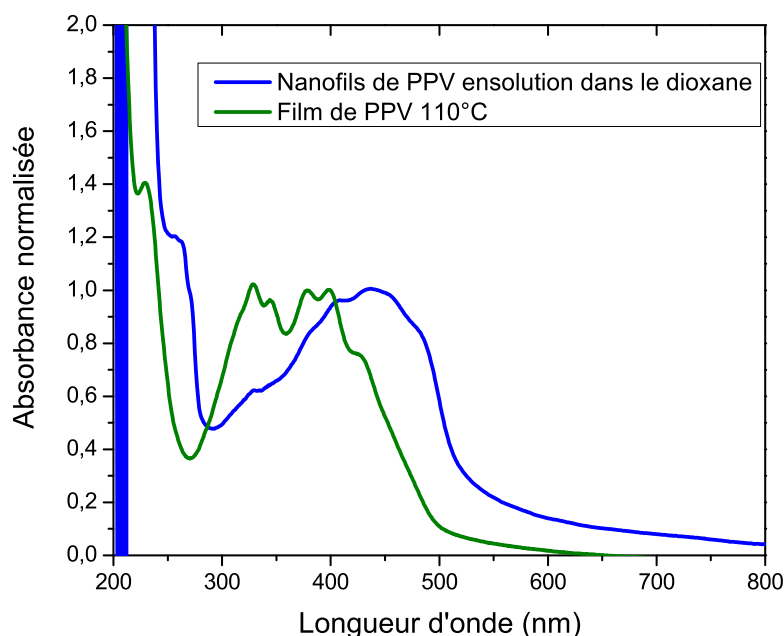


FIG. 4.3 – Spectre d'absorption optique de NF200 en solution dans le solvant dioxane, comparé avec le spectre du film de PPV 110°C.

I.3 Étude dans le proche-infra rouge (NIR)

L'article de Fernandes et coll. [217] présente une étude en fonction du dopage chimique de film de PPV. Les spectres d'absorption optique réalisés dans les régions UV/Vis/NIR permettent d'observer les bandes polaroniques et bipolaroniques qui apparaissent au cours de ce dopage. Ces bandes proviennent de sous-niveaux d'énergie qui prennent naissance à l'intérieur de la bande interdite du polymère. Elles vont donc être observées en-dessous de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ du PPV, c'est-à-dire après 535 nm, jusque dans le proche IR.

La figure 4.4 (à gauche) présente trois spectres d'absorption optique tirés de l'article de Fernandes pour lesquels le PPV a été dopé à l'aide de trois espèces chimiques différentes : I_2 , $FeCl_3$, H_2SO_4 . Les bandes polaroniques sont décrites dans le schéma de la figure 4.4 (à droite).

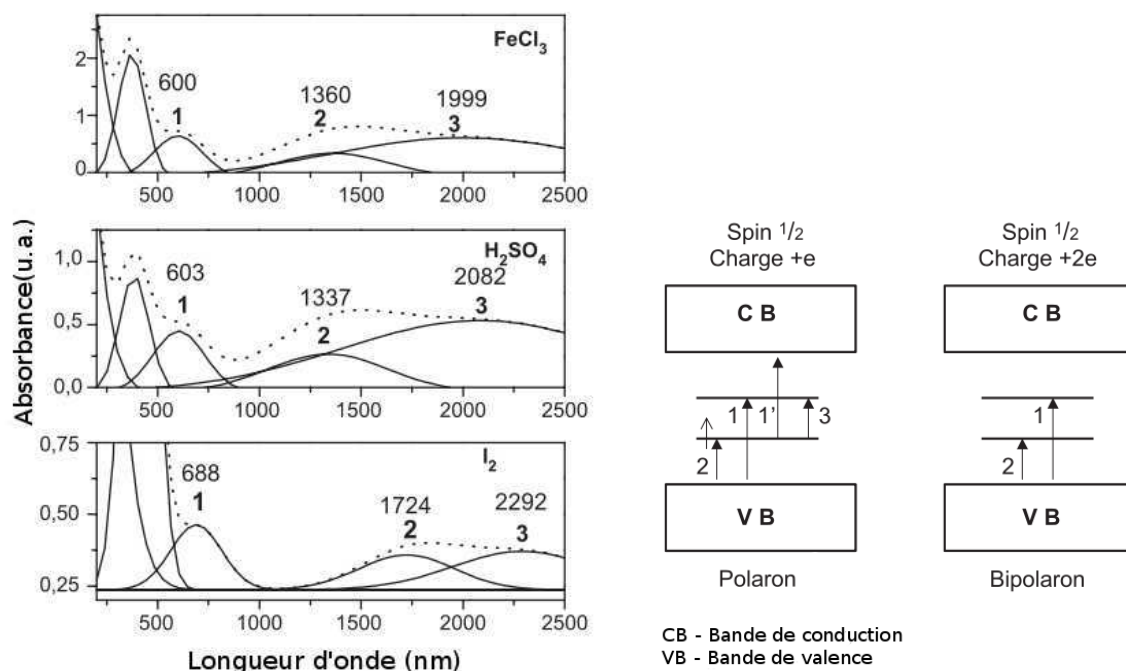


FIG. 4.4 – A gauche : spectres d'absorption optique et leurs pics de déconvolution pour des films de PPV dopés avec : I_2 sous forme de vapeur (en bas); 0,12 M $FeCl_3$ dans du nitrométhane (au milieu) et H_2SO_4 concentré (en haut). Les bandes polaroniques et bipolaroniques sont indiquées par les chiffres 1, 2 et 3. A droite : représentation schématique des transitions optiques dues aux espèces polaroniques et bipolaroniques (les transitions 1 et 1' ont la même énergie [217]).

Sans rentrer dans les détails de cette étude, celle-ci permet de clairement identifier les bandes polaroniques et bipolaroniques qui apparaissent dans les spectres d'absorption optique.

la figure 4.5 présente les spectres d'absorption optique normalisés au maximum d'intensité de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ pour les NF200 et les NT200. Les spectres sont enregistrés jusqu'à 2500 nm pour observer l'apparition éventuelle de bandes polaroniques ou bipolaroniques.

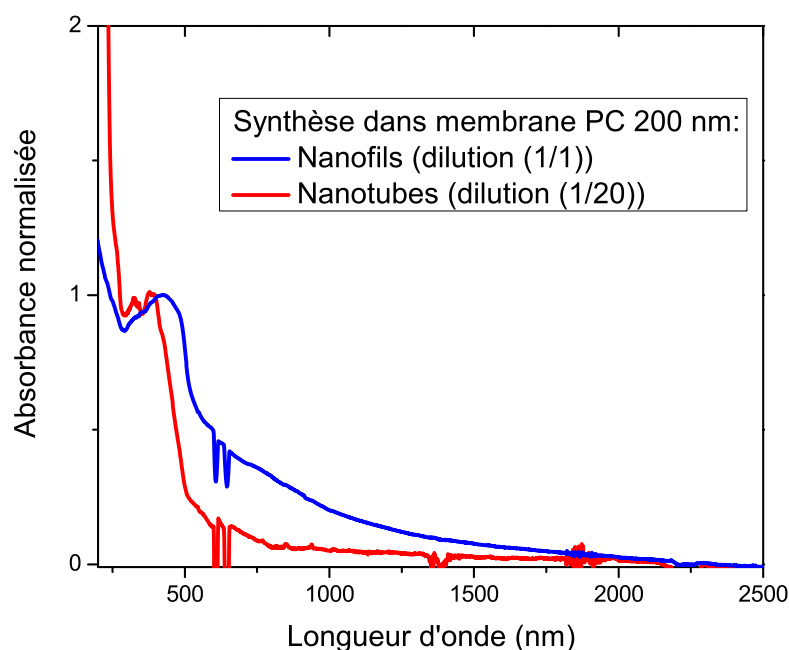


FIG. 4.5 – Spectres d'absorption optique pour les NT200 et les NF200 dans la partie visible-NIR.

On observe pour les NF200 l'apparition d'un épaulement situé vers 590 nm, ce qui correspond à la transition 1 ou 1' de l'étude de Fernandes et coll.. Cette bande n'apparaît pas pour les films de PPV non dopés, quelle que soit leur température de conversion, ni pour les NT200. L'origine de cette bande qui semble provenir d'une espèce polaronique n'est pour l'instant pas comprise.

Cette étude d'absorption optique sur les nanofibres de PPV permet d'obtenir les conclusions suivantes. Tout d'abord on obtient des spectres de PPV qui sont comparables à ceux obtenus sur les films de PPV. Ensuite, le fait de retirer la membrane de PC par la méthode explicitée dans le chapitre 2 ne semble pas affecter la structure des segments conjugués dans ces nanofibres. Pour une dilution importante, les nanofibres présentent des spectres comparables à un film de PPV 110°C tandis que pour des nanofibres issues d'une dilution (1/1), les nanofils semblent avoir des segments conjugués plus longs comme l'indique l'extension de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ vers les grandes longueurs d'onde. De plus l'apparition dès 110°C de la bande située aux alentours de 270 nm quelles que soient les nanofibres, alors qu'elle n'apparaît qu'à partir de 180°C pour les films de PPV, révèle des effets interchaînes plus importants. On notera également que pour les nanofils, il y a apparition d'une bande vers 590 nm, probablement due à une espèce polaronique, cette bande restant pour l'instant incomprise.

II Photoluminescence stationnaire

II.1 L'étude des nanofibres dans les membranes PC est-elle possible ?

Lors de l'imprégnation des membranes de polycarbonate par du précurseur du PPV, un film de surface semble se former en périphérie de la membrane, au bord du joint (étude MEB du chapitre 2). Ce film de surface n'est par contre pas observé au centre des membranes car les pores sont visibles. Cependant, ce film peut exister. Une étude est réalisée afin de montrer que la contribution de la PL du film de surface est soit absente, soit négligeable par rapport au signal de PL issu des nanofibres de PPV.

Deux cartographies de PL sont présentées (émission : 420 nm–650 nm ; excitation : 260–400 nm) : cartographie d'une membrane de pores 200 nm (figure 4.6 gauche) contenant du PPV et cartographie d'un film de PPV (figure 4.6 droite).

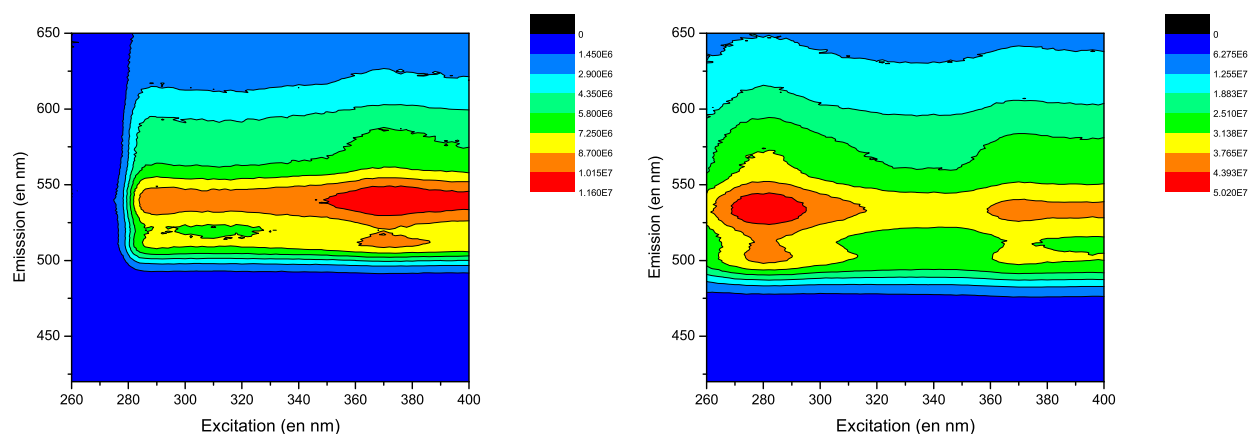


FIG. 4.6 – Cartographies de PL.

On constate visuellement que le profil d'émission d'un film de PPV reste approximativement identique quelle que soit la longueur d'excitation entre 270 nm et 400 nm. En revanche, pour la cartographie réalisée dans la membrane contenant du PPV, quasiment aucune émission n'intervient en-deçà de la longueur d'onde excitatrice de 285 nm. Cette baisse importante d'intensité proche de l'extinction est due à l'absorption dans l'UV de la membrane PC qui minimise l'émission des nanofibres de PPV présentes dans celle-ci (voir paragraphe précédent). On peut donc conclure que la contribution du film de surface est négligeable.

Les deux schémas suivants (figure 4.7) permettent de décrire les deux cas extrêmes qui vont être étudiés :

1. cas 1 : membrane PC remplie de PPV, peu ou pas de film de surface,

2. cas 2 : le polymère n'est pas rentré, film de surface important.

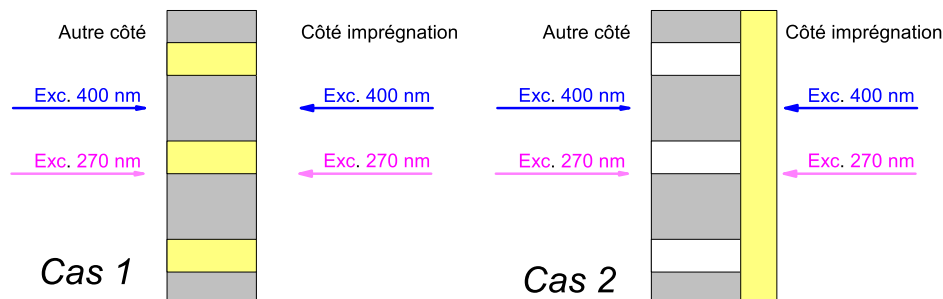


FIG. 4.7 – Deux cas de figure pour une bonne et une mauvaise imprégnation du précurseur dans les pores.

Une première étude de PL a été réalisée sur plusieurs échantillons afin de discriminer la contribution du film de surface du PPV présent sur les membranes et la contribution des nanofibres de PPV présentes dans les membranes. La méthodologie est la suivante : pour chaque échantillon, on réalise deux spectres exactement au même endroit à 270 nm en excitation et à 400 nm en excitation. Ces deux spectres sont réalisés deux fois dans le cas des membranes : du côté de l'imprégnation du précurseur et sur la face opposée.

Suite à ces mesures, pour une même longueur d'onde d'émission, l'intensité est mesurée, ce qui permet de relever les valeurs a_1 et a_2 . a_1 correspond au rapport de l'intensité à 400 nm I_1 sur l'intensité à 270 nm I_2 (du côté de l'imprégnation pour les membranes). a_2 correspond au même rapport pour l'excitation effectuée sur la face opposée (avec I_3 et I_4).

Un exemple de mesure est donné sur la figure 4.8 et le tableau 4.1 donnent les valeurs a_1 et a_2 pour les différents échantillons analysés.

Nom de l'échantillon	a_1	a_2
Membrane de 50 nm, dilution (1/1)	6.8	5.9
Membrane de 50 nm, dilution (1/4)	7.7	7.2
Membrane de 50 nm, dilution (1/10)	9.4	6.2
Membrane de 200 nm, dilution (1/4)	8	10.6
Membrane de 200 nm, dilution (1/10)	10	6.4
Film de PPV converti à 110°C	1.4	
1memb	0.97	12
2memb	1.6	16.6

TAB. 4.1 – Mesures de rapport a_1 et a_2 en fonction de l'échantillon étudié.

Sur ce tableau, on remarque que les coefficients a_1 et a_2 sont compris entre 6 et 10 environ pour les membranes alors que pour le film de PPV converti à 110°C le rapport entre les deux intensités de PL n'est que de 1,4. Cela est en accord avec ce qui avait été expliqué pour les cartographies. Le

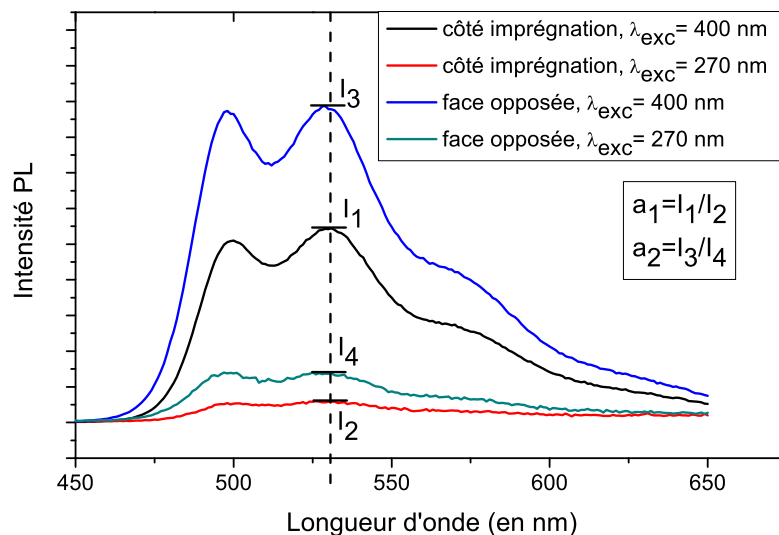


FIG. 4.8 – Mesures de PL selon la face éclairée pour $\lambda_{exc} = 270$ et 400 nm d'une membrane PC contenant des nanotubes issus d'une dilution (1/20) du précurseur.

rayonnement UV ne pénètre presque pas dans la membrane car il est absorbé par celle-ci, on a donc des intensités beaucoup moins importantes que pour une excitation à 400 nm. Cela montre bien que l'intensité PL reçue provient en grande partie des fibres qui se trouvent à l'intérieur de la membrane.

Une seconde étude est réalisée sur deux membranes, que l'on nommera 1memb et 2memb, qui subissent une mauvaise imprégnation. C'est-à-dire que toute la matière déposée (ou presque) reste en surface et ne pénètre pas dans les pores. Ceci est confirmé par l'étude au MEB (non présentée ici) où l'on observe seulement après dissolution du PC un épais film de PPV mais aucune nanofibre. Les valeurs de a_1 et a_2 corroborent cette observation : a_1 est très proche de 1 et se rapproche de la situation du film converti à 110°C , le PPV luminesce autant pour $\lambda_{exc} = 270$ nm que pour $\lambda_{exc} = 400$ nm. a_2 est par contre très grand car l'excitation de 270 nm (contrairement à l'excitation de 400 nm) ne traverse pas (ou presque pas) la membrane, le film de PPV situé de l'autre côté ne parvient donc pas à être excité.

De plus, une différence est à faire entre ces deux membranes : à l'excitation 270 nm du côté opposé à l'imprégnation, le spectre de PPV ne se distingue pas du bruit de fond pour l'échantillon 1memb alors qu'il s'observe parfaitement pour 2memb (figure 4.9). Ceci s'explique par la différence d'épaisseur des membranes : 1memb est une membrane d'épaisseur $10\ \mu\text{m}$ et 2memb une membrane d'épaisseur $5\ \mu\text{m}$, l'UV parvient difficilement à franchir cette épaisseur et encore moins une épaisseur supérieure.

Pour les autres membranes, les quatre spectres normalisés ont normalement le même profil,

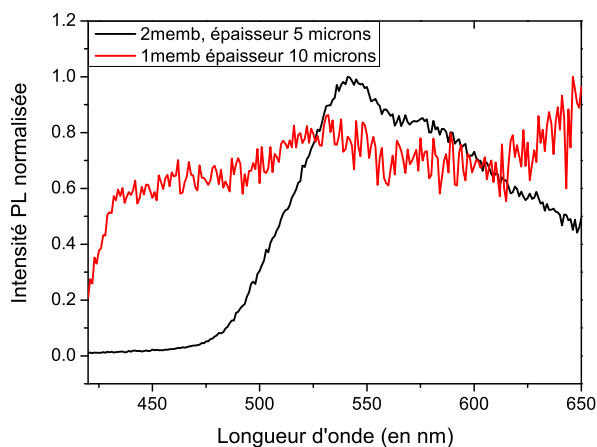


FIG. 4.9 – Spectres de PL normalisés au maximum d'intensité de 1memb et 2memb, $\lambda_{exc} = 270$ nm.

l'exemple est donné avec la normalisation sur la seconde bande de la membrane de 200 nm imprégnée d'une solution de précurseur de dilution (1/1) (figure 4.10).

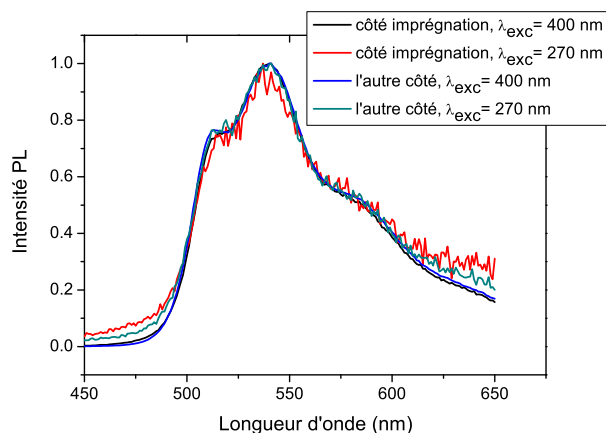


FIG. 4.10 – Spectres de PL normalisés sur la deuxième bande de la membrane de 200 nm imprégnée d'une solution de précurseur de dilution (1/1).

D'après l'étude menée, il paraît vraisemblable de dire que le film de surface, s'il existe, ne semble pas avoir de contribution notable pour la PL de membrane PC contenant du PPV. Des conditions extrêmes de préparation (1memb et 2memb) permettent de rendre compte de la contribution d'un tel film lorsqu'il est important et qu'il n'y a pas eu imprégnation dans les pores. Les quatre mesures d'intensité qui permettent d'obtenir a_1 et a_2 paraissent donc importantes pour chaque échantillon synthétisé afin de quantifier l'importance d'un éventuel film de surface (qui apparaîtra normalement du côté de l'imprégnation).

II.2 Étude des nanofibres de PPV in situ, dans la membrane PC

Les nanostructures sont étudiées à l'intérieur des membranes de PC. La figure 4.11 présente les spectres de photoluminescence stationnaire obtenus avec différentes concentrations de précurseur pour deux diamètres de pores de membrane de 200 nm et 50 nm. Les spectres sont réalisés avec une excitation de 400 nm. Pour la synthèse réalisée avec la solution mère (diluée (1/1)), trois pics principaux sont observés à 515 nm (2,406 eV), 540 nm (2,296 eV) et 580 nm (2,137 eV) (notés respectivement 1, 2 et 3).

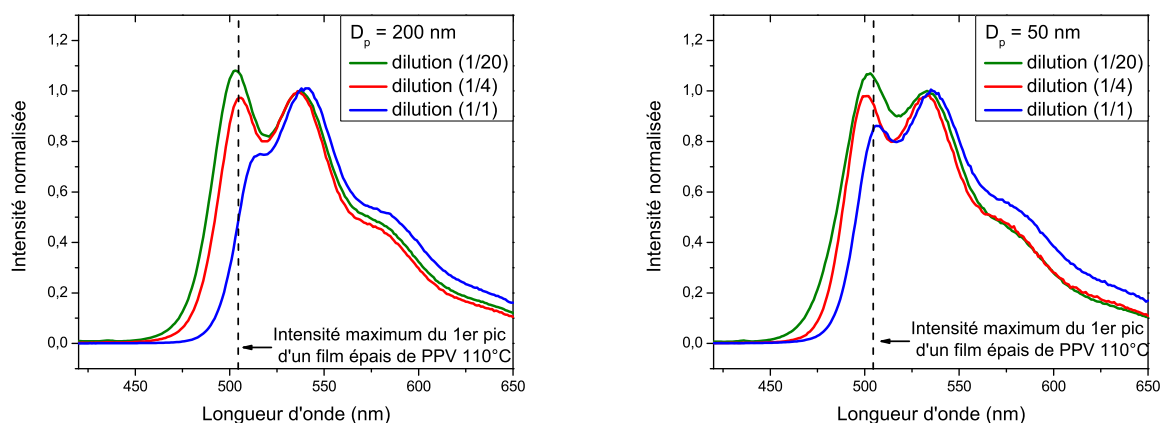


FIG. 4.11 – Spectres de photoluminescence des nanofibres de PPV dans la membrane de PC obtenues en variant la dilution du précurseur et le diamètre des pores : 200 nm à gauche et 50 nm à droite. L'intensité maximum du pic 1 d'un film épais de PPV converti à 110°C avec dilution (1/1) est indiquée, $\lambda_{exc} = 400$ nm.

L'augmentation de la dilution du précurseur entraîne une augmentation de l'intensité relative de la bande 1 par rapport à la bande 2. De plus, un décalage vers le bleu est clairement observé avec l'augmentation de la dilution ou en diminuant la taille des pores de 200 nm à 50 nm.

Cette tendance est comparable à celle obtenue dans l'étude de la dilution dans le cas des films. Il semble que dans les nanofils, les chaînes soient mieux compactées et forment des états agrégés. Tandis que pour les nanotubes formés par la dilution importante du précurseur, les chaînes présentent davantage d'états isolés.

La localisation de la première bande du film PPV 110°C est indiquée sur les spectres de la figure 4.11. Il apparaît que les échantillons issus de la dilution (1/20) (avec les deux diamètres) ont leur première bande qui coïncide avec celle du film de PPV 110°C. Il y a par contre un décalage vers le rouge entre les spectres du film de PPV 110°C et des nanofils synthétisés en environnement confiné dans les pores, surtout pour les diamètres de 200 nm. Ce décalage permet de mettre en

évidence une meilleure conjugaison des chaînes dans les pores lorsque le précurseur est peu dilué (1/1).

II.3 Étude des nanofibres en-dehors de la membrane PC

La membrane de PC est retirée et les nanofibres sont déposées sur un substrat de silice. La figure 4.12 présente à gauche les spectres de PL obtenus sur les nanofils synthétisés avec un précurseur dilué (1/1) et à droite les nanotubes synthétisés avec un précurseur dilué (1/20), issus des membranes de PC 200 nm. Chaque figure contient trois spectres de PL obtenus pour $\lambda_{exc} = 400$ nm :

1. Spectre bleu : nanofibres sans PC
2. Spectre vert : nanofibres dans la membrane de PC
3. Spectre rouge : référence du film épais converti à 110°C

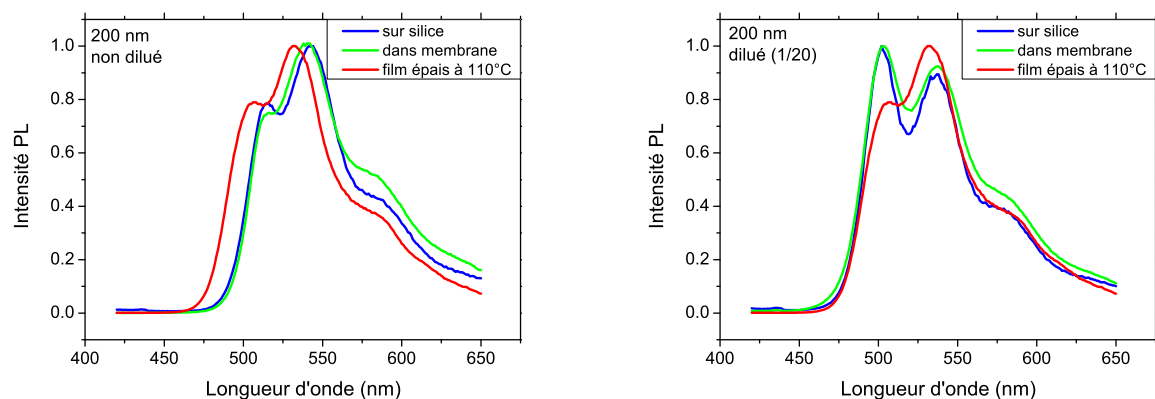


FIG. 4.12 – Spectres de PL de nanofibres de PPV issues de membrane PC 200 nm avec une dilution du précurseur de (1/1) (à gauche) et de (1/20) (à droite), $\lambda_{exc} = 400$ nm.

Sur les deux figures, les spectres avec ou sans PC se superposent parfaitement. Il n'y a visiblement aucune influence, comme il a été montré précédemment, du film de surface de PPV (s'il existe). De plus, la membrane de PC ne semble n'avoir aucun effet sur la forme du spectre d'émission du PPV, il n'y a pas d'effet de réabsorption.

L'effet de décalage vers le rouge déjà observé dans les membranes pour des nanofibres synthétisées sans dilution supplémentaire du précurseur avec $D_p=50$ ou 200 nm est également clairement observé ici pour les nanofils issus de membrane PC 200 nm déposés sur silice (figure 4.12 à gauche). Les chaînes de polymère semblent mieux s'organiser, mieux se compacter sans dilution à l'intérieur d'un milieu confiné que sur un simple film. Cet effet disparaît pour les grandes dilutions (figure 4.12 à droite).

II.4 Mesure des rendements quantiques

Le tableau 4.2 donne les valeurs obtenues pour les différentes nanofibres de PPV synthétisées dans les membranes de PC.

Échantillon	Rendement quantique Q_{PL}
Nanofibres (NF) de PPV formés dans PC 200 nm	
Nanofils dil(1/1)	29%
Nanotubes dil(1/20)	46%
Nanofibres (NF) de PPV formés dans PC 50 nm	
Nanofils dil(1/1)	35%
Nanotubes dil(1/20)	45%

TAB. 4.2 – Valeurs de rendement quantique de PL obtenues sur les nanofibres de PPV en fonction de la dilution du précurseur ou de la taille des pores de la membrane de PC.

En passant du nanofil au nanotube de PPV, on constate une forte augmentation du Q_{PL} . La valeur de 29% obtenue pour les nanofils synthétisés dans une membrane PC 200 nm correspond à celle obtenue pour un film converti à 110°C (30%), les nanofils étant également convertis dans le PC à une température de 110°C. Cette valeur est de 35% pour les nanofils synthétisés dans les membranes de PC 50 nm, le diamètre semble jouer un rôle sur l'efficacité de luminescence. En revanche, pour les nanotubes de PPV synthétisés à l'aide d'une dilution importante (1/20) du précurseur imprégné dans les pores d'une membrane PC (50 nm ou 200 nm), cette valeur atteint 46%. Ces rendements obtenus pour du PPV sont supérieurs à tous ceux obtenus durant cette étude. Cela vient confirmer l'étude de photoluminescence réalisée en fonction de la dilution du précurseur où l'on observe un décalage dans le bleu de l'émission avec l'augmentation de cette dilution. En effet, ce décalage vers les hautes énergies peut s'expliquer par la formation d'états isolés. Ces états isolés, provenant d'excitons créés sur des segments plutôt courts (car ils émettent à plus haute énergie) proviennent morphologiquement de la faible épaisseur des nanostructures mais également des conditions de préparation. Une très forte dilution entraîne une évaporation importante qui empêche la bonne organisation des chaînes de polymère et la formation de tels états isolés. Cela permet de limiter fortement la migration des excitations et donc d'augmenter le rendement quantique.

Ces résultats sur la formation d'états isolés dans les nanotubes de PPV pour une haute dilution ou sur le meilleur compactage des chaînes dans les nanofils formés sans dilution supplémentaire du précurseur (par rapport aux films) vont être étudiés plus en détail dans la partie suivante en utilisant la photoluminescence transitoire.

III Photoluminescence résolue en temps

III.1 Influence de la dilution sur les nanofibres dans la membrane PC

Les déclins de photoluminescence des nanostructures de PPV sont tout d'abord observés à l'intérieur des membranes de PC. La longueur excitatrice utilisée pour cette étude est $\lambda_{exc}=267$ nm. Deux échantillons sont préparés pour cette étude. Un premier est réalisé en déposant 200 μ l de précurseur non dilué (1/1) sur une membrane de PC de 200 nm de diamètre de pore. Le deuxième est réalisé en déposant 200 μ l de précurseur dilué (1/20) sur une membrane PC 200 nm. Les échantillons sont ensuite convertis à 110°C. La figure 4.13 présente à gauche les spectres de PL transitoires obtenus pour ces deux échantillons et à droite leur déclin (déclin de la bande 2, comme dans le chapitre 3). Sur la figure de droite sont également représentés les déclins obtenus pour des films de PPV convertis à 110°C élaborés à partir d'une dilution (1/1) et (1/20) du précurseur. La dilution (1/1) permet d'obtenir principalement des nanofils de PPV à l'intérieur des membranes PC tandis que la dilution (1/20) permet d'obtenir exclusivement des nanotubes (voir chapitre 2).

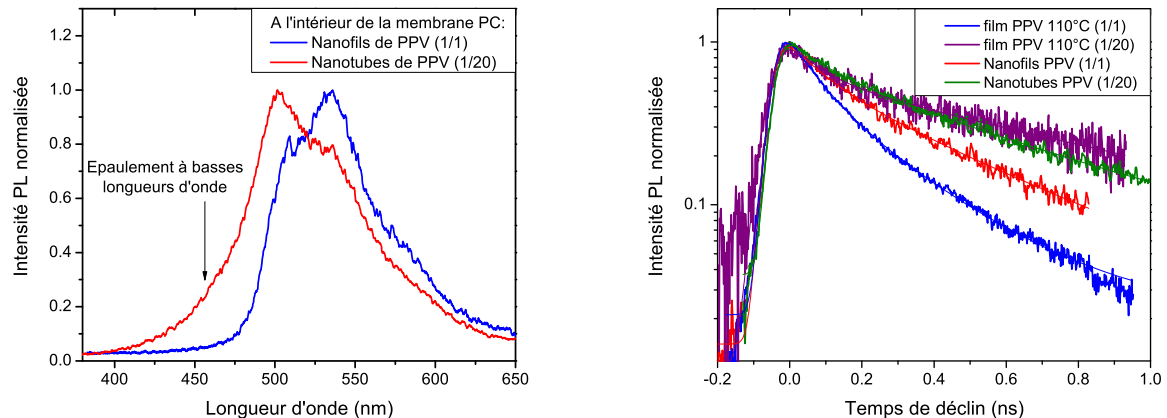


FIG. 4.13 – A gauche : spectres de PL de nanofils de PPV (issus de dilution (1/1) du précurseur) et de nanotubes de PPV (issus de dilution (1/20) du précurseur). A droite : Déclins de PL des nanofils et des nanotubes de PPV. Les nanofibres sont étudiées dans la membrane PC. Les déclins de film de PPV convertis à 110°C issus de dilutions (1/1) et (1/20) sont également ajoutés pour comparaison ; $\lambda_{exc}=267$ nm.

Spectralement, on observe la même évolution que celle présentée en photoluminescence stationnaire pour les nanofibres de PPV synthétisées dans les membranes PC en fonction de la dilution du précurseur. L'intensité relative de la bande 1 augmente par rapport à celle de la bande 2 lorsque la dilution augmente. De plus, on observe un décalage dans le bleu de ces deux bandes avec l'augmentation de la dilution (décalage de 4 nm). On observe également l'apparition d'un nouvel épaulement

aux basses longueurs d'onde (hautes énergies), aux alentours de 450 nm. Cet épaulement sera discuté en détail ultérieurement.

Le tableau 4.3 présente les résultats obtenus par la simulation des déclin à l'aide de deux exponentielles non couplées convoluées à l'impulsion.

	$P_1(\%)$	$P_2(\%)$	$\tau_1(\text{ps})$	$\tau_2(\text{ps})$	$\langle \tau \rangle (\text{ps})$
films de PPV convertis à 110°C					
Dilution (1/1)	28,8	71,2	80	256	205
Dilution (1/20)	8,2	91,8	88	625	581
Nanofibres de PPV convertis à 110°C					
Dilution (1/1)	16,1	83,9	95	412	361
Dilution (1/20)	9,2	90,8	94	519	477

TAB. 4.3 – Valeurs obtenues par la simulation des déclin de PL des films et des nanofibres de PPV incluses dans la membrane PC, synthétisés à 110°C, en fonction de la dilution du précurseur.

On remarque que les nanofils ont un déclin plus long que les films de PPV issus d'une dilution (1/1). Ceci est en accord avec l'étude de Kim et coll. réalisée sur des nanofils de PPV élaborées par CVD [218]. De plus, on observe que $\langle \tau \rangle$ augmente avec la dilution ou lorsque l'on passe de la morphologie nanofil à la morphologie nanotube. Cette évolution est en bon accord expérimental avec celle qui concerne le déclin des films en fonction de la dilution du précurseur. Pour les films comme pour les nanofibres, l'augmentation de la dilution a pour effet d'augmenter le poids et la durée de vie de la seconde exponentielle.

Le point essentiel de cette étude est l'apparition spectrale aux basses longueurs d'onde d'un épaulement. Cet épaulement n'avait pas été observé durant l'étude sur les films quelles que soit les conditions de synthèse ni en photoluminescence stationnaire. La photoluminescence stationnaire ne permet que de récupérer des signaux moyennés de luminescence sur quelques mm^2 (taille du faisceau lumineux exciteur). Le montage de photoluminescence résolu en temps, à l'aide de l'équipement confocal, permet de sonder plus localement le matériau, ici les nanotubes inclus dans la membrane de PC. Dans la suite de l'étude, les nanofibres seront observées en-dehors de la membrane, ce qui aura pour effet de révéler cette nouvelle bande située aux hautes énergies.

Les temps de vie moyens $\langle \tau \rangle$ obtenus pour les films convertis à 110°C pour une excitation de 267 nm sont légèrement différents de ceux obtenus pour une excitation de 400 nm (voir chapitre 3). Le film obtenu à partir d'une dilution (1/1) présente des $\langle \tau \rangle$ presque identiques (205 ps pour $\lambda_{exc}=267$ nm et 196 ps pour $\lambda_{exc}=400$ nm) tandis que celui obtenu à partir d'une dilution (1/20) présente un $\langle \tau \rangle$ plus important à 267 nm (581 ps contre 450 ps à 400 nm). Les dynamiques excitoniques peuvent évoluer avec la longueur d'onde excitatrice, c'est pourquoi il est important de toujours comparer les déclin de PL provenant d'une même longueur d'onde d'excitation.

III.2 Influence de la dilution et du diamètre des pores sur les nanofibres en-dehors de la membrane PC

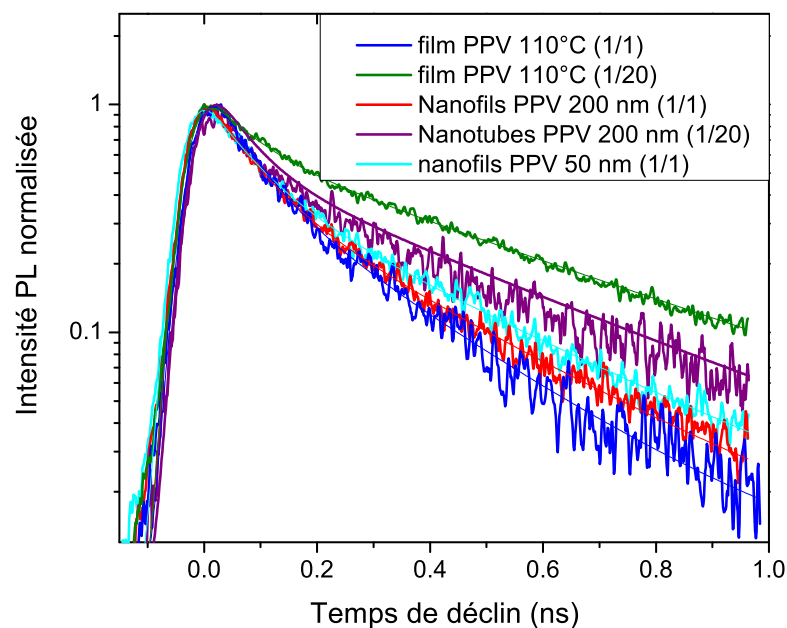


FIG. 4.14 – Déclins de PL de nanofibres de PPV en fonction du diamètre des pores de la membrane PC (50 et 200 nm) et en fonction de la dilution du précurseur ((1/1) et (1/20)). Les nanofibres sont étudiées déposées sur silice, en-dehors de la membrane PC. Les déclins de film de PPV convertis à 110°C issus de dilutions (1/1) et (1/20) sont également ajoutés pour comparaison ; $\lambda_{exc}=400$ nm.

L'étude est réalisée avec la longueur d'onde excitatrice $\lambda_{exc} = 400$ nm. Les échantillons sont préparés en fonction du diamètre des pores de la membrane de PC ou en fonction de la dilution (1/1) et (1/20). Pour chaque échantillon, 200 μ l de la solution précurseur (diluée (1/1) ou (1/20)) sont déposés sur la membrane de PC (avec des diamètres de pore de 50 ou 200 nm). Après évaporation, les échantillons sont tous convertis à 110°C puis la membrane de PC est retirée à l'aide du protocole décrit au chapitre 2. Les nanofibres sont déposées sur des substrats de silice. La figure 4.14 présente les déclins obtenus pour ces nanofibres. Sur la figure ont également été rajoutés les déclins obtenus au chapitre 3 des films convertis à 110°C issus des dilutions (1/1) et (1/20) du précurseur. Tous les déclins proviennent des bandes 2 des spectres de PL de chaque échantillon.

Le tableau 4.4 récapitule les valeurs obtenus par la simulation des déclins.

On observe, comme pour l'étude précédente réalisée avec $\lambda_{exc} = 267$ nm dans les membranes PC que les déclins des nanofils de PPV (issus d'une dilution (1/1) du précurseur) présentent des

	$Q_{PL}(\%)$	$P_1(\%)$	$P_2(\%)$	$\tau_1(\text{ps})$	$\tau_2(\text{ps})$	$\langle\tau\rangle(\text{ps})$	$\tau_R(\text{ps})$	$\tau_{NR}(\text{ps})$
films de PPV convertis à 110°C								
Dilution (1/1)	30	32	68	65	258	196	654	280
Dilution (1/20)		12,6	87,4	81	503	450		
Nanofibres de PPV convertis à 110°C, 200 nm								
Dilution (1/1)	29	30,5	69,5	75	309	238	820	334
Dilution (1/20)	46	20,5	79,5	65	423	350	761	648
Nanofibres de PPV convertis à 110°C, 50 nm								
Dilution (1/1) 35	27	73	79	347	275	785	422	

TAB. 4.4 – Valeurs obtenues par la simulation des déclins de PL de films et de nanofibres de PPV en-dehors de la membrane PC synthétisés à 110°C, en fonction de la dilution du précurseur.

$\langle\tau\rangle$ plus longs que pour un film 110°C (1/1) (238 ps pour les nanofils et 196 ps pour les films). La membrane de PC n'a donc pas de rôle important dans l'allure des déclins de PPV des nanofibres de PPV. L'augmentation de la dilution du précurseur et donc le passage d'une morphologie type nanofil à une morphologie type nanotube entraîne une augmentation de la durée de vie ($\langle\tau\rangle=350$ ps pour les nanotubes et 238 ps pour les nanofils.). Cependant, cette durée de vie reste inférieure à celle obtenue pour un film converti à 110°C issu d'une dilution (1/20). Kim et coll. ont montré que plus le diamètre des nanofibres de PPV synthétisées par CVD diminuent et plus le déclin augmente [218]. Dans notre cas, $\langle\tau\rangle$ n'augmente que très légèrement entre des nanofils issus de PC 200nm et ceux issus de PC 50 nm ($\langle\tau\rangle$ est de 238 ps pour les nanofils 200 nm et de 275 ps pour les nanofils 50 nm). Cela est probablement dû au fait que les études de Kim et coll. sont réalisées en solution, ce qui limite l'interaction des nanofibres entre elles, tandis que nos études ont toutes été faites sur des nanofibres en fagots déposées sur silice. Les effets intertubes peuvent donc avoir un rôle. De plus les nanofibres étudiées par Kim et coll. sont de diamètre 200 nm, 10 nm et 4 nm. Dans notre cas, les nanofibres ont des diamètres moyens de 270 nm (avec PC 200nm) et de 120 nm (avec PC 50nm); les diamètres sont peut-être trop importants pour qu'une différence importante dans les temps de vie de déclin apparaisse.

Finalement, on remarque que $\langle\tau\rangle$ augmente en suivant : film PPV 110°C (1/1) → nanofils PPV 200 nm → nanofils 50 nm → nanotubes PPV 200nm → film PPV 110°C (1/20). Cette évolution s'accompagne d'une augmentation du poids et de la durée de vie de la deuxième exponentielle, les déclins tendent à devenir mono-exponentiels, ce qui traduit une migration des excitations de plus en plus en réduite (voir étude du chapitre 3). Elle s'accompagne également d'une diminution du rapport $\frac{\tau_R}{\tau_{NR}}$, ce qui indique que τ_{NR} est de plus en plus long comparé à τ_R , les excitations suivent de moins en moins le canal non radiatif pour se désexciter, ce qui est cohérent avec l'augmentation du rendement quantique. L'élaboration de nanostructures du polymère conjugué permet donc de limiter

la migration des excitations et donc les désexcitations non radiatives, d'autant plus si l'on augmente la dilution du précurseur afin de former des nanotubes de très fines épaisseurs.

Nous allons maintenant nous concentrer sur l'étude nanotubes de PPV, qui révèle des spectres originaux de PL.

III.3 Étude des nanotubes de PPV, apparition d'une nouvelle bande S

III.3.a Membrane PC

Les nanotubes de PPV sont élaborés en utilisant une membrane de PC de 200 nm de diamètre de pores sur laquelle sont déposés 200 μ l de précurseur dilué (1/20). Après évaporation du solvant, l'échantillon est converti à 110°C. Les nanotubes étudiés sont déposés sur silice après l'élimination de la membrane PC.

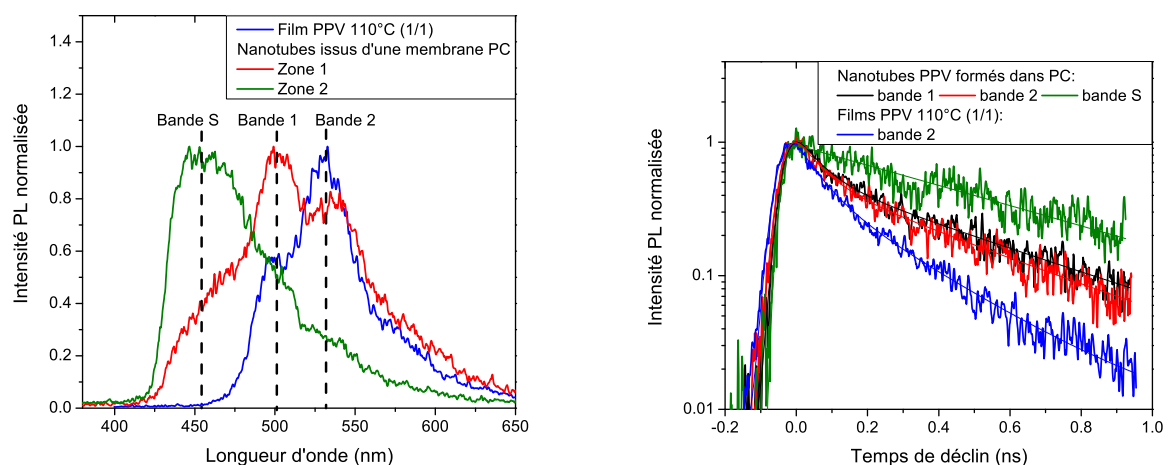


FIG. 4.15 – A gauche : spectres de PL des nanotubes de PPV (issus de dilution (1/20) du précurseur) obtenus en deux zones distinctes de l'échantillon et spectres du film de PPV 110°C issu d'une dilution (1/1). A droite : Déclins de PL des nanotubes de PPV sur les deux zones et du film pour différentes bandes d'émission. Les nanotubes sont élaborés dans les membranes PC 200 nm ; λ_{exc} =400 nm.

La figure 4.15 présente à gauche les spectres obtenus sur deux zones différentes de l'échantillon. Sur la zone 1, on observe clairement l'apparition de la bande S, située aux alentours de 450 nm. Cette bande était présente sous forme d'épaule lors de l'étude des nanotubes à l'intérieur de la membrane de PC. Sur la zone 2, cette bande est très intense, relativement aux bandes caractéristiques du PPV (notées 1 et 2). Le spectre du film de PPV est également présenté pour comparaison. L'apparition de cette nouvelle bande aux basses longueurs d'onde a été mise en évidence par une étude de PL effectuée sur des copolymères fabriqués en introduisant des segments non conjugués de

polystyrène (PS) dans le squelette carboné conjugué du PPV [219]. Les spectres obtenus présentent un décalage progressif dans le bleu en augmentant la quantité de PS introduite dans le PPV (500 nm à 431 nm). Ainsi, l'apparition de cette nouvelle bande S pour les nanotubes de PPV ou pour le copolymère PPV/PS est la signature de segments conjugués très courts. A l'aide de la théorie de Mulazzi, ces spectres seront simulés dans le chapitre 5. Une étude de Marletta et coll. réalisée sur des composites MEH-PPV/PS montre également l'apparition d'une bande supplémentaire dans le spectre d'émission du MEH-PPV aux basses longueurs d'onde en augmentant la quantité de PS introduite dans le composite [27]. Diminuer l'interaction entre chaînes de MEH-PPV en ajoutant un polymère optiquement inactif, le PS, permet l'émission intrachaîne de segments courts isolés. Récemment, Zhang et coll. ont reporté l'élaboration par électrospinning de nanofibres composites PPV/PVA [220]. L'étude montre qu'en augmentant la concentration de PVA introduite dans la matrice, l'émission des nanofibres dans le jaune-vert se décale dans le bleu, les chaînes de PPV s'isolant les unes des autres. Ce décalage dans le bleu de l'émission est en bon accord avec l'apparition d'une bande aux basses longueurs d'onde (dans le bleu) durant notre étude.

La figure 4.15 présente à droite les déclin des bandes S, 1 et 2 du spectre de PL obtenu sur la zone 1 et ceux des bandes 1 et 2 du film de PPV converti à 110°C issu d'une dilution (1/1) pour comparaison. Le tableau 4.5 présente les valeurs obtenues par la simulation des déclin à l'aide du modèle à deux exponentielles non couplées et convoluées à l'impulsion.

	$P_1(\%)$	$P_2(\%)$	$\tau_1(\text{ps})$	$\tau_2(\text{ps})$	$\langle \tau \rangle (\text{ps})$
Nanotubes de PPV convertis à 110°C, zone 1					
Bande S	100	0	625	0	625
Bande 1	17	83	66	466	388
Bande 2	20,5	79,5	65	423	350
Nanotubes de PPV converti à 110°C, zone 2					
Bande S	100	0	656	0	656
Film de PPV converti à 110°C, dilution (1/1)					
Bande 2	32	68	65	258	196

TAB. 4.5 – Valeurs obtenues par la simulation des déclin de chaque bande de PL des nanotubes de PPV synthétisés dans une membrane de PC.

Les déclin des bandes 1 et 2 du spectre provenant de la zone 1 ont des temps de vie moyens et des profils relativement identiques ($\langle \tau \rangle = 388$ et 350 ps). Ils sont légèrement supérieurs à celui obtenu pour la bande 2 du film de PPV 110°C (1/1), comme déjà montré au paragraphe précédent. Par contre, la nouvelle bande S présente un déclin bien plus long que ceux des bandes 1 et 2 ($\langle \tau \rangle = 625$ ps), relativement identique à celui obtenu sur la bande S obtenu sur la zone 2 ($\langle \tau \rangle = 656$ ps). Des déclin différents indiquent que des espèces photogénérées différentes entrent en jeu. Cela

confirme que la nouvelle bande provient de segments conjugués très courts du PPV isolés. De plus le déclin présente un profil monoexponentiel, typique de l'émission d'une seule espèce et d'une absence de migration. Nous verrons dans le chapitre 5 que les segments isolés concernés ont des tailles de motif $n = 3$ environ. Il apparaît donc que les déclins des bandes 1 et 2 du spectre de la zone 1 présentent des profils non-exponentiels caractéristiques d'une migration des excitations des segments les plus courts vers les segments les plus longs tandis que pour la bande S, cette migration est gelée, l'émission provenant de segments très courts isolés. Des déclins mono-exponentiels similaires avec une longue durée de vie moyenne peuvent être obtenus en diluant un polymère conjugué dans des matrices polymériques optiquement inactives [29,195]. La mise en solution des polymères conjugués a également pour effet de rendre le déclin d'émission monoexponentiel avec des temps de vie plus long qu'à l'état solide [221].

Ainsi, l'élaboration des nanofibres confinées dans les pores de la membrane PC à l'aide de dilution importante du précurseur (1/20) permet la formation d'états isolés qui favorise l'émission radiative des espèces photogénérées sur des segments très courts ($n \simeq 3$) et explique l'augmentation du rendement quantique.

III.3.b Membrane d'alumine

Afin de confirmer nos résultats, la même étude a été réalisée sur des membranes d'alumine imprégnées. 50 μl de précurseur dilué (1/4) sont déposés sur une membrane d'alumine. L'échantillon est ensuite converti à 120°C. Afin d'éliminer au maximum la membrane d'alumine, l'échantillon est plongé dans une solution de soude de concentration 1 mol durant 30 min. La solution est ensuite centrifugée pour ne récupérer que les nanostructures. Celles-ci sont rincées à l'eau distillée puis finalement placées en solution dans l'éthanol. Une goutte de cette solution est déposée sur un substrat de silice et le solvant est évaporé.

La figure 4.16 présente à gauche les spectres obtenus pour le film de PPV converti à 110°C issu d'une dilution (1/1) et les spectres obtenus sur 2 zones du dépôt de nanofibres. Comme dans le cas du PC, on observe l'apparition d'une nouvelle bande aux basses longueurs d'onde (aux alentours de 450 nm), plus ou moins intense selon la zone analysée (sur la zone 2, cette bande est observée seule). Les déclins présentés à droite de la figure 4.16 sont similaires à ceux obtenus pour les nanotubes synthétisés dans les membranes PC : on observe que le déclin est mono-exponentiel et présente des temps de vie plus long que les bandes 1 et 2 standards du PPV. Le tableau 4.6 présente les valeurs obtenues par la simulation des déclins.

Les durées de vie moyenne de la bande S seule (zone 2) ou accompagnée du spectre classique de PPV (zone 1) sont de 636 et de 807 ps. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues précédemment

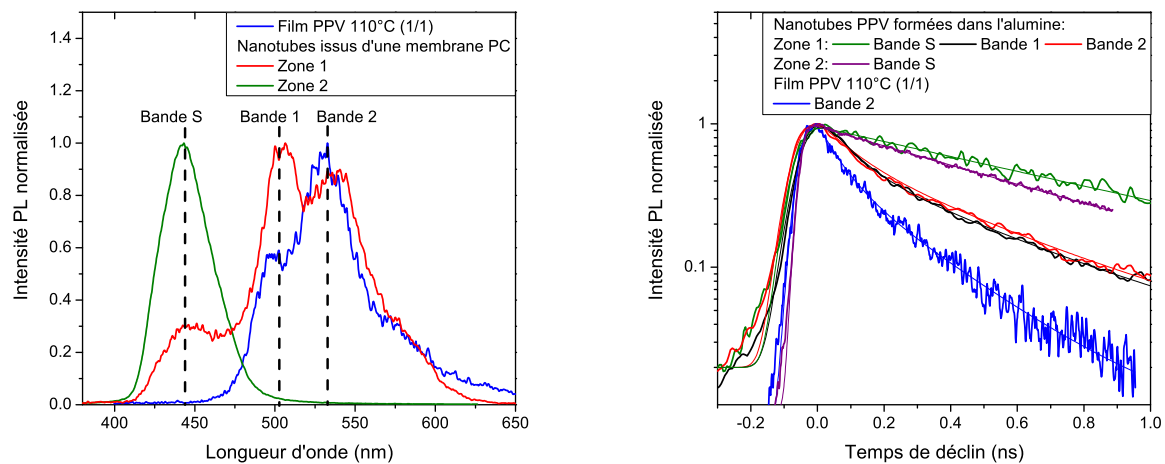


FIG. 4.16 – A gauche : spectres de PL des nanotubes de PPV (issus de dilution (1/20) du précurseur) obtenus en deux zones distinctes de l'échantillon et spectres du film de PPV 110°C issu d'une dilution (1/1). A droite : Déclins de PL des nanotubes de PPV sur les deux zones et du film pour différentes bandes d'émission. Les nanotubes sont élaborés dans les membranes d'alumine ; $\lambda_{exc}=400$ nm.

(625 et 656 ps), ce qui indique que ce sont les mêmes espèces qui sont photocréées, quelle que soit la membrane utilisée, lors de l'élaboration des nanofibres de PPV à l'aide d'une dilution importante du précurseur. Cependant, il faut se rappeler (voir chapitre 2) que l'attaque par la soude des membranes d'alumine permet l'élaboration de nanofibres d'alumine. Or, les nanofibres d'alumine synthétisée par la technique VLS (vapeur-liquide-solide) présentent une luminescence dans le bleu (avec deux bandes à 415 nm et 440 nm) [222]. Cette pollution en nanofibres d'alumine gêne donc l'interprétation des étude de photoluminescence résolue en temps, même s'il apparaît que nos nanofibres d'alumine synthétisées par gravure d'une membrane poreuse ne semble pas présenter de luminescence (résultats non présentés ici).

	$P_1(\%)$	$P_2(\%)$	$\tau_1(\text{ps})$	$\tau_2(\text{ps})$	$\langle \tau \rangle (\text{ps})$
Nanotubes de PPV convertis à 120°C, zone 1					
Bande S	100	0	807	0	807
Bande 1	25	75	81	431	344
Bande 2	22	78	102	440	366
Nanotubes de PPV converti à 120°C, zone 2					
Bande S	100	0	636	0	636

TAB. 4.6 – Valeurs obtenues par la simulation des déclins de chaque bande de PL des nanotubes de PPV synthétisés dans une membrane d'alumine.

III.4 Étude préliminaire sur les nanofibres composites

L'étude est réalisée sur la membrane de PC avec $\lambda_{exc}=267$ nm. L'échantillon est préparé en imprégnant la membrane de PC avec 200 μ l de solution composite précurseur/SWCNT-arc électrique avec $P_{mass}=16$ %. Après évaporation du solvant, l'échantillon est converti à 110°C. Nous verrons durant l'étude Raman que les SWCNT pénètrent effectivement, avec le précurseur, dans les pores de la membrane de PC. Il y a donc synthèse dans les pores des nanofibres composites PPV/SWCNT-arc électrique.

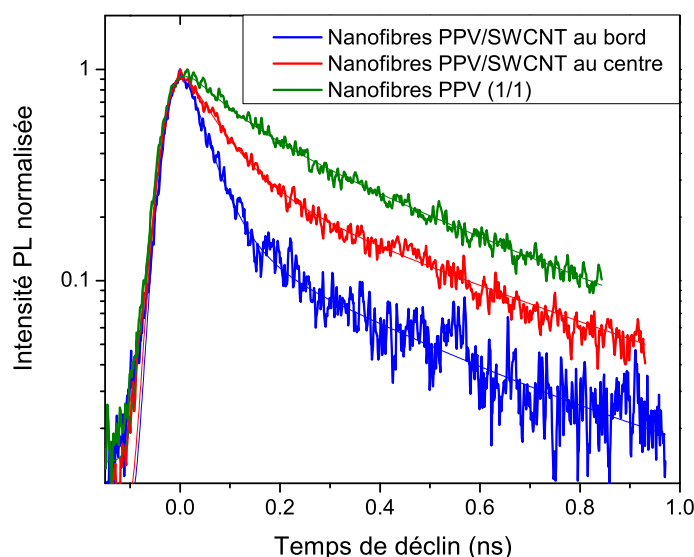


FIG. 4.17 – Déclins de PL obtenus sur une membrane de PC contenant des nanofibres composites PPV/SWCNT-arc électrique avec $P_{mass} = 16\%$ en différentes zones : au centre et au bord. Le déclin obtenu sur les nanofils de PPV étudiés dans la membrane de PC est également présenté pour comparaison ; $\lambda_{exc} = 267$ nm.

La figure 4.17 présente les déclins obtenus au bord et au centre de la membrane PC, ils sont comparés avec le déclin obtenu sur des nanofils de PPV convertis à 110° issus d'une dilution (1/1). On observe que le déclin est plus rapide avec l'introduction des SWCNT dans les nanofibres de PPV, ce qui est cohérent avec les études réalisées sur les films composites PPV/SWCNT dans le chapitre 3.

Le tableau 4.7 présente les valeurs obtenues après simulation des spectres.

Le déclin de PL obtenu au bord de la membrane présente un $\langle \tau \rangle$ plus rapide qu'au centre (196 ps au bord et 335 ps au centre). Ceci est la conséquence des inhomogénéités révélées dans le chapitre 2 : l'évaporation a lieu plus rapidement au centre. De cet effet résulte la surconcentration du précurseur

	$P_1(\%)$	$P_2(\%)$	$\tau_1(\text{ps})$	$\tau_2(\text{ps})$	$\langle \tau \rangle (\text{ps})$
Nanofils PPV (1/1)	16,1	83,9	95	412	361
nanofibres composites PPV/SWCNT dans membrane PC					
Centre de la membrane	33	67	74	464	335
Bord de la membrane	53	47	44	368	196

TAB. 4.7 – Valeurs obtenues par la simulation des déclin de PL des nanofibres composites PPV/SWCNT incluses dans une membrane de PC en différents endroits de celle-ci.

près du bord qui induit également une surconcentration des SWCNT, dispersés dans le précurseur. On observe en augmentant la quantité de SWCNT présente dans les nanofibres, l'augmentation du poids de la première exponentielle ($16,1\% < 33\% < 53\%$) ainsi qu'une diminution de son temps de vie ($83,9 \text{ ps} > 74 \text{ ps} > 44 \text{ ps}$), comme cela a été montré pour l'étude sur les films composites. Il y a donc migration des excitations sur le réseau de SWCNT qui dissocie les espèces photogénérées.

Des études en photoconductivité permettraient certainement de révéler l'augmentation du photocourant des nanofibres de PPV par l'ajout des SWCNT dans la matrice, comme cela a été démontré durant la thèse H. Aarab pour les films composites PPV/SWCNT. Ces études n'ont pu être menées à bien dans le cadre de cette thèse, à cause de problèmes de détection du signal (l'intensité du courant obtenu sur les nanofibres est très faible) qui pourraient être résolus en utilisant une détection synchrone.

IV Absorption IR

IV.1 Étude des nanofibres synthétisées dans les membranes PC

La figure 4.18 présente les spectres d'absorption IR obtenus par transmission sur une membrane de PC seule, une membrane contenant des nanofils de PPV issus d'une dilution (1/1) et convertis à 110°C , sur les mêmes nanofils déposés sur silicium après élimination de la membrane PC et sur un film de PPV converti à 110°C issu d'une dilution (1/1).

La membrane PC présente plusieurs bandes en IR qui viennent se superposer au spectre du PPV. Le spectre obtenu sur la membrane PC contenant les nanofils de PPV ne révèle que les bandes caractéristiques du PC. L'absorption IR du PC est plus importante que celle du PPV. De ce fait, même après élimination du PC à l'aide du protocole présenté au chapitre 2, le spectre révèle encore les bandes caractéristiques du PC (tandis qu'en spectroscopie de diffusion Raman, il n'y a plus aucune raie provenant du PC après élimination par le dichlorométhane).

Ainsi, l'absorption IR sur les nanofibres de PPV synthétisées dans des membranes de PC ne permet pas une fine analyse. Cependant, certaines bandes provenant du PPV qui ne se superposent

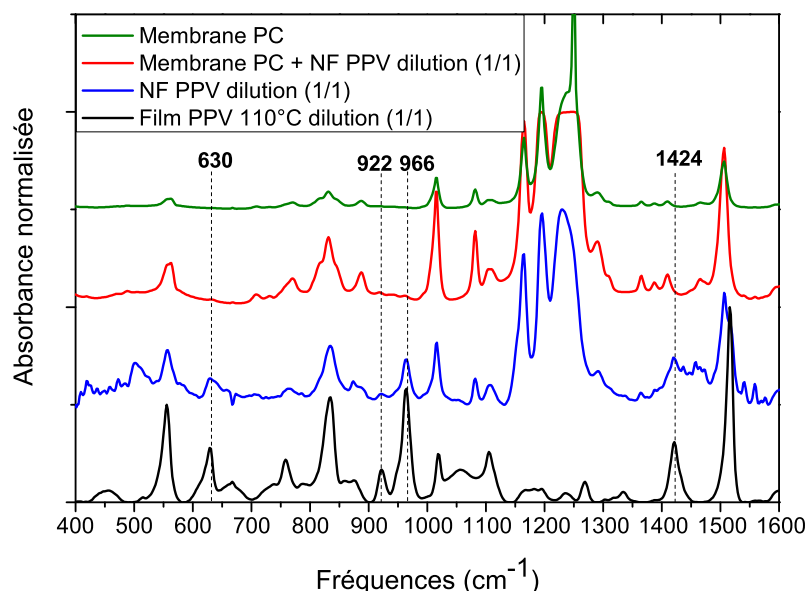


FIG. 4.18 – Spectres d'absorption IR obtenus sur une membrane PC, une membrane PC contenant des nanofils de PPV, des nanofils seuls, et un film de PPV converti à 110°C.

pas à celle du PC permettent de confirmer la présence du PPV. Ces bandes sont indiquées sur la figure 4.18. La bande à 1424 cm^{-1} attribuée à l'élongation C-C du phényle et celle à 966 cm^{-1} provenant des déformations hors du plan CH du trans-vinylène apparaissent très clairement après élimination du PC, tandis qu'elles sont totalement masquées par le fort signal du PC lorsque l'étude est faite à l'intérieur des membranes. Les bandes situées à 630 cm^{-1} due à l'élongation C-Cl ou à la vibration CH du cis-vinylène (selon les auteurs, voir chapitre 3) et à 922 cm^{-1} provenant de la vibration du groupement -OH accroché au vinyle sont caractéristiques d'un PPV converti à 110°C (voir chapitre 3). Cependant, la bande à 922 cm^{-1} caractéristique du groupement -OH est très faible en intensité. Une explication possible est le rôle protecteur de la membrane PC sur les nanofibres de PPV durant la conversion sous vide dynamique secondaire à 110°C, qui peut empêcher la formation de liaisons -OH sur le groupement vinyle du PPV.

IV.2 Étude sur l'orientation des chaînes de PPV dans les membranes d'alumine

Une étude plus aboutie a pu être menée sur les nanotubes synthétisés à l'intérieur des membranes d'alumine. Ces nanotubes sont préparés en imprégnant une membrane d'alumine à l'aide de $300\mu\text{l}$ de précurseur dilué (1/1). Après évaporation, l'échantillon est converti à 300°C. La figure 4.19 présente à gauche le spectre d'absorption IR obtenu sur cet échantillon. Même si beaucoup des raies

caractéristiques du PPV sont masquées par la présence du signal d'absorption de l'alumine, deux bandes du PPV à 1423 cm^{-1} et à 1517 cm^{-1} attribuées toutes deux à l'élongation des liaisons C-C du phényle sont observées (voir la partie concernant l'absorption IR du chapitre 3).

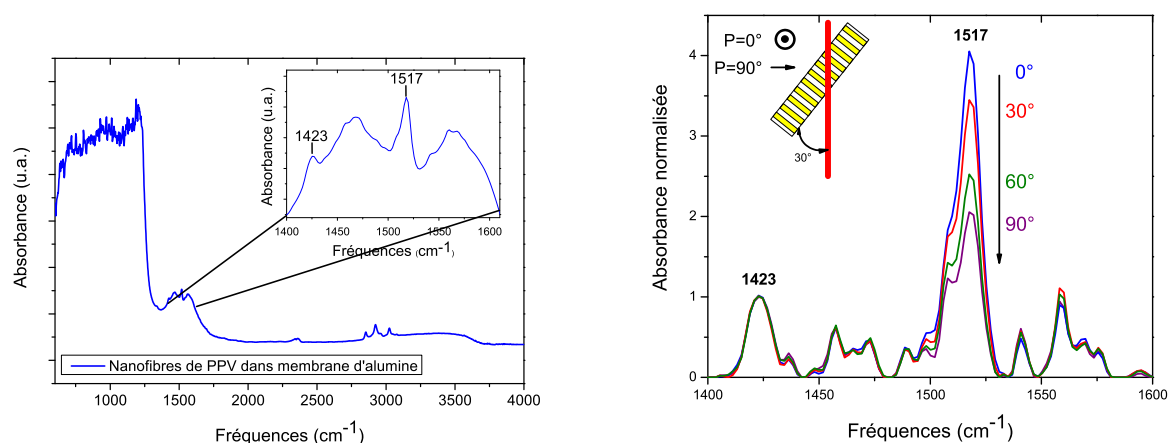


FIG. 4.19 – A gauche : spectre d'absorption IR de nanofibres de PPV incluses dans une membrane d'alumine issues d'une dilution (1/1) et converties à 300°C . A droite : étude d'absorption IR polarisée du même échantillon. Le schéma en insert précise la position de l'échantillon et la polarisation du faisceau incident.

Une étude d'absorption IR polarisée est effectuée sur ces nanotubes inclus dans la membrane d'alumine afin d'observer une éventuelle orientation des chaînes. Cette étude est présentée sur la figure 4.19 à droite. Les spectres présentés sont soustraits de la contribution spectrale de l'alumine. Le schéma mis en encart précise la configuration du montage : la face de la membrane d'alumine forme un angle de 30° avec le faisceau IR. Les spectres IR sont obtenus pour différentes rotations du vecteur champ électrique du faisceau incident. Dans des films de PPV étirés, le rapport des bandes à 1517 cm^{-1} et à 1423 cm^{-1} est sensible aux effets de polarisation du faisceau IR [153, 223]. En effet, l'angle θ formé entre le moment dipolaire induit et l'axe de la chaîne noté c est de 64° pour la transition située à 1517 cm^{-1} et de $0,19^\circ$ pour la transition située à 1423 cm^{-1} dans le cas de film étiré [223] (voir figure 4.20 à gauche). Le rapport $\frac{I_{1517}}{I_{1423}}$ est donc maximum pour une lumière polarisée parallèlement à l'axe d'étirement qui coïncide avec l'axe de direction des chaînes c et minimum pour une lumière polarisée perpendiculairement à cet axe. Ces deux bandes proviennent d'un même mode dégénéré E_{1u} de la molécule de benzène (voir figure 4.20 à droite). La levée de dégénérescence a lieu lors de la substitution en para du cycle phényle.

Dans notre cas, on observe l'augmentation du rapport $\frac{I_{1517}}{I_{1423}}$ en tournant le champ de polarisation de 0° à 90° . Ce résultat implique que les chaînes de PPV présentes dans les nanotubes sont orientées préférentiellement le long de l'axe des pores. Elle suggère que les forces d'écoulement à l'intérieur

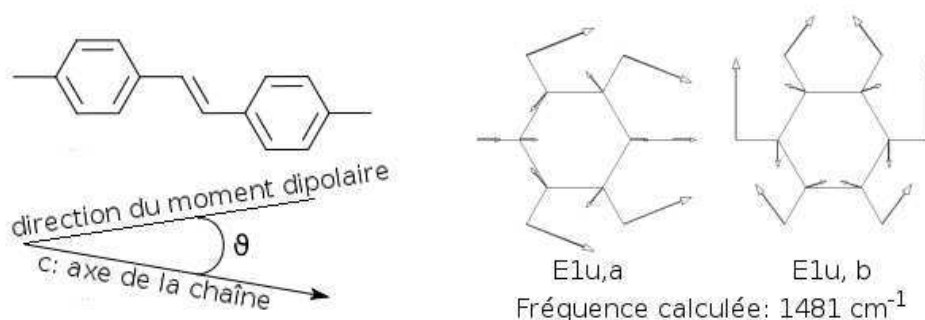


FIG. 4.20 – A gauche : représentation de l'angle θ formé entre l'axe de la chaîne et le moment dipolaire ; à droite : représentation du mode de vibration dégénéré E_{1u} (calcul effectué par J.-Y. Mevellec et J.-P. Buisson).

des pores durant l'étape de mouillage ou durant l'évaporation du solvant, sont suffisamment intenses pour aligner préférentiellement les chaînes de PPV. Cette observation contraste avec des études précédentes réalisées sur des nanotubes de polyaniline ou de polypyrrole synthétisées chimiquement ou électrochimiquement pour lesquelles les chaînes s'orientent préférentiellement perpendiculairement à l'axe des pores [89]. La présente observation contraste également avec une étude réalisée sur des nanofibres de PVDF réalisées par "wetting template" du polymère à l'état fondu où les chaînes sont également orientées perpendiculairement aux pores [103]. L'orientation privilégiée des chaînes que l'on observe peut expliquer le décalage dans le rouge ($\simeq 10$ nm) de l'émission des nanofibres de PPV synthétisées dans le PC avec une dilution (1/1) du précurseur par rapport au film de PPV, ce décalage dans le rouge de l'émission apparaissant également mais de façon plus importante ($\simeq 40$ nm) pour les films de PPV étirés [170]. Il semble que la synthèse des nanofibres de PPV dans les membranes de PC ou d'alumine par l'intermédiaire d'un précurseur faiblement dilué (1/1) permette de mieux ordonner la structure supramoléculaire : l'évaporation est lente (précurseur faiblement dilué) et permet donc aux chaînes de mieux s'ordonner. Cependant, les morphologies obtenues pour les deux types de membrane avec une dilution faible du précurseur sont différentes : (i) pour le PC, on obtient préférentiellement des nanofils, (ii) alors que pour l'alumine on obtient exclusivement des nanotubes.

Une même étude est menée sur un film de PPV converti à 300°C issu d'une dilution (1/1) du précurseur. La figure 4.21 présente à gauche l'étude polarisée effectuée sur le film dont le plan forme un angle de 30° avec le faisceau IR. On observe là encore un effet de polarisation. Seulement, dans le cas du film, le rapport $\frac{I_{1517}}{I_{1423}}$ diminue en tournant le champ de polarisation de 0° à 90°. Cela implique que les chaînes de PPV s'orientent préférentiellement parallèlement au substrat (qui est dans ce cas du silicium). Les chaînes de PPV sont "allongées" sur le substrat. La figure 4.21 présente à droite l'étude polarisée sur le film formant cette fois un angle de 90° avec le faisceau IR. On observe naturellement dans ce cas que le rapport $\frac{I_{1517}}{I_{1423}}$ ne change pas avec l'état de polarisation du faisceau,

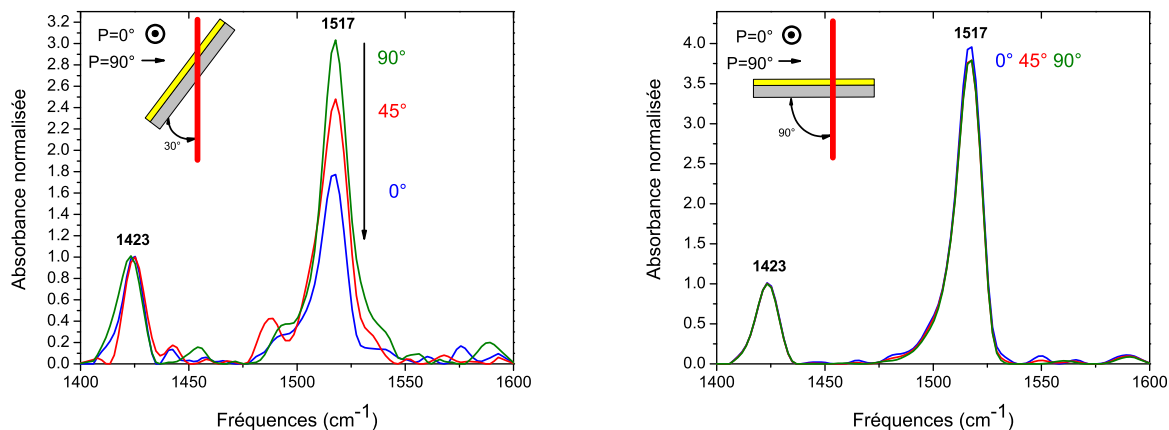


FIG. 4.21 – Etude d'absorption IR polarisée d'un film de PPV converti à 300°C issu d'une dilution (1/1) du précurseur. A gauche : la surface du film fait un angle de 30° avec le faisceau IR. A droite : la surface du film fait un angle de 90° avec le faisceau IR.

les directions des chaînes de PPV étant réparties de façon isotrope dans le plan du film.

L'étude d'absorption IR polarisée permet de constater que les chaînes de PPV s'orientent préférentiellement le long de l'axe des tubes dans les membranes d'alumine, comme elles s'orientent de façon privilégiée parallèlement au substrat lors de la formation d'un film par "drop casting". Cependant, nous n'avons pas pu observer un alignement plus important des chaînes dans les pores de la membrane qui se serait traduit par une inversion du rapport des bandes ($\frac{I_{1517}}{I_{1423}} < 1$) comme dans le cas des films étirés [153,223]. Ceci peut être dû au fait que nous ne pouvons réaliser l'étude avec une polarisation du faisceau incident totalement parallèle à l'axe des tubes (angle de 0° entre le faisceau et la face de la membrane d'alumine) car dans ce cas, l'épaisseur à traverser par le laser est trop importante et on ne récupère plus aucun signal.

V Diffusion Raman

Pour étudier les différentes nanofibres élaborées durant cette étude par diffusion Raman, nous avons utilisé exclusivement la longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 676,4$ nm. Cette longueur d'onde permet de travailler en condition de pré-résonance (ce qui n'est pas le cas pour $\lambda_{exc} = 1064$ nm) tout en utilisant le microscope adapté à l'appareil. L'optique du microscope ne permet pas d'utiliser la longueur d'onde d'excitation de 363,8 nm.

V.1 Étude de l'imprégnation dans les membranes d'alumine

V.1.a Pénétration du PPV dans les pores

Il a été montré dans le chapitre 2 que les nanofibres de PPV synthétisées dans les membranes d'alumine ne pouvaient être observées en-dehors de la membrane. D'une part, des nanostructures d'alumine se forment durant la gravure de la membrane par une base et d'autre part les nanofibres élaborées sont si fines qu'elles se déchirent. A l'aide du microscope qui équipe l'appareil de diffusion Raman, nous avons observé en différents points un échantillon d'alumine contenant du PPV. L'échantillon a été préparé en déposant 300 μl d'une solution de précurseur non diluée sur une membrane d'alumine poreuse. L'échantillon est ensuite traité thermiquement à 300°C sous vide dynamique secondaire.

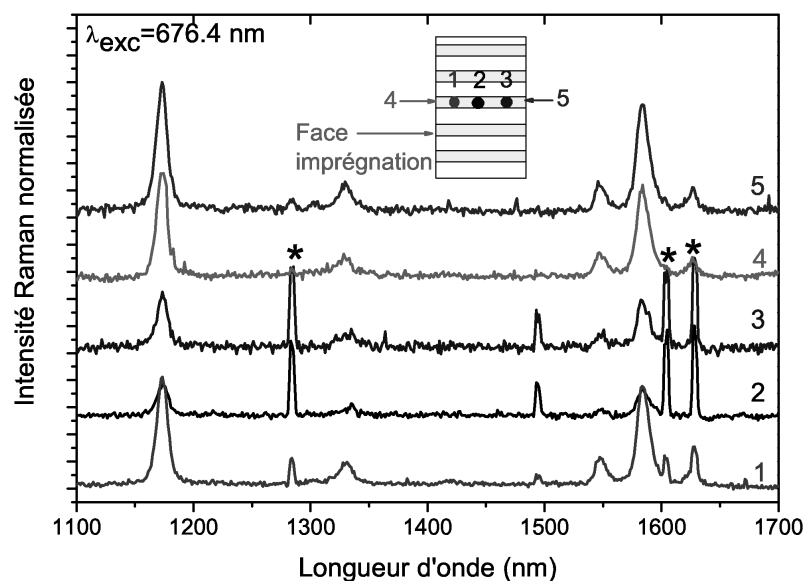


FIG. 4.22 – Spectres de diffusion Raman réalisés en différents points d'une membrane d'alumine contenant du PPV issu d'une dilution (1/1) converti à 300°C, $\lambda_{exc} = 676,4$ nm. Le schéma en haut indique les zones où sont réalisés les spectres, numérotées de 1 à 5. Les raies indiquées par une * indique les raies parasites du laser d'excitation.

La figure 4.22 présente les spectres de diffusion Raman obtenus en différents endroits de l'échantillon. Ces différents endroits sont indiqués sur le schéma de la figure 4.22. Les zones analysées ont des diamètres de 3 μm , ces petites zones permettent d'obtenir un profil de la tranche d'alumine qui fait 60 μm d'épaisseur (spectres numérotés 1, 2 et 3). Les deux faces sont également sondées (spectre 4 : face d'imprégnation, spectre 5 : face opposée à la face d'imprégnation). On remarque bien pour toutes les zones d'analyse les 5 pics principaux caractéristiques du PPV situées à 1171, 1330, 1547,

1584 et 1626 cm^{-1} . De plus certaines raies supplémentaires apparaissent à 1283, 1493, 1604 et 1628 cm^{-1} . Ces raies, indiquées par une étoile, sont des raies parasites du laser utilisé. Ces raies viennent perturber les spectres si le signal récupéré est trop faible ou si les filtres adéquats ne sont pas utilisés, ceci afin d'avoir une raie laser principale plus intense. Dans notre cas, les raies à 1604 et 1628 cm^{-1} se chevauchent avec les raies 1584 et 1626 cm^{-1} du PPV, ce qui empêche le calcul des aires afin d'obtenir des rapports d'intensité de bandes.

Cependant, de cette étude nous pouvons conclure qu'il y a bien imprégnation du PPV dans toute la structure poreuse d'alumine.

V.1.b Étude en fonction de la dilution

Différents échantillons d'alumine poreuse contenant du PPV ont été préparés en changeant la dilution du précurseur. $300\text{ }\mu\text{l}$ de la solution sont imprégnés sur la membrane puis l'échantillon est converti à 300°C . Les dilutions testées sont (1/1), (1/4), (1/8) et (1/20). Chaque échantillon est analysé au centre de la tranche d'alumine. La figure 4.23 (à gauche) présente les spectres obtenus sur les échantillons obtenus avec une dilution (1/1), (1/4) et (1/8). Pour l'échantillon issu de la dilution (1/20) du précurseur, l'intensité du signal recueilli du PPV était trop faible, le spectre n'est donc pas présenté.

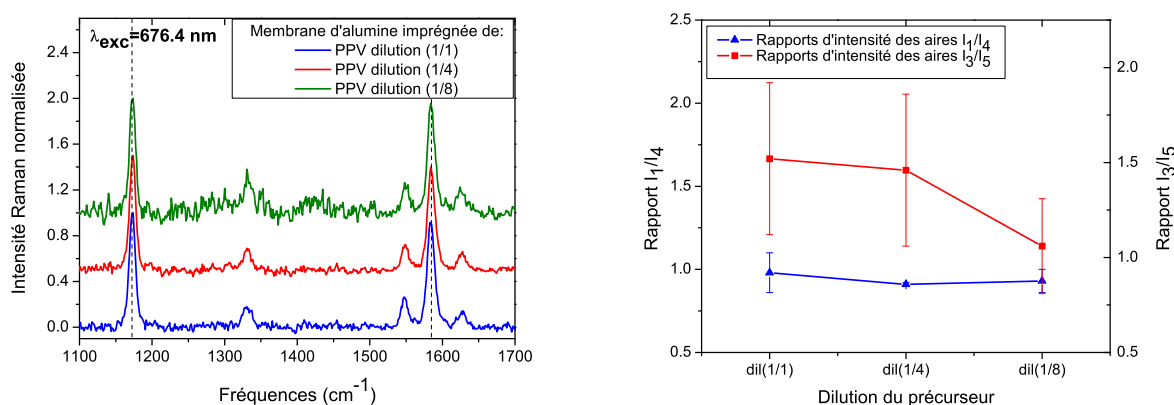


FIG. 4.23 – À gauche : spectres de diffusion Raman obtenus sur des tranches d'alumine imprégnées de PPV issu de dilution (1/1), (1/4 et (1/8) ; à droite : rapports d'intensité des aires de bandes Raman ; $\lambda_{\text{exc}} = 676,4\text{ nm}$.

Les spectres présentent tous les 5 principales bandes attribuées au PPV. Ils ne présentent pas décalage en fréquence en fonction de la dilution. Les rapports des aires des bandes 1 et 4 et des bandes 3 et 5 ont été calculés. Comme il a été montré au chapitre 3, ces rapports permettent de décrire l'évolution de la conjugaison du système. Les structures n'étant pas parfaitement homogènes à

l'intérieur des membranes, les rapports sont calculés pour différents spectres de PPV imprégné dans des membranes d'alumine en fonction de la dilution du précurseur. Les valeurs moyennes accompagnées de leur barre d'erreur sont présentées sur le graphe de la figure 4.23 (à droite).

On constate tout d'abord que les barres d'erreur sont relativement importantes. Ce peut être dû au fait que l'analyse est effectuée très localement. Les nanostructures formées ne sont donc pas homogènes, quelle que soit la dilution du précurseur utilisée. Cependant, on remarque qu'en augmentant la dilution du précurseur, le rapport I_3/I_5 diminue tandis que le rapport I_1/I_4 ne diminue que très légèrement. Cette tendance est la même que celle observée pour les films de PPV élaborés en fonction de la dilution (voir chapitre 3). Il semble donc que la conjugaison effective du PPV diminue légèrement avec l'augmentation de la dilution dans les membranes d'alumine. De la même manière que pour les films, une dilution importante du précurseur entraîne une évaporation importante qui empêche une bonne agrégation des chaînes. Cette agrégation permet l'augmentation de longueur des segments conjugués.

De plus pour l'échantillon obtenu avec une dilution (1/1), les valeurs moyennes des rapports d'intensité obtenues sont : $I_1/I_4 = 0,98$ et $I_3/I_5 = 1,52$. Les rapports d'un film épais converti à 300°C excité à 676,44 sont : $I_1/I_4 = 0,94$ et $I_3/I_5 = 1,50$. Ces valeurs sont sensiblement égales et il apparaît donc que le PPV est bien converti à l'intérieur de la membrane d'alumine.

V.2 Étude de l'imprégnation dans les membranes de PC

V.2.a Étude du système PC/PPV

La figure 4.24 présente un spectre obtenu sur la face d'imprégnation d'une membrane de PC avec des pores de diamètre 200 nm. Le spectre obtenu sur l'autre face est identique mais n'est pas présenté ici. L'échantillon est préparé en imprégnant 200 μl de précurseur non dilué (1/1) sur une membrane de PC et en convertissant à 110°C.

On observe sur le spectre obtenu que la membrane de PC (quel que soit le diamètre des pores) présente des bandes Raman (indiquées par des points bleus). Les raies parasites dues au laser sont indiquées par des points rouges. Celles du PPV sont indiquées par des points verts. On remarque que la bande à 1604 cm^{-1} due au PC empêche d'évaluer l'aire de la bande Raman située à 1588 cm^{-1} attribuée au PPV. De même, comme pour l'étude sur l'imprégnation dans les membranes d'alumine, les raies parasites du laser situées à 1604 et 1628 cm^{-1} se confondent avec les raies à 1604 et 1628 cm^{-1} du PPV.

Retirer la membrane du PC paraît donc nécessaire afin d'étudier plus précisément les spectres Raman des nanofibres de PPV. Les raies parasites laser doivent être éliminées en utilisant les filtres adéquats ou en augmentant le rapport signal/bruit. Les raies du PC situées à 1113 et 1237 cm^{-1} ainsi

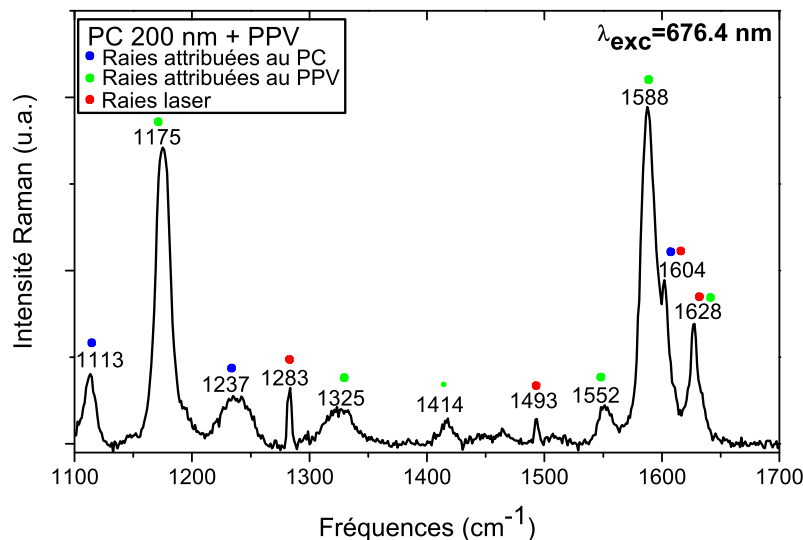


FIG. 4.24 – Spectre de diffusion Raman d’une membrane de PC de diamètre de pores 200 nm contenant du PPV issu d’une dilution (1/1) du précurseur. L’analyse est faite sur la face d’imprégnation, $\lambda_{exc} = 676,4 \text{ nm}$.

que celles des raies laser parasites situées 1283 et 1493 cm^{-1} servent de témoin pour la présence ou non des bandes artefacts situées à 1604 et 1628 cm^{-1} . Si ces bandes sont absentes, le signal du PPV est donc pur et ses bandes peuvent être analysées.

V.2.b Effet de la dilution du précurseur sur les nanofibres

Afin de ne plus obtenir le signal du PC, la membrane est évacuée par la procédure indiquée dans le chapitre 2 et les nanofibres sont déposées sur du silicium. Les images de la figure 4.25 présentent des nanofibres isolées de PPV synthétisées dans les membranes de PC à l’aide d’une solution diluée (1/1) de précurseur (à gauche : 200 nm diamètre de pores ; à droite : 50 nm diamètre de pores). Ces images proviennent du microscope équipant le montage de diffusion Raman. Elles montrent que les nanofibres sont parfaitement visibles à l’aide d’un simple microscope optique.

Le spectre Raman effectué sur l’image de gauche, c’est-à-dire sur une nanofibre isolée de PPV issue d’une membrane de PC de diamètre de pores 200 nm est présenté figure 4.26. Le signal est très faible et très bruité, seules les bandes à 1173 et 1587 cm^{-1} sont observées. Ces raies proviennent du PPV (notamment celle à 1173 cm^{-1} qui ne provient ni du PC ni des raies parasites du laser) : l’observation des nanofibres de PPV est ainsi confirmée.

Les images présentées sur la figure 4.27 présentent des paquets de nanofibres (à gauche : issues de membrane de PC de 200 nm de diamètre de pores ; à droite : issues de membrane de PC de 50

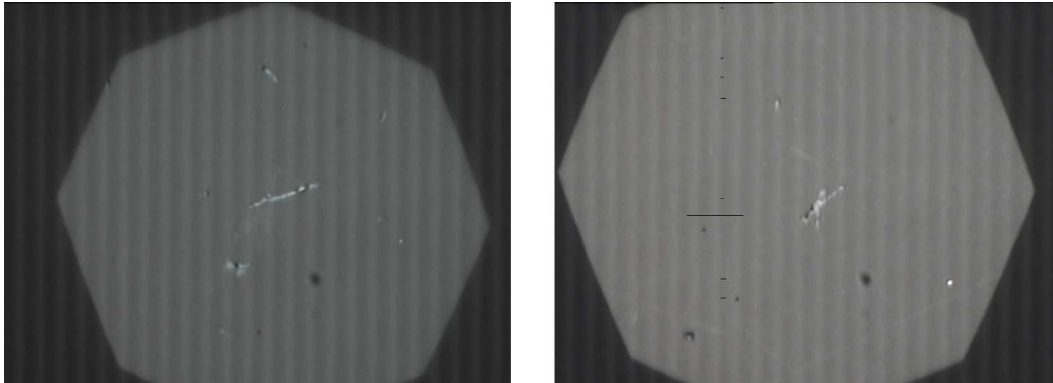


FIG. 4.25 – Images optiques obtenues à l'aide du microscope Raman. A gauche : nanofibre isolée élaborée dans une membrane PC 200 nm ; à droite : nanofibres isolées élaborées dans une membrane PC 50 nm.

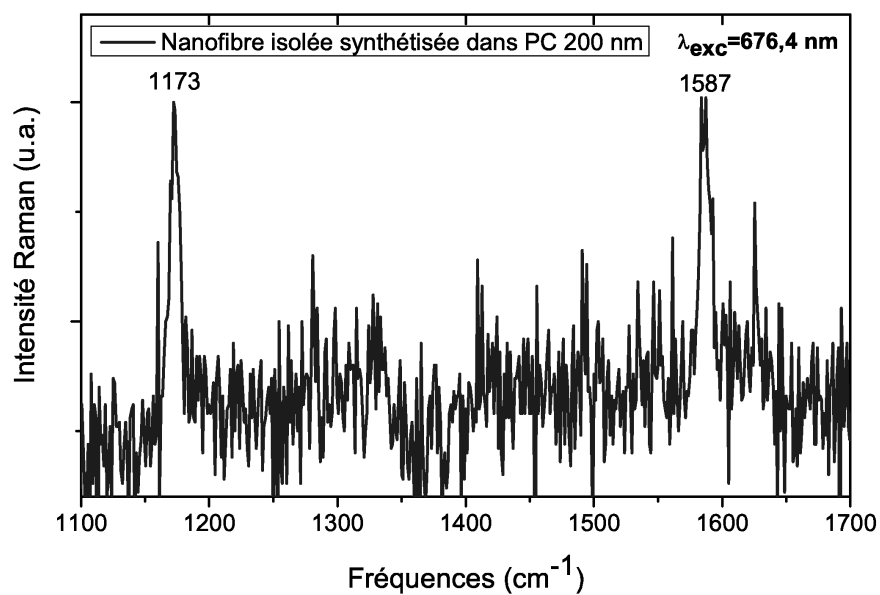


FIG. 4.26 – Spectre de diffusion Raman obtenu sur une nanofibre isolée élaborée dans une membrane PC 200 nm, $\lambda_{exc} = 676,4 \text{ nm}$.

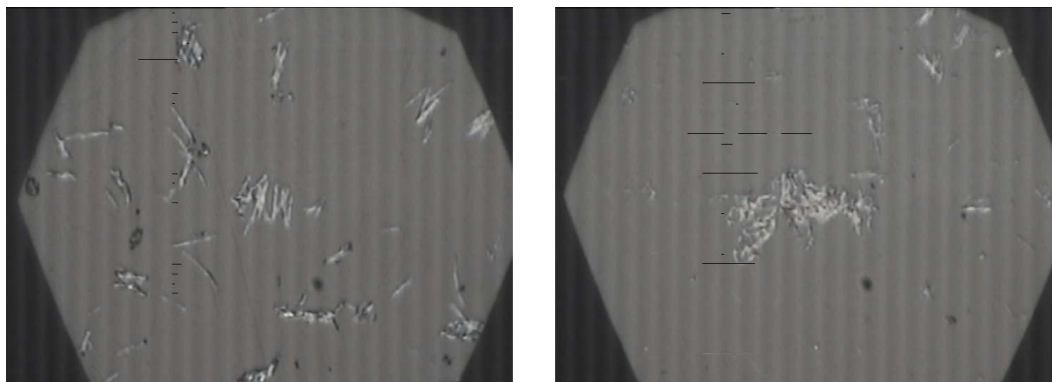


FIG. 4.27 – Images optiques obtenues à l'aide du microscope Raman. À gauche : fagots de nanofibres élaborées dans une membrane PC 200 nm ; à droite : fagots de nanofibres élaborées dans une membrane PC 50 nm.

nm de diamètre de pores). C'est sur des paquets comparables que seront réalisés les spectres qui vont servir par la suite à étudier l'effet de la dilution.

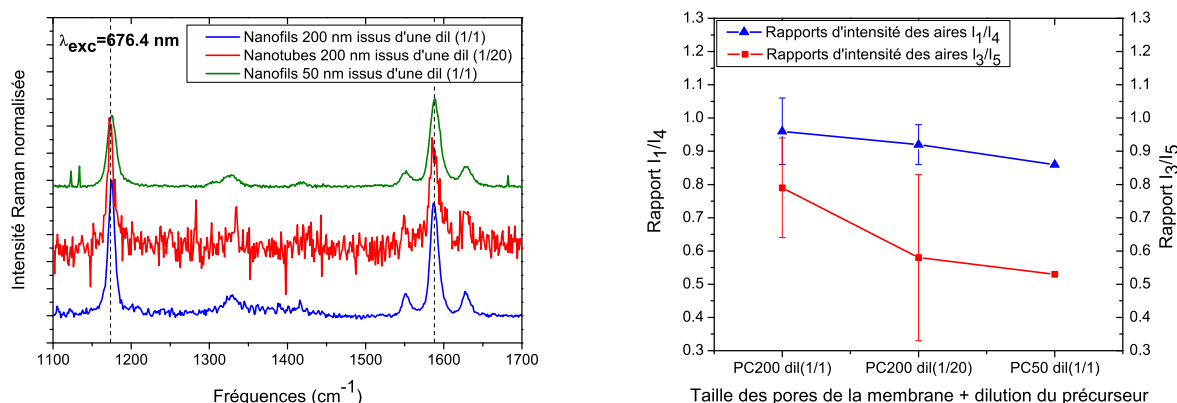


FIG. 4.28 – À gauche : spectres de diffusion Raman de nanofibres élaborées dans une membrane PC 200 nm avec une dilution (1/1) (nanofils de PPV) et une dilution (1/20) (nanotubes de PPV) du précurseur et dans une membrane PC 50 nm avec une dilution (1/1) (nanofils de PPV) ; à droite : rapports d'intensité des aires des bandes Raman ; $\lambda_{exc} = 676,4$ nm. Les nanofibres sont étudiées après élimination de la membrane.

La figure 4.28 (à gauche) présente les spectres Raman obtenus pour des paquets de nanofibres de PPV élaborées dans une membrane PC 200 nm avec une dilution du précurseur (1/1) (obtention en majorité de nanofils) et (1/20) (obtention de nanotubes) et pour un paquet de nanofibres de PPV élaborées dans une membrane PC 50 nm (obtention en majorité de nanofils). La température de conversion est de 110°C. Les cinq bandes principales attribuées au PPV sont présentes, ce qui confirme la conversion en PPV. Les rapports d'intensité intégrée des bandes I_1/I_4 et I_3/I_5 sont calculés pour différents spectres et les valeurs moyennes accompagnées de leur barre d'erreur sont présentées

sur la figure 4.28 (à droite).

On observe, comme pour l'étude sur les membranes d'alumine, une diminution des deux rapports lorsque la dilution du précurseur imprégnée sur les membranes PC 200 nm augmente. Ceci se traduit par une diminution de la longueur de conjugaison moyenne. Les valeurs de rapport pour les nanofibres issues de la membrane PC 50 nm ne sont là qu'à titre indicatif car le manque de données ne nous a pas permis de réaliser une moyenne. Ces valeurs proviennent d'un seul spectre et sont donc à interpréter avec précaution. Les barres d'erreurs sont relativement importantes et cela provient encore une fois des problèmes d'homogénéité d'une nanofibre à l'autre pour une même synthèse dans une même membrane ainsi que des inhomogénéités possibles au sein d'une même nanofibre. Une étude de diffusion Raman confocale sur des nanotubes de poly(3-méthylthiophène) (P3MT) menée par Kim et coll. montre que des fluctuations de longueurs de conjugaison apparaissent le long d'un même tube [106]. La difficulté d'obtention du signal pour des nanofibres isolées ne nous permet pas d'étudier si près les nanofibres synthétisées. Cependant, on peut considérer que nos nanofibres de PPV doivent subir les mêmes perturbations.

Les valeurs moyennes des rapports obtenues pour les nanofils de PPV élaborées dans la membrane PC 200 nm avec une dilution (1/1) sont : $I_1/I_4 = 0,96$ et $I_3/I_5 = 0,79$. Ceux obtenus pour un film épais converti à 110°C excité à 676,44 sont : $I_1/I_4 = 0,90$ et $I_3/I_5 = 0,62$. On constate que les valeurs obtenues pour les nanofibres sont légèrement supérieures à celles obtenues pour le film : la conjugaison effective semble plus développée pour les nanofils que pour les films de PPV ou les nanotubes de PPV. Cette observation est en bon accord avec l'étude de PL stationnaire où l'on observait un léger décalage dans le rouge de l'émission des nanofils de PPV, comparée à l'émission d'un film converti à 110°C, preuve d'une conjugaison plus développée également.

V.3 Étude sur la synthèse des nanofibres composites PPV/SWCNT

V.3.a Dispersion des SWCNT dans la solution précurseur

Afin d'imprégner efficacement les solutions composites précurseur/SWCNT, il s'avère nécessaire de réaliser une dispersion des SWCNT dans la solution en réduisant la taille des fagots et en individualisant au maximum les nanotubes de carbone afin que le composite puisse facilement imprégner les membranes poreuses possédant des pores de diamètre 200 nm. Les différentes étapes de préparation des solutions, en fonction de la nature des SWCNT utilisés ont été présentées au chapitre 2.

Dans le chapitre 3, seuls les SWCNT synthétisés par arc électrique ont été utilisés pour l'élaboration des films composites PPV/SWCNT. Ici, les nanotubes synthétisés par la méthode HiPCO et CoMoCat sont également utilisés afin de réaliser les solutions composites. Les spectres Raman des SWCNT synthétisés par les méthodes HiPCO et CoMoCat sont présentés respectivement figures 4.29

et 4.30. Les modes principaux présentés pour les SWCNT synthétisés par arc électrique sont indiqués pour chaque spectre.

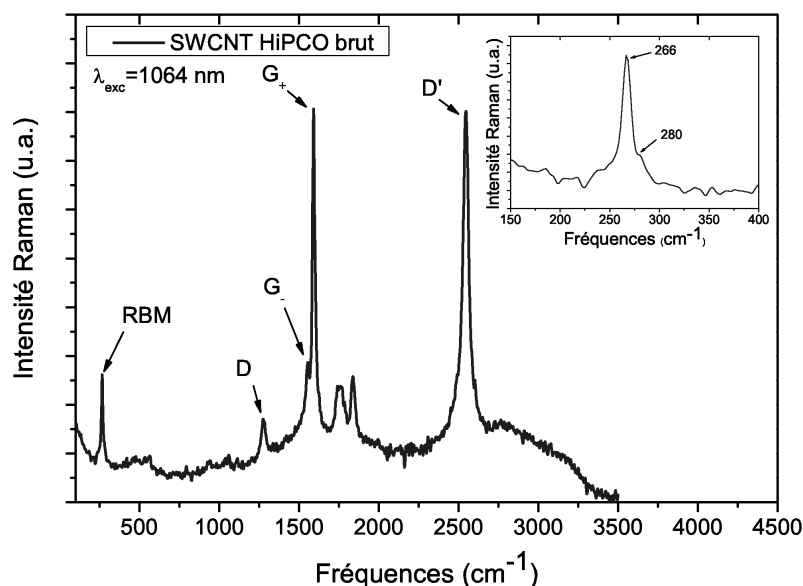


FIG. 4.29 – Spectre Raman obtenu pour les SWCNT synthétisés par la méthode HiPCO avec $\lambda_{exc}=1064$ nm. L'encart présente un agrandissement de la partie aux basses fréquences.

A l'aide des fréquences des modes RBM dont un agrandissement est donné en encart des figures, on peut remonter au diamètre des nanotubes sondés en utilisant l'expression donnée par Lefrant et coll. [216]. Pour les nanotubes synthétisés par la méthode HiPCO, cela donne des diamètres de 0,80–0,84 nm (pour $\lambda_{exc} = 1064$ nm) cohérents avec les valeurs trouvées dans la littérature [224]. Pour les nanotubes synthétisés par la méthode CoMoCat, on trouve des diamètres (pour $\lambda_{exc} = 1064$ nm) compris entre 0,68 et 0,85 nm.

Afin de caractériser la dispersion et l'individualisation des SWCNT dans la solution contenant le précurseur, nous avons utilisé la spectroscopie de diffusion Raman avec $\lambda_{exc} = 1064$ nm. Celle-ci va permettre un diagnostic de l'individualisation des SWCNT en observant ou non des bandes de luminescence provenant des SWCNT semi-conducteurs. Cette méthode a été étudiée et utilisée par P. Bonnet durant sa thèse [50] concernant la caractérisation des composites PMMA/ SWCNT et amylose/SWCNT. Dans un premier temps sont brièvement expliquées dans le paragraphe ci-dessous les propriétés de luminescence des SWCNT.

V.3.a.1 Luminescence des SWCNT Les premières observations de fluorescence ont été faites par O'Connell et coll. après individualisation des nanotubes à l'aide du surfactant sodium dodécyle sulfate

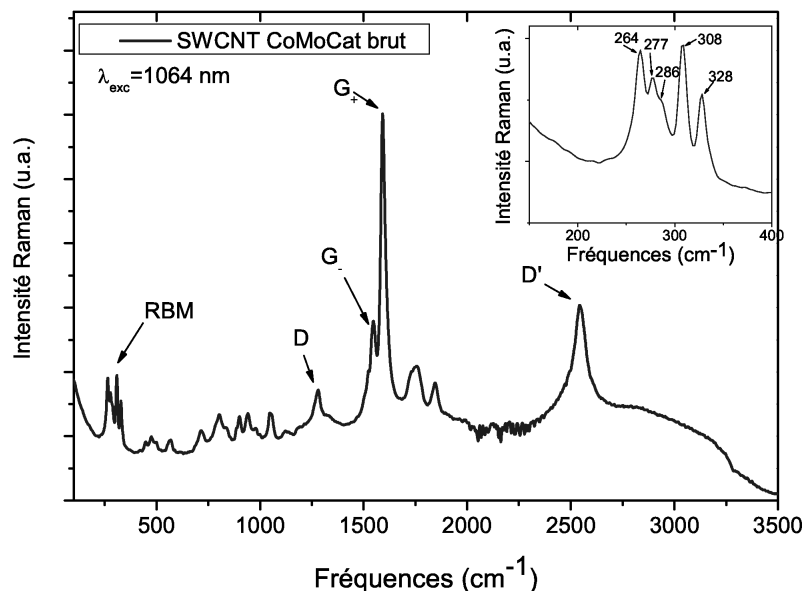


FIG. 4.30 – Spectre Raman obtenu pour les SWCNT synthétisés par la méthode CoMoCat avec $\lambda_{exc}=1064$ nm. L'encart présente un agrandissement de la partie aux basses fréquences.

(SDS) [225]. Le processus d'émission des SWCNT s'effectue entre les deux premières singularités de Van Hove avec une énergie E_{11} voir figure 4.31 [213]. L'absorption peut avoir lieu à des énergies plus importantes E_{22} , E_{33} , etc.

Seuls les SWCNT semi-conducteurs sont luminescents. Les SWCNT métalliques ne sont pas luminescents et provoquent l'extinction de la luminescence. Ceux-ci agissent comme des chemins de relaxations non-radiatives des excitations présentes dans les nanotubes semi-conducteurs voisins [225]. Ainsi, il apparaît très important d'individualiser les SWCNT et notamment de défaire les fagots dont le tiers des SWCNT présents sont métalliques.

Dans notre cas, l'absorption s'effectue pour $\lambda_{exc} = 1064$ nm, ce qui est légèrement supérieur à E_{11} mais inférieur à E_{22} . L'absorption et l'émission ont donc lieu aux mêmes niveaux d'énergie. La fluorescence n'a été observée que pour les SWCNT synthétisés par HiPCO et CoMoCat. Elle n'a pas été observée pour les SWCNT synthétisés par arc électrique. Ainsi, seuls les résultats obtenus pour les SWCNT synthétisés par les méthodes HiPCO et CoMoCat seront présentés par la suite.

V.3.a.2 Dispersion des SWCNT-CoMoCat dans le précurseur La figure 4.32 présente les spectres Raman obtenus avec $\lambda_{exc} = 1064$ nm pour une solution composite précurseur/SWCNT-CoMoCat à différentes étapes du traitement. Lorsque le précurseur est simplement introduit dans la solution contenant les nanotubes, le spectre est identique à celui obtenu pour les SWCNT-CoMoCat bruts

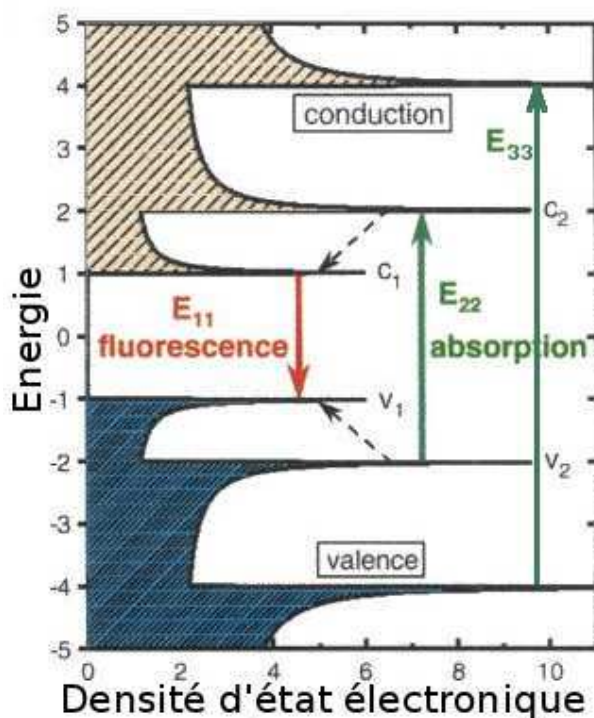


FIG. 4.31 – Schéma du processus de photoluminescence dans la densité d'état d'un SWCNT isolé [213].

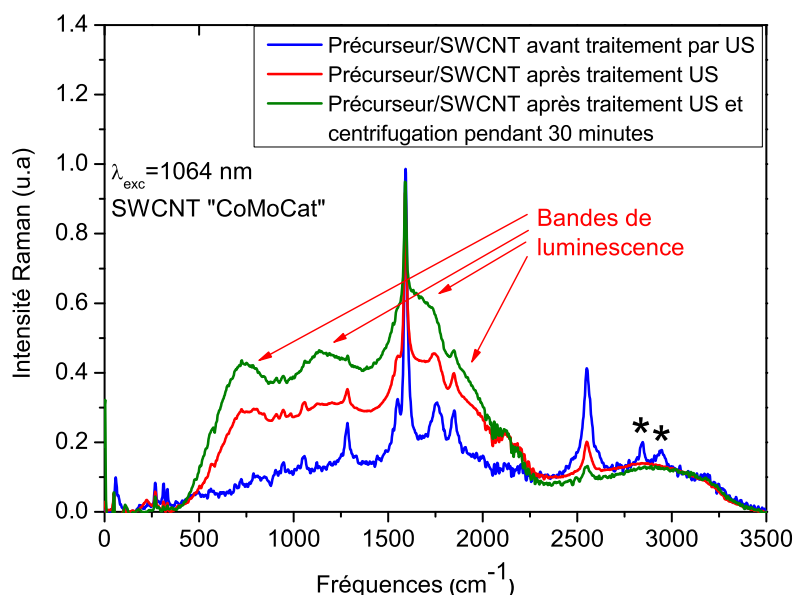


FIG. 4.32 – Spectres de diffusion Raman comportant des bandes de luminescence des solutions composites précurseur-SWCNT-CoMoCat à différentes étapes de la dispersion. Les astérisques indiquent des raies dues au méthanol.

(figure 4.30). Deux raies supplémentaires apparaissent à 2850 et 2960 cm^{-1} (marquées par une étoile sur la figure 4.32), elles sont attribuées au méthanol. Le précurseur ne possède aucune bande caractéristique pour cette longueur d'onde excitatrice. L'ajout du précurseur ne semble donc pas avoir un effet dispersant sans traitement par ultra-sons (US). En revanche, après traitement US, le spectre obtenu sur la solution composite présente clairement trois bandes de luminescence. L'apparition de ces bandes révèle l'individualisation de certains diamètres de SWCNT semi-conducteurs, les SWCNT sont relativement bien dispersés dans la solution de précurseur. Chaque bande de luminescence est attribuée à un type (même diamètre, même chiralité) de SWCNT semi-conducteurs. Après centrifugation, on observe l'augmentation d'intensité des bandes de luminescence. Cette centrifugation permet de séparer les SWCNT individuels des SWCNT encore en fagots et des particules catalytiques qui vont également jouer le rôle d'extincteur de la luminescence. L'attribution des bandes est donnée dans le tableau 4.8 à l'aide des travaux de Bachilo et coll. [213].

Bande observées (cm^{-1} et (eV))	Données E_{11} (eV) [213]	Attribution (n,m)	Diamètre
755 (1,07)	1,058	(8,6)	0,95
1155 (1,02)	1,036	(11,3)	1,00
1615 (0,96)	0,979	(8,7)	1,02

TAB. 4.8 – Attributions des bandes de luminescence observées au Raman pour les SWCNT-CoMoCat.

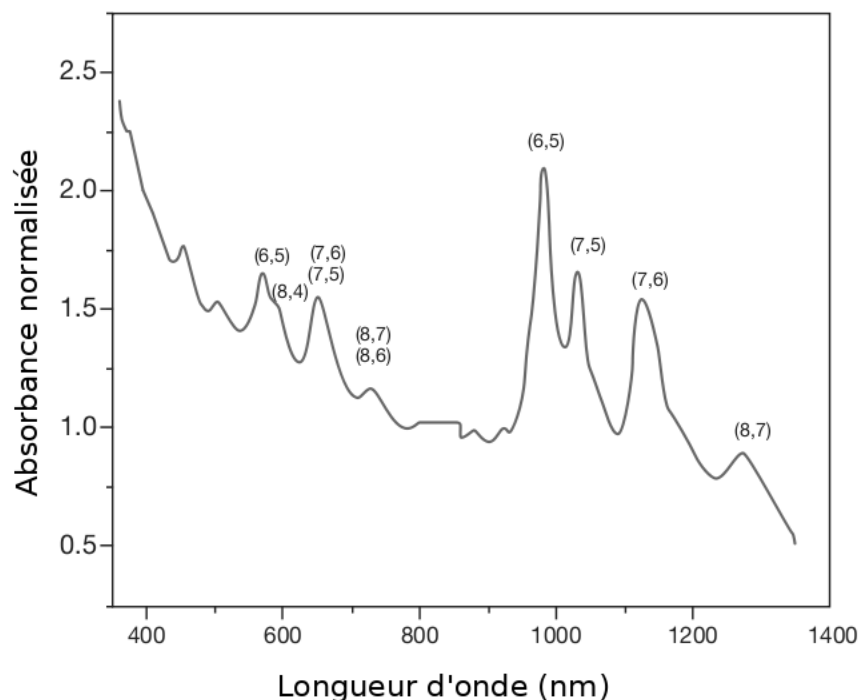


FIG. 4.33 – Spectre d'absorption optique des SWCNT-CoMoCat fourni par le fabricant.

La figure 4.33 donne le spectre d'absorption optique fourni par le fabricant de SWCNT. Les

chiralités des SWCNT CoMoCat sondées sont indiquées. On observe bien que les nanotubes de chiralité (8,6) et (8,7) sont présents dans le spectre d'absorption. En revanche, la chiralité (11,3) n'apparaît pas. Les SWCNT de chiralité différentes (6,5), (8,4), (7,6) et (7,5) n'apparaissent pas, soit que ces tubes n'aient pu être isolés soit que leur luminescence soit à une énergie supérieure à 1,165 eV (correspondant à $\lambda_{exc} = 1064$ nm).

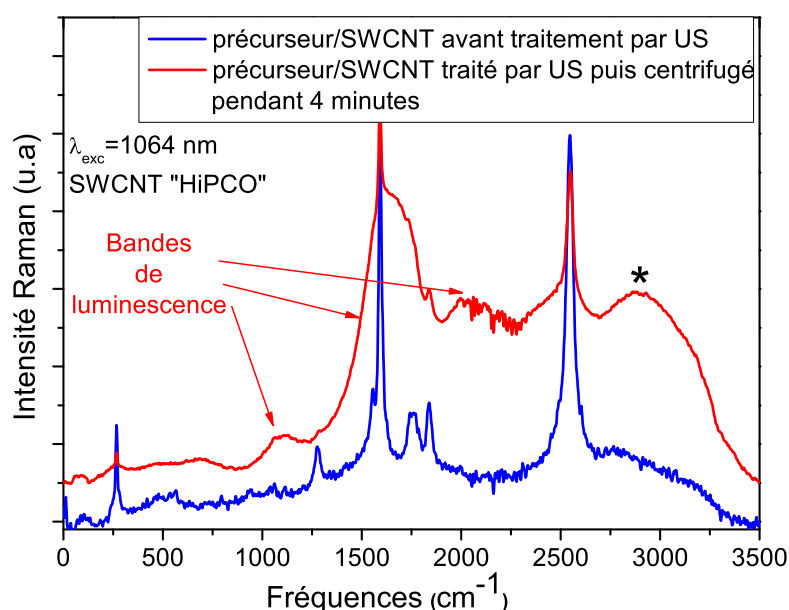


FIG. 4.34 – Spectres de diffusion Raman comportant des bandes de luminescence des solutions composites précurseur/SWCNT-HiPCO à différentes étapes de la dispersion. L'astérisque indique une bande caractéristique de la présence d'eau.

V.3.a.3 Dispersion des SWCNT-HiPCO dans le précurseur La figure 4.34 présente les spectres Raman avec $\lambda_{exc} = 1064$ nm pour une solution composite précurseur/SWCNT-HiPCO à différentes étapes du traitement. Lorsque le précurseur est simplement introduit dans la solution contenant les nanotubes, le spectre est identique à celui obtenu pour les SWCNT-HiPCO bruts (figure 4.29). En revanche, après traitement US et centrifugation, des bandes de luminescence apparaissent. La large bande indiquée par une * indique la présence d'eau dans la solution. Encore une fois, il semble donc que le traitement de dispersion permet de relativement bien individualiser les SWCNT-HiPCO et permet la luminescence de certains de ceux-ci pour une excitation de 1064 nm. Les trois bandes de luminescence observées et leurs attributions sont données dans le tableau 4.9.

En comparant nos résultats avec ceux obtenus par P. Bonnet durant sa thèse [50], une bande

Bande observées (cm^{-1} et (eV))	Données E_{11} (eV) [213]	Attribution (n,m)	Diamètre
1092 (1,03)	1,036	(11,3)	1,00
1622 (0,96)	0,979	(8,7)	1,02
2064 (0,91)	0,904	(11,4)	1,07

TAB. 4.9 – Attributions des bandes de luminescence observées au Raman pour les SWCNT-HiPCO.

de luminescence semble absente, située à environ 380 cm^{-1} . Cependant, sur le spectre Raman obtenu après dispersion, la bande RBM diminue fortement en intensité pour laisser apparaître un fond spectral. Il se peut que ce fond spectral soit dû à cette bande puisqu'elle est peu intense comparativement aux autres bandes. Des expériences supplémentaires sur ces dispersions de composite précurseur/SWCNT-HiPCO seraient à effectuer afin de mieux comprendre ce comportement.

V.3.a.4 Dispersion des SWCNT-arc électrique dans le précurseur Comme indiqué précédemment, aucune bande de luminescence n'a été observée après dispersion avec ou sans centrifugation sur les solutions composites précurseur/SWCNT-arc électrique. Pourtant, nous avons montré dans le chapitre 2 qu'une assez bonne dispersion pouvait être observée par microscopie électronique. Les diamètres des SWCNT-arc électrique sont compris entre 1,2 et 1,5 nm (voir chapitre 2). Ainsi, leur diamètre moyen est relativement plus grand que ceux des SWCNT-HiPCO et des SWCNT-CoMoCat. L'énergie E_{11} des SWCNT diminue lorsque les diamètres augmentent. Ainsi, pour les SWCNT-arc électrique, les bandes de luminescence sont à bien plus hautes fréquences que pour les autres SWCNT, cela peut expliquer leur absence dans les spectres.

Cette étude nous a permis de constater que le précurseur du PPV que l'on utilise paraît être un bon polymère pour la dispersion en solution des SWCNT, quelle que soit la méthode de synthèse. La dispersion et l'individualisation des SWCNT peut être faite de différentes manières en solution : par l'utilisation de surfactants tels le sodium dodécylbenzenesulfonate (NaDDBS) ou le sodium dodécyle sulfate (SDS) [225–227] qui permettent la solubilisation dans des solvants aqueux, par traitement acide de la surface des SWCNT, ou en fonctionnalisant de façon non covalente par π -stacking les SWCNT à l'aide de deux familles de composés : les pyrènes [228] et les porphyrines [229].

Certains polymères permettent également de disperser les SWCNT en solution. Lorsque les chaînes s'enroulent autour des tubes, on parle d'enroulement ou de "wrapping". En 2001, O'Connell et coll. ont proposé un modèle et ont suggéré que l'enroulement du polymère est un phénomène très général qui stabilise les SWCNT en milieux aqueux [230]. Lors de l'enroulement, la dispersion est réalisée par l'encombrement stérique entre SWCNT d'une part et la répulsion électrostatique des chaînes polymériques entre elles d'autre part [231]. Cet enroulement autour du nanotube permet

de réduire l'interface hydrophobe entre les SWCNT et le milieu aqueux. L'étude de Chen et coll. ont montré que la fonctionnalisation non-covalente de polymère rigide était également possible sans enroulement [232].

Une étude de Yang et coll. basée sur des calculs de dynamique moléculaire a montré que les polymères aromatiques qui possèdent un noyau phényle sur leur squelette carboné étaient de très bons candidats pour l'interaction non-covalente par π -stacking avec les SWCNT [233]. Selon leur simulation, ces chaînes sont capables de s'aligner parallèlement à l'axe du nanotube. Ils montrent également en comparant différents polymères (notamment le PmPV et le PPV) que la flexibilité de celui-ci est importante pour augmenter l'interaction intermoléculaire. Dans notre cas, le précurseur possède d'un côté le noyau aromatique qui permet la fonctionnalisation non-covalente par π -stacking avec les nanotubes et d'un autre côté la flexibilité le long de sa chaîne carbonée car la double liaison vinylique n'est pas encore créée. De plus, le groupement THT attaché au polymère permet la bonne solubilisation de l'ensemble dans la solution.

La dispersion étant réalisée, nous allons nous intéresser dans la partie suivante à l'étude Raman de l'imprégnation des solutions composites précurseur-SWCNT dans les membranes nanoporeuses.

V.3.b Synthèse des nanofibres PPV/SWCNT-Arc électrique

Le montage de spectroscopie Raman, équipé du microscope optique, a servi de sonde afin de détecter ou non la présence des SWCNT (HiPCO ou arc électrique) après imprégnation des solutions composites précurseur/SWCNT dans les membranes nanoporeuses et conversion thermique. Ainsi, nous avons pour chaque échantillon analysé la face d'imprégnation (nommée face 1), la face opposée (nommée face 2) et la tranche de l'échantillon (nommée tranche) afin de valider la pénétration des nanotubes de carbone à l'intérieur des pores de la membrane.

Dans un premier temps, nous avons réalisé l'imprégnation d'une membrane d'alumine avec 300 μl de solution composite précurseur-SWCNT-arc électrique qui n'a pas été dispersée par US ($P_{\text{mass}}=32\%$); l'échantillon est ensuite converti à 300°C. La figure 4.35 (à gauche) présente les spectres Raman obtenus sur les différentes zones de la membrane après imprégnation. Les spectres sont obtenus aux basses fréquences afin qu'ils ne soient pas perturbés par le signal du PPV. Les modes RBM des SWCNT sont donc observés.

Le spectre obtenu sur la face 1 révèle la présence des nanotubes de carbone. Visuellement, on observe sur cette face d'imprégnation l'aggrégation des SWCNT après évaporation du solvant. on observe trois bandes situées à 156, 168, et 178 cm^{-1} et un léger décalage de 4 cm^{-1} environ avec les modes RBM des nanotubes "arc électrique" bruts excités à 676,4 nm (voir chapitre 3). Ce léger décalage peut être dû au changement d'environnement des nanotubes de carbone entourés de

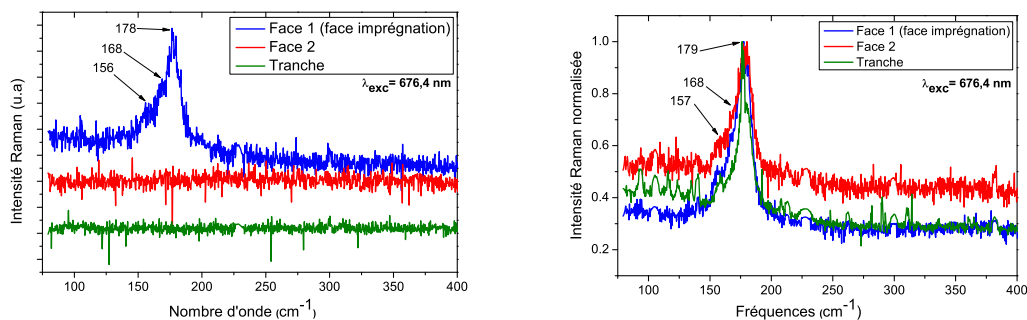


FIG. 4.35 – Spectres de diffusion Raman aux basses fréquences sur les faces 1 et 2 et sur la tranche d’une membrane d’alumine imprégnée d’une solution composite précurseur/SWCNT-arc électrique non dispersée (à gauche) et dispersée (à droite) convertie à 300°C, $\lambda_{exc} = 676,44$ nm.

polymère ou à la mise en fagots [214,216]. En revanche, la face 2 comme la tranche ne présente aucune bande (les spectres sont réalisés à plusieurs endroits de la tranche et à plusieurs endroits de la face 2), indiquant que les SWCNT sont restés en surface. Ils n’ont pas été dispersés par US dans la solution contenant le précurseur et sont donc présents sous forme de fagots qui rendent impossible leur pénétration dans les pores de la membrane d’alumine.

Un échantillon est à nouveau réalisé par imprégnation d’une membrane d’alumine avec 300 μ l de solution composite précurseur/SWCNT-arc électrique qui a été dispersée par un traitement US ($P_{mass} = 32\%$). L’échantillon est ensuite converti à 300°C. La figure 4.35 (à droite) présente les spectres Raman obtenus en différents endroits de cet échantillon.

Les bandes RBM sont observées à 157, 168 et 179 cm^{-1} sur la face d’imprégnation, sur la face 2 et sur la tranche de la membrane d’alumine. Ceci indique la présence des SWCNT quelle que soit la zone analysée. L’élaboration des nanofibres PPV/ SWCNT-arc électrique est donc réussie dans les membranes d’alumine. La dispersion des SWCNT s’avère être une étape essentielle à la pénétration des SWCNT avec le précurseur dans des pores de diamètre de 200 nm. Celle-ci permet d’éliminer les plus gros fagots qui viennent obturer les pores et ainsi empêcher le passage des nanotubes.

L’imprégnation de la solution composite précurseur/SWCNT-arc électrique est également réalisée sur une membrane de PC. L’échantillon est préparé en déposant 200 μ l de la solution composite ($P_{mass} = 32\%$) sur une membrane PC 200 nm. La figure 4.36 présente les spectres Raman (basses fréquences à gauche et hautes fréquences à droite) obtenus sur la tranche de la membrane de PC contenant le composite après conversion à 110°C sous vide secondaire dynamique.

On observe pour la partie aux basses fréquences deux bandes situées à 161 et 177 cm^{-1} . Le profil des modes RBM est légèrement différent de celui obtenu pour les échantillons réalisés dans les membranes d’alumine. Ces différences proviennent certainement d’une légère différence d’intensité

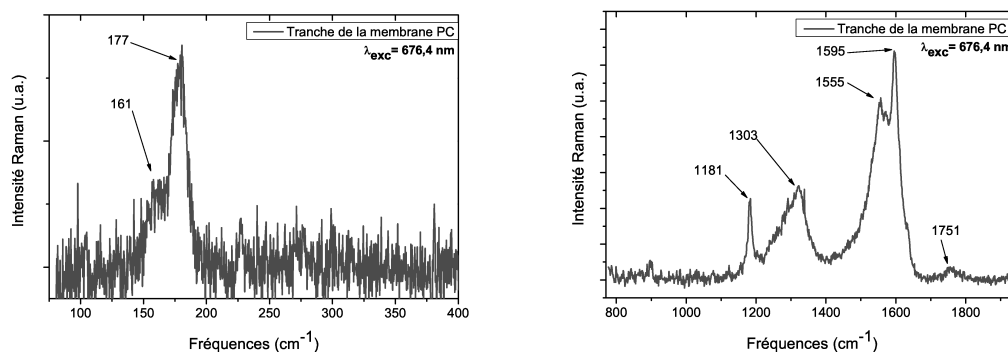


FIG. 4.36 – Spectres de diffusion Raman aux basses fréquences (à gauche) et à hautes fréquences (à droite) obtenus sur la tranche d’une membrane de PC 200 nm imprégnée de précurseur/SWCNT-arc électrique dispersée après conversion à 110°C, $\lambda_{exc} = 676,44$ nm.

relative entre les trois bandes qui a pour effet de ne laisser apparaître que deux bandes à 161 et 177 cm^{-1} pour ce cas-ci. La partie à hautes fréquences montre clairement une bande caractéristique du PPV à 1181 cm^{-1} tandis qu’à 1303 cm^{-1} on retrouve la bande D des SWCNT. Également, une bande G de forte intensité caractéristique des SWCNT à 1595 cm^{-1} masque le triplet du PPV. On a donc bien également sur ce spectre la confirmation de la synthèse du composite PPV/SWCNT-arc électrique à l’intérieur des membranes de PC. La croissance des nanofibres composites à base de SWCNT-arc électrique peut être réalisée quelle que soit la nature de la membrane.

Nous avons réalisé les mêmes tests avec un autre composite, la solution précurseur/SWCNT-HiPCO.

V.3.c Synthèse des nanofibres PPV/SWCNT-HiPCO

La figure 4.37 présente les spectres Raman obtenus avec $\lambda_{exc} = 676,4$ nm des SWCNT-HiPCO bruts sous forme de poudre.

Le profil du mode G vérifie que la majorité des SWCNT analysés à cette longueur d’onde sont semi-conducteurs.

Un premier échantillon est préparé en imprégnant 300 μl de précurseur/SWCNT sur une membrane d’alumine. Le P_{mass} ne peut être déterminé car pour les solutions composites à base de SWCNT-HiPCO, la dispersion est finalisée par une centrifugation qui rend impossible la quantification de la masse de SWCNT présente dans la solution. Après évaporation du solvant, l’échantillon est chauffé à 300°C. La figure 4.38 présente à gauche les spectres Raman obtenus à basses fréquences sur les trois zones (face 1, face 2 et tranche) de la membrane et à droite le spectre Raman obtenu à hautes fréquences sur la tranche de l’échantillon.

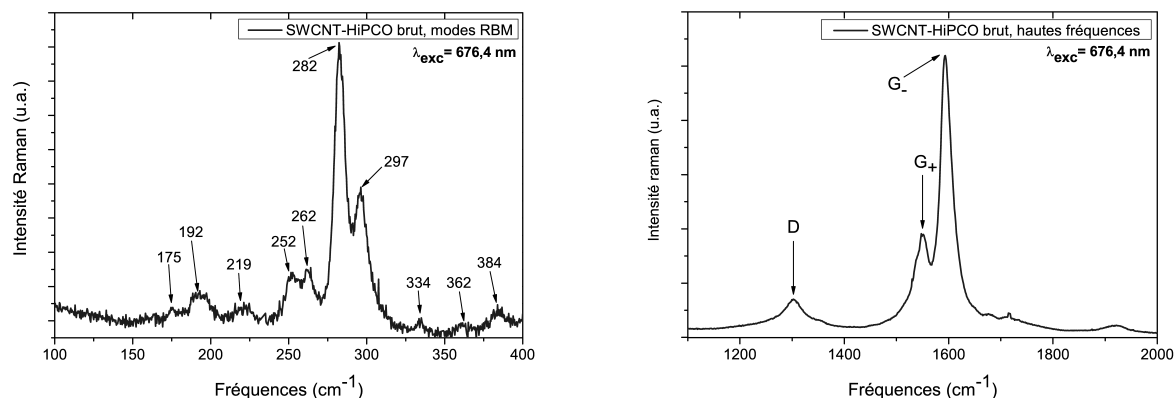


FIG. 4.37 – Spectres de diffusion Raman aux basses fréquences (à gauche) et aux hautes fréquences (à droite) des SWCNT-HiPCO bruts sous forme de poudre, $\lambda_{exc} = 676,44$ nm.

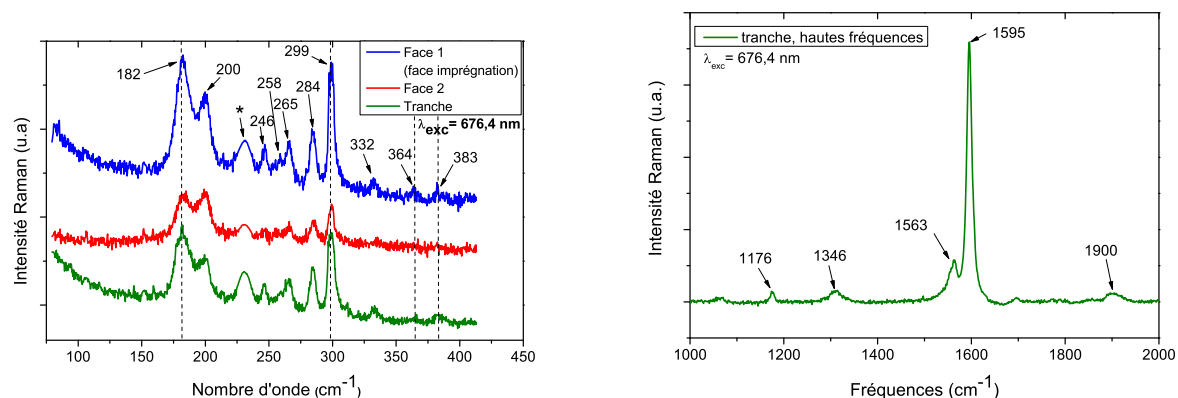


FIG. 4.38 – Spectres de diffusion Raman aux basses fréquences (à gauche) et aux hautes fréquences (à droite) obtenus sur différentes zones d'une membrane d'alumine imprégnée d'une solution de composite précurseur/SWCNT-hiPCO dispersé après conversion à 300°C, $\lambda_{exc} = 676,44$ nm.

Pour la partie aux basses fréquences (figure 4.38 à gauche), on observe quelle que soit la zone analysée la présence de plusieurs modes RBM caractéristiques des HiPCO. Cependant, un léger décalage situé entre 2 et 8 cm^{-1} vers les hautes fréquences apparaît par rapport au spectre obtenu sur les HiPCO bruts (voir figure 4.37 à gauche). Ce léger décalage est équivalent à celui obtenu sur les nanofibres composites PPV/SWCNT-arc électrique et peut s'expliquer par une différence d'environnement des SWCNT, englobés dans la matrice PPV, ou par une mise en fagots. On constate également que les intensités relatives des bandes RBM changent selon la zone analysée, ce qui traduit l'inhomogénéité de l'imprégnation pour les SWCNT (environnement des SWCNT qui change, taille des fagots, agrégation). Cependant, la présence des modes RBM sur la tranche et la face 2 indique une imprégnation efficace des nanotubes dans les pores. L'élaboration des nanofibres PPV/SWCNT-HiPCO dans les membranes d'alumine est réussie. La partie hautes fréquences (figure 4.38 à droite) confirme la synthèse du composite : on observe bien la bande située à 1176 cm^{-1} caractéristique du PPV et les modes D (1346 cm^{-1}) et G (1563 et 1595 cm^{-1}) des SWCNT.

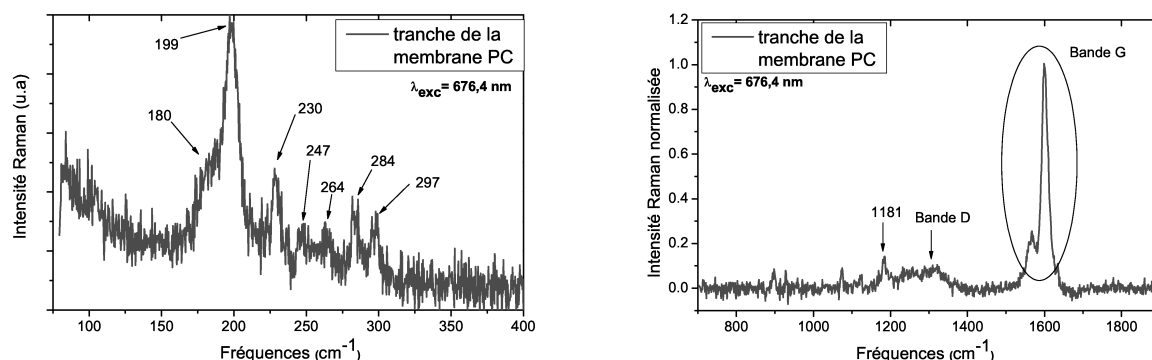


FIG. 4.39 – Spectres de diffusion Raman aux basses fréquences (à gauche) et aux hautes fréquences (à droite) obtenus sur la tranche d'une membrane PC 200 nm imprégnée de précurseur/SWCNT-HiPCO dispersée après conversion à 110°C, $\lambda_{exc} = 676,44$ nm.

Nous avons finalement réalisé la synthèse de nanofibres composites PPV/SWCNT-HiPCO dans des membranes d'alumine. 200 μl de solution composite est déposée sur une membrane PC 200 nm. Après évaporation et imprégnation, l'échantillon est converti à 110°C. La figure 4.39 présente à gauche la partie basses fréquences et à droite la partie hautes fréquences de spectres Raman réalisés sur la tranche de l'échantillon. Des bandes RBM apparaissent (figure 4.39 à gauche), ce qui traduit la bonne pénétration des SWCNT à l'intérieur des pores de la membrane PC et donc la présence de ceux-ci dans les nanofibres de PPV présentes dans les pores. Sur la partie hautes fréquences (figure 4.39 à droite), on observe bien l'élaboration du composite PPV/SWCNT-HiPCO avec la bande à 1181 cm^{-1} caractéristique du PPV et les bandes D (vers 1300 cm^{-1}) et G (vers 1600 cm^{-1}) caractéristiques des

SWCNT.

La diffusion Raman en mode microscopie nous a permis de révéler la présence des SWCNT à l'intérieur des membranes poreuses contenant les nanofibres de PPV, quelle que soit la nature de la membrane et avec deux types de SWCNT (arc électrique et HiPCO). Ceci nous permet de confirmer la présence des SWCNT dans les nanofibres composites, ce qui n'avait pas été possible par microscopie électronique (voir chapitre 2). Cependant, les profils des bandes RBM observés en diffusion Raman ne sont pas identiques d'un endroit à l'autre d'un même échantillon (non présentés ici) ce qui indique une répartition inhomogène des SWCNT à l'intérieur des pores des membranes, conséquence de la répartition inhomogène du PPV dans les membranes (voir chapitre 2).

VI Conclusions

Nous avons vu dans ce chapitre que l'élaboration de nanofibres de PPV par "wetting template" permettait l'apparition de propriétés optiques originales. Tout d'abord, en faisant varier la dilution du précurseur, on peut obtenir dans les membranes de PC un changement de morphologie des nanofibres (synthèse de fils et tubes) qui conduit à un décalage dans le bleu de l'émission avec principalement l'apparition d'une nouvelle bande dans le bleu (à 450 nm) observée à l'aide de la photoluminescence résolue en temps. Plus particulièrement, nous obtenons pour la synthèse des nanofils de PPV issus d'une faible dilution du précurseur un décalage dans le rouge de l'émission par rapport au film de PPV. Ensuite, les nanotubes synthétisés présentent des rendements de luminescence améliorés comparativement aux films de PPV, ceci s'accompagnant d'un déclin de la luminescence beaucoup plus long. De plus, nous avons montré qu'une orientation privilégiée des chaînes apparaissait le long de l'axe des pores pour des synthèses de nanofibres réalisées dans l'alumine à partir de faible dilution du précurseur, résultat original en contraste avec des études effectuées sur d'autres polymères. Finalement, l'étude spectroscopique réalisée sur les nanofibres composites PPV/SWCNT a montré que leurs réalisations étaient possibles et que le précurseur du PPV semblait être un très bon dispersant des SWCNT. Par analogie avec l'étude sur les films composites PPV/SWCNT, ces nanofibres PPV/SWCNT semblent prometteuses pour des propriétés de photoconductivité.

CHAPITRE 5

Calculs théoriques et simulation des spectres de PL

APRÈS l'étude expérimentale des changements de propriétés de luminescence qui apparaissent en modifiant les paramètres de synthèse (température, dilution) ou en nanostructurant le polymère PPV (par l'introduction de SWCNT ou en formant des nanofibres), des calculs théoriques de chimie quantique et une simulation des spectres de PL ont été réalisés dans ce chapitre. Dans un premier temps, les calculs de chimie quantique réalisés sur des oligomères du PPV vont nous permettre de valider la méthode utilisée par comparaison avec les valeurs de transitions électroniques obtenues dans la littérature. Cela permettra par la suite de calculer par cette méthode certains oligomères du précurseur de PPV et de reproduire les données obtenues expérimentalement sur ce polymère peu étudié dans la littérature. Dans un second temps, nous expliquerons le modèle phénoménologique développé par E. Mulazzi basé sur une distribution bimodale en taille d'oligomères du PPV. A l'aide de cette méthode nous simulerons les spectres de PL obtenus pour les films et les nanofibres de PPV en fonction des différents paramètres de synthèse. Plus particulièrement, une interprétation sur l'origine de la nouvelle bande émettant à 450 nm pour les nanotubes de PPV sera donnée grâce à ce modèle.

I Calculs des transitions électroniques des oligomères du PPV et de son précurseur

I.1 Avant-propos

Les calculs de chimie quantique se distinguent en trois grandes catégories :

1. Les calculs *ab initio* qui s'effectuent uniquement sur la base de principes théoriques afin de résoudre l'équation moléculaire de Schrödinger sans l'utilisation de paramètres expérimentaux. Ils sont généralement basés sur la théorie de Hartree-Fock.
2. Les calculs semi-empiriques qui sont également basés sur le formalisme de Hartree-Fock mais qui utilisent de nombreuses approximations et dont beaucoup de paramètres proviennent de données expérimentales.
3. Les calculs de type DFT (density functional theory) qui se distinguent des deux autres catégories en utilisant la densité électronique plutôt qu'une fonction d'onde multi-électronique en tant que quantité de base pour les calculs.

Ils sont de plus en plus utilisés en particulier pour déterminer les propriétés optiques des polymères π -conjugués. Ils permettent de prendre en compte la dépendance qu'il existe entre les propriétés électroniques d'un système et la géométrie de ce système. La bande interdite optique des polymères conjugués est un paramètre essentiel de ces matériaux car d'elle dépend la nature du signal d'électroluminescence des OLED ou l'efficacité d'absorption des rayons lumineux du soleil des cellules solaires. Une grande quantité de résultats est déjà disponible dans la littérature scientifique en fonction du squelette carboné du polymère, des substituants attachés, de la géométrie du système,... ou des méthodes théoriques utilisées.

Le temps de calcul est un paramètre important des méthodes dans la mesure où celui-ci augmente exponentiellement avec le nombre d'atomes du système étudié. Une approche typique pour le calcul de la bande interdite des polymères conjugués consiste à optimiser la géométrie puis à calculer les transitions énergétiques pour des oligomères de différentes tailles du polymère. La valeur de transition optique du polymère (chaîne théoriquement infinie) est ensuite déterminée par extrapolation des résultats obtenus sur les oligomères.

De nombreuses études de chimie quantique ont été réalisées afin de déterminer les propriétés optiques d'oligomères du PPV ou de ses dérivés. L'équipe de Brédas a effectué dans ce domaine un travail de pionnier en calculant par des méthodes semi-empiriques les transitions optiques [234], les spectres d'absorption optique [171, 235] et de luminescence des oligomères du PPV [236], ainsi que l'effet des interactions intermoléculaires sur ces molécules [237–239]. Des calculs *ab initio* ont

également été réalisés afin de calculer les transitions optiques des oligomères du PPV, par la méthode Hartree-Fock [240] ou par des méthodes de type DFT [241]. D'autres études ont permis de révéler la localisation des chromophores par l'introduction de défauts (chimiques ou de conformation) sur les chaînes de PPV [242], de montrer que l'ajout de substituants donneurs ou accepteurs d'électrons en fin de chaînes ou que la torsion des chaînes modifient les transitions énergétiques des oligomères [243,244].

I.2 Description de la méthode utilisée

I.2.a Optimisation de la géométrie

Tout d'abord, les géométries des différents oligomères du PPV contenant de 2 à 5 cycles phényles (PPV $_n$ avec $n = 2 \rightarrow 5$) dans leur état fondamental (S_0) et dans leur état excité (S_1) ont été optimisées à l'aide de la méthode semi-empirique PM6 [245] présente dans le logiciel MOPAC depuis 2007 (version MOPAC2007). PM6 est une nouvelle paramétrisation basée sur la méthode NDDO (Neglect of differential diatomic overlap) qui fait suite à la paramétrisation PM3. Pour toutes les structures, nous avons opté pour une conformation coplanaire forcée par une symétrie C_{2h} . Des expériences de diffraction de neutrons proposent un angle de torsion de 8° entre les plans de phényle à l'état solide pour le PPV. Cependant, l'énergie potentielle de ces molécules change peu avec l'angle de torsion. Ainsi, contraindre une géométrie planaire pour toutes les structures permet une bonne comparaison des oligomères en fonction de leur taille.

I.2.b Calcul des transitions électroniques

Nous avons ensuite calculé les transitions d'énergie verticales d'absorption $E_{vert}(abs)$ et d'émission $E_{vert}(em)$ à l'aide de la méthode semi-empirique ZINDO/S (Zerner's spectroscopic parameterization for intermediate neglect of differential overlap for spectroscopy) [246] incluse dans le logiciel Gaussian (version Gaussian 03). Une représentation des transitions verticales calculées est présentée sur le schéma de la figure 5.1.

Les transitions d'énergie verticales calculées par la méthode ZINDO/S sont à différencier de la transition d'énergie adiabatique E_{00} qui correspond à la différence d'énergie entre les deux minima énergétiques des courbes d'énergie potentielle des niveaux S_1 et S_0 . Les transitions verticales partent d'un état stable énergétiquement (minimum énergétique de l'état S_0 pour $E_{vert}(abs)$ ou de l'état S_1 pour $E_{vert}(em)$) pour arriver sur un état non relaxé et donc énergétiquement plus élevé (état S_1 pour $E_{vert}(abs)$ ou état S_0 pour $E_{vert}(em)$). Cette relaxation énergétique s'effectue par torsion de cycles phényles entre eux et par des changements de longueurs de liaison. Dans notre cas, les plans des

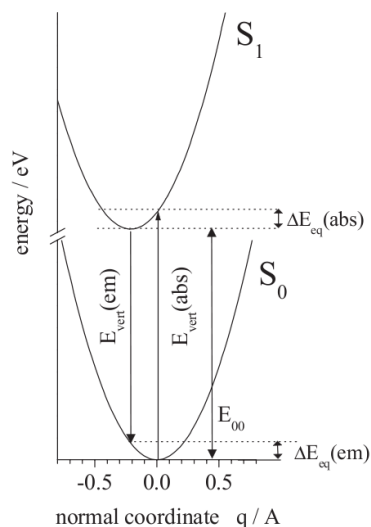


FIG. 5.1 – représentation schématique des surfaces d'énergie potentielle des états S_0 et S_1 en fonction des coordonnées normales [247].

cycles étant dans le même plan (contraints par la symétrie C_{2h}), seuls des changements de longueurs de liaisons sont observés lorsque l'on passe de la géométrie relaxée à l'état fondamental (S_0), à la géométrie relaxée à l'état excité (S_1).

I.3 Validation de la méthode

Les valeurs obtenues pour $E_{vert}(abs)$ et $E_{vert}(em)$ en fonction de la taille de l'oligomère sont présentées dans le tableau 5.1 et comparées aux transitions verticales expérimentales d'absorption $E_{exp}(abs)$ et d'émission $E_{exp}(em)$ des oligomères.

	$E_{vert}(abs)$	$E_{vert}(em)$	$E_{exp}(abs)$	$E_{exp}(em)$
PPV2	3,85	3,40	4,01	3,70
PPV3	3,39	3,07	3,44	3,20
PPV4	3,18	2,86	3,20	2,84
PPV5	3,08	2,79	3,07	2,75

TAB. 5.1 – Valeurs de $E_{vert}(abs)$, $E_{vert}(em)$, $E_{exp}(abs)$ et $E_{exp}(em)$ en fonction de la taille n de l'oligomère du PPV.

On remarque un assez bon accord entre les valeurs expérimentales et celles obtenues par le calcul. Kuhn a calculé l'évolution des énergies d'excitation en fonction de l'augmentation des longueurs de chaîne où les doubles liaisons sont assimilées à N oscillateurs identiques, chacun vibrant à une énergie $E_0 = h\sqrt{\frac{k_0}{4\pi 2\mu_0}}$, où k_0 et μ_0 sont respectivement la constante de force et la masse réduite

de l'oscillateur isolé (la double liaison C=C). Si N doubles liaisons sont couplées par une constante de force k' (les N doubles liaisons sont reliées par des liaisons C-C), l'énergie la plus basse est :

$$E = E_0 \sqrt{1 + 2 \frac{k'}{k_0} \cos \frac{\pi}{N+1}}.$$

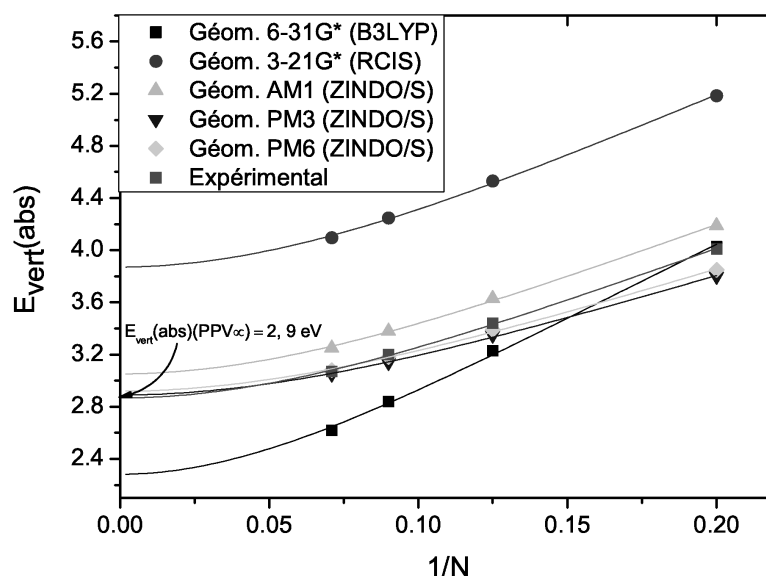


FIG. 5.2 – Comparaisons des transitions verticales $E_{vert}(abs)$ obtenues par différentes méthodes : méthode *ab initio* (3-21G*/RCIS) (en rouge) [240]; méthode TD-DFT (3-21G*/RCIS) (en noir) [241]; méthodes semi-empiriques : AM1/ZINDO/S (en vert) [248], PM3/ZINDO/S (en bleu foncé) [249], PM6/ZINDO/S (en bleu ciel). La méthode servant à l'optimisation est indiquée par 'géom.' et celle servant à l'évaluation des transitions est donnée entre parenthèses sur le graphe. Ces valeurs sont comparées avec des résultats expérimentaux (en violet) [250].

Les valeurs de transitions verticales d'absorption sont présentées sur le graphique de la figure 5.2 et sont comparées avec certains calculs tirés de la littérature, utilisant des méthodes différentes de la nôtre. Ces valeurs sont données en fonction de $1/N$ et reproduites à l'aide de la fonction de Kuhn. On observe sur la figure un décalage dans le rouge de l'absorption lorsque la taille de l'oligomère augmente ($E_{vert}(abs)$ diminue) dû à l'extension de la délocalisation du nuage des électrons π le long du squelette carboné. L'optimisation de la géométrie par PM3 ou PM6, suivie de l'utilisation de la méthode ZINDO/S semble bien correspondre aux valeurs expérimentales. En revanche, l'optimisation par AM1 donne des valeurs de $E_{vert}(abs)$ légèrement supérieures aux valeurs expérimentales. Cette paramétrisation est la plus ancienne historiquement. Sur le graphe est également présentée une méthode TD-DFT (time dependent-density functional theory) qui utilise les méthodes (B3LYP/6-31G*). Cette méthode présente de bons résultats pour PPV2 mais les valeurs dévient avec

l'augmentation de n , elles sont sous-estimées. La méthode DFT a tendance en effet à sous-estimer les effets d'échanges-corrélations à longue portée des électrons et l'utilisation de la fonctionnelle B3LYP conduit généralement à des erreurs de l'ordre de -0.3 eV dans l'estimation des énergies d'excitation pour les polymères [251,252]. Les valeurs obtenues par une méthode *ab initio* (3-21G*/RCIS) sont également représentées sur le graphe. Cette méthode tend à surestimer les valeurs expérimentales d'environ 1 eV. Ainsi, la méthode ZINDO/S (méthode semi-empirique), suite à une optimisation de la géométrie par les paramétrisations PM3 ou PM6, donne de bons résultats pour les énergies $E_{vert}(abs)$ tout à fait comparables avec les valeurs obtenues expérimentalement. Ces deux paramétrisations, comme les valeurs expérimentales, permettent par extrapolation de la fonction de Kuhn d'obtenir pour le polymère infini une valeur $E_{vert}(abs)$ de 2,9 eV environ. Cette valeur est supérieure à celle obtenue pour le polymère réel en absorption (seuil d'absorption de 2,35 eV, voir chapitre 2). Un tel décalage provient du fait que les résultats expérimentaux pour les oligomères sont obtenus en solution, tandis que la valeur obtenue PPV est déduite de l'état solide, le PPV étant insoluble.

Les valeurs de transition verticale d'émission $E_{vert}(em)$ obtenues sont présentées figure 5.3, elles sont comparées aux valeurs expérimentales et théoriques obtenues par Cornil et coll. [237] et sont présentées en fonction de la taille n de l'oligomère.

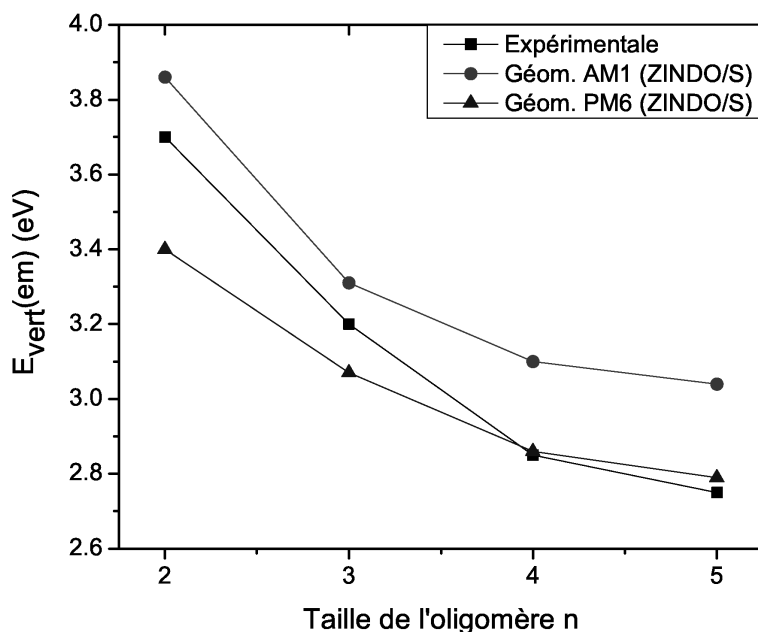


FIG. 5.3 – Transitions verticales d'émission $E_{vert}(em)$ obtenues par deux méthodes semi-empiriques : AM1/ZINDO/S [237] et PM6/ZINDO/S comparées aux valeurs expérimentales [237] pour différents oligomères du PPV.

Les valeurs obtenues par la méthode PM6/ZINDO/S sont en bon accord avec les valeurs expérimentales, on observe une différence d'énergie qui diminue avec l'augmentation de la taille n de l'oligomère (-0.3 eV pour PPV2 et 0.04 eV pour PPV5).

Ainsi, la méthode semi-empirique utilisée ici, qui consiste à optimiser la géométrie de l'état fondamental comme de l'état excité à l'aide de la paramétrisation PM6, suivie du calcul des transitions électroniques verticales par la méthode ZINDO/S permet d'obtenir de bonnes valeurs, proches de l'expérience et comparables aux autres valeurs obtenues par le calcul dans la littérature. Elle permet des temps de calcul relativement courts comparés aux méthodes *ab initio* et DFT et donne, dans le cas des calculs de transitions verticales d'oligomères du PPV, de meilleurs résultats. Cette méthode va nous permettre dans la partie suivante d'étudier la luminescence et l'absorption d'oligomères du précurseur du PPV et de comparer ces résultats avec nos valeurs expérimentales.

I.4 Application de la méthode à l'étude du précurseur

Pour rappel, la figure 5.4 présente les spectres d'absorption optique (à gauche) et de PL (à droite) du précurseur. On observe sur le spectre d'absorption optique une bande caractéristique du précurseur (voir chapitre 3) située à $5,3$ eV et une bande à $6,2$ eV provenant des excitons de Frenkel. Le massif apparaissant à plus basse énergie provient d'un début de conjugaison déjà présent dans le précurseur. On notera principalement pour la PL du précurseur la première bande à haute énergie correspondant à la transition électronique 0-phonon située à $3,12$ eV qui sera comparée aux valeurs de $E_{vert}(em)$ obtenues par le calcul.

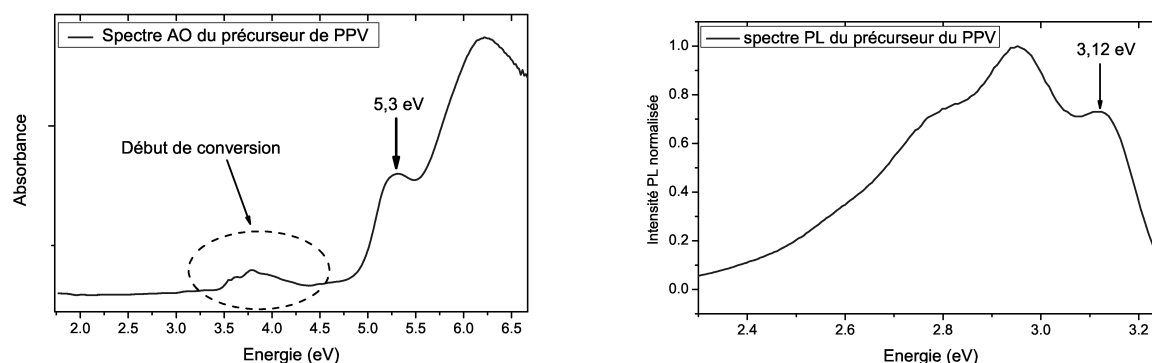


FIG. 5.4 – A gauche : spectre d'absorption optique du précurseur du PPV ; A droite : spectre de PL du précurseur du PPV, $\lambda_{exc} = 360nm$.

Pour des raisons de capacité informatique, nous n'avons pu réaliser notre étude que pour des oligomères contenant deux phényles (prec2) et trois phényles (prec3) du précurseur de PPV. La

figure 5.5 présente les deux configurations que nous avons obtenues après optimisation de la géométrie par la paramétrisation PM6 pour l'oligomère prec2. Les configurations cis et trans sont respectivement présentées à gauche et à droite de la figure 5.5.

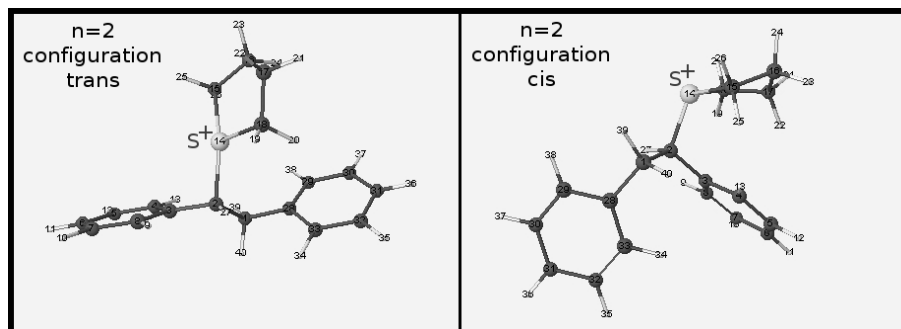


FIG. 5.5 – Représentations des configurations trans (à gauche) et cis (à droite) du prec2 après optimisation de la géométrie par la paramétrisation PM6.

Pour chacune de ces configurations, les transitions verticales en émission $E_{vert}(em)$ sont calculées et comparées aux valeurs expérimentales obtenues dans le chapitre 3. Le tableau 5.2 présente les résultats obtenus.

$E_{vert}(em)$		
Config. Cis	Config. Trans	Exp.
3,00 eV	4,01 eV	3,12 eV

TAB. 5.2 – Valeurs de $E_{vert}(em)$ de l'oligomère prec2 en fonction de la configuration comparées à la valeur expérimentale obtenue pour le précurseur.

On observe que la configuration cis donne une valeur de $E_{vert}(em)$ très proche de celle obtenue expérimentalement (0,12 eV de différence) tandis que la valeur de $E_{vert}(em)$ obtenue pour la configuration trans est beaucoup plus importante (0,89 eV de différence), ce qui permet de déduire que la configuration adoptée par le précurseur est probablement la forme cis. La configuration trans pour le polymère précurseur n'est pas favorable énergétiquement du fait de l'encombrement stérique entre les groupements THT qui se trouvent alors tous du même côté de la chaîne carbonée [147]. La configuration cis sera donc celle adoptée dans la suite du travail.

Les valeurs de $E_{vert}(em)$ et $E_{vert}(abs)$ obtenues pour prec2 et prec3 dans leur configuration cis sont présentées dans le tableau 5.3.

Les valeurs obtenues pour $E_{vert}(abs)$ (4,53 eV pour prec2 et 4,42 eV pour prec3) confirment que le massif qui apparaît au-dessous de 5,3 eV sur le spectre d'absorption du précurseur provient bien d'un début de conjugaison déjà présent dans le précurseur, ce massif étant situé à plus faible énergie que la transition $E_{vert}(abs)$ attribuée au précurseur. Le décalage relativement important qui apparaît entre

	$E_{vert}(abs)$	$E_{vert}(em)$
Prec2	4,53 eV	3,00 eV
Prec3	4,42 eV	3,19 eV
Exp.	5,3 eV	3,12 eV

TAB. 5.3 – Valeurs de $E_{vert}(abs)$ et $E_{vert}(em)$ en fonction de la taille n du précurseur du PPV.

la bande attribuée au précurseur située à 5,3 eV sur le spectre d'absorption optique du précurseur et les valeurs calculées pour PPV2 et PPV3 n'a pas pu être expliqué.

En revanche, les valeurs obtenues pour $E_{vert}(em)$ (3,00 eV pour prec2 et 3,19 eV pour prec3) sont très proches du premier pic du spectre de PL du précurseur, surtout pour prec3 où l'écart n'est que de 0,07 eV. La différence de 0,19 eV qui apparaît entre prec2 et prec3 est relativement faible contrairement aux oligomères du PPV pour lesquels les énergies de transition $E_{vert}(abs)$ et $E_{vert}(em)$ diminuent fortement avec l'augmentation de n . Cela provient de la délocalisation du nuage d'électrons π le long de l'alternance de simples et doubles liaisons C=C. Cette délocalisation n'apparaît pas pour l'oligomère du précurseur du PPV prec3, celui-ci n'ayant pas un squelette carboné conjugué. On remarque bien sur la figure 5.6 où sont comparées les orbitales moléculaires HOMO-LUMO de PPV5 et prec3 que sur la LUMO du PPV5 l'excitation est délocalisée tout le long de la chaîne tandis que sur la LUMO du prec3, cette excitation est localisée sur le phényle central. On peut donc supposer que la valeur de $E_{vert}(em)$ n'évoluera que peu avec l'augmentation de n pour le précurseur. Il est donc normal de trouver une valeur de $E_{vert}(em)$ pour prec3 relativement proche de celle trouvée expérimentalement pour le polymère précurseur.

I.5 Conclusions

A l'aide de calculs semi-empiriques, dont la méthode a été validée pour le calcul des transitions électroniques d'oligomères du PPV par comparaison avec d'autres résultats tirés de la littérature, nous avons pu effectuer une première étude théorique originale sur le précurseur du PPV. Elle s'est limitée à l'étude des deux premiers oligomères du précurseur mais a cependant permis d'obtenir une assez bonne corrélation entre $E_{vert}(em)$ obtenue pour l'oligomère prec3 et la valeur de $E_{vert}(em)$ obtenue expérimentalement sur le polymère précurseur. La détermination de $E_{vert}(abs)$ a également permis de confirmer que l'émergence d'un massif aux plus basses énergies dans le spectre d'absorption optique du précurseur provient d'un début de conjugaison.

La détermination de $E_{vert}(em)$ pour prec3, en parallèle à celle obtenue expérimentalement pour le polymère précurseur permet d'affirmer que la nouvelle bande de luminescence qui émerge à 450 nm (2,76 eV) dans les spectres de PL transitoires pour les nanotubes de PPV ne provient pas de

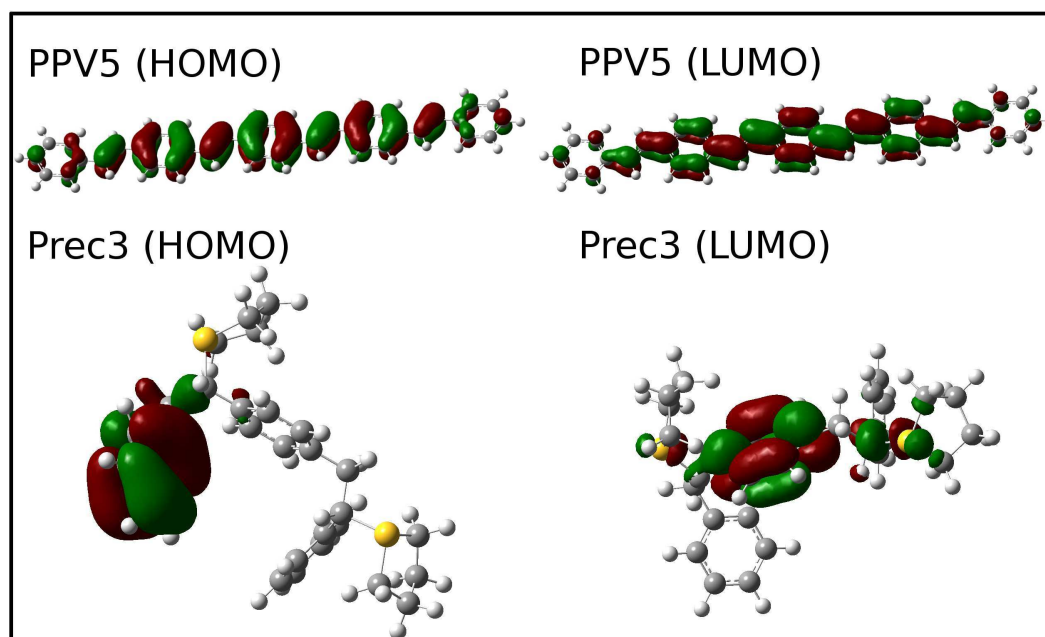


FIG. 5.6 – Représentations des orbitales moléculaires. En haut : HOMO (à gauche) et LUMO (à droite) du PPV5; en bas : HOMO (à gauche) et LUMO (à droite) du prec3. Les lobes indiquent la probabilité de présence des électrons qui contribuent à l'orbital (vert=positif et rouge=négatif).

précurseur qui ne serait pas converti. En effet, cette bande est située à plus basse énergie que les valeurs de $E_{vert}(em)$ obtenues théoriquement ou expérimentalement pour le précurseur.

Finalement, l'étude des orbitales moléculaires pour prec3 montre que l'excitation se localise sur le squelette carboné. Cette observation conforte l'étude en PL transitoire réalisée sur le précurseur et sur le composite précurseur/SWCNT pour laquelle on observait uniquement des déclins monoexponentiels. En effet, ces déclins monoexponentiels proviennent d'une espèce unique excitée. Il n'y a pas de migration vers des chromophores d'énergie plus faible, car l'excitation est localisée sur la chaîne.

II Simulation des spectres de PL du PPV à l'aide d'une distribution bimodale

II.1 Distribution en taille d'oligomères dans le PPV, état de l'art

Les spectres d'absorption optique du PPV présentent des bandes $\pi \rightarrow \pi^*$ larges et peu résolues qui reflètent la distribution en longueurs de chaîne conjuguée qui existe dans ce matériau relativement désordonné. La longueur de conjugaison est régulièrement interrompue le long d'une chaîne carbonée par la présence de défauts intrinsèques comme des configurations cis, des carbones hybridés sp^3 ou de défauts extrinsèques comme des groupements carbonyles. Conceptuellement, il

est donc approprié d'introduire une distribution statistique des longueurs de conjugaison dans le polymère. Ainsi, l'absorption optique est une enveloppe de toutes les contributions des différentes longueurs de conjugaison présentes dans le polymère. Dès 1987, l'approche phénoménologique de cette distribution a permis de reproduire, en sommant les spectres d'absorption optique théorique des différents oligomères, les larges bandes d'absorption optique $\pi \rightarrow \pi^*$ observées dans le PPV [174]. En 1995, Yu et coll. ont pondéré la contribution de chaque spectre d'oligomère par une distribution gaussienne [253,254]. Finalement, E. Mulazzi, en collaboration avec notre équipe, a attribué une distribution bimodale gaussienne à la dispersion en taille d'oligomères dans les spectres d'absorption optique et de diffusion Raman du PPV [176]. Ce modèle bimodal a été appliqué dans les années 1980 à l'étude des spectres Raman du polyacétylène (PA). Il suppose l'existence d'une distribution bimodale dans la longueur de conjugaison des segments alternés présents sur les chaînes du PA; la première composante gaussienne est affectée aux segments courts, et la deuxième aux segments longs. Les segments alternés relativement courts sont traités de manière moléculaire par la méthode de Hückel, et les segments longs sont considérés comme des cristaux unidimensionnels dans lesquels les conditions de Born-Von Karman sont applicables [255]. Le même modèle a été appliqué par la suite au poly(paraphénylène) (PPP) [256].

L'émission du PPV n'intervient que pour les longueurs de conjugaison les plus importantes dans la mesure où celle-ci s'effectue après migration des excitations des niveaux de haute énergie (les segments les plus courts) vers les niveaux de basse énergie (les segments les plus longs). Dans le PPV, la conjugaison effective des plus longs segments est estimée à environ 7-10 unités monomères [257]. Ainsi, les spectres de PL sont mieux résolus que les spectres d'absorption optique. Dans la littérature, le spectre standard de PL du PPV est souvent assimilé à une progression vibronique d'une espèce unique [170,258-260] : le pic situé à haute énergie est attribué à la raie zéro-phonon et les autres pics aux basses énergies correspondent aux répliques vibroniques comme nous le verrons dans la suite du chapitre. Cependant, cette interprétation du spectre de PL ne tient pas compte de la distribution en taille des oligomères qui existe dans le polymère. Les premières études concernant la modélisation des spectres de PL du PPV par une distribution gaussienne en taille d'oligomère ont été réalisées par Yu et coll. [253,254]. En comparaison avec la modélisation des spectres d'absorption optique, la distribution gaussienne ne fait intervenir que les segments les plus longs, la migration des excitations vers les chromophores de plus basse énergie se faisant premièrement avant l'émission [253]. La distribution bimodale gaussienne, qui attribue un centre pour les segments les plus courts et un centre pour les segments les plus longs, nous a également permis de reproduire les spectres de PL de PPV. L'équipe de Rothberg a également déduit une distribution bimodale de leurs études sur du MEH-PPV en solution [25,177], sur des films de PPV [261] ou sur des oligomères de MEH-PPV [262]. Leurs travaux, basés principalement sur l'étude des spectres de PL, révèlent l'existence

de deux espèces distinctes : i) une espèce agrégée (qui apparaît dans les régions ordonnées) pour laquelle la liberté de rotation des chaînes de polymère est limitée, ce qui permet une extension des longueurs de conjugaison et une émission décalée dans le rouge ; ii) une espèce isolée (qui apparaît dans les régions désordonnées) pour laquelle les longueurs de conjugaison sont plus courtes ce qui induit une émission décalée dans le bleu. Les spectres de polymères sont ainsi simulés par addition pondérée des spectres résultants de ces deux espèces.

Récemment, la spectroscopie de molécule unique ou SMS (single-molecule spectroscopy) a permis la détermination expérimentale de cette distribution bimodale. Elle permet la détection des chaînes conjuguées isolées dans des matrices polymériques optiquement inactives et ainsi l'obtention de bandes vibroniques de luminescence beaucoup plus fines que celles obtenues en photoluminescence stationnaire standard. Ainsi, la SMS apporte une information sur la distribution statistique en chromophores qui gouverne l'émission. La somme de toutes les contributions d'émission obtenues par SMS permet de reconstruire un spectre de photoluminescence standard. Deux études, effectuées sur du MEH-PPV [263, 264] et sur un copolymère du polyfluorène (le F8BT) [265] ont permis de déterminer expérimentalement à l'aide de la SMS une distribution bimodale en énergie du maximum d'émission. Ces distributions révèlent deux centres : un centre 'rouge' (émission aux basses énergies) qui provient des chaînes conjuguées les plus longues, après une migration efficace vers ces sites de basses énergies et un centre 'bleu' qui provient des segments les plus courts isolés.

Notre collaboration avec E. Mulazzi nous a permis de reproduire les spectres de PL des films de PPV en fonction de la température de conversion [266] et de la dilution du précurseur [209], des nanotubes de PPV, et des composites PPV/SWCNT [112] à l'aide du modèle de la distribution bimodale de gaussiennes. Cette distribution bimodale permet également, à l'aide des mêmes paramètres de simulation que ceux utilisés pour la PL, de reproduire les spectres de diffusion Raman et d'absorption optique [111, 176] mais seule la modélisation des spectres de PL sera expliquée et présentée dans cette étude.

II.2 Spectre d'émission d'un système atomique isolé

Après excitation d'un système sur un niveau vibrationnel quelconque $\chi_b(m)$ associé à un niveau électronique excité b , il y a tout d'abord désexcitation de façon non-radiative par émission de phonons sur le niveau vibrationnel $\chi_b(0)$. Ensuite, il y a émission de photon durant laquelle le système retourne sur un niveau vibrationnel $\chi_a(n)$ de l'état fondamental a .

La probabilité de transition est déterminée par le module au carré de l'intégrale de recouvrement, $|\langle \chi_a(n) | \chi_b(0) \rangle|^2$. Nous allons suivre la règle de Franck-Condon qui admet que la durée de vie de l'absorption ou de l'émission est négligeable devant celle de mouvements des atomes dans les

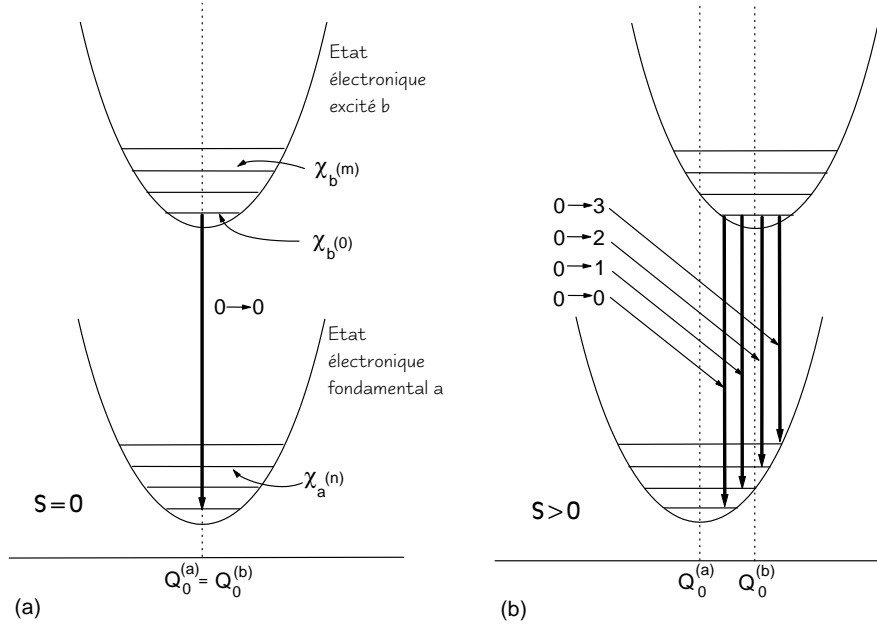


FIG. 5.7 – Diagramme de coordonnées de configuration pour les états électroniques fondamental a et excité b avec : a) $S=0$ et b) $S>0$.

molécules (hypothèse de Born Oppenheimer). Autrement dit, on admet que les atomes se déplacent très lentement par rapport aux électrons pendant les variations d'énergie électronique. On peut ainsi les représenter comme des transitions verticales sur les diagrammes de coordonnées de configuration (Fig. 5.7). Nous pouvons donc en déduire la forme du spectre d'émission, appelée progression de Franck-Condon zéro-phonon (car on part de $\chi_b(0)$) :

$$I_{ba} = I_0 \sum_j | \langle \chi_a(n) | \chi_b(0) \rangle |^2 \delta(E_0 - j\omega - E) \quad (5.1)$$

L'expression $| \langle \chi_a(n) | \chi_b(0) \rangle |^2$ peut être remplacée par la distribution de Poisson contenant le paramètre de Huang-Rhys S [267,268], ce qui donne :

$$I_{ba} = I_0 \sum_j \frac{\exp(-S) \cdot S^j}{j!} \delta(E_0 - j\omega - E) \quad (5.2)$$

Ce facteur de Huang-Rhys traduit la force du couplage électron-vibration du système, il est corrélé au désordre. Lorsque le désordre augmente, le facteur de Huang-Rhys évolue dans le même sens. $S=0$ signifie qu'il n'existe pas de décalage entre les coordonnées de configuration des courbes d'énergie potentielle des états électroniques excité et fondamental (Fig. 5.7 a). La raie zéro-phonon ($0 \rightarrow 0$) qui correspond à la transition purement électronique a une intensité de $I_0 \exp(-S)$; lorsque $S=0$,

toute l'intensité spectrale lui est attribuée, c'est donc la seule raie qui apparaît (fig. 5.8a). A mesure que S augmente, ce qui se traduit par un écart de plus en plus important entre les coordonnées de configuration des deux états électroniques (Fig. 5.7b), l'intensité du pic zéro-phonon diminue au profit des transitions $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$, etc... qui apparaissent (Fig. 5.8b,c et d).

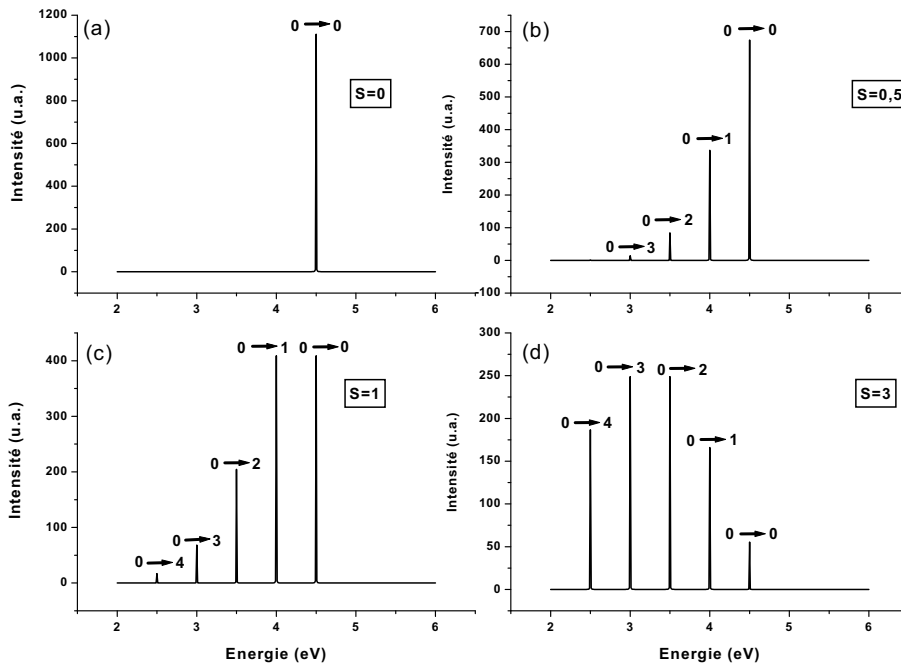


FIG. 5.8 – Formes des spectres d'émission en considérant $E_0 = 4,5 \text{ eV}$ et $\omega = 0,5 \text{ eV}$ pour : a) $S=0$, b) $S=0,5$, c) $S=1$ et d) $S=3$.

Nous n'avons considéré jusque là qu'un seul mode de vibration. Si le système possède plusieurs modes de vibrations, nous utilisons le modèle donné par Hagler [267] et Moses [268] :

$$I_{ba} = I_0 \sum_{n_i} \left[\prod_i^m \frac{\exp(-S_i) \cdot S_i^{n_i}}{n_i!} \delta(E_0 - \sum_i n_i \omega_i - E) \right] \quad (5.3)$$

Dans ce modèle, ω_i est la fréquence (en eV) du i^{eme} mode parmi les m modes de vibration du système et n_i représente le nombre de vibration pris en compte pour cette même fréquence. Cette formule est comparable à celle donnée par E. Mulazzi :

$$I(E) = I_0 \sum_{j=0}^k \left\{ \sum_{f=1}^m \left[\exp\left[-\sum_{f=1}^m S_f\right] \frac{(S_f)^j}{j!} \times \delta(E_0 - j\omega_f - E) \right] \right\} \quad (5.4)$$

Dans le cas du PPV, on considère 5 modes de vibration ω_f (en eV) auxquels on attribue un nombre de transitions vibro-électroniques maximum de $j=2$. On a donc $m=5$ et $k=2$.

II.3 Spectre d'émission d'un système réel

Dans la section précédente, nous avons considéré que les raies n'avaient aucune largeur, on utilisait pour cela des fonctions de Dirac. Les spectres de systèmes réels possèdent en fait des raies d'une certaine largeur qui provient de différents phénomènes.

1. Tout d'abord, la largeur minimale (dite naturelle), qui est liée au principe d'incertitude d'Heisenberg. Ce principe veut qu'entre la variation d'énergie de l'atome et la durée moyenne τ de sa vie à l'état excité il y ait la relation :

$$\Delta E \cdot \tau = \frac{h}{2\pi} \quad (5.5)$$

Or,

$$\Delta E = h \cdot \Delta \nu \quad (5.6)$$

Donc,

$$\Delta \nu \cdot \tau = \frac{1}{2\pi} \quad (5.7)$$

Ainsi $\Delta \nu$ ne peut pas être nul car τ serait alors infini et dans ce cas il n'y aurait pas d'émission.

2. Ensuite, nous avons un élargissement des raies par effet Doppler-Fizeau. Les molécules luminescentes ne sont pas immobiles, il en résulte une variation de la longueur d'onde émise. Il y a une dépendance entre la vitesse des atomes émetteurs et l'observateur. L'élargissement Doppler augmente avec la température car les molécules acquièrent des vitesses dans une gamme plus large. Pour obtenir une résolution maximale, il faut donc travailler à basse température.
3. Enfin, dans le cas des polymères, un désordre supplémentaire est introduit par les nombreux défauts que l'on peut rencontrer, et par le couplage qui se fait entre les niveaux électroniques et vibrationnels des différentes chaînes (intrachaîne et interchaîne).

Ainsi, la fonction Dirac est-elle remplacée par une Lorentzienne qui permet de rendre compte de cet élargissement des raies. La formule de E. Mulazzi devient donc :

$$I(E) = I_0 \sum_{j=0}^2 \left\{ \sum_{f=1}^5 \left[\exp\left[-\sum_{f=1}^5 S_f\right] \frac{(S_f)^j}{j!} \times \frac{\gamma}{(E_0 - j\omega_f - E)^2 + \gamma^2} \right] \right\} \quad (5.8)$$

où γ est le facteur d'élargissement.

II.4 Pourquoi une distribution : apport de la théorie de Mulazzi

Dans les spectres de photoluminescence du PPV, trois pics sont systématiquement observés [170, 258–260]. Dans la littérature, ces trois pics sont couramment attribués aux transitions $0 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$, en allant des hautes vers les basses énergies (Fig. 5.9). En effet, le PPV est considéré comme ayant une longueur moyenne donnée par un certain nombre d'unités monomère. On lui confère donc une énergie de gap moyenne E_0 et deux ou trois modes de vibration principaux extraits des spectres de diffusion Raman qui vont permettre de simuler les spectres de PL par la formule (5.8).

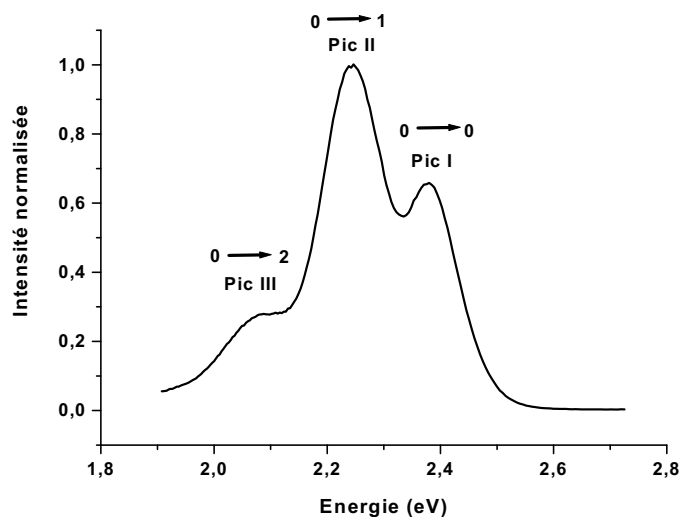


FIG. 5.9 – Spectre de photoluminescence du PPV selon le modèle "standard".

Les spectres de PPV à température ambiante ont leur pic I presque toujours beaucoup moins intense que le pic II. Or, la raie zéro-phonon est généralement dans les systèmes réels la raie la plus intense. Cette interprétation ne permet donc pas une explication très claire de cette intensité relative importante entre les pics I et II. On l'explique en donnant un facteur de Huang-Rhys important ; mais, dans ce cas, la transition $0 \rightarrow 2$ devient elle-même intense (voir figure 5.8), ce qui n'est pas le cas pour le spectre de PPV (voir figure 5.9). Cet effet peut s'expliquer également en prenant en compte les effets de self-absorption.

En opposition avec le modèle statique moyen ("standard"), E. Mulazzi interprète les pics comme étant le résultat de la contribution de segments conjugués de différentes longueurs dans le PPV. Cette interprétation permet dans le cas des spectres de PL du PPV de rendre compte d'un deuxième pic qui est souvent bien plus intense que le premier. L'approche d'E. Mulazzi permet d'expliquer l'intensité du pic II comme étant la contribution $0 \rightarrow 0$ des segments longs ($n = 6$ à 10). Tandis que le pic I provient des transitions $0 \rightarrow 0$ des segments courts ($n = 5$).

Le modèle est basé sur une distribution gaussienne bimodale qui permet d'attribuer un poids à

chaque longueur de chaîne de façon non symétrique car cette distribution, comme son nom l'indique possède deux centres. Cette distribution est donc décrite par deux gaussiennes normalisées, l'une contenant les segments conjugués courts et l'autre contenant les segments plus longs. La formule est donnée ci-dessous :

$$P_n = \frac{1-G}{(2\pi\sigma_1)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{(n-n_1)^2}{2\sigma_1}\right) + \frac{G}{(2\pi\sigma_2)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{(n-n_2)^2}{2\sigma_2}\right) \quad (5.9)$$

où le centre n_1 et σ_1 représentent respectivement la longueur de segments la plus probable et la dispersion relative de la distribution pour les segments courts alors que le centre n_2 et σ_2 représentent respectivement la longueur de segment la plus probable et la dispersion relative de la distribution pour les segments longs. G est le poids attribué à la seconde distribution relativement à celui de la première. n indique la longueur du segment conjugué, n va de 2 à 10 pour le PPV dans les calculs de E. Mulazzi. La formule donnée va donc permettre de décrire les spectre de luminescence de chaque oligomère de taille n :

$$I(E, n) = |M_n|^2 \sum_{j=0}^2 \left\{ \sum_{f=1}^5 \left[\exp\left[-\sum_{f=1}^5 S_{f,n}\right] \frac{(S_{f,n})^j}{j!} \times \frac{\gamma_n}{(E_n - j\omega_f - E)^2 + \gamma_n^2} \right] \right\} \quad (5.10)$$

où M_n représente l'intensité du moment dipolaire électrique pour les transitions électroniques sur l'état $1B_u$ de chaque oligomère de taille n , dont les valeurs sont tirés de l'article de Yu et coll. de 1994 [269]. Le spectre du PPV sera finalement obtenu en donnant un poids à chaque spectre d'oligomère du PPV [176] :

$$I(E) = \sum_{n=2}^{10} I(E_n) \times P_n \quad (5.11)$$

Pour simuler les spectres de PL, E. Mulazzi considère les transitions $0 \rightarrow 0$, $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 2$ pour chaque fréquence ω_f , on a donc j qui va de 0 à 2. $S_{f,n}$ sont les contributions partielles au facteur de Huang-Rhys total S_n pour chaque fréquence de vibration ω_f interagissant avec l'état électronique excité $1B_u$ des oligomères à n unités.

Ces contributions, comme expliqué précédemment, traduisent le couplage électron-réseau pour chaque fréquence de vibration. Elles sont déduites des spectres Raman expérimentaux des oligomères par un calcul développé par E. Mulazzi. Le tableau 5.4 regroupe ces paramètres, il est tiré d'un article de Mulazzi et coll. [112].

Un écart de 0,3 eV environ apparaît entre les valeurs des transitions verticales de luminescence E_n données ici et celles obtenues par le calcul $E_{vert}(em)$ à l'aide de la méthode PM6-ZINDO/S. Les valeurs E_n données par E. Mulazzi sont décalées dans le rouge car ces transitions verticales

n	2	3	4	5	6	7	8-10
$E_n(\text{eV})$	3,51	2,82	2,54	2,44	2,31	2,26	2,26
$S_{1,n}$	0,14	0,14	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16
$S_{2,n}$	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
$S_{3,n}$	0,07	0,07	0,08	0,10	0,11	0,12	0,12
$S_{4,n}$	0,78	0,62	0,57	0,50	0,42	0,34	0,34
$S_{5,n}$	0,15	0,11	0,11	0,10	0,10	0,07	0,07
$\gamma_n(\text{eV})$	0,05	0,05	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07

TAB. 5.4 – Valeurs de E_n , $S_{f,n}$, et γ_n utilisées pour le calcul du spectre de luminescence.

de luminescence pour des oligomères du PPV de taille n tiennent compte des effets interchaînes, d'agrégation qui apparaissent à l'état solide. Ces valeurs permettent en effet de simuler des spectres de luminescence de films de PPV, à l'état solide.

II.5 Simulations des spectres de PL

Les spectres de PL des films de PPV en fonction de la température de conversion, des films composites PPV/SWCNT en fonction du pourcentage massique P_{mass} de nanotubes introduits, et des nanotubes de PPV ont pu être reproduits grâce au modèle phénoménologique de distribution bimodale mis au point par E. Mulazzi. Ce modèle permet d'interpréter l'évolution des spectres de PL en terme de distribution des segments conjugués et ainsi de permettre un diagnostic morphologique sur l'organisation des chaînes conjuguées dans le matériau.

La figure 5.10 présente le spectre simulé d'un film de PPV converti à 300°C issu d'une dilution (1/4). Sur cette figure sont représentés les spectres de tous les oligomères du PPV qui contribuent à la forme générale du spectre de PL (les spectres de PL pour $n=7$ à 10 ne forment qu'un seul spectre, leur énergie de transition E_n étant identique). Nous pouvons remarquer les différences d'intensité sur ces spectres, qui découlent directement des poids P_n attribués par la distribution bimodale de gaussienne pour correspondre à l'émission expérimentale. Les longueurs de chaîne sont comprises entre $n=5$ et $n=10$. Ce choix est déterminé principalement par l'efficacité du processus de transfert d'énergie des segments conjugués les plus courts vers les segments conjugués les plus longs. Il dépend fortement des effets intrachaînes et interchaînes qui dépendent eux-mêmes des conditions de préparation de l'échantillon. Ainsi, nous définirons n^* comme étant la longueur de conjugaison des segments excités courts à partir de laquelle la recombinaison radiative commence. Pour le film de PPV converti à 300°C issu d'une dilution (1/4), $n^*=5$.

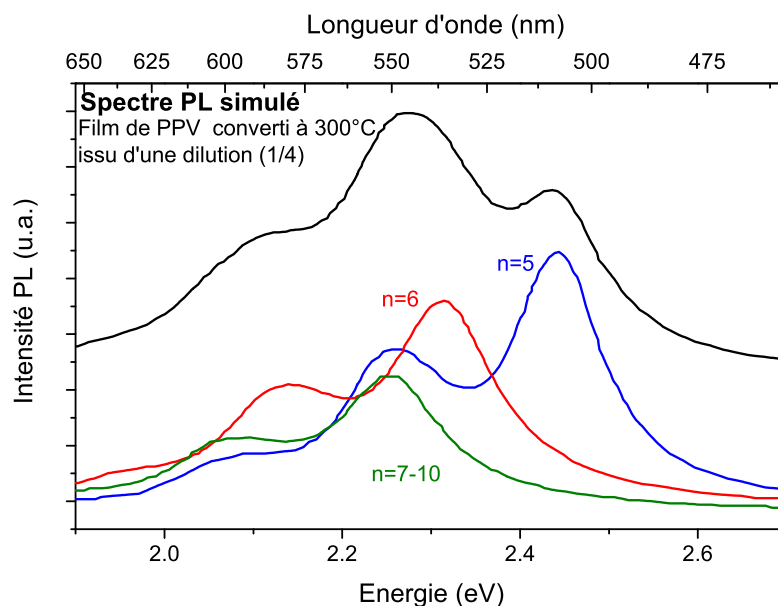


FIG. 5.10 – Simulation du spectre de PL d'un film de PPV converti à 300°C issu d'une dilution (1/4). Les spectres des oligomères $n=5$ à 10 qui participent à la simulation du spectre sont présentés au dessous. Chaque spectre de PL d'oligomère a son intensité qui dépend de la pondération donnée par la distribution bimodale.

II.5.a Simulation des spectres de PL de films de PPV en fonction de la température de conversion

La figure 5.11 présente à droite la simulation des spectres de PL pour les films convertis à 110°C et 300°C. Les paramètres de la distribution bimodale utilisés pour chaque spectre sont donnés dans le tableau 5.5.

Films de PPV issus d'une dilution (1/4)						
Échantillon	n^*	n_1	σ_1	n_2	σ_2	G
PPV 110°C	4	2	1	4	1	0,35
PPV 300°C	5	3	1	6	1	0,30

TAB. 5.5 – Paramètres de la distribution bimodale utilisés pour simuler les spectres de PL de films de PPV en fonction de la température de conversion.

D'après ces paramètres, la distribution bimodale dans le cas du film de PPV converti à 110°C est située vers des segments plus courts que pour le film de PPV converti à 300°C. En effet, pour le film de PPV converti à 110°C, les deux centres de la bimodale sont situés à $n=2$ et $n=4$ (en taille d'oligomère) tandis que pour le film de PPV converti à 300°C, cette double distribution a pour centres $n=4$ et $n=6$, les segments conjugués sont plus longs.

Le spectre simulé de PL du film de PPV converti à 110°C présente une bande principale située

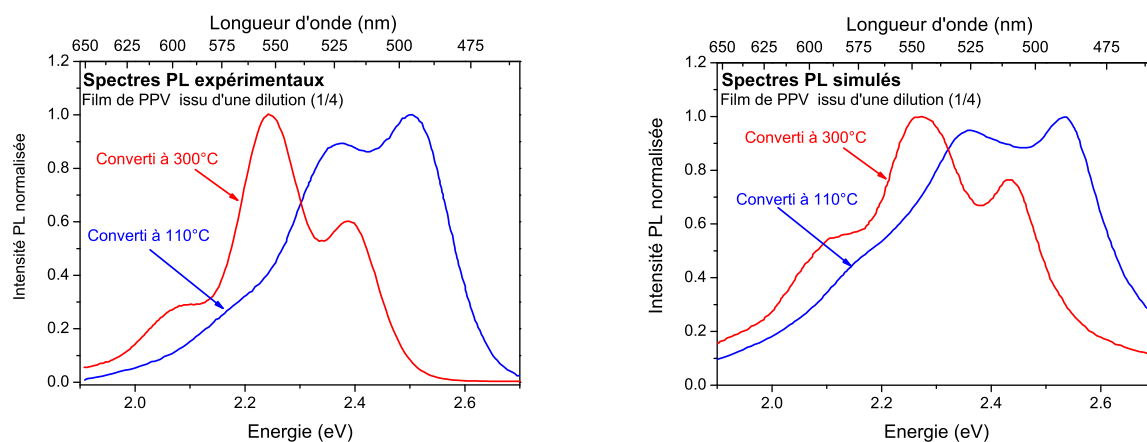


FIG. 5.11 – Spectres de PL expérimentaux (à gauche) et simulés (à droite) de films de PPV issus d'une dilution (1/4) convertis à 110°C et à 300°C.

à 2,55 eV due à la transition $0 \rightarrow 0$ de l'oligomère $n=4$, une bande située à 2,35 eV due à la fois à la transition vibronique $0 \rightarrow 1$ de $n=4$ et aux transitions électroniques $0 \rightarrow 0$ de $n=5$ et $n=6$, et une bande située à 2,20 eV due aux transitions vibroniques $0 \rightarrow 1$ de $n=5$ et $n=6$ et aux transitions électroniques $0 \rightarrow 0$ des $n=7$ à 10. Comme le poids attribué par la distribution bimodale aux segments conjugués de taille $n=4$ est important, l'intensité relative du pic situé à 2,55 eV est plus importante que celle des autres pics.

Le spectre simulé de PL du film de PPV converti à 300°C présente une bande située à 2,43 eV due à la transition électronique $0 \rightarrow 0$ de l'oligomère $n=5$, une bande située 2,26 eV due à la fois à la transition vibronique $0 \rightarrow 1$ de $n=5$ et aux transitions électroniques des segments conjugués de $n=6$ à $n=10$ et un épaulement situé à 2,10 eV du aux transitions vibroniques $0 \rightarrow 1$ des $n=6$ à 10. La bande située à 2,26 eV est la plus intense car elle provient des segments les plus longs, les chaînes étant mieux conjuguées pour un film de PPV converti à 300°C.

Finalement, on observe que pour simuler convenablement les spectres de PPV, on doit introduire les valeurs $n^*=4$ pour le film de PPV converti à 110°C et $n^*=5$ pour le film de PPV converti à 300°C. Ceci est cohérent avec l'interprétation des spectres expérimentaux donnée dans le chapitre 3 : les chaînes polymériques des films de PPV convertis à 110°C sont moins bien compactées que celles des films de PPV convertis à 300°C, ce qui limite la migration des excitons des segments les plus courts vers les segments les plus longs. Ainsi, les segments les plus courts ont une probabilité non négligeable de luminescer pour les films de PPV convertis à 110°C, ce qui oblige à tenir compte du fait que l'on doit considérer l'oligomère $n=4$ pour la simulation des spectres de PL.

II.5.b Simulation des spectres de PL de films de PPV en fonction de la dilution du précurseur

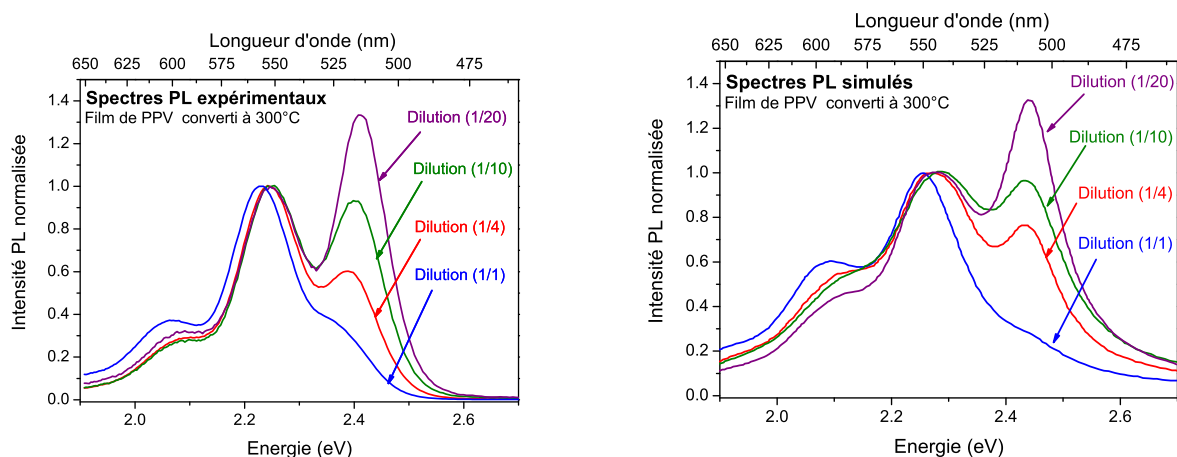


FIG. 5.12 – Spectres de PL expérimentaux (à gauche) et simulés (à droite) de films de PPV convertis à 300°C en fonction de la dilution du précurseur.

La figure 5.12 présente à gauche les spectres de PL expérimentaux et à droite les spectres calculés obtenus pour des films de PPV convertis à 300°C issus de dilution (1/1), (1/4), (1/10) et (1/20) du précurseur. On observe pour les spectres PL expérimentaux ou simulés l'augmentation de l'intensité relative de la première bande située à haute énergie (située à 2,41 eV pour les spectres expérimentaux et à 2,44 eV pour les spectres simulés) par rapport à la seconde bande (située à 2,24 eV environ pour les spectres expérimentaux et à 2,26 eV environ pour les spectres simulés) lorsque la dilution augmente. Cette augmentation relative s'accompagne d'un décalage dans le bleu de l'émission. Afin de reproduire théoriquement l'augmentation d'intensité relative de la première bande et le décalage dans le bleu de l'émission, les spectres sont simulés à partir des paramètres de distribution bimodale donnés dans le tableau 5.6.

Films de PPV convertis à 300°C						
Échantillon	n^*	n_1	σ_1	n_2	σ_2	G
Dilution (1/1)	5	3	1	8	2	0.3
Dilution (1/4)	5	3	1	6	1	0.3
Dilution (1/10)	5	3	1	6	1	0.25
Dilution (1/20)	5	3	1	6	1.2	0.20

TAB. 5.6 – Paramètres de la distribution bimodale utilisés pour simuler les spectres de PL de films de PPV en fonction de la dilution du précurseur du PPV.

On observe que n^* est toujours égal à 5, les échantillons étant tous converti à 300°C. En revanche, le centre des segments longs de la distribution bimodale passe de $n_2=8$ à $n_2=6$. De plus le poids

G attribué aux segments longs diminue de 0,3 à 0,2. La distribution en segments conjugués voit son centre n_2 attribué aux segments longs se décaler vers les segments plus courts. De plus, la contribution des segments courts prend de plus en plus d'importance (révélée par la diminution du poids G). On a donc de plus en plus de segments conjugués courts dans les films de PPV lorsque la dilution du précurseur augmente, ce qui était déjà constaté dans le chapitre 3. L'augmentation relative de la première bande située à haute énergie pour les spectres de PL simulés est la conséquence de l'augmentation d'intensité de la bande due à la transition électronique $0 \rightarrow 0$ de l'oligomère $n=5$.

Cette simulation permet donc de valider le fait que les films de PPV possèdent des segments conjugués de plus en plus courts lorsque l'on augmente la dilution du précurseur. Cependant, n^* ne diminue pas et reste égal à 5 quelque soit la dilution, la migration n'est donc pas totalement interdite et celle-ci empêche l'émission due aux segments les plus courts ($n=2$ à $n=4$).

II.5.c Simulation des spectres de PL de films de PPV en fonction de la proportion P_{mass} de SWCNT introduite

Cette étude a été réalisée durant la thèse de H. Aarab et les résultats ne seront donc pas réexposés ici. Comme dans le cas de l'étude sur la dilution du précurseur, les deux effets que sont l'augmentation d'intensité relative de la première bande située à plus haute énergie par rapport à la deuxième bande et le léger décalage spectral vers le bleu qui apparaissent lorsque la concentration en SWCNT P_{mass} augmente sont reproduits en augmentant la contribution des segments courts relativement à celle des segments longs. La contribution en segments courts augmente car le réseau des SWCNT empêche la bonne conversion du PPV, ce qui favorise la formation de segments courts et défavorise la formation de régions mieux ordonnées contenant des segments conjugués plus longs. De plus, la dissociation des excitons sur ce réseau lors de la migration empêche une émission importante due aux segments les plus longs.

II.5.d Nanotubes de PPV

Les spectres expérimentaux de PL obtenus (i) pour les nanotubes de PPV synthétisés dans des membranes de PC par l'imprégnation d'une solution de précurseur diluée (1/20) suivi d'une conversion à 110°C et (ii) pour un film de PPV converti à 110°C issu d'une dilution (1/20) du précurseur sont présentés sur la figure 5.13 à gauche. Ces deux spectres présentent trois bandes situées aux mêmes longueurs d'onde (2,46 eV ; 2,30 eV et 2,15 eV) avec de mêmes intensités relatives. De plus, on observe pour les nanotubes de PPV l'apparition d'une nouvelle bande située aux plus hautes énergies aux alentours de 2,75 eV.

Les spectres simulés de ces échantillons sont présentés sur la figure 5.13 à droite. Les spectres

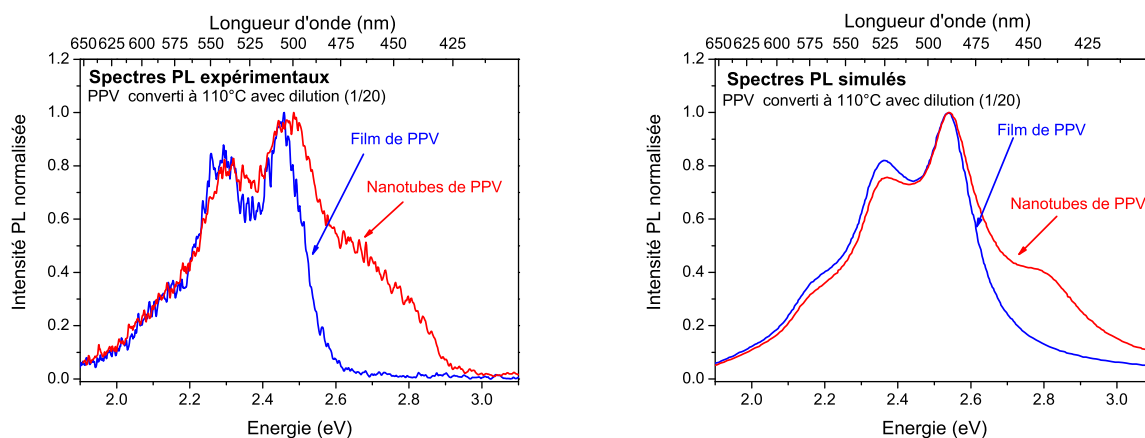


FIG. 5.13 – Spectres de PL expérimentaux (à gauche) et simulés (à droite) d'un film de PPV converti à 110°C issu d'une dilution (1/20) et de nanotubes de PPV synthétisés dans des membranes PC par imprégnation d'une solution de précurseur de dilution (1/20) et convertis à 110°C.

présentent trois bandes communes situées à 2,54 eV ; 2,35 eV et 2,15 eV. La bande supplémentaire qui apparaît pour le spectre de PL des nanotubes de PPV est située à 2,80 eV. Les paramètres de la distribution bimodale ayant permis de calculer ces spectres sont présentés dans le tableau 5.7.

Échantillons issus d'une dilution (1/20) et convertis à 110°C						
Échantillon	n^*	n_1	σ_1	n_2	σ_2	G
Film de PPV	4	3	1	4	0.5	0.4
Nanotubes de PPV	3	3	4	1	0.5	0.4

TAB. 5.7 – Paramètres de la distribution bimodale utilisés pour simuler les spectres du film de PPV et des nanotubes de PPV (synthétisés dans une membrane de PC) synthétisés à 110°C et issus d'une dilution (1/20).

La distribution bimodale utilise les mêmes paramètres pour simuler les spectres de films de PPV 110°C et les nanotubes de PPV. Par contre, l'émission commence à partir de l'oligomère $n=3$ ($n^*=3$) pour les nanotubes de PPV alors que pour les films de PPV convertis à 110°C, l'émission commence à partir de l'oligomère $n=4$. Ainsi, la nouvelle bande située aux hautes énergies est due à la transition électronique $0 \rightarrow 0$ de l'oligomère $n=3$, tandis que la bande commune des spectres de PL simulés située à 2,54 eV est due à la transition électronique $0 \rightarrow 0$ de l'oligomère $n=4$. L'émission de l'oligomère $n=3$ implique que dans les nanotubes de PPV, la migration des espèces photogénérées est fortement réduite. Il y a présence de segments conjugués très courts ($n=3$) isolés provenant de l'élaboration en milieu confiné des nanotubes à l'aide d'une dilution importante (1/20). Cela explique le déclin mono-exponentiel observé pour cette bande située aux hautes énergies (voir chapitre 4) : ce déclin provient d'une espèce unique directement photogénérée sur des segments conjugués de taille

$n=3$ sans qu'il y ait eu migration au préalable.

Ainsi, la simulation du spectre de PL obtenu sur des nanotubes de PPV permet d'attribuer l'émission de la nouvelle bande expérimentale située à 2,75 eV (environ 450 nm) : celle-ci est due à l'émission radiative d'excitons localisés sur des segments très courts et isolés de taille $n=3$.

III Discussion : nanostructure, exciton et confinement

Deux types d'excitons (ou excitations s'il s'agit de charges) peuvent être identifiés dans les polymères conjugués : les excitons intrachaînes et les excitons interchaînes. Les premiers sont formés par la conjugaison des électrons π le long de la chaîne. Les excitons interchaînes apparaissent quand 2 segments de chaîne sont couplés spatialement, soit parce que des chaînes très proches les unes des autres sont en interaction dans le polymère (par exemple dans un film) ou soit simplement parce que la chaîne est repliée sur elle-même. Ainsi les propriétés optiques vont dépendre fortement de l'état d'agrégation du polymère. Dans les matériaux composites ou les nanofibres, ces propriétés peuvent aussi dépendre de la nanostructuration. C'est ce que nous allons discuter ici.

Les polymères conjugués présentent un désordre statique de conformation important (par opposition au désordre dynamique). Ce désordre apparaît sur les chaînes à l'échelle moléculaire où la conjugaison des électrons π est rompue fréquemment soit par des défauts (liaisons carbonyles,...), soit par des rotations. La chaîne n'est plus alors considérée comme un cristal unidimensionnel infini, mais comme une association de sous unités moléculaires qui peut être décrite comme un ensemble de segments à liaisons CC alternées. Ainsi chaque segment est analogue à un chromophore unique. Le polymère peut donc être assimilé à un ensemble d'oligomères luminescents de différentes tailles dont les propriétés optiques sont régies par une loi de distribution statistique qui dépend de leur nombre mais aussi de leur taille. C'est l'hypothèse de base employée dans certaines théories phénoménologiques des interactions lumière matière dans ces matériaux dont un bon exemple est le modèle de E. Mulazzi présenté ci-dessus. De même, il était nécessaire d'effectuer des calculs de chimie quantique dédiés aux différents oligomères du précurseur du PPV et du PPV lui-même afin de mieux cerner les dépendances entre leur taille et les énergies de transitions mises en jeu dans les processus que nous étudions, d'étudier l'influence de la conjugaison, et des recouvrements électroniques π -orbitaux. C'est ce que nous nous sommes attachés à faire dans ce chapitre.

Les expériences de spectroscopie de site sélective et de « molécule unique » fournissent la preuve expérimentale qu'une loi de distribution bimodale est très appropriée pour décrire le désordre des polymères conjugués de type PPV à l'échelle nanométrique. Ces travaux suggèrent que l'énergie absorbée par un polymère conjugué après excitation est efficacement acheminée sur des chromophores

de basse énergie le long de la chaîne par un mécanisme de transfert d'énergie électronique. Le rôle des sous unités conformationnelles formées d'oligomères par rupture de conjugaison, ou de segments affectés par des rotations, est donc primordial dans la nature des excitons mis en jeu au cours des photoexcitations. Dans une approche simplifiée, ces sous unités sont couplées électroniquement par un mécanisme d'interaction dipolaire et de ce fait devraient donner lieu à la formation d'excitons délocalisés. Cependant les calculs de chimie quantique ne peuvent prédire exactement les géométries de torsion pour lesquelles les recouvrements orbitaux π - π deviennent négligeables, faibles ou forts [270].

En fait les défauts de conformation peuvent être liés également à une localisation dynamique des excitations, où les excitons sont piégés par le fort couplage électron-phonon dans les segments conjugués. De plus, les propriétés dynamiques des excitons dans les polymères conjugués sont dépendantes de la morphologie du matériau, qui influe forcément sur leur énergie de migration. Il est évident par exemple que la migration interchaîne ne sera pas la même dans un film solide ou dans une solution. Le fait même que les excitons puissent migrer, à comparer au cas opposé évoqué plus haut où ils sont localisés, implique que ces excitons peuvent être captés par des pièges ou se recombiner non radiativement sur des défauts, induisant de ce fait une extinction de luminescence ou des rendements quantiques faibles [270]. Pour des photoexcitations de forte intensité, il peut également se produire une recombinaison dynamique des excitons. En effet, dans ce cas, la densité d'excitons photogénérés est forte et de ce fait leur migration entraîne des collisions statistiquement fréquentes dans lesquelles ils peuvent s'annihiler deux par deux. Ces recombinaisons le plus souvent non radiatives sont dites bimoléculaires. Un autre cas de figure est celui où deux excitons localisés sur la même chaîne ou sur des segments appartenant à des chaînes distinctes, peuvent s'annihiler, non par collision dynamique, mais par transfert d'énergie (annihilation singulet-singulet ou triplet-triplet) [270]. La seule condition est qu'ils soient séparés spatialement par une distance proche du rayon de Förster/Dexter, ce qui doit être une situation commune dans les polymères sous forme de films ou dans les agrégats formés de chaînes très proches et repliées. Nous voyons donc que les propriétés dynamiques des excitons dépendent fortement de la nanostructure du matériau luminescent. Les effets à l'échelle nanométrique déterminent ainsi les propriétés optiques observées. Une compréhension fine des phénomènes atomiques, électroniques, et dynamiques dans les chaînes ou entre les chaînes est donc nécessaire à toute amélioration macroscopique des performances de dispositifs basés sur ces matériaux.

Parmi les questions qui restent ouvertes dans ce travail, il en est une à laquelle nous pouvons partiellement répondre. Est-il possible de déceler une quelconque signature du confinement des excitations en relation avec la nanostructure des matériaux ? En d'autres termes observons-nous une photophysique différente sur le matériau massif et sur le matériau nanostructuré ?

C'est un paradigme complexe. Le confinement est caractérisé par des transitions optiques discrètes

ou multiexcitoniques, par des énergies de transitions S_0-S_1 plus élevées (liées à des énergies de liaison électron-trou accrues), et par une augmentation de l'énergie entre le plus bas niveau excité singulet (S_1) et le plus bas niveau triplet (T_1), lorsque la taille des chromophores diminue [270]. Cette dernière énergie est liée à l'interaction d'échange, qui est un phénomène purement coulombien entre deux particules dont les fonctions d'onde se recouvrent. Le meilleur exemple de confinement est donné par les nanocristaux semi conducteurs (quantum dots) dont les propriétés optiques sont corrélées à leurs dimensions. Confinement ne veut pas dire qu'il n'y a pas d'interactions entre excitations. Ces interactions peuvent être dipolaires, à courte portée (interaction avec des vibrations nucléaires localisées, transfert d'énergie de type Förster-Dexter) ou à longue portée (écranage coulombien ou couplage électron-phonon par exemple). De plus, si les excitons restent confinés ou localisés dans un nanocristal isolé (bien que des charges photogénérées puissent migrer de son centre vers sa surface), ils sont susceptibles de transférer de l'énergie entre les particules d'un ensemble si celles-ci sont proches.

L'énergie de liaison d'un exciton est l'énergie d'attraction coulombienne entre le trou et l'électron. Elle est donc estimée simplement par :

$$E_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r \langle r \rangle} \quad (5.12)$$

où e est la charge de l'électron, ϵ_0 et ϵ_r sont les permittivités du vide et du milieu, et $\langle r \rangle$ est la distance moyenne électron-trou. Dans les oligomères et polymères conjugués E_B varie d'environ 0.1 eV à 1 eV. L'extension spatiale l de l'exciton est de l'ordre de $2 \langle r \rangle$ et dépend donc de E_B . Dans les oligomères, les valeurs de l sont proches de leur longueur [271].

Pour les polyènes et les oligomères, des études ont montré également que l'énergie de liaison E_B et l'interaction d'échange augmentent lorsque la taille des molécules diminue [270]. Pour le PPV en particulier, Tretiak et coll. [272] donnent des valeurs de l comprises entre 3 et 7 unités monomères, selon les méthodes de calcul quantique utilisées, tandis que certains travaux expérimentaux donnent des valeurs entre 5 et 7 unités. On voit donc que l'extension des excitons dans le PPV est toujours en débat du fait de différences notables dans les estimations, mais que la limite supérieure tourne autour de $N = 7$. On peut donc raisonnablement penser que l'extension des excitons sur une chaîne PPV est grosso modo égale à la longueur d'un oligomère court ($N = 3$) ou d'un oligomère plus long ($N = 7$), et donc que les excitons (ou excitons-polarons) peuvent être localisés sur les différents segments conjugués sans délocalisation spatiale importante au delà de ces segments.

La longueur des oligomères ou des segments conjugués dans un polymère est donc assimilable à une longueur de confinement. Dans ce travail, nous sommes typiquement dans un tel cas de figure : la chaîne polymère du PPV est décrite comme un ensemble d'oligomères de différentes longueurs.

Nos expériences d'absorption optique, de luminescence et de diffusion Raman portent les signatures des longueurs de confinement de ces fragments : nous observons des décalages spectraux vers les hautes énergies en absorption ou en émission, des augmentations d'intensité d'émission sur les hautes énergies des profils spectraux, et des différences d'intensité de diffusion Raman. Tous ces effets sont sous tendus par une description du polymère en termes de raccourcissement des longueurs de segments conjugués lorsque les chaînes sont isolées ou « rompues » par les différentes synthèses ou structuration des matériaux. Les théories vibroniques qui font intervenir des couplages électron-phonon seuls ne peuvent rendre compte de ces effets qui sont communs à tous nos matériaux. C'est en ce sens que la théorie de la distribution bimodale, malgré sa simplicité apparente, prend toute son ampleur, car elle est à même de décrire et de prédire les signatures photophysiques de tous ces matériaux.

Avons-nous obtenu une preuve expérimentale que des effets de confinement, au sens défini plus haut, apparaissent dans certains de nos composés ?

Les films minces, ou les nanofibres de PPV obtenus à partir de dilutions de précurseur faibles montrent indéniablement des déclins de PL monoexponentiels avec des temps de vie plus longs. C'est la signature que les espèces émissives dans ces matériaux sont isolées. Dans le cas particulier des nanotubes de PPV à faible paroi, nous avons observé que ce temps de vie augmente et qu'il est corrélé à l'apparition d'une émission à haute énergie (450 nm ou 2.75 eV) qui n'est pas présente dans les matériaux massifs. Le modèle de distribution bimodale indique alors que les segments conjugués émettant à cette énergie doivent avoir une taille de 3 unités monomères, ce qui est très court. La taille d'une unité monomère du PPV est 0.625 nm, $N = 3$ correspond donc à une longueur de 1.875 nm ($N = 7$ correspond à 4.375 nm). Il y a donc un possible confinement de ces excitons sur des segments conjugués très courts qui doivent avoir une énergie de liaison plus forte qui leur confère une plus grande stabilité et un temps de vie plus élevé.

Seules des expériences complémentaires en fonction de la densité d'excitation sur les tubes ou en fonction de la température d'observation pourraient apporter plus de réponses quantitatives sur la dynamique excitonique en permettant d'estimer les constantes de diffusion ou les mécanismes de transfert d'énergie.

IV Conclusions

Dans un premier temps, nous avons calculé à l'aide de méthodes semi-empiriques peu coûteuses en ressource informatique les transitions verticales d'émission et d'absorption des différents oligomères du PPV. Les valeurs obtenues, comparables à celles trouvées dans la littérature, nous ont permis de

valider la méthode utilisée et de l'appliquer à l'étude d'oligomères du précurseur du PPV. Les valeurs de transitions verticales d'émission obtenues sont comparables aux valeurs expérimentales. Cela nous permet de conclure que le précurseur du PPV possède une émission située environ à 3,19 eV (valeur théorique) provenant d'espèces localisées et n'est donc pas responsable de la nouvelle bande S qui apparaît aux hautes énergies (environ 2,75 eV) dans les spectres de PL des nanotubes de PPV.

Dans un second temps, nous avons expliqué le modèle phénoménologique d'E. Mulazzi qui permet de simuler les spectres de PL du PPV. Dans ce modèle, la morphologie du polymère est caractérisée par une distribution bimodale en segments conjugués de différentes longueurs avec : i) un centre "segments longs" correspondant à des régions semi-cristallisées du polymère où les chaînes sont mieux ordonnées et possèdent des segments conjugués plus longs et ii) un centre "segments courts" correspondant à des régions désordonnées, amorphes où les segments conjugués sont courts et isolés. Ce modèle nous a permis de reproduire les spectres de PL de films de PPV en fonction de la température de conversion et de confirmer les observations effectuées dans le chapitre 3 : i) en diminuant la température de conversion, la conjugaison effective du PPV diminue et les chaînes sont moins bien compactées, ce qui diminue l'efficacité de la migration des excitons ; ii) en augmentant la dilution du précurseur, l'évaporation rapide du solvant ne permet pas une bonne agrégation des chaînes, ce qui diminue également la conjugaison effective et l'efficacité de la migration des excitons des segments conjugués courts vers les segments conjugués longs. Finalement, le modèle de Mulazzi nous a également permis de comprendre l'origine de la nouvelle bande d'émission située aux hautes énergies observée sur les spectres de PL de nanotubes de PPV : elle provient de l'émission d'excitons localisés sur des segments conjugués courts isolés du PPV de taille $n=3$. Après une brève discussion sur un possible confinement des excitations dans les chaînes de PPV, nous suggérons d'assimiler cette longueur de conjugaison à une longueur de confinement.

Conclusion

LORS de ce travail, nous avons étudié la nanostructuration d'un polymère conjugué en modifiant certains paramètres de synthèse. Nous avons choisi un polymère conjugué bien connu de la communauté scientifique des polymères conducteurs : le PPV. C'est le prototype de polymère photoluminescent utilisé comme couche active dans les diodes électroluminescentes. Les paramètres de synthèse qui nous ont semblé les plus pertinents pour cette étude ont été la température de conversion et la dilution du précurseur du PPV. La nanostructuration du PPV s'est faite par deux voies différentes :

1. réalisation de nanocomposites PPV/SWCNT ;
2. synthèse de nanofibres de PPV.

Les modifications apportées au matériau massif standard avaient un double objectif :

1. fondamental pour comprendre la structure supramoléculaire des chaînes conjuguées ;
2. applicatif pour améliorer les propriétés d'émission du PPV et de rendre possible l'intégration du PPV dans des nanosystèmes.

Dans un premier temps, la synthèse de nanofibres de PPV a pu être réalisée par une méthode de "wetting template" qui consiste à imprégner une membrane nanoporeuse d'une solution contenant le polymère précurseur. Cette méthode a permis de contrôler la morphologie nanofil/nanotube en modifiant la dilution du polymère précurseur ou la nature de la membrane utilisée.

Dans un second temps, les modifications de photoémission de ces nanostructures ont été étudiées. Lorsque la température de conversion diminue ou lorsque la dilution de précurseur et la concentration de SWCNT introduits dans le PPV augmentent ou lorsque l'on modifie la morphologie, des nanofils aux nanotubes ; la PL stationnaire montre :

1. un déplacement des spectres de PL vers le bleu ;
2. une augmentation relative de l'intensité de la première bande située aux hautes énergies.

Les mesures de rendement quantique de PL révèlent une efficacité de PL accrue :

1. en diminuant la température de conversion ou modifiant la morphologie, des nanofils aux nanotubes ;
2. en diminuant la concentration de SWCNT.

Des études de déclins de PL transitoire ont permis de suivre la cinétique excitonique présente dans chaque nanostructure. Les temps de déclins s'allongent et tendent à devenir mono-exponentiels lorsque la température de conversion ou la concentration de précurseur diminuent. L'étude de diffraction des rayons X indique que la température de conversion et la dilution du précurseur sont des grandeurs physiques déterminantes dans la structuration des films de PPV. L'augmentation de la température de conversion et de la dilution du précurseur aboutissent à des résultats tout à fait similaires. L'absorption IR et l'absorption optique montrent que la conversion à 110°C est incomplète. Cette température ne permet pas l'élimination complète des défauts chimiques chlorés, soufrés et de conformation. La dilution du précurseur favorise l'isolation des chaînes et la diffusion de l'oxygène au cours de la formation des films solides. Dans les deux cas, ce sont les défauts qui provoquent une dispersion de segments conjugués plutôt courts, confirmée par la diffusion Raman et l'absorption optique, dans une structure supramoléculaire moins compacte où la migration des espèces photogénérées devient difficile. En résumé, ces deux paramètres de synthèse permettent de contrôler l'émission et le rendement quantique des films de PPV.

Si l'introduction des nanotubes de carbone dans la matrice polymère induit un décalage dans le bleu de l'émission et une augmentation relative de la bande située à haute énergie, par contre les déclins de PL deviennent plus rapides et les rendements quantiques plus faibles. L'interaction entre le polymère et le réseau de SWCNT entraîne la désexcitation non-radiative des espèces photogénérées par dissociation des charges sur les SWCNT mais permet, en revanche, d'améliorer de plusieurs ordres de grandeur le signal de photoconductivité [150].

La dilution du précurseur a permis de contrôler la morphologie nanofil/nanotube à l'intérieur des membranes nanoporeuses de polycarbonate. Les études d'absorption optique, de photoluminescence et de diffusion Raman rendent compte d'une meilleure conjugaison des chaînes pour les nanofils, synthétisés avec de faibles dilutions, comparés aux films de PPV synthétisés à la même température de 110°C. Ce résultat suggère que la synthèse en milieu confiné semble favoriser l'agrégation des chaînes. En revanche, l'augmentation de la dilution du précurseur permet d'obtenir des nanotubes de PPV caractérisés par une nouvelle bande d'émission située à haute énergie dont les temps de

déclins deviennent mono-exponentiels et des rendements quantiques exceptionnellement élevés pour le PPV (46%). Ce résultat suggère qu'une dilution importante permet une isolation des chaînes et un raccourcissement des segments conjugués (observé en diffusion Raman).

De plus, les mesures d'absorption infrarouge polarisée mettent en évidence une orientation privilégiée des chaînes selon l'axe des pores des nanofibres de PPV synthétisées pour de faibles dilutions du précurseur dans les membranes d'alumine. Si l'on compare ce résultat au décalage dans le rouge de l'émission des nanofils de PPV synthétisés dans les membranes PC pour des faibles dilutions, nous pouvons en déduire que la nanostructuration du PPV en milieu confiné par l'imprégnation de solution fortement concentrée initie un meilleur ordre supramoléculaire des chaînes.

Des nanofibres composites de PPV/SWCNT ont été également synthétisées. Nous avons pu constater lors de cette étude que le précurseur du PPV était un bon dispersant des SWCNT. La technique de microscopie Raman a permis de mettre en évidence indirectement la présence des SWCNT dans ces nanofibres. Les premières études de PL transitoire sur ces systèmes indiquent que les déclins suivent le même comportement que pour les films composites.

En résumé, les études de spectroscopies optiques ont permis de comprendre l'importance des différents paramètres de synthèse sur la nanostructuration du PPV. Ils influent sur la longueur de conjugaison effective et sur l'interaction des chaînes conjuguées entre elles (concept de chaînes agrégées et isolées). Lorsque la température de conversion diminue, que la dilution augmente, que le taux de SWCNT introduit augmente, que l'on passe de la morphologie nanofil à nanotube, les chaînes conjuguées sont de plus en plus courtes et isolées. Le matériau se déstructure, en inhibant la formation d'agrégats qui s'accompagne d'une meilleure conjugaison des segments. La formation de segments isolés de plus en plus courts est caractérisée par un décalage dans le bleu.

Des calculs moléculaires de chimie quantique associés à un modèle phénoménologique développé par E. Mulazzi ont été entrepris. Ce modèle consiste à interpréter les spectres de PL en terme d'une distribution bimodale de différents segments conjugués. Dans un premier temps, les calculs moléculaires ont permis de mieux comprendre les propriétés optiques du précurseur du PPV, très peu étudiées dans la littérature. Les calculs théoriques montrent sans ambiguïté que la nouvelle bande d'émission qui apparaît pour les nanotubes de PPV ne provient pas d'un résidu de précurseur non converti. Dans un second temps, le modèle de Mulazzi a permis de conforter les hypothèses avancées pour expliquer les différentes modifications apportées aux spectres d'émission en fonction des différents paramètres de synthèse. Cette distribution bimodale suppose, dans le PPV, la coexistence de deux types de régions :

1. des régions amorphes pour lesquelles les segments sont relativement courts et isolés ;

2. des régions ordonnées, mieux cristallisées pour lesquelles les segments conjugués sont relativement plus longs et agrégés.

Ainsi, le décalage dans le bleu de l'émission et l'augmentation relative d'intensité de la bande située à haute énergie sont bien reproduits en attribuant un poids de plus en plus important aux segments conjugués courts. Une brève discussion sur un possible confinement des excitations dans les chaînes de PPV a été présentée.

Il apparaît que les différentes longueurs de conjugaison présentes sur les chaînes peuvent être considérées comme des longueurs de confinement induisant des effets analogues à ceux qui interviennent dans les nanocristaux (décalage spectraux vers le bleu par exemple quand la taille des segments diminue). Ces effets sont accentués dans le cas des nanotubes de PPV, pour lesquels une nouvelle bande située à haute énergie provient de segments conjugués courts $n=3$.

Des scénarii ont été proposés pour expliquer la formation des nanofils/nanotubes de PPV dans les membranes de polycarbonate, l'inhomogénéité de surface sur ces mêmes membranes ou pour comprendre la formation exclusive de nanotubes dans les membranes d'alumine. Nous pensons que des études hydrodynamiques sur l'écoulement dans les pores, l'aspect mouillabilité, l'importance de l'évaporation du solvant,... devraient permettre de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de l'imprégnation. D'autre part, afin de valider le caractère applicatif des nanofibres PPV et composites PPV/SWCNT synthétisées, il conviendrait d'effectuer des mesures de photoconductivité à l'intérieur et en-dehors des membranes dans le but de détecter un accroissement possible du photocourant sur plusieurs décades pour les nanofibres composites comme cela a déjà été observé sur les films composites. Enfin, l'étude de l'électroluminescence des nanostructures étudiées dans ce travail en fonction des paramètres de synthèse (température et dilution) devrait permettre de valider les changements observés en photoluminescence, puisque ce sont les mêmes espèces émissives qui sont responsables des propriétés d'émission des deux phénomènes.

ANNEXE A

Nanotubes de carbone

I Structure

Les nanotubes de carbone ont été découverts de façon fortuite par S. Iijima en 1991 [273] en observant en microscopie électronique les produits secondaires obtenus lors de la synthèse par arc électrique de molécules de fullerène. Les nanotubes de carbone sont des structures qui dérivent de la forme fullerène (ballon de football composé de 20 hexagones et de 12 pentagones, comme le montre la figure A.1 à gauche) qui consistent en un plan de graphite enroulé fermé de chaque côté par deux calottes hémisphériques (voir figure A.1 à droite).



FIG. A.1 – A gauche, molécule de fullerène C_{60} , à droite : nanotube de carbone monoparoï fermé de chaque côté.

Ces nanotubes de carbones ont des diamètres de l'ordre du nanomètre et des longueurs de quelques μm à quelques mm. De ce fait, ils ont une facteur de forme très important qui leur confère cette géométrie quasi-1D.

Deux grandes familles de nanotubes de carbone existent :

1. Les nanotubes de carbone multifeuillets ou MWCNT (MultiWall Carbon NanoTubes) : ils sont formés de tubes concentrés imbriqués les uns dans les autres (figure A.2 à droite). Leur nombre

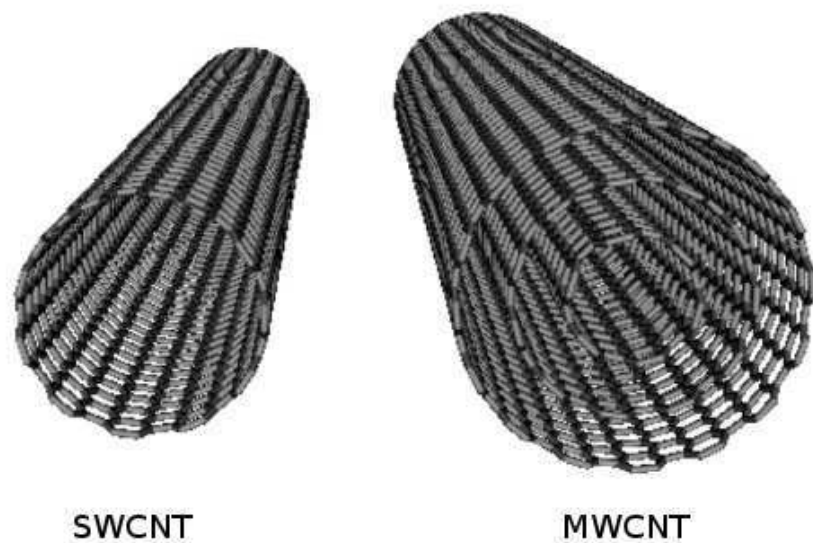


FIG. A.2 – À gauche : nanotube de carbone monoparoï ou SWCNT, à droite : nanotube de carbone multiparoï ou MWCNT.

de feuillets et leur diamètre sont très variables. Leur diamètre varie entre 2 et 50. La distance intertubes est de $3,44 \text{ \AA}$ [274], distance proche de la distance entre plans de graphite qui est de $3,35 \text{ \AA}$. Le nombre de feuillets varie entre 2 et 50 nm. Les nanotubes de carbone multifeuillets à deux paroï, les DWCNT (DoubleWall Carbon NanoTubes) sont particulièrement étudiés dans la mesure où ils sont les plus petits des MWCNT et qu'ils possèdent ainsi la structure électronique la plus simple des MWCNT.

2. Les nanotubes de carbone monofeuillet ou SWCNT (SingleWall Carbon Nanotubes) : comme leur nom l'indique ces nanotubes ne sont formés que par un seul feuillet de graphène (figure A.2 à gauche). Du fait des interactions attractives de Van der Waals, ces nanotubes vont se regrouper en fagots (figure A.3) constitués d'une vingtaine à une centaine de nanotubes et adoptent un arrangement périodique de symétrie triangulaire. Les distances intertubes sont de $3,2 \text{ \AA}$ [275]. Ainsi, l'observation des nanotubes SWCNT isolés n'est pas évidente et des protocoles de séparation et de dispersion doivent être envisagés afin d'isoler ces structures.

De part ses analogies avec la feuille de graphène (réseau d'atomes de carbone hybridés sp^2 , interaction de Van der Waals,...), le cylindre de carbone peut être décrit comme l'enroulement d'un plan de graphène. Cet enroulement se réalise en faisant coïncider les deux extrémités d'un vecteur du réseau graphitique correspondant à deux noeuds du réseau. Ce vecteur d'enroulement \vec{C}_h est défini par (voir figure A.4) :

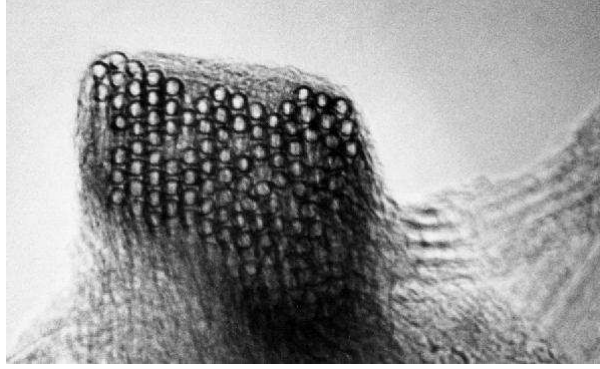


FIG. A.3 – Fagot de nanotubes de carbone monoparoi [276].

$$\vec{C}_h = \vec{OA} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (\text{A.1})$$

L'axe du nanotube obtenu est perpendiculaire au vecteur \vec{C}_h et les hexagones forment une courbe hélicoïdale à la surface du nanotube. L'hélicité du tube dépend de l'angle θ entre \vec{a}_1 et \vec{C}_h , appelé angle de chiralité. Cet angle est compris entre 0° et 30° . Il existe ainsi plusieurs manière d'enrouler le tube :

$\theta = 30^\circ, n = m$: le nanotube est constitué d'hexagones parallèles à l'axe du tube. La structure est de type "armchair" (voir figure A.5 en haut).

$\theta = 0^\circ, n = 0$ ou $m = 0$: le nanotube semble posséder une ceinture d'hexagone dans un plan perpendiculaire à son axe. La structure est de type "zig-zag" (voir figure A.5 au milieu).

$0^\circ < \theta < 30^\circ, n \neq m \neq 0$: toutes les autres possibilités. Leur enroulement défini une vis d'archimède, la structure est de type "chirale" (voir figure A.5 en bas).

La fermeture du tube s'effectue ensuite par l'introduction dans le réseau d'hexagones plans de défaut de type pentagone. Conformément à la loi d'Euler, 6 pentagones sont suffisants pour former la calotte qui ferme le nanotube.

Le type ou la chiralité du nanotube, défini par son couple d'indice (n,m) est une caractéristique essentielle dont découlent de nombreuses propriétés. Connaissant la distance a_{C-C} entre atomes de carbone dans les tubes, de $1,42 \text{ \AA}$, on peut en déduire :

-Le diamètre d d'un tube (n,m) :

$$d = a_{C-C} \frac{\sqrt{3(n^2 + nm + m^2)}}{\pi} \quad (\text{A.2})$$

-L'angle θ :

$$\theta = \arctan\left(\frac{m\sqrt{3}}{m + 2n}\right) \quad (\text{A.3})$$

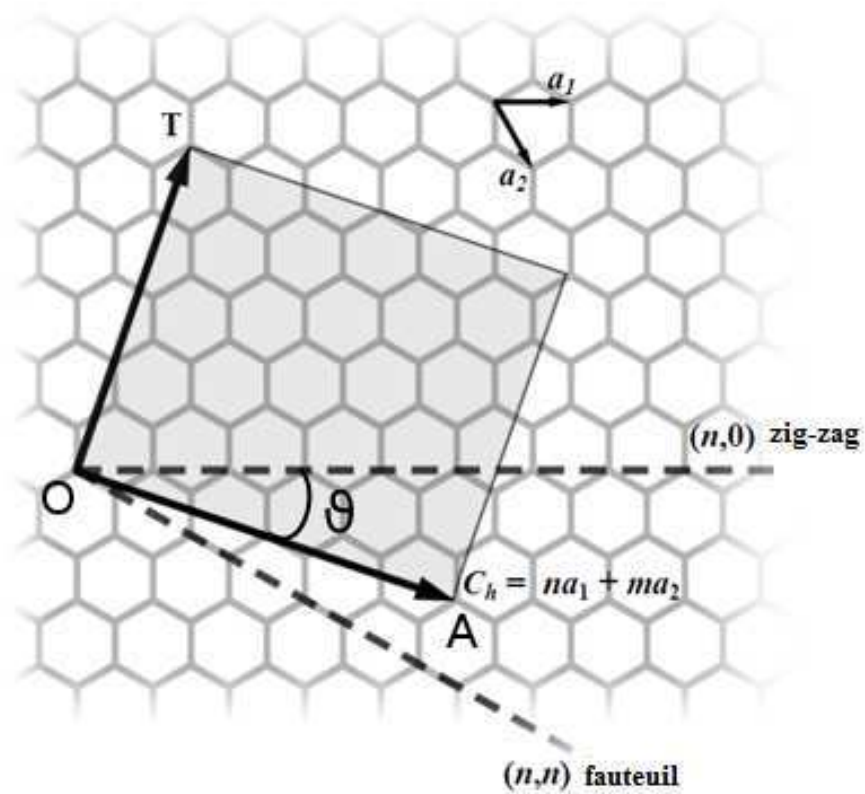


FIG. A.4 – Représentation du vecteur \vec{C}_h définissant l'enroulement du feuillet graphitique afin d'obtenir un nanotube de carbone monofeuillet.

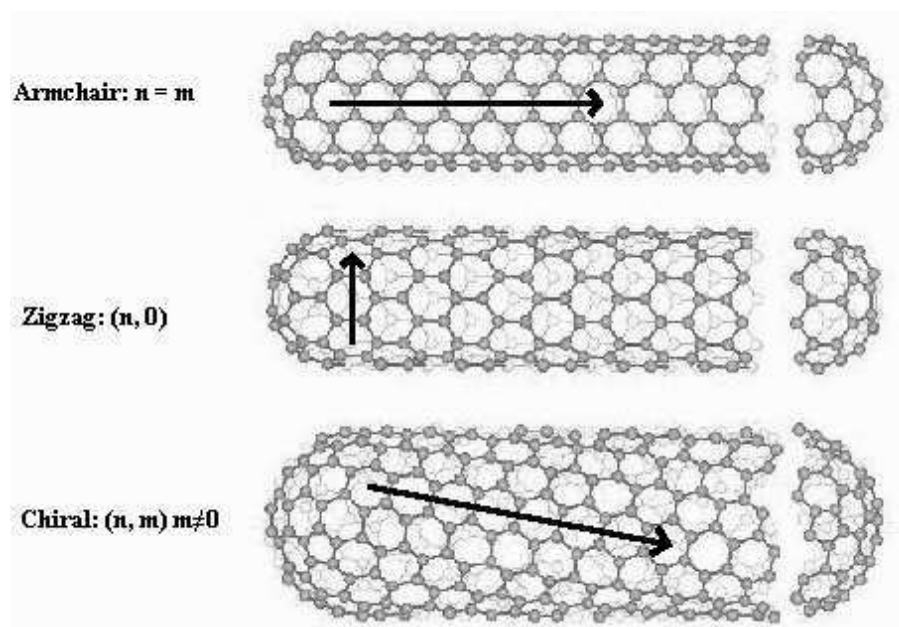


FIG. A.5 – Différentes types de structure des nanotubes.

II Méthodes de production

Différentes méthodes de synthèse ont permis la production des nanotubes de carbone avec pour objectif de synthétiser des nanotubes de carbone de mieux en mieux contrôler en diamètre, en nombre de parois et en grande quantité. Suivant la température de synthèse, les procédés se distinguent en deux catégories :

1. Les procédés haute température (températures supérieures à 3000°C) : arc électrique [273,277], ablation laser [278], réacteur solaire [279];
2. Les procédés moyenne température (températures inférieures à 1000°C) : décompositions catalytiques [280,281], techniques PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition) [2].

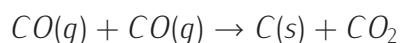
Les nanotubes monoparois que nous utiliserons proviennent du procédé arc électrique et du procédé de décomposition catalytique

II.1 Nanotubes arc électrique

Cette technique dérive de la méthode développée par Kratschner et coll. pour produire des fullerènes. Un arc électrique est établi entre deux électrodes de graphite situées dans un réacteur rempli d'un gaz inerte d'hélium ou d'argon, l'élévation de température qui en résulte permet la sublimation du graphite. Ce dernier se condense ensuite sur l'extrémité de la cathode où les nanotubes se forment. Si l'anode est en graphite pur, des nanotubes multiparois seront formés. En revanche, en présence de catalyseurs métalliques, des monoparois seront synthétisés [277, 282]. Les nanotubes synthétisés présentent peu de défauts mais sont généralement pollués par de nombreuses impuretés (catalyseur, carbone amorphe,...). Les diamètres sont de l'ordre de 1,3-1,4 nm et ont une faible dispersion [277].

II.2 Nanotubes HiPCO

La méthode HiPCO (High Pressure Carbon monoxide) est une méthode de décomposition catalytique [280]. Un flux de monoxyde de carbone CO est injecté avec des particules de $Fe(CO)_5$ dans un four à haute pression (10 atm) dont la température est comprise entre 700°C et 1200°C. Les particules de fer jouent le rôle de catalyseur et permettent la nucléation des nanotubes de carbone :



Cette méthode favorise la formation de nanotubes de carbone monofeuillet SWCNT. Leur géométrie est assez uniforme mais les NTC sont moins bien graphitisés que ceux réalisés par la méthode arc

électrique, la température de synthèse étant inférieure. Le diamètre moyen des SWCNT obtenus par la méthode HiPCO est de 0,8 nm.

II.3 nanotubes CoMoCAT

La méthode CoMoCAT (Cobalt Molybdenum CATalytic method) est également une méthode de décomposition catalytique. Elle fonctionne à des températures comprises entre 700°C et 950°C, à des pressions comprises entre 1 et 10 atm et utilise un mélange Cobalt :Molybdène comme catalyseur [281]. Cette technique permet un bon contrôle des caractéristiques des SWCNT produits en changeant des paramètres de synthèse tels la proportion Mo :Co, la température ou le temps de réaction [281].

III Propriétés

III.1 Propriétés électroniques et électriques

Il est possible de comprendre les propriétés électroniques remarquables des nanotubes de carbone en considérant la structure de bande d'un feuillet de graphène. Celui-ci est un semi-conducteur à gap nul dont la surface de Fermi se résume en 6 points qui assurent le continuum d'énergie entre les bandes de valence et de conduction. Cela signifie donc que seuls 6 états (k_x, k_y) sont responsables de la conduction dans le plan du graphène. Par l'enroulement de ce feuillet de graphène, on montre l'apparition de nouvelles conditions aux limites périodiques, et donc une quantification du vecteur d'onde \vec{k} dans la direction de cet enroulement :

$$k_{\perp} = \frac{n \times \pi}{d_{NTC}} \quad (\text{A.4})$$

où d_{NTC} représente le diamètre du tube :

$$d_{NTC} = \frac{a_{C-C} \times \sqrt{3 \times (n^2 + m^2 + nm)}}{\pi} \quad (\text{A.5})$$

Ainsi, le nanotube peut être conducteur si et seulement si un des 6 états (k_x, k_y) correspondant au niveau de Fermi du graphite satisfait à cette relation. Dans le cas inverse, le nanotube est semi-conducteur.

Les propriétés électroniques dépendent donc des entiers n et m définissant la chiralité des nanotubes [283] et on établit ainsi qu'un nanotube est conducteur si :

$$n - m = 3p; (n, m, p) \in \mathbb{N}^3 \quad (\text{A.6})$$

En prenant en compte toutes les chiralités possibles, on compte donc un tiers de nanotubes métalliques et deux tiers de nanotubes semi-conducteurs.

La densité d'états des nanotubes de carbone diverge pour différentes valeurs de l'énergie que l'on appelle singularités de Van Hove, typiques des objets unidimensionnels. Les transitions électroniques des nanotubes ont lieu entre ces singularités de part et d'autre du niveau de Fermi : E_{11} entre premières singularités, E_{22} entre secondes singularités, etc...

Pour la première transition E_{11} , l'énergie du gap s'écrit pour un nanotube de carbone métallique (M) ou semi-conducteur (SM) :

$$E_{11}^M = \frac{6 \times a_{C-C} \times E_0}{d_{NTC}} E_{11}^M = \frac{2 \times a_{C-C} \times E_0}{d_{NTC}} \quad (A.7)$$

où $a_{C-C}=1,42 \text{ \AA}$, distance entre atomes de carbone

$E_0 \simeq 2,9\text{eV}$, énergie d'interaction entre deux atomes de carbone voisins

Les propriétés électroniques des NTC peuvent être modifiées par transfert de charge. Le nanotube de carbone peut être dopé p par substitution d'un atome de carbone avec un atome de bore ou dopé n par substitution d'un atome de carbone avec un atome d'azote. Le dopage peut également avoir lieu par adsorption sur sa surface d'espèces donneuses ou acceptrices d'électrons. Il peut s'agir de métaux alcalins, d'halogènes [284] ou bien de molécules organiques, les effets de ce dopage peuvent être facilement observés par spectroscopie d'absorption optique [285].

Les nanotubes de carbone sont de bons conducteurs (conductivité supérieure à celle du cuivre). Ils sont de très bons modèles pour le transport balistique, démontrés expérimentalement sur des SWCNT par Kong et coll. [286]. Les nanotubes de carbone peuvent supporter de fortes densités de courant, de loin supérieur à celle du cuivre, matériau de référence : des valeurs de 10^7 A/cm^2 [287] voire 10^{13} A/cm^2 (données par IBM) ont pu être obtenues. Ce sont également des supraconducteurs à basse température. Ils possèdent également des propriétés d'émission de champ dues à leur caractère unidimensionnel : soumis à un champ électrique, on peut générer à leur extrémité des champs électriques colossaux qui permettent d'arracher des électrons et de les émettre vers l'extérieur [288].

III.2 Propriétés mécaniques

Les nanotubes de carbone possèdent des doubles liaisons $C=C$ qui confèrent à cette structure une grande résistance mécanique. Ainsi, les valeurs des modules d'Young obtenues pour les SWCNT, comme les MWCNT sont de l'ordre de 1 TPa [289,290]. Cependant ces valeurs sont très dépendantes de la structure du matériau et peuvent descendre jusqu'à 10 GPa selon le taux de défauts présents [290]. Les nanotubes présentent également une grande capacité à la déformation et une grande flexibilité

qui permet des allongements réversibles supérieurs à 10%. Cette flexibilité est due à une forte capacité de ré-hybridation $sp^2 - sp^3$ des atomes de carbone. La résistance à la rupture est, elle aussi, très élevée, entre 13 et 52 GPa (200 MPa pour l'acier) [291].

III.3 Propriétés thermiques

Des mesures de conductivité thermiques effectuées sur des SWCNT avancent des conductivités thermiques comprises entre 1800 et 6000 $W.K^{-1}.m^{-1}$ [131,292], la valeur pour le diamant étant de 2000 $W.K^{-1}.m^{-1}$. Par contre ces valeurs sont fortement dépendantes de l'orientation des tubes au cours de la mesure.

III.4 Propriétés optiques

La couleur noire des nanotubes de carbone provient de leur forte absorption optique dans les domaines de l'UV-visible-proche IR. Le matériau le plus noir jamais constitué par l'homme est un tapis de nanotubes de carbone orientés verticalement [293]. Les nanotubes de carbone ont également des propriétés d'électro-luminescence qui leur permettent d'émettre dans l'infra-rouge [294] ainsi que des propriétés de photoconductivité [295–297]. Ils possèdent également des propriétés de photoluminescence mises en évidence par O'connell et coll. [225], comme nous l'avons mentionné plus précisément dans le chapitre 4.

ANNEXE B

Dispositifs expérimentaux et principes de mesure

Dans cette partie sont décrits les différents montages expérimentaux ayant permis les études spectroscopiques sur les films et nanofibres de PPV et de composites SWCNT/PPV ainsi que leur principe de mesure.

I Absorption optique domaine Ultra-violet (UV)-Visible (Vis)-Proche Infrarouge(NIR :Near Infra Red)

Les mesures d'absorption optique sont réalisées à l'aide d'un spectromètre à réseau "Cary 2300 VARIAN" ayant une gamme spectrale étendue de 180 nm (6,89 eV) à 3300 nm (2,66 eV). Ces énergies correspondent aux énergies électroniques externes dans les atomes et les molécules. Cette spectroscopie va donc sonder leurs niveaux de valence. La couleur des polymères provient de leurs liaisons insaturées, appelées chromophores. Ces liaisons entraînent une absorption qui correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. L'absorption va donc nous renseigner sur la largeur de la bande interdite du matériau et va nous permettre une première approche des transitions vibroniques de l'état fondamental et du premier niveau excité (voir figure B.1). Dans le cas de polymères conjugués, cette spectroscopie permet également l'analyse des bandes polaroniques, bandes qui apparaissent à l'intérieur de la bande interdite.

Le principe est d'utiliser des lampes qui couvrent le domaine UV-Vis-NIR qui viennent illuminer l'échantillon, celui-ci absorbant le rayonnement selon sa longueur d'onde. Un échange d'énergie onde-électron se produit, engendrant une atténuation progressive de l'intensité de l'onde au cours

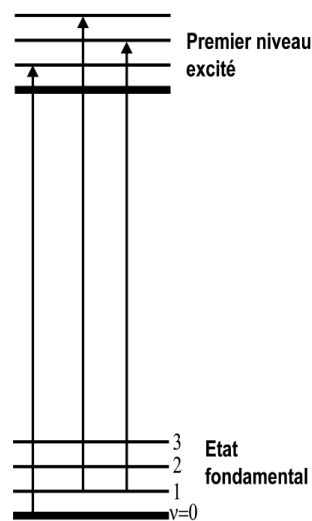


FIG. B.1 – Diagramme énergétique de l'absorption optique.

de sa propagation dans la matière. Les spectres réalisés donnent l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, $A(\lambda)$. Cette absorbance correspond au logarithme du rapport de l'intensité lumineuse de l'excitatrice sur l'intensité lumineuse transmise. Elle est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{S_0}{S}$$

II Photoluminescence

Lorsqu'on envoie un faisceau lumineux sur un échantillon, les atomes du matériau peuvent absorber certaines valeurs de l'énergie sous forme de photons. Cette absorption peut être suivie d'une émission, appelée luminescence. On a parlé de photoluminescence car dans notre cas le matériau est excité par des photons. Deux phénomènes interviennent dans la luminescence : la fluorescence et la phosphorescence. Ces deux phénomènes se distinguent par leur durée d'émission après cessation de l'excitation. La fluorescence est caractérisée par une brève durée de vie, contrairement à la phosphorescence.

II.1 Photoluminescence stationnaire

On pourra étudier les durées de vie de fluorescence par des montages de photoluminescence résolue dans le temps (voir plus loin). Ici, il est question de photoluminescence stationnaire et l'échelle de temps n'est donc pas prise en compte. Tous ces phénomènes sont au moins constitués de deux phases. Il y a tout d'abord excitation par absorption puis désexcitation par émission de photons

du système, cette deuxième phase est appelée luminescence. Entre ces deux phases, il peut exister des étapes intermédiaires. Le principe physique peut être expliqué par le diagramme énergétique de la figure B.2.

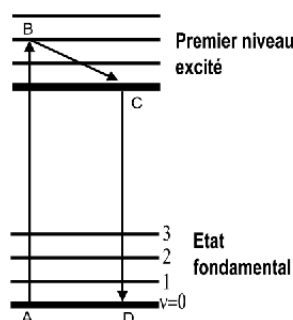


FIG. B.2 – Diagramme énergétique de la photoluminescence.

Le matériau absorbe un photon d'énergie supérieure à celle de sa bande interdite. Un électron passe donc de l'état fondamental au premier état excité, c'est la transition $A \rightarrow B$, notée encore $0 \rightarrow n$ car on part généralement du niveau vibrationnel 0 pour arriver à un niveau n quelconque. La désexcitation se fait soit spontanément par résonance et l'électron repasse alors à son niveau fondamental soit par désexcitation non radiative $B \rightarrow C$ et il y a donc échange de chaleur et émission de phonon. La photoluminescence apparaît alors lors du retour du système à l'état fondamental par la transition radiative $C \rightarrow D$ avec émission d'un photon. Cette émission est décrite par le spectre dans lequel chacune des transitions vibroniques donnera un pic d'intensité spécifique à la force d'oscillateur. Si la désexcitation met en jeu les niveaux vibrationnels 0 de chacun des états électroniques concernés, on verra sur le spectre une raie "zéro-phonon" qui est généralement la plus intense.

Le montage utilisé est un spectrophotomètre Fluorolog-3.

Théoriquement, les spectres d'absorption et d'émission sont symétriques par rapport à l'énergie de la raie zéro-phonon pour laquelle l'émission lumineuse a lieu à l'énergie la plus grande. Ce phénomène s'appelle l'effet miroir. Dans la pratique, ces deux raies ne se retrouvent pas exactement à la même énergie. Cette différence d'énergie est appelée le décalage de Stokes (Stokes shift).

Lorsqu'un électron absorbe un photon d'énergie $h\nu$, cet électron passe sur un niveau excité. Il se trouve sur un état vibrationnel quelconque, il se désexcite alors de façon non-radiative sur un niveau vibronique de plus basse énergie, le système transmet de l'énergie sous forme de chaleur au réseau. Finalement, lorsque l'électron se désexcite radiativement et retourne sur le niveau fondamental, c'est en émettant un photon d'énergie plus petite que $h\nu$, l'énergie d'absorption.

Les spectres de photoluminescence du PPV correspondent en absorption au domaine situé à basse énergie. La structure des pics est bien mieux résolue en PL, car les excitations élémentaires vont en priorité migrer vers les segments de chaînes polymériques les plus longs, c'est-à-dire d'énergie plus

basse. La luminescence ne provient donc que des segments les plus conjugués. À l'inverse, l'absorption survient pour toutes les longueurs de segments.

II.2 Photoluminescence résolue en temps

Étudier les cinétiques des états excités est d'un très grand intérêt pour comprendre les phénomènes photophysiques, photochimiques ou photobiologiques. Le principe physique mis en jeu est le même que pour la photoluminescence stationnaire. Mais, dans ce cas, la source qui photogénère les espèces est un laser pulsé avec des largeurs de pulse aussi petits que 50–100 fs. La résolution en temps de la luminescence dépend du système de détection temporelle mis en oeuvre. Dans notre cas, nous avons utilisé une caméra à balayage de fente (streak camera), qui permet des résolutions de l'ordre de quelques picosecondes. Les temps de vie déduits de ces expériences sont très importants car ils déterminent les durées disponibles aux espèces photogénérées pour interagir avec d'autres espèces ou pour diffuser dans le milieu. De plus, les profils temporels (exponentiels ou non,...) donne des informations sur la nature des espèces, leur migration,...

II.2.a Montage expérimental

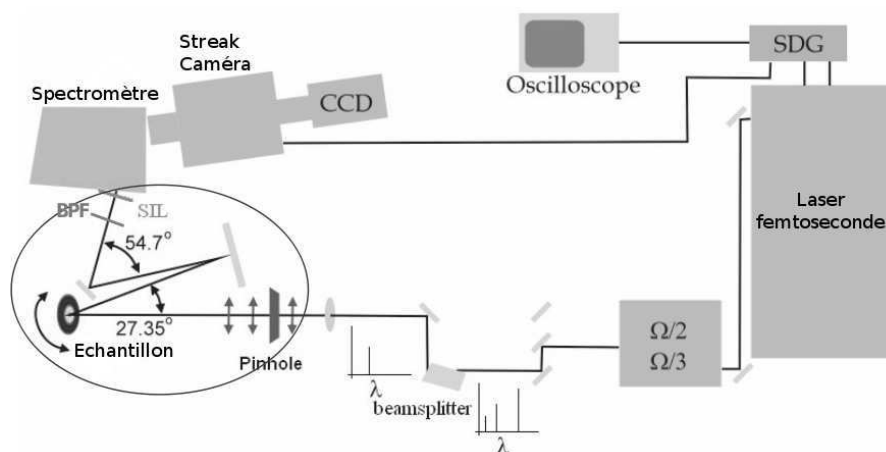


FIG. B.3 – Schéma du montage expérimental confocal de photoluminescence résolue en temps. Le microscope confocal est entouré en rouge sur la figure.

La figure B.3 présente le montage confocal de photoluminescence résolue en temps (PLRT) utilisé durant toute cette étude. Le faisceau laser primaire de longueur d'excitation $\Omega=800$ nm est obtenu par un système Hurricane X de Spectra-Physics possédant une amplification régénérative. Les pulses obtenus ont une durée de 100 fs, avec une cadence de 1 kHz. Chaque pulse possède une énergie de 1mJ, ce qui équivaut donc à une puissance d'1W.

Le faisceau passe ensuite par un générateur de seconde et troisième harmonique, composé d'un cristal BBO. Ce qui permet de doubler et de tripler la fréquence du laser initial et d'obtenir deux longueurs d'ondes supplémentaires d'excitation : $\frac{\Omega}{2} = 400nm$ et $\frac{\Omega}{3} = 267nm$.

La puissance du laser est diminuée à l'aide des filtres de densité afin d'éviter les problèmes de "photobleaching" (processus impliquant l'oxydation par le dioxygène qui convertit irréversiblement les molécules en produit non fluorescent et qui est fortement dépendant de l'énergie d'excitation) ou d'annihilation (plus l'intensité est importante et plus il y a d'espèces photogénérées, celles-ci ont ensuite plus de chance de se rencontrer et de former des espèces non-radiatives par annihilation).

Un séparateur de faisceau permet de "nettoyer" la longueur d'onde d'excitation choisie (267 nm, 400 nm ou 800 nm) des raies parasites. La finesse, la pureté et l'intensité de la raie sont ensuite vérifiées à l'aide d'un spectromètre portatif à fibre optique OceanOptics.

Le montage confocal (entouré en rouge sur la figure) utilise un télescope catadioptrique associé à un filtre spatial ("pinhole" de diamètre $1\mu m$, Thorlab), des filtres passe-bandes (Ekspla), et une lentille à immersion solide (SIL) placée devant la fente d'entrée du spectromètre. Le signal de luminescence est spectralement résolu par un spectromètre Oriel MS260i. La détection de la luminescence est observée à l'angle magique ($54,7^\circ$). L'agrandissement obtenu avec un tel montage est de 4×10^5 . La taille du volume scanné est déterminé par le diamètre du spot qui est de $\sim \frac{\Omega}{2}$, donné par le critère de Abbe-Rayleigh, qui est très proche de la limite de diffraction du système optique.

Après résolution spectrale, le signal de luminescence est résolue temporellement en utilisant une streak caméra (Hamamatsu C7700) couplée à une caméra CCD (charge-coupled device) (ORCAII) qui permet d'acquérir numériquement les images en 3 dimensions (3-D) (temps, longueur d'onde, et intensité en fausse couleur). La taille de l'image enregistrée est de 1024x124 pixels.

III Absorption Infra-Rouge

Le domaine proche infrarouge va de quelques μm à quelques centaines de μm . Cette plage correspond énergétiquement aux niveaux de vibrations des molécules. La règle de sélection générale pour une vibration moléculaire stipule que le mouvement des atomes les uns par rapport aux autres doit s'accompagner d'une variation de moment dipolaire électrique. De telles vibrations sont dites actives en infrarouge. Certaines vibrations n'affectent pas le moment dipolaire de la molécule si bien qu'elles n'absorbent ni n'émettent de radiation, elles sont dites inactives en infrarouge. On peut développer le moment dipolaire suivant une série de Taylor des déplacements des noyaux par rapport à leur position d'équilibre :

$$\mu = \mu_0 + \frac{\delta\mu}{\delta Q}Q + \dots$$

Pour une bande d'absorption donnée, l'intensité I est proportionnelle à $|\delta\mu/\delta Q|^2$ donc une vibration moléculaire va absorber la lumière infrarouge si le mode est actif.

Du point de vue semi-classique, les vibrations moléculaires sont traitées de manière quantique et l'interaction se traduit par la transition du système entre états vibrationnels discrets v (Fig. B.4a), avec une probabilité pouvant être nulle, d'où l'apparition de règles de sélection. L'appareil que nous utilisons est à transformée de Fourier, il présente l'avantage fondamental d'analyser simultanément toutes les longueurs d'onde. Il permet donc une spectroscopie beaucoup plus rapide.

L'appareil utilisé est un FTIR (Fourier Transform Infra Red) Bruker Vertex 70 qui permet l'acquisition de spectres sur une gamme $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ à l'aide d'un détecteur DTGS. Il peut être utilisé en mode macro ou micro à l'aide d'un microscope.

IV Spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie Raman est souvent utilisée en complément de la spectroscopie infrarouge car elles obéissent toutes deux à des règles de sélection différentes et sont toutes deux des spectroscopies vibrationnelles. Le processus mis en jeu ici est la diffusion. Contrairement à l'absorption ou à l'émission, on a un processus à deux photons, un photon incident est annihilé et un photon diffusé est créé. On explore en effet les niveaux d'énergie des molécules en analysant les fréquences d'un rayonnement diffusé par les molécules. Dans une expérience de spectroscopie Raman, un rayon incident monochromatique traverse l'échantillon et l'on observe le rayonnement diffusé par la face frontale de l'échantillon. C'est une diffusion inélastique de la lumière sur les molécules, c'est-à-dire qu'elle s'accompagne d'un gain ou d'une perte d'énergie par la molécule, et donc d'une modification de la longueur d'onde de la lumière diffusée par rapport à la lumière incidente. Il y a trois façons pour les photons d'être diffusés.

1. Ils peuvent céder une partie de leur énergie au matériau et donc ressortir avec une énergie plus faible, ils sont diffusés à plus basse fréquence et constituent les raies Stokes de l'échantillon (Fig. B.4b).
2. Ils peuvent aussi capter une partie de l'énergie des molécules (si elles sont déjà excitées) et donc ressortir à des fréquences supérieures sous forme de raie anti-Stokes (Fig. B.4c).
3. Enfin, la composante du rayonnement diffusé en conservant la même direction et sans changement de fréquence est appelée diffusion Rayleigh, on parle alors de diffusion élastique (Fig. B.4d).

Il est important de noter que ces phénomènes de diffusion font généralement intervenir des états virtuels, états énergétiques qui n'existent donc pas dans le matériau. La diffusion Raman induit

un moment dipolaire μ_i , proportionnel au champ électrique inducteur E par un facteur α appelé polarisabilité de la molécule. C'est un tenseur représenté par une matrice 3x3 :

$$\mu_{induit} = [\alpha]E_{excitateur}$$

Une vibration va donner lieu à une bande Raman si elle cause une variation de polarisabilité :

$$\frac{\delta\alpha}{\delta Q} \neq 0$$

On peut modifier l'effet Raman de base en utilisant une onde incidente dont l'énergie est proche de l'énergie de transition électronique de l'échantillon. Cette technique est appelée Raman de résonance et va permettre d'exalter l'intensité des pics sur les spectres (Fig. B.4e). De plus, il arrive souvent que seuls quelques modes de vibration contribuent à la diffusion exaltée et le spectre est nettement simplifié.

Dans cette étude, nous avons utilisé un spectromètre Raman Jobin-Yvon T64000. Il est constitué d'un monochromateur, d'un pré-monochromateur et d'un système de détection du rayonnement très sensible refroidie à l'azote liquide. Plusieurs lasers sont disponibles. Dans la gamme du visible deux sources sont disponibles. La première, à Argon ionisé, émet les radiations aux longueurs d'onde suivantes : 457,9 nm, 488 nm, 514,5 nm et la seconde, à Krypton ionisé, fournit les raies suivantes : 647,1 nm, 676,4 nm. Dans la gamme de l'ultraviolet, nous utiliserons le laser argon, optimisé sur les raies 351 nm et 363,8 nm. Ce laser permet uniquement de travailler en diffusion à 90° sur l'échantillon en mode macro. Dans la gamme du visible, les autres sources permettent de travailler à l'aide d'un microscope.

Un second équipement de diffusion permet d'utiliser une longueur de d'onde située dans le proche infra-rouge de 1064 nm. Il comprend un spectromètre à transformée de Fourier. C'est un FT Raman Bruker RFS100.

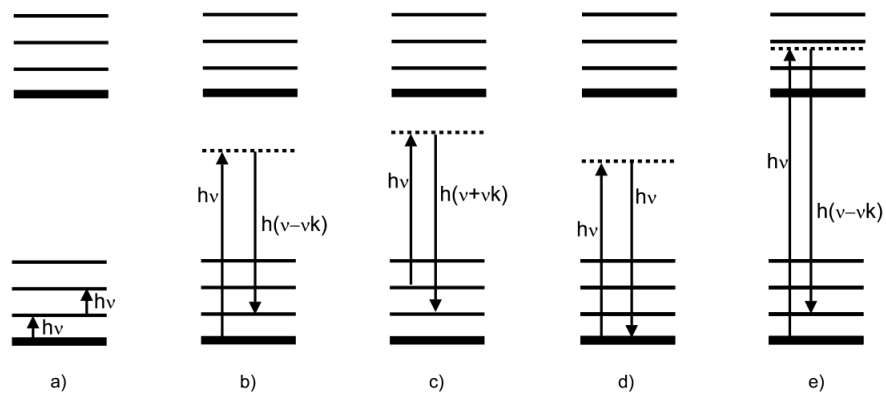


FIG. B.4 – a) Absorption IR b) Diffusion Raman Stokes c) Diffusion Raman anti-Stokes d) Diffusion Rayleigh e) Effet Raman de résonance

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. Foucher, G. Cunge, D. Fuard, L. Inglebert, L. Vallier, and O. Joubert. Gate engineering for sub 50 nm CMOS devices. *American Vacuum society, 47th international symposium, Boston, USA*, 2000.
 - [2] A. Gohier, Minéa T.M., Djouadi M.A., and A. Granier. Impact of the etching gas on vertically oriented single wall and few walled carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of applied physics*, 101 :054317, 2007.
 - [3] M. Dubosc, S. Casimirius, M.-P. Besland, C. Cardineau, d Duvail J.-L. Gohier A. Granier, A. a, T. Minéa, V. Arnal, and J. Torres. Impact of the Cu-based substrates and catalyst deposition techniques on carbon nanotube growth at low temperature by PECVD. *Microelectronic engineering*, 84 :2501–2505, 2007.
 - [4] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Applied physics letters*, 40 :178, 1982.
 - [5] G. Binnig and C.F. Quate. Atomic force microscope. *Physical review letters*, 56(9) :930–933, 1986.
 - [6] D.W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz. Optical stethoscopy : Image recording with resolution $\lambda/2$. *Applied Physics letters*, 44 :651, 1984.
 - [7] U. C. Fischer. Optical characteristics of 0.1 μm circular apertures in a metal film as light sources for scanning ultramicroscopy. *Journal of vacuum science and technology B*, 3 :386–390, 1985.
 - [8] D. M. Eigler and E. K. Schweizer. Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. *Nature*, 344 :524–526, 1990.
 - [9] R. E. Peierls. Quantum theory of solids. *Oxford Clarendon Press*, 1955.
 - [10] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Mac Diarmid, and A. J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen derivatives of polyacetylene, $(\text{ch})_x$. *Journal of the chemical society, chemical communication*, (16) :578–580, 1977.
 - [11] T. T. Schimmel, M. Schwoerer, and H. Naarmann. Mechanisms limiting the dc conductivity of high-conductivity polyacetylene. *Synthetic metals*, 37 :1–6, 1990.
 - [12] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. N. Nielsen, K. Bexhgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. Leeuw. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, 401 :685–688, 1999.
 - [13] J. Cornil, D. Beljonne, J.-P. Calbert, and J.-L. Brédas. Interchain interactions in organic π -conjugated materials : impact on electronic structure, optical response, and charge transport. *Advanced materials*, 13(14) :1053–1067, 1977.
-

-
- [14] T. Forster. Modern quantum chemistry, part 3 : action of light and organic molecules. *Academic press* : New York, 1965.
- [15] T.-Q. Nguyen, V. Doan, and B. J. Schwartz. Conjugated polymer aggregates in solution : control of interchain interactions. *Journal of chemical physics*, 110(8) :4068–4078, 1999.
- [16] R. Traiphol, N. Charoenthai, T. Sriksirin, T. Kerdcharoen, T. Osotchan, and T. Maturos. Chain organization and photophysics of conjugated polymer in poor solvents : aggregates, agglomerates and collapsed coils. *Polymer*, 48 :813–826, 2007.
- [17] I. D. W. Samuel, G. Rumbles, and R. H. Friend. Luminescence efficiency and time-dependence : insights into the nature of the emitting species in conjugated polymers : molecular exciton versus semiconductor band model. *N.S. Sariciftci. New Jersey, World scientific publishing company*, pages 140–172, 1997.
- [18] M. et col Yan. Spatially indirect excitons as primary photoexcitations in conjugated polymers. *Physical review letters*, 72 :1104–1107, 1994.
- [19] M. Yan, L. J. Rothberg, E. W. Kwock, and T. M. Miller. Interchain excitations in conjugated polymers. *Physical review letters*, 75(10) :1992–1995, 1995.
- [20] R. Jakubiak, C. Collison, W. C. Wan, L. J. Rothberg, and B. R. Hsieh. Aggregation quenching of luminescence in electroluminescent conjugated polymers. *Journal of physical chemistry A*, 103 :2394–2398, 1999.
- [21] 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*, 61(12) :8501–8515, 2000.
- [22] 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*, 69 :O35204, 1999.
- [23] D. Moses, J. Wang, A. J. Heeger, N. Kirova, and S. Brazovski. Singlet exciton binding energy in poly(phenylene vinylene). *PNAS*, 98(24) :13496–13500, 2001.
- [24] K. D. Meisel, H. Vocks, and P. A. Bobbert. Polarons in semiconducting polymers : Study within an extended Holstein model. *Physical review B*, 71 :205206, 2005.
- [25] P. Wang, C. M. Cuppoletti, and L. J. Rothberg. Bimodal inhomogeneity in conjugated polymer spectroscopy : experimental tests of a two conformation model. *Synthetic metals*, 137 :1461–1463, 2003.
- [26] S. Tretiak, A. Saxena, R. L. Martin, and A. R. Bishop. Interchain electronic excitations in poly(phenylenevinylene) (PPV) aggregates. *Journal of physical chemistry B*, 104 :7029–7037, 2000.
- [27] A. Marletta, V. C. Gonçalves, and D. T. Balogh. Effect of temperature on emission of MEH-PPV/PS solid-state solution. *Journal of luminescence*, 116 :87–93, 2006.
- [28] S. A. Jenekhe and J. A. Osaheni. Excimers and exciplexes of conjugated polymers. *Science*, 265 :765–768, 1999.
- [29] T. G. Bjorklund, S.-H. Lim, and J. Bardeen. Use of picosecond fluorescence dynamics as an indicator of exciton motion in conjugated polymers : dependence on chemical structure and temperature. *Journal of physical chemistry B*, 105 :11970–11977, 1999.
- [30] C. W. Tang and S. A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied physics letters*, 51(12) :913–915, 1987.
- [31] 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*, 347 :539–541, 1990.
- [32] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen. Plastic solar cells. *Advanced functional materials*, 11(1) :15–26, 2001.
-

-
- [33] P. Calvert. Nanotube composites : A recipe for strength. *Physical review letters*, 399 :210–211, 1999.
- [34] F. Dalmas, L. Chazeau, C. Gauthier, K. Masenelli-Varlot, R. Dendievel, J. Y. Cavaillé, and L. Forró. Multiwalled carbon nanotube/polymer nanocomposites : Processing and properties. *Journal of polymer science part B : Polymer physics*, 43(10) :1186–1197, 2005.
- [35] C. A. Cooper and R. J. Young. Investigation of structure/property relationships in particulate composites through the use of raman spectroscopy. *Journal of raman Spectroscopy*, 30(10) :929–938, 1999.
- [36] J. Junwei Yang, J. Hu, C. Wang, Y. Qin, and Z. Guo. Fabrication and characterization of soluble multi-walled carbon nanotubes reinforced p(mma-co-ema) composites. *Macromolecular materials and engineering*, 289(9) :828–832, 2004.
- [37] H. Guo, T.V. Sreekumar, T. Liu, M. Minus, and S. Kumar. Structure and properties of polyacrylonitrile/single wall carbon nanotube composite films. *Physical review letters*, 46(9) :3001–3005, 2005.
- [38] C. Park, Z. Ounaies, K. A. Watson, R. E. Crooks, J. Smith, Jr., S. E. Lowther, J. W. Connell, E. J. Siochic, J. S. Harrison, and T. L. St. Clair. Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication. *Chemical physics letters*, 364(3–4) :303–308, 2002.
- [39] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, and T. Rantell. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Applied physics letters*, 76 :2868, 2000.
- [40] J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer*, 40(21) :5967–5971, 1999.
- [41] J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer*, 76(19) :5893–5899, 2003.
- [42] S. Barrau, P. Demont, E. Perez, A. Peigney, C. Laurent, and C. Lacabanne. Effect of palmitic acid on the electrical conductivity of carbon nanotubes-epoxy resin composites. *macromolecules*, 36 :9678–9680, 2003.
- [43] N. I. Kovtyukhova and T. E. Mallouk. Ultrathin anisotropic films assembled from individual single-walled carbon nanotubes and amine polymers. *Journal of physical chemistry B*, 109 :2540–2545, 2005.
- [44] M. S. P. Shaffer and A. H. Windle. Fabrication and characterization of carbon/nanotube/poly(vinyl alcohol) composites. *Advanced materials*, 11(11) :937–941, 1999.
- [45] J.-M. Benoît. Transport et propriétés vibrationnelles des nanotubes de carbone et composites polymère-nanotubes. *Thèse de doctorat de l'Université de Nantes*, 2001.
- [46] S. A. Curran, P. M. Ajayan, W. J. Blau, D. L. Carroll, J. N. Coleman, A. B. Dalton, A. P. Davey, A. Drury, B. McCarthy, S. Maier, and A. Stevens. A composite from poly(m-phenylenevinylene-co-2,5-dioctoxy-p-phenylenevinylene) and carbon nanotubes : a novel material for molecular optoelectronics. *Advanced materials*, 10(14) :1091–1093, 1999.
- [47] I. Musa, M. Baxendale, G. A. J. Amararunga, and W. Eccleston. Properties of regioregular poly(3-octylthiophene)/multi-wall carbon nanotube composites. *Synthetic metals*, 102 :1250, 1999.
- [48] M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, and J. E. Fiescher. Carbon nanotube composites for thermal management. *Applied physics letters*, 80(15) :2767–2769, 2002.
- [49] D. Puglia, L. Valentini, and J. M. Kenny. Analysis of the cure reaction of carbon nanotubes/epoxy resin composites through thermal analysis and raman spectroscopy. *Journal of applied polymer science*, 88(2) :452–458, 2002.
- [50] P. Bonnet. Caractérisations et propriétés physiques de composites pmma/nanotubes de carbone et de complexe amylose/nanotubes. *Thèse de doctorat de l'Université de Nantes*, 2005.
-

-
- [51] Z. Wu, Z. Chen, X. Du, J. M. Logan, J. Sippel, M. Nikolou, K. Kamaras, J. R. Reynolds, D. B. Tanner, A. F. Hebard, and A. G. Rinzler. Transparent conductive carbon nanotube films. *Science*, 305(5688) :1273–1276, 2004.
- [52] E. Kymakis, I. Alexandrou, and G. A. J. Amaratunga. High open-circuit voltage photovoltaic devices from carbon-nanotube-polymer composites. *Journal of applied physics*, 93(2) :1764–1768, 2003.
- [53] S. Bhattacharyya, E. Kymakis, and G. A. J. Amaratunga. Photovoltaic properties of dye functionalized single-wall carbon nanotube/conjugated polymer devices. *Chemistry of materials*, 16(23) :4819–4823, 2004.
- [54] H. S. Woo, R. Czerw, S. Webster, D. L. Carroll, J. Ballato, A. E. Strevens, D. O'Brien, and W. J. Blau. Hole blocking in carbon nanotube/polymer composite organic light-emitting diodes based on poly (m-phenylene vinylene-co-2, 5-dioctoxy-p-phenylene vinylene). *Applied physics letters*, 77 :1393, 2000.
- [55] A. Star, Y. Lu, K. Bradley, and G. Grüner. Nanotube optoelectronic memory devices. *Nanoletters*, 4(9) :1587–1591, 2004.
- [56] J. Jang. Conducting polymer nanomaterials and their applications. *Advances in polymer science*, 199 :189–259, 2006.
- [57] M. Wan, J. Liu, H. Qiu, J. Li, and S. Li. Template-free synthesized microtubules of conducting polymers. *Synthetic metals*, 119 :71–72, 2001.
- [58] Y. Yang and M. Wan. Chiral nanotubes of polyaniline synthesized by a template-free method. *Journal of materials chemistry*, 12 :897–901, 2002.
- [59] Z. Zhang, Z. Wei, and M. Wan. Nanostructures of polyaniline doped with inorganic acids. *Macromolecules*, 35 :5937–5942, 2002.
- [60] Y. Long, Z. Chen, J.-L. Duvail, Z. Zhang, and M. Wan. Electrical and magnetic properties of polyaniline/ Fe_3O_4 nanostructures. *Physica B*, 370 :121–130, 2005.
- [61] L. Zhang and M. Wan. Chiral polyaniline nanotubes via a self-assembly process. *Thin solid films*, 477 :24–31, 2005.
- [62] J. Huang, S. Virji, B. H. Weiller, and R. B. Kaner. Polyaniline nanofibers : facile synthesis and chemical sensors. *Journal of american chemical society*, 125 :314–315, 2002.
- [63] R. D'Amato, L. Medei, I. Venditti, M.V. Russo, and M. Falconieri. Chemical synthesis of polyphe-nylacetylene nanospheres with controlled dimensions for photonic crystals. *Materials science and engineering C*, 23 :861–865, 2003.
- [64] Y. F. Ma, J. M. Zhang, G. J. Zhang, and H. X. He. Polyaniline nanowires on si surfaces fabricated with dna templates. *Journal of american chemical society*, 126 :7097–7101, 2004.
- [65] P. Björk, A. Herland, I. G. Scheblykin, and O. Inganäs. Single molecular imaging and spectroscopy of conjugated polyelectrolytes decorated on stretched aligned dna. *Nanoletters*, 5(10) :1948–1953, 2005.
- [66] D. Eckhardt, M. Groenewolt, E. Krauseb, and H. G. Börner. Rational design of oligopeptide organizers for the formation of poly(ethylene oxide) nanofibers. *Chemical communications*, pages 2814–2816, 2005.
- [67] 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*, 16(8) :723–727, 2004.
- [68] Y. Okawa and A. Masakazu. Materials science : nanoscale control of chain polymerisation. *Nature*, 409 :683, 2001.
- [69] S.-Y. Jang, M. Marquez, and G. A. Sotzing. Rapid direct nanowriting of conductive polymer via electrochemical oxidative nanolithography. *Journal of american chemical society*, 126 :9476, 2004.
- [70] 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*, 2 :109, 2002.
-

-
- [71] A. Formhals. *US Patent*, page 1975504, 1934.
- [72] M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, and H. Wendorff. Nanostructured fibers via electrospinning. *Advance materials*, 13(1) :70–72, 2001.
- [73] A. Bianco, C. Bertarelli, S. Frisk, J. F. Rabolt, M. C. Gallazzi, and G. Zerbi. Electrospun polyalkylthiophene/polyethyleneoxide fibers : optical characterization. *Synthetic metals*, 157(6–7) :276–281, 2007.
- [74] Y. Wang, J. S. Park, J. P. Leech, S. Miao, and U. H. F. Bunz. Poly(aryleneethynylene)s with orange, yellow, green, and blue solid-state fluorescence. *Macromolecules*, 40 :1843–1850, 2007.
- [75] C. R. Martin, L. S. Van Dyke, Z. Cai, and W. Liang. Template synthesis of organic microtubules. *Journal of american society*, 112 :8976–8977, 1990.
- [76] 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*, 70(8), 1991.
- [77] P. B. Price and R. M. Walker. Chemical etching of charged-particle tracks in solids. *Journal of applied physics*, 33(12), 1962.
- [78] B. M. I. Schönenberger, C. van der Zande, L. G. J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Kruger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk, and U. taufer. Template synthesis of nanowires in porous polycarbonate membranes : Electrochemistry and morphology. *Journal of physical chemistry B*, 101 :5497–5505, 1997.
- [79] E. Ferain and R. Legras. Pore shape control in nanoporous particle track etched membrane. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 174 :116–122, 2001.
- [80] 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 B*, 196 :81–88, 2002.
- [81] W. Liang and C. R. Martin. Template-synthesized polyacetylene fibrils show enhanced supermolecular order. *Journal of american chemical society*, 112(26) :9666–9668, 1990.
- [82] 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. *Chemical mater.*, 150 :279–284, 2005.
- [83] 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*, 86 :113116, 2005.
- [84] S. Demoustier-Champagne, E. Ferain, R. Legras, C. Jérôme, and R. Jérôme. Electrochemically synthesized polypyrrole nanotubules : effects of different experimental conditions. *European polymer journal*, 34 :1767–1774, 1998.
- [85] 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*, 11 :829–834, 1999.
- [86] C. Jérôme, S. Demoustier-Champagne, R. Legras, and R. Jérôme. Electrochemical synthesis of conjugated polymer wires and nanotubules. *Chem. eur. journal*, 6(17), 2000.
- [87] J.-L. Duvail, P. Retho, V. Fernandez, G. Louarn, P. Molinie, and O. Chauvet. Effects of the confined synthesis on conjugated polymer transport properties. *Journal of physical chemistry B*, 108 :18552–18556, 2004.
- [88] J.-L. Duvail, Y. Long, S. Cuenot, Chen Z., and C. Gu. Tuning electrical properties of conjugated polymer nanowires with the diameter. *Electrochemistry communications*, 90 :102114, 2007.
- [89] V. P. Menon, J. Lei, and C. R. Martin. Investigation of molecular and supermolecular structure in template-synthesized polypyrrole tubules. *Chemical materials*, 8 :2382–2390, 1996.
- [90] J. Duchet, R. Legras, and S. Demoustier-Champagne. Chemical synthesis of polypyrrole : structure-properties relation-ship. *Synthetic metals*, 98 :113–122, 1998.
-

-
- [91] R. V. Parthasarathy and C. R. Martin. Template-synthesized polyaniline microtubules. *Chemical materials*, 6 :1627, 1994.
- [92] S. Xiong, Q. Wang, and H. Xia. Preparation of polyaniline array based on anodic aluminium oxide template. *Materials research bulletin*, 39 :1569–1580, 2004.
- [93] J. Jang and J. H. Oh. A facile synthesis of polypyrrole nanotubes using a template-mediated vapor deposition polymerisation and the conversion to carbon nanotubes. *Chemical communications*, 7 :882–883, 2004.
- [94] M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, J. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, and U. Gösele. Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates. *Science*, 296 :1997, 2002.
- [95] M. Steinhart, J. H. Wendorff, and R. B. Wehrspohn. Nanotubes à la carte : wetting of porous templates. *Chemphyschem*, 4 :1171–1176, 2003.
- [96] M. Steinhart, U. Wehrspohn, R. B. Gösele, and J. H. Wendorff. Nanotubes by template wetting : a modular assembly system. *Angewandte chemie*, 43 :1334–1344, 2004.
- [97] J. Qiao, X. Zhang, X. Meng, S. Zhou, S. Wu, and S.-T. Lee. Morphology-controllable preparation of 1d poly(vinyl pyrrolidone) nanostructured arrays. *Nanotechnology*, 16 :433–436, 2005.
- [98] F. Cheng, C. Tang, W. Li, J. Chen, H. Liu, P. Shen, and S. Dou. Conducting poly(aniline) nanotubes and nanofibers : Controlled synthesis and application in lithium/poly(aniline) rechargeable batteries. *Chemical european journal*, 12 :3082–3088, 2006.
- [99] D. O'Carroll, I. Lieberwirth, and G. Redmond. Microcavity effects and optically pumped lasing in single conjugated polymer nanowires. *Nature nanotechnology*, 2 :180–184, 2007.
- [100] G. A. O'Brien, A. J. Quinn, D. Iacopino, N. Pauget, and G. Redmond. Polythiophene mesowires : synthesis by template wetting and local electrical characterisation of single wires. *Journal of material chemistry*, 16 :3237–3241, 2006.
- [101] C. R. Martin. Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructure. *Acc. Chem Res.*, 28 :61–68, 1995.
- [102] M. Mazur, M. Tagowska, B. Palys, and K. Jackowska. Template synthesis of polyaniline and poly(2-methoxyaniline) nanotubes : comparison of the formation mechanisms. *Electrochemistry communications*, 5 :403–407, 2003.
- [103] M. Steinhart, S. Senz, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, and J. H. Wendorff. Curvature-directed crystallization of poly(vinylidene difluoride) in nanotube walls. *Macromolecules*, 36 :3646–3651, 2003.
- [104] D. O'Carroll, J. Irwin, D. A. Tanner, and G. Redmond. Polyfluorene nanowires with pronounced axial texturing prepared by melt-assisted template processing. *Materials science and engineering B*, 147(2-3) :298–302, 2008.
- [105] J. P. Spatz, B. Lorenz, K. Weishaupt, D. Hocheimer, V. Menon, R. Parthasarathy, C. R. Martin, J. Bechtold, and P.-H. Hor. Observation of crossover from three- to two- dimensional variable-range hopping in template-synthesized polypyrrole and polyaniline. *Physical review B*, 50(20) :14888–14892, 1994.
- [106] H. J. Kim, R. Kim, D. C. and Kim, J. Kim, D.-H. Park, H.-S. Kim, J. Joo, and Y. D. Suh. Confocal raman spectroscopy of single poly(3-methylthiophene). *Journal of applied physics*, 101 :053514, 2007.
- [107] A. N. Aleshin. Polymer nanofibers and nanotubes : Charge transport and device applications. *Advanced materials*, 18 :17–27, 2006.
- [108] J. Huang, S. Virji, B. H. Weiller, and R. B. Kaner. Nanostructured polyaniline sensors. *Chemical european journal*, 10 :1314–1319, 2004.
- [109] A. Z. Sadek, W. Wlodarski, K. Kalantar-Zadeh, C. Baker, and R. B. Kaner. Doped and dedoped polyaniline nanofiber based conductometric hydrogen gas sensors. *Sensors and actuators A*, 139 :53–57, 2007.
-

-
- [110] H. Aarab, M. Baïtoul, R. Almairac, S. Lefrant, E. Faulques, J. L. Duvail, and M. Harmedoun. Electrical and optical properties of ppv and single-walled carbon nanotubes composite films. *Synthetic metals*, 155 :63–67, 2005.
- [111] E. Mulazzi, R. Perego, H. Aarab, L. Mihut, S. Lefrant, E. Faulques, and J. Wéry. Photoconductivity and optical properties in composites of poly(paraphenylene vinylene) and single-walled carbon nanotubes. *Physical review B*, 70 :155206, 2004.
- [112] J. Wéry, H. Aarab, S. Lefrant, E. Faulques, E. Mulazzi, and R. Perego. Photoexcitations in composite of poly(paraphenylene vinylene) and single-walled carbon nanotubes. *Physical review B*, 67 :115202, 2003.
- [113] H. Ago, M. S. P. Shaffer, D. S. Ginger, A. H. Windle, and R. H. Friend. Electronic interaction between photoexcited poly(p-phenylene-vinylene) and carbon nanotubes. *Physical review B*, 61(3) :2286–2290, 2000.
- [114] A. B. Dalton, J. N. Coleman, M. in het Panhuis, B. McCarthy, A. Drury, W. J. Blau, B. Paci, Nunzi J.-M., and H. J. Byrne. Controlling the optical properties of a conjugated co-polymer through variation of backbone isomerism and the introduction of carbon nanotubes. *Journal of photochemistry and photobiology A : Chemistry*, 144 :31–44, 2001.
- [115] A. B. Dalton, H. J. Byrne, J. N. Coleman, S. Curran, A. P. Davey, B. McCarthy, and W. Blau. Optical absorption and fluorescence of a multi-walled nanotube-polymer composite. *Journal of applied polymer science*, 102 :1176–1177, 1999.
- [116] S. H. Yang, T. P. Nguyen, P. Le Rendu, and C. S. Hsu. Optical and electrical properties of ppv/ SiO_2 and ppv/ TiO_2 composite materials. *Composites : Part A : Applied science and manufacturing*, 36 :509–513, 2005.
- [117] S. H. Yang, T. P. Nguyen, P. Le Rendu, and C. S. Hsu. Optical and electrical properties of poly(p-phenylene vinylene)/silicon oxide and poly(p-phenylene vinylene)/titanium oxide nanocomposites. *Thin solid films*, 471 :230–235, 2005.
- [118] Y.-T. Lin, T.-W. Zeng, W.-Z. Lai, and C.-W. Chen. Efficient photoinduced charge transfer in TiO_2 nanorod/conjugated polymer hybrid materials. *Nanotechnology*, 17 :5781–5785, 2006.
- [119] K. H. Yoon, S. B. Park, and B. D. Yang. Size effect of nanoparticles on the conjugated polymer in ppv/ SiO_2 nanocomposites. *Materials chemistry and physics*, 87 :39–43, 2004.
- [120] P. K. H. Ho, J.-S. Kim, N. Tessler, and R. H. Friend. Photoluminescence of poly(p-phenylenevinylene)/silica nanocomposites : Evidence for dual emission by franck condon analysis. *Journal of chemical physics*, 115(6) :2709–2720, 2001.
- [121] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, Stucky G., and F. Wudl. Semi-conducting polymer-buckminsterfullerene heterojunctions : diodes, photodiodes, and photovoltaic cells. *Applied physics letters*, 62 :585–587, 1993.
- [122] N. S. Sariciftci. Polymeric photovoltaic materials. *Current opinion in solid state and materials science*, 4 :373–378, 1999.
- [123] H. Jin, Y. Hou, Q. Shi, X. Meng, and F. Teng. Improving photovoltaic properties via electric-field-induced orientation of conjugated polymer. *Solid state communications*, 140 :555–558, 2006.
- [124] T. P. Nguyen, S. H. Yang, P. Le Rendu, and H. Khan. Optical properties of poly(2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-phenylene vinylene) deposited on porous alumina substrates. *Composites : Part A*, 36 :515–519, 2005.
- [125] D. Qi, K. Kwong, K. Rademacher, M. O. Wolf, and J. F. Young. Optical emission of conjugated polymers adsorbed to nanoporous alumina. *Nano letters*, 3(9) :1265–1268, 2003.
- [126] F. Kong, X. L. Wu, G. S. Huang, Y. M. Yang, R. K. Yuan, C. Z. Yang, P. K. Chu, and G. G. Siu. Optical emission from nano-poly 2-methoxy-5-(2-ethyl-hexyloxy)-p-phenylene vinylene arrays. *Journal of american chemical society*, 98 :074303, 2005.
-

-
- [127] A. J. Cadby and S. H. Tolbert. Controlling optical properties and interchain interactions in semiconducting polymers by encapsulation in periodic nanoporous silicas with different pore sizes. *Journal of physical chemistry B*, 109 :17879–17886, 2005.
- [128] E. E. da Silva, L. A. Cury, L. O. Ladeira, N. B. Viana, O. N. Mesquita, and L. G. Guimarães. Conjugated polymers encapsulated with microspheres of polyvinyl alcohol. *Synthetic metals*, 153 :45–48, 2005.
- [129] J. K. Grey, D. Y. Kim, B. C. Norris, W. L. Miller, and P. F. Barbara. Size-dependent spectroscopic properties of conjugated polymer nanoparticles. *Journal of american chemical society*, 110 :25568–25572, 2006.
- [130] T.-H. Kim, S. H. Im, and O O. Park. Enhanced electroluminescence and color purity in conjugated polymer with nano-porous morphology. *Applied physics letters*, 87 :221114, 2005.
- [131] K. Kim and J.-I. Jin. Preparation of ppv nanotubes and nanorods and carbonized products derived therefrom. *Nano letters*, 1(1), 2001.
- [132] O. Schäfer, A. Greiner, J. Pommerehne, W. Guss, H. Vestweber, H. Y. Tak, H. Bassler, C. Schmidt, G. Lüssem, B. Scharrel, V. Stümpflen, J. H. Wendorff, S. Spiegel, C. Möller, and H. W. Spiess. Poly(p-phenylenevinylene) by chemical vapor deposition : synthesis, structural evaluation, glass transition, electroluminescence, and photoluminescence. *Synthetic metals*, 82(1) :1–9, 1996.
- [133] K. Kim, B. H. Kim, S.-H. Joo, J.-S. Park, Joo J., and J.-I. Jin. Photoconductivity of single-bilayer nanotubes consisting of poly(p-phenylenevinylene)(ppv) and carbonized-ppv layers. *Advanced materials*, 17(4) :464–468, 2005.
- [134] S. Chuangchote, T. Srihirin, and P. Supaphol. Color change of electrospun polystyrene/meh-ppv fibers from orange to yellow through partial decomposition of meh side groups. *Macromolecular rapid coColor Change of Electrospun Polystyrene/MEH-PPV Fibers from Orange to Yellow through Partial Decomposition of MEH Side Groups mmunications*, 28 :651–659, 2007.
- [135] Y. Xin, H. Huang, E. Y. Yan, and Q. Zhao. Controlling poly p-phenylene vinylene/poly vinyl pyrrolidone composite nanofibers in different morphologies by electrospinning. *Applied physics letters*, 89 :53101, 2006.
- [136] A. Banel, D. Li, Y. Xia, and S. A. Jenekhe. Electrospun nanofibers of blends of conjugated polymers : mophology, optical properties, and field-effect transistors. *Macromolecules*, 38 :4705–4711, 2005.
- [137] R. Riehn and F. Cacialli. A two-dimensional photonic structure made from a conjugated, fluorescent polymer. *Journal of optics A : pure and applied optics*, 7 :207–212, 2005.
- [138] G. G. Latini, A. Downes, O. Fenwick, A. Ambrosio, M. Allegrini, P. G. Gucciardi, S. Patané, C. Daniel, C. Silva, R. Daik, W. J. Feast, and F. Cacialli. Investigation of heating effects in near-field experiments with luminescent organic semiconductors. *Synthetic metals*, 147 :165–169, 2004.
- [139] V. M. Kabryanski, Y. G. Kaplanova, and A. G. Vitukhnovsky. Effect of storage of precursor polymer solution on the electronic and physical structure of poly(p-phenylenevinylene). *Synthetic metals*, 84 :257–258, 1997.
- [140] R. N. McDonald and T. W. Campbell. The wittig reaction as a polymerisation method. *Journal of chemical society*, 82 :4669–4671, 1960.
- [141] S. C. Moratti. The chemistry and uses of poly(phenylene vinylene)s. *Handbook of Conducting Polymers II*, Eds. Renyolds and Elesenbaumer (Marcel Decker, New York), pages 343–361, 1997.
- [142] R. A. Wessling and R. G. Zimmerman. *U.S. Patent*, 3(404) :132, 1968.
- [143] R. A. Wessling and R. G. Zimmerman. *U.S. Patent*, 3(532) :643, 1970.
- [144] R. A. Wessling. The polymerisation of xylylidene bisalkylsulfonium. *Journal polym. science polym. symp.*, 72 :55, 1985.
- [145] A. Kraft, A. C. Grimsdale, and A. B. Holmes. Electroluminescent conjugated polymers-seeing polymers in a new light. *Angewandte chemie*, 37 :402–428, 1998.
-

-
- [146] B. R. Cho. Precursor polymers to poly(p-phenylene vinylene) and its heteroatomic derivatives. polymerisation mechanism. *Progress in polymer science*, 27 :307–355, 2002.
- [147] M. Herold, J. Gmeimer, and M. Schwoerer. The thermal conversion of the tetrahydrothiophene-precursor polymer to poly(p-phenylene vinylene). *Polymers for advanced technologies*, 10 :251–258, 1999.
- [148] D. A. Halliday, P. L. Burn, R. H. Friend, D. D. C. Bradley, and A. B. Holmes. Determination of the average molecular weight of poly(p-phenylene vinylene). *Synthetic metals*, 55 :902–907, 1993.
- [149] J. Wery, B. Dulieu, M. Baïtoul, P. Paniez, G. Froyer, and S. Lefrant. Thermal conversion of ppv precursor : characterization at different stages of the process. *Synthetic metals*, 101 :194–195, 1999.
- [150] Aarab Hassan. Etude et caractérisation de composites nanotubes/poly (p-phénylène vinylène) par spectroscopies optiques et vibrationnelles. *Thèse de doctorat de l'Université de Nantes*, 2006.
- [151] J. Wery, B. Dulieu, J. Bullo, M. Baïtoul, P. Deniard, and J.-P. Buisson. Characterization of photochemically converted poly(para-phenylene vinylene). *Polymer*, 40 :519–523, 1999.
- [152] Y. B. Moon, S. D. D. V. Rughooputh, A. J. Heeger, A. O. Patil, and F. Wudl. X-ray scattering study of the conversion of poly(p-phenylene vinylene) precursor to the conjugated polymer. *Synthetic metals*, 29 :79–84, 1989.
- [153] I. Orion. Etude des états neutre et dopé du polyparaphénylènevinylène par diffusion raman et résonance magnétique nucléaire. *Thèse de doctorat de l'Université de Nantes*, 1994.
- [154] N. Bendiab, R. Almairac, M. Paillet, and J.-L. Sauvajol. About the profile of the tangential modes in single-wall carbon nanotube bundles. *Chemical physics letters*, 372 :210–215, 2003.
- [155] Z. L. Xiao, U. Han, C. Y. and Welp, H. H. Wang, W. K. Kwok, G. A. Willing, J. M. Hiller, R. E. Cook, D. J. Miller, and G. W. Crabtree. Fabrication of alumina nanotubes and nanowires by etching porous alumina membranes. *Nano letters*, 2(11) :1293–1297, 2002.
- [156] J. Kim, Y. C. Choi, K.-S. Chang, and S. D. Bu. Direct observation of alumina nanowire formation from porous anodic alumina membrane via the droplet etching method. *Nanotechnology*, 17 :355–359, 2006.
- [157] Z. Yuan and S. Huang, H. Fan. Regular alumina nanopillar arrays. *Advanced materials*, 14(2) :303–306, 2002.
- [158] R. D. Deegan. Pattern formation in drying drops. *Physical review E*, 61(1) :475–485, 2000.
- [159] N. Bassou and Y. Rharbi. Influence des instabilités convectives sur l'état de surface final des films polymères fabriqués par un procédé de séchage. 18^{ème} congrès Français de Mécanique, 2007.
- [160] Y. Gorand, F. Doumenc, B. Guerrier, and C. Allain. Instabilités de plissement lors du séchage de films polymères plans. *Rhéologie*, 3(1) :183–187, 2003.
- [161] J.-T. Chen, M. Zhang, and T. P. Russell. Instabilities in nanoporous media. *Nano letters*, 7(1) :183–187, 2007.
- [162] M. Chaigneau. Imagerie et spectroscopies en champ proche optique : de la nano-sonde à la caractérisation des matériaux. *Thèse de doctorat de l'Université de Nantes*, 2007.
- [163] M. Steinhart. <http://www.mpi-halle.mpg.de/departement2/research-areas/nanowires-nanoobjects/template-wetting/abstract/mechanisms-of-template-wetting/>.
- [164] M. Zhang, P. Dobryal, J.-T. Chen, and T. P. Russell. Wetting transition in cylindrical alumina nanopores with polymer melts. *Nano letters*, 6(5) :1075–1079, 2006.
- [165] D. D. C. Bradley. Precursor-route poly(p-phenylene vinylene) : polymer characterisation and control of electronic properties. *Journal of physics D : Applied physics*, 20 :1389–1410, 1987.
- [166] E. K. Miller, D. Yoshida, C. Y. Yang, and A. J. Heeger. Polarized ultraviolet absorption of highly oriented poly(2-methoxy, 5-(2'-ethyl)-hexyloxy) paraphenylene vinylene. *Physical review B*, 59 :4661–4664, 1999.
-

-
- [167] 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*, 289 :1–7, 1998.
- [168] N. Kirova, S. Brazovskii, and A. R. Bishop. A systematic theory for optical properties of phenylene-based polymers. *Synthetic metals*, 100(1) :29–53, 1999.
- [169] S. Brazovskii, S. N. Kirova, and A. R. Bishop. Theory of electronic states and excitations in ppv. *Optical materials*, 9(1–4) :465–471, 1998.
- [170] 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*, 75 :075204, 2007.
- [171] J. Cornil, D. Beljonne, R. H. Friend, and J. L. Brédas. Optical absorption in poly(paraphenylene vinylene) and poly(2,5-dimethoxy-1,4-paraphenylene vinylene) oligomers. *Chemical physics letters*, 223 :82–88, 1994.
- [172] A. Kohler, D. A. Dos Santos, D. Beljonne, Z. Shuai, J.-L. Brédas, A. B. Holmes, A. Kraus, K. Mullen, and R. H. Friend. Charge separation in localized and delocalized electronic states in polymeric semiconductors. *Nature*, 392 :903–906, 1998.
- [173] S. Forero Lenger, J. Gmeiner, and W. Brütting. Molecular excitons in poly(p-phenylene-vinylene) : a comparative study of ppv and an acetoxo substituted copolymer derivative. *Chemical physics letters*, 376 :411–417, 2003.
- [174] J. Obrzut and E. Karasz. Ultraviolet and visible spectroscopy of poly(paraphenylene vinylene). *Journal of chemical physics*, 87(4) :2349–2358, 1987.
- [175] 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*, 77(9) :1881–1884, 1996.
- [176] E. Mulazzi, A. Ripamont, J. Wer, B. Dulieu, and S. Lefrant. Theoretical and experimental investigation of absorption and raman spectra of poly(paraphenylene vinylene). *Physical review B*, 60(24) :16519–16525, 1999.
- [177] C. J. Collison, L. J. Rothberg, V. Treenmaneeakarn, and Y. Li. Conformational effects on the photophysics of conjugated polymers : a two species model for meh-ppv spectroscopy and dynamics. *Macromolecules*, 34 :2346–2352, 2001.
- [178] S. A. Arnautov, E. M. Nechvolodova, A. A. Bakulin, S. G. Elizarov, A. N. Khodarev, D. S. Martynov, and D. Yu. Paraschuk. Properties of meh-ppv films prepared by slow solvent evaporation. *Synthetic metals*, 147 :287–291, 2004.
- [179] H. Ago, K. Petritsch, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, and R. H. Friend. Composites of carbon nanotubes and conjugated polymers for photovoltaic devices. *Advanced materials*, 11(15) :1281–1285, 1999.
- [180] W. Holzer, A. Penzkofer, S. Schrader, and B. Grimm. Photo-physical and lasing characterisation of a polyparaphenylene (ppv) neat film. *Optical and quantum Electronics*, 37 :475–494, 2005.
- [181] N. C. Greenham, I. D. Samuel, G. R. Hayes, R. T. Phillips, Kesseneer Y. A. R. R., S. C. Moratti, A. B. Holmes, and R. H. Friend. Measurement of absolute photoluminescence quantum efficiencies in conjugated polymers. *Chemical physics letters*, 241 :89–96, 1995.
- [182] E. J. W. List, P. Markart, W. Graupner, G. Leising, J. Partee, J. Shinar, R. Smith, and D. Gin. Optically detected magnetic resonance studies of nanostructured ppv-composites. *Optical materials*, 12 :369–372, 1999.
- [183] N. C. Greenham, X. Peng, and A. P. Alivisatos. Charge separation and transport in conjugated polymer/cadmium selenide nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. *Synthetic metals*, 84 :545–546, 1997.
- [184] N. C. Greenham, X. Peng, and Alivisatos. Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. *Physical review B*, 54(24), 1996.
-

-
- [185] A. Petrella, M. Tamborra, P. D. Cozzoli, M. L. Curri, M. Striccoli, P. Cosma, G. M. Farinola, F. Babudri, F. Naso, and A. Agostiano. tiO_2 nanocrystals – meh-ppv composite thin films as photoactive material. *Thin solid film*, 451–452 :4–68, 2004.
- [186] J. S. Salafsky. Exciton dissociation, charge transport, and recombination in ultrathin, conjugated polymer- tio_2 nanocrystal intermixed composites. *Physical review B*, 59(16), 1999.
- [187] R. H. Friend, G. J. Denton, J. Halls, N. T. Harrison, A. B. Holmes, A. Köhler, A. Lux, S. C. Morratti, K. Pichler, K. Tesser, N. Towns, and H. F. Wittmam. Electronic excitations in luminescent conjugated polymers. *Solid state communication*, 102 :249–258, 1997.
- [188] Z. G. Soos, D. S. Galvano, and S. Eternad. Fluorescence and excited-state structure of conjugated polymers. *Advanced materials*, 6 :280–287, 1994.
- [189] J. Leng, M., S. Jeglinski, X. Wei, R. E. Benner, Z. Vardeny, V., F. Guo, and S. Mazumdar. Optical probes of excited states in poly(p-phenylenevinylene). *Phphysical review letters*, 72 :156–159, 1994.
- [190] R. Kersting, U. Lemmer, R. F. Mahrt, K. Leo, H. Kurz, H. Bässler, and E. O. Göbel. Femtosecond energy relaxation in π -conjugated polymers. *Physical review letters*, 70(24) :3820–3823, 1993.
- [191] R. Kersting, B. Mollay, M. Rusch, J. Wenisch, G. Leising, and H. F. Kauffmann. Femtosecond site-selective probing of energy relaxing excitons in poly(phenylenevinylene) : Luminescence dynamics and lifetime spectra. *Journal of chemical physics*, 106(7) :2850–2864, 1997.
- [192] 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*, 143 :315–322, 2004.
- [193] M. Yan, L. J. Rothberg, F. Papadimitrakopoulos, M.E. Galvin, and T. M. Miller. Defect quenching of conjugated polymer luminescence. *Physical review letters*, 73(5) :744–747, 1994.
- [194] K. S. Wong, D. D. C. Bradley, W. Hayes, J. F. Ryan, R. H. Friend, H. Lindenberg, and S. Roth. Correlation between conjugation length and non-radiative relaxation rate in poly(p-phenylene vinylene) : a picosecond photoluminescence study. *Journal of physics C : Solid state physics*, 20(11) :187–194, 1987.
- [195] U. Lemmer, R. F. Mahrt, Y. Wada, A. Greiner, H. Bässler, and E. O. Göbel. Time resolved luminescence study of recombination processes in electroluminescent polymers. *Applied physics letters*, 62(22) :2827–2829, 1993.
- [196] K. Kanemoto, Y. Imanaka, I. Akai, M. Sugisaki, H. Hashimoto, and T. Karasawa. Intrachain photoluminescence dynamics of meh-ppv in the solid state. *Journal of physical chemistry B*, 111 :12389–12394, 2007.
- [197] I. D. W. Samuel, B. Crystall, G. Rumbles, P. L. Burn, A. B. Holmes, and R. H. Friend. The efficiency and time-dependence of luminescence from poly(p-phenylene vinylene) and derivatives. *Chemical physics letters*, 213(5,6) :472–478, 1993.
- [198] A. Ruini, M. J. Caldas, G. Bussi, and E. Molinari. Solid state effects on exciton states and optical properties of ppv. *Physical review letters*, 88(20) :206403, 2002.
- [199] M. Fakis, D. Anastopoulos, V. Giannetas, and P. Persephonis. Influence of aggregates and solvent aromaticity on the emission of conjugated polymers. *Journal of physical chemistry B*, 110 :24897–24902, 2006.
- [200] C. M. Heller, I. H. Campbell, B. K. Laurich, D. L. Smith, D. D. C. Bradley, P. L. Burn, J. P. Ferraris, and K. Müllen. Solid-state-concentration effects on the optical absorption and emission of poly(p-phenylene vinylene)-related materials. *Physical review B*, 54(8) :5516–5522, 1996.
- [201] Lin Y.-Y., C.-W. Chen, T. Y. Chang, J. Lin, I. S. Liu, and W.-F. Su. Exciton dissociation and migration in enhanced order conjugates polymer/nanoparticlehybrid materials. *Nanotechnology*, 17 :1260–1263, 2006.
- [202] B. McCarthy, J. N. Coleman, R. Czerw, A. B. Dalton, H. J. Byrne, D. Tekleab, P. Iyer, P. M. Ajayan, W. J. Blau, and D. L. Carroll. Complex nano-assemblies of polymers and carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 82 :187–190, 2001.
-

-
- [203] G. Zerbi, C. Castiglioni, S. Sala, and M. Gussoni. Charge fluxes and electronic delocalization in conducting polymers from infrared intensities. *Synthetic Metals*, 17 :293–300, 1987.
- [204] H. V. Shah and A. Arbuckle. A comprehensive analysis of the thermal elimination reaction in a poly(p-phenylene vinylene) precursor. *Macromolecules*, 32 :1413–1423, 1999.
- [205] L. J. Rothberg, M. Yan, F. Papadimitrakopoulos, M. E. Galvin, E. W. Kwock, and T. M. Miller. Photophysics of phenylenevinylene polymers. *Synthetic metals*, 80 :41–58, 1996.
- [206] I. Orion, J. P. Buisson, and S. Lefrant. Spectroscopic studies of polaronic and bipolaronic species in n-doped poly(paraphenylenevinylene). *Physical review B*, 57 :7050–7065, 1998.
- [207] B. Tian, G. Zerbi, and K. Müllen. Electronic and structural properties of polyparaphenylenevinylene. *Journal of chemical physics*, 5 :3198–3206, 1991.
- [208] J. Wéry, B. Dulieu, E. Launay, J. Bullo, M. Baitoul, and J.-P. Buisson. Photochemical conversion of poly-p-phenylene vinylene. *Synthetic metals*, 84 :277–278, 1997.
- [209] F. Massuyeau, H. Aarab, L. Mihut, S. Lefrant, E. Faulques, J. Wéry, 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. *Journal of physical chemistry C*, 111 :15111–15118, 2007.
- [210] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, A. Jorio, A. G. Souza Filho, and R. Saito. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. *Carbon*, 40 :2043–2061, 2002.
- [211] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Diameter-selective raman selective from vibrational modes in carbon nanotubes. *Science*, 275 :187–191, 1997.
- [212] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umez, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic metals*, 103 :2555–2558, 1999.
- [213] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, and Weisman R. B. Structure-assigned optical spectra of single-walled carbon nanotubes. *Science*, 298 :2361–2366, 2002.
- [214] L. Henrard, E. Hernández, P. Bernier, and A. Rubio. Van der Waals interaction in nanotube bundles : consequences on vibrational modes. *Physical review B*, 60(12) :8521–8524, 1999.
- [215] J.-P. Buisson, O. Chauvet, S. Lefrant, C. Stephan, and J.-M. Benoit. Surrounding effects in single-walled and multi-walled carbon nanotubes. *Materials research society symposium proceedings*, 633 :A14.12, 2001.
- [216] S. Lefrant, J. P. Buisson, J. Schreiber, O. Chauvet, M. Baibarac, and I. Baltog. Study of interactions in carbon nanotubes systems by using raman and rers spectroscopy. *Synthetic metals*, 139 :783–785, 2003.
- [217] M. R. Fernandes, J. R. Garcia, M. S. Schultz, and F. C. Nart. Polaron and bipolaron transitions in doped poly(p-phenylene vinylene) films. *Thin solid films*, 474 :279–284, 2005.
- [218] K. Kim, S. C. Jeoung, J. Lee, T. Hyeon, and J.-I. Jin. Optical absorption and photoluminescence properties of the ppv nanotubes and nanowires. *Macromolecular symposium*, 201 :119–125, 2003.
- [219] M. Zhang, G. Li, Y. Ma, R. Zhang, and J. Shen. Photoluminescence and electroluminescence properties of poly(p-phenylenevinylene-styrene) block copolymers with conjugated poly(p-phenylenevinylene) and nonconjugated polystyrene. *Materials letters*, 57 :4176–4181, 2003.
- [220] W. Zhang, E. Yan, Z. Huang, C. Wang, Y. Xin, and Y. Zhao, Q. and Tong. Preparation and study of ppv/pva nanofibers via eletrospinning ppv precursor alcohol solution. *European polymer journal*, 43 :802–807, 2007.
- [221] M. Theander, O. Inganäs, W. Mammo, T. Olinga, M. Svensson, and M. R. Andersson. Photophysics of substituted polythiophenes. *Journal of chemical chemistry B*, 103 :7771–7780, 1999.
-

-
- [222] X.-S. Fang, Ye C.-H., X.-X. Xu, T. Xie, Y.-C. Wu, and L.-D. Zhang. Synthesis and photoluminescence of $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ nanowires. *Journal of physics : condensed matter*, 16 :4157–4163, 2004.
- [223] D. D. C. Bradley, R. H. Friend, H. Lindemberger, and S. Roth. Infra-red characterization of oriented poly(phenylene vinylene). *Polymer*, 27 :1709–1713, 1986.
- [224] M. J. Nikolaev, P. and Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley. Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide. *Chemical physics letters*, 313 :91–97, 1999.
- [225] M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, and R. E. Smalley. Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes. *Science*, 297 :593–596, 2002.
- [226] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, and A. G. Yodh. High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water. *Nanoletters*, 3(2) :269–273, 2003.
- [227] V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, R. H. Hauge, R. E. Smalley, J. Schmidt, and Y. Talmon. Individually suspended single-walled carbon nanotubes in various surfactants. *Nanoletters*, 3(3) :1379–1382, 2003.
- [228] R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, and H. Dai. Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization. *Journal of american chemical society*, 123 :3838–3839, 2001.
- [229] J. Chen and C. P. Collier. Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes with water-soluble porphyrins. *Journal of physical chemistry B*, 109 :7605–7609, 2005.
- [230] M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, Huffman C., Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, and R. E. Smalley. Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. *Chemical physics letters*, 342 :265–271, 2001.
- [231] R. Shvartzman-Cohen, E. Nativ-Roth, E. Baskaran, Y. Levi-Kalishman, I. Szleifer, and Yerushalmi-Rozen R. Selective dispersion of single-walled carbon nanotubes in the presence of polymers : the role of molecular and colloidal length scales. *Journal of chemical society*, 126 :14850–14857, 2004.
- [232] J. Chen, H. Liu, W. A. Weimer, M. D. Halls, D. H. Waldeck, and G. C. Walker. Noncovalent engineering of carbon nanotube surfaces by rigid, functional conjugated polymers. *Journal of american chemical society*, 124 :9034–9035, 2002.
- [233] M. Yang, V. Koutsos, and M. Zaiser. Interactions between polymers and carbon nanotubes : a molecular dynamics study. *Journal of physical chemistry B*, 109 :10009–10014, 2005.
- [234] D. Beljonne, Z. Shuai, R. H. Friend, and J.-L. Brédas. Theoretical investigation of the lowest singlet and triplet states in poly(paraphenylene vinylene)oligomers. *Journal of chemical physics*, 102(5) :2042–2049, 1995.
- [235] j. Cornil, D. beljonne, Z. Shuai, T. W. Hagler, I. Campbell, D. D. C. Bradley, J.-L. Brédas, C. W. Spangler, and K. Müllen. Vibronic structure in the optical absorption spectra of phenylene vinylene oligomers : a joint experimental and theoretical study. *Chemical physics letters*, 247 :425–432, 1995.
- [236] J. Cornil, D. Beljonne, C. M. Heller, I. H. Campbell, B. K. Laurich, D. L. Smith, D. D. C. Bradley, K. Müllen, and J.-L. Brédas. Photoluminescence spectra of oligo-paraphenylenevinylenes : a joint theoretical and experimental characterization. *Chemical physics letters*, 278 :139–145, 1997.
- [237] J. Cornil, A. J. Heeger, and J. L. Brédas. Effects of intermolecular interactions on the lowest excited state in luminescent conjugated polymers and oligomers. *Chemical physics letters*, 272 :463–470, 1997.
-

- [238] J. Cornil, D. A. dos Santos, X. Crispin, R. Silbey, and J.-L. Brédas. Influence of interchain interactions on the absorption and luminescence of conjugated oligomers and polymers : a quantum-chemical characterization. *Journal of the american chemical society*, 120 :1289–1299, 1998.
- [239] D. A. Cornil, j. dos Santos, R. Silbey, and J.-L. Brédas. The role of intermolecular interactions on the optical and charge-transfer properties of conjugated polymers. *Synthetic metals*, 101 :492–495, 1999.
- [240] J. B. Lagowski. Ab initio investigation of conformational and excitation energies of phenylene vinylene oligomers. *Journal of molecular structure (Theochem)*, 589-590 :125–137, 2002.
- [241] A. Pogantsch, G. Heimel, and E. Zojer. Quantitative prediction of optical excitations in conjugated organic oligomers : a density functional theory study. *Journal of chemical physics*, 117(12) :5921–5928, 2002.
- [242] E. Hennebicq, C. Deleener, J.-L. Brédas, G. D. Scholes, and D. Beljonne. Chromophores in phenylenevinylene-based conjugated polymers :role of conformational kinks and chemical defects. *Journal of chemical physics*, 125 :054901, 2006.
- [243] J. B. Lagowski. Singlet excitation energies of end-substituted phenylene vinylene oligomers. *Journal of molecular structure (Theochem)*, 634 :243–252, 2003.
- [244] C.-J. Kim. Electronic properties and conformation analysis of π -conjugated distyryl benzene derivatives. *Bulletin of the Korean chemical society*, 23(23) :330–336, 2002.
- [245] J. J. P. Stewart. Optimization of parameters for semiempirical methods v : modification of nddo approximations and application to 70 elements. *Journal of molecular modeling*, 13 :1173–1213, 2007.
- [246] A. Bacon and M Zerner. Intermediate neglect of differential overlap theory for transition-metal complexes -fe, co and cu chloride. *Theoretica chimica acta*, 53 :21–54, 1979.
- [247] J. Gierschner, J. Cornil, and H.-J. Egelhaaf. Optical bandgaps of π -conjugated organic materials at the polymer limit : experiment and theory. *Advanced materials*, 19 :173–191, 2007.
- [248] J. Gierschner, H.-G. Mack, L. Lüer, and D. Oelkrug. Fluorescence and absorption spectra of oligophenylenevinylenes : vibronic coupling, band shapes, and solvatochromism. *Journal of chemical physics*, 116(19) :8596–8609, 2002.
- [249] S. Grimm, D. Tabatabai, Scherer A., J. Michaelis, and I. Frank. Chromophore localization in conjugated polymers : Molecular dynamics simulation. *Journal of physical chemistry B*, 111 :12053–12058, 2007.
- [250] S. Karabunarliev, M. Baumgarten, and K. Müllen. Adiabatic one-and two-photon excited states in phenylene-based conjugated oligomers : a quantum-chemical study. *Journal of physical chemistry A*, 104 :8236–8243, 2000.
- [251] G. Zhang, J. Ma, and Y. Jiang. Effects of silole content and doping on the electronic structures and excitation energies of silole/thiophene cooligomers. *Macromolecules*, 36 :2130–2140, 2003.
- [252] J. Ma and Y. Li, S. ad Jiang. A time-dependent dft study on band gaps and effective conjugation lengths of polyacetylene, polyphenylene, polypentafulvene, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, and polythiophene. *Macromolecules*, 35 :1109–1115, 2002.
- [253] J. Yu, M. Hayashi, S. H. Lin, K.-K. Liang, J. H. Hsu, W. S. Fann, C.-I. Chao, K.-R. Chuang, and S.-A. Chen. Temperature effect on the electronica spectra of poly(p-phenylenevinylene). *Synthetic metals*, 82 :159–166, 1996.
- [254] J. Yu and S. H. Lin. Theoretical modeling of the electronic spectra of poly(p-phenylene vinylene). *Synthetic metals*, 85 :1115–1116, 1997.
- [255] G. P. Brivio and E. Mulazzi. Theoretical analysis of absorption and resonant raman scattering spectra of trans-(ch)_x. *Physical review B*, 30 :876–882, 1984.
- [256] E. Mulazzi, A. Ripamonti, L. Athouël, J. Wéry, and S. Lefrant. Theoretical and experimental investigation of the optical properties of poly(paraphenylene) : evidence of chain-length distribution. *Physical review B*, 65 :085204, 2002.

-
- [257] B. Tian, G. Zerbi, R. Schenk, and K. Müllen. Optical spectra and structure of oligomer models of poly(paraphenylenevinylene). *Journal of chemical physics*, 95 :3191–3197, 1991.
- [258] 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*, 115 :32–38, 2005.
- [259] C. A. M. Borges, A. Marletta, R. M. Faria, and Guimar aes. Vibrational structure of organic semiconductors : the role of conjugation length. *Brazilian journal of physics*, 34 :590–592, 2004.
- [260] A. Marletta, F. E. G. Guimarães, and R. M. Faria. Luminescent polymer poly(p-phenylene vinylene). *Brazilian journal of physics*, 32 :570–574, 2002.
- [261] A. Menon, M. Galvin, A. W. Kenneth, and L. Rothberg. Structural basis for the spectroscopy and photophysics of solution-aggregated conjugated polymers. *Synthetic metals*, 141 :197–202, 2004.
- [262] C. J. Collison, V. Treemanekarn, W. J. Oldham, J. H. Hsu, and L. J. Rothberg. Aggregation effects on the structure and optical properties of a model ppv oligomer. *Synthetic metals*, 119 :515–518, 2001.
- [263] D. Y. Kim, J. K. Grey, and P. F. Barbara. A detailed single molecule spectroscopy study of the vibronic states and energy transfer pathways of the conjugated polymer meh-ppv. *Synthetic metals*, 156 :336–345, 2006.
- [264] Y. J. Lee, D. Y. Kim, and P. F. Barbara. Effect of sample preparation and excitation conditions on the single molecule spectroscopy of conjugated polymer. *Journal of physical chemistry B*, 110 :9739–9742, 2006.
- [265] J. K. Grey, D. Y. Kim, C. L. Donley, W. L. Miller, J. S. Kim, C. Silva, R. H. Friend, and P. F. Barbara. Effect of temperature and chain length on the bimodal emission properties of single polyfluorene copolymer molecules. *Journal of physical chemistry B*, 110 :18898–18903, 2006.
- [266] E. Mulazzi, R. Perego, H. Aarab, L. Mihut, E. Faulques, S. Lefrant, and J. Wéry. Optical properties of carbon nanotube-ppv composites : influence of the ppv conversion temperature and nanotube concentration. *Synthetic metals*, 154 :221–224, 2005.
- [267] T.W. Hagler, K. Pakbaz, K. F. Voss, and A. J. Heeger. Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene. *Physical Review B*, 44 :8652–8666, 1991.
- [268] D. Moses, A. Feldblum, E. Ehrenfreund, A. J. Heeger, T.-C. Chung, and A. G. MacDiarmid. Pressure dependence of the photoabsorption of polyacetylene. *Physical review B*, 26 :3361–3369, 1982.
- [269] J. Yu, N. S. Farm, F. J. Kao, D. Y. Yang, and S. H. Lin. Molecular orbital calculations of electronic excited states in poly(p-phenylene vinylene). *Synthetic metals*, 66 :143–148, 1994.
- [270] G. D. Scholes and G. Rumbles. Excitons in nanoscale systems. *Nature materials*, 5 :683–696, 2006.
- [271] M. Knupfer, J. Fink, E. Zojer, G. Leising, and D. Fichou. Universal exciton size scaling in π conjugated systems. *Chemical physics letters*, 318 :585–589, 2000.
- [272] S. Tretiak, K. Igumenshchev, and V. Chernyak. Exciton sizes of conducting polymers predicted by time-dependent density functional theory. *Physical review B*, 71 :033201, 2005.
- [273] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354 :56–58, 1991.
- [274] T. W. Ebbesen. Carbon nanotubes. *Annual review of materials science*, 24 :235–264, 1994.
- [275] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tománek, J. E. Fischer, and R. E. Smalley. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. *Science*, 273 :483–487, 1996.
- [276] USA) Site internet du groupe du Pr R.E. Smalley à l'Université de Rice (Houston. <http://smalley.rice.edu/pics.html>.
-

-
- [277] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, Deniard P., R. Lee, and J. E. Fischer. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388 :756–758, 1997.
- [278] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical physics letters*, 243 :49–54, 1995.
- [279] D. Laplaze, P. Bernier, G. Flamant, M. Lebrun, A. Brunelle, and S. Della-Negra. Solar energy : application to the production of fullerenes. *Journal of physics B : Atomic, molecular, and optical physics*, 29 :4943–4954, 1996.
- [280] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley. Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the hipco process : A parametric study. *Journal of vacuum science & technology A-Vacuum surfaces and films*, 19(4) :1800–1805, 2001.
- [281] B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell, and D. E. Resasco. Controlled production of single-wall carbon nanotubes by catalytic decomposition of co on bimetallic como catalysts. *Chemical Physics Letters*, 317 :497–503, 2000.
- [282] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363 :603–605, 1993.
- [283] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. *Applied physics letters*, 60 :2204–2206, 1992.
- [284] R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, and R. E. Smalley. Conductivity enhancement in single-walled carbon nanotube bundles doped with k and br. *Nature*, 388 :255–257, 1997.
- [285] P. Petit, Mathis C., C. Journet, and P. Bernier. Tuning and monitoring the electronic structure of carbon nanotubes. *Chemical physics letters*, 305 :370–374, 1999.
- [286] J. Kong, E. Yenilmez, T. W. Tombler, W. Kim, and H. Dai. Quantum interference and ballistic transmission in nanotube electron waveguides. *Physical review letters*, 87(10) :106801, 2001.
- [287] S. Franck, P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. de Heer. Carbon nanotube quantum resistors. *Science*, 280 :1744–1746, 1998.
- [288] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley, L. Lou, S. G. Kim, and D. Tománek. Unraveling nanotubes : field emission from an atomic wire. *Science*, 269 :1550–1553, 1995.
- [289] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson. Exceptionally high young’s modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381 :678–680, 1996.
- [290] J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forró, W. Benoit, and L. Zuppiroli. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied physics A : Materials science and processing*, 69(3) :255–260, 1999.
- [291] M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, and R. S. Ruoff. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Physical review letters*, 84 :5552–5555, 2000.
- [292] J. Hone, M. Whitney, and A. Zettl. Thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes. *Synthetic metals*, 103 :2498–2499, 1999.
- [293] Z. P. Yang, L. Ci, J. A. N=Bur, S.-Y. Lin, and P. M. Ajayan. Experimental observation of an extremely dark material made by a low-density nanotube array. *Nanoletters*, 8(2) :446–451, 2008.
- [294] M. Freitag, V. Perebeinos, J. Chen, A. Stein, J. C. Tsang, J. A. Misewich, R. Martel, and P. Avouris. Hot carrier electroluminescence from a single carbon nanotube. *Nano letters*, 4(6) :1063–1066, 2004.
- [295] M. Shim and G. P. Siddons. Photoinduced conductivity changes in carbon nanotube transistors. *Applied physics letters*, 83(17) :3564–3566, 2003.
- [296] D. A. Stewart and F. Léonard. Energy conversion efficiency in nanotube optoelectronics. *Nano letters*, 5(2) :219–222, 2005.
-

-
- [297] S. Lu and B. Panchapakesan. Photoconductivity in single wall carbon nanotube sheets. *Nano-technology*, 17 :1843–1850, 2006.
-

Résumé

Etudes photophysiques d'un polymère conjugué nanostructuré : du film nanocomposite à la nanofibre

Ce travail de thèse comporte un volet Matériaux qui s'insère dans une thématique Nanomatériaux/Nanocomposites et un volet propriétés optiques relevant de la Nanophysique. Nous avons adressé les effets de nanostructuration d'un polymère conjugué semi-conducteur sur ses propriétés d'émission optique : le poly(p-phénylène vinylène) (PPV). Deux types de nanostructuration sont mis en oeuvre : l'élaboration de films minces nanocomposites polymère / nanotubes de carbone (NTC) ; l'élaboration de nanofibres.

Les films minces nanocomposites PPV/NTC sont préparés par "drop-casting" pour diverses concentrations de NTC et dilutions du précurseur du PPV. Leurs propriétés optiques se trouvent fortement modifiées par ces différents paramètres. L'effet sur la photoluminescence de l'interaction entre chaînes de polymère et les NTC est discuté.

Les nanofibres de PPV sont élaborées par une méthode d'imprégnation de membranes nanoporeuses. Selon les conditions de synthèse, deux types de morphologie sont obtenus : nanofils ou nanotubes. Des propriétés de photoluminescence très différentes selon la morphologie nanofil-nanotube sont mises en évidence. Ainsi, pour les nanotubes de PPV, le rendement quantique d'émission est fortement renforcé et une nouvelle bande d'émission proche de 450 nm apparaît, présentant un déclin très lent.

L'ensemble des résultats de photoluminescence est interprété et discuté à l'aide d'un travail théorique visant à décrire la structure moléculaire et supramoléculaire de ces nanostructures en terme de distribution de segments conjugués (effets intrachaîne/interchaîne, taille des segments). Il s'appuie sur un modèle phénoménologique et sur des calculs de chimie quantique moléculaire.

Abstract

Nanostructuration of conjugated polymer : photophysical properties of nanocomposite films and nanofibers

This PhD. Thesis is aimed at the investigation of organic nanomaterials presenting original photophysical properties. We address the consequences of the nanostructuration on the absorbing and emissive properties of poly(p-phenylene vinylene) (PPV), a prototype of a semiconducting conjugated polymer for light emitting diode applications. On one hand, we investigate quasi-two dimensional thin composite films of PPV loaded with carbon nanotubes (CNT). On the other hand, we achieve the synthesis of quasi-one dimensional PPV nanofibers exhibiting optical properties different from those of the bulk, which are possibly related to a near confinement regime of the photoexcited species.

The PPV/NTC nanocomposite thin films are prepared by drop casting for several concentrations of the PPV precursor polymer and for increasing CNT loads. The optical properties are strongly modified by these synthesis conditions. The interacting effects between polymer chains and CNT on the photoluminescence properties are discussed.

The PPV nanofibers are elaborated by the wetting template method in nanoporous membranes. Depending on the synthesis conditions, we obtain either nanowires or nanotubes. These objects present different emissive characteristics. In PPV nanotubes, the quantum yield is increased and a new long-lived photoluminescence band is observed around 450 nm.

We discuss the experimental results with two theoretical approaches : (i) molecular calculations of oligomers in order to find the most probable optical transition energies in short chains ; (ii) a phenomenological model based on the distribution of conjugated segment lengths, allowing a better understanding of both intrachain and interchain interactions.
