

THÈSE de DOCTORAT

En Cotutelle

Entre l'Université Lille 1 (École Doctorale Sciences pour l'Ingénieur), France
Et l'Université de Béjaïa, Algérie

Spécialité : Micro et Nanotechnologies, Acoustique et Télécommunications

Présentée par

Fatiha BARKA-BOUAIFEL

Thème :

Détection d'interactions moléculaires par LSPR et Utilisation de surfaces semi-conductrices pour la dégradation photocatalytique de polluants organiques sous irradiation visible

Soutenue le 18 Novembre 2012 devant le jury d'examen :

Président : Madani SAMAH Professeur (Université de Béjaïa)

Rapporteurs : Smaïl TRIKI Professeur (Université de Bretagne occidentale-Brest)

Djamila HALLICHE Professeur (USTHB-Alger)

Examineur : Kamel BOUKHEDDADEN Professeur (Université de Versailles)

Directeurs de thèse : Rabah BOUKHERROUB Directeur de Recherche (IRI-Lille 1)

Nacer BEZZI Maître de conférences (Université de Béjaïa)

« N'essayez pas de devenir un homme qui a du succès. Essayez de devenir un homme qui a de la valeur »

« Les machines un jour pourront résoudre tous les problèmes mais jamais aucune d'entre elles ne pourra en poser un »

Albert Einstein

Remerciements

Ce travail est le fruit d'une collaboration entre le groupe NanoBioInterfaces de l'Institut de Recherche Interdisciplinaire de Lille 1 et le Laboratoire de Technologie de Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) de l'université de Béjaïà.

Je remercie les différents directeurs de l'IRI (Messieurs : Bernard Vandebunder, Ralf Blossey et Vincent Villeret) et le directeur du laboratoire LTMGP (Béjaïà) Monsieur Djoudi Merabet de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires.

Mes plus vifs remerciements s'adressent à mon directeur de thèse Monsieur Rabah Boukherroub, Directeur de Recherche au CNRS et chef du groupe NanoBioInterfaces, pour m'avoir accueillie dans son équipe et avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires, pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien cette thèse.

Je tiens à remercier infiniment mon directeur de thèse, Monsieur Nacer Bezzi Maître de Conférences à l'université de Béjaïà, pour ses conseils et orientations, ses encouragements et toute l'aide et soutien qu'il n'a cessé de m'apporter durant ces années de thèse.

Les mots ne sont pas assez forts pour exprimer ma sincère gratitude au Professeur Sabine Szunerits pour son aide précieuse, sa disponibilité, son dynamisme et ses compétences, sa générosité, son amitié et son soutien infini pendant mon séjour au laboratoire (IRI).

Je tiens à remercier Monsieur Madani Samah, professeur à l'université de Béjaïà pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Je remercie aussi Monsieur Smail Triki, professeur à l'université de Bretagne occidentale (Brest) et Madame Djamila Halliche, professeur à l'USTHB (Alger) pour m'avoir fait l'honneur d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie aussi Monsieur Kamel Boukheddaden, professeur à l'université de Versailles, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Mes plus vifs remerciements vont à Brigitte Sieber, Yannick Coffinier, Joanna Niedziolka-Jonsson, Xavier Castel, Pierre-Yves Jouan et Alexandre Barras pour toute l'aide qu'ils m'ont apportée chacun dans son domaine de compétence.

J'exprime toute ma reconnaissance envers les responsables du service international du CROUS de Lille en particulier Madame Danièle Fabis et Monsieur Christian Vanhaecke.

Je n'oublie pas de remercier le personnel de la faculté des Sciences Exactes et ses responsables en particulier ses doyens successifs Monsieur

Moussa Kerkar et Monsieur Youcef Khelfaoui. Je remercie aussi les collègues du département de Chimie qui m'ont aidé dans mes tâches pédagogiques durant mes stages en France en particulier Zahra Benkhodja, Belkacem Benmerad, Ghozala Boukehil, Nadia Ait-Ahmed et Souaad Hamoudi pour les nombreux services qu'elle m'a rendus.

Je n'oublie certainement pas de remercier tout le groupe NanoBioInterfaces : Guohui, Nazek, Chahrazed, Léna, Nacéra, Nadine, Samer, Nadia, Lionel, Alex, Qi, Victoria, Florian, Manu, Raluca, Magalie, Mouna, Amer, Palan, florent, Mykola, kiran, Izabella, Guillaume, Slimane et Yasmina pour tous les bons moments passés ensemble. Je remercie aussi tout le personnel de l'IRI pour leur gentillesse.

Merci à Samira, Malik et Arezki et tous mes amis sans oublier mes proches et les personnes qui m'ont soutenue durant ces années difficiles. Un grand merci et une reconnaissance infinie est adressée à ma nièce Drifa et ses amies Célia, Lydia et Délia, étudiantes à l'université de Béjaïa, qui ont fait le maximum pour ma famille.

Enfin, j'exprime ma fierté et ma gratitude pour ma famille : mon mari Kamel et mes deux enfants Said-Amine et Nazim pour leur courage et leurs encouragements et pour avoir supporté mon absence.

Ce travail vous est dédié à tous. Je le dédie aussi à la mémoire de mon père.

Fatiha Barka-Bouaifel

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	1
CHAPITRE I Détection d'interactions moléculaires par LSPR et photodégradation de polluants organiques sous irradiation UV ou visible- Étude bibliographique	
Partie A : Détection d'interactions moléculaires par LSPR	8
I. Considérations théoriques et généralités.....	8
I.1. La résonance plasmonique de surface (SPR).....	8
I.2. La résonance de plasmons de surface localisés (LSPR).....	9
I.3. La théorie de Mie.....	11
II. Applications des plasmons de surface localisés.....	12
II.1. Principe.....	12
II.2. Capteurs biologiques et chimiques.....	14
II.2.1. La détection de biomolécules.....	14
II.2.2. Capteurs chimiques.....	17
III. Problématique et objectifs.....	17
Partie B: Photodégradation de polluants organiques sous irradiation UV ou visible.....	20
I. Introduction.....	20
II. Généralités sur la photocatalyse.....	21
II.1. Aperçu historique sur la photocatalyse hétérogène.....	21
II.2. Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse.....	22
II.3. Principe et mécanisme de la photocatalyse.....	23
II.4. Réactions avec les substances adsorbées.....	24
II.5. Limites de l'activité photocatalytique de TiO ₂ et de ZnO.....	26
II.5.1. Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline.....	27
II.5.2. Piégeage des trous par un donneur d'électrons.....	28
II.5.3. Piégeage des électrons par un accepteur d'électrons.....	28
II.6. Les couches minces de TiO ₂ et de ZnO.....	29
II.7. Cinétique de la dégradation photocatalytique.....	30
III. Conclusion.....	31
IV. Références bibliographiques.....	33
CHAPITRE II Développement de nouvelles interfaces plasmoniques (LSPR) à base de nanostructures d'or en sandwich entre deux films d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO)	
I. Introduction.....	39
II. Préparation et caractérisation des interfaces LSPR à base d'ITO.....	42
II. 1. Préparation.....	42
II.2. aractérisations.....	43
II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	43
II.2.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	45
II.2.3. Caractérisation électrochimique.....	49
III. Fonctionnalisation chimique des interfaces LSPR et caractérisation.....	52
Partie A : Ethynylferrocène.....	54
III.1. Greffage d'éthynylferrocène sur la surface terminée « azide » par chimie « click »	54
III.2. Caractérisation.....	54
III.2.1. Mesures d'angles de contact.....	54
III.2.2. Spectroscopie de photoélectrons-X (XPS).....	55
III.2.3. Voltammétrie pulsionnelle différentielle (DVP).....	58
III.2.4. Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	61
IV. Conclusion.....	65

Partie B : Cyclophane fonctionnalisé alcyne.....	67
III.1. Greffage de cyclophane fonctionnalisé alcyne sur la surface terminée « azide ».....	69
III.2. Caractérisation des différentes étapes de fonctionnalisation.....	70
III.2.1. Mesures d'angle de contact.....	70
III.2.2. Spectroscopie de photoélectrons-X (XPS).....	71
III.2.3. Caractérisations électrochimiques et optiques des interfaces hybrides ITO/AuNSs/ITO modifiées.....	72
III.2.3.1. Mesures électrochimiques.....	72
III.2.3.2. Mesures optiques.....	76
IV. Formation de complexes « hôte-invité ».....	77
IV.1. Spectroscopie UV-vis.....	79
IV.2. Voltammétrie cyclique.....	81
IV.3. Etude de la réversibilité du complexe.....	82
V. Conclusion.....	83
VI. Références bibliographiques.....	84

CHAPITRE III Utilisation de surfaces LSPR à base de TiO₂ pour la photodégradation de la rhodamine B

I. Introduction.....	89
II. Généralités sur le dioxyde de titane (TiO ₂).....	92
II.1. Structure cristallographique.....	92
II.2. Facteurs influençant l'activité photocatalytique de TiO ₂	92
II.2.1. Effet de la phase allotropique.....	92
II.2.2. Effet de la présence ou de l'absence d'un support pour le catalyseur.....	93
II.2.3. Effet de la méthode d'élaboration.....	93
Partie expérimentale.....	94
III. Préparation de surfaces plasmoniques à base de TiO ₂	94
III.1. Formation de nanostructures d'or sur quartz (Au NSs/quartz).....	94
III.2. Dépôt de couches minces de TiO ₂	95
III.3. Recuit des substrats de couches minces de TiO ₂	95
IV. Caractérisations.....	96
IV. 1. Caractérisation des interfaces quartz/TiO ₂	96
IV.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	96
IV.1.2. Diffraction des rayons (DRX).....	97
IV.1.3. Spectrophotométrie UV-vis.....	99
IV.2. Caractérisation des interfaces LSPR de TiO ₂ /Au NSs/quartz.....	103
IV.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	103
IV.2.2. Spectrophotométrie UV-vis.....	104
V. Photodégradation de la rhodamine B.....	105
V.1. Mécanisme.....	106
V.2. Efficacité photocatalytique.....	108
V.2.1. Substrats de TiO ₂ /quartz sans nanostructures d'or.....	109
V.2.1.1. Sous irradiation UV.....	109
V.2.1.2. Sous irradiation dans le visible.....	111
V.2.2. Substrats de TiO ₂ /quartz avec des nanostructures d'or (TiO ₂ /Au NSs/quartz).....	114
VI. Conclusion.....	117
VII. Références bibliographiques.....	119

CHAPITRE IV Synthèse hydrothermale et activité photocatalytique de nanofleurs de ZnO dopées à l'iode pour la photodégradation de la rhodamine B

I. Introduction.....	123
II. Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO).....	124
II.1. Propriétés cristallographiques.....	124
II.2. Propriétés électroniques et optiques.....	126
II.3. Méthodes d'élaboration de ZnO.....	127
II.4. Utilisation de ZnO pour la photodégradation catalytique de polluants.....	127
III. Elaboration et étude des propriétés optiques et photocatalytiques de nanofleurs de ZnO.....	129
III.1. Elaboration de nanostructures de ZnO.....	129
III.2. Caractérisations.....	130
III.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	130
III.2.2. Spectroscopie de photoélectrons-X (XPS).....	132
III.2.3. Diffraction des rayons X (DRX).....	136
III.2.4. Photoluminescence (PL).....	136
III.2.5. Spectrophotométrie UV-vis.....	141
IV. Activité photocatalytique.....	145
IV.1. Sous irradiation de la lumière UV.....	145
IV.2. Sous irradiation de lumière visible ($\lambda > 420\text{nm}$).....	149
VI.3. Mécanisme de la photodégradation.....	153
V. Conclusion.....	155
VI. Références bibliographiques.....	156
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	158
ANNEXE.....	163

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Ces dernières décennies, de nombreuses recherches ont été consacrées aux nanomatériaux. En effet, ces derniers ont reçu une énorme attention en raison de leurs applications en biologie, en médecine, en pharmacie, en criminologie ou dans le domaine de l'environnement. Parmi les applications de ces nanomatériaux, on peut citer l'élaboration de capteurs chimiques et biologiques et de semi-conducteurs utilisés dans des domaines très divers en particulier la santé, l'électronique et la dépollution environnementale.

Le travail présenté dans cette thèse est constitué de deux parties distinctes : la première partie traite de l'utilisation de plasmons de surface localisés (LSPR) pour la détection d'interactions moléculaires et la seconde est consacrée à la photo-catalyse pour la dépollution environnementale à l'aide de surfaces semi-conductrices de dioxyde de titane (TiO_2) et d'oxyde de zinc (ZnO).

Le développement de capteurs biologiques et chimiques est d'une importance capitale pour le diagnostic médical, les études génétiques, la criminologie mais aussi pour la détection d'impuretés dans un médicament ou de polluants dans l'environnement. Ils offrent une analyse rapide et sensible et sont particulièrement utilisés pour la recherche médicale et pharmaceutique qui s'intéresse à l'identification d'un grand nombre de gènes et de protéines et à l'étude de leurs fonctions. La biopuce à ADN (acide désoxyribonucléique) représente un exemple type de ces biocapteurs. Elle permet de mesurer en parallèle plusieurs couples sondes/cibles sur le même support.

La méthode de détection la plus développée et utilisée pour les biocapteurs est basée sur le phénomène de fluorescence. Celle-ci permet une visualisation jusqu'à quelques femtomoles de matériel biologique et elle est par conséquent une des méthodes de détection les plus sensibles. Cependant, cette technique nécessite la modification des analytes par une molécule fluorescente. Cela entraîne une augmentation très importante du coût d'utilisation. En outre, malgré les rendements de fonctionnalisation de plus en plus élevés, les analyses ne peuvent être totalement quantitatives car ce n'est pas la molécule d'intérêt biologique qui engendre le signal détecté. Il est donc extrêmement difficile de déduire des informations cinétiques par cette méthode. Pour cela, les techniques analytiques sans marquage sont devenues très populaires car elles offrent des analyses biologiques plus commodes comparées aux techniques conventionnelles, qui exigent un marquage avec des enzymes, des molécules

fluorescentes, etc...La résonance plasmonique de surface (SPR) tient une place importante dans ces dispositifs.

Il existe deux approches différentes pour l'utilisation des propriétés plasmoniques des interfaces métalliques pour l'analyse biologique :

- La résonance de plasmons de surface (SPR) classique qui exploite les phénomènes plasmoniques de films métalliques (or ou argent) continus. Le plasmon de surface, un mode électromagnétique propre d'une interface métallique, est généré par un faisceau lumineux sous certaines conditions (angle d'incidence, longueur d'onde et polarisation). Le plasmon de surface se manifeste par une grande intensité lumineuse au niveau de l'interface qui décroît exponentiellement (onde évanescente) dans la direction perpendiculaire. Bien que très utilisée en biologie moléculaire, cette technique est limitée par sa sensibilité de détection d'analytes dans des solutions extrêmement diluées. Sa limite de détection est de l'ordre de la nanomole.

- L'autre possibilité est basée sur la génération de plasmons de surface dans des nanoparticules métalliques (or ou argent). Cette technique, connue sous le nom de résonance de plasmons de surface localisés (LSPR), tire profit des propriétés optiques fascinantes des nanoparticules métalliques. Le confinement diélectrique, dans de telles structures, génère une bande d'absorption dans le spectre visible et proche infrarouge. Cette bande d'absorption, détectable par spectroscopie UV-visible, est sensible aux changements du milieu environnant (constante diélectrique et épaisseur optique).

Cette propriété permet l'utilisation de la LSPR pour la détection des espèces adsorbées ou greffées sur la surface ainsi que des interactions moléculaires et biomoléculaires avec une grande sensibilité. Cette grande sensibilité, comparée à celle obtenue sur des films métalliques continus (SPR classique), est attribuée à une exaltation considérable du champ électromagnétique local.

Cependant, la faible stabilité des nanoparticules métalliques déposées sur des substrats de verre (ou autres oxydes) limite le développement de capteurs LSPR chimiques et biologiques. En effet, les nanoparticules métalliques, déposées sur un substrat de verre, ont tendance à s'agréger par simple immersion dans un solvant aqueux ou organique. Cette agglomération induit une perte de la réponse plasmonique nécessaire pour la détection chimique et biologique. Il devient alors impératif de développer des techniques de stabilisation de ces édifices. Une approche, développée à l'Institut de Recherche Interdisciplinaire de Lille1 (IRI) par le groupe NanoBioInterfaces, consiste en un dépôt d'une couche mince d'un diélectrique de type SiO_x , ITO, *a*-SiC, diamant,... En optimisant

l'épaisseur de cette couche diélectrique, des capteurs LSPR stables et sensibles ont été développés.

Le chapitre I sera consacré à une étude bibliographique portant particulièrement sur l'utilisation des plasmons de surface localisés pour la détection d'interactions moléculaires et biomoléculaires ainsi que sur la photocatalyse dans le domaine de la dépollution environnementale.

Le chapitre II traitera de la préparation de nouvelles interfaces stables pour la détection d'interactions moléculaires par plasmons de surface localisés (LSPR).

La deuxième partie de ma thèse est dédiée à la photocatalyse utilisant le dioxyde de titane (TiO_2) ou l'oxyde de zinc (ZnO) pour la photodégradation de la rhodamine B sous irradiation UV ou visible.

L'activité industrielle et économique et le mode de vie moderne sont responsables de l'amplification des problèmes de pollution environnementale. Les sources de cette pollution sont nombreuses en particulier les industries pétrolière et automobile, les rejets plastiques et informatiques, les métaux lourds, etc...et leurs conséquences sont graves pour l'homme et son environnement: l'air atmosphérique et les eaux souterraines, des rivières, des fleuves et des mers se chargent de ces polluants. Il est donc impératif de trouver une technologie capable de purifier l'air et l'eau de ces contaminants par des procédés efficaces et économiques. Pour ce faire, plusieurs techniques sont déjà utilisées comme l'adsorption, la condensation, la dégradation biologique et la photo-catalyse. Par exemple, le cas de l'adsorption sur des matériaux poreux a l'inconvénient de transférer les polluants vers une autre phase sans les détruire.

La solution idéale doit s'appliquer à tous les types de polluants, doit consommer peu d'énergie et ne doit pas émettre de sous-produits nocifs à l'environnement.

La photo-catalyse hétérogène est un procédé qui s'est rapidement développé dans l'ingénierie environnementale. Ses avantages sont nombreux en particulier son faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants.

Le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) ont de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des chercheurs pour l'application de ces substrats en photo-catalyse. Ces travaux s'inscrivent dans les thématiques environnementales de dépollution de différents effluents gazeux et liquides.

L'anatase est le polymorphe de TiO_2 le plus actif photocatalytiquement. Grâce à sa stabilité photochimique, son inertie chimique et biologique et son faible coût, il est très utilisé

dans le domaine de la photo-catalyse. Toutefois, son activité se résume à l'utilisation des rayonnements ultra-violet qui représentent 3 à 5% de la lumière solaire atteignant la terre.

Actuellement, la lumière ultraviolette dans les procédés photo-catalytiques est générée à partir de l'énergie électrique avec une efficacité de conversion généralement inférieure à 20%. D'un point de vue énergétique, ces rayonnements ne sont pas rentables et par souci d'économie, ils doivent être remplacés par une énergie écologique, abondante et gratuite, l'énergie solaire (visible) qui reste la seule alternative pour rentabiliser le procédé photo-catalytique.

Pour atteindre cet objectif, une nouvelle génération de photo-catalyseurs actifs dans le visible s'impose.

C'est au début des années 80 que la deuxième génération de photo-catalyseurs actifs à la fois dans l'UV et dans le visible a commencé à voir le jour. Cela est possible en déplaçant l'absorption du semi-conducteur vers les grandes longueurs d'ondes, en introduisant des impuretés et des défauts dans la structure électronique de la bande interdite. L'introduction de ces défauts peut être réalisée par différents traitements, dopage anionique ou cationique, fabrication de semi-conducteurs composites, utilisation de métaux nobles pour faire des surfaces semi-conductrices hybrides, etc...

Dans les procédés photocatalytiques, le TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé. ZnO a une bande interdite similaire à celle de TiO_2 , il pourrait être une alternative au dioxyde de titane mais il a des inconvénients comme la faible stabilité et la photo-corrosion qui affaiblissent son activité photo-catalytique.

L'objectif de la deuxième partie de mon travail est d'élaborer des photocatalyseurs à base de TiO_2 ou de ZnO , de les modifier afin de décaler leur absorption vers les grandes longueurs d'onde et obtenir une activité photocatalytique sous rayonnement visible. Cela se fera en trois étapes :

- déposer ZnO ou TiO_2 sur du verre ou du quartz afin de pallier aux problèmes rencontrés dans le cas de leur utilisation sous forme de poudre (agrégation, besoin de filtration afin de récupérer le photocatalyseur, etc...),
- les doper par des ions ou fabriquer des surfaces plasmoniques (LSPR) constituées de nanostructures d'or déposées sur des lames de quartz et recouvertes d'une couche mince de TiO_2
- tester l'activité photo-catalytique de ces interfaces dans l'UV et le visible.

Plan de la thèse

Le premier chapitre sera composé de deux parties principales. La première concerne une étude bibliographique et des généralités sur l'utilisation de plasmons de surface localisés pour la détection d'interactions moléculaires. La deuxième partie sera consacrée à la photocatalyse et à l'état de l'art sur l'utilisation de TiO₂ et ZnO pour la dégradation photocatalytique des polluants sous irradiation UV ou visible.

Le deuxième chapitre de mon manuscrit portera sur l'étude de l'effet de recouvrement de nanostructures d'or (Au NSs) déposées sur des lames d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) par des couches minces d'ITO sur leurs propriétés plasmoniques. La présence d'une couche conductrice crée une interface LSPR active qui peut, en même temps, servir d'électrode de travail dans un système électrochimique. Cela offre la possibilité d'étudier des phénomènes électrochimiques et optiques en parallèle comme cela a été démontré pour des interfaces SPR classiques.

Dans cette partie, l'interface est constituée de nanostructures d'or déposées sur une lame d'ITO recouvertes par une couche mince d'ITO. Comme tous les oxydes, la surface d'ITO contient des groupes hydroxyles qui peuvent être utilisés pour lier des groupements fonctionnels à l'interface. Une réaction de silanisation permet d'obtenir une surface aminée. Ces groupes amines réagissent avec l'acide azidobenzoïque en milieu anhydre pour donner une surface terminée azide. La chimie « click » catalysée par Cu(I) est utilisée pour lier d'une manière covalente le ferrocène comportant une fonction alcynyl à cette surface hybride terminée azide.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous décrirons l'utilisation de la résonance des plasmons de surface localisés (LSPR) pour détecter les étapes de complexation/décomplexation d'un système contrôlable hôte-invité sur une interface solide-liquide.

Dans ce cas également, les interfaces LSPR utilisées consistent en une structure en sandwich comprenant un substrat d'ITO/nanostructures d'Or (Au NSs) recouvertes d'une couche mince d'ITO. De même, la chimie « click » est utilisée pour lier d'une manière covalente le cyclobis (paraquat-*p*-phénylène) (CBPQT⁺⁴) à une surface LSPR terminée azide. Ces interfaces modifiées sont caractérisées en utilisant différentes méthodes (microscopie électronique à balayage, spectrophotométrie UV-visible, mesures de l'angle de contact, spectroscopie de photoélectrons X et mesures électrochimiques).

Le tétrathiafulvalène (TTF) est utilisé comme modèle de molécule « invité » pour démontrer la possibilité de suivre les phénomènes de complexation/décomplexation en suivant les variations des signaux LSPR.

Dans le troisième chapitre, nous utiliserons des surfaces semi-conductrices LSPR. Nous nous sommes intéressés à l'effet de la présence de nanostructures d' Au, déposées sur du verre ou du quartz et recouvertes par une couche mince de dioxyde de titane (TiO_2) de différentes épaisseurs, sur l'efficacité photocatalytique de ces substrats vis-à-vis de la dégradation de la rhodamine B sous irradiation UV ou visible.

Dans le quatrième chapitre, nous présenterons la préparation de couches minces de nanofleurs de ZnO dopées à l'iode et déposées sur un substrat de verre à l'aide d'un processus de croissance simple basé sur une synthèse hydrothermale. L'addition d'acide iodique (5-20% vol.) dans le mélange réactionnel permet l'introduction d'ions d'iode sous-forme de I^- ou IO_3^- dans le réseau de ZnO.

Ces structures de ZnO dopées à l'iode ont été caractérisées par spectroscopie de photoélectrons-X, par microscopie électronique à balayage, par diffraction des rayons X, par spectrophotométrie UV-visible et par photoluminescence. En outre, leur activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation de la rhodamine B a été évaluée sous irradiation UV ou visible.

CHAPITRE I

Détection d'interactions moléculaires par LSPR et photodégradation de polluants organiques sous irradiation UV ou visible- Étude bibliographique

Partie A : Détection d'interactions moléculaires par LSPR

Ces dernières années, d'innombrables recherches ont été réalisées dans le but de comprendre et d'utiliser les propriétés optiques de nanostructures métalliques. Le développement d'interfaces à base de plasmons de surface (SPR) et de plasmons de surface localisés (LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance) est motivé par la possibilité de nombreuses applications liées à la détection d'entités biologiques ou chimiques. Cela est rendu possible par le progrès rapide, connu ces dernières années, dans le domaine des nanotechnologies et des nanosciences¹⁻⁷.

I.Considérations théoriques et généralités

I.1. La résonance plasmonique de surface (SPR)

Le plasmon de surface désigne l'oscillation d'une densité de charges pouvant exister à l'interface entre deux milieux de constantes diélectriques de signes opposés comme un métal et un matériau isolant. Le plasmon de surface, un mode électromagnétique propre d'une interface métallique, est généré par un faisceau lumineux sous certaines conditions (angle d'incidence, longueur d'onde et polarisation). Il se manifeste par une grande intensité lumineuse au niveau de l'interface qui décroît exponentiellement (onde évanescente) dans la direction perpendiculaire comme illustré sur la **figure 1**.

La résonance plasmonique de surface (SPR) est une technique optique exploitant les phénomènes plasmoniques de films métalliques continus permettant de mesurer des variations très faibles d'indice de réfraction d'un milieu diélectrique.

La première application à l'analyse d'un processus biologique a été démontrée en 1983 par Liedberg et Nylander⁷. Depuis, d'innombrables travaux ont été publiés par plusieurs groupes^{2,8-16}.

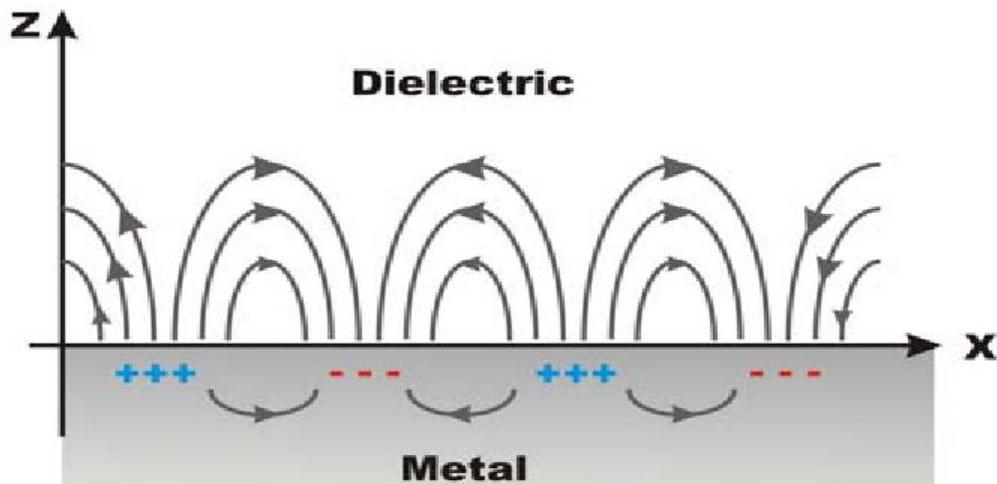


Figure1: Schéma de la propagation des oscillations du plasma d'électrons libres à la surface d'un métal¹⁷.

I.2. La résonance de plasmons de surface localisés (LSPR)

La résonance plasmonique de surface localisée (LSPR) est basée sur les propriétés optiques des nanoparticules métalliques. Lorsque la longueur d'onde d'un faisceau lumineux est plus grande que la taille des nanoparticules, celles-ci présentent des ondes plasmoniques de surface localisées^{3,16,18,19}. La **figure 2** montre l'oscillation collective des électrons de conduction d'un métal induite par l'interaction avec un rayonnement électromagnétique. Les charges étant soumises à une force de rappel qui les ramène toujours vers le centre de la nanoparticule, leur oscillation est résonante pour une certaine fréquence d'oscillation.

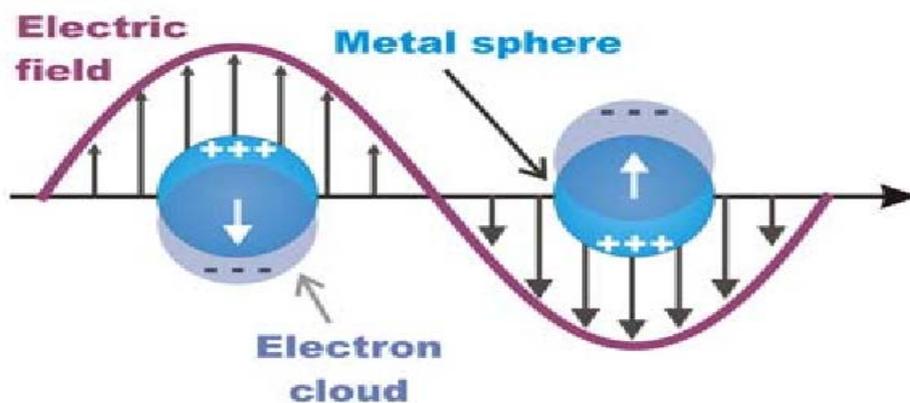


Figure 2 : Schéma représentant l'oscillation du nuage électronique des nanoparticules métallique avec le champ électrique³.

La nature du métal, sa forme et sa taille sont des paramètres qui définissent une résonance particulière. Le champ électromagnétique associé aux plasmons de surface localisés est un nombre discret de modes propres dus à ces résonances localisées pour une géométrie donnée. Ces plasmons de surface sont radiatifs et peuvent être directement couplés à la lumière. Ils présentent un fort confinement du champ électromagnétique au voisinage de ces particules, ne se propagent que sur des distances nanométriques et le milieu environnant est un des paramètres dominants dans la détermination de la position du plasmon de résonance. Les plasmons de surface localisés peuvent dépendre aussi d'un autre paramètre : le couplage éventuel entre nanoparticules qui dépend à son tour de la distance qui sépare les nanoparticules¹⁹.

La spectroscopie d'absorption UV-visible peut être utilisée pour mettre en évidence les changements de comportement plasmonique des nanoparticules. Ceci constitue un avantage non négligeable de la technique LSPR car l'appareillage nécessaire est d'une grande simplicité.

La **figure 3** indique que les valeurs de λ_{\max} mesurées montrent un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes quand l'indice de réfraction augmente. En outre, la forme des nanoparticules a un effet important sur la sensibilité et la réponse LSPR en fonction de l'indice de réfraction. Généralement, la variation de λ_{\max} est d'autant plus importante que la taille est plus importante.

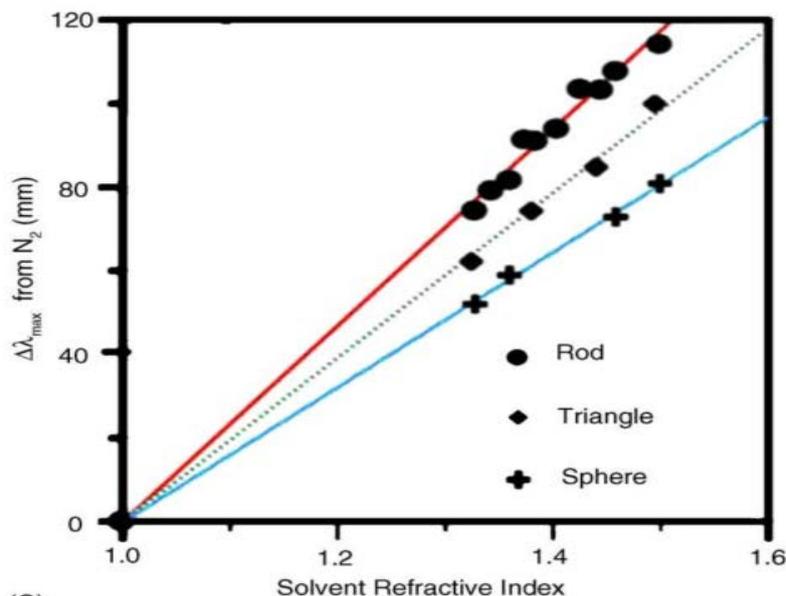


Figure 3 : Déplacement vers des grandes longueurs d'onde du maximum d'absorption (λ_{\max}) des particules d'Ag de différentes formes avec l'indice de réfraction du milieu environnant croissant²⁰.

Ces propriétés ont été utilisées par de nombreux groupes de recherche pour une détection directe, sans marquage, d'entités biologiques ou chimiques²¹⁻²⁹.

Cependant, les applications chimiques ne sont pas très nombreuses. Dans le chapitre II, seront présentées deux applications utilisant les propriétés des nanoparticules d'Or pour préparer de nouvelles interfaces stables pour la détection d'interactions moléculaires par plasmons de surface localisés (LSPR)^{30,31}.

I.3. La théorie de Mie

Mie a été le premier à expliquer l'interaction de nanosphères métalliques isolées avec la lumière de manière théorique en 1908. La réponse d'une sphère métallique exposée à un champ électromagnétique externe peut être calculée en résolvant les équations de Maxwell. Il fut le premier à appliquer la solution au problème de la diffusion lumineuse de sphères métalliques. Cette théorie permet d'obtenir les sections efficaces de diffusion, d'extinction et donc d'absorption pour des particules sphériques de tailles quelconques. Cette efficacité d'absorption décrit la capacité de la particule sphérique à absorber l'énergie de l'onde incidente.

Les conditions de résonance tiennent compte de la taille, de la forme et de la distribution des nanoparticules et des constantes diélectriques du métal et du milieu environnant^{1,3,4,16,20,32}. Une modification de la constante diélectrique de ce milieu aura une conséquence sur la fréquence d'oscillation de la densité de charges électroniques des nanoparticules.

L'adsorption de molécules à la surface des nanoparticules donne lieu également à une variation de la densité d'électrons à leur surface et donc à un déplacement du maximum d'absorption (λ_{\max})^{1,3,4,20,32}. L'équation qui décrit ce phénomène est donnée ci-dessous²⁰ :

$$E(\lambda) = \frac{24\pi^2 N a^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda \ln(10)} \left[\frac{\epsilon_i}{(\epsilon_r + \chi \epsilon_m)^2 + \epsilon_i^2} \right] \quad (I.1)$$

Où $E(\lambda)$ est l'extinction (somme de l'absorption et de la diffraction de Rayleigh), N étant le nombre d'Avogadro, a le diamètre des nanoparticules, λ la longueur d'onde du faisceau absorbé, χ le facteur de forme des nanoparticules ($\chi = 2$ dans le cas d'une forme sphérique), ϵ_m la constante diélectrique du milieu environnant et ϵ la constante diélectrique

des particules ($\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$), ε_r et ε_i étant respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de cette constante.

L'extinction est maximale quand le dénominateur tend vers zéro³³. Le phénomène de résonance apparaît donc à une fréquence électromagnétique pour laquelle $\varepsilon_r = -2\varepsilon_m$ et ε_i très petit, déterminant ainsi l'existence de plasmons de surface localisés. Seuls les métaux ayant des électrons libres (essentiellement l'or et l'argent, le cuivre et les métaux alcalins) présentent des résonances plasmons dans le spectre visible. A la résonance, associée à un champ intense autour de la particule et dont l'intensité décroît rapidement avec la distance, une forte extinction de la lumière est observée³³. Une molécule placée à proximité de la nanoparticule métallique verra dans ce cas un champ deux à trois fois plus intense par rapport au champ incident.

II. Applications des plasmons de surface localisés

II.1. Principe

Le développement de capteurs biologiques et chimiques est très bénéfique pour le diagnostic médical ainsi que pour la détection d'interactions moléculaires et de polluants dans l'environnement.

Cette application est basée sur le décalage spectral de la résonance plasmonique après adsorption ou greffage de molécules biologiques ou chimiques sur des nanoparticules métalliques. Elle permet de confirmer une modification de la surface et de suivre en temps réel une cinétique de réaction comme cela est illustré sur la **figure 4**. Il a été démontré que cette méthode pouvait être compétitive avec d'autres schémas de détection (fluorescence, spectroscopie Raman exaltée de surface (SERS), impédance électrochimique, SPR, etc ...) car en plus d'être sensible, elle permet d'effectuer un suivi cinétique en temps réel²⁰. C.R. Yonzon *et al.* ont exposé des nanoparticules d'argent immobilisées sur un support à une solution 1 mM de 1-octanethiol. L'analyse des résultats a montré une cinétique du premier ordre avec une constante de vitesse de $0,0167 \text{ s}^{-1}$. La saturation de la surface est obtenue avec environ 10 000 molécules et la limite de détection est d'environ 2000 molécules (**figure 4**).

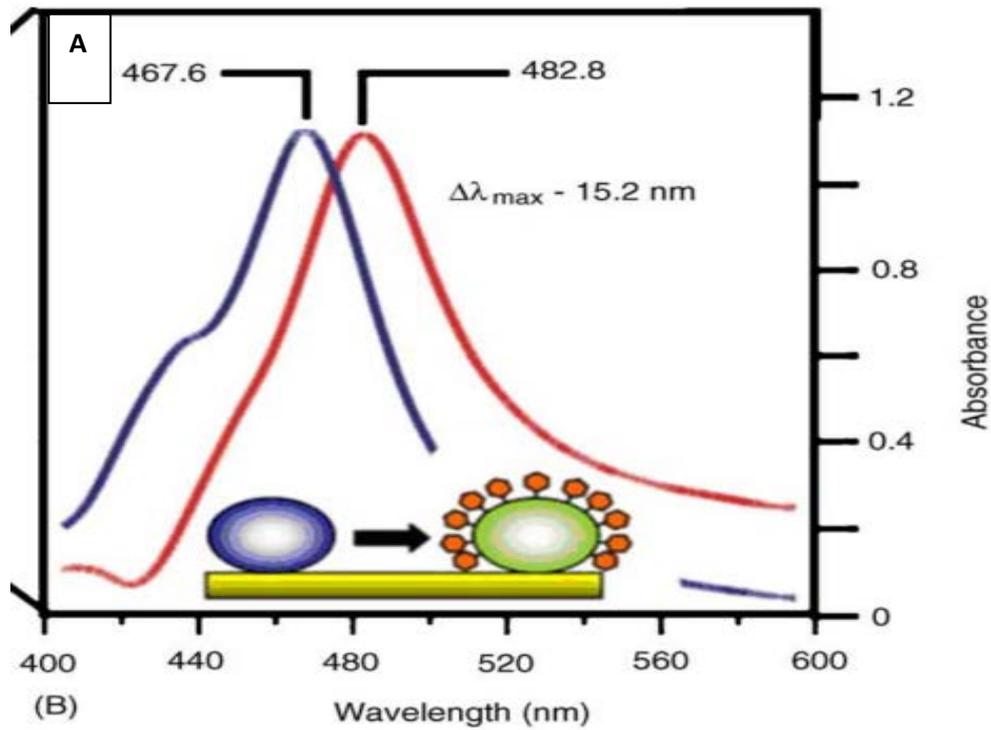


Figure 4A : Schéma du spectre représentant le shift du pic LSPR de nanoparticules d'Ag exposées à un analyte (1 mM de 1-octanethiol)²⁰.

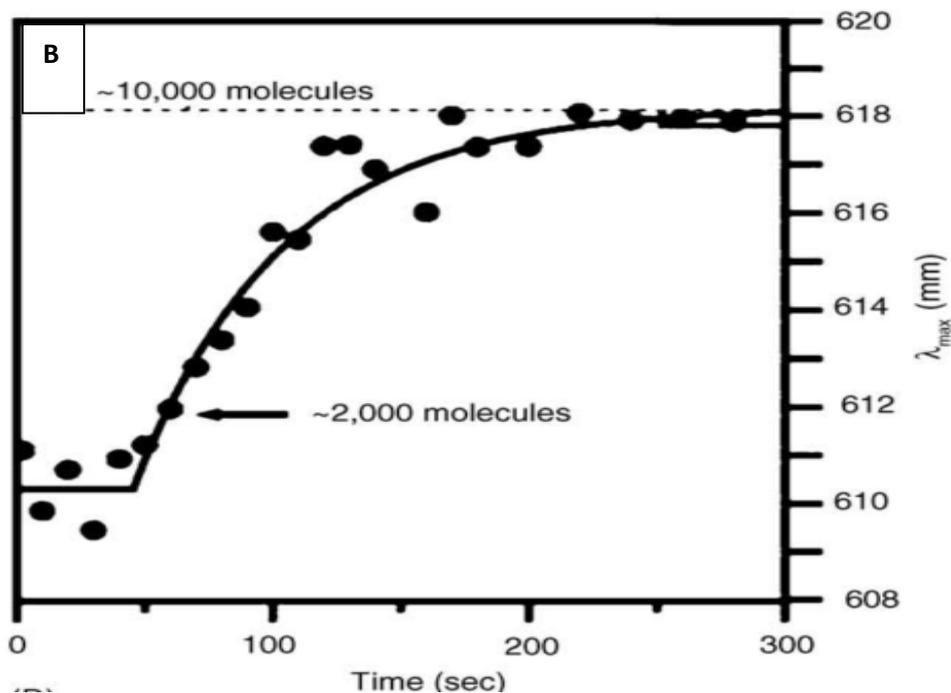


Figure 4B : Cinétique en temps réel d'une réaction d'adsorption de 1-octanethiol sur des nanoparticules d'argent en utilisant des mesures LSPR²⁰.

Les nanoparticules métalliques sont fabriquées soit par des techniques de lithographie électronique, de lithographie par nanosphères, soit par synthèse chimique^{19-21,34}, soit par évaporation thermique en phase vapeur^{28,30,31,35,36} ou par électrodéposition³⁷⁻³⁹ sous diverses formes: sphères^{40,41}, bâtonnets^{19,28,42,43}, prismes triangulaires^{21,44,45} et sous d'autres formes. Le décalage de la résonance plasmon est sensible à la variation locale de l'indice de réfraction due aux molécules présentes sur les nanoparticules métalliques et ne nécessite pas de contrôle de température comparé aux capteurs SPR classiques¹⁸.

II.2. Capteurs biologiques et chimiques

La technologie de ces capteurs est basée sur la capacité que possède la matière vivante ou les molécules chimiques à reconnaître diverses substances. Un capteur biologique ou chimique est un instrument analytique destiné à mesurer la concentration d'un composé biologique ou chimique particulier dans un milieu déterminé (eau, air, échantillons médicaux...). Il est constitué de trois composés principaux :

- Un récepteur utilisant la propriété de reconnaissance spécifique d'un récepteur biologique ou chimique vis-à-vis d'un composant particulier. Il peut s'agir d'enzymes, de molécules chimiques particulières, d'antigènes ou anticorps, de membranes cellulaires, de cellules entières et de tissus.
- Un transducteur qui va permettre de convertir cette reconnaissance en un signal physique mesurable. Il peut s'agir de transducteurs électrochimiques, magnétiques, optiques, piézo-électriques ou micromécaniques.
- Un traitement électronique du signal.

L'interaction sélective et spécifique entre une molécule réceptrice et son ligand est à la base de l'identification moléculaire.

II.2.1. La détection de biomolécules

Un biocapteur est composé d'une monocouche de molécules biologiques sondes liées de manière covalente ou physisorbées à la surface du capteur et possédant une certaine affinité pour une autre espèce biologique bien spécifique.

En considérant des molécules cibles en solution, ce dispositif réagit ou non en fonction de la présence ou de l'absence de reconnaissance moléculaire entre les deux espèces (**Figure 5**).

Pour que le dispositif soit efficace, il ne doit pas réagir avec la molécule cible qui n'est pas celle pour laquelle le système a été conçu. Cette propriété est appelée la sélectivité du biocapteur.

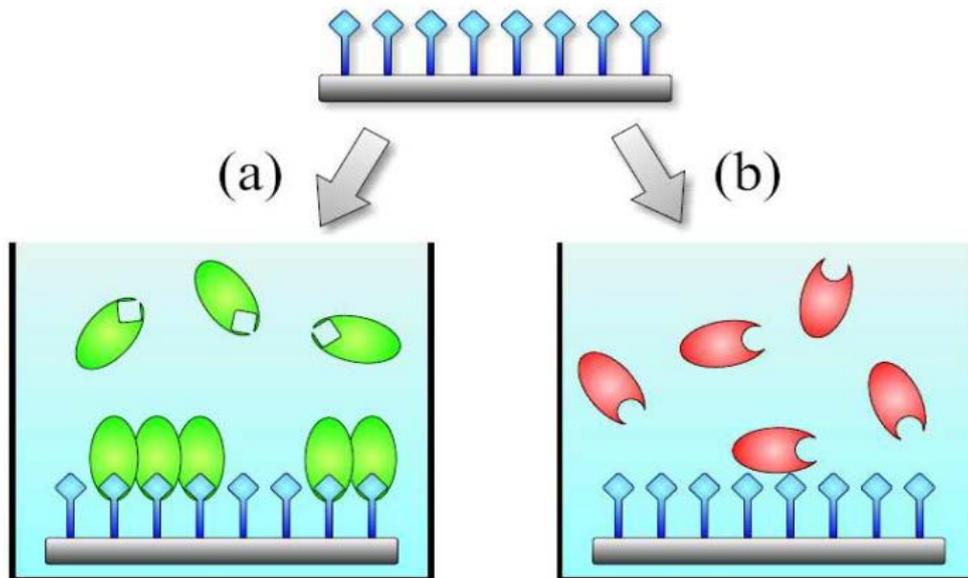


Figure 5 : Principe d'un biocapteur (a) en présence d'une solution de molécules cibles présentant une affinité pour les sondes, (b) en présence d'une solution de molécules cibles ne possédant pas d'affinité¹⁹.

Une autre propriété importante relative aux biocapteurs est leur sensibilité, i.e. leur capacité à détecter une molécule cible dans une solution de faible concentration. Plus la reconnaissance entre deux molécules se fait à faible concentration plus la sensibilité du biocapteur est grande. Ces deux caractéristiques sont déterminées principalement par le choix des molécules sondes en fonction des molécules cibles que nous désirons détecter.

Exemples d'interactions biomoléculaires étudiés par LSPR

- **Biotine-streptavidine**

Ce système est énormément étudié dans la littérature car l'association de la streptavidine avec la biotine est l'une des plus fortes interactions non covalentes connues de type protéine-ligand (liaisons hydrogènes et interactions hydrophobes). C'est aussi une interaction spécifique.

La biotine ou vitamine B8 est une vitamine hydrosoluble et peu sensible à l'oxydation. Elle n'est pas élaborée par le corps mais apportée par l'alimentation. Elle sert de coenzyme et joue un rôle dans les processus métaboliques importants.

La streptavidine est une glycoprotéine que l'on peut trouver dans le blanc d'œuf cru par exemple.

Ce système est très intéressant pour des études par LSPR car le signal des nanoparticules liées à la biotine, qui est une petite molécule organique, est très distinct de celui du substrat après réaction avec la streptavidine. On obtient un déplacement du signal très important.

Plusieurs groupes ont élaboré des biocapteurs LSPR avec ce système^{19,21,23,24}. La possibilité de détection en temps réel a été démontrée avec une limite de détection de l'ordre du picomolaire.

- **Antigène-anticorps (biotine-antibiotine)**

L'antibiotine est un anticorps ou une immunoglobuline. La reconnaissance entre antigène et anticorps est mise à profit dans la lutte contre les toxines bactériennes. Un agent pathogène (bactérie ou virus) est reconnu par le système immunitaire par l'intermédiaire d'antigène.

Ce système intéresse beaucoup le domaine biologique et médical. Il a fait l'objet de travaux de plusieurs groupes^{22,46,47}. Une limite de détection de l'ordre du picomolaire a été reportée pour ce système.

- **Hybridation des brins d'ADN**

Une séquence sonde d'ADN connue de l'expérimentateur est fixée sur un substrat LSPR. Ce système est alors mis en présence d'une solution d'une séquence cible d'ADN simple brin inconnu de l'expérimentateur. Selon la reconnaissance moléculaire, l'ADN cible peut s'hybrider à l'ADN sonde à condition qu'ils soient complémentaires. De cette manière, on peut déterminer quelle était la séquence d'ADN inconnue dans la solution exposée au biocapteur.

Avec ce type de biocapteur, on peut dépister des pathologies chez un patient, effectuer des tests sanguins, des tests de paternité, etc...

De nombreuses équipes se sont intéressées à cette réaction d'hybridation de la molécule d'ADN et ont montré qu'il était possible d'obtenir une sensibilité plus élevée que pour les capteurs SPR^{25,48}. La limite de détection est comprise entre 50 nM et 1 pM et la possibilité de détection en temps réel a été démontrée.

Beaucoup d'autres interactions biomoléculaires ont été étudiées par LSPR vu leur importance de plus en plus grandissante pour le diagnostic médical et la recherche pharmaceutique.

II.2.2. Capteurs chimiques

Un capteur chimique est composé d'une monocouche de molécules chimiques sondes liées de manière covalente ou physisorbées à une surface recouvrant les particules d'or ou d'argent ou sur les nanoparticules elles mêmes. Ces molécules doivent posséder une certaine affinité pour une autre espèce chimique bien spécifique. En considérant des molécules cibles en solution, ce dispositif réagit ou non en fonction de la présence ou de l'absence de reconnaissance entre les différentes molécules. De même que pour un biocapteur, pour obtenir une efficacité optimale, le capteur ne doit pas réagir avec la molécule cible qui n'est pas celle pour laquelle le système a été conçu. Cette propriété est la sélectivité du capteur chimique. Plusieurs types de détecteurs chimiques LSPR ont été développés parmi lesquels on peut citer :

- Les détecteurs de gaz : Cheng *et al.* ont développé un détecteur LSPR pour des composés organiques volatils. Dans le cas du toluène à l'état gazeux, une limite de détection de 5 ppm a été reportée⁴⁹.
- Détecteurs de métaux lourds : Gao *et al.* ont utilisé des nanoparticules d'or recouvertes d' Al_2O_3 pour la détection LSPR de Pd(II) ⁵⁰. La détection sélective d'ions Cr^{6+} en utilisant des substrats sur lesquels sont déposées des nanoparticules d'or incorporées dans une matrice de biopolymère, le chitosane, a été démontrée par le groupe NanoBioInterfaces (limite de détection d'environ 10 ppm)²⁹.

Plusieurs autres capteurs chimiques ont été élaborés par d'autres groupes comme les détecteurs de pH et autres. Dans cette thèse seront présentés deux exemples de détecteurs chimiques LSPR^{30,31}.

III. Problématique et objectifs

Nous avons vu, dans cette étude bibliographique, que l'influence de la forme, de la taille et de la composition des particules métalliques et de la distance entre elles influent sur la réponse plasmonique. Ceci est largement discuté dans la littérature. En outre, il a été démontré que la position de la bande de résonance du plasmon de surface localisé (LSPR) est sensible aux variations du milieu environnant les nanostructures métalliques.

Les variations dues aux réactions interfaciales et à la constante diélectrique du milieu entourant les nanostructures font qu'il est possible d'utiliser la LSPR pour la détection d'interactions moléculaires et biomoléculaires. Le même concept, la variation de l'indice de réfraction, s'applique aux interfaces LSPR recouvertes de films transparents ou semi-

transparents. Le recouvrement de l'interface LSPR d'une couche mince d'oxyde permet la stabilisation des nanostructures métalliques et ainsi l'obtention d'une plate-forme de détection fiable ayant des propriétés optiques stables et reproductibles. En effet, la faible adhésion des nanoparticules de métaux nobles à la plupart des substrats d'oxydes inorganiques provoque des variations morphologiques dues à une agrégation après exposition aux solvants et aux analytes. Ceci conduit à un changement des propriétés optiques et à la dégradation du signal LSPR^{34,35}. Cette faible stabilité est bien connue pour des films d'or et d'argent^{51,52}.

Une approche, développée à l'IRI par le groupe NanoBioInterfaces, consiste en un dépôt d'une couche mince d'un diélectrique de type SiO_x , *a*-SiC, diamant, ITO, etc... En optimisant l'épaisseur de cette couche diélectrique, des capteurs LSPR stables et sensibles ont été développés^{8,13,26-28,53,54}. L'autre possibilité étudiée par ce même groupe consiste à immobiliser des nanoparticules d'or sur un support solide en les incorporant dans une matrice de biopolymère, le chitosane²⁹.

Un autre aspect important des plateformes de détection LSPR à base d'oxydes est la possibilité d'utiliser des chimies de surface originales pour immobiliser des molécules organiques ou biologiques de façon covalente^{25,35}. Ces plateformes LSPR hybrides donnent lieu à diverses applications.

A ce jour, il y a seulement quelques exemples d'oxydes déposés sur des plateformes LSPR. Des couches minces d' Al_2O_3 ont été déposées sur des nanostructures d'or par la technique (radiofréquence) et la plateforme résultante a été utilisée pour la détection de $(\text{Pd}^{2+})^{50}$. Van Duyne *et al.* ont utilisé la technique ALD (atomic layer deposition) pour déposer 1-600 nanocouches d' Al_2O_3 sur des nanotriangles d'Ag⁴⁵. Le groupe de Rubinstein a étudié le dépôt de couches ultra minces de silice par la procédure sol-gel sur des nanoparticules d'or³⁵. Le groupe NanoBioInterfaces a montré récemment que le dépôt de SiO_x sur des nanostructures d'Au permet une détection de l'hybridation de molécules d'ADN avec une limite de détection d'environ 50 nM²⁵. Les réponses plasmoniques de ces structures LSPR hybrides dépendent, en plus de la forme, de la taille, de la composition et de la densité des nanoparticules métalliques, de l'épaisseur de la couche du diélectrique qui les recouvrent^{55,56}. Le groupe NanoBioInterfaces a montré que même quand les nanoparticules d'or déposées sur du verre sont recouvertes d'une couche mince de SiO_x (310 nm), les signaux plasmoniques restent détectables²⁵. Ces résultats sont vérifiés par des calculs théoriques utilisant le modèle de Lorentz-Drude²⁷.

L'intérêt de ces interfaces multicouches est leur sensibilité de détection avec d'importantes implications pour des études biologiques ainsi que la possibilité de lier des ligands à la surface de la couche d'oxyde de manière stable et reproductible.

Dans le chapitre II, nous montrerons la fabrication et la caractérisation d'interfaces plasmoniques composées de trois couches (ITO/Au NSs/ITO). Nous montrerons qu'il est possible d'utiliser la chimie « click » pour lier d'une manière covalente l'éthynylferrocène et le CBPQT⁺⁴ (cyclophane tétracationique cyclobis (paraquat-*p*-phénylène)) à une surface LSPR terminée par des groupes « azide ». En outre, nous décrirons l'utilisation de la technique LSPR pour détecter les étapes de complexation/décomplexation d'un système contrôlable hôte-invité sur une interface solide-liquide.

Partie B: Photodégradation de polluants organiques sous irradiation UV ou visible

I. Introduction

La pollution causée par le développement économique et industriel constitue un problème environnemental majeur. La pollution de l'eau, de l'air et la propagation des déchets chimiques dans la nature est à l'origine de la perturbation de l'écosystème.

Les polluants les plus répandus incluent les produits organiques toxiques comme les composés aromatiques chlorés ou non chlorés, les colorants, les détergents et surfactants, les pesticides, les composés organiques volatils, les plastiques, les métaux lourds et les agents pathogènes comme les bactéries et les virus.

La photocatalyse est largement utilisée pour la dégradation et la minéralisation des composés organiques dangereux en CO_2 et H_2O , la réduction des ions métalliques toxiques à des états non toxiques, la désactivation et la destruction des micro-organismes d'origine hydrique et la décomposition des polluants de l'air comme les composés organiques volatils⁵⁷.

Différents photocatalyseurs ont été étudiés tels que : TiO_2 , CdS, ZnS, ZnO et des semi-conducteurs nanocomposites comme TiO_2/ZnS ⁵⁸. Les photocatalyseurs à base de semi-conducteurs comme le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) ont été largement employés pour décomposer des polluants hautement toxiques et non biodégradables présents dans l'air et dans l'eau⁵⁸⁻⁶².

L'activité photocatalytique est principalement contrôlée par quatre facteurs : la longueur d'onde de la lumière utilisée, son intensité, la vitesse de diffusion des charges photogénérées à la surface du semi-conducteur et la vitesse d'oxydo-réduction des polluants adsorbés à la surface du semi-conducteur⁶²⁻⁶⁴.

Dans le cas de TiO_2 et de ZnO, deux facteurs majeurs limitent leur large utilisation comme photocatalyseurs. Ce sont des semi-conducteurs avec, respectivement, une bande interdite de 3,0-3,2 eV (380-415 nm) et 3,2-3,6 eV (350-380 nm). Ils utilisent donc seulement environ 3-4 % de la lumière du spectre solaire et nécessitent des irradiations UV pour leur utilisation comme catalyseurs. Le deuxième facteur est le fait que les paires électrons-trous, générées par irradiation UV, se recombinent facilement⁶⁵. Ce qui les rend moins efficaces vis-à-vis de la photodégradation des polluants organiques dans le visible.

Le dépôt de métaux nobles tels que le Pt, l'Ag et l'Au sur la surface de TiO_2 , et d'Ag et

d'Au sur ZnO et leur dopage par des ions métalliques ont montré une réduction de la vitesse de recombinaison des paires électron-trou et l'augmentation de l'activité photocatalytique dans le visible⁶⁵⁻⁶⁹. Cela est dû à l'absorption de la lumière visible suite au déplacement de la bande d'absorption de TiO₂ et de ZnO vers des grandes longueurs d'onde.

II. Généralités sur la photocatalyse

II.1. Aperçu historique sur la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est un procédé d'oxydation ou de réduction avancé qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photons. Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, le catalyseur est un semi-conducteur.

La photochimie des semi-conducteurs a été initiée par Becquerel en 1839. Il avait mis en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes⁶⁹. Historiquement, on se réfère toujours à 1972, quand Fujishima et Honda ont démontré que l'eau pouvait se décomposer en O₂ et H₂ sur des électrodes de TiO₂ en subissant simultanément une oxydation et une réduction⁷⁰. Cette remarquable découverte a marqué le début des réactions redox photo-induites sur des surfaces semi-conductrices. On a vite réalisé que de tels processus redox pouvaient être utilisés pour des dépollutions environnementales quand Franck et Bard, en 1977⁷¹, ont étudié l'oxydation photocatalytique de CN⁻ et SO₃⁻ à l'aide de différents matériaux semi-conducteurs comme TiO₂, ZnO, CdS, Fe₂O₃ et WO₃. Plus tard, O'Regan et Grätzel, en 1991⁷², ont mis au point la première cellule photovoltaïque solaire ayant une grande efficacité à base de films colloïdaux de TiO₂ sensibilisé par un colorant. La photocatalyse utilisant TiO₂ est suivie de développements considérables :

- Dopage par des ions métalliques (Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, V⁵⁺ (1994)⁷³,
- Fabrication de films superhydrophiles lorsque Wang et *al.* ont constaté que les surfaces d'oxyde de titane présentaient une super-hydrophilie, c'est-à-dire un angle de contact de l'eau de zéro degré sous exposition UV(1997)⁷⁴,
- Dopage par l'azote, le soufre et le carbone (2001)⁷⁵,
- Etude de l'efficacité de couches minces de TiO₂ sous irradiation visible pour décomposer l'eau (2006)⁷⁶.

La photocatalyse est utilisée dans des domaines très variés aussi bien pour la dépollution que

pour produire de l'énergie propre⁵⁷.

II.2. Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse

Une caractéristique commune à tous les procédés d'oxydation avancée est la production de radicaux hydroxyles très réactifs ($\cdot\text{OH}$) qui représentent les précurseurs de la dégradation de tout composé chimique. Ces radicaux possèdent un fort potentiel d'oxydation (2,80 V) comparé aux autres oxydants comme O_2 (2,42 V), O_3 (2,07 V) et H_2O_2 (1,78 V)⁷⁷.

Les matériaux catalyseurs employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite ou *gap*, bien souvent des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , WO_3 , ZrO_2 , SnO_2 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, CdS , ZnS , etc ...). De ce fait, l'énergie potentielle des porteurs de charges photo-générées dans la bande de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques de couples redox (O_2 , H_2O , $\cdot\text{OH}$ et composés organiques) comme indiqué dans la **figure 6** et peuvent réagir thermodynamiquement *via* des réactions d'oxydo-réduction pour aboutir à leur totale dégradation. En d'autres termes, le potentiel redox des trous dans la bande de valence doit être suffisamment positif pour générer des radicaux hydroxyles et celui des électrons dans la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour générer des radicaux superoxydes.

La **figure 6**, donnée ci-dessous, illustre que TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 et ZrO_2 ont des positions des bandes de valence et de conduction les plus favorables comparés à d'autres matériaux pour la minéralisation de polluants organiques.

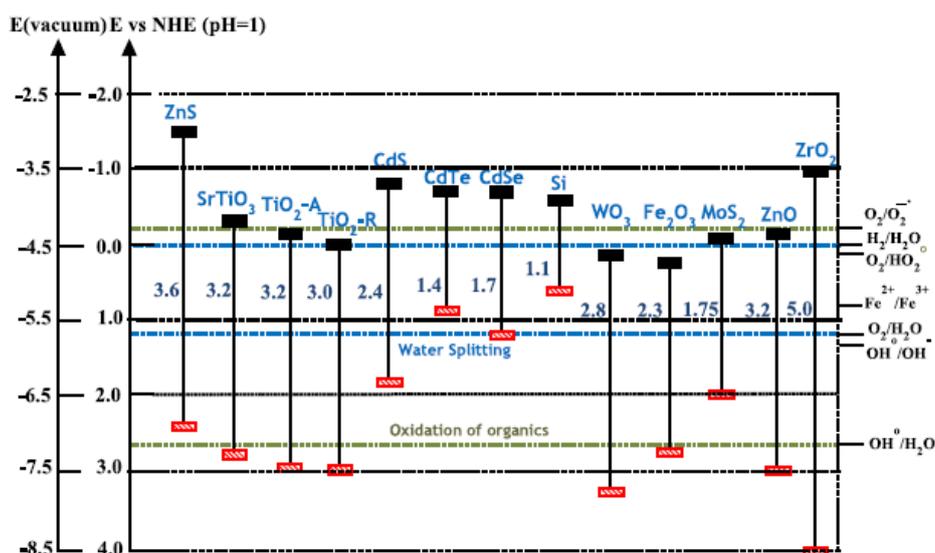


Figure 6 : Energie des bandes interdites de quelques semi-conducteurs et leurs positions par rapport aux potentiels redox d'espèces oxydantes⁵⁷.

D'autre part, TiO_2 existe sous deux formes : l'anatase ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) est plus active pour des applications photo-catalytiques que la forme rutile même si cette dernière possède une plus faible énergie de bande interdite ($E_g = 3,0 \text{ eV}$). Ceci s'explique par la position de la bande de conduction de l'anatase qui est plus négative que celle de la forme rutile. Ce qui conduit à l'accroissement du pouvoir réducteur de l'anatase.

En plus de tous ces avantages, d'autres facteurs tels que la non-toxicité, le faible coût et la facilité de synthèse font de TiO_2 et de ZnO des photo-catalyseurs de choix pour les réactions de photo-dégradation catalytique. De plus, lorsqu'ils sont élaborés sous forme de nanostructures, ZnO et TiO_2 voient leur efficacité accrue du fait d'une augmentation du rapport surface/volume⁷⁸.

II.3. Principe et mécanisme de la photocatalyse

Un semi-conducteur se caractérise, par rapport à un conducteur métallique, par une série de niveaux énergétiques clos, en particulier une bande interdite ou « bande gap ». Cette dernière est de quelques eV et sépare la bande occupée de plus haute énergie dite bande de valence (BV) de la bande de conduction (BC) vide à l'état fondamental.

Le principe de la photocatalyse est basé sur la génération de photoélectrons (e^-) dans la bande de conduction et de trous (h^+) dans la bande de valence du semi-conducteur (SC) après exposition à la lumière de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite. Les charges e^-/h^+ migrent à la surface du semi-conducteur où elles servent de sites redox pour la destruction de polluants adsorbés^{58,79-81}.

La **figure 7** montre comment des espèces oxydantes sont générées quand un photocatalyseur est irradié par une lumière d'énergie $h\nu > E_g$ et leur mode d'action sur l'eau et les polluants.

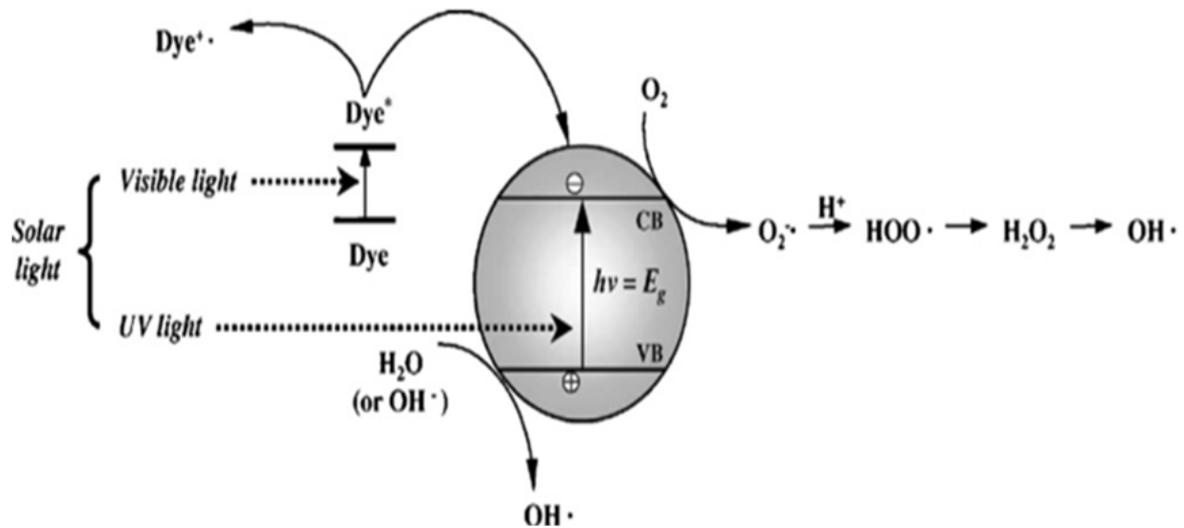
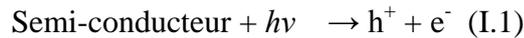
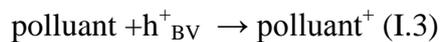


Figure 7 : Schéma montrant la génération d'espèces oxydantes en photocatalyse⁸².

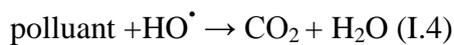
Nous donnons ici les principales réactions qui ont lieu:



Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur, suivant les réactions:



Les radicaux hydroxyles formés participent également à la dégradation des polluants:



L'excitation du semi-conducteur peut être de nature électrique ou photochimique. Dans ce dernier cas, la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction détermine la longueur d'onde d'irradiation.

II.4. Réactions avec les substances adsorbées

A la surface du photo-catalyseur, les trous et les électrons photo-induits peuvent respectivement oxyder et réduire les espèces chimiques à condition que ces composés possèdent un potentiel redox thermodynamiquement compatible avec les niveaux d'énergie des bandes de valence et de conduction. Le transfert de charges est plus efficace si les

espèces sont déjà adsorbées à la surface du catalyseur.

La **figure 8** donne les différentes étapes pour l'oxydation d'un donneur et la réduction d'un accepteur d'électrons :

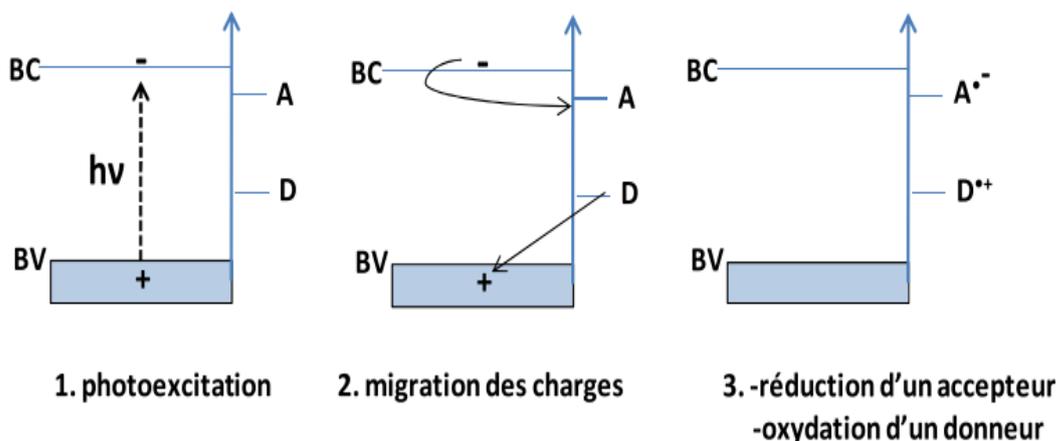
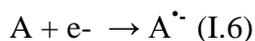
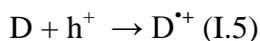
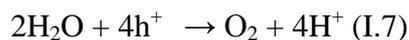


Figure 8 : Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photo-catalyseur après excitation photochimique⁶⁹.

Les ions radicaux formés peuvent réagir chimiquement de différentes façons :

- 1- réagir entre eux
- 2- réagir avec d'autres substances adsorbées
- 3- transférer leurs charges au semi-conducteur
- 4- diffuser et réagir dans le milieu réactionnel

L'exciton est en mesure de se déplacer dans le volume et peut arriver en surface où il entre en interaction avec les espèces adsorbées. Ainsi, l'eau peut réagir avec cet exciton de différentes manières, comme par exemple :



La création d'un radical libre en surface est la première étape d'une série de réactions de dégradation des autres espèces adsorbées. L'électron produit peut permettre de réduire un composé puisque les substances organiques sont des composés qui possèdent des liaisons covalentes sensibles à la présence d'un radical ou d'un proton.

II.5. Limites de l'activité photocatalytique de TiO₂ et de ZnO

L'activation du catalyseur n'est possible que pour des photons d'énergies supérieures au *gap* du semi-conducteur c'est-à-dire pour une longueur d'onde correspondant à l'ultra-violet pour le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc. Le photo-catalyseur ne présente donc pas une grande activité sous irradiation solaire. En outre, la recombinaison de la paire (e^-h^+) peut avoir lieu à l'intérieur du volume du semi-conducteur ou à sa surface comme illustré sur la **figure 9** et s'accompagne d'un dégagement de chaleur, créant ainsi une perte d'énergie⁶⁶ :

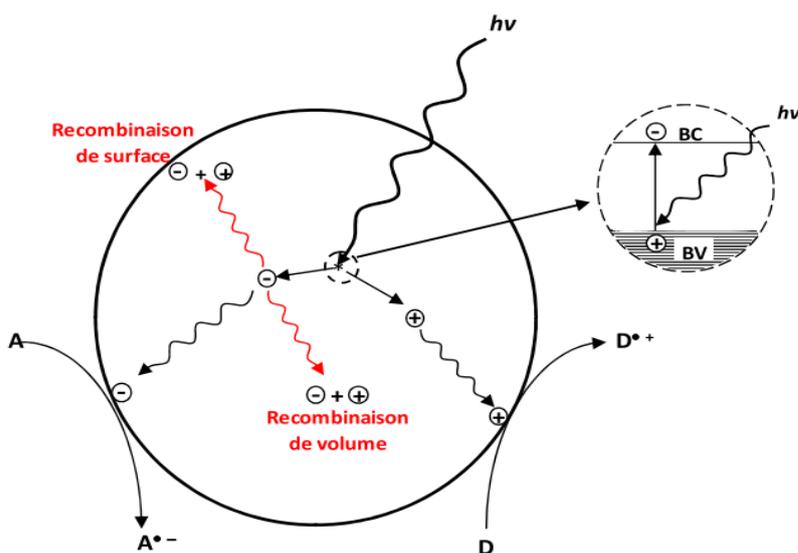
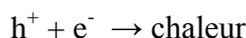


Figure 9 : Excitation d'un photocatalyseur et recombinaison des charges photo-induites^{66,69}.

Etant donné que ce sont des réactions d'oxydation et de réduction intéressantes pour le domaine de la dépollution, cette recombinaison doit être évitée le plus efficacement possible⁶⁹.

Le piégeage des électrons et/ou des trous rend la photo-catalyse plus efficace. Du fait que la recombinaison est un phénomène très rapide (quelques nanosecondes), la vitesse de piégeage doit être élevée⁶⁶. La vitesse requise étant plus importante que celle de la diffusion; les pièges doivent être pré-associés à la surface du catalyseur avant la photo-excitation.

C'est pourquoi de nombreuses recherches ont été effectuées pour élargir la réponse spectrale du catalyseur qui pourrait alors devenir complètement autonome sans aucun apport d'énergie pour son fonctionnement. Les principaux efforts de recherche sont axés sur le dopage du

semi-conducteur par des métaux de transition, la sensibilisation de la surface ou encore des empilements de semi-conducteurs.

D'après un article de R. Asahi *et al.*⁷⁵, le dopage du TiO₂ par de l'azote rend le catalyseur actif pour des irradiations dans le domaine du visible. S-K Jung *et al.* (2006) ont également trouvé des résultats confirmant l'effet du dopage.

II.5.1. Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline

Les irrégularités du réseau cristallin situées à la surface et dans la masse du photocatalyseur sont associées à des «états électroniques » dont l'énergie diffère de ceux du semi-conducteur. Ces états constituent des pièges au transfert de charge, ce qui permet d'éviter la recombinaison comme illustré sur la **figure 10**^{66,69}.

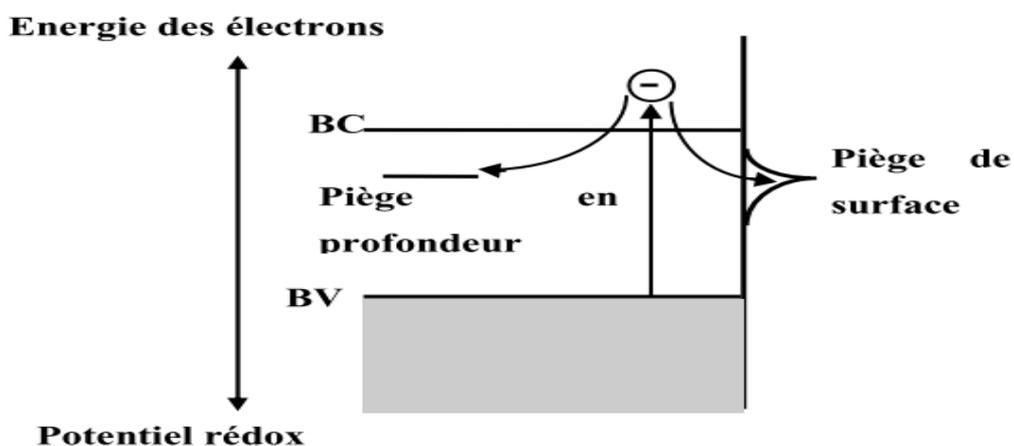


Figure 10 : Piégeage des électrons en surface et en profondeur.

Les défauts de la structure cristalline sont approximativement au nombre de 10¹⁸ défauts/cm³ dans les semi-conducteurs commerciaux⁶⁹. La nature et le nombre des sites défectueux est un paramètre difficile à contrôler et qui dépend fortement de la méthode de synthèse du matériau.

L'implantation dans la bande interdite des défauts profonds et peu profonds dépend de leurs niveaux au sein de la bande interdite et peut donc avoir lieu à différentes longueurs d'ondes (**figure 11**). L'énergie de piégeage des excitons aux défauts peu profonds étant très faible, l'émission caractéristique de ces défauts est très proche énergétiquement de celle des excitons libres et n'est visible qu'à basse température.

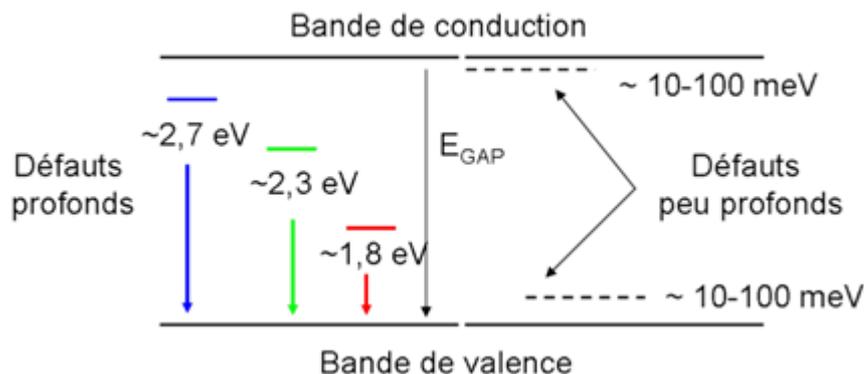


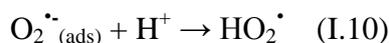
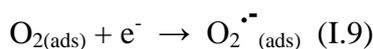
Figure 11 : Défauts profonds et peu profonds dans un semi-conducteur⁸³.

II.5.2. Piégeage des trous par un donneur d'électrons

Dans le cas du piégeage des trous, la recombinaison étant réduite, l'électron peut alors être transféré. Le piégeage des trous est réalisé par des donneurs d'électrons comme H₂O adsorbés à la surface du photo-catalyseur⁶⁶. Dans le cas de l'oxydation de H₂O, il y a formation de HOH⁺ qui se fragmente rapidement pour donner un radical HO[•] et un proton⁶¹.

II.5.3. Piégeage des électrons par un accepteur d'électrons

Dans le cas de TiO₂ et de ZnO, le potentiel redox de la bande de conduction est très proche du potentiel de réduction de l'oxygène⁵⁷. C'est pour cette raison que l'oxygène sert de piège à électrons dans de nombreuses réactions photo-catalytiques⁶⁶. L'anion superoxyde et le radical hydroperoxyde sont formés :



En outre, à de faibles concentrations (<1%), les métaux nobles (Ag, Au, Pt) améliorent les propriétés photocatalytiques de TiO₂ et de ZnO⁸⁴⁻⁸⁷. Ils agissent comme des pièges à électrons et des séparateurs de charges. Ce type de dopage fait diminuer le taux de recombinaison des charges photo-induites selon les réactions:



Cependant, un taux de dopage trop élevé crée des centres de recombinaison. Ceci est expliqué par le fait que la réaction d'oxydation du métal par les trous ($\text{M}^- + \text{h}^+ \rightarrow \text{M}$) entre en compétition avec les deux réactions précédentes.

Dans le cas d'un dopage convenable, un déplacement de l'absorption du semi-conducteur dans le visible est constaté car des niveaux d'énergie sont créés dans la bande interdite. Des transitions électroniques de longueurs d'onde appartenant au domaine du visible ont lieu entre ces niveaux créés et la bande de valence.

Sakthivel *et al.* ont montré une absorption dans le domaine du visible pour Pd-TiO₂ et Au-TiO₂⁸⁸. D'autres auteurs ont observé une diminution de l'énergie du *gap* pour Pt-TiO₂ et Ag-TiO₂^{84,85,89}.

D'autre part, le dopage par des ions métalliques permet une extension de la gamme spectrale vers le visible grâce à la création de niveaux d'énergie dans la bande interdite du semi-conducteur. Des transitions de faible énergie ont lieu entre ces niveaux et la bande de conduction et/ou de valence du photo-catalyseur. L'effet des dopants métalliques sur l'activité photo-catalytique est encore confus. Choi *et al.*⁷³ ont procédé à une étude systématique sur l'effet du dopage de nanoparticules de TiO₂ par plusieurs métaux. Les résultats ont montré qu'avec Fe³⁺, V⁴⁺ et Mo⁵⁺ à des concentrations de 0,1 à 0,5%, l'efficacité du photo-catalyseur augmente alors qu'avec Co³⁺ et Al³⁺, l'effet inverse est obtenu. Dans cette étude, les auteurs ont suggéré que l'efficacité d'un dopant est en rapport avec son pouvoir de piéger simultanément les électrons et les trous. Dans le cas inverse, les espèces chargées piégées se recombinent rapidement avec les charges opposées^{69,73}.

De nombreux autres paramètres doivent être considérés comme le niveau d'énergie du dopant et sa capacité à relarguer les charges piégées et à diffuser à la surface. Du fait que les méthodes de préparation et la concentration du dopant varient d'une étude à une autre, l'effet du dopage aux cations donne des résultats qui ne concordent pas toujours.

II.6. Les couches minces de TiO₂ et de ZnO

Dans le cas de boues de poudre de TiO₂ et de ZnO, les problèmes principaux sont le recours à des étapes de filtration et le problème d'agrégation surtout aux concentrations élevées des photo-catalyseurs.

Pour surmonter ces inconvénients, les études de photo-catalyse avec TiO₂ et ZnO ont été orientées ces dernières années vers l'immobilisation du photo-catalyseur sous forme de couches minces. Cependant, la performance photo-catalytique globale des couches minces de TiO₂ diminue en comparaison avec la solution sous forme de boue⁸⁴.

Le processus photo-catalytique est un phénomène de surface et non un phénomène massif ou volumique. Un accès facile à la lumière et au polluant organique est essentiel pour une

meilleure efficacité photo-catalytique. Dans le cas des couches minces, cela correspond uniquement à leur surface externe qui est beaucoup plus réduite que la surface de la poudre.

Une solution intéressante qui peut améliorer la vitesse de la réaction photo-catalytique est la modification des couches minces en utilisant les métaux nobles, les métaux de transition et les non métaux.

De telles modifications affectent l'aspect et la chimie de la surface en empêchant ou en limitant la recombinaison des paires d'électron-trou et en accélérant la photo-excitation et la formation d'espèces oxydées^{84,86,90}. Arabatzis *et al.* ont observé un déplacement vers les grandes longueurs d'onde et un accroissement de l'absorption dans la gamme du visible avec des films de TiO₂ modifiés avec l'Au et l'Ag.

Les études avec les couches minces de TiO₂ modifiées définissent un bon terrain pour la conception et le développement de l'efficacité des réacteurs à flux catalytique continu spécialement dans le domaine de la purification des eaux polluées par l'industrie textile.

Cependant, il est à noter que même après modification, l'efficacité photo-catalytique des couches minces de TiO₂ reste plus faible que celle des photo-catalyseurs sous forme de poudre. Mais avec ces films modifiés, il n'y a pas de récupération de catalyseur et de problèmes d'agglomération qui sont des inconvénients à l'utilisation de photo-catalyseurs sous forme de boues.

II.7. Cinétique de la dégradation photocatalytique

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est le plus souvent appliqué à la photo-catalyse hétérogène et peut être expliqué sur la base de la production d'électrons et de trous par photo-excitation de la surface du catalyseur pour former des radicaux réactifs. La constante d'adsorption et la concentration du polluant entrent en jeu^{69,82}.

Dans ce modèle, le recouvrement de la surface θ et la concentration initiale C_0 du polluant sont reliés à sa constante d'adsorption selon l'équation suivante :

$$\theta = \frac{K.C_0}{1 + K.C_0} \quad (I.2)$$

Dans le cas du modèle de Langmuir-Hinshelwood, l'étape limitante est la réaction de dégradation du polluant sur le site actif situé à la surface du photo-catalyseur. La vitesse de cette réaction est donc donnée par l'équation suivante:

$$\Gamma = \frac{dC}{dt} = k. \theta = \frac{k.(K.C_0)}{1 + K.C_0} \quad (I.3)$$

Où, k représente la constante de vitesse de la réaction sur le site actif.

Dans le cas des solutions concentrées en polluant ($C_0 > 5 \cdot 10^{-3}$ mol. L⁻¹), le terme $K \cdot C_0$ est très grand devant 1, la réaction est d'ordre pseudo-zéro.

Dans le cas des solutions diluées en polluant ($C_0 < 10^{-3}$ mol. L⁻¹), le terme $K \cdot C_0$ est négligeable devant 1. Par conséquent, la réaction est du pseudo-premier ordre.

Cette équation peut alors être simplifiée et transformée pour avoir une équation d'ordre apparent 1 :

$$C = C_0 \cdot \exp(-k_{app} \cdot t) \quad (I.4)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k \cdot (K \cdot C_0) \cdot t = k_{app} \cdot t \quad (I.5)$$

La variation de $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ en fonction du temps est une droite. La pente de cette régression linéaire donne la constante de vitesse de premier ordre k_{app} .

Généralement, une cinétique du premier ordre est appropriée pour une gamme de concentrations qui peut aller jusqu'à quelques ppm et plusieurs études ont confirmé qu'on pouvait utiliser ce modèle cinétique^{69,82,91}.

III. Conclusion

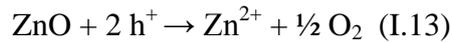
Afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique des semi-conducteurs, d'autres traitements ont été adoptés en plus de ceux déjà cités en particulier la fabrication de semi-conducteurs composites par couplage de deux semi-conducteurs (TiO₂/ZnS, ZnO/SnO₂, SiO₂/TiO₂ ou ZnO/CdS^{61,92-94}), leur dopage par des matériaux adsorbants ainsi que par ajout d'éléments chimiques (C, S et N).

Notre choix pour ZnO et TiO₂ est motivé par l'abondance de leurs composants, leur non-toxicité, leur faible coût et la grande efficacité photo-catalytique de ZnO et de TiO₂.

Le choix d'un matériau est aussi basé sur sa stabilité vis-à-vis de la photo-corrosion :

Grâce à sa stabilité photochimique, son inertie chimique et biologique et son faible coût, le dioxyde de titane reste le matériau le plus utilisé dans le domaine de la photocatalyse. ZnO pourrait être une alternative à TiO₂ puisqu'ils ont des bandes interdites et des mécanismes photo-catalytiques similaires^{95,96}. En outre, dans plusieurs publications, il est rapporté que ZnO montre une meilleure activité que TiO₂ pour la dégradation catalytique de polluants organiques spécialement pour la décomposition des colorants sous irradiation visible^{97,98}. Cependant, ZnO présente des inconvénients comme la faible stabilité et la photo-corrosion qui affaiblissent son activité photocatalytique. ZnO a un seul état d'oxydation (+2) et donc

subit une décomposition par les trous de la bande de valence selon l'équation de la réaction :



Il peut aussi être dissout en donnant $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Ce qui désactive ZnO après un certain temps^{80,99}.

Notre objectif est d'utiliser ces semi-conducteurs (TiO_2 et ZnO) déposés sur des surfaces en verre ou quartz pour pallier aux problèmes rencontrés dans le cas de leur utilisation sous forme de poudre. Ainsi, le photocatalyseur est récupéré en fin de traitement. Les tests photo-catalytiques sont effectués sous irradiation UV ($\lambda=365 \text{ nm}$) ou visible ($\lambda \geq 420 \text{ nm}$).

En outre, les problèmes de recombinaison doivent être limités. Pour cela, notre étude portera sur l'efficacité photocatalytique de deux types de surfaces de TiO_2 et de ZnO modifiées:

1-Constituées de couches minces (20-200 nm) de TiO_2 déposées sur des surfaces de quartz recouvertes de nanoparticules d'au. L'utilisation de surfaces plasmoniques (LSPR) à base de TiO_2 dans le domaine de la photocatalyse n'a pas fait l'objet de beaucoup de travaux dans la littérature.

2- Composées de nanofleurs de ZnO dopées à l'iode à différents pourcentages d'iode puisque des photo-catalyseurs dopés à l'iode ont montré une amélioration de l'activité photocatalytique de TiO_2 ^{100,101}. Dans le cas de ZnO, son dopage à l'iode et son application aux cellules solaires a fait l'objet d'une étude parue en 2011¹⁰² mais l'étude de l'efficacité photo-catalytique dans le visible de tels photocatalyseurs n'a pas été rapportée.

IV. Références bibliographiques

- (1) K. M. Mayer; J. H. Hafner, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3828.
- (2) J. Homola, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 462.
- (3) M. E. Stewart; C. R. Anderton; L. B. Thompson; J. Maria; S. K. Gray; J. A. Rodgers; R. G. Nuzzo, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 494.
- (4) J. N. Anker; W. Paige Hall; O. Lyandres; N. C. Shah; J. Zhao; R. P. Van Duyne, *Nature Mater.* **2008**, *7*, 442.
- (5) G. V. Kalyushny; A. Vaskevich; M. A. Schneeweiss; I. Rubinstein, *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 3850.
- (6) E. M. Larsson; J. Alegret; M. Kall; D.S. Sutherland, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1256.
- (7) B. Liedberg; C. Nylander; I. Lunström, *Sens. Actuat.* **1983**, *4*, 299.
- (8) L. Touahir; T. Jenkins; R. Boukherroub; A. C. Gouget-Laemmel; J.-N. Chazalviel; J. Peretti; F. Ozanam; S. Szunerits, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 22582.
- (9) K. Aslan; J. R. Lakowicz; C. D. Geddes, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2005**, *9*, 538.
- (10) M. Manesse; V. Stambouli; R. Boukherroub; S. Szunerits, *Analyst* **2008**, *133*, 1097.
- (11) M. Manesse; R. Sanjines; V. Stambouli; R. Boukherroub; S. Szunerits, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1041.
- (12) M. Manesse; R. Sanjines; V. Stambouli; C. Jorel; B. Pelissier; M. Pisarek; R. Boukherroub; S. Szunerits, *Langmuir* **2009**, *25*, 8036.
- (13) S. Szunerits; X. Castel; R. Boukherroub, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10883.
- (14) S. Szunerits; X. Castel; R. Boukherroub, *J. Phys. Chem C* **2008**, *112*, 15813.
- (15) S. Szunerits; Y. Coffinier; S. Janel; R. Boukherroub, *Langmuir* **2006**, *22*, 10716.
- (16) S. Eustis; M. A. El-Sayed, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 209.
- (17) J. Zhao, *Doctoral Thesis, Northwestern University, USA* **2008**.
- (18) D. A. Stuart; A. J. Haes; C. R. Yonzon; E. M. Hicks; R. P. Van Duyne, *IEE Proc. Nanobiotechnol.* **2005**, *152*, 13.
- (19) G. Barbillon, *Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Troyes* **2007**.
- (20) C. R. Yonzon; D. A. Stuart; X. Zhang; A. D. McFarland; C.L. Haynes; R.P. Van Duyne, *Talanta* **2005**, *67*, 438.
- (21) A. J. Haes; R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10596.
- (22) M. P. Kreuzer; R. Quidant; G. Badenes; M. P. Marco, *Biosens. Bioelectron.* **2006**, *21*, 1345.
- (23) C.-D. Chen; S.-F. Cheng; L.-K. Chau; C. R. C. Wang, *Biosens. Bioelectron.* **2007**, *22*,

926.

- (24) S. Szunerits; V. G. Praig; M. Manesse; R. Boukherroub, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 195712.
- (25) S. Szunerits; M. R. Das; R. Boukherroub, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8239.
- (26) E. Galopin; L. Touahir; J. Niedziółka-Jönsson; R. Boukherroub; A. C. Gouget-Laemmel; J. N. Chazalviel; F. Ozanam; S. Szunerits, *Biosens. Bioelectron.* **2010**, *25*, 1199.
- (27) E. Galopin; A. Noual; J. Niedziółka-Jönsson; M. Jönsson-Niedziółka; A. Akjouj; Y. Penneç; B. Djafari-Rouhani; R. Boukherroub; S. Szunerits, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15921.
- (28) E. Galopin; J. Niedziółka-Jönsson; A. Akjouj; Y. Penneç; B. Djafari-Rouhani; A. Noual; R. Boukherroub; S. Szunerits, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11769.
- (29) K. J. Fahnestock; M. Manesse; H. A. McIlwee; C. L. Schauer; R. Boukherroub; S. Szunerits, *Analyst* **2009**, *134*, 881.
- (30) J. Niedziółka-Jönsson; F. Barka; X. Castel; M. Pisarek; N. Bezzi; R. Boukherroub; S. Szunerits, *Langmuir* **2010**, *26*, 4266.
- (31) F. Barka-Bouaïfel ; J. Niedziółka-Jönsson; X. Castel; O. Saison; A. Akjouj; Y. Penneç; B. Djafari-Rouhani; P. Woisel; J. Lyskawa; L. Sambe; G. Cooke; N. Bezzi; R. Boukherroub; S. Szunerits, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3006.
- (32) G. Raschke; S. Kowarik; T. Franzl; C. Sönnichsen; T. A. Klar; J. Feldmann; A. Nichtl; K. Kurzinger, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 935.
- (33) A. D. McFarland; R. P. Van Duyne, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1057.
- (34) A. J. Haes; S. Zou; G. C. Schatz; R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6961.
- (35) I. Ruach-Nir; T. A. Bendikov; I. Doron-Mor; Z. Barkay; A. Vaskevich; I. Rubinstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 84.
- (36) J. Spadavecchia; P. Prete; N. Lovergine; L. Tapfer; R. Rella, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17347.
- (37) Y. Li; G. Shi, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23787.
- (38) Y. Tian; H. Liu; G. Zhao; T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23478.
- (39) J. Zhang; M. Kambayashi; M. Oyama, *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 683.
- (40) P. C. Lee; D. Meisel, *J. Phys. Chem.* **1982**, *82*, 3391.
- (41) G. Frens, *Nature* **1973**, *241*, 20.
- (42) N. R. Jana; L. Gearheart; C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4065.
- (43) F. Kim; J. H. Song; P. D. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14316.

- (44) Y. Sun; B. Mayers; T. Herricks; Y. Xia, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 955.
- (45) A. V. Whitney; J. W. Elam; S. Zou; A. V. Zinovev; P. C. Stair; G. C. Schatz; R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20522.
- (46) K. M. Mayer; S. Lee; H. Liao; B. C. Rostro; A. Fuentes; P. T. Scully; C. L. Nehl; J. H. Hafner, *ACS Nano* **2008**, *2*, 687.
- (47) S. Lee; K. M. Mayer; J. H. Hafner, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 4450.
- (48) S. Y. Yoo; D. J. Kim; J. T. Park; E. Tamiya; S. Y. Lee, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 1349.
- (49) C. S. Cheng; Y. Q. Chen; C. J. Lu, *Talanta* **2007**, *73*, 358.
- (50) S. Gao; N. Koshizaki; E. Koyama; H. Tokushisa; T. Sasaki; J.-K. Kim; Y. Cho; D.-S. Kim; Y. Shimizu, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 7703.
- (51) M. D. Malinsky; K. L. Kelly; G. C. Schatz; R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1471.
- (52) Y. Luo; J. Ruff; R. Ray; Y. L. Gu; H. J. Ploehn; W. A. Scrivens, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5014.
- (53) S. Szunerits; S. Ghodbane; J. Niedziółka-Jönsson; E. Galopin; F. Klauser; A. Akjouj; Y. Pennec; B. Djafari-Rouhani; R. Boukherroub; D. Steinmüller, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3346.
- (54) L. Touahir; E. Galopin; R. Boukherroub; A. C. Gouget-Laemmel; J. N. Chazalviel; F. Ozanam; S. Szunerits, *Biosens. Bioelectron.* **2010**, *25*, 2579.
- (55) A. J. Haes; W. P. Hall; L. Chang; W. L. Klein; R. P. Van Duyne, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 1029.
- (56) T. Rindzevicius; Y. Alaverdyan; M. Kall; W. A. Murray; W. L. Barnes, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11806.
- (57) R. Vinu; G. Madras, *J. Indian Institute Sci.* **2010**, *2*, 189.
- (58) M. R. Hoffmann; S. T. Martin; W.-Y. Choi; D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- (59) E. S. Jang; J. H. Won; S. J. Hwang; J. H. Choy, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3309.
- (60) J. Zhao; S. Sallard; B. M. Smarsly; S. Gross; M. Bertino; C. Boissiere; H. Chen; J. Shi, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2831.
- (61) A. Wold, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 280.
- (62) A. Fujishima; T. N. Rao; D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* **2000**, *1*, 1.
- (63) F. A. Grant, *Rev. Mod. Phys.* **1959**, *31*, 646.
- (64) H. Harada; T. Ueda, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *106*, 229.

- (65) M. V. Dozzi; L. Prati; P. Canton; E. Selli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7171.
- (66) A. L. Linsebigler; G. Lu; J. T. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
- (67) M. Ni; M. K. H. Leung; D. Y. C. Leung; K. A. Sumathy, *Renewable Sust. Energy Rev.* **2007**, *11*, 401-425.
- (68) R. Slama; F. Ghribi; A. Houas; C. Barthou; L. El Mir, *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 5792.
- (69) M. Haddou, *thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse, Février* **2010**.
- (70) A. Fujishima; K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.
- (71) S. N. Frank; A. J. Bard, *J. Phys. Chem. B* **1977**, *81*, 1484.
- (72) B. O'Regan; M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- (73) W. Choi; A. Termin; M.R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* **1994**, *98*, 13669.
- (74) R. Wang; K. Hashimoto; A. Fujishima; M. Chikuni; E. Kojima; A. Kitamura; M. Shimohigoshi; T. Watanabe, *Nature* **1997**, *388*, 431.
- (75) R. Asahi; T. Morikawa; T. Ohwaki; K. Aoki; Y. Taga, *Science* **2001**, *293*, 269.
- (76) A. G. Konstandopoulos; C. Agrofotis, *Rev. Energ. Ren.* **2006**, *9*, 121.
- (77) O. Legrini; E. Oliveros; A. M. Braun, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 671.
- (78) Y. Wang; X. Li; N. Wang; X. Quan; Y. Chen, *Separation Purif. Technol.* **2008**, *62*, 727.
- (79) A. Y. Shan; T. I. M. Ghazi; S. Abdul Rashid, *Appl. Catal. A: General* **2010**, *389*, 1.
- (80) K. Kabra; R. Chaudhary; R. L. Sawhney, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 7683.
- (81) P. Venkata; L. Reddy; K. Hyun Kim; Y. Hyun Kim, *Asian J. Atmospheric Environ.* **2011**, *5-3*, 181.
- (82) M. A. Rauf; S. S. Ashraf, *Chem. Eng. J.* **2009**, *151*, 10.
- (83) D. Taïnoff, *Thèse de Doctorat de l'Université Claude Bernard - Lyon 1 (France)* **Décembre 2009**.
- (84) I. M. Arabatzis; T. Stergiopoulos; M. C. Bernard; D. Labou; S. G. Neophytides; P. Falaras, *Appl. Catal. B: environmental* **2003**, *42*, 187.
- (85) B. Zhao; Y. W. Chen, *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, *72*, 1312.
- (86) I. M. Arabatzis; T. Stergiopoulos; D. Andreeva; S. Kitova; S. G. Neophytides; P. Falaras, *J. Catal.* **2003**, *220*, 127.
- (87) V. Subramanian; E. E. Wolf; P. V. Kamat, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7479.
- (88) S. Sakthivel; M. V. Shankar; M. Palanichamy; B. Arabindoo; D. W. Bahnemann; V. Murugesan, *Water Res.* **2004**, *38*, 3001.

- (89) J. Lee; W. Choi, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7399.
- (90) S. K. Zheng; T. M. Wang; W.C. Hao; R. Shen, *Vacuum* **2002**, *65*, 155.
- (91) I. K. Konstantinou; T. A. Albanis, *Appl. Catal. B: environmental* **2004**, *49*, 1.
- (92) B. Li; Y. Wang, *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, *72*, 1165.
- (93) Z. Zhang; C. Shao; X. Li, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7920.
- (94) S. Gardin; R. Signorini; A. Pistore, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* 7646.
- (95) M. D. Hernandez-Alonso; F. Fresno; S. Suarez; J. M. Coronado, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1231.
- (96) H. Zhang; G. Chen; D. W. Bahnemann, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5089.
- (97) C. A. K. Gouvêa; F. Wypych; S. G. Moraes; N. Duran; N. Nagata; P. Peralta-Zamora, *Chemosphere* **2000**, *40*, 433.
- (98) C. Lizama; J. Freer; J. Baeza; H. D. Mansilla, *Catal. Today* **2002**, *76*, 235.
- (99) A. Kudo; Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 253.
- (100) X. Hong; Z. Wang; W. Cai; F. Lu; J. Zhang; Y. Yang; N. Ma; Y. Liu, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1548.
- (101) W. Su; Y. Zhang; Z. Li, *Langmuir* **2008**, *24*, 3422.
- (102) Y. Z. Zheng; X. Tao; Q. Hou, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 3.

CHAPITRE II

Développement de nouvelles interfaces plasmoniques (LSPR) à base de nanostructures d'or en sandwich entre deux films d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO)

I. Introduction

Parmi les méthodes de détection sans marquage, on peut distinguer les capteurs électrochimiques qui détectent des variations de charges, les méthodes acoustiques qui sont sensibles aux variations de masse et les méthodes optiques qui exploitent les variations des propriétés optiques du détecteur ou de son environnement lors de l'interaction entre molécules ou biomolécules.

Le premier point important lors du développement d'une plateforme adaptée aux mesures LSPR est de lier les nanoparticules métalliques au support solide de manière irréversible. Différentes techniques ont été développées pour la formation de nanoparticules d'or sur des substrats solides, mettant en jeu la lithographie par nanosphères^{1,2}, l'électrodéposition^{3,4}, l'évaporation thermique d'un film d'or suivie d'un recuit^{5,6} et autres.

En outre, il a été démontré que des nanostructures métalliques déposées sur du verre sont peu stables et s'agglomèrent au contact de solvants ou d'analytes, entraînant la dégradation du signal LSPR⁷. Pour pallier à ce problème, nous proposons de préparer des structures sandwich. Ces puces consistent en une couche de nanostructures métalliques prises en sandwich entre deux substrats solides. Des nanostructures d'or sont déposées sur un substrat ITO par évaporation thermique suivie d'un recuit. Ensuite, on dépose une autre couche mince d'ITO pour stabiliser l'ensemble.

Le second point important lors de l'élaboration d'un capteur est l'immobilisation de la molécule sonde sur un substrat solide car sa sensibilité, sa sélectivité et sa reproductibilité dépendent fortement de sa structure et des propriétés physico-chimiques de la première couche moléculaire. Plusieurs procédés d'immobilisation de molécules ou de biomolécules sur des supports solides ont été développés. Les mécanismes employés par ces procédés sont soit de nature physique impliquant des phénomènes de piégeage (rétention physique) telle que l'inclusion dans une matrice, soit de nature chimique par liaison au support ou réticulation. Les procédés les plus utilisés sont l'électropolymérisation, la photopolymérisation et l'immobilisation par chimie douce⁸.

1. L'électropolymérisation est un procédé électrochimique de fabrication de films polymères sur un substrat qui constitue l'électrode de travail, à partir d'une solution d'électrolyte contenant un monomère⁹. L'incorporation de molécules biologiques ou chimiques dans l'électrolyte permet leur fixation à la surface de l'électrode. Cette technique d'immobilisation a connu des avancées importantes et a suscité une attention considérable pour le développement de biocapteurs particulièrement à transduction électrochimique. En faisant

varier la nature du monomère, plusieurs approches ont été développées. La robustesse de la biodétection a aussi pu être améliorée d'une part par l'efficacité de la rétention physique des biorecepteurs au sein de ces films et d'autre part par l'établissement dans certains procédés de liaisons covalentes entre les monomères et les éléments de reconnaissance biologiques ou chimiques. Il existe aussi d'autres procédés comme la photopolymérisation. Cependant, l'électropolymérisation et la photopolymérisation sont des techniques d'immobilisation adaptées le plus souvent pour la fixation de biorecepteurs sur des surfaces planes et régulières. Pour la fonctionnalisation de surfaces irrégulières, les procédés d'immobilisation issus de la chimie douce sont plus appropriés⁸.

2. La chimie douce : la chimie douce est un concept qui s'inspire du vivant et a pour objectif la création de liaisons intermoléculaires fortes dans des conditions ambiantes. Contrairement aux procédés de polymérisation, la chimie douce permet de synthétiser des hybrides organo-minéraux sans aucun apport énergétique. Ainsi, la chimie douce permet d'immobiliser des molécules aussi fragiles que des enzymes, des anticorps et même des cellules vivantes au sein de matrices inorganiques. Cependant, afin d'avoir un contrôle sur les réactions d'immobilisation de récepteurs chimiques ou biologiques à la surface d'un transducteur, une étape d'activation de cette surface est nécessaire. Les deux principaux procédés d'activation de surface sont la formation de monocouches auto-assemblées (SAMs : self- assembled monolayers) de certains composés soufrés sur des surfaces métalliques et la silanisation des surfaces d'oxydes et d'oxydes métalliques⁸.

Monocouches auto-assemblées (SAMs) : Généralement, l'immobilisation de molécules biologiques ou chimiques sur des substrats d'or est réalisée à l'aide de thiols (R-SH)^{10,11}. Ces molécules forment spontanément des monocouches auto-assemblées (SAMs) sur différents métaux tels que l'or, l'argent, le cuivre ou le platine par la formation de liaison métal-soufre. En modifiant l'autre extrémité de la chaîne carbonée avec différents groupements fonctionnels, les monocouches de thiols peuvent servir d'interface entre le substrat métallique et les molécules d'intérêt biologique ou chimique. Bien que la liaison métal-S soit forte chimiquement, celle-ci peut être détruite par réduction électrochimique¹².

Silanisation : La chimie des silanes offre une autre possibilité de fonctionnalisation. En recouvrant les nanostructures d'or avec un oxyde métallique, il est possible de tirer profit de cette méthode de greffage. Par simple traitement à l'UV-ozone, des groupes hydroxyles peuvent être formés à la surface. Ces derniers réagissent facilement avec des silanes fonctionnalisés pour donner une liaison covalente plus forte. Cette méthode a été beaucoup

utilisée pour la fonctionnalisation des substrats recouverts d'oxydes métalliques tels que SiO_x , ITO, et autres^{5,13-15}.

Dans ce chapitre, le développement d'interfaces plasmoniques à base d'ITO sera présenté. L'interface constituée d'un film d'or dans les études SPR classiques est remplacée par des nanoparticules d'or.

Les substrats développés dans ce travail, sont constitués de lames d'oxyde ITO recouvertes de nanostructures d'or (Au NSs) elles mêmes recouvertes d'une couche mince d'ITO.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'effet de dépôt de couches minces d'ITO sur les interfaces Au NSs/ITO sur leurs propriétés optiques et électrochimiques.

Le développement d'interfaces plasmoniques avec des couches d'ITO permettra d'utiliser les propriétés conductrices d'ITO pour des études électrochimiques. La présence de groupements OH de surface ouvrira de nouvelles voies de fonctionnalisation des interfaces.

L'oxyde d'indium dopé à l'étain appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). Déposé en couches minces, cet oxyde possède une conductivité électrique élevée et une faible absorption dans le domaine du visible. Il est principalement utilisé en couches minces en tant qu'électrode transparente, notamment dans les écrans tactiles et les cellules solaires ou comme couche antistatique.

L'ITO est un oxyde d'indium non stœchiométrique dopé par l'oxyde d'étain, 10% en général. Sa structure est donc très proche de la structure de l'oxyde d'indium. C'est un semi-conducteur de type n fortement dégénéré : son niveau de Fermi se situe au dessus du minimum de la bande de conduction. Cette dégénérescence provient de la présence de lacunes d'oxygènes et du dopage à l'oxyde d'étain : un cation d'étain (Sn^{4+}) remplace un cation d'indium (In^{3+}) et se comporte comme un donneur de type n¹⁶.

Dans notre cas, l'utilisation d'une couche mince d'ITO est motivée par le fait que la présence d'une couche conductrice crée une interface LSPR active qui peut, en même temps, servir d'électrode de travail dans un système électrochimique.

Contrairement aux interfaces LSPR recouvertes par de la silice nanoporeuse ou par des couches minces de SiO_x , l'électrochimie sur les interfaces LSPR basées sur ITO n'est pas influencée par la présence de couches de recouvrement⁷.

Cela offre la possibilité d'étudier des phénomènes électrochimiques et optiques en parallèle comme cela est montré pour les interfaces SPR classiques^{17,18}.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous allons développer deux dispositifs LSPR pour la détection d'évènements chimiques. Comme l'oxyde de silicium, la surface d'ITO contient des

groupes hydroxyles, obtenus par une simple oxydation à l'UV-Ozone, qui peuvent être utilisés pour greffer des molécules avec des groupements fonctionnels divers à l'interface. Dans ce travail, une liaison covalente est créée en utilisant la chimie par « click » entre :

- Dans la première partie, l'éthynyl ferrocène et des plateformes LSPR hybrides (ITO/NSs Au/ITO) terminées « azide ».
- Dans la seconde partie, le cyclobis (paraqua-*p*-phénylène) (CBPQT⁺⁴) fonctionnalisé alcyne et des plateformes LSPR hybrides (ITO/NSs Au/ITO) terminées « azide ».

II. Préparation et caractérisation des interfaces LSPR à base d'ITO

II. 1. Préparation :

Le dépôt des nanostructures d'Or par évaporation thermique est réalisé en salle blanche de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie de l'Université de Lille1 (IEMN) par l'ingénieur du laboratoire.

La couche d'ITO de différentes épaisseurs a été déposée par la technique radiofréquence par l'ingénieur du laboratoire de à l'Institut d'Electronique et Télécommunications de l'Université de Rennes1.

Des lames d'ITO (76x26x1 mm³) sont nettoyées à l'acétone, à l'isopropanol et enfin rincées à l'eau déminéralisée et séchées sous un flux d'azote. Une couche mince (4 nm) d'Or est déposée sur la lame d'ITO par évaporation thermique (0.1 Å.s⁻¹) à basse pression (10⁻⁷-10⁻⁸ Torr) dans une chambre d'évaporation utilisant un bati MEB Plassys (MECA 2000-1). Des nanoparticules d'or sont formées sur les lames d'ITO par un traitement thermique rapide : recuit à 500°C pendant 60 secondes sous un flux d'azote dans un four Jipelec Jet First 100.

Des couches d'ITO de différentes épaisseurs sont déposées sur l'interface Au NSs/ITO en utilisant la technique de radiofréquence (Plassys MP 4505) à une pression de 8.10⁻⁸ mbar (système de pompe à rotation turbomoléculaire)¹⁷⁻¹⁹. La chambre de dépôt contient une cible en céramique de 75 mm de diamètre avec un mélange d'In₂O₃-SnO₂ (In₂O₃ 90% w/w, SnO₂ 10% w/w de 99,99% de pureté). La température de dépôt est mesurée à l'aide d'un thermocouple situé derrière le porte-échantillons. Le dépôt d'ITO est effectué à une puissance radiofréquence de 13,56 MHz sous atmosphère O₂/argon.

La **figure 1** montre une représentation schématique de la structure en sandwich des nanostructures d'Or entre deux couches d'ITO.

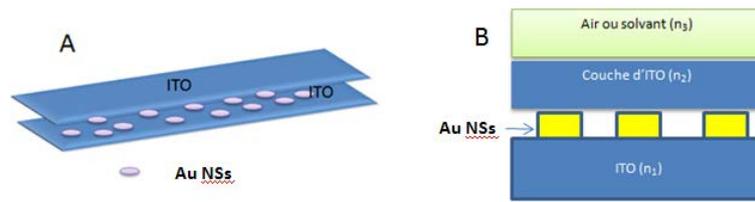


Figure 1 : Représentation schématique des surfaces LSPR à base d'ITO.

II.2. Caractérisations

II.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La **figure 2A** montre une image MEB d'un substrat d'ITO après dépôt d'une couche mince d'Or de 4 nm d'épaisseur par évaporation thermique suivi d'un démouillage par recuit à 500°C pendant une minute.

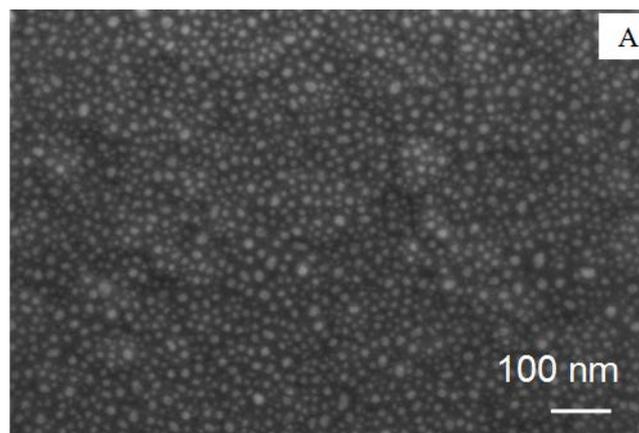


Figure 2A : Image MEB d'un substrat d'ITO sur lequel sont déposées des nanostructures d'or (Au NSs/ITO).

Les nanostructures (NSs) d'Or résultantes ont un diamètre moyen de 12 ± 5 nm et une hauteur de 9 ± 3 nm déterminés par des mesures de microscopie à force atomique (AFM). Ces NSs sont distribuées uniformément sur la surface d'ITO. Une pulvérisation par radiofréquence douce est utilisée pour le dépôt des couches d'ITO^{20,21}.

Dans le cas d'une couche d'ITO de 10 nm d'épaisseur, les nanoparticules d'Or restent visibles sur les images MEB (**Figure 2B**).

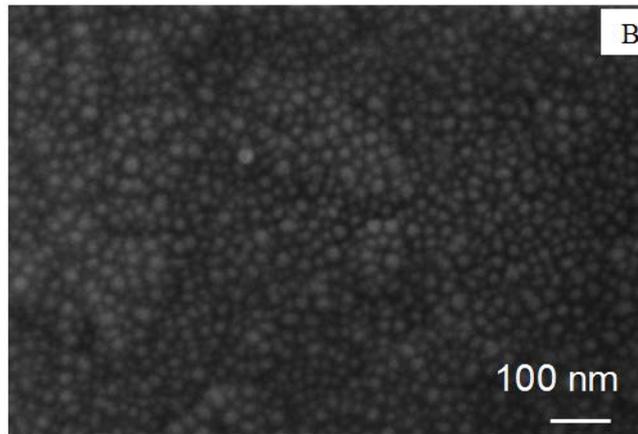


Figure 2B : Image MEB d'une interface LSPR Au NSs/ITO recouverte d'une couche d'ITO de 10 nm d'épaisseur.

En augmentant l'épaisseur de la couche d'ITO, la rugosité des surfaces augmente et il y a formation de cristallites d'ITO (**Figure 2C**).

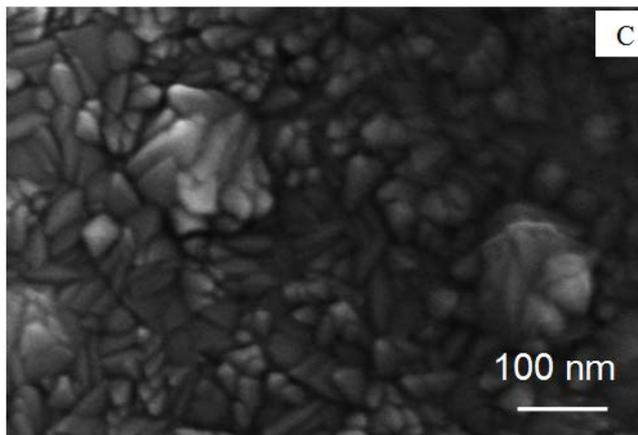


Figure 2C : Image MEB d'une interface LSPR Au NSs/ITO recouverte d'une couche d'ITO de 200 nm d'épaisseur.

La rugosité de la surface, calculée comme une rugosité arithmétique moyenne (rms), accroît de 2,32 à 4,26 nm respectivement pour des couches d'ITO de 10 et 200 nm d'épaisseur. Des résultats similaires sont obtenus avec des interfaces d'Ag recouvertes de films protecteurs d'ITO¹⁷.

II.2.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Sur la **figure 3** sont présentés des spectres d'absorption UV-visible d'interfaces Au NSs/ITO recouvertes d'ITO de différentes épaisseurs, quand celles-ci sont immergées dans une cuve contenant de l'eau.

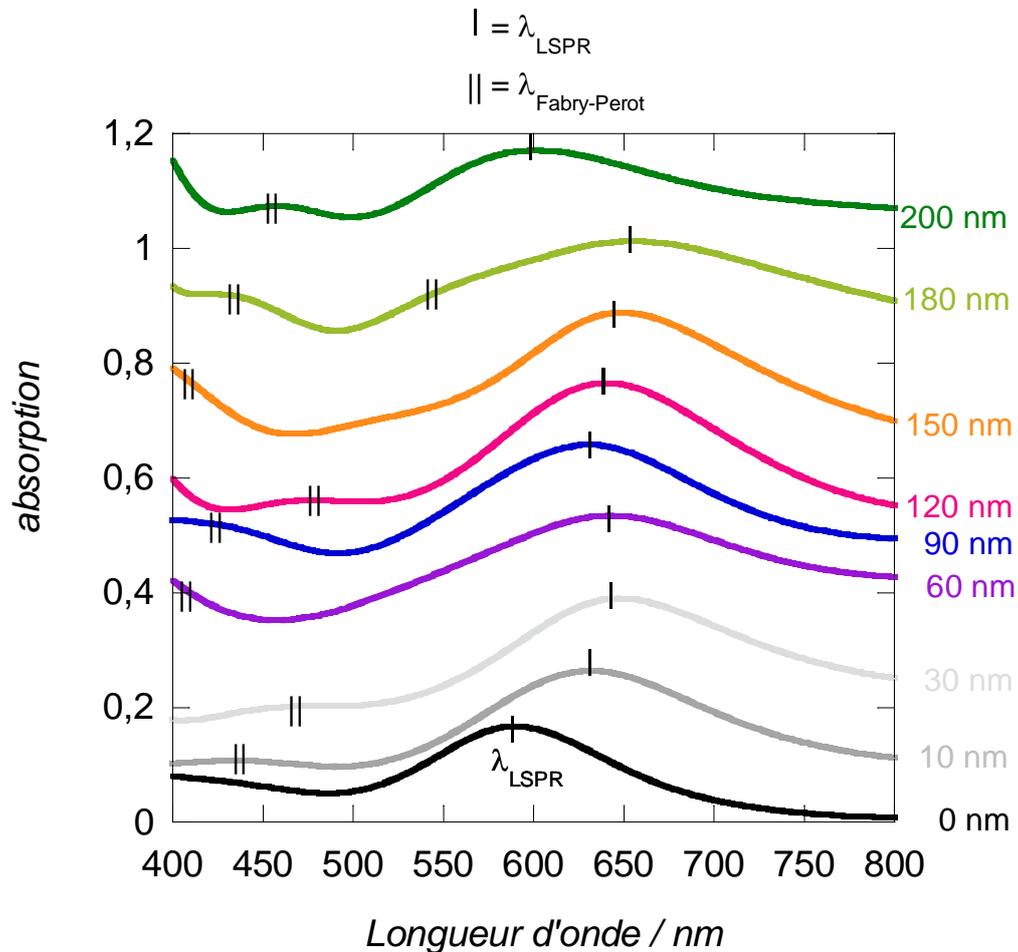


Figure 3: Spectres UV-Vis de l'interface d'ITO/Au NSs/ITO plongée dans l'eau avec une couche d'ITO de différentes épaisseurs (0, 10, 30, 60, 90, 120, 150, 180 et 200 nm).

En absence de la couche d'ITO, l'interface Au NSs/ITO montre un signal LSPR maximum avec $\lambda_{LSP} = 588$ nm. La présence de la couche d'ITO modifie globalement les spectres d'absorption des interfaces hybrides :

- Pour $d_{ITO} < 30$ nm, un déplacement vers des grandes longueurs d'onde de λ_{LSP} est observé (**Figure 3**) : $d_{ITO} \approx 10$ nm ($\lambda_{LSP} = 631$ nm), $d_{ITO} \approx 30$ nm ($\lambda_{LSP} = 640$ nm).

- Après cela, un déplacement vers des petites longueurs d'onde a été enregistré atteignant un minimum pour $d_{ITO} \approx 90$ nm ($\lambda_{LSP} = 632$ nm) et $d_{ITO} \approx 60$ nm ($\lambda_{LSP} = 640$ nm).
- L'augmentation de l'épaisseur de la couche d'ITO cause un second déplacement vers des grandes longueurs d'onde jusqu'à un maximum pour $d_{ITO} \approx 180$ nm ($\lambda_{LSP} = 653$ nm), $d_{ITO} \approx 120$ nm ($\lambda_{LSP} = 631$ nm), $d_{ITO} \approx 150$ nm ($\lambda_{LSP} = 644$ nm).
- Un second déplacement vers des petites longueurs d'onde apparaît pour $d_{ITO} \approx 200$ nm ($\lambda_{LSP} = 598$ nm).

Les résonances (correspondant au maximum de l'amplitude des oscillations) et les antirésonances (correspondant au minimum de l'amplitude des oscillations) sont similaires aux cavités classiques Fabry-Pérot, qui permettent la détermination de la périodicité de l'oscillation d_p en utilisant la relation suivante :

$$d_p = \frac{\lambda_{max}}{2.n} \quad (\text{II.1})$$

Où n est l'indice de réfraction de la couche diélectrique.

- Les résultats théoriques donnent une périodicité de l'oscillation $d_{p(ITO)} = 588/2 \times 2.0 \approx 147$ nm. Cette valeur concorde bien avec la valeur trouvée expérimentalement $d_{p(ITO)} \approx 150$ nm. Le comportement de l'oscillation peut provenir des interactions électroniques entre les nanostructures d'or, la surface qui les supporte et la couche diélectrique qui les recouvre.

Une étude théorique a été effectuée, en collaboration avec le groupe « Ephoni » de l'Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie de l'Université de Lille1 (IEMN), sur des substrats d'ITO/ Au NSs/ITO. Dans cette étude, la méthode des différences finies (FDTD : Finite Difference Time Domain) a été utilisée car elle a donné des résultats fiables dans des disciplines telles que l'optique et la biologie.

Le modèle de Lorentz et Drude a été utilisé pour étudier le comportement optique de substrats formés de nanostructures d'or disposées entre deux couches minces d'ITO d'indice de réfraction $n_1 = n_2 = 2$ (**Figure 1B**). La couche supérieure d'ITO est en contact avec un milieu environnant (air, eau, 1,3-propanediol ou sulfure de carbone (CS_2)), d'indice de réfraction n_3 .

La variation de λ_{max} en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure d'ITO est étudiée pour chaque milieu d'indice de réfraction n_3 .

Les résultats de cette étude théorique concordent avec les résultats expérimentaux dans ce travail. La variation de λ_{LSPR} en fonction de d_{ITO} pour les différents milieux d'indice de

réfraction n_3 a montré la même variation que sur la **figure 4**. Il a été montré aussi, dans cette étude, que la périodicité de l'oscillation est indépendante du solvant utilisé. Cependant, son amplitude est fortement affectée par la valeur de l'indice de réfraction n_3 ²².

La périodicité joue un rôle sur la résonance des plasmons de surface localisés. Lorsqu'on augmente la distance (r) entre les particules (périodicité), les résonances des nanoparticules métalliques sont déplacées vers des grandes longueurs d'onde.

De récentes études ont montré que le couplage plasmonique entre particules métalliques peut donner des déplacements prononcés des longueurs d'onde LSPR par rapport à ce qui est observé pour une nanoparticule isolée^{23,24}. Ces études ont aussi mis en évidence que la force de couplage dipolaire décroît avec l'inverse du cube de la distance séparant les centres plasmoniques ($1/r^3$).

Les films d'ITO déposés sur les NSs d'or ont une épaisseur trop importante pour induire un couplage électronique significatif entre les NSs d'or et la surface d'ITO. Ainsi, l'interférence optique joue le rôle principal, et est à l'origine des oscillations observées. En effet, Mc Creery *et al.* ont décrit un phénomène similaire avec des nanoparticules d'Ag déposées sur des couches de SiO_x avec différentes épaisseurs sur une interface conductrice de Si²⁵. Ils ont montré que la transmission d'un film de 9 nm d'Ag sur verre est de seulement 30% de la lumière incidente de λ_{max} indiquant qu'une partie importante de cette lumière incidente est transmise au matériau sous-jacent. Elle sera ensuite réfléchi sur les îlots de métal produisant un mode de champ électrique permanent réparti dans l'espace. Les caractéristiques de cette onde permanente sont déterminées par les propriétés optiques et l'épaisseur des matériaux utilisés.

Le **tableau 1** résume la variation de la largeur à mi-hauteur du signal LSPR (f_{whm}) en fonction de l'épaisseur du diélectrique :

Tableau1 : Variation de la largeur à mi-hauteur du signal LSPR en fonction de l'épaisseur d'ITO.

$d_{\text{p(ITO)}}/\text{nm}$	0	10-30	90-120	150	60 et >200
f_{whm}/nm	$\sim 80 \pm 2$	$\sim 90 \pm 4$	$\sim 90 \pm 4$	123 ± 4	134 ± 4

La raison de l'élargissement de la bande plasmonique avec l'épaisseur de la couche d'ITO n'est pas claire mais cela peut être dû à l'absorption supplémentaire de la couche d'ITO légèrement colorée, à l'effet de confinement et de contrainte.

Contrairement aux plateformes LSPR SiO_x/Au NSs/verre⁵, outre le pic plasmonique caractéristique observé à λ_{LSPR} , d'autres caractéristiques optiques (pics) ont été également

observées sur les interfaces ITO/Au NSs/ITO (**Figure 3**). Une bande d'absorption assez large entre 400 et 550 nm est présente dans tous les cas. Pour un film d'ITO de 180 nm, un troisième pic d'absorption peut être clairement identifié. L'origine de ces bandes n'est pas plasmonique mais le résultat des cavités classiques Fabry-Pérot dues aux interférences non compensées des couches minces. En effet, les positions de ces bandes ne bougent pas quand on immerge l'interface dans différents solvants. Ce n'est pas le cas du pic plasmonique principal pour lequel la position de λ_{LSPR} est sensible aux variations de l'indice de réfraction du solvant utilisé.

La **figure 4** montre la variation du maximum de la longueur d'onde du pic plasmonique quand les interfaces LSPR hybrides sont plongées dans l'eau ($n=1,333$) et dans l'air ($n=1,000$).

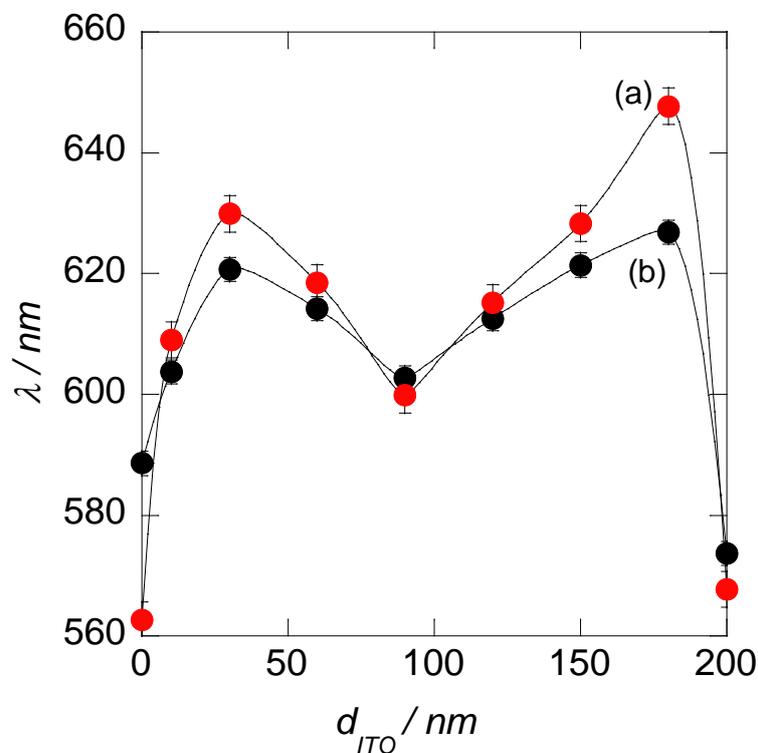


Figure 4: Variation de λ_{LSPR} avec l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'ITO dans l'air (a) et dans l'eau (b).

Les différentes interfaces semblent répondre différemment en contact d'un milieu d'indice de réfraction élevé. Un déplacement de 26 nm de λ_{LSPR} est observé pour l'interface Au NSs/ITO tandis que dans le cas des interfaces ITO/Au NSs/ITO recouvertes de 30-180 nm d'ITO, un déplacement de 15 à 20 nm est enregistré. Les autres interfaces montrent des déplacements de λ_{LSPR} inférieurs à 5 nm.

Sachant qu'un détecteur LSPR est caractérisé par sa sensibilité aux variations de l'indice de réfraction du milieu environnant, les interfaces les plus sensibles sont celles pour lesquelles une petite variation de l'indice de réfraction induit un large déplacement de λ_{LSPR} .

Les interfaces ITO (30 et 180 nm)/Au NSs/ITO semblent être les plus appropriées comme plateformes de détection chimique LSPR puisqu'elles montrent les déplacements les plus importants de λ_{LSPR} quand on fait la mesure dans l'air ($n=1,000$) ou dans l'eau ($n=1,333$). En outre, elles ont une meilleure stabilité par rapport au substrat d'Au NSs/ITO puisque les nanostructures d'or sont recouvertes d'une couche mince d'ITO qui va les protéger. L'interface d'épaisseur 150 nm est assez sensible aussi aux variations de l'indice de réfraction et elle présente un pic LSPR moins large.

II.2.3. Caractérisation électrochimique

La voltammétrie est une méthode d'électroanalyse basée sur la mesure du flux de courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Elle permet d'identifier et de quantifier un grand nombre de composés, et également d'étudier la cinétique électrochimique à partir du tracé des courbes intensité-potential.

Les constituants de base d'un analyseur voltammétrique sont :

- Une cellule basée sur un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont : l'électrode de travail dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire ou contre-électrode.
- Un circuit électronique, appelé potentiostat, permettant de modifier le potentiel et d'enregistrer le courant. Il est ainsi possible de connaître le potentiel de l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence et de mesurer le courant s'écoulant par l'électrode de travail et la contre-électrode. La différence de potentiel entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de référence n'est pas connue. On parle alors de résistance non compensée par le potentiostat.

La voltammétrie cyclique

Une voltammétrie à balayage linéaire du potentiel où après un temps t_1 on inverse le sens du balayage, tout en maintenant la vitesse v constante, est appelée voltammétrie cyclique. Si avant t_1 , une réduction avait lieu, après t_1 un courant d'oxydation est observé. De plus si $E(t_1)$ est suffisamment cathodique pour que la concentration surfacique de l'oxydant (Ox) tende

vers zéro, la concentration du réducteur (Red) formé à l'électrode devient égale à la concentration initiale C^* de l'espèce Ox. Tout se passe alors comme si l'on effectuait un premier balayage anodique avec une solution ne contenant que l'espèce Red. Dans ces conditions, pour une réaction réversible, où les deux espèces sont solubles en solution, i_p d'oxydation est l'opposé de i_p de réduction. L'écart entre les potentiels de pics de réduction et d'oxydation est de $2,22xRT/nxF$ soit 57 mV à 25°C pour une réaction monoélectronique.

La non-réversibilité d'une vague peut être mise en évidence par l'écart entre les potentiels de pic des courbes aller et retour qui est alors supérieur à 57 mV à 25°C.

Les voltammétries à balayage linéaire du potentiel présentent essentiellement un intérêt pour l'étude de processus électrochimiques couplés avec des réactions chimiques. En effet, selon le mécanisme réactionnel, l'aspect des voltammogrammes se modifie de façon caractéristique.

Le comportement électrochimique des interfaces d'ITO/Au NSs/ITO et leurs propriétés conductrices en fonction de l'épaisseur de la couche mince d'ITO ont été étudiées par voltammétrie cyclique en utilisant KCl (0,1 M) comme électrolyte et $Fe(CN)_6^{4-}$ (10 mM) comme médiateur redox.

Des pics anodique et cathodique sont obtenus pour l'électrode d'ITO nue (**Figure 5A**) et pour les interfaces hybrides ITO/Au NSs/ITO avec $d_{ITO} > 60$ nm (**Figure 5B**).

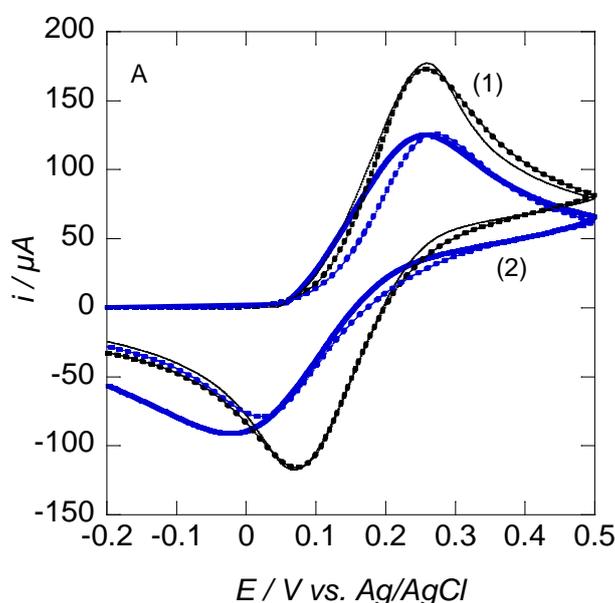


Figure 5A : Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur une électrode d'ITO nue (1) et une électrode d'ITO modifiée avec des NSs Au (2) dans une solution aqueuse de 10 mM $Fe(CN)_6^{4-}$ /0,1 M KCl, $v = 50$ mV.s⁻¹, $A = 0,04$ cm²; données expérimentales: courbes continues, en utilisant les courbes ajustées DigiSim (courbes en pointillés).

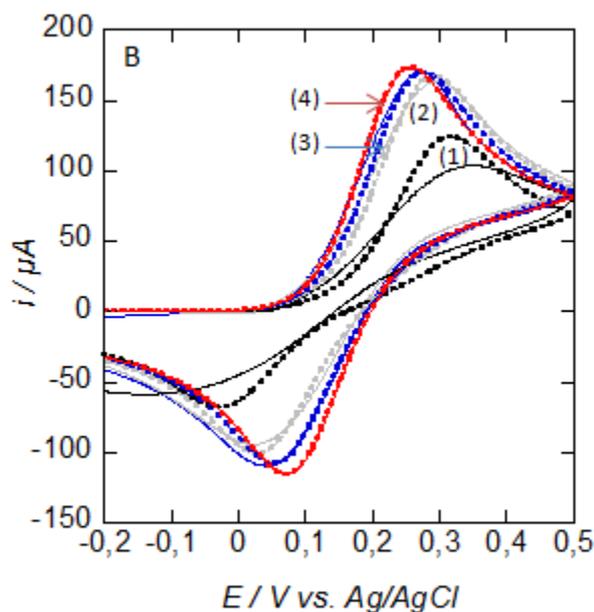


Figure 5B : Voltampérogrammes cycliques enregistrés sur des d'ITO/Au NSs/ITO en fonction de l'épaisseur de la couche d'ITO : 10 nm (1), 30 nm (2), 60 nm (3), 200 nm (4) dans une solution aqueuse de 10 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ /0,1 M KCl, $\nu = 50 \text{ mV.s}^{-1}$, $A = 0,04 \text{ cm}^2$; données expérimentales: courbes continues, en utilisant les courbes ajustées DigiSim (coubes en pointillés).

Une séparation du pic à pic permet de tirer les valeurs de ΔE_p pour les différentes interfaces. Ces résultats sont regroupés ci-dessous :

Tableau 2 : ΔE_p de l'électrode d'ITO nue, de l'interface Au NSs/ITO et des interfaces hybrides ITO/Au NSs/ITO ($d_{\text{ITO}} = 60\text{-}200 \text{ nm}$).

Interface	$\Delta E_p/\text{mV}$
ITO nue	180 ± 15
Au NSs/ITO	270 ± 15
ITO/Au NSs/ITO (60-200 nm)	200 ± 15

La valeur de $\Delta E_p = 200 \pm 15 \text{ mV}$ estimée pour ITO/Au NSs/ITO ($d_{\text{ITO}} = 60\text{-}200 \text{ nm}$) est plutôt typique d'une électrode à matériau rugueux à cause de la présence d'une résistance non compensée au sein de la couche supérieure d'ITO²⁶.

Le substrat formé d'ITO modifié uniquement avec des nanostructures d'Au montre de faibles courants comparé à l'interface d'ITO nue et ΔE_p s'étend à 270 mV (**Figure 5A**). Cela peut

être dû à un manque de contact entre les nanostructures d'Or et le substrat d'ITO comme constaté pour les distances entre les particules métalliques plus grandes que 5 nm, ce qui augmente le courant capacitif²⁷.

L'augmentation de l'épaisseur de la couche supérieure d'ITO conduit à l'augmentation du courant détecté et de la vitesse de transfert électronique (**Figure 5B**). Les courbes i-E montrent qu'une épaisseur minimale de $d_{ITO} \approx 60$ nm est nécessaire pour produire un bon contact électrique.

Avec les interfaces SPR classiques (Ti/Ag/ITO), une épaisseur minimale $d_{ITO} \approx 10$ nm fournit des pics anodique et cathodique bien développés¹⁷. Cette faible valeur est cohérente pour les interfaces avec une surface plus lisse.

Au terme de la caractérisation électrochimique et de l'étude de la réponse plasmonique des interfaces hybrides ITO/Au NSs/ITO en fonction de l'épaisseur de la couche mince d'ITO, nous pouvons dire que l'interface qui montre un meilleur compromis en terme de caractéristiques électrochimiques et de propriétés optiques est l'interface ITO/Au NSs/ITO (150 nm). Cette dernière fournit des pics anodique et cathodique bien développés, elle est donc conductrice et elle est sensible aux variations de l'indice de réfraction en donnant un large déplacement de λ_{LSPR} pour une faible variation de l'indice de réfraction du solvant utilisé (**Figure 4**).

III. Fonctionnalisation chimique des interfaces LSPR et caractérisation

La fonctionnalisation de la surface ITO/Au NSs/ITO comporte trois étapes : silanisation avec 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS) pour introduire une fonction amine terminale, couplage de l'acide azidobenzoïque sur la surface terminée « amine » et greffage de ferrocène ou de cyclophane comportant une fonction « alcynyl » par la chimie « click ».

- **Silanisation**

Les organosilanes ou silanes sont des molécules organiques dérivés du silicium. Ces composés sont connus par leur propriété de former des monocouches auto-assemblées (SAMs) sur des substrats tels que le verre²⁸, les oxydes²⁹ et certains métaux comme l'or³⁰ par la formation de liaisons O-Si. Ceci est possible grâce à la présence de fonctions hydroxyles (-OH) à la surface des substrats. La liaison résultante est covalente donc plus stable par rapport aux monocouches auto-assemblées formées avec les composés thiolés³¹. Ces organosilanes peuvent être fonctionnalisés à l'autre extrémité de la chaîne carbonée, ce qui permet comme dans le cas des thiols de greffer des molécules chimiques ou d'intérêt biologique.

- **Réaction entre un acide carboxylique et une amine**

La formation d'une liaison amide stable par réaction d'un acide carboxylique et une amine en présence d'un agent d'activation comme le *N,N*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et la diméthylaminopyridine (DMAP) se fait en deux étapes^{32,33} :

a)- formation de l'anhydride azidobenzoïque

b)- couplage de l'anhydride avec l'amine pour donner une liaison amide stable.

- **La chimie « click »**

La chimie « click » est un terme décrivant une gamme de transformations chimiques caractérisées par une grande efficacité, une sélectivité et une tolérance à une variété de solvants et de groupes fonctionnels. Le concept est introduit par Sharpless *et al.*³⁴ et est habituellement basé sur la formation d'un triazole par le biais d'une cyclo-addition classique d'Huisgen 1,3-dipolaire entre les azides et les alcynes catalysée par le Cu. Les caractéristiques attrayantes des réactions par « click » d'un alcyne avec un azide ont conduit à leur utilisation rapide dans une gamme de transformations chimiques dans des domaines des matériaux, de la chimie organique, de la recherche médicale et des polymères.

Après l'étude des propriétés optiques et électrochimiques des interfaces hybrides ITO/Au NSs/ITO, nous avons entrepris de fonctionnaliser cette interface en tirant profit du fait que des groupes hydroxyles pouvaient facilement être générés sur la surface d'ITO par simple oxydation à l'UV/ozone.

- Une réaction de silanisation avec le 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS) des groupements OH a permis d'obtenir une surface terminée par des fonctions amines primaires : -NH₂.
- L'incorporation d'une fonction azide terminale est obtenue par couplage chimique de l'acide 4-azidobenzoïque sur l'interface aminée.

Dans la première partie (A), la fonctionnalisation par « click » de la surface d'ITO/Au NSs/ITO terminée « azide » avec l'éthynylferrocène est effectuée dans une solution d'éthanol/eau en présence de sulfate de cuivre et d'ascorbate de sodium^{35,36}. L'interface modifiée avec l'éthynylferrocène a été caractérisée par différentes méthodes (mesures d'angles de contact, spectroscopie de photoélectrons-X, voltammétrie pulsionnelle différentielle et spectroscopie d'absorption UV-visible).

Dans la seconde partie (B), la même chimie « click » a été employée pour greffer le cyclophane fonctionnalisé alcyne à la surface d'ITO/Au NSs/ITO terminée « azide » dans une

solution d'acétonitrile contenant de l'iodure de cuivre (CuI) et du diazo(1,3) bicyclo[5.4.0]undecane (DBU).

Plus de détails sur toutes ces réactions sont donnés en «Annexe ».

Partie A : Ethynylferrocène

III.1. Greffage d'éthynylferrocène sur la surface terminée « azide » par chimie « click »

La **figure 6** résume les différentes étapes pour le greffage de l'éthynylferrocène par chimie « click » sur la surface d'ITO/Au NSs/ITO.

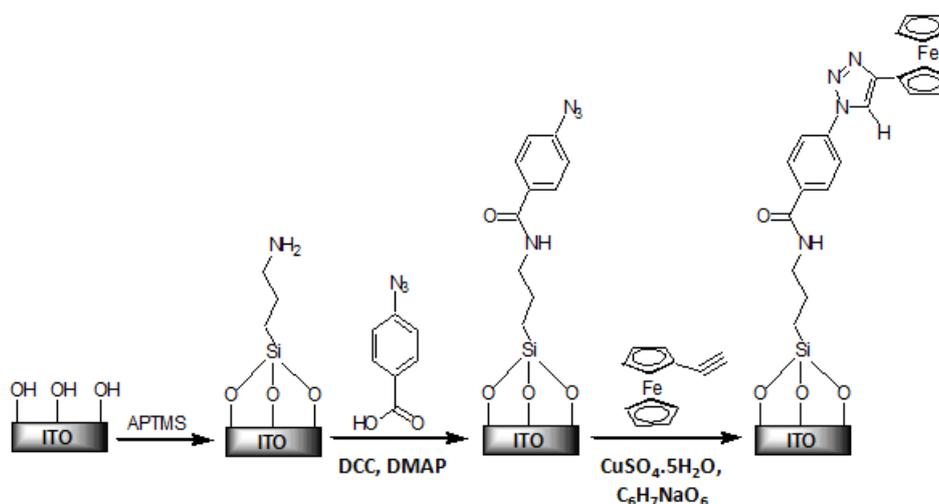


Figure 6 : Illustration schématique de la fonctionnalisation par chimie « click » de la surface d'ITO (30 nm)/Au NSs/ITO par l'éthynylferrocène.

III.2. Caractérisation

III.2.1. Mesures d'angles de contact

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat avec la surface de celui-ci. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide.

La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. Elle permet aussi la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. C'est donc une méthode simple et rapide pour suivre les changements des propriétés de mouillage d'une surface. Elle est utilisée pour examiner l'évolution macroscopique des propriétés de mouillabilité de la surface ITO/Au NSs/ITO pour les différentes étapes de greffage de l'éthynylferrocène par la chimie « click ».

La surface initiale d'ITO/Au NSs/ITO montre un angle de contact $\theta = 30 \pm 2^\circ$. L'oxydation photochimique (UV/ozone pour 10 min) du substrat conduit à la diminution de l'angle de contact à $\theta = 10 \pm 2^\circ$. La silanisation de la surface avec l'APTMS conduit à l'augmentation de l'angle de contact à $\theta = 40 \pm 2^\circ$. L'incorporation de la fonction azide conduit à l'augmentation de l'angle de contact à $\theta = 53 \pm 2^\circ$. Après réaction « click » de l'éthynylferrocène avec les groupes « azide » terminaux, l'angle de contact diminue à $\theta = 14 \pm 2^\circ$.

III.2.2. Spectroscopie de photoélectrons-X (XPS)

La spectroscopie des photoélectrons X est une technique de surface très sensible pour évaluer les changements de la composition chimique et rendre compte des liaisons formées pendant la modification de la surface. La **figure 7** montre les spectres XPS des surfaces ITO/Au NSs/ITO après chaque étape de fonctionnalisation.

- On y voit des pics dus à l'indium à environ 17 eV (In_{4d}), 150 eV (In_{4s}), 444 eV (In_{3d}), 665 eV (In_{3p}), 703 eV (In_{3s}) et une petite contribution due au dopage à Sn à 493 eV (Sn_{3d}) ainsi qu'un pic à 532 eV dû à O_{1s} . Une bande supplémentaire à 285 eV due à C_{1s} provenant de la contamination de la surface est également observée.
- Après silanisation avec l'APTMS des groupes hydroxyles terminaux, d'autres pics à environ 400 eV caractéristique de N_{1s} ($-NH_2$) et à 100 eV dû au Si sont observés. Ceci est en accord avec la composition chimique de la molécule (**Figure 7b**).

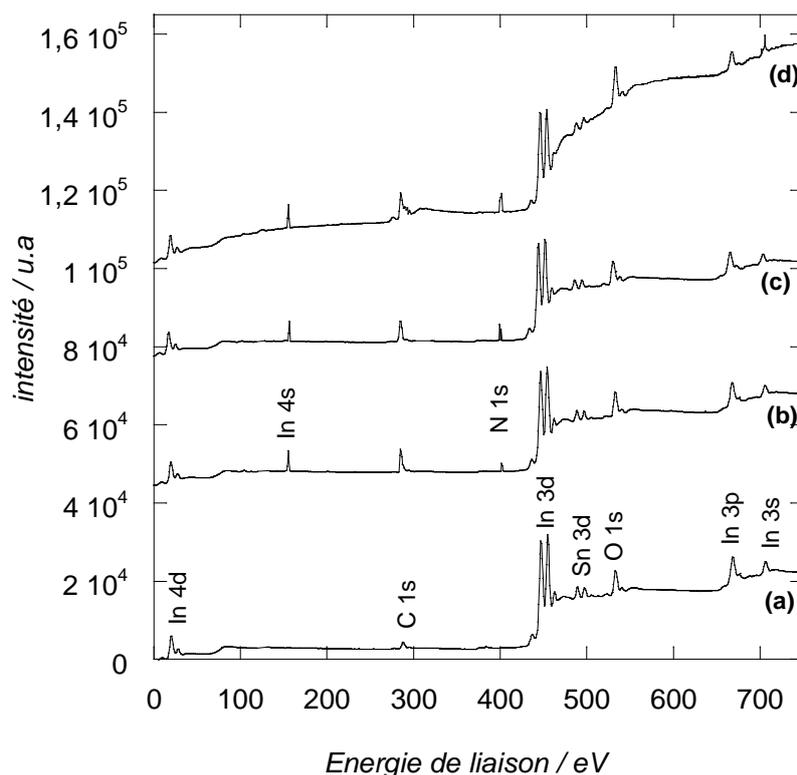


Figure 7 : Spectres XPS des interfaces d'ITO/Au NSs/ITO avant (a), après silanisation avec APTMS (b), après incorporation de l'acide 4-azidobenzoïque (c), et après la réaction « click » de l'éthynylferrocène (d).

La bande N_{1s} en haute résolution XPS peut être décomposée en deux bandes, un pic à 399,2 eV dû aux groupes amines libres ($-NH_2$) et une plus petite contribution à 400,6 eV due aux groupes amines protonés ($-NH_3^+$) (**Figure 8a**)³⁷.

La réaction des groupes amines terminaux avec l'acide azidobenzoïque augmente globalement la quantité d'azote, de carbone et d'oxygène (**Figure 8b**).

Le large signal de N_{1s} dans le balayage à haute résolution peut être décomposé en trois pics :

- 400,4 eV (N=N=N),
- 401,2 eV (-HN-C=O)
- 402,6 eV (N=N=N) avec un rapport 2,7 : 1,3 : 1 (**Figure 8b**).

Après la réaction « click » de l'éthynylferrocène avec l'interface terminée azide, la haute résolution du pic de N_{1s} montre un large signal centré à 400 eV qui peut être décomposé en trois pics :

- 398,8 eV (N-N=N),
- 400,1 eV (N=N)
- 401,2 eV (-HN-C=O) avec un rapport de 1,1 : 2 : 1 en accord avec la formation de groupes triazoles sur la surface (**Figure 8c**).

Le **tableau 3** suivant reprend les résultats de l'analyse XPS à haute résolution de N_{1s} pour les différentes étapes de fonctionnalisation :

Tableau 3 : Identification des différentes bandes XPS pour les différentes étapes de la fonctionnalisation de la surface ITO/Au NSs/ITO.

Surface silanisée (Figure 8a)		Surface terminée azide (Figure 8b)		Après « click » (Figure 8c)	
Energie/eV	Groupe	Energie/eV	Groupe	Energie/eV	Groupe
399,6	-NH ₂	400,4	N=N=N	398,8	N-N=N
400,6	-NH ₃ ⁺	401,2	-HN-C=O	400,1	N=N
		402,6	N=N=N	401,2	-HN-C=O

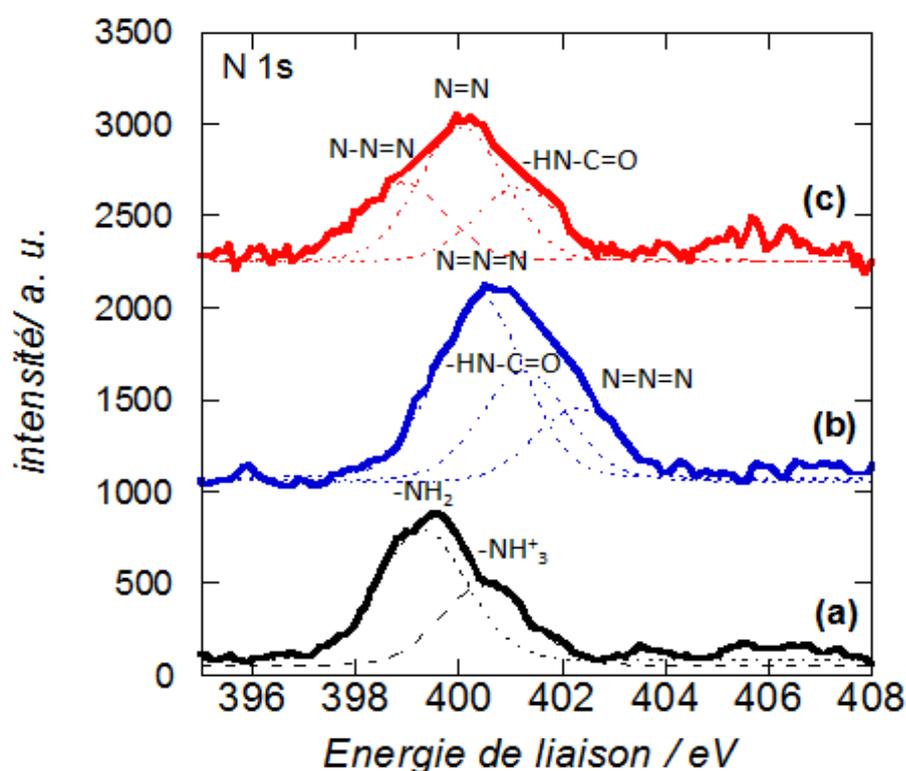


Figure 8: Spectres XPS de haute résolution de la bande N_{1s} après silanisation avec l'APTMS (a), après incorporation de l'acide azidobenzoïque (b), et après la réaction « click » d'éthynylferrocène sur la surface terminée azide (c).

La réaction par chimie « click » des unités éthynylferrocène ne révèle pas la présence du Fe dans le spectre XPS. Les bandes de $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ et $\text{Fe}_{2p_{1/2}}$ à 711,7 et 725,6 eV, respectivement interfèrent avec les bandes de l'indium (**Figure 7d**).

D'autres caractérisations ont été effectuées sur les interfaces hybrides modifiées avec l'éthynylferrocène. La nature conductrice de la couche d'ITO et les propriétés électrochimiques et optiques du ferrocène qui absorbe à environ 450 nm permettent la détection des unités ferrocène aussi bien en utilisant la voltammétrie pulsionnelle différentielle (DVP) que la spectroscopie d'absorption UV-Vis.

III.2.3. Voltammétrie pulsionnelle différentielle (DVP)

La voltammétrie pulsionnelle différentielle (DVP) est une succession de sauts de potentiel d'amplitude constante ΔE . Le courant faradique est pris juste avant que le potentiel soit changé, diminuant ainsi l'effet du changement de courant considérablement. Cette technique électrochimique très sensible est employée pour caractériser l'interface LSPR avant et après la réaction par « click ».

Un seul pic avec un potentiel redox de $E^\circ \approx 0,7$ V par rapport à Ag/AgCl est observé sur l'interface ITO/Au NSs/ITO quand elle est plongée dans une solution d'éthynylferrocène dans l'acétonitrile (**Figure 10**). Ce potentiel est décalé vers des valeurs plus positives que celui du ferrocène non substitué ($E^\circ \approx 0,5$ V par rapport à Ag/AgCl) ; ceci est lié à la présence de la triple liaison riche en électrons.

La DVP enregistrée sur l'interface ITO (30 nm)/Au NSs/ITO après la réaction « click » de l'éthynylferrocène montre un pic redox à $E'_p \approx 0,54$ V par rapport à Ag/AgCl. Il est légèrement décalé vers les valeurs positives par rapport à celui des groupements ferrocène liés par chimie « click » à des molécules d'azido-undécane-thiol utilisées pour former des monocouches auto-assemblées (SAMs) sur l'or ($E^\circ = 0,33-0,46$ V) par rapport à Ag/AgCl³⁸.

L'analyse de la variation du courant en fonction de la vitesse de balayage permet de discriminer entre des molécules d'éthynylferrocène fortement liées à la surface de celles physisorbées. Une variation linéaire de l'intensité du pic du courant anodique en fonction de la vitesse de balayage ν (**Figure 9A**) plutôt que de $\nu^{1/2}$ (**Figure 9B**) suggère un processus redox de surface.

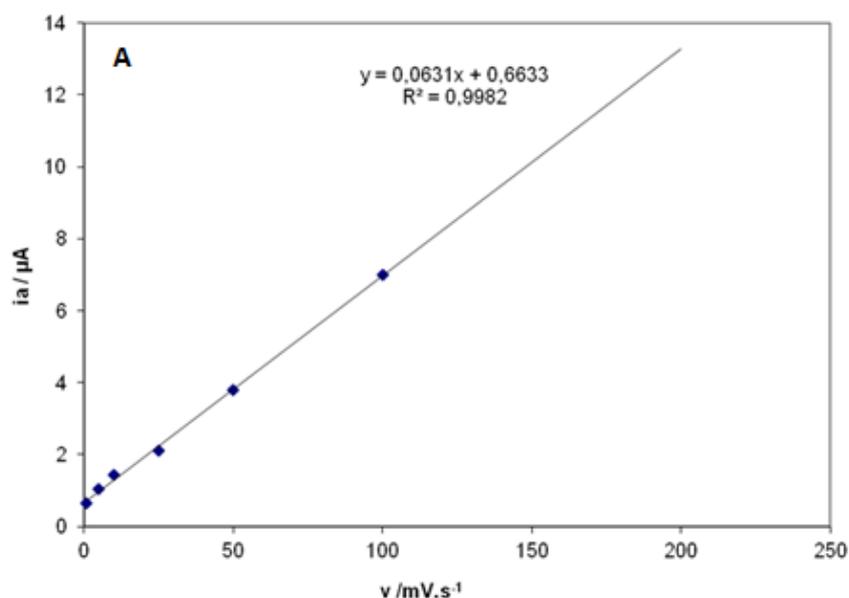


Figure 9A : Variation du courant anodique en fonction de la vitesse de balayage enregistrée sur une interface ITO/Au NSs/ITO après la réaction « click » de l'éthynylferrocène.

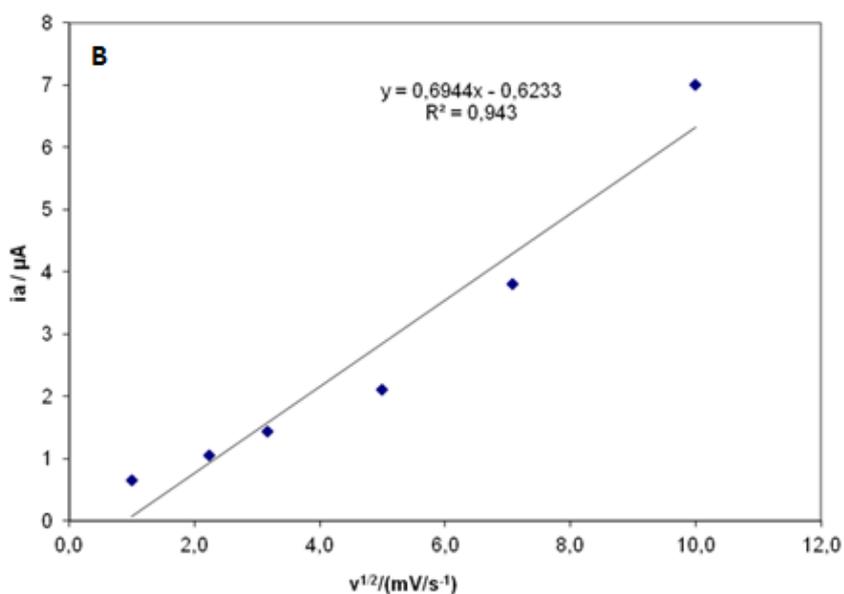


Figure 9B : Variation du courant anodique en fonction de la racine de la vitesse de balayage enregistrée sur une interface ITO/Au NSs/ITO après la réaction « click » de l'éthynylferrocène.

La densité de groupes ferrocène en surface Γ est estimée à partir de l'intensité du pic de courant de la DVP (**Figure 10**) en utilisant l'équation(1) :

$$I_{pa} = \frac{(1-\alpha).n.n_a.F^2.A.v.\Gamma}{2,718.R.T} \quad (\text{II.2})$$

$$\Gamma = \frac{2,718.R.T.I_{pa}}{(1-\alpha).n.n_a.F^2.A.v} \quad (\text{II.3})$$

Où : I_{pa} : courant du pic anodique = $1,18 \cdot 10^{-6}$ A ; α : coefficient du transfert de charge (supposé = 0,5) ; n : nombre total d'électrons = 1 ; n_a : nombre d'électrons (impliqués dans l'étape de détermination de la vitesse) = 1 ; F : constante de Faraday = $9,65 \cdot 10^4 = 96485$ C. mol^{-1} ; v : vitesse de balayage = $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$; R : constante des gaz parfaits = $8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{k}^{-1}$; T : température ambiante = 298 k ; $A = 0,04 \text{ cm}^2$. On suppose $n = n_a = 1$ électron, une valeur de $\Gamma = (5,16 \pm 0,9) \times 10^{14}$ molécules. cm^{-2} est obtenue.

Cette valeur est comparable à celle rapportée pour BDD (diamant dopé au bore)³⁵ utilisant la même technique de greffage avec $\Gamma = (3,46 \pm 0,5) \times 10^{14}$ molécules. cm^{-2} . Elle est plus grande que celle obtenue sur une surface d'au ($\Gamma = 0,78 \times 10^{14}$ molécules. cm^{-2}) fonctionnalisée par une approche de chimie par « click »³⁸.

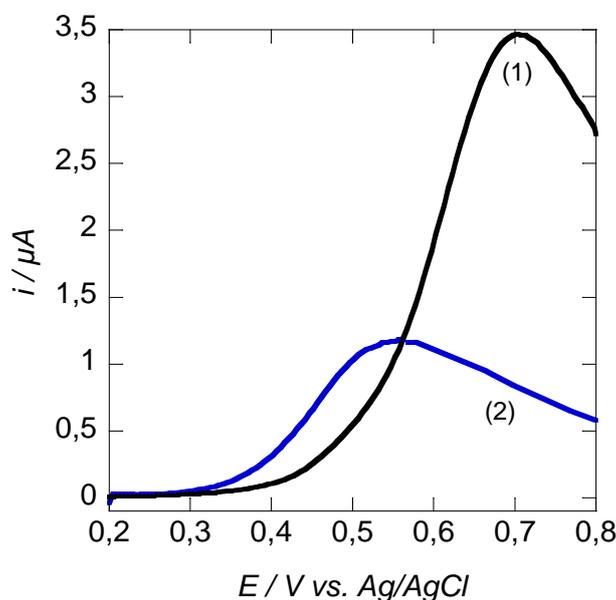


Figure 10 : Voltammétrie impulsionnelle différentielle d'ITO (30 nm)/Au NSs/ITO avec 10 mM d'éthynylferrocène, 0.1 M tétrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) dans l'acétonitrile (1) et avec 0.1 M TEAPF₆ dans l'acétonitrile après la réaction « click » d'éthynylferrocène (2).

III.2.4. Spectroscopie d'absorption UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultra-violet (200-400 nm), du visible (400-750 nm) ou du proche infra-rouge (750-1400 nm).

Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution.

Le spectre électronique est la fonction de l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Il est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

La spectrophotométrie UV-visible est une technique simple, rapide et qui permet d'effectuer des mesures qualitatives et quantitatives. En outre, c'est une méthode précise puisque l'erreur commise sur les mesures varie de 1 à 5%. De plus c'est une méthode sensible avec laquelle on peut détecter des quantités très faibles de composés absorbant dans l'UV-visible. La limite optique de détection est de l'ordre de 10^{-6} M pour certains appareils.

Nous avons utilisé la spectrophotométrie UV-visible pour estimer la densité en surface des groupes éthynylferrocène greffés par chimie « click ».

Une solution d'éthynylferrocène dans l'acétonitrile absorbe à $\lambda = 450$ nm (**Figure 11 A**). Selon la loi de Beer-Lambert (équation II.3), la quantité de lumière émise par l'échantillon diminue avec la quantité absorbée :

$$A = \varepsilon \cdot d \cdot C_{\text{ferrocène}} \quad (\text{II.3})$$

Où : $C_{\text{ferrocène}}$: concentration de l'analyte

d : trajet optique

ε : coefficient d'extinction qui est la probabilité pour un photon d'une longueur d'onde particulière d'être absorbée par l'échantillon.

La loi de Beer-Lambert établit une proportionnalité entre l'absorbance déterminée à λ_{max} et la concentration du composé étudié en solution. Les spectres enregistrés sur les figures **11A** et **11B** ont permis de tracer des courbes d'étalonnage en présence et en absence de l'interface d'ITO/Au NSs/ITO (**Figure 11C**).

Une variation linéaire entre l'intensité d'absorption à λ_{max} et la concentration de l'éthynylferrocène en solution est montrée sur la **Figure 11C**. Une limite de détection qui correspond à la plus faible concentration détectable de $4 \pm 0,1 \mu\text{M}$ est déterminée.

La même corrélation est observée quand l'absorption de la solution d'éthynylferrocène est déterminée en présence d'une interface d'ITO/Au NSs/ITO.

Par ailleurs, la bande plasmonique à $\lambda_{LSPR} \approx 650$ nm n'est pas affectée par la présence de l'éthynylferrocène à différentes concentrations (**Figure 11B**). La bande d'absorption à environ 450 nm due à l'absorption des molécules d'éthynylferrocène accroit linéairement avec l'augmentation de la concentration de l'éthynylferrocène (**Figure 11C**).

Pour déterminer la ligne de base du spectre d'absorption, l'interface d'ITO/Au NSs/ITO est immergée dans une solution d'acétonitrile (0 μ M d'éthynylferrocène) et le spectre UV-visible est enregistré (**Figure 11B**).

Afin d'exclure tout effet d'adsorption de l'éthynylferrocène sur l'interface d'ITO qui pourrait influencer la courbe d'étalonnage d'ITO/Au NSs/ITO, nous avons étudié la corrélation entre l'augmentation de la bande d'absorption à 450 nm et la concentration de l'éthynylferrocène. La **figure 11C** montre une variation linéaire avec une sensibilité comparable au cas où il n'y a pas d'interface d'ITO. Cela indique qu'il n'y a réellement aucun phénomène d'adsorption. En outre, après avoir retiré l'interface de la solution d'éthynylferrocène la plus concentrée (100 μ M), l'avoir rincée avec de l'eau, elle a été utilisée pour enregistrer un spectre d'absorption UV-vis. Sur ce spectre, aucune bande d'absorption n'est observée.

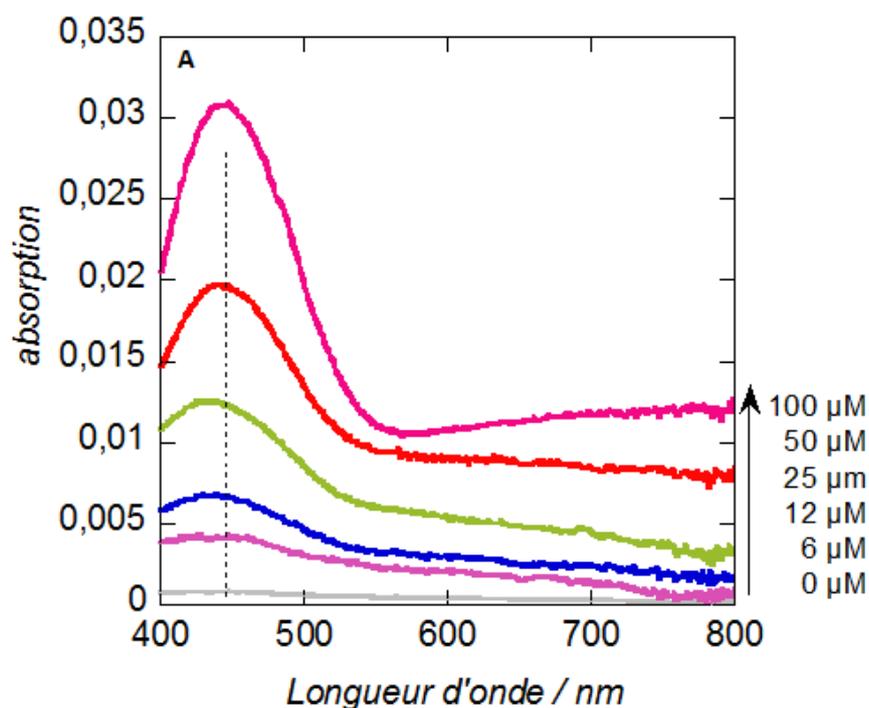


Figure 11 A : Spectres d'absorption d'une solution d'éthynylferrocène dans l'acétonitrile à différentes concentrations en absence de l'interface d'ITO (30 nm)/Au NSs/ITO.

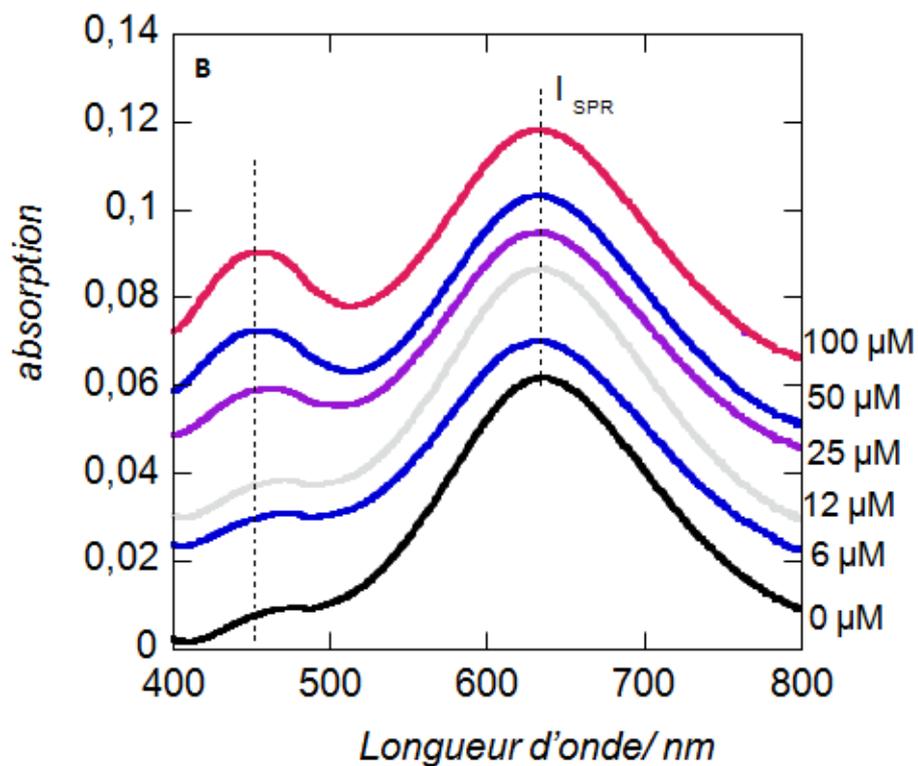


Figure 11 B : Spectres d'absorption d'une solution d'éthynylferrocène dans l'acétonitrile à différentes concentrations en présence de l'interface d'ITO (30 nm)/Au NSs/ITO.

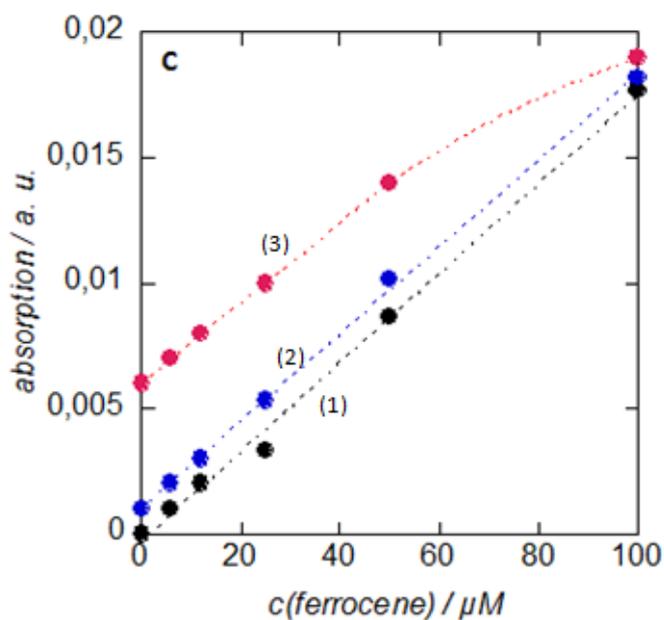


Figure 11 C : Courbes d'étalonnage sans (1), en présence d'ITO (2) et en présence de l'interface d'ITO (30 nm)/Au NSs/ITO (3).

Les spectres UV-vis des interfaces d'ITO (30 nm)/Au NSs/ITO avant et après la réaction « click » d'éthynylferrocène sont montrés sur la **figure 12**. La normalisation des deux spectres conduit à une augmentation de la bande d'absorption de 0,0009 unités.

En utilisant la loi de Beer-Lambert avec : $\epsilon = 96,5 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$, $d = 1,83 \text{ cm}$, une surface éclairée ou illuminée de $A = 1,25 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, on obtient une densité de surface $\Gamma = 3,84 \times 10^{14} \text{ molécules} \cdot \text{cm}^{-2}$. Ce résultat est en accord avec les valeurs obtenues par DVP.

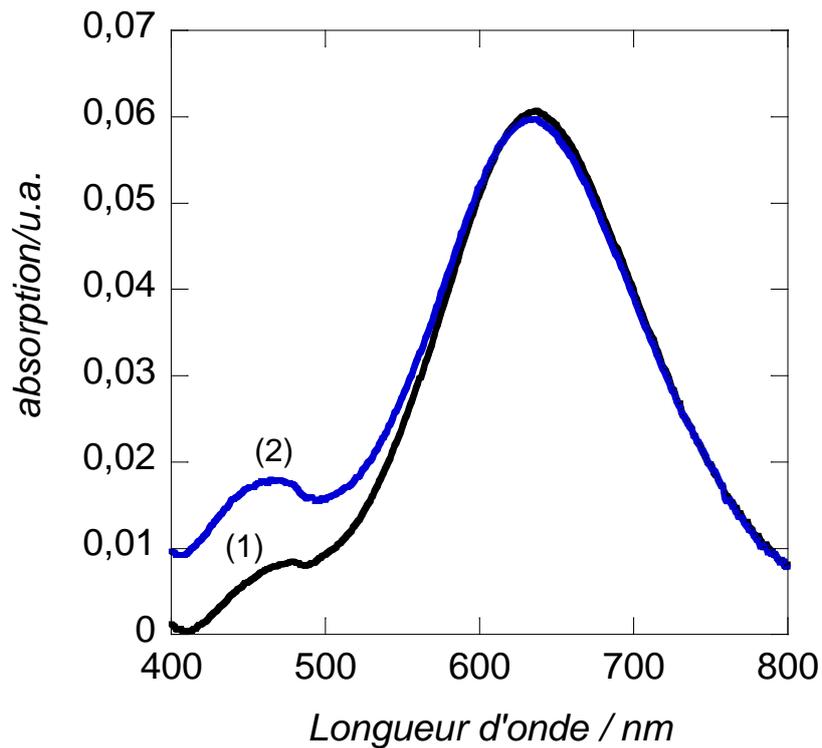


Figure 12 : Spectres de transmission UV-Vis de l'interface d'ITO (30 nm)/Au NSs/ ITO avant (1) et après la réaction « click » d'éthynylferrocène (2) dans l'acétonitrile.

IV. Conclusion

Nous avons préparé des interfaces plasmoniques d'ITO/Au NSs/ITO. Pour ce faire, nous avons utilisé des lames d'ITO propres sur lesquelles un film d'or de 4 nm d'épaisseur a été déposé par évaporation thermique. Un recuit à 500°C a permis la formation de nanoparticules d'or par démouillage. Une couche d'ITO (différentes épaisseurs) est ensuite déposée sur l'interface Au NSs/ITO en utilisant la technique de radiofréquence.

Les interfaces obtenues présentent des signaux optiques aussi bien pour des couches minces qu'épaisses d'ITO. Ceci représente donc un autre exemple d'interfaces LSPR donnant la possibilité de détection à courte et à longue portée.

Les différentes interfaces montrent une sensibilité au contact de milieux de différents indices de réfraction. Les interfaces d'ITO/Au NSs/ITO avec des épaisseurs d'ITO de 30 et 180 nm sont plus sensibles aux variations d'indice de réfraction que les autres interfaces. Les interfaces qui montrent une bonne conductivité électrique sont celles qui sont couvertes avec une couche d'ITO d'épaisseur minimale de 60 nm, par conséquent l'interface d'épaisseur 30 nm n'est pas assez conductrice. L'interface avec une épaisseur 180 nm a un pic LSPR plus large que celle d'épaisseur 150 nm. Un meilleur compromis en terme de caractéristiques électrochimiques et de propriétés optiques acceptables peut être obtenu avec une interface d'ITO/Au NSs/ITO ayant une épaisseur de 150 nm. Cette dernière fournit des pics anodique et cathodique bien développés, elle est donc conductrice et sensible aux variations de l'indice de réfraction en donnant un large déplacement de λ_{LSPR} pour une faible variation de l'indice de réfraction du solvant utilisé. En outre, elle montre un pic LSPR moins large que l'interface avec une couche d'ITO de 180 nm.

L'intérêt porte aussi sur la possibilité d'utiliser la présence de groupes hydroxyles sur la surface d'ITO pour des modifications chimiques ultérieures. Un moyen facile pour incorporer des fonctions azides sur les interfaces d'ITO/Au NSs/ITO est développé. Cette interface permet de lier à l'aide de la chimie « click » des groupes fonctionnels contenant une triple liaison en utilisant Cu(I) comme catalyseur. Le greffage de l'éthynylferrocène est utilisé pour valider le concept de chimie par « click ». La spectroscopie de transmission UV-vis est utilisée avec la voltammétrie à impulsions différentielle (DVP) pour calculer la densité de couverture des unités d'éthynylferrocène.

Le travail présenté dans cette **partie A** sera complété dans **la partie B** en greffant du cyclophane, qui comporte comme l'éthynylferrocène un groupement alcynyl, à une surface terminée azide dans le but de développer un capteur chimique LSPR en utilisant la même chimie « click ». En outre, nous décrirons l'utilisation de la résonance des plasmons de

surface localisés pour détecter les étapes de complexation/décomplexation d'un système contrôlable hôte-invité sur une interface solide-liquide.

Partie B : Cyclophane fonctionnalisé alcyne

Les propriétés des systèmes associés non covalents comme les pseudorotaxanes et les systèmes agrafés comme les rotaxanes et les caténanes présentent un intérêt considérable pour la construction d'assemblages accordables, de systèmes commutables, d'interrupteurs moléculaires et de capteurs grâce à leur capacité de réponses à une gamme de stimuli externes³⁹⁻⁴².

L'un des systèmes hôte les plus étudiés est le cyclophane tétracationique cyclobis (paraquat-*p*-phénylène) (CBPQT⁴⁺) pauvre en électrons π , qui forme facilement des systèmes redox hôte-invité contrôlables avec des molécules riches en électrons π comme les dérivés du tétrathiafulvalène (TTF) et du 1,5 dioxynaphtalène⁴³.

Les caténanes et les rotaxanes (**Figure 13**) ont été largement décrits par Heath *et al.*⁴⁴. Ces molécules se composent de deux parties : l'une fixe présentant deux « stations » rouge et verte et l'autre mobile (anneau bleu). Les deux parties sont dites interconnectées⁴⁵.

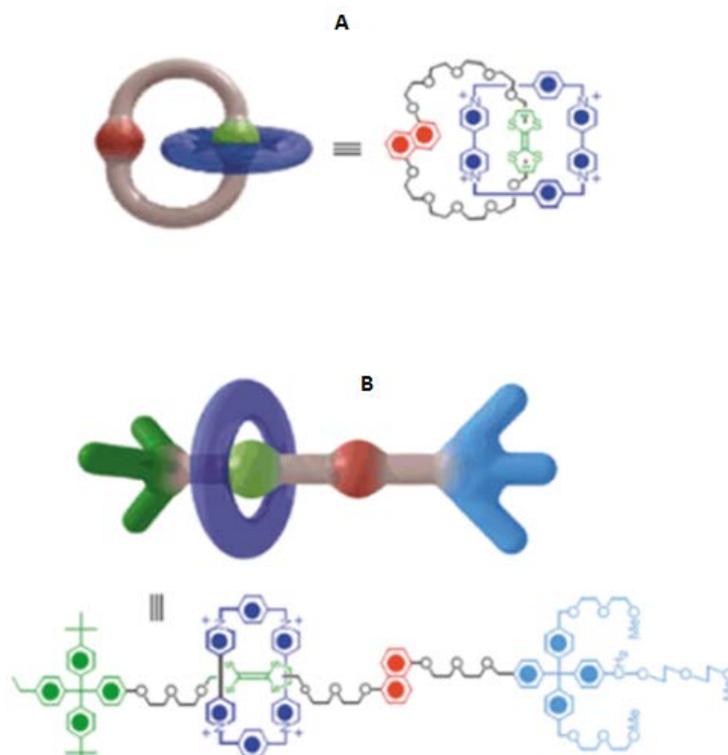


Figure 13 : Caténanes (A) et rotaxanes (B) décrits par Heath *et al.*⁴⁴.

La « station » verte est une unité de tétrathiafulvalène (TTF) potentiellement oxydable. Une fois oxydée, elle possède une charge positive. La « station » rouge est une unité de

dioxynaphtalène (DNP). L'anneau bleu est un cyclophane tétracationique, le cyclobis (paraquat-*p*-phénylène). Initialement, l'anneau chargé positivement est positionné autour de l'unité TTF. L'oxydation de l'unité TTF permet sa conversion en TTF⁺ ce qui conduit à la répulsion coulombienne du cyclophane tétracationique. L'anneau est alors transposé vers la seconde position autour de l'unité DNP. Enfin, la réduction de l'unité TTF⁺ génère un état métastable du caténane ou du rotaxane qui revient rapidement dans l'état initial. Le mouvement mécanique obtenu est donc généré par activation redox⁴⁵.

Bien que les systèmes hôte-invité formés par le cyclophane tétracationique cyclobis (paraquat-*p*-phénylène) (CBPQT⁴⁺) avec les dérivés du tétrathiafulvalène (TTF) ont été largement étudiés en solution, utilisant une gamme de techniques analytiques, pour des applications orientées vers la construction de capteurs et de dispositifs commutables, il est souhaitable que ces systèmes soient immobilisés sur une surface⁴⁶. En effet, l'immobilisation des molécules impliquées dans la reconnaissance est très importante. La résonance des plasmons de surface localisés est sensible aux changements d'indice de réfraction sur une distance limitée, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres dans le cas de nanoparticules d'or recouvertes d'un oxyde métallique⁵. Ainsi, en immobilisant les molécules à la surface, les interactions sont confinées sur cette surface et le signal LSPR dépend directement des variations résultantes.

Une première publication sur les systèmes supramoléculaires agrafés liés à une surface d'Or est parue en 1993. Le travail décrit dans cette publication est basé sur la formation de complexes entre le cyclophane tétracationique cyclobis (paraquat-*p*-phénylène) (CBPQT⁴⁺) et le bis-thiol fonctionnalisé avec des unités de 1,4-dialkyloxyphényl^{47,48} sur une surface d'or. Plus récemment, des systèmes plus élaborés ont été développés en utilisant des couches de silane^{49,50} ou des monocouches auto-assemblées d'alcanethiols (SAMs) sur des surfaces de Pt, de Pd ou d'Or⁵¹⁻⁵⁵. Des techniques d'électropolymérisation⁵⁶⁻⁵⁹ ont aussi été décrites pour déposer des systèmes « hôte-invité » CBPQT⁴⁺ sur des surfaces de Pt ou d'Or^{46,56,57,60}.

Les surfaces fonctionnalisées avec des supramolécules sont très intéressantes pour développer des détecteurs chimiques ou biologiques car le comportement de ces systèmes solidement fixés reste le même après l'attachement à la surface. Par exemple, le système hôte de cyclophane tétracationique cyclobis (paraquat-*p*-phénylène) (CBPQT⁴⁺) pauvre en électrons π , forme facilement un système redox hôte-invité contrôlable avec des molécules riches en électrons π comme les dérivés du tétrathiafulvalène (TTF) aussi bien en solution que fixé sur une surface solide.

Objectifs :

La chimie par « click » a été utilisée pour synthétiser des structures supramoléculaires agrafées comme les rotaxanes et les caténanes en solution⁶¹⁻⁶³. Cependant, cette approche n'a pas été utilisée jusqu'à maintenant pour lier des unités de CBPQT⁴⁺ sur des surfaces à base d'ITO.

Dans cette partie, nous montrerons l'utilisation de la chimie par « click » pour immobiliser CBPQT⁴⁺ fonctionnalisé par un groupe alcyne sur des interfaces plasmoniques. Ensuite, nous allons exploiter la présence de l'unité CBPQT⁴⁺ pour moduler de manière spécifique et réversible, sous contrôle redox, la réponse plasmonique à l'aide des interactions « hôte-invité » avec une unité TTF.

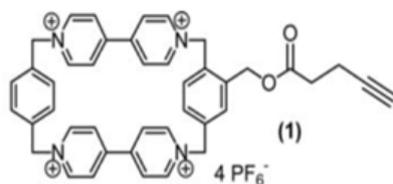
La position de la bande LSPR (λ_{\max}) est sensible aux changements de l'environnement entourant les nanostructures métalliques, ce qui permet une détection facile et rapide des interactions interfaciales et des modifications⁶⁴⁻⁶⁶. Nous décrirons l'utilisation de la technique LSPR pour détecter les étapes de complexation/décomplexation d'un système contrôlable hôte-invité sur une interface solide-liquide.

III.1. Greffage de cyclophane fonctionnalisé alcyne sur la surface terminée « azide »

La préparation des interfaces hybrides ITO/Au NSs/ITO ainsi que leur fonctionnalisation par des fonctions « azide » est décrite dans la première partie.

Nous avons réalisé un greffage de cyclophane fonctionnalisé avec un groupement alcyne sur la surface terminée azide par chimie « click ».

La **figure 14** illustre la stratégie employée pour la fonctionnalisation chimique de la surface hybride ITO/Au NSs/ITO terminée azide par chimie « click ».



Cyclophane fonctionnalisé alcyne

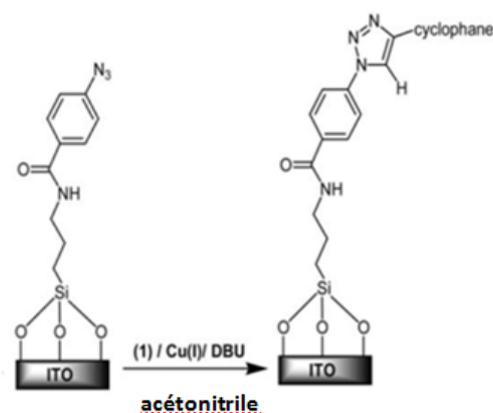


Figure 14 : Illustration schématique de la fonctionnalisation d'une surface d'ITO/Au NSs/ITO terminée « azide » par chimie « click ».

III.2. Caractérisation des différentes étapes de fonctionnalisation

III.2.1. Mesures d'angle de contact

L'angle de contact formé entre les échantillons et une goutte d'eau déionisée a été mesuré à température ambiante à l'aide d'un goniomètre DIGITROP (Gbx) relié à un système informatique. La précision obtenue est $\pm 2^\circ$. Les résultats sont résumés ci-dessous (**Figure 15** et **Tableau 3**) :



Figure 15 : Photos montrant l'évolution de l'angle de contact de la surface pour les différentes étapes de fonctionnalisation : (A) après silanisation, (B) après incorporation de l'azide, et (C) après « click » avec le cyclophane.

Tableau 3 : Evolution de l'angle de contact de la surface pour les différentes étapes de fonctionnalisation.

Interface d'ITO/Au NSs/ITO	$\theta \pm 2^\circ$
initiale	30
oxydée	10
aminée	40
terminée « azide »	63
terminée « alcynylcyclophane »	55

III.2.2. Spectroscopie de photoélectrons-X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons-X (XPS) est utilisée pour évaluer les changements de la composition chimique durant la modification de la surface.

La **figure 16** montre les spectres XPS des surfaces ITO/Au NSs/ITO après accrochage de l'acide 4-azidobenzoïque (a) et après réaction « click » de cyclophane sur la surface terminée azide (b).

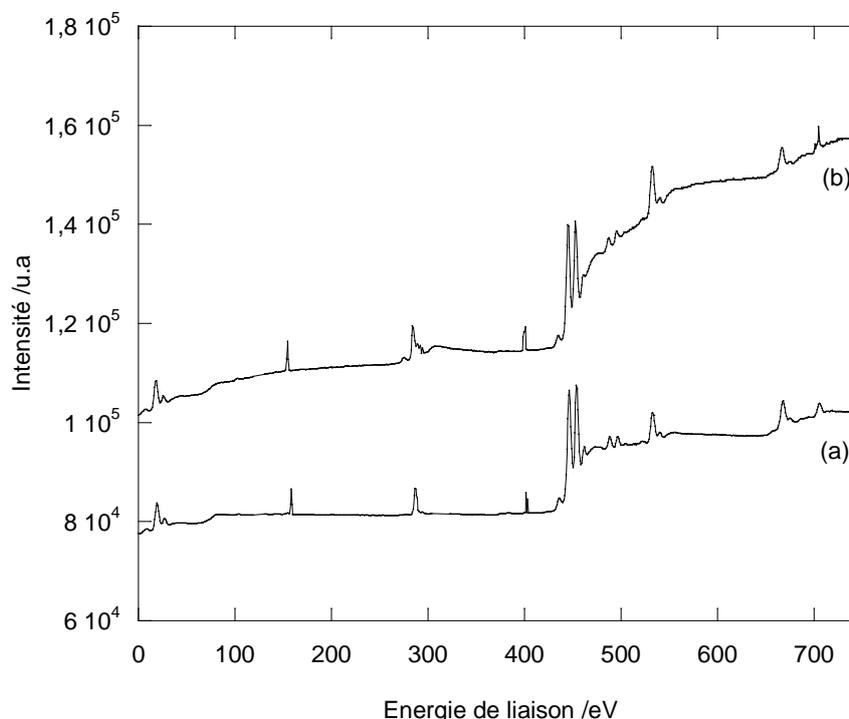


Figure 16: Spectres XPS des interfaces d'ITO/Au NSs/ITO après incorporation de l'acide 4-azidobenzoïque (a), et après réaction « click » avec l'alcynylcyclophane sur une surface terminée azide (b).

Après réaction « click » du 1-alcynylcyclophane sur l'interface terminée azide, la haute résolution du pic de N_{1s} montre un large signal à 401,7 eV qui peut être décomposé en 4 pics, 398,8 eV (N-N=N), 400,3 eV (N=N), 400,8 eV (-HN-C=O) et 401,7 eV (=N⁺-) avec un rapport de 1:1,5 :1,7 :4 en accord avec la formation de groupes triazole sur la surface (**Figure 17 b**) et l'incorporation de l'anneau de cyclophane⁶⁷.

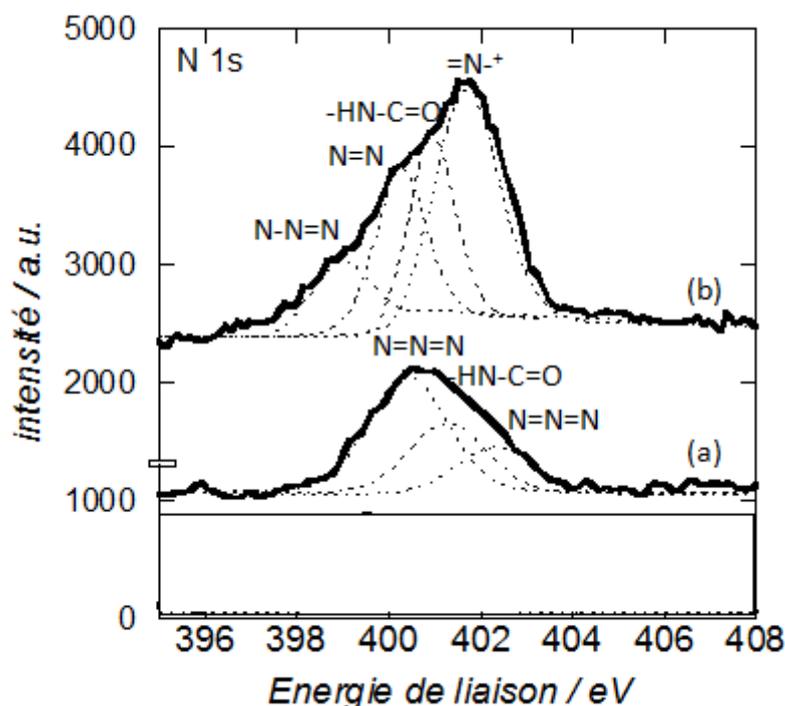


Figure 17 : Spectres XPS de haute résolution de la bande N_{1s} , après incorporation de l'acide 4-azidobenzoïque (a), et après la réaction de click de l'alcynylcyclophane sur la surface azide terminale (b).

III.2.3. Caractérisations électrochimiques et optiques des interfaces hybrides ITO/Au NSs/ITO modifiées

III.2.3.1. Mesures électrochimiques

La voltammétrie cyclique utilisant $Fe(CN)_6^{4-}$ comme couple redox est d'abord effectuée pour évaluer les propriétés conductrices des interfaces d'ITO/Au NSs/ITO modifiées.

Les interfaces hybrides montrent différents comportements qui dépendent de l'épaisseur de la couche d'ITO (**figure 18A**).

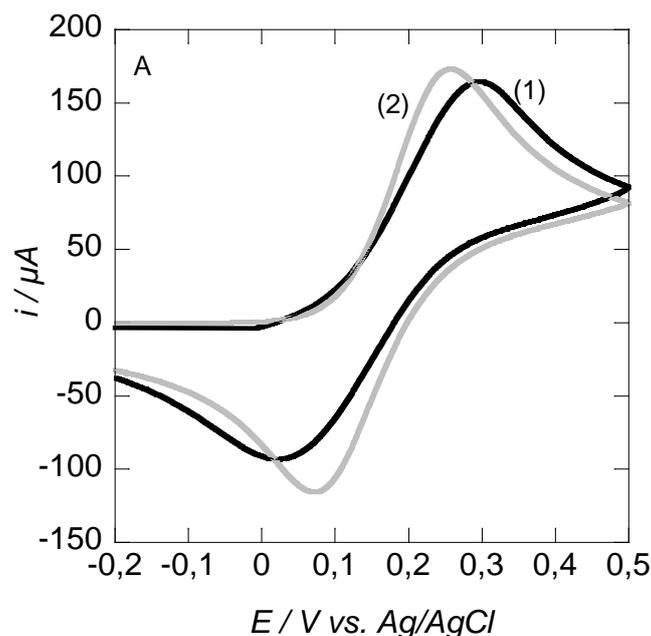


Figure 18 A : Voltammétrie cyclique de l'interface d'ITO (20 nm)/Au NSs/ITO (1) et d'ITO/Au NSs/ITO (240 nm) (2) dans une solution aqueuse de 10 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ /0.1 M KCl : $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $A = 0.04 \text{ cm}^2$.

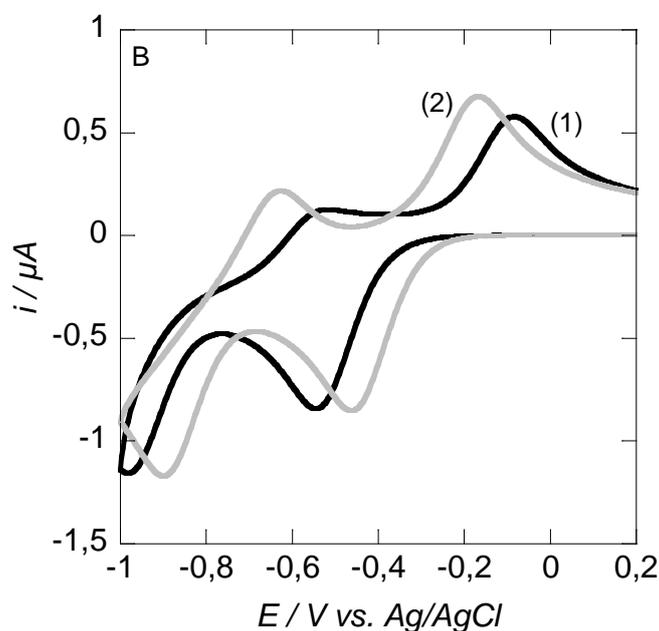
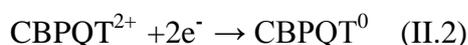
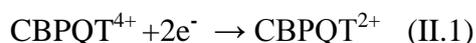


Figure 18 B : Voltammétrie cyclique de l'interface d'ITO (20 nm) /Au NSs/ITO (1) et d'ITO (240 nm)/Au NSs/ITO (2) modifiées par le cyclophane dans 0.1 M TBAPF₆/acétonitrile : $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $A = 0.04 \text{ cm}^2$.

L'augmentation de l'épaisseur de la couche d'ITO conduit à une augmentation du courant détecté et de la vitesse du transfert d'électrons pour l'oxydation de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. En effet, la couche d'ITO de 20 nm montre un ΔE_p élargi de 270 ± 15 mV. C'est assez typique des électrodes à matériaux rugueux à cause de la présence d'une résistance non compensée au sein de la couche d'ITO²⁶. Dans le cas d'une couche d'épaisseur de 240 nm, la courbe i-E est comparable à celle d'ITO nue avec $\Delta E_p=180 \pm 15$ mV (**Figure 19A**).

Un comportement similaire est observé avec des interfaces LSPR modifiées avec le cyclophane cyclobis (paraquat-*p*-phénylène) (CBPQT^{4+}) plongées dans une solution d'acétonitrile/TBAPF₆ (0,1 M) (**Figure 18B**). Dans le cas d'une interface LSPR recouverte d'une couche d'ITO de 240 nm d'épaisseur, le voltampérogramme cyclique de CBPQT^{4+} lié à la surface coïncide avec celui obtenu avec ITO dans une solution de CBPQT^{4+} (10 mM) et TBAPF₆ (0,1 M) dans l'acétonitrile (**Figure 19B**). Ce résultat suggère que les propriétés redox de CBPQT^{4+} ne sont pas affectées significativement par son immobilisation sur l'ITO⁶⁰. En effet, dans le cas de la couche d'ITO d'épaisseur 240 nm, le voltammogramme cyclique donne lieu à deux pics de réduction quasi-réversibles à 2 électrons. Ces résultats concordent avec ceux publiés ($E^{o1} = -0,32$ V et $E^{o2} = -0,76$ V par rapport à Ag/AgCl) correspondant à deux étapes de réduction de l'unité de cyclophane^{56,60} :



Dans le cas de la couche d'ITO de 20 nm, le cyclovoltammogramme (CV) montre aussi 2 pics redox. Cependant, ils sont décalés d'environ 90 mV par rapport aux potentiels cathodiques et le second pic redox est irréversible. En effet, il a été démontré précédemment que l'épaisseur minimale nécessaire pour obtenir un bon contact électrique est $d_{\text{ITO}} = 60$ nm¹⁹. Le comportement redox irréversible observé pour la réduction de $\text{CBPQT}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{CBPQT}^0$ peut être dû à la grande résistivité de la couche mince d'ITO.

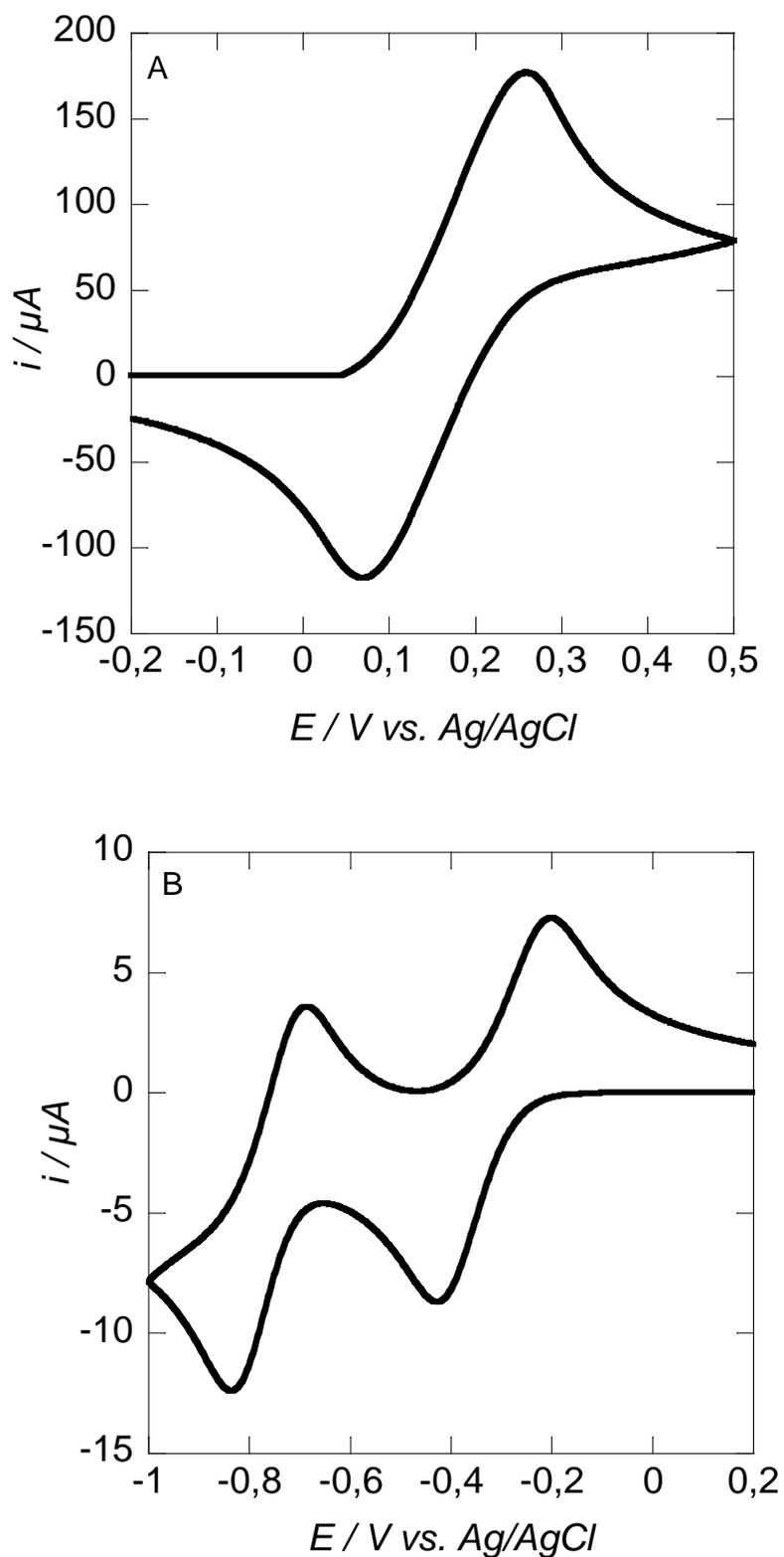


Figure 19 : voltammétrie cyclique d'une interface d'ITO nue dans (A) une solution aqueuse de 10 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/0.1 \text{ M KCl}$ et (B) dans une solution de CBPQT^{4+} (10 mM) et TBAPF_6 (0.1 M) dans l'acétonitrile: $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $A = 0.04 \text{ cm}^2$.

La densité surfacique de motifs CBPQT⁴⁺ peut être estimée par l'intégration de l'aire du premier pic cathodique de la première vague d'oxydation selon la formule :

$$\Gamma = \frac{Q_a}{n.F.A} \quad (\text{II.4})$$

Où : F est la constante de Faraday, n le nombre d'électrons échangés, Q_a la charge consommée lors de l'oxydation, et A la surface active (0.04 cm^2).

Une densité de couverture $\Gamma = (1,64) \times 10^{13} \text{ molécules.cm}^{-2}$ est obtenue. Elle est plus faible que celle obtenue pour l'éthynylferrocène greffé sur ITO utilisant la même approche de chimie par « click » ($\Gamma = 5,16 \times 10^{14} \text{ molécules.cm}^{-2}$)¹⁹. Cela est peut être dû à la nature volumineuse de CBPQT⁴⁺ et à une probable répulsion coulombienne entre les unités de CBPQT⁴⁺ cationiques greffées sur la surface.

III.2.3.2. Mesures optiques

La **figure 20** montre les spectres d'absorption des interfaces d'ITO/Au NSs/ITO recouvertes avec 20 et 240 nm d'ITO avant et après greffage des unités de CBPQT⁴⁺.

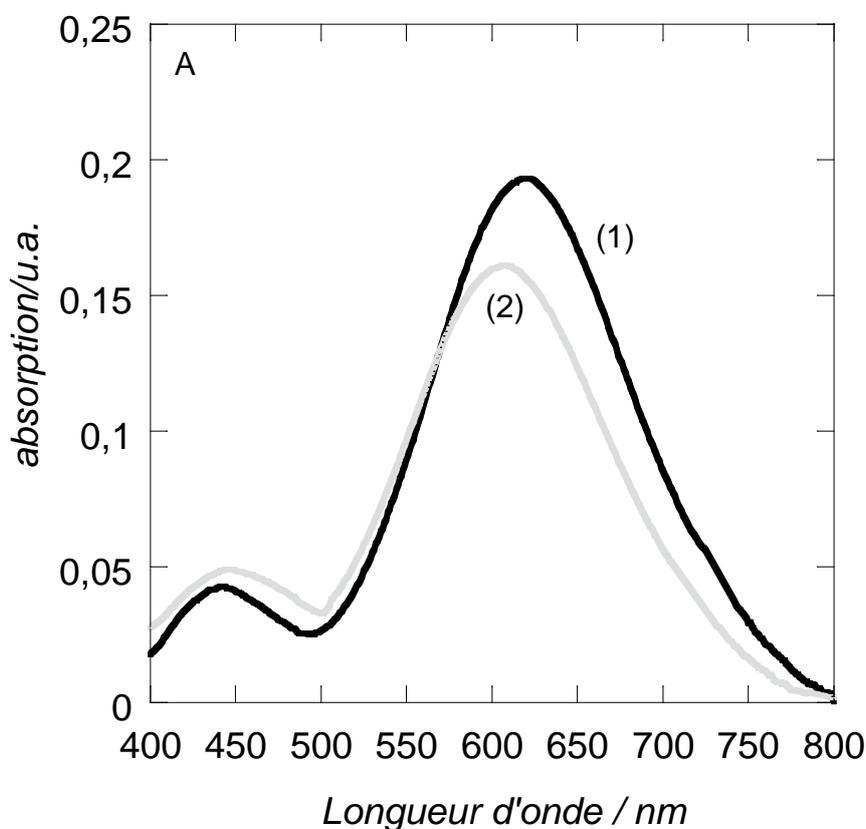


Figure 20A : Spectres UV-vis d'ITO (20 nm)/Au NSs/ITO avant (1) et après modification par l'alcyne-cyclophane (2) enregistrés dans l'acétonitrile.

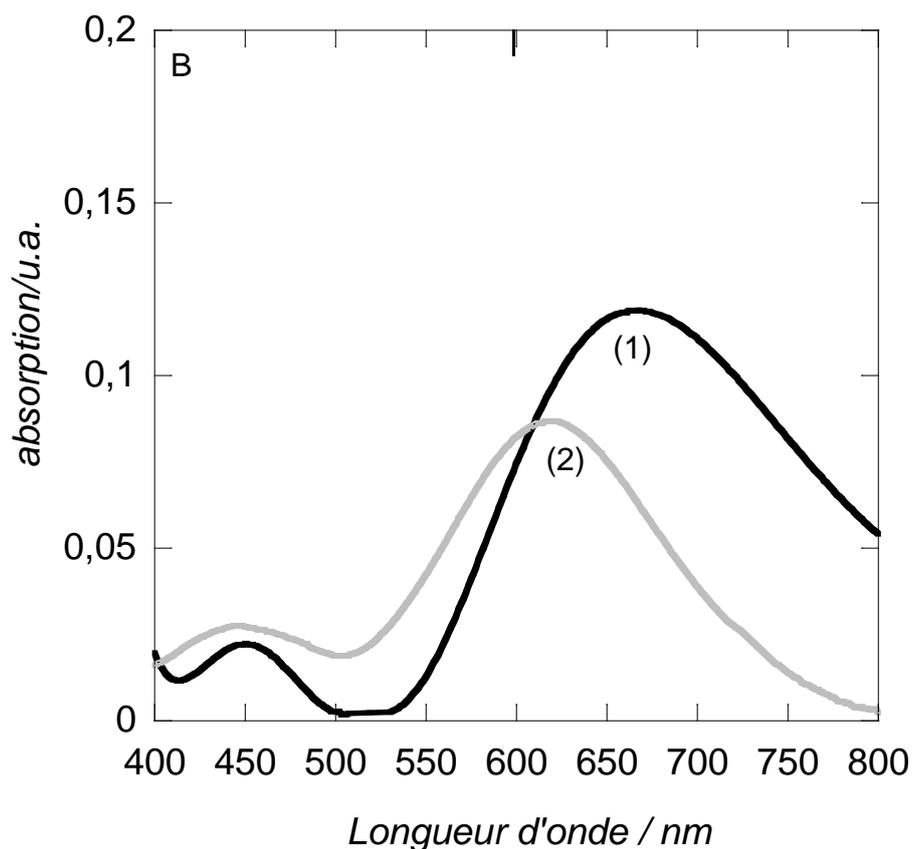


Figure 20B : Spectres UV-vis d'ITO (240 nm)/Au NSs/ITO avant (1) et après modification par l'alcynylcyclophane (2) enregistrés dans l'acétonitrile.

Pour les deux épaisseurs d'ITO, on note un décalage vers le bleu de la réponse plasmonique (λ_{LSPR}) après greffage de CBPQT⁴⁺ accompagné d'une diminution de l'intensité d'absorption. L'origine du décalage vers le bleu n'est pas claire. Cependant, il a été démontré précédemment par le groupe NanoBioInterfaces que lorsque des interfaces d'ITO/Au NSs sont recouvertes avec des couches de SiO_x ayant un indice de réfraction de 1,48 (similaire à celui d'une couche organique), un déplacement vers le bleu est observé⁶⁸.

Le revêtement d'ITO de 20 nm d'épaisseur montre de meilleurs signaux plasmoniques. On a donc choisi cette interface pour la suite des expériences pour démontrer la formation du complexe hôte-invité avec le tétrathiafulvalène (TTF).

IV. Formation de complexes « hôte-invité »

Un complexe supramoléculaire est formé par l'association de deux ou plusieurs espèces chimiques distinctes, ayant l'une pour l'autre des affinités structurales précises, maintenues ensemble par des forces intermoléculaires non covalentes. On parle de complexes enzyme-

substrat, anticorps-antigène, récepteur-émetteur en biologie moléculaire, ligand-ion métallique en chimie minérale ou hôte-invité dans le cas de ce travail.

Le phénomène de complexation dans le cas « hôte-invité » est gouverné par un certain nombre de conditions :

- L'invité doit posséder des dimensions qui correspondent généralement à celle de la cavité de son hôte.
- Les complémentarités électroniques entre l'hôte et l'invité et les effets électrostatiques telles que la liaison ionique, la liaison hydrogène, les interactions dipôle/dipôle, l'orbitale vide/orbitale pleine, les interactions π , etc...

Le tétrathiafulvalène (TTF) est connu pour être un système redox actif pour la construction de systèmes commutables (switchable) hôte-invité et de systèmes entrelacés (interlocked)⁵³. Particulièrement, les pseudorotaxanes préparées à partir des unités de TTF riche en électrons (donneur d' e^-) et les unités de CBPQT⁴⁺ déficientes en électrons (accepteur d' e^-) ont émergé comme systèmes importants pour la construction d'assemblages accordables redox (**Figure 21**)^{60,69-72}.

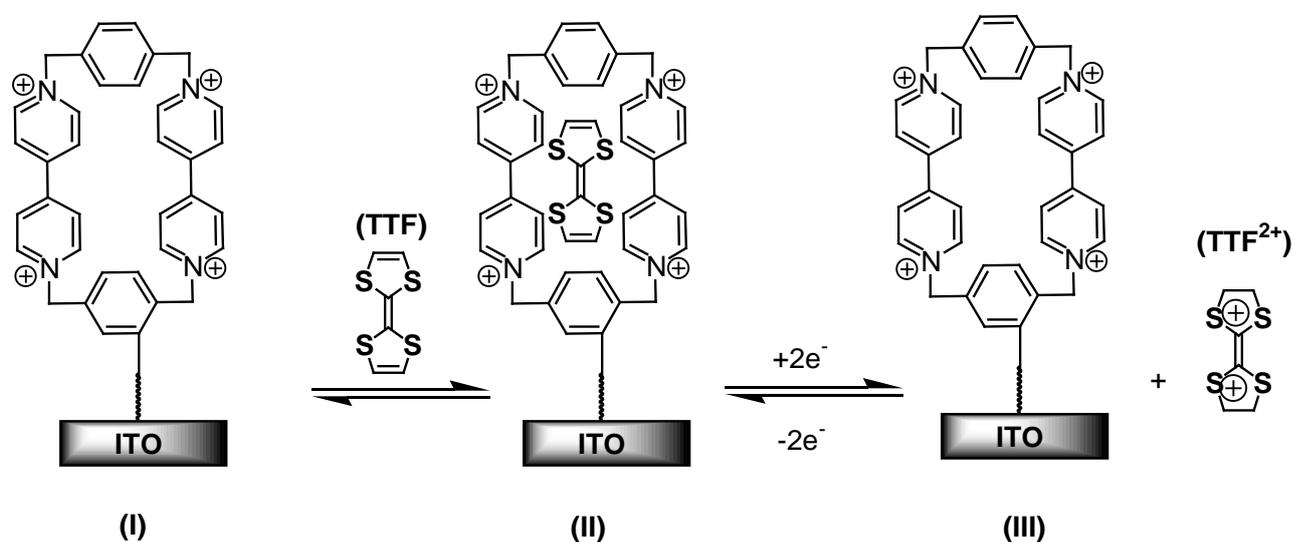


Figure 21 : Illustration schématique de l'interaction d'alcyne-cyclophane « hôte » greffé sur la surface d'ITO avec la molécule « invitée » de TTF avant et après oxydation chimique de TTF avec $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$.

IV.1. Spectroscopie UV-vis

Dans un premier temps, nous avons enregistré les spectres UV-vis en solution, dans l'acétonitrile, du complexe « hôte-invité » $\text{CBPQT}^{4+}/\text{TTF}$ et de ses constituants pris chacun seul afin de déterminer la position des bandes d'absorption de l'alcynylcyclophane et de TTF seuls et aussi du complexe hôte-invité $\text{CBPQT}^{4+}/\text{TTF}$ (**Figure 22**).

Pris seul, l'alcynylcyclophane ne présente pas de bande d'absorption dans l'UV-vis. Par ailleurs, le tétrathiafulvalène (TTF) seul en solution dans l'acétonitrile absorbe à $\lambda_{\text{max}} = 447$ nm.

L'addition de TTF à CBPQT^{4+} donne un spectre bien différent de ceux des composés pris chacun seul. Le pic de TTF à 447 nm voit son intensité diminuée et on observe l'apparition d'une bande d'absorption à environ 870 nm. Cette bande correspond à la formation du complexe hôte-invité $\text{CBPQT}^{4+}/\text{TTF}$. Ce changement est dû à la perturbation du niveau d'énergie électronique de l'invité causée par les interactions directes avec l'hôte. Ainsi le maximum d'absorption de TTF est déplacé vers des longueurs d'onde plus élevées. Cela suggère une transition $\pi-\pi^*$ correspondant à un transfert de charge intramoléculaire du TTF vers CBPQT^{4+} .

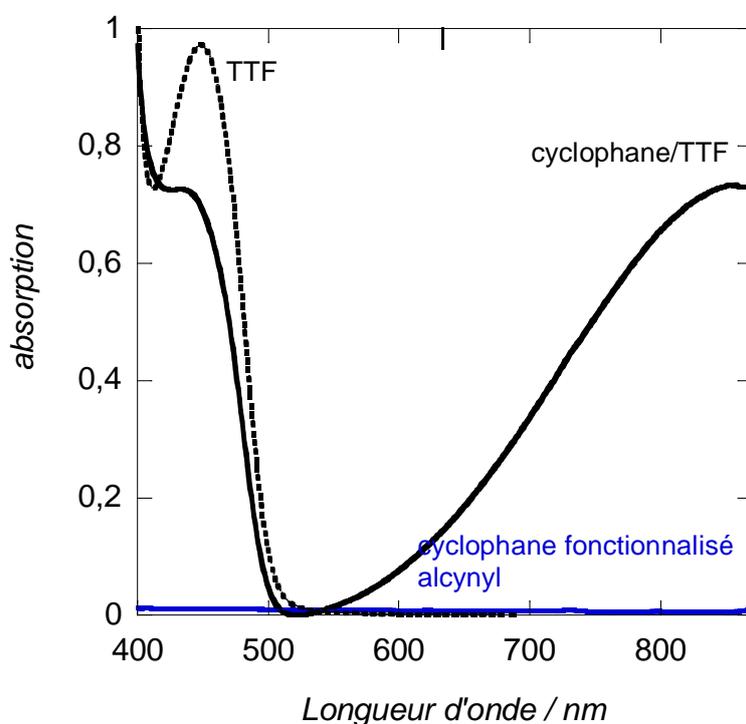


Figure 22: Spectres UV-vis d'une solution de l'alcynylcyclophane CBPQT^{4+} (—) et TTF (---) dans l'acétonitrile et après addition de TTF pour former le complexe hôte-invité $\text{CBPQT}^{4+}/\text{TTF}$ (—).

Ensuite, nous avons exploité la faculté de TTF à former facilement des complexes redox accordables avec CBPQT^{4+} comme moyen de modifier spécifiquement et réversiblement une surface par complexation avec des unités de CBPQT^{4+} confinées en surface. La **figure 22** montre les spectres UV-vis d'une interface d'ITO (20 nm)/Au NSs/ITO modifiée avec CBPQT^{4+} avant et après immersion dans une solution de TTF (1 mM) pour 20 min et après oxydation de TTF avec $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$.

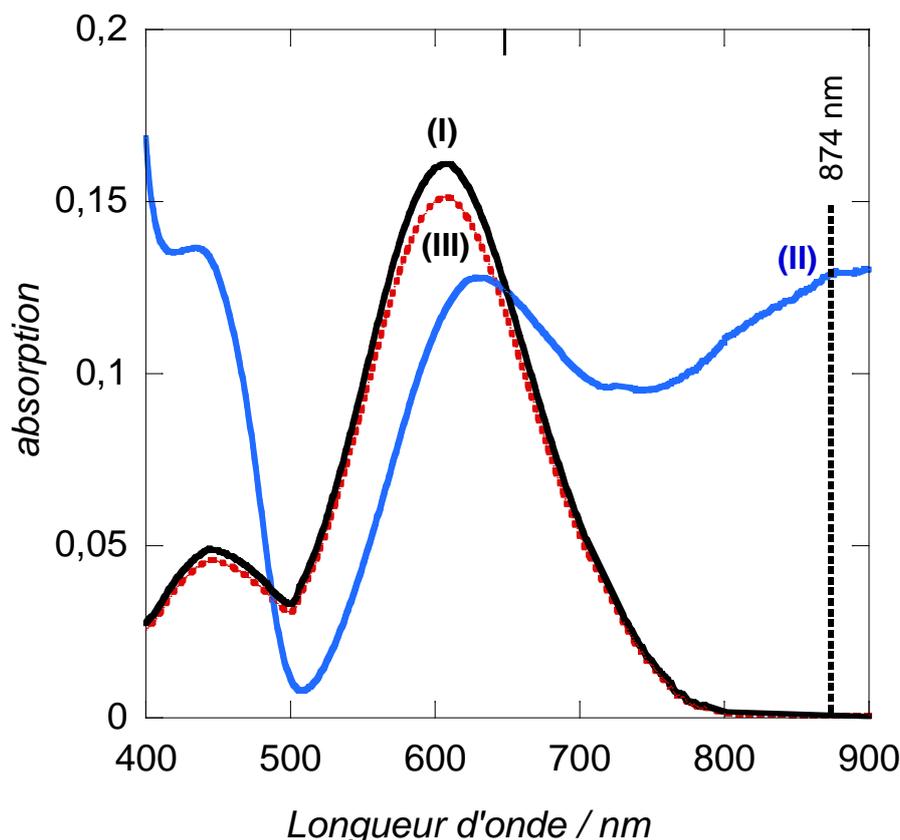


Figure 23 : Spectres UV-vis d'interfaces ITO (20 nm)/Au NSs/ITO modifiées avec CBPQT^{4+} dans l'acétonitrile: (I) avant, (II) après addition de TTF et (III) après oxydation chimique de TTF avec $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$.

Le spectre LSPR d'une interface ITO (20 nm)/Au NSs/ITO modifiée par CBPQT^{4+} montre un pic LSPR à λ_{LSPR} à 607 nm. Après addition de TTF, une bande large d'absorption située à environ $\lambda=874$ nm est observée. Elle indique la formation du système pseudorotaxane TTF/ CBPQT^{4+} ⁶⁹. En outre, un décalage vers les grandes longueurs d'onde de ≈ 22 nm dans la position du pic LSPR est observé (λ_{LSPR} à 639 nm). Ce déplacement du pic LSPR concorde avec l'augmentation de l'indice de réfraction du milieu environnant⁷¹.

IV.2. Voltammétrie cyclique

Pour une meilleure démonstration de la capacité de l'interface fonctionnalisée par CBPQT^{4+} à se lier au TTF, le cyclovoltammogramme de l'interface ITO (20 nm)/Au NSs/ITO modifiée avec des unités de CBPQT^{4+} après addition de TTF est enregistré (**Figure 24**). Le voltammogramme cyclique indique que la première vague de réduction de l'unité de CBPQT^{4+} est décalée d'environ -20 mV après addition de TTF. Cela est, vraisemblablement, dû aux interactions donneur-accepteur résultant de la formation du complexe. Des résultats similaires ont été rapportés par Stoddart *et al*⁴³ pour le système {[2]-[bis-*p*-phénylène-34-crown-10]-[bis-bipyridinium bixylène cyclophane]catenane}[PF₆] ([{2]-[BPP34C10]-[BBIPYBIXYCY]catenane}[PF₆]).

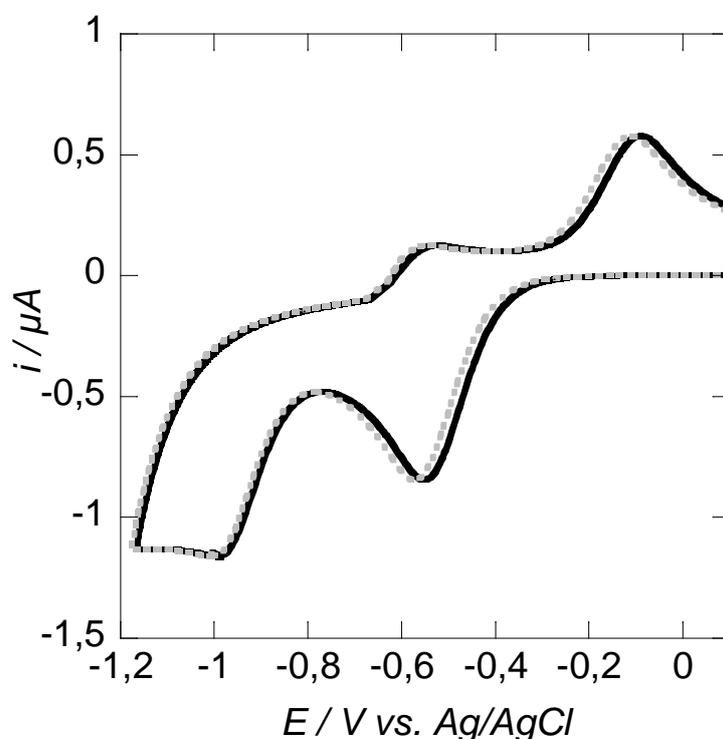


Figure 24: Voltammétrie cyclique de l'interface d'ITO (20 nm)/Au NSs/ITO modifiée avec le cyclophane (-) et après addition de TTF 0.1 μM (- - -) dans une solution de 0.1 M $\text{TBAF}_6/\text{acétonitrile}$: $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $A = 0.04 \text{ cm}^2$.

IV.3. Etude de la réversibilité du complexe

Nous avons ensuite étudié la réversibilité du complexe en effectuant l'oxydation chimique des unités de TTF avec $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ ^{73,74}.

L'oxydation chimique de TTF est suivie par immersion de l'interface modifiée par le complexe dans une solution de $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ (1mM) dans l'acétonitrile pour 20 min. Le spectre UV-vis enregistré montre un décalage du pic LSPR vers les petites longueurs d'onde, dû à la diminution de l'indice de réfraction du milieu environnant suite à une perte de molécules de TTF⁷¹. En effet, on retrouve la position initiale du pic LSPR. Cela suggère le détachement des unités de TTF des unités de CBPQT^{4+} . Cela est, vraisemblablement, dû à la répulsion électrostatique de l'anneau de CBPQT^{4+} et des unités de TTF oxydées (TTF^{2+}). Le relargage des molécules de TTF est confirmé par l'absence de la bande d'absorption du complexe hôte-invité à 874 nm en UV-vis. Ceci confirme le fait que dans le cas du complexe hôte-invité $\text{CBPQT}^{4+}/\text{TTF}$, les liaisons sont faibles contrairement aux liaisons covalentes car elles sont de nature électrostatique.

Les propriétés plasmoniques de l'interface d'ITO/Au NSs/ITO modifiée avec l'alcyne/cyclophane peuvent être modifiées par complexation de CBPQT^{4+} qui joue le rôle d'accepteur d'électrons avec TTF (donneur d'électrons). L'oxydation de TTF avec $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ permet de retrouver l'interface d'ITO/An NSs/ITO modifiée par CBPQT^{4+} .

La formation et la rupture du complexe $\text{CBPQT}^{4+}/\text{TTF}$ utilisant $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ peuvent être effectuées plusieurs fois sans dégradation du signal LSPR et sans variation significative de la position du pic LSPR (**Figure 25**). Ceci démontre que le complexe hôte-invité $\text{CBPQT}^{4+}/\text{TTF}$ que nous avons étudié dans ce travail est réversible.

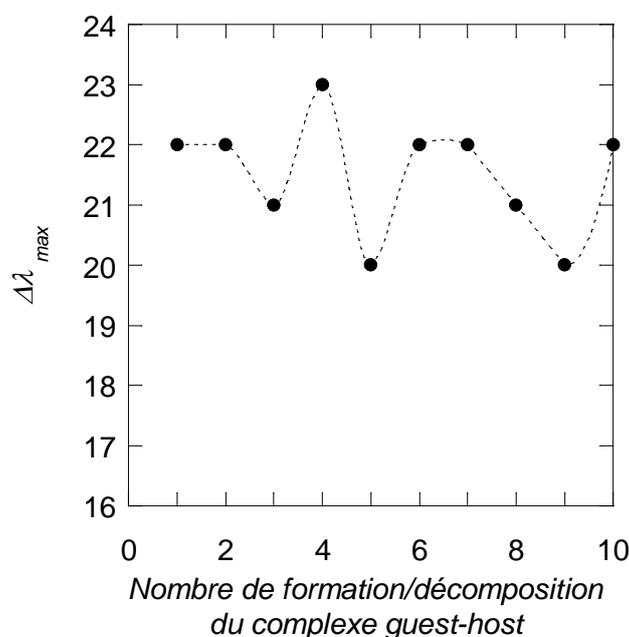


Figure 25 : Variation de λ_{\max} durant plusieurs cycles de complexation/décomplexation du complexe $\text{CBPQT}^{4+}/\text{TTF}$.

V. Conclusion

Nous avons démontré que la chimie par « click » est une méthode versatile pour greffer de manière covalente CBPQT⁴⁺ fonctionnalisé alcynyl à une interface ITO/Au NSs/ITO terminée azide. Les différentes étapes de fonctionnalisation conduisant à l'immobilisation de motifs CBPQT⁴⁺ sont caractérisées par différentes techniques telles que l'XPS, des mesures d'angle de contact, la voltammétrie cyclique et la spectrophotométrie UV-visible.

Les interfaces ont été utilisées pour démontrer la possibilité d'enregistrer la formation et la rupture du complexe hôte-invité CBPQT⁴⁺/TTF utilisant la résonance des plasmons de surface localisés (LSPR).

La capture et le relargage des molécules de TTF peuvent potentiellement être utilisés pour programmer des interfaces LSPR à capturer et à relarguer sélectivement des espèces spécifiques (exemple de biomolécules fonctionnalisées avec TTF) à partir d'un mélange complexe. Les applications de telles interfaces plasmoniques « accordables » sont très vastes. En outre, hormis la LSPR, d'autres techniques de détection comme les transducteurs à microbalance en quartz (QCM)⁷⁵ permettent ce type d'études en élargissant le champ d'application de la chimie de surface développée dans ce travail.

VI. Références bibliographiques

- (1) A. J. Haes; S. Zou; G. C. Schatz; R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6961.
- (2) C. R. Yonzon; D. A. Stuart; X. Zhang; A. D. McFarland; C.L. Haynes; R.P. Van Duyne, *Talanta* **2005**, *67*, 438.
- (3) Y. Li; G. Shi, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23787.
- (4) J. Zhang; M. Kambayashi; M. Oyama, *Electrochem. Commun.* **2004**, *6*, 683.
- (5) S. Szunerits; M. R. Das; R. Boukherroub, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8239.
- (6) E. Galopin; A. Noual; J. Niedziółka-Jönsson; M. Jönsson-Niedziółka; A. Akjouj; Y. Pennec; B. Djafari-Rouhani; R. Boukherroub; S. Szunerits, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15921.
- (7) I. Ruach-Nir; T. A. Bendikov; I. Doron-Mor; Z. Barkay; A. Vaskevich; I. Rubinstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 84.
- (8) M. Dribek, *Thèse de Doctorat de l'Université de Rennes 1 (France)*, **Décembre 2010**.
- (9) A. D. Bruyne, *PhD thesis, Université Libre de Bruxelles (Belgique)*, **1996**.
- (10) R. G. Nuzzo; B. R. Zegarski; L. H. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 733.
- (11) G. Barbillon, *Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Troyes (France)*, **2007**.
- (12) J. L. Shepherd; A. Kell; E. Cheung; C. W. Sinclair; M. S. Workentin; D. Bizzotto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8329.
- (13) M. Manesse; R. Sanjines; V. Stambouli; C. Jorel; B. Pelissier; M. Pisarek; R. Boukherroub; S. Szunerits, *Langmuir* **2009**, *25*, 8036.
- (14) V. G. Praig; G. Piret; M. Manesse; X. Castel; R. Boukherroub; S. Szunerits, *Electrochem. Acta* **2008**, *53*, 7838.
- (15) S. Szunerits; Y. Coffinier; S. Janel; R. Boukherroub, *Langmuir* **2006**, *22*, 10716.
- (16) J. Beigbeder, *Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III (France)*, **Novembre 2009**.
- (17) S. Szunerits; X. Castel; R. Boukherroub, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 10883.
- (18) S. Szunerits; X. Castel; R. Boukherroub, *J. Phys. Chem C* **2008**, *112*, 15813.
- (19) J. Niedziółka-Jönsson; F. Barka; X. Castel; M. Pisarek; N. Bezzi; R. Boukherroub; S. Szunerits, *Langmuir* **2010**, *26*, 4266.
- (20) G. Legeay; X. Castel; R. Benzerga; R. Pinel, *J. Phys. Stat. Sol. (C)* **2008**, *5*, 3248.

- (21) G. Legeay, *Thèse de Doctorat de l'Université de Rennes 1(France)*, **Janvier 2011**.
- (22) F. Barka-Bouaifel ; J. Niedziolka-Jönson; X. Castel; O. Saison; A. Akjouj; Y. Pennec; B. Djafari-Rouhani; P. Woisel; J. Lyskawa; L. Sambe; G. Cooke; N. Bezzi; R. Boukherroub; S. Szunerits, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3006.
- (23) P. K. Jain; W. Huang; M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 2080.
- (24) L. Gunnarsson; T. Rindzevicius; J. Prikulis; B. Kasemo; M. Kall; S. Zou; G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1079.
- (25) L. C. T. Shoute; A. J. Bergen; A. M. Mamoud; K. D. Harris; R. L. McCreery, *Appl. Spectros.* **2009**, *63*, 133.
- (26) K. J. McKenzie; J. Niedziolka; C. A. Paddon; F. Marken; E. Rozniecka; M. Opallo, *Analyst* **2004**, *129*, 1181.
- (27) C. P. Collier; R. J. Saykally; J. J. Shiang; S. E. Henrichs; J. R. Heath, *Science* **1997**, *277*, 1978.
- (28) J. Gun; J. Sagiv, *J. Colloid Interf. Sci.* **1986**, *112*, 457.
- (29) S. R. Wasserman; Y. T. Tao; G. M. Whitesides, *Langmuir* **1989**, *5*, 1074.
- (30) E. Sabatani; I. Rubinstein; R. Maoz; J. Sagiv, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *219*, 365.
- (31) C. D. Bain; H. A. Biebuyck; G. M. Whitesides, *Langmuir* **1989**, *5*, 723.
- (32) M. Mikolajczyk; P. Kielbasinski, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 233.
- (33) C. A. G. N. Montalbetti; V. Falque, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 10827.
- (34) H. C. Kolb; M. G. Finn; K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- (35) M. R. Das; M. Wang; S. Szunerits; L. Gengembre; R. Boukherroub, *Chem. Commun.* **2009**, 2753.
- (36) V. V. Rostovtsev; L. G. Green; V. V. Fokin; K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596.
- (37) F. Zhang; M. P. Srinivasan, *Langmuir* **2004**, *20*, 2309.
- (38) J. P. Collman; N. K. Devaraj; C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **2004**, *20*, 1051.
- (39) E. R. Kay; D. A. Leigh; F. Zerbetto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72.
- (40) M. J. Blanco; J. C. Chambron; M. C. Jiménez; J. P. Sauvage, *Top. Stereochem.* **2003**, *23*, 125.
- (41) D. H. Busch, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *249*, 1.

- (42) M. A. Olson; Y. Y. Botros; J. F. Stoddart, *Pure Appl. Chem.* **2010**, 82, 1569.
- (43) P. L. Anelli ; P. R. Ashton; R. Ballardini; V. Balzani; M. Delgado; M. T. Gandolfi; T. T. Goodnow; A. E. Kaifer; D. Philp; M. Pietraszkiewicz; L. Prodi; M. V. Reddington; M. V. Slawin; A. M. Z. Spencer; J. F. Stoddart; C. Vicent; D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 193.
- (44) Y. Luo; P. C. Collier; J. O. Jeppesen; K. A. Nielsen; E. Delonno; G. Ho; J. Perkins; H.-R. Tseng; T. Yamamoto; J. F. Stoddart; J. R. Heath, *Chem. Phys. Chem.* **2002**, 3, 519.
- (45) A. Castaings, *Thèse de Doctorat de l'Université de Grenoble I(France)*, **Décembre 2006**.
- (46) J. J. Davis; G. A. Orlowski; H. Rahman; P. D. Beer, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 54.
- (47) T. Lu; L. Zhang; G. W. Gokel; A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2542.
- (48) A. B. Braunschweiger; B. H. Northrop; J. Fraser Stoddart, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 32.
- (49) T. D. Nguyen; I. Liu, S. S.; K. C.-F. Leung; J. F. Stoddart; J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 626.
- (50) T. Nguyen; H.-R. Tseng; P. C. Elestre; A. H. Flood; Y. Liu; J. I. Zink; J. F. Stoddart, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 10029.
- (51) A. S. Kumar; S. Saha; T. Takami; T. J. Huang; J. F. Stoddart; P. S. Weiss, *ACS Nano* **2010**, 4, 3697.
- (52) A. Coskun; P. J. Wesson; R. Klajn; A. Trabolsi; L. Fang; M. A. Olson; S. K. Dey; B. A. Grzybowski; J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4310.
- (53) R. Klajn; L. Fang; A. Coskun; M. A. Olson; P. J. Wesson; J. F. Stoddart; B. A. Grzybowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4233.
- (54) B. K. Juluri; A. S. Kumar; Y. Liu; T. Ye; Y.-W. Yang; A. H. Flood; L. Fang; J. F. Stoddart; P. S. Weiss; T. J. Huang, *ACS Nano* **2009**, 3, 291.
- (55) Y. Liu; A. H. Flood; P. A. Bonvallet; S. A. Vignon; B. Northrop; H.-R. Tseng; J. Jeppesen; T. J. Huang; B. Brough; M. Baller; S. Magonov; S. Solares; W. A. Goddard; C.-M. Ho; J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9745.
- (56) G. Cooke; L.M. Daniels; F. Cazier; J.F. Garety; S.G. Hewage; A. Parkin; G. Rabani; V.M. Rotello; C.C. Wilson; P. Woisel, *Tetrahedron* **2007**, 63, 11114.
- (57) G. Cooke; J. F. Garety; S. Marbruk; G. Rabani; V. M. Rotello; G. Surpateanu; P. Woisel; J. Lyskawa, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 783.
- (58) T. Ikeda; M. Higuchi; D. G. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9158.

- (59) D. L. Simone; T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9300.
- (60) B. C. Bunker; D. L. Huber; J. G. Kushmerick; T. Dunbar; M. Kelly; C. Matzke; J. Cao; J. O. Jeppesen; J. Perkins; A. H. Flood; J. F. Stoddart, *Langmuir* **2007**, *23*, 31.
- (61) M. Bria; J. Bigot; G. Cook; J. Lyskawa; G. Rabani; V. M. Rotello; P. Woisel, *Tetrahedron* **2009**, *1*, 400.
- (62) O. S. Miljanic; W. R. Dichtel; S. Mortezaei; J. F. Stoddart, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4835.
- (63) J. M. Spruell; W. R. Dichtel; J. R. Heath; J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4168.
- (64) J. N. Anker; W. Paige Hall; O. Lyandres; N. C. Shah; J. Zhao; R. P. Van Duyne, *Nature Mater.* **2008**, *7*, 442.
- (65) E. M. Larsson; J. Alegret; M. Kall; D.S. Sutherland, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1256.
- (66) G. V. Kalyushny; A. Vaskevich; M. A. Schneeweiss; I. Rubinstein, *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 3850.
- (67) J. Huang; H.-R. Tseng; L. Sha; W. Lu; B. Brough; A. H. Flood; B.-D. Yu; P. C. Celestre; J. P. Chang; J. F. Stoddart; C.-M. Ho, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2065.
- (68) S. Szunerits; V. G. Praig; M. Manesse; R. Boukherroub, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 195712.
- (69) G. Cooke; J.F. Garety; S.G. Hewage; G. Rabani; V.M. Rotello; P. Woisel, *Chem. Commun.* **2006**, 4119.
- (70) M. Bria; G. Cooke; A. Cooper; J. F. Garety; S. G. Hewage; M. Nutley; G. Rabani; P. Woisel, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 301.
- (71) Y. B. Zheng; Y.-W. Yang; L. Jensen; L. Fang; B. K. Juluri; A. H. Flood; P. S. Weiss; J. F. Stoddart; T. J. Huang, *Nano Lett.*, **2009**, *9*, 819.
- (72) J. M. Spruell; W. F. Paxton; J.-C. Olsen; D. Benitez; E. Tkatchouk; C. L. Stern; A. Trabolsi; D. C. Friedman; W. A. Goddard; J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11571.
- (73) J. Bigot; B. Charleux; G. Cooke; F. Delattre; D. Fournier; J. Lyskawa; L. Sambe; F. Stoffelbach; P. Woisel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10796.
- (74) Y.-L. Zhao; W. R. Dichtel; A. Trabolsi; S. Saha; I. Aprahamian; J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11294.
- (75) F. L. Dickert; A. Haunschild; V. Maune, *Sens. Actuat. B* **1993**, *12*, 169.

CHAPITRE III

Utilisation de surfaces LSPR à base de TiO_2 pour la photodégradation de la rhodamine B

I. Introduction

La planète terre est en grande partie recouverte d'un liquide qui fait son originalité : l'eau. Les réserves aquatiques terrestres se chiffrent à environ 14×10^{17} m³, dont 97,2 % sont contenus dans les mers et les océans. L'eau douce ne représente qu'une faible part de ce total (2,8 %). On estime que la terre en contient environ 39×10^{15} m³ répartis dans les glaciers, les lacs, les rivières, les réserves souterraines et l'atmosphère.

L'eau domestique, industrielle ou agricole se charge en polluants de nature diverse (composés organiques, composés minéraux en solution, matières colloïdales et particulaires, gaz dissouts). Elle doit être traitée en vue de sa réutilisation ou de son rejet dans le milieu naturel.

De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours de ces dernières décennies parmi lesquels les Techniques d'Oxydation Avancée (TOA), très intéressantes pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en CO₂ et autres composés minéraux tels que Cl⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, etc... La photocatalyse fait partie de ces TOA. C'est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un photocatalyseur solide et un rayonnement. Elle permet entre autre la dégradation de molécules en phase aqueuse ou gazeuse et a déjà prouvé son efficacité pour la minéralisation complète de nombreux polluants des eaux comme les pesticides ou les colorants.

Les photocatalyseurs à base de semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane (TiO₂) et l'oxyde de zinc (ZnO) ont été largement utilisés pour éliminer des polluants hautement toxiques et non biodégradables présents dans l'air et dans l'eau au cours de ces dernières décennies¹⁻³.

Le principe de la photocatalyse est basé sur la génération de photoélectrons (e⁻) dans la bande de conduction et des trous (h⁺) dans la bande de valence du semi-conducteur quand celui-ci est exposé à une lumière de longueur d'onde convenable. Les charges e⁻/h⁺ migrent à la surface du semi-conducteur où elles servent de sites redox pour la destruction de polluants adsorbés à la surface⁴. Des espèces radicalaires très oxydantes, comme les radicaux hydroxyles [•]OH, sont générées à la surface du semi-conducteur pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs et sont capables de dégrader toutes sortes de polluants.

L'activité photocatalytique est essentiellement contrôlée par quatre facteurs :

- i) la longueur d'onde de la lumière utilisée,
- ii) son intensité,
- iii) la vitesse de diffusion des charges photogénérées à la surface du semi-conducteur
- iv) la vitesse d'oxydation des polluants en surface.

Dans le cas de TiO₂, la structure du cristal aussi bien que la porosité du film et la quantité des groupes hydroxyles de la surface doivent être pris en considération^{5,6}.

Deux facteurs majeurs limitent, actuellement, l'extension de l'utilisation de TiO₂ comme photocatalyseur. TiO₂ est un oxyde semi-conducteur avec une grande énergie du gap 3,0-3,2 eV (415-380 nm). Ainsi, il utilise seulement, environ 3-4 % de la lumière visible et nécessite l'irradiation avec la lumière UV pour son utilisation comme photocatalyseur. L'autre facteur contraignant est la recombinaison rapide des paires (e⁻/h⁺) photogénérées⁷. Il a été rapporté que la présence de métaux nobles comme le Pt, l'Ag et l'Au sur la surface de TiO₂ pouvait réduire la vitesse de recombinaison et accroître l'activité photocatalytique^{2,7-14}.

D'autre part, l'utilisation de particules TiO₂ en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs : la séparation du catalyseur de l'eau traitée et le recyclage du TiO₂. La taille des particules de TiO₂ étant de l'ordre de 50 nm, le prix requis pour la séparation rend le procédé difficilement rentable à grande échelle. En effet, l'économie obtenue par l'énergie solaire ne compense pas les surcoûts occasionnés par la filtration du catalyseur.

Une des solutions à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié. Des travaux ont été réalisés ces dernières années entraînant d'une part l'utilisation de supports très variés (gel de silice, fibres optiques en quartz, fibre de verre, billes de verre, céramiques, etc...) et d'autre part le développement des méthodes de synthèse et de fixation du catalyseur sur un support solide.

En outre, il a été démontré que les propriétés de tout matériau composite dépendaient largement de la méthode de préparation, de la densité des particules métalliques, de leurs formes et des conditions de conservation^{7,15}.

Dans la majorité des travaux, ces métaux nobles sont déposés sur la surface du photocatalyseur. Ainsi, ces nanoparticules de métaux nobles sont exposées au problème d'oxydation. Pour cela, il est intéressant de les protéger en les recouvrant d'une couche mince de TiO₂. Hupp et *al.*¹⁶ ont étudié des substrats plasmoniques pour des applications aux

cellules solaires. Ils ont déposé des nanoparticules d'argent sur des lames d'oxyde d'indium dopé au fluor (FTO) et les ont protégées avec différentes couches minces de TiO₂ déposées par la technique de dépôt de couche atomique (ALD). Pour étudier la stabilité de ces substrats plasmoniques, les auteurs ont utilisé une solution corrosive de I⁻/I₃⁻ pour attaquer ces surfaces LSPR. Une protection optimale des nanoparticules d'argent est obtenue avec une couche de 7,7 nm de TiO₂ (300 cycles). Cette stabilité est démontrée par l'intensité du pic plasmonique qui reste inchangée, après 15 heures d'exposition à la solution corrosive de I⁻/I₃⁻.

D'un autre côté, la faible adhésion des nanoparticules de métaux nobles sur la majorité des oxydes inorganiques provoque leur agrégation une fois exposées aux analytes limitant ainsi l'utilisation de telles plateformes^{17,18}. Plusieurs groupes de recherche ont démontré que les nanostructures métalliques pouvaient être stabilisées en les recouvrant d'une couche mince de diélectrique comme SiO_x, ITO, etc...¹⁷⁻²⁵. Ces substrats plasmoniques hybrides montrent des bandes LSPR pour lesquelles λ_{\max} dépend de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du diélectrique qui recouvre les nanostructures métalliques^{19,21,26}. En outre, le déplacement de λ_{\max} dépend de l'épaisseur du diélectrique.

Dans ce travail, nous allons étudier la performance photocatalytique d'interfaces LSPR à base de TiO₂ irradiées à l'aide d'une lumière UV ou visible. Les interfaces utilisées sont formées par dépôt thermique d'une couche mince d'Or sur des substrats de quartz. Ensuite, ces substrats ont été recuits pendant 10 min à 800°C pour former des nanostructures d'Or. Ces dernières sont alors recouvertes d'une couche mince de dioxyde de titane en utilisant une pulvérisation cathodique. Les surfaces obtenues sont ensuite recuites à 600°C pendant 72 h pour obtenir la forme cristalline la plus photoactive de TiO₂ (anatase).

Nous nous sommes intéressés aux effets induits par deux paramètres :

- Epaisseur de la couche mince de TiO₂ (20-200 nm)
- Présence ou absence de nanostructures d'or

sur l'efficacité photocatalytique de substrats de TiO₂ déposés sur des lames de quartz sous irradiation UV ou visible.

II. Généralités sur le dioxyde de titane (TiO_2)

II.1. Structure cristallographique

En général, le dioxyde de titane est connu sous trois formes cristallographiques : l'anatase, la forme rutile et la brookite⁵. Parmi ces structures, les formes rutile et anatase sont les plus rencontrées et présentent toutes les deux une structure hexagonale (**Figure 1**).

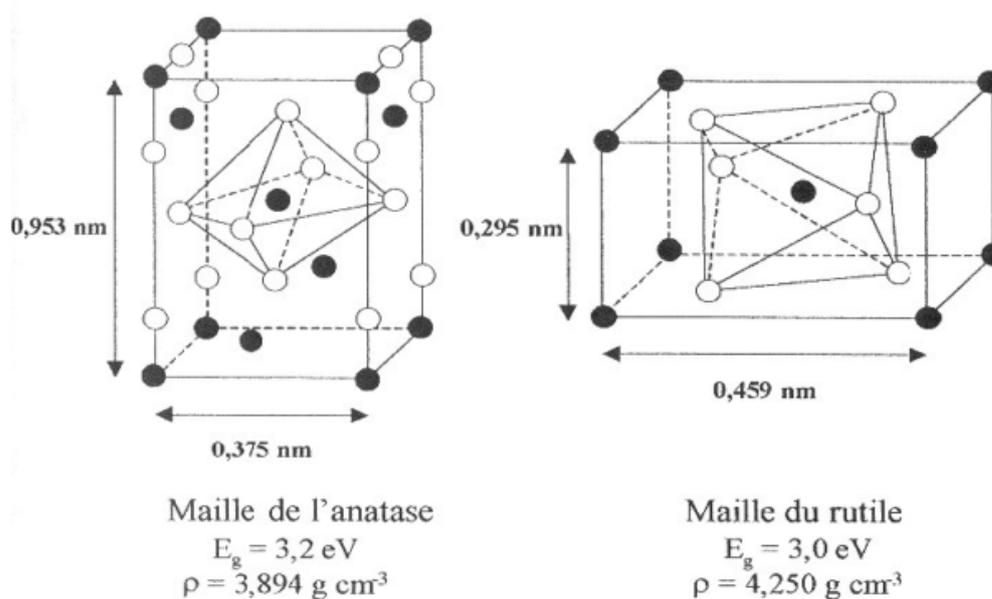


Figure 1 : Schéma de la maille élémentaire de la forme anatase et de la forme rutile.

Dans la forme rutile, les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase, ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti^{4+} occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO_6 s'enchainent en partageant des arêtes et des sommets. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de $1,969 \text{ \AA}$ dans la forme rutile et $1,93 \text{ \AA}$ dans l'anatase.

II.2. Facteurs influençant l'activité photocatalytique de TiO_2

II.2.1. Effet de la phase allotropique

La forme rutile est la phase la plus stable à haute température et dont l'énergie du gap optique est de $3,0 \text{ eV}$ (415 nm). La forme anatase, formée à plus basse température, montre une meilleure activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation de polluants organiques même si l'énergie de son gap optique est légèrement supérieure. Cette énergie est égale à $3,2 \text{ eV}$ (380 nm). Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres :

- la position de la bande de conduction,
- la mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO₂ sous l'effet de l'irradiation lumineuse,
- la surface spécifique, l'adsorption des espèces à décomposer, etc...

Des travaux réalisés dans ce sens ont montré que la durée de vie des paires d'électron-trou est plus élevée pour l'anatase que pour la forme rutile²⁷. La vitesse de recombinaison est significativement plus importante pour le rutile, ce qui ralentit la décomposition des polluants en ralentissant la formation des espèces oxydantes responsables de la minéralisation des molécules organiques adsorbées à la surface du semi-conducteur.

II.2.2. Effet de la présence ou de l'absence d'un support pour le catalyseur

La photocatalyse peut s'appliquer en phase gazeuse ou en solution et peut utiliser le catalyseur sous forme de particules en suspension ou sur un support.

En général, les catalyseurs sous forme de particules en suspension montrent une meilleure efficacité par rapport aux catalyseurs immobilisés sur des supports solides^{12,28}. La taille des particules a une influence sur sa surface spécifique et sa dispersion en solution. En réduisant la taille des nanoparticules, on augmente la surface de contact et on améliore la dispersion de la poudre en solution. Ainsi les interactions photons/catalyseur/polluant sont favorisées²⁹⁻³¹.

Cependant, ce procédé nécessite des étapes supplémentaires car après la minéralisation du polluant, une étape de filtration est indispensable pour récupérer le catalyseur resté dans la solution dépolluée. Ceci augmente la durée globale du traitement et par conséquent le coût de l'installation. En outre, l'utilisation de particules en suspension dans les systèmes de purification de l'air peut provoquer des problèmes respiratoires si la filtration est inefficace³².

Pour toutes ces raisons, la recherche s'est orientée vers des systèmes à catalyseur supporté sous forme de couches minces.

II.2.3. Effet de la méthode d'élaboration

Plusieurs techniques ont été utilisées pour préparer des couches minces de TiO₂: PVD (déposition physique en phase vapeur), PECVD (déposition chimique en phase vapeur à assistance plasma), APCVD (déposition chimique en phase vapeur à pression atmosphérique), spray pyrolysis, dépôt en phase liquide, etc...

Néanmoins, la majorité des couches minces de TiO₂ sont préparées en utilisant des processus chimiques par voie humide comme les méthodes sol-gel^{11,33,34}.

Chaque procédé a des avantages comme le coût, la facilité de mise en œuvre, le contrôle du procédé et le chercheur choisit la méthode d'élaboration selon ses objectifs.

Une étude comparative de l'activité photocatalytique de films de TiO₂ sur du verre élaborés par différentes méthodes :

- croissance des films sur substrats plans à basse pression (LPCVD),
- déposition chimique en phase vapeur (PVD),
- déposition layer infiltration par déposition chimique en phase vapeur (DLI-CVD) a montré que les méthodes LPCVD et PVD sont les plus efficaces pour différentes épaisseurs de film³².

Dans notre cas, les méthodes de pulvérisation présentent quelques avantages par rapport aux processus chimiques, notamment le contrôle facile de l'épaisseur du film et ces méthodes sont largement employées^{35,36}.

Partie expérimentale

III. Préparation de surfaces plasmoniques à base de TiO₂

La préparation des interfaces LSPR à base de TiO₂ est réalisée en trois étapes : dépôt de nanostructures métalliques d'or (Au NSs) sur des lames de quartz par évaporation thermique, dépôt d'une couche mince de TiO₂ par pulvérisation cathodique sur les nanostructures d'or et enfin recuit des substrats LSPR.

III.1. Formation de nanostructures d'or sur quartz (Au NSs/quartz)

Des lames de quartz de dimensions : 20 x 50 x 1 mm³ sont d'abord nettoyées dans un bain ultrasonique d'acétone, d'isopropanol puis d'eau déionisée. Elles sont ensuite séchées sous flux d'azote et introduites dans un mélange piranha (mélange de H₂SO₄/H₂O₂) pour éliminer toutes traces d'impuretés et de matières organiques. Elles sont finalement rincées plusieurs fois à l'eau et séchées sous flux d'azote.

Les lames de quartz propres sont alors introduites dans une chambre d'évaporation utilisant un bati MEB 550 S (Plassys, France) pour y déposer un film mince de 4 nm d'or. Un démouillage de ce film mince est effectué par recuit thermique à 800°C pendant 10 minutes sous atmosphère d'azote (recuit rapide dans un four Jipelec Jet First 100). Ce recuit permet d'obtenir des nanostructures d'or de forme circulaire^{21,23}.

III.2. Dépôt de couches minces de TiO₂

Nous avons ensuite utilisé la pulvérisation cathodique décrite en annexe et utilisant les paramètres publiés par Vancoppenole *et al.*³⁷ pour déposer une couche mince de TiO₂ sur des substrats de quartz et sur des substrats d’Au NSs/quartz. Ces dépôts ont été effectués au laboratoire de Plasma Couches Minces (LPCM) de l’Institut des Matériaux Jean Rouxel (Nantes).

Nous avons obtenu à l’issue de cette étape de préparation des interfaces sans nanostructures d’or, à savoir des substrats de TiO₂ de différentes épaisseurs (20, 50, 100 et 200 nm) sur du quartz (**Figure 2A**) et des interfaces LSPR de différentes épaisseurs de TiO₂ (20, 50, 100 et 200 nm) (**Figure 2B**).

III.3. Recuit des substrats de couches minces de TiO₂

Tous les échantillons de TiO₂ avec ou sans nanostructures d’or ont subi un recuit dans un four à moufle. Ils ont été chauffés à 600°C pendant 72 heures sous air avec une vitesse de chauffage de 6°C/min. Le refroidissement des échantillons a été réalisé avec une vitesse de décroissance de la température de 2°C/min. Le choix d’une faible vitesse permet d’éviter des fissures éventuelles sur les échantillons.

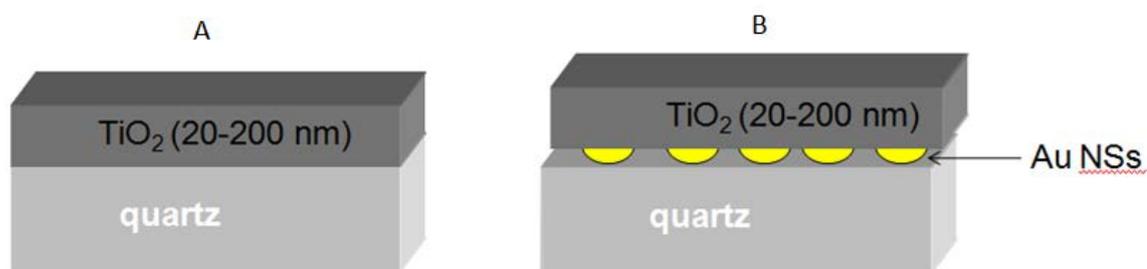


Figure 2: Représentation schématique des différentes interfaces étudiées dans ce travail : (A) lame de quartz recouverte d’une couche mince de TiO₂ d’épaisseur (20-200 nm), (B) lame de quartz sur laquelle sont déposées des nanostructures d’or recouvertes d’une couche mince de TiO₂ d’épaisseur (20-200 nm).

IV. Caractérisations

IV. 1. Caractérisation des interfaces quartz/TiO₂

Avant de tester l’activité photocatalytique des substrats de quartz recouverts de couches de différentes épaisseurs de TiO₂ vis-à-vis de la dégradation de la rhodamine B, ils ont été

caractérisés par différentes techniques incluant les observations au microscope électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) et la spectrophotométrie UV-vis. Ces techniques de caractérisation ont permis d'avoir accès aux caractéristiques morphologiques, cristallines et optiques des couches minces de TiO₂.

IV.1.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie permettant d'obtenir des images en relief avec une grande résolution, allant de 0,4 à 10 nm. Son principe est basé sur l'interaction électrons-matière. Dans une enceinte maintenue sous vide, un faisceau d'électrons produit par une cathode est dirigé puis focalisé sur la surface de l'échantillon à l'aide de lentilles magnétiques et de bobines de balayage. Suite à cette irradiation, l'échantillon réémet des électrons secondaires qui sont accélérés et redirigés vers un détecteur qui enregistre l'intensité du flux d'électrons. Celui-ci est directement lié à la topographie du point d'impact et à la nature de la surface en ce point. En balayant ainsi le faisceau incident sur la surface de l'échantillon, on arrive à faire sa cartographie.

Nous avons utilisé un MEB Ultra 55 (Zeiss) pour caractériser les différents substrats étudiés dans ce travail. **La figure 3** montre des images MEB de substrats de quartz recouverts d'une couche mince de TiO₂ de différentes épaisseurs. L'augmentation de l'épaisseur de TiO₂ de 20 à 200 nm conduit à une légère augmentation des cristallites de TiO₂ qui deviennent beaucoup plus visibles avec l'interface de 200 nm d'épaisseur³⁸.

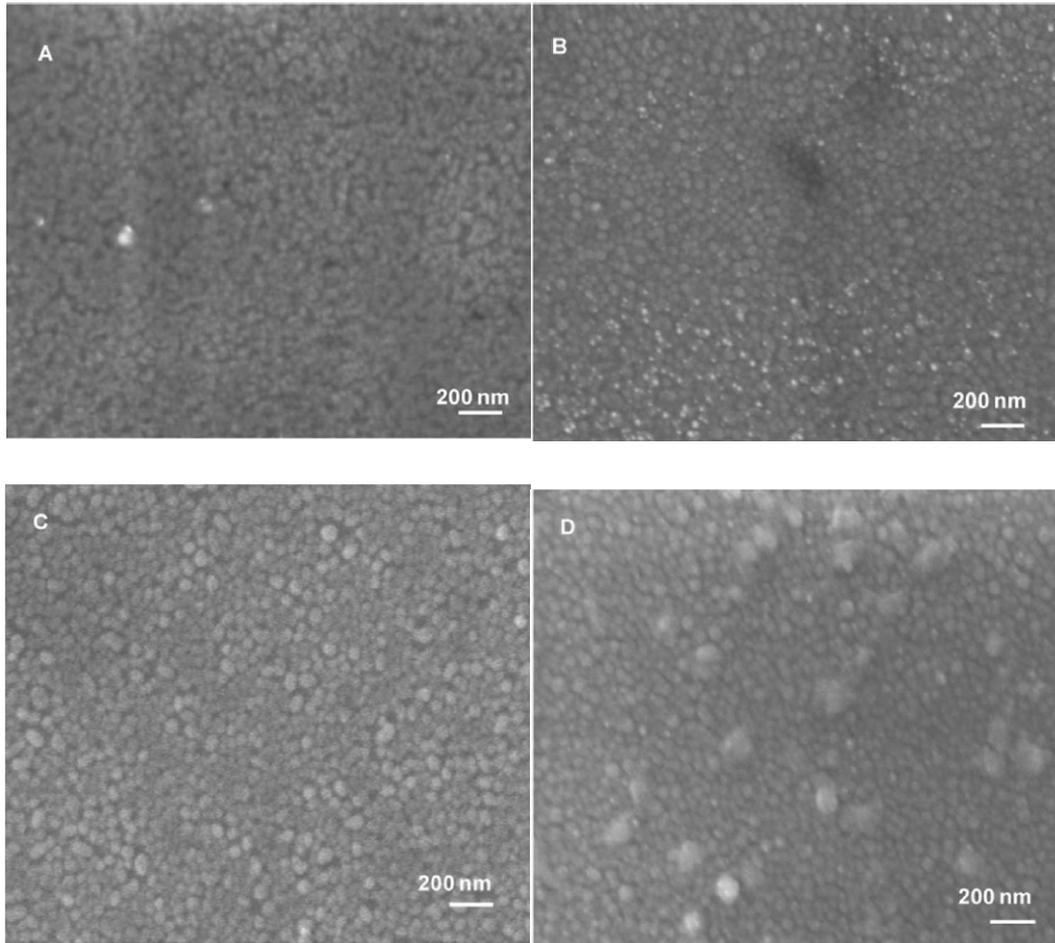


Figure 3: Images MEB de lames de quartz sur lesquelles sont déposées des couches minces de TiO₂ de différentes épaisseurs : 20 nm (A), 50 nm (B), 100 nm (C) et 200 nm (D).

IV.1.2. Diffraction des rayons (DRX)

La diffraction des rayons X est souvent utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet la détermination de la structure et de la phase cristalline des matériaux, de la taille et de l'orientation de leurs grains. Son principe est basé sur la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda \quad (\text{III.1})$$

(d_{hkl} : distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices (hkl)), θ : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié, n : ordre de la diffraction et λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X).

On obtient des diffractogrammes qui représentent l'intensité de photons diffractés en fonction de 2θ . Ainsi à l'aide des tables qui existent dans les bases de données informatiques (Powder

diffraction File PDF, joint committee in powder diffraction standards JCPDS, etc...), on peut identifier la phase et les paramètres de mailles correspondant à ces diffractogrammes.

Dans le cas des substrats de quartz recouverts de TiO_2 de différentes épaisseurs ($\text{TiO}_2/\text{quartz}$), les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre Seifert 3003 PTS et nous avons utilisé la raie $K_{\alpha 1}$ (0,15406 nm) d'une anticathode de cuivre pour générer des rayons X. Un balayage de l'angle 2θ a été effectué entre 10 et 80° avec un pas de $0,01^\circ$. Chaque étape d'acquisition a duré 4 s pour avoir un meilleur rapport signal/bruit de fond.

Après le recuit des échantillons de TiO_2 à 600°C pendant 72 heures, l'identification des pics est réalisée à l'aide des tables qui existent dans les bases de données informatiques (joint committee in powder diffraction standards JCPDS file 71-1167) relatives à la structure anatase de TiO_2 avec des paramètres de maille suivants : $a_0=b_0=0,37892$ nm et $c_0=0,9537$ nm.

La **figure 4** suivante montre les spectres de diffraction de rayons X du substrat de $\text{TiO}_2/\text{quartz}$ de 200 nm d'épaisseur, avant et après recuit à 600°C pendant 72 heures.

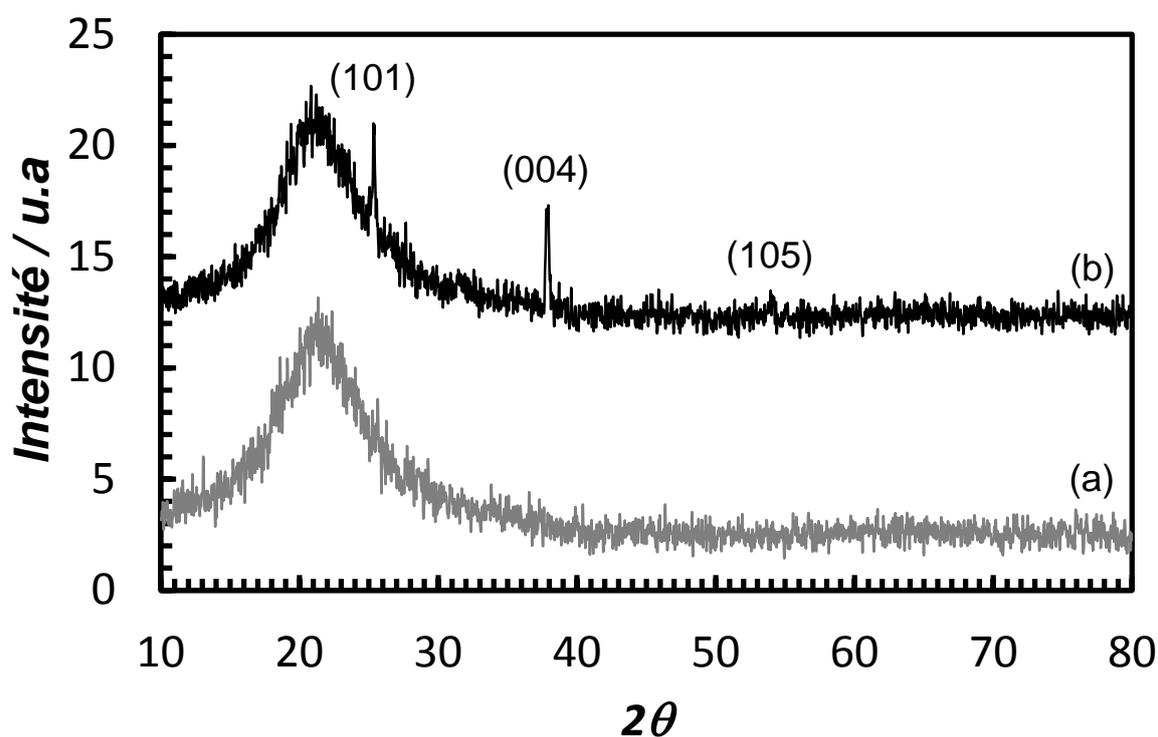


Figure 4: Spectres de diffraction de rayons X (DRX) d'un substrat $\text{TiO}_2/\text{quartz}$ de 200 nm d'épaisseur avant (a) et après recuit à 600°C pendant 72 heures (b).

Les spectres DRX vont nous permettre d'étudier la cristallinité des couches minces de TiO_2 déposées sur des lames de quartz. La comparaison des spectres (a) et (b) de la **figure 4** montre

une caractéristique commune aux substrats avant et après recuit. Une bosse de diffusion due au substrat de quartz apparaît à $2\theta \approx 21^\circ$.

- Sur la **figure 4a**, on constate qu'avec le substrat TiO₂/quartz, avant recuit, aucun pic de diffraction n'est détecté car il s'agit d'une structure amorphe.
- Après 72 heures de recuit à 600°C, l'apparition de réflexions (101), (004) et (105) résulte de la structure anatase formée après ce traitement thermique (**Figure 4b**).

En utilisant les positions des pics 2θ et la formule de Bragg, on peut retrouver les paramètres de maille de TiO₂ ($a=b=0,377$ nm et $c=0,949$ nm). Ces valeurs sont légèrement plus faibles que celles des données JCPDS. Ceci suggère l'existence d'une contrainte à laquelle sont soumises les couches minces de TiO₂.

IV.1.3. Spectrophotométrie UV-vis

La spectrophotométrie UV-vis a été utilisée pour mesurer la transmittance des couches minces de TiO₂/quartz.

La largeur de la bande interdite des couches minces constituées d'anatase a été déterminée en utilisant les résultats des spectres de transmittance des couches minces de TiO₂ d'épaisseur d déposées sur des lames de quartz.

Il a été rapporté dans plusieurs travaux publiés par différents groupes de recherche que des couches minces de TiO₂ présentant une transmittance optique importante dans le domaine du visible montrent une meilleure efficacité photocatalytique que celles qui ont une transmittance dans le domaine de l'UV^{39,40}.

La **figure 5** montre les spectres de transmittance de couches minces de TiO₂ d'épaisseurs (20, 50, 100 et 200 nm) déposées sur des lames de quartz (après correction du facteur de transmittance du substrat).

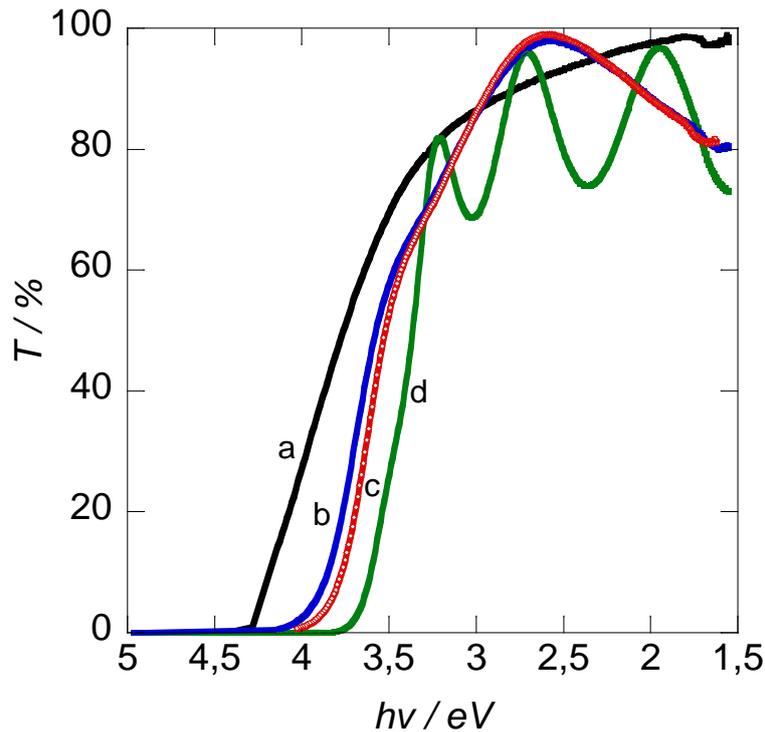


Figure 5: Spectres de transmittance de couches minces de TiO₂ de différentes épaisseurs déposées sur des lames de quartz : 20 nm (a), 50 nm (b), 100 nm (c), 200 nm (d) (après correction du facteur de transmittance du substrat).

Ces spectres montrent :

- Pour un substrat avec une couche mince de TiO₂ de 20 nm d'épaisseur, une absorption importante et une transmittance nulle pour des énergies supérieures à 4,3 eV (289 nm).
- Pour un substrat avec une couche mince de TiO₂ de 200 nm d'épaisseur, une absorption importante et une transmittance nulle pour des énergies supérieures à 3,5 eV (355 nm).

D'après ces résultats, la transmittance optique des couches minces de TiO₂/quartz montre un déplacement vers de faibles énergies (grandes longueurs d'onde) en augmentant l'épaisseur de la couche mince de TiO₂. Cela suggère un déplacement de la bande gap vers de faibles énergies donc vers de grandes longueurs d'onde⁴¹.

En lumière visible, le coefficient d'absorption est dérivé, en première approximation, de la transmittance (T) et de la réflectance (R) des films en utilisant l'équation suivante :

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha(\lambda)d}}{1-R^2 e^{-2\alpha(\lambda)d}} \quad (\text{III.2})$$

Le coefficient d'absorption α est influencé par la diffusion de la lumière et donc par la rugosité de la surface des couches. Ceci peut expliquer le caractère transparent des couches minces car la diffusion domine sur l'absorption de la lumière.

Dans le domaine UV, l'épaisseur du film est liée à la transmittance et au coefficient d'absorption par cette relation⁴² :

$$\ln(T) \approx -\alpha d \quad (\text{III.3})$$

En plus, la diminution abrupte de la transmittance des couches est due à l'absorption fondamentale de la lumière (**Figure 5**).

Elle correspond à des transitions entre les bandes comme l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Au-delà du seuil d'absorption fondamentale, le coefficient d'absorption suit une variation avec l'énergie de type :

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^m \quad (\text{III.4})$$

Où $h\nu$ est l'énergie des photons, E_g le gap optique et B une constante qui ne dépend pas de l'énergie, m caractérise l'absorption optique et vaut théoriquement 1/2, 2, 3/2 ou 3 pour des transitions directes permises, indirectes permises, directes non permises et indirectes non permises, respectivement⁴³. Nous avons utilisé la valeur m=2, qui correspond à une transition indirecte permise^{44,45} car TiO₂ anatase est un semi-conducteur à gap indirect. Il s'en suit :

$$\alpha h\nu^{1/2} = B^{1/2}(h\nu - E_g) = (\nu\alpha h)^{1/2} = A(h\nu - E_g) \quad (\text{III.5})$$

La **figure 6** montre la variation de la racine du coefficient d'absorption α multipliée par l'énergie $h\nu$, en fonction de l'énergie $h\nu$. Entre le domaine d'absorption fondamentale correspondant aux fortes énergies et le domaine de stabilisation correspondant aux faibles énergies, il y a une partie de variation linéaire. Cette partie linéaire correspond aux transitions optiques indirectes³². En l'extrapolant à $(\alpha.h\nu)^{1/2} = 0$, on obtient la valeur de (E_g) (**Figure 6**).

A partir de ces courbes, on peut déduire les valeurs de l'énergie du gap pour les différents substrats regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1: Variation de E_g des interfaces TiO₂/Au NSs/quartz en fonction de l'épaisseur de la couche de TiO₂.

Epaisseurs de TiO ₂ /nm	E _g /eV
20	3,2 ±0,02
50	3,3 ±0,03
100	3,3 ±0,03
200	3,3 ±0,03

Les valeurs de E_g des différents échantillons sont proches de la valeur connue de la phase anatase de TiO₂⁴⁵.

Aux plus faibles énergies, des queues Urbach sont observées sur chaque courbe (($\alpha \cdot hv$)^{1/2} en fonction de l'énergie. Elles proviennent de perturbations de niveaux d'énergies proches de la bande de conduction liées aux impuretés⁴⁴.

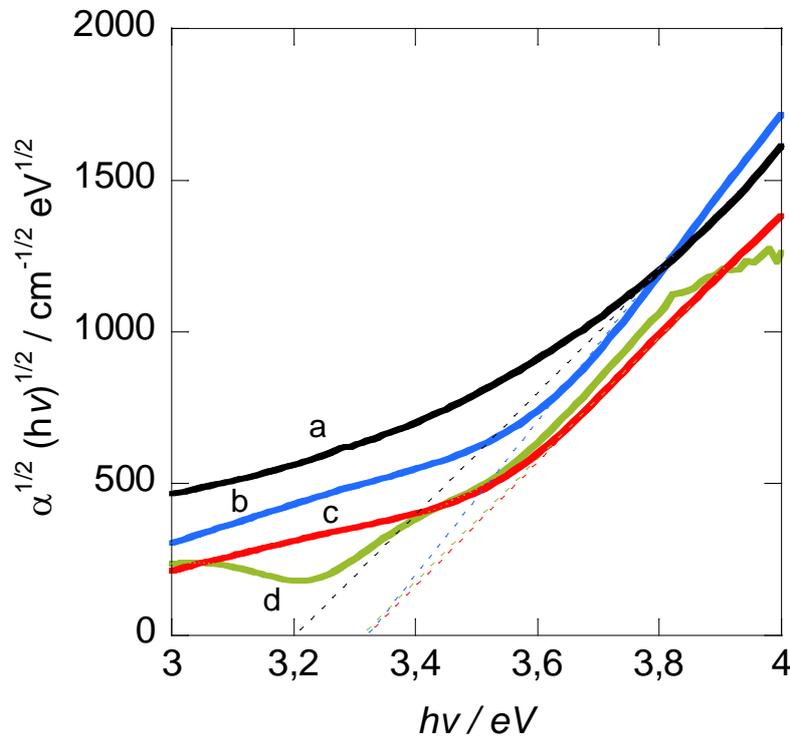


Figure 6 : Coefficient d'absorption multiplié par hv ($\alpha \cdot hv$)^{1/2} en fonction de l'énergie hv et largeurs des bandes interdites de couches minces de TiO₂/quartz : 20 nm (a), 50 nm (b), 100 nm (c), 200 nm (d).

IV.2. Caractérisation des interfaces LSPR de TiO₂/Au NSs/quartz

Dans ce travail, nous avons voulu vérifier si la présence de nanostructures d'or déposées sur un substrat de quartz et recouvertes d'une couche mince de TiO₂ (20, 50, 100 et 200 nm) peut améliorer l'activité photocatalytique des films minces de TiO₂ sous irradiation de la lumière UV ou visible. Pour cela, nous avons préparé des surfaces LSPR avec des nanostructures d'or recouvertes d'une couche mince de TiO₂.

Les nanostructures d'or ont été formées par dépôt d'un film de 4 nm d'or par évaporation thermique sur une lame de quartz propre. Un recuit à 800°C pendant 10 min conduit au démouillage de ce film et à la formation de nanostructures d'or. Les dimensions de ces NSs sont publiées récemment par Szunerits *et al.* : diamètre $d = 21 \pm 9$ nm, hauteur $h = 20 \pm 6$ nm et distance entre les nanoparticules $a = 9 \pm 4$ nm²². Les nanostructures d'or sur quartz ont été ensuite recouvertes d'une couche mince de TiO₂ (20-200 nm) en utilisant la technique de pulvérisation cathodique. Cette technique est très intéressante dans le cas où on désire obtenir des épaisseurs contrôlées. Le dépôt de la couche de TiO₂ est suivi d'un recuit à 600°C pendant 72 heures afin d'obtenir la forme anatase de l'oxyde de titane qui est plus photoactive que la forme rutile.

IV.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La **figure 7A** montre la morphologie des nanostructures d'or déposées sur quartz formées après démouillage d'un film de 4 nm d'or à 800°C pendant 10 minutes.

La **figure 7B** montre les nanostructures d'or sur quartz recouvertes d'un film mince de TiO₂ (100 nm d'épaisseur).

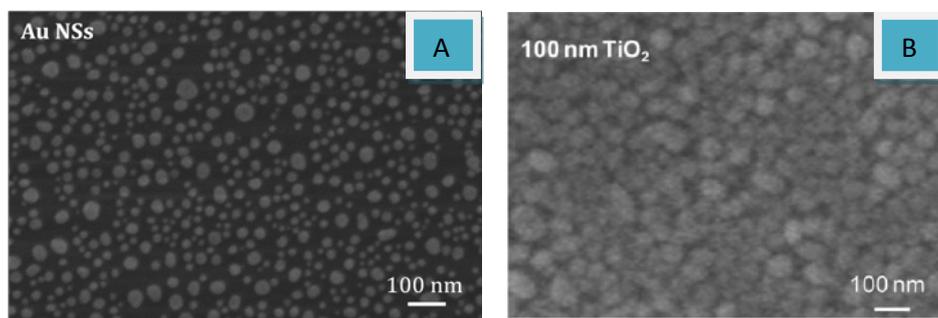


Figure 7: Image MEB de Au NSs déposées sur une lame de quartz par évaporation thermique d'un film de 4 nm d'or suivie d'un recuit à 800°C pendant 10 min avant (A) et après dépôt d'un film de TiO₂ de 100 nm d'épaisseur (B).

Aucune différence notable par rapport au substrat de quartz recouvert avec 100 nm de TiO₂ en absence de nanostructures d'or (Au NSs) n'est observée. La taille des cristallites d'oxyde de titane et leur forme restent comparables (**Figure 3**).

IV.2.2. Spectrophotométrie UV-vis

Les spectres d'absorption UV-visible des interfaces de TiO₂/Au NSs/quartz avec différentes épaisseurs de TiO₂ mesurés dans des cuves contenant de l'eau sont présentés sur la **figure 8**. L'incorporation de nanostructures d'or entre la surface de quartz et la couche mince de TiO₂ apporte une modification des spectres d'absorption par rapport à ceux des substrats de TiO₂/quartz. Les bandes d'absorption observées dans la gamme du visible (420-800 nm) sont dues à la résonance plasmonique des nanostructures d'or.

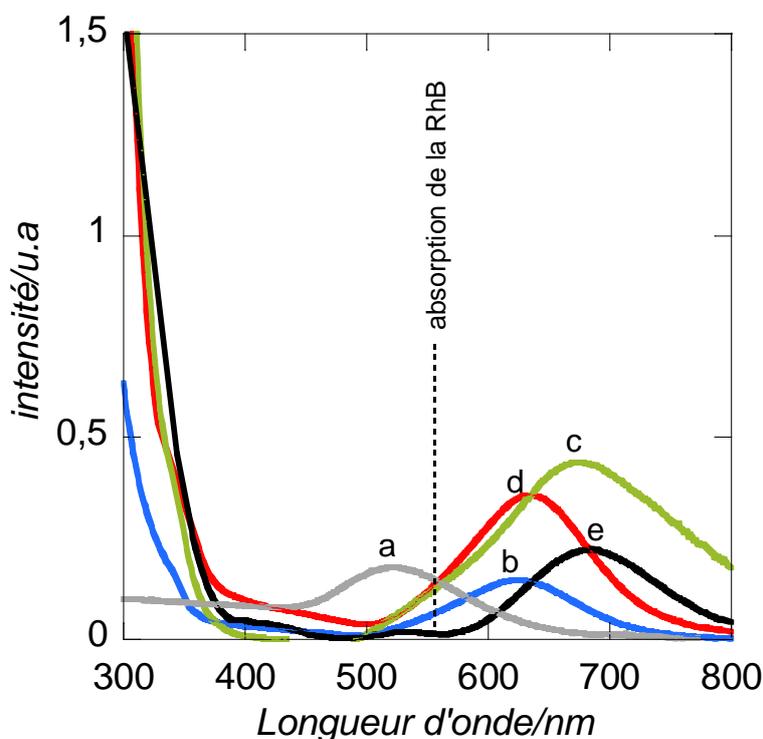


Figure 8: Spectres UV-vis de transmission d'interfaces TiO₂/Au NSs/quartz dans l'eau pour différentes épaisseurs de la couche mince de TiO₂ : 0 nm (a), 20 nm (b), 50 nm (c), 100 nm (d) et 200 nm (e).

En absence de la couche mince de TiO₂, l'interface Au NSs/quartz montre un signal LSPR avec un maximum de longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 520$ nm. Le signal LSPR montre un déplacement de λ_{max} vers de grandes longueurs d'onde quand les nanostructures d'or sont recouvertes avec du TiO₂. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus pour des interfaces

LSPR où les nanostructures d'or sont recouvertes d'une couche mince de SiO_x, d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), de diamant nanocristallin (NCD), etc...^{17,19-24}. Le **tableau 2** montre les longueurs d'onde λ_{\max} du signal LSPR pour différentes épaisseurs de la couche mince de TiO₂.

Les valeurs de λ_{\max} relevées des spectres d'absorption (**Figure 8**) et consignées dans le **tableau 2**, montrent que ces dernières oscillent entre 520 et 685 nm et dépendent de l'épaisseur de la couche de TiO₂. Une telle oscillation provient, probablement, des interactions des modes Fabry-Pérot établies à l'intérieur du diélectrique avec les plasmons des nanostructures d'or.

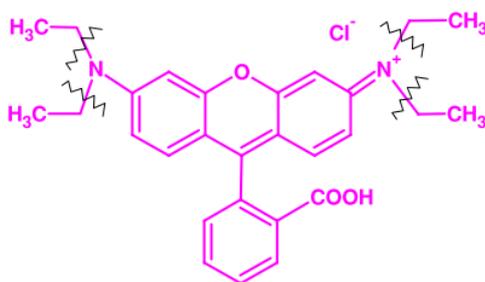
Tableau 2: Variation de λ_{\max} du signal LSPR enregistrée dans l'eau sur des interfaces TiO₂/Au NSs/quartz en fonction de l'épaisseur de la couche de TiO₂.

Epaisseurs de TiO ₂ /nm	λ_{\max} /nm
0	520
20	623
50	685
100	632
200	674

Pour des longueurs d'onde inférieures à 400 nm, la forte augmentation de l'intensité du signal optique est due à l'absorption de TiO₂.

V. Photodégradation de la rhodamine B

Plusieurs molécules organiques telles que le chlorophénol, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique, l'acétaldéhyde, le bleu de méthylène ont été utilisées comme molécule test dans les études photocatalytiques^{4,27,28,46}. Cependant, certaines récentes publications ont signalé que le bleu de méthylène n'était pas approprié à cause de la photo-absorption affectant la cinétique de dégradation photocatalytique⁴⁷. Dans plusieurs travaux, la rhodamine B est donc employée comme molécule test⁴⁸⁻⁵⁰. Sa structure est donnée ci-dessous :



Molécule de rhodamine B (RhB)

V.1. Mécanisme

Plusieurs travaux de recherche ont été consacrés aux études des mécanismes de photodégradation des produits organiques sous irradiation UV ou visible⁵⁰⁻⁵³.

En solution aqueuse, la dégradation photocatalytique de molécules organiques est assurée par des espèces actives produites en surface du semi-conducteur, TiO₂. Sous irradiation d'une lumière d'énergie supérieure ou égale à l'énergie du gap, des paires d'électron-trou sont formées avec un temps de vie très court et peuvent participer à des réactions chimiques³. Les électrons de la bande de conduction de TiO₂ peuvent réduire les molécules d'oxygène en anions superoxyde (O₂^{•-}), produisant en même temps des radicaux hydroxyles [•]OH et HO₂[•] qui vont oxyder les polluants organiques^{46,53}. En parallèle, à cause du potentiel oxydant fort des trous, une oxydation directe du polluant est possible.

La **figure 9** montre les mécanismes possibles selon qu'on utilise une irradiation UV ou visible.

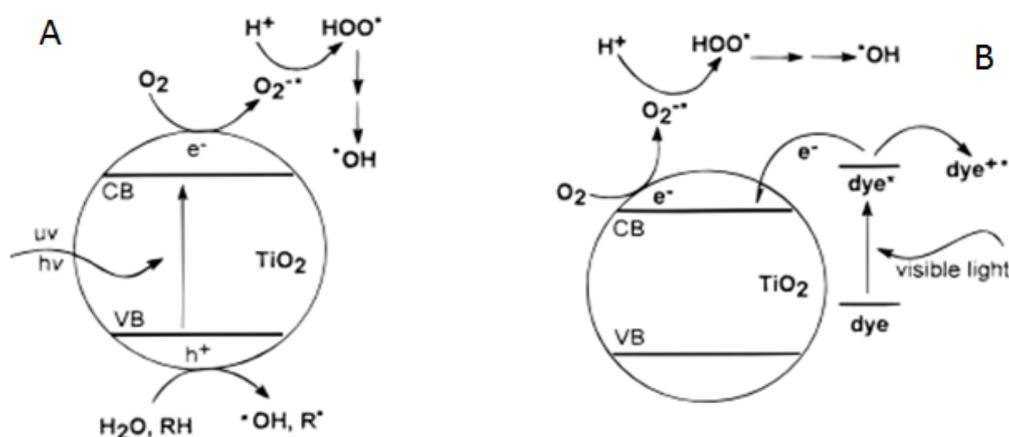
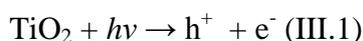
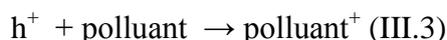


Figure 9 : Comparaison du mécanisme photocatalytique pour une irradiation UV de TiO₂ (A) et avec la voie auto-photo-sensibilisée sous illumination visible (B)⁵³.

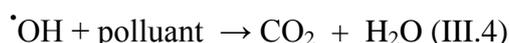
L'excitation de TiO₂ avec un rayonnement d'énergie supérieure ou égale à la largeur de sa bande interdite (3,2 eV), produit un trou dans la bande de valence (BV) et passage d'un électron dans la bande de conduction (BC) du semi-conducteur (**Figure 9 A**) :



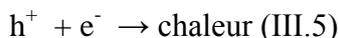
Les trous formés dans la bande de valence vont réagir avec l'eau et les polluants organiques adsorbés sur la surface de TiO₂ :



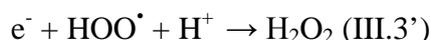
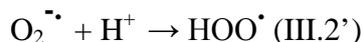
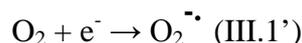
Les radicaux hydroxyles formés dans la réaction (III.2) participent également à la dégradation des polluants :



Il y a lieu de considérer aussi la réaction de recombinaison électron-trou dans le volume de la particule ou sur la surface :



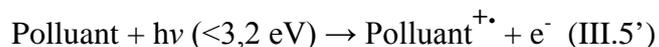
De même, les électrons passés dans la bande de conduction peuvent réagir avec des molécules d'oxygène pour donner l'anion radical superoxyde :



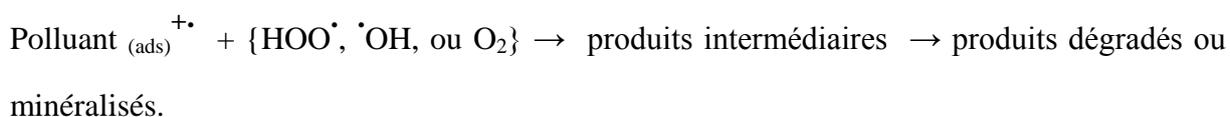
La photo-oxydation d'un produit organique RH, comme la rhodamine B, ou du radical R[•] correspondant peut s'effectuer selon cette succession de réactions :

RH ou R[•] + {O₂, O₂^{•-}, HOO[•], ou [•]OH} → produits intermédiaires → produits dégradés ou minéralisés.

Dans le cas de l'utilisation d'un rayonnement de longueur d'onde $\lambda > 420$ nm donc visible (d'énergie inférieure à la largeur de la bande interdite), la réaction est amorcée par l'excitation du polluant qui permet l'injection d'un électron dans la bande de conduction de TiO₂ (**Figure 9B**) :



Cet électron injecté dans la bande de conduction du semi-conducteur réagit avec une molécule d'O₂. Les réactions (1', 2', 3', et 4') peuvent alors avoir lieu. De même, les réactions successives suivantes peuvent se produire sur un polluant adsorbé :



Dans le cas de la RhB, la réaction de dégradation photocatalytique passe par des intermédiaires qui donnent des espèces mono-dééthylée, di-dééthylée, tri-dééthylée et tétra-dééthylée avant la dégradation de la molécule.

V.2. Efficacité photocatalytique

Pour évaluer l'efficacité des différentes interfaces vis-à-vis de la dégradation photocatalytique des molécules organiques, des expériences ont été effectuées en utilisant la rhodamine B comme modèle de polluant. Cette réaction de minéralisation a été suivie par spectrophotométrie UV-visible à des intervalles de temps réguliers.

L'efficacité de la photodégradation peut être déterminée par la variation de l'intensité d'absorption à la longueur d'onde $\lambda = 553$ nm caractéristique de la RhB et qui est proportionnelle à la concentration de la solution (loi de Beer-Lambert).

Dans le cas des solutions diluées en polluant ($C_0 < 10^{-3}$ mol. L⁻¹), comme le cas de notre étude ($C_0 = 5 \times 10^{-6}$ mol. L⁻¹), la réaction est du pseudo-premier ordre. Par conséquent l'absorbance de la solution de RhB est liée au temps (t) d'exposition à l'irradiation de longueur d'onde $\lambda = 365$ nm pour l'UV et $\lambda > 420$ nm pour le visible selon les relations (I.4) et (I.5).

La variation de $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$ en fonction du temps est une droite. La pente de cette dernière donne la constante de vitesse de premier ordre k_{app} .

Où : A_0 est l'absorbance initiale du polluant et A l'absorbance à l'instant t.

V.2.1. Substrats de TiO₂/quartz sans nanostructures d'or

V.2.1.1. Sous irradiation UV

La **figure 10** montre l'évolution des spectres d'absorption UV-vis d'une solution de 2 mL de rhodamine B de concentration initiale de 5 μM , seule ou en présence de TiO₂, en fonction du temps d'exposition à une lumière de longueur d'onde $\lambda = 365 \text{ nm}$ fournie par une lampe dont la puissance est de $0,5 \text{ W.cm}^{-2}$.

Nous avons d'abord irradié la solution de RhB seule. La variation de l'absorbance de cette solution à $\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$ en fonction du temps d'irradiation est donnée sur la **figure 10 A**. Nous constatons qu'en absence de photocatalyseur, seulement 10% de la solution est dégradé après 150 minutes d'irradiation.

Ensuite, nous avons refait la même expérience en effectuant l'irradiation de la solution de RhB en présence d'un substrat de TiO₂/quartz dont l'épaisseur de TiO₂ est de 100 nm. La diminution de l'absorbance à $\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$ de la RhB en fonction du temps d'exposition à la lumière UV est donnée sur la **figure 10 B**. Au bout de 150 minutes la quasi-totalité de la RhB contenue dans la solution est dégradée.

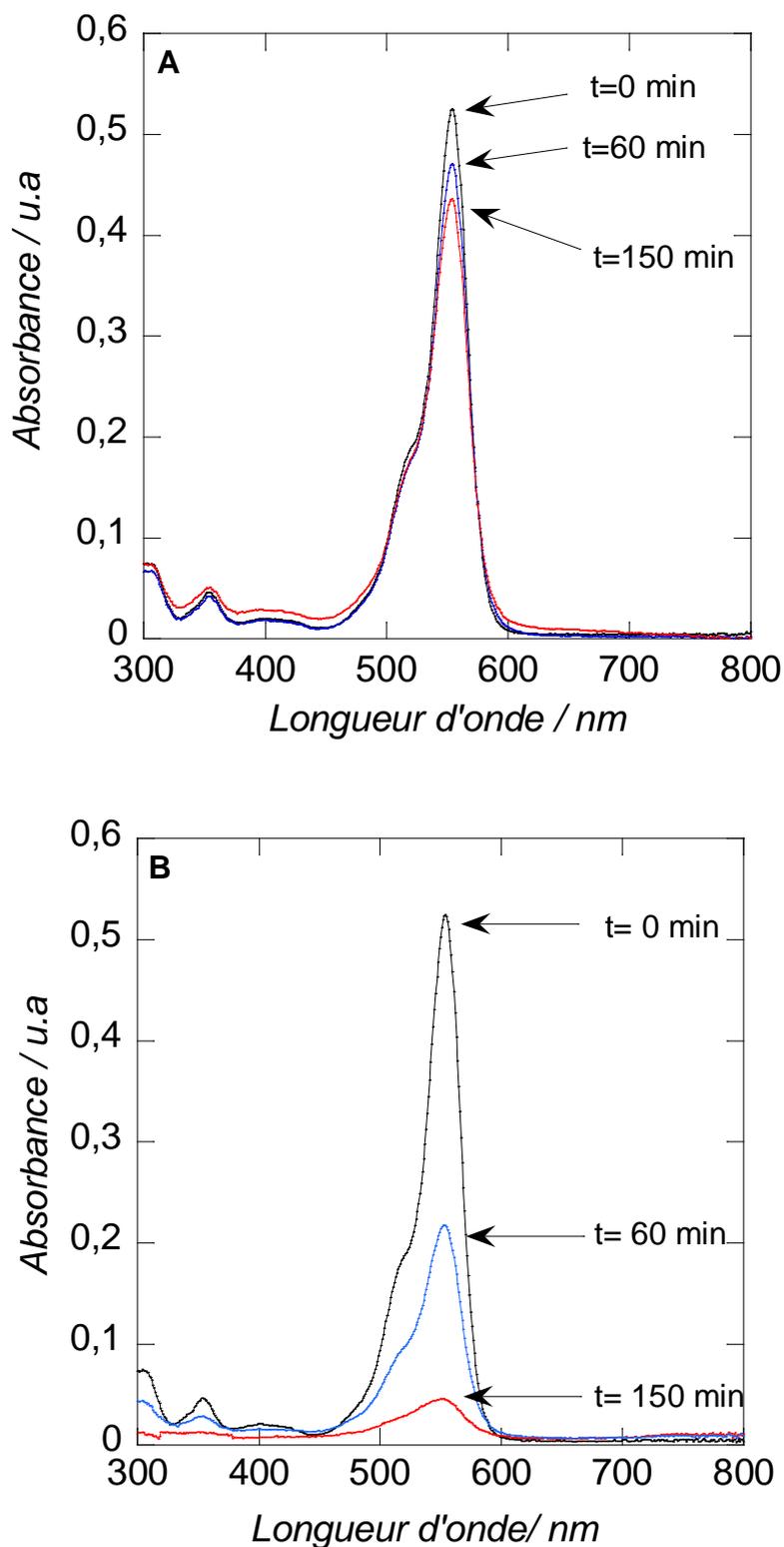


Figure 10 : Spectres UV-vis d'une solution aqueuse de RhB ($5 \mu\text{M}$) seule (A), et en présence d'un substrat photocatalyseur $\text{TiO}_2/\text{quartz}$ d'épaisseur 100 nm de TiO_2 (B) en fonction du temps d'exposition à une irradiation lumineuse de $\lambda=365 \text{ nm}$. Puissance de la lampe = 0.5 W.cm^{-2} .

Nous avons étudié l'influence de l'épaisseur de la couche mince de TiO₂ sur la cinétique de la réaction de dégradation de la rhodamine B sous irradiation UV ou visible.

La **figure 11** montre la variation du rapport A/A_0 qui représente la proportion de RhB non dégradée à un temps t sous irradiation UV (A_0 étant l'absorbance initiale de RhB à 553 nm et A son absorbance au temps t). La cinétique de cette réaction étant d'ordre 1, le tracé de la variation de $\ln\left(\frac{A_0}{A}\right)$ en fonction du temps permet d'avoir accès aux constantes de vitesse de la réaction pour les différents substrats.

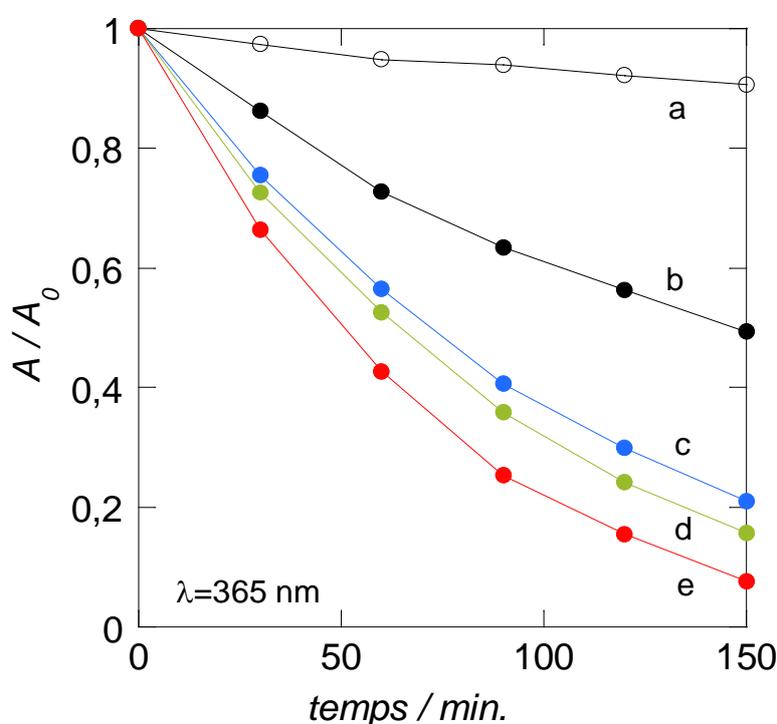


Figure 11 : Dégradation photocatalytique d'une solution de RhB (5 μ M) sous irradiation UV ($\lambda=365$ nm) seule (a), et en présence de TiO₂/quartz avec différentes épaisseurs de TiO₂ : 20 (c), 50 (d), 100 (e), 200 nm (b). Puissance de la lampe = 0,5 W.cm⁻².

D'après les résultats de la **figure 11** repris dans le **tableau 3**, on constate qu'irradiée en l'absence d'un photocatalyseur, la rhodamine B se dégrade très lentement à $\lambda = 365$ nm, avec une constante de vitesse $k_{UV} = (0.3 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Sous irradiation UV, le substrat le plus efficace est TiO₂/quartz avec 100 nm d'épaisseur de la couche mince de TiO₂. La constante de vitesse d'oxydation de RhB est $k_{UV} = (7.3 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Sachant que la largeur de la bande interdite est la même pour tous les substrats quelque soit l'épaisseur de TiO₂ ($E_g \approx 3.25$ eV), la meilleure performance de TiO₂ (100 nm) par rapport aux autres substrats vis-à-vis de la dégradation de RhB sous irradiation UV peut être due à certains défauts dans le matériau.

V.2.1.2. Sous irradiation dans le visible

Nous avons aussi irradié la solution de RhB avec une lumière de $\lambda > 420$ nm en l'absence et en présence des substrats de TiO₂/quartz afin d'étudier l'influence de l'épaisseur de la couche mince de TiO₂ sur la vitesse de photodégradation de la RhB (**Figure 12**).

Irradiée seule avec une lumière de $\lambda > 420$ nm, la RhB se dégrade très lentement mais légèrement plus rapidement qu'avec une irradiation UV. Après 180 minutes d'exposition à une lumière visible ($\lambda > 420$ nm), 20 % de la solution est dégradée.

L'étude de l'évolution des spectres UV-vis de la solution de RhB (5 μM) en fonction du temps d'irradiation visible en présence de substrats de TiO₂/quartz pour différentes épaisseurs de TiO₂ montre des vitesses de réaction plus faibles par rapport au cas d'une irradiation UV. Elles sont réduites de la moitié environ dans la majorité des cas.

La bande interdite des différents substrats est située dans le domaine de l'UV (375-388 nm). Ce qui fait que la vitesse de dégradation de la RhB est faible sous irradiation visible.

Le substrat de quartz recouvert de 100 nm de TiO₂ donne la meilleure vitesse de dégradation de la RhB dans le visible avec $k_{vis} = (3.5 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (**Tableau 3**). De plus, le substrat avec 200 nm d'épaisseur de TiO₂ montre une efficacité photocatalytique légèrement améliorée comparée à celle obtenue sous irradiation UV.

Le **tableau 3** regroupe les constantes de vitesse sous irradiation UV et visible obtenues sans et avec des substrats de quartz recouverts d'une couche mince de TiO₂ de différentes épaisseurs.

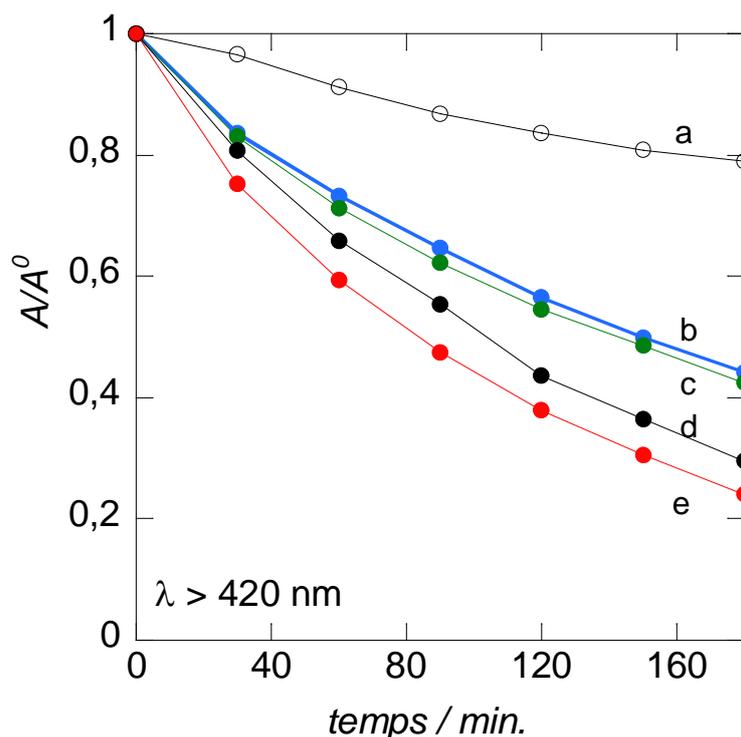


Figure 12 : Dégradation photocatalytique d'une solution de RhB (5 μ M) sous irradiation visible ($\lambda > 420$ nm) seule (a), et en présence de TiO₂/quartz pour différentes épaisseurs de TiO₂ : 20 (b), 50 (c), 100 (e), 200 nm (d). Puissance de la lampe = 0,5 W.cm⁻².

Tableau 3 : Constantes de vitesse pour l'oxydation photocatalytique de la RhB avec TiO₂/quartz pour différentes épaisseurs de la couche mince de TiO₂ sous irradiation UV ou visible.

Système photocatalytique TiO ₂ /quartz	$k_{UV}/\text{min}^{-1} (\times 10^{-3})$	$k_{Vis}/\text{min}^{-1} (\times 10^{-3})$
Sans photocatalyseur	0.3±0.1	0.6±0.1
20 nm	4.5±0.3	2.0±0.4
50 nm	5.3±0.2	2.1±0.4
100 nm	7.3±0.3	3.5±0.3
200 nm	2.0±0.4	2.9±0.2

V.2.2. Substrats de TiO₂/quartz avec des nanostructures d'or (TiO₂/Au NSs/quartz)

Nous avons étudié l'effet de la présence de nanostructures d'or sous la couche mince de TiO₂ sur la performance photocatalytique des substrats de TiO₂ de différentes épaisseurs de TiO₂.

La bande d'absorption de la RhB se situe à $\lambda_{\max} = 553$ nm. Cette dernière est très proche de la bande plasmonique de l'interface LSPR Au NSs/quartz et des bandes LSPR des interfaces TiO₂/Au NSs/quartz comme cela est montré sur la **figure 8**.

La diminution des rapports A/A_0 d'une solution de RhB (5 μ M) en fonction du temps d'exposition à une irradiation lumineuse UV est montrée sur la **figure 13** pour les différentes interfaces LSPR.

De même, la **figure 14** montre la diminution des rapports A/A_0 de la solution de RhB en fonction du temps d'irradiation visible pour les interfaces TiO₂/Au NSs/quartz.

Pour l'interface Au NSs/quartz non couverte de TiO₂, aucun effet significatif positif n'a été observé d'un point de vue de la cinétique de dégradation de la RhB même si la bande LSPR ($\lambda_{\max}=520$ nm) est très proche de la longueur d'onde d'absorption de la RhB ($\lambda_{\max}=553$ nm).

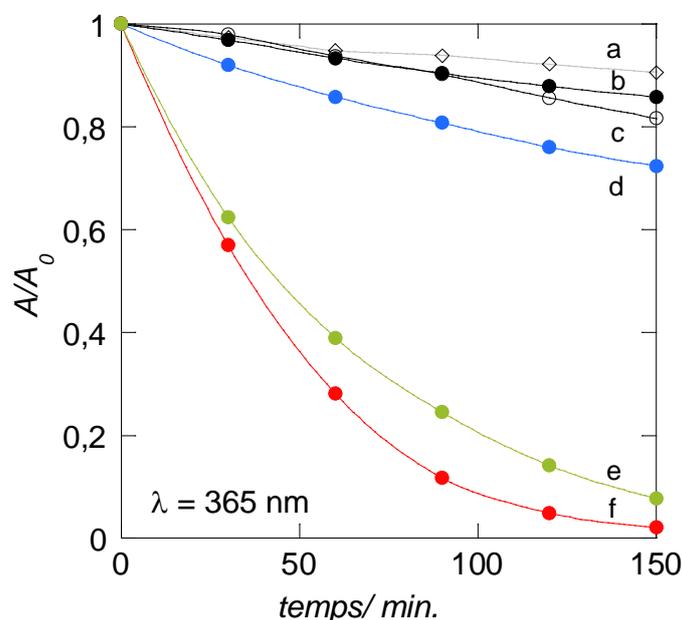


Figure 13 : Dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de RhB (5 μ M) sous irradiation UV ($\lambda=365$ nm) seule (a), et en présence d'interfaces LSPR de Au NSs/quartz recouvertes avec une couche mince de TiO₂ de différentes épaisseurs : 0 nm (c), 20 nm (d), 50 nm (e), 100 nm (f), 200 nm (b). Puissance de la lampe = 0,5 W.cm⁻².

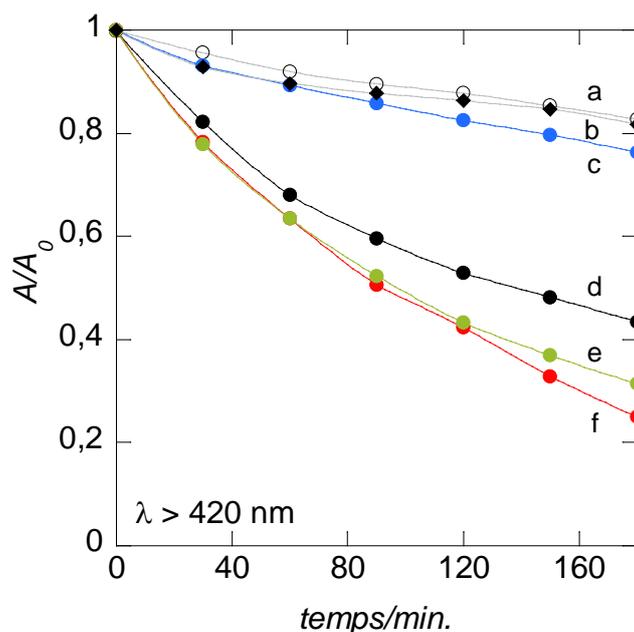


Figure 14 : Dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de RhB (5 µM) sous irradiation visible ($\lambda > 420$ nm) seule (a), et en présence d'interfaces LSPR de Au NSs/quartz recouvertes avec une couche mince de TiO₂ de différentes épaisseurs : 0 nm (b), 20 nm (c), 50 nm (e), 100 nm (f), 200 nm (d). Puissance de la lampe = 0,5 W.cm⁻².

Dans le **tableau 4** sont résumées les constantes cinétiques déterminées pour les différents systèmes photocatalytiques. Il ressort de ces résultats que, globalement, la présence des nanostructures d'or n'a pas d'effet positif sur la performance photocatalytique pour la dégradation de la RhB sous irradiation UV. Cependant, dans le cas des interfaces LSPR avec une couche mince de TiO₂ de 50 et 100 nm, une amélioration de l'efficacité photocatalytique est enregistrée. Ainsi, pour :

- d(TiO₂) = 50 nm, $k_{UV} = (7.3 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
- d(TiO₂) = 100 nm, $k_{UV} = (11.1 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

La meilleure performance photocatalytique sous irradiation UV du substrat 100 nm TiO₂/Au NSs/quartz semble provenir de la combinaison de la meilleure propriété photocatalytique de la couche mince de TiO₂ et de la forme et de la position de la bande plasmonique. En effet, la position de la bande LSPR de l'interface ($\lambda_{\text{max}} = 632$ nm) est proche de la longueur d'onde d'absorption de la rhodamine B ($\lambda_{\text{max}} = 553$ nm). Ceci peut donner lieu à un effet de résonance.

Sachant que les conditions de résonance favorisent et exaltent les propriétés de fluorescence des interfaces plasmoniques, comme cela a été montré dans une publication récente²⁴, cet effet

peut aussi avoir un effet positif sur la formation des paires électron-trou dans le semi-conducteur et accélérer leur transfert en surface pour oxyder plus rapidement la RhB. En effet, dans cette publication, Szuneritz et *al.* ont utilisé des interfaces LSPR constituées de nanoparticules d'or déposées sur des lames de verre et recouvertes d'une couche mince de silicium amorphe carboné pour l'étude de la réaction d'hybridation de brins d'ADN. Il a été montré que l'intensité de la fluorescence est maximale lorsque la longueur d'onde d'excitation du fluorophore est très proche de la longueur d'onde de résonance grâce au couplage à la résonance.

L'interface plasmonique avec 20 nm de TiO₂ présente une bande LSPR de longueur d'onde ($\lambda_{\text{max}} = 623$ nm) encore plus proche de la longueur d'onde d'absorption de RhB ($\lambda_{\text{max}} = 553$ nm) et semble répondre encore mieux à cette condition de résonance que les interfaces LSPR avec 50 et 100 nm de TiO₂. Cependant, son activité photocatalytique est plus faible que celle de l'interface sans nanostructures d'or.

D'après les résultats obtenus dans ce travail, la présence de nanostructures d'or n'a pas d'effet positif sur l'activité photocatalytique des substrats de TiO₂/quartz sous irradiation visible. Le **tableau 4** résume l'évolution des constantes cinétiques des différents systèmes photocatalytiques avec et sans nanostructures d'or à $\lambda=365$ nm et $\lambda>420$ nm.

En comparant les performances photocatalytiques des interfaces de même épaisseur en TiO₂, avec ou sans nanostructures d'or, on constate que la présence des nanostructures d'or a même un effet négatif sur l'activité photocatalytique du substrat 20 nm TiO₂/quartz sous irradiation visible. La constante de vitesse de la réaction de photo-oxydation de la RhB est plus grande lorsqu'on utilise l'interface de quartz recouverte d'une couche mince de TiO₂ d'épaisseur 100 nm avec des nanostructures d'or que quand on utilise l'interface de même épaisseur de TiO₂ mais sans nanostructures sous irradiation UV. Avec la lumière visible, aucune amélioration n'est observée avec l'incorporation des nanostructures métalliques. Par conséquent, l'intérêt d'interfaces LSPR telle que celle de 100 nm TiO₂/Au NSs/quartz se résume à leur utilisation sous irradiation UV mais pas dans le visible.

Tableau 4 : Constantes de vitesse pour l'ensemble des systèmes photocatalytiques TiO₂/quartz avec différentes épaisseurs de TiO₂ avec et sans nanostructures d'or pour l'oxydation de la RhB sous irradiation UV ou visible.

Système photocatalytique	$k_{UV}/\text{min}^{-1}(\times 10^{-3})$	$k_{vis}/\text{min}^{-1}(\times 10^{-3})$
Sans catalyseur	0.3±0.1	0.6±0.1
20 nm TiO ₂ /quartz	4.5±0.3	2.0±0.4
50 nm TiO ₂ /quartz	5.3±0.2	2.1±0.4
100 nm TiO ₂ /quartz	7.3±0.3	3.5±0.3
200 nm TiO ₂ /quartz	2.0±0.4	2.9±0.2
Au NSs/quartz	0.6±0.1	0.5±0.1
20 nm TiO ₂ /Au NSs/ quartz	0.6±0.1	0.7±0.1
50 nm TiO ₂ /Au NSs/quartz	7.3±0.1	2.9±0.3
100 nm TiO ₂ /Au NSs/quartz	11.1±0.1	3.3±0.2
200 nm TiO ₂ /Au NSs/quartz	0.4±0.1	2.1±0.3

VI. Conclusion

Dans ce travail, nous avons développé de nouvelles interfaces photocatalytiques avec des couches minces de TiO₂. La stratégie employée pour élaborer ces interfaces est basée sur le dépôt de couches minces de TiO₂ de différentes épaisseurs (20-200 nm) par pulvérisation cathodique sur des substrats de quartz. La méthode de pulvérisation cathodique a de nombreux avantages par rapport aux autres méthodes de dépôt de TiO₂. Dans notre cas, elle nous a permis de contrôler l'épaisseur du film en faisant varier le temps de dépôt.

Les interfaces de TiO₂/quartz de différentes épaisseurs ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X et spectrophotométrie UV-visible.

L'étude de la cinétique d'oxydation de la rhodamine B sous irradiation UV et sous irradiation visible, avec les différents substrats de TiO₂/quartz, a montré la supériorité photocatalytique de l'interface 100 nm TiO₂/quartz par rapport aux autres substrats de TiO₂/quartz.

Des interfaces LSPR ont été développées dans la deuxième partie de ce travail en introduisant des nanostructures d'or sous la couche mince de TiO₂. Quatre différentes interfaces plasmoniques ont été étudiées en faisant varier l'épaisseur de la couche mince de TiO₂ (20-200 nm). Ces interfaces LSPR ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage et par spectrophotométrie UV-visible.

Les résultats de l'étude de l'efficacité photocatalytique des interfaces plasmoniques comparés à ceux obtenus avec des substrats de TiO₂ sans nanostructures d'or, montrent une amélioration de l'activité photocatalytique du substrat de 100 nm TiO₂/quartz sous irradiation UV de 35% avec l'introduction des nanostructures d'or. Ceci est dû à l'effet de la résonance entre la longueur d'onde d'absorption de la RhB ($\lambda_{\max} = 553$ nm) et le plasmon de surface localisé de l'interface 100 nm TiO₂/Au NSs/quartz ($\lambda_{\max} = 632$ nm).

Les interfaces étudiées dans ce travail sont faciles à préparer et ont montré une très bonne stabilité car les nanostructures d'or sont protégées par une couche mince de TiO₂. Par conséquent elles peuvent être utilisées comme photocatalyseurs sous forme de couches minces pour diverses applications photocatalytiques.

VII. Références bibliographiques

- (1) E. S. Jang; J. H. Won; S. J. Hwang; J. H. Choy, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3309.
- (2) J. Zhao; S. Sallard; B. M. Smarsly; S. Gross; M. Bertino; C. Boissiere; H. Chen; J. Shi, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2831.
- (3) A. Wold, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 280.
- (4) A. Fujishima; T. N. Rao; D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobiol. C* **2000**, *1*, 1.
- (5) F. A. Grant, *Rev. Mod. Phys.* **1959**, *31*, 646.
- (6) H. Harada; T. Ueda, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *106*, 229.
- (7) M. V. Dozzi; L. Prati; P. Canton; E. Selli, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 7171.
- (8) A. L. Linsebigler; G. Lu; J. T. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 735.
- (9) J. Lee; W. Choi, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7399.
- (10) Y. Tian; H. Notsu; T. Tatsuma, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 598.
- (11) R. Priya; K. V. Baiju; S. Shukla; S. Biju; M. L. P. Reddy; K. Patil; K. G. K. Warriar, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 6243.
- (12) I. M. Arabatzis; T. Stergiopoulos; M. C. Bernard; D. Labou; S. G. Neophytides; P. Falaras, *Appl. Catal. B: environmental* **2003**, *42*, 187.
- (13) I. M. Arabatzis; T. Stergiopoulos; D. Andreeva; S. Kitova; S. G. Neophytides; P. Falaras, *J. Catal.* **2003**, *220*, 127.
- (14) S. K. Zheng; T. M. Wang; W.C. Hao; R. Shen, *Vacuum* **2002**, *65*, 155.
- (15) G.M. Veith; A. R. Lupini; N. J. Dudney, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 269.
- (16) S. D. Strandridge; G. C. Schatz; J. T. Hupp, *Langmuir* **2009**, *25*, 2596.
- (17) S. Szunerits; M. R. Das; R. Boukherroub, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 8239.
- (18) I. Doron-Mor; Z. Barkay; N. Filip-Granit; A. Vaskevich; I. Rubinstein, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3476.
- (19) E. Galopin; J. Niedziółka-Jönsson; A. Akjouj; Y. Penneç; B. Djafari-Rouhani; A. Noual; R. Boukherroub; S. Szunerits, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11769.
- (20) J. Niedziolka-Jönsson; F. Barka; X. Castel; M. Pisarek; N. Bezzi; R. Boukherroub; S. Szunerits, *Langmuir* **2010**, *26*, 4266.

- (21) E. Galopin; A. Noual; J. Niedziółka-Jönsson; M. Jönsson-Niedziółka; A. Akjouj; Y. Penneç; B. Djafari-Rouhani; R. Boukherroub; S. Szunerits, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15921.
- (22) S. Szunerits; S. Ghodbane; J. Niedziółka-Jönsson; E. Galopin; F. Klauser; A. Akjouj; Y. Penneç; B. Djafari-Rouhani; R. Boukherroub; D. Steinmüller, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 3346.
- (23) E. Galopin; L. Touahir; J. Niedziółka-Jönsson; R. Boukherroub; A. C. Gouget-Laemmel; J. N. Chazalviel; F. Ozanam; S. Szunerits, *Biosens. Bioelectron.* **2010**, *25*, 1199.
- (24) L. Touahir; E. Galopin; R. Boukherroub; A. C. Gouget-Laemmel; J. N. Chazalviel; F. Ozanam; S. Szunerits, *Biosens. Bioelectron.* **2010**, *25*, 2579.
- (25) F. Barka-Bouaifel ; J. Niedziółka-Jönsson; X. Castel; O. Saison; A. Akjouj; Y. Penneç; B. Djafari-Rouhani; P. Woisel; J. Lyskawa; L. Sambe; G. Cooke; N. Bezzi; R. Boukherroub; S. Szunerits, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3006.
- (26) S. Szunerits; R. Boukherroub, *Global J. Phys. Chem.* **2010**, *1*, 20.
- (27) Y. Ku; R.-M. Leu, *Wat. Res.* **1996**, *30*, 2569.
- (28) A. D. Modestov; O. Lev, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* **1998**, *112*, 261.
- (29) M. Fallet; S. Permpoon; J.L. Deschanvres; M. Langet, *J. Mater. Sci.* **2006**, *41*, 2915.
- (30) Z. Zhang; C.-C. Wang; R. Zakaria; J. Y. Ying, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10871.
- (31) A.J. Maira; K.L. Yeung; C. Y. Lee; P.L. Yue; C.K. Chan, *J. Catal.* **2000**, *192*, 185.
- (32) C. Sarantopoulos, *Thèse de Doctorat d'Institut National Polytechnique de Toulouse (France)* **Octobre 2007**.
- (33) A. Yasumori; K. Ishizu; S. Hayashi; K. Okada, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2521.
- (34) S. Deki; Y. Aoi; H. Yanagimoto; K. Ishii; K. Akamatsu; M. Mizuhata; A. Kajinami, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1879.
- (35) A. Yasumori; H. Shinoda; Y. Kameshima; S. Hayashi; K. Okada, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1253.
- (36) B. R. Weinberger; R. B. Garber, *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *66*, 2409.
- (37) V. Vancoppenolle; P.-Y. Jouan; M. Wautelet; J.-P. Dauchot; M. Hecq, *Surf. Coat. Technol.* **1999**, *116-119*, 933.
- (38) J. Hautcoeur; X. Castel; F. Colombel; R. Benzerga; M. Himdi; G. Legeay; E. Motta-Cruz, *Thin solid films* **2011**, *519*, 3851.
- (39) A. Fusjishima; K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.

- (40) T. Yamaki; T. Sumita; A. Miyashita, *J. Cryst. Growth* **2002**, 237, 574.
- (41) T. K. Kim; M. N. Lee; S. H. Lee; Y. C. Park; C. K. Jung; J.-H. Boo, *Thin Solid Films* **2005**, 475, 171.
- (42) G. Legeay; X. Castel; R. Benzerga; R. Pinel, *J. Phys. Stat. Sol. (C)* **2008**, 5, 3248.
- (43) X. K. Zhao; J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3716.
- (44) B. Liu; Q. H. L. Wen; X. Zhao, *Thin solid films* **2009**, 517, 6569.
- (45) H. Tang; K. Prasad; R. Sanjinès; P. E. Schmid; F. Lévy, *J. Appl. Phys.* **1994**, 75, 2042.
- (46) N. Talebian; M. R. Nilforoushan; *Thin Solid Films* **2010**, 518, 2210.
- (47) K. Murugan; T. N. Rao; A. S. Gandhi; B. S. Murty, *Catal. Commun.* **2010**, 11, 518.
- (48) F. Barka-Bouaifel; B. Sieber; N. Bezzi; J. Benner; P. Roussel; L. Boussekey; S. Szunerits; R. Boukherroub, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 10982.
- (49) N. Megouda; Y. Coffinier; S. Szunerits; T. Hadjersi ; O. ElKechai ; R. Boukherroub, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 991.
- (50) H. Park; W. Choi, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 11674.
- (51) C.-C. Chen; C.-S. Lu, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 4389.
- (52) R. Vinu; G. Madras, *J. Indian Institute Sci.* **2010**, 2, 189.
- (53) T. Wu; G. Liu; J. Zhao; H. Hidaka; N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 5845.

CHAPITRE IV

Synthèse hydrothermale et activité photocatalytique de nanofleurs de ZnO dopées à l'iode pour la photodégradation de la rhodamine B

I. Introduction

La recherche scientifique et le développement économique et industriel ont conduit à la naissance des disciplines de la nanoscience et de la nanotechnologie qui ont mené au développement de nanomatériaux. Ces derniers possèdent au moins une dimension de l'ordre du nanomètre et se présentent sous différentes formes (nanoparticules, nanotubes, nanobâtonnets, etc...). Leurs propriétés physiques diffèrent de celles des matériaux massifs et font d'eux des objets très intéressants à étudier d'un point de vue fondamental et très attractifs dans le domaine des applications technologiques.

Parmi ces nanomatériaux, on trouve l'oxyde de zinc (ZnO) qui est un matériau semi-conducteur possédant des propriétés physiques très intéressantes. Il est considéré parmi les matériaux les plus prometteurs dans différents domaines. Parmi ses applications, on peut citer : les cellules solaires, les générateurs d'électricité grâce à ses propriétés piézoélectriques, les diodes électroluminescentes, les capteurs chimiques et les détecteurs mécaniques, le vitrage intelligent et les couches de revêtement anti-UV, et les photocatalyseurs pour la dépollution environnementale. Dans ce chapitre, nous discuterons nos résultats sur l'élaboration de nanostructures de ZnO et leur application en tant que photocatalyseurs.

De nos jours, la pollution est devenue un des problèmes environnementaux les plus graves. Grâce à leur structure, les photocatalyseurs à base de semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) ont été utilisés pour plusieurs procédés environnementaux comme l'élimination de contaminants organiques de l'eau et la destruction de microorganismes¹⁻⁴.

Le ZnO nanostructuré est un semi-conducteur à large bande interdite et à gap direct. Il est devenu un matériau prometteur en photocatalyse en raison de son efficacité catalytique élevée, de son faible coût et de son inertie chimique et biologique. Cependant, la recombinaison rapide des électrons et des trous photo-induits affaiblit son efficacité photocatalytique⁵. En outre, en raison de sa bande interdite élevée (3,36 eV), ZnO peut absorber seulement la lumière UV. Or la lumière visible, avec son spectre lumineux entre 400 et 700 nm, compte 45 % de l'énergie totale des radiations solaires alors que la lumière UV représente moins de 10%⁴. La diminution de la bande interdite peut permettre l'extension de l'application photocatalytique au domaine du visible prédominant de la lumière solaire.

Pour cela, l'incorporation de métaux nobles dans le réseau de ZnO ou son dopage par des ions tel que l'iode peut améliorer ses propriétés photo-catalytiques dans le visible. Une

telle amélioration de l'efficacité photo-catalytique, en déplaçant la bande d'absorption de ZnO vers le visible, aura un effet positif important. Par conséquent, beaucoup de recherches ont porté sur l'abaissement du seuil d'énergie d'excitation dans le but d'utiliser une plus grande fraction de la lumière visible pour sa conversion en énergie photochimique.

II. Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur de type II/VI étudié depuis les années 50⁶. Dopé, il appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs (TCO). Déposé en couches minces, il présente une conductivité électrique élevée ajoutée à une transparence optique. L'oxyde de zinc a depuis longtemps suscité un intérêt particulier du fait de ses nombreuses propriétés : optiques, électriques, piézo-électriques, magnétiques et photocatalytiques.

II.1. Propriétés cristallographiques

L'oxyde de zinc est connu sous trois formes cristallographiques : la forme cubique (Rocksalt), la forme blende et la forme hexagonale (wurtzite). La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte, zincite, avec une structure de type wurtzite. Cette structure est constituée de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'oxygène. C'est un matériau à structure anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c. Cette structure est représentée par un empilement de type $-Zn-O-Zn-O-$, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (**Figure 1**).

Dans cette structure de type wurtzite, les ions d'oxygènes O^{2-} sont disposés suivant un réseau hexagonal compact où les ions Zn^{2+} occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène.

En réalité, l'environnement de chaque ion ne possède pas une symétrie exactement tétraédrique. En effet, la distance entre les proches voisins dans la direction c est plus petite que pour les trois autres voisins. Le nombre de coordination est de 4:4⁷.

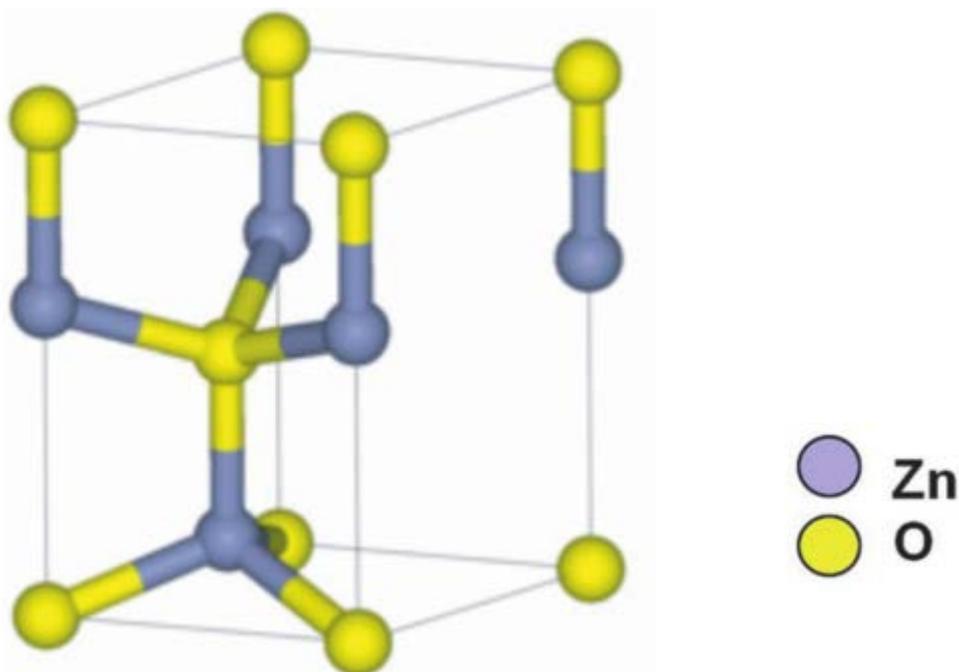


Figure 1 : Structure cristalline wurtzite de ZnO⁸.

Dans le **tableau 1**, sont regroupées des caractéristiques structurales importantes de l'oxyde de zinc.

Tableau 1 : Récapitulatif des caractéristiques de la structure cristalline de ZnO⁷.

Réseau		Hexagonal (wurtzite)
Paramètres de maille		$a = 3,2499 \text{ \AA}$ $\rightarrow c/a = 1,6019$ $c = 5,2060 \text{ \AA}$
Distance entre O^{2-} et Zn^{2+} (les plus proches voisins)		Suivant l'axe c, $d = 1,96 \text{ \AA}$ Pour les trois autres, $d = 1,98 \text{ \AA}$
Rayon ionique pour une coordination tétraédrique	Liaison covalente Liaison ionique	$Zn \text{ neutre} = 1,31 \text{ \AA}$, $O \text{ neutre} = 0,66 \text{ \AA}$ $Zn^{2+} = 0,60 \text{ \AA}$, $O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$
Rayon cristallin pour une coordination tétraédrique		$Zn^{2+} = 0,74 \text{ \AA}$ $O^{2-} = 1,24 \text{ \AA}$

D'après les valeurs des rayons ioniques du cation et de l'anion, on constate que la structure est relativement ouverte. En effet, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal⁹, laissant des espaces vides de $0,95 \text{ \AA}$ de rayon pour un dopage éventuel. Il

est possible que, dans certaines conditions, des atomes de zinc en excès puissent se loger dans ces espaces, autrement dit, en position interstitielle. Cette caractéristique permet d'expliquer certaines propriétés de ZnO en particulier la semi-conductivité, la photoluminescence ainsi que les propriétés photocatalytiques.

II.2. Propriétés électroniques et optiques

La structure électronique de ZnO a fait l'objet de différentes études théoriques au cours de ces dernières années. Ces études ont permis de calculer la structure de bande de ZnO (Figure 2)

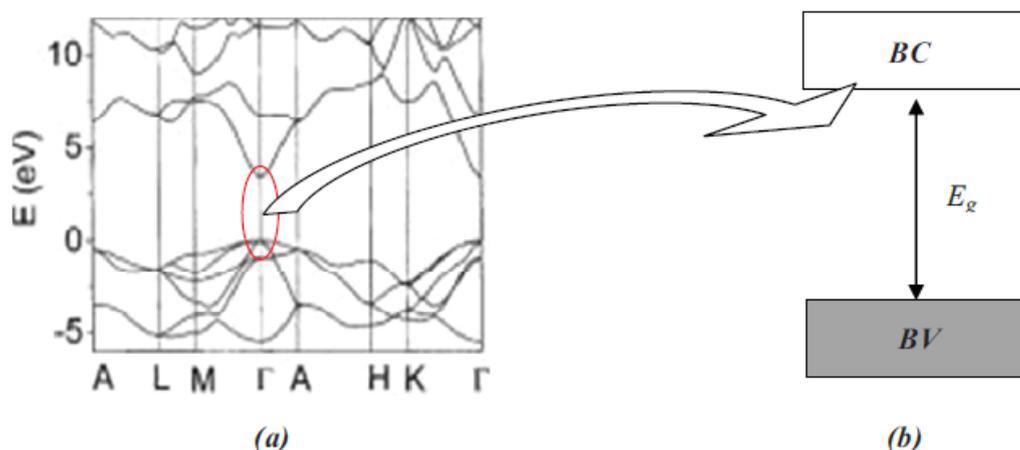


Figure 2 : Structure de bande de ZnO (a), représentation simplifiée au voisinage des extrema des bandes de valence et de conduction¹⁰.

On constate sur cette figure l'existence d'une bande vide d'états entre 0 et 3,4 eV. C'est la bande interdite ou gap du matériau. Le niveau de Fermi d'un monocristal idéal se situe au centre de cette bande. Ces deux caractéristiques font de ZnO un semi-conducteur à grand gap. Ce dernier est un gap direct puisqu'un électron, promu dans la bande de conduction, a la possibilité de se désexciter radiativement en émettent un photon UV.

Le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction créé une paire d'électron-trou ou exciton. L'énergie de liaison de l'exciton est obtenue en considérant l'électron-trou comme un atome hydrogénoïde. On obtient alors une énergie de liaison de l'exciton de 60 meV dans le cas de ZnO¹¹.

Sous l'effet de l'excitation d'une énergie supérieure à l'énergie de la bande interdite (généralement de 3,37 eV), l'oxyde de zinc émet des photons. C'est ce qu'on appelle la

photoluminescence. En pratique, différentes émissions (bandes de luminescence) peuvent être observées en fonction des méthodes d'élaboration et de traitement.

Dans les couches minces de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts liés aux émissions des niveaux profonds (niveaux virtuels entre la bande de conduction et la bande de valence) tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène¹².

II.3. Méthodes d'élaboration de ZnO

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration de ZnO. Les plus importantes sont résumées ci-dessous :

- Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)¹³⁻¹⁵,
- Dépôt physique en phase vapeur (PVD)¹⁶⁻¹⁸ et autres.

Ces méthodes donnent certes des dépôts de bonne qualité mais nécessitent un équipement coûteux et sa maintenance.

Pour cela, d'autres méthodes d'élaboration plus économiques et plus faciles à réaliser ont été développées. On citera parmi elles la méthode électrochimique¹⁰, la méthode sol-gel^{19,20} et la méthode chimique par évaporation thermique^{8,21,22}, utilisée dans ce travail. C'est une méthode qui est devenue très populaire car elle est simple à mettre en œuvre, propre et écologique puisqu'elle utilise des solutions aqueuses et des températures inférieures à la température d'ébullition de l'eau.

II.4. Utilisation de ZnO pour la photodégradation catalytique de polluants

Plusieurs chercheurs ont exploité les propriétés photocatalytiques de l'oxyde de zinc pour des réactions d'oxydation et de réduction. On peut citer les réactions : d'oxydation de l'oxygène en ozone, de l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, de la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène et aussi l'oxydation des phénols. Cependant, vue l'énergie de sa bande interdite, son activité photocatalytique est limitée au domaine de l'UV.

Plusieurs méthodes ont été explorées pour améliorer l'absorption de la lumière visible en déplaçant la limite d'absorption de la bande interdite du semi-conducteur à une plus grande longueur d'onde. Ceci est possible en incorporant des ions métalliques ou non métalliques par dopage^{2,23}.

ZnO est généralement un semi-conducteur de type n en raison de la présence d'hydrogène et/ou de zinc interstitiels. Par conséquent, ZnO peut être dopé avec des éléments tels que Mn²⁴, Ga²⁵, Ag²⁶, en substituant des atomes de Zn dans le réseau ou encore avec des éléments de la colonne VII (F, Cl, I, Br) en remplaçant des atomes d'oxygène dans le réseau

de ZnO. Jusqu'à présent, le dopage de ZnO avec des anions n'a pas été largement étudié en dehors de quelques articles prometteurs qui ont identifié le chlore comme étant un élément de dopage de type n efficace même si aucune étude de photodégradation n'a été effectuée^{27,28}. Le dopage de nanotubes de ZnO avec de l'azote a été utilisé avec succès afin d'améliorer son absorption de la lumière visible⁴. Des nanotiges de ZnO dopé à l'azote ont montré une excellente capacité antimicrobienne sous irradiation de la lumière visible⁴. X. Qiu *et al.* ont étudié l'effet de nanotubes de ZnO dopés avec des ions Co^{2+} sur leur activité photocatalytique²⁹. Ils ont constaté que le dopage avec Co^{2+} diminue fortement la photodégradation de la rhodamine B sous irradiation de la lumière UV, tout en améliorant son activité photocatalytique avec la lumière visible. En outre, il a été rapporté que les structures en nanofleurs ont un effet positif sur les propriétés photocatalytiques de ZnO en raison d'une teneur plus élevée en lacunes d'oxygène par rapport à d'autres structures telles que les nanobâtonnets^{30,31}.

Sur la base de publications parues sur la grande efficacité de TiO_2 dopé à l'iode en vue de la dégradation photocatalytique de polluants organiques sous irradiation de la lumière visible³²⁻³⁵, nous nous sommes intéressés à la synthèse et à l'activité photocatalytique de nanofleurs de ZnO dopé à l'iode. En effet, dans ces publications, les auteurs ont rapporté la synthèse de poudres de TiO_2 dopées à l'iode par synthèse hydrothermale. En outre, ils ont testé l'efficacité photocatalytique de ces poudres de TiO_2 dopées à l'iode pour la photodégradation de différents polluants en particulier le 4-chlorophénol, le phénol et la rhodamine B sous irradiation UV ou visible. Les résultats obtenus montrent l'amélioration de l'efficacité de TiO_2 quand il est dopé à l'iode pour la dégradation de ces composés. D'autre part, des travaux ont déjà été réalisés dans notre laboratoire sur la préparation et la caractérisation de nanostructures de ZnO ³⁶⁻³⁸. Dans ces travaux, des nanostructures de ZnO ont été obtenues par oxydation chimique de zinc métallique dans une solution aqueuse de 5 % de *N,N*-diméthylformamide (DMF) chauffée à 95°C pendant 24 heures.

Dans ce travail, nous avons employé une approche chimique simple fondée sur un processus hydrothermal en utilisant du nitrate de zinc et de l'acide iodique pour déposer des couches minces de nanostructures de ZnO sur des substrats de verre.

Les nanofleurs de ZnO obtenues ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB), par spectroscopie de photoélectrons-X (XPS), par diffraction des rayons X (XRD) et par photoluminescence.

L'activité photocatalytique de ces nanostructures de ZnO a été étudiée en utilisant la rhodamine B comme polluant modèle, sous irradiation lumineuse UV ou visible. Les substrats de nanostructures de ZnO dopées à l'iode ont montré une bonne activité photocatalytique dans la gamme de la lumière visible ($\lambda > 420$ nm).

III. Elaboration et étude des propriétés optiques et photocatalytiques de nanofleurs de ZnO

III.1. Elaboration de nanostructures de ZnO

Les nanostructures de ZnO étudiées sont préparées sur des lames de verre en utilisant une approche similaire à celle rapportée par Kokotov et Hodes²². La technique est basée sur un processus chimique en deux étapes :

- Dans une première étape, l'interface de verre est traitée avec KMnO_4 pour favoriser l'adhérence et la reproductibilité de la séquence de dépôt de ZnO^{21,22}.
- Dans la deuxième étape, les nanostructures de ZnO ont été synthétisées par voie chimique hydrothermale. Cette technique est basée sur le chauffage d'une solution aqueuse de nitrate de zinc dans un mélange d'hydroxyde d'ammonium et d'éthanolamine pendant 40 min. Le rôle de l'éthanolamine/ammoniac est de complexer Zn^{2+} et d'ajuster le pH de la solution finale à 11. Dans des conditions de base, les ions de zinc réagissent avec les anions hydroxydes pour former l'oxyde de zinc. Des films blancs non transparents de ZnO sont formés sur l'interface de verre.

Le dopage à l'iode a été réalisé grâce à l'ajout de différentes quantités d'une solution aqueuse d'acide iodique (0,15 M) pendant la croissance de ZnO à partir de solutions de nitrate de zinc. En effet, l'iode doit être inséré dans le réseau de ZnO par substitution de l'oxygène introduisant un niveau d'énergie donneur extrinsèque. Dans les annexes, sont donnés les détails de ce dépôt par voie chimique hydrothermale.

III.2. Caractérisations

III.2.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie permettant d'obtenir des images en relief de la surface des échantillons avec une grande résolution, allant de 0,4 à 10 nm et dépassant largement celle de la microscopie optique.

La **figure 3A** montre les images MEB d'un film de nanostructures de ZnO déposées sur un substrat de verre. L'interface de verre est recouverte de façon homogène de nanofleurs de ZnO. Un plus fort grossissement indique que le film de nanostructures de ZnO est composé de deux couches: une première couche de nanostructures en forme de bâtonnets sur l'interface de verre activé avec KMnO_4 , recouverte d'une deuxième couche de nanostructures en forme de fleurs. Un traitement aux ultrasons d'une telle interface entraîne la perte de la couche supérieure des fleurs exposant la surface des nanobâtonnets de ZnO. Le diamètre des nanobâtonnets n'est pas uniforme sur toute leur longueur. Ils sont plus minces à l'extrémité supérieure que sur la base (structure en forme d'aiguille). La densité est très élevée même si les nanobâtonnets ne sont pas bien alignés. Le dopage des nanostructures de ZnO avec de l'acide iodique n'a pas eu d'effet significatif sur la morphologie générale comme on le voit sur les **figures 3A** et **3B** pour des films de ZnO et de ZnO déposés en présence de 10 % vol. d' HIO_3 .

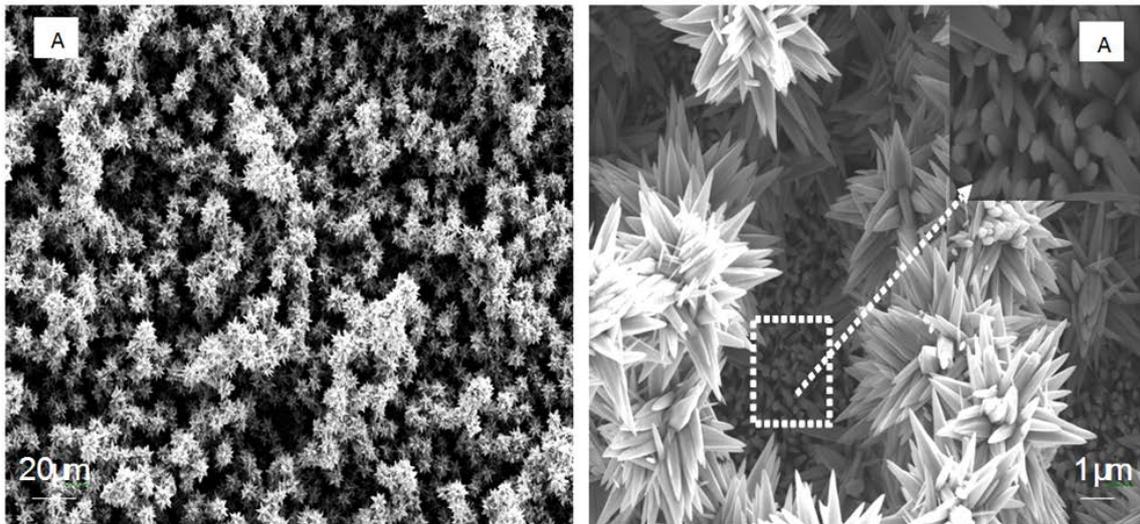


Figure 3A : Images MEB de nanostructures de ZnO préparées en absence de HIO_3 .

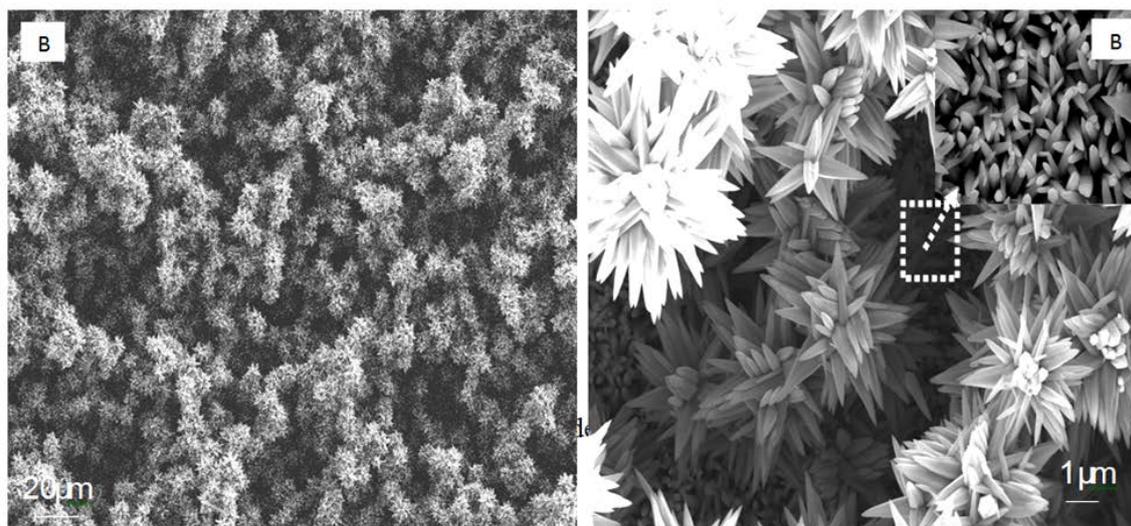


Figure 3B : Images MEB de nanostructures de ZnO préparées en présence de 10 % vol. d' HIO_3 .

Pour le substrat formé de nanostructures de ZnO déposées en présence de 20 % vol. d' HIO_3 , une diminution significative de la densité des nanostructures en fleurs est observée alors que la densité des nanobâtonnets semble ne pas être affectée (**Figure 3C**).

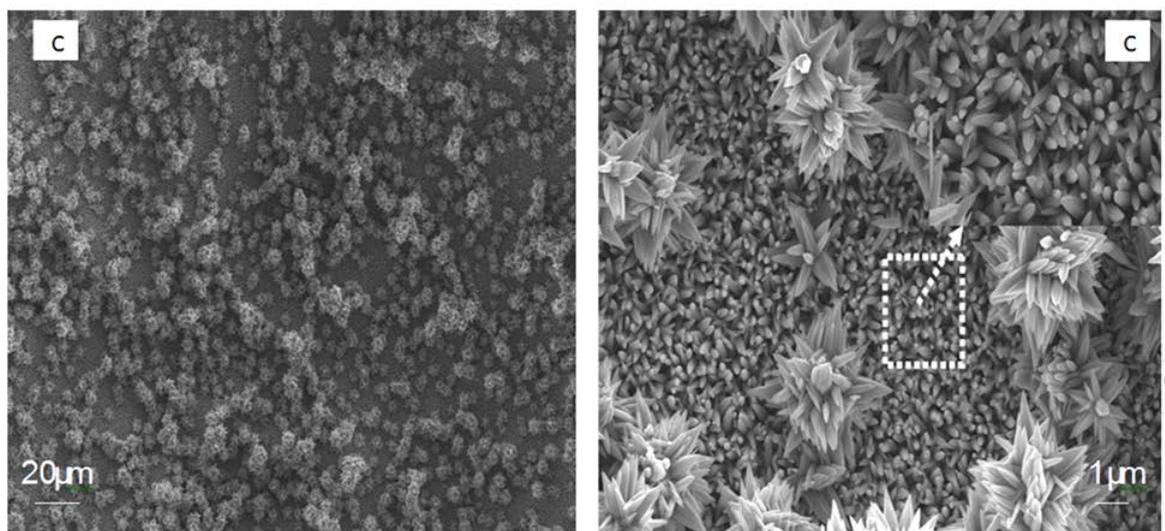


Figure 3C : Images MEB de nanostructures de ZnO préparées en présence de 20 % vol. d' HIO_3 .

III.2.2. Spectroscopie de photoélectrons-X (XPS)

La spectroscopie XPS permet de mesurer le nombre d'électrons émis dans un intervalle d'énergie en fonction de l'énergie de liaison des électrons. Chaque élément chimique étant caractérisé par un spectre unique, cette méthode spectroscopique permet d'analyser précisément la nature chimique d'un matériau donné. On a accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nanomètres environ, par comparaison avec des spectres connus. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale des pics. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leurs séparations en énergie.

La spectroscopie XPS a été utilisée pour évaluer la composition chimique des substrats des nanostructures de ZnO.

Les spectres XPS vue d'ensemble des substrats de ZnO non dopés et dopés à l'iode sont montrés dans la **figure 4A**.

Dans tous les spectres, les bandes du zinc, de l'oxygène et du carbone sont clairement identifiées. Elles sont situées à :

- 1022 (Zn2p_{3/2})
- 1044 eV (Zn2p_{1/2})
- 533 eV (O_{1s})
- 285 eV (C_{1s}). Ce pic provient probablement de la contamination de la surface pendant le transfert de l'échantillon et sa manipulation. Sa concentration varie de 10,4 à 14,4 % (**Tableau 2**).

Le dopage des films de nanostructures de ZnO par addition de 5 % vol. d'une solution aqueuse d'HIO₃ n'a pas induit de changements dans le spectre XPS général. Toutefois, lorsque la concentration de HIO₃ est augmentée à 10 et 20 % vol., un pic supplémentaire à environ 623 eV dû à I3d₅ apparaît dans le spectre XPS général. Le pourcentage atomique de cet élément est plutôt faible. Il est situé en moyenne entre 0,05 et 0,28 % (**Tableau 2**).

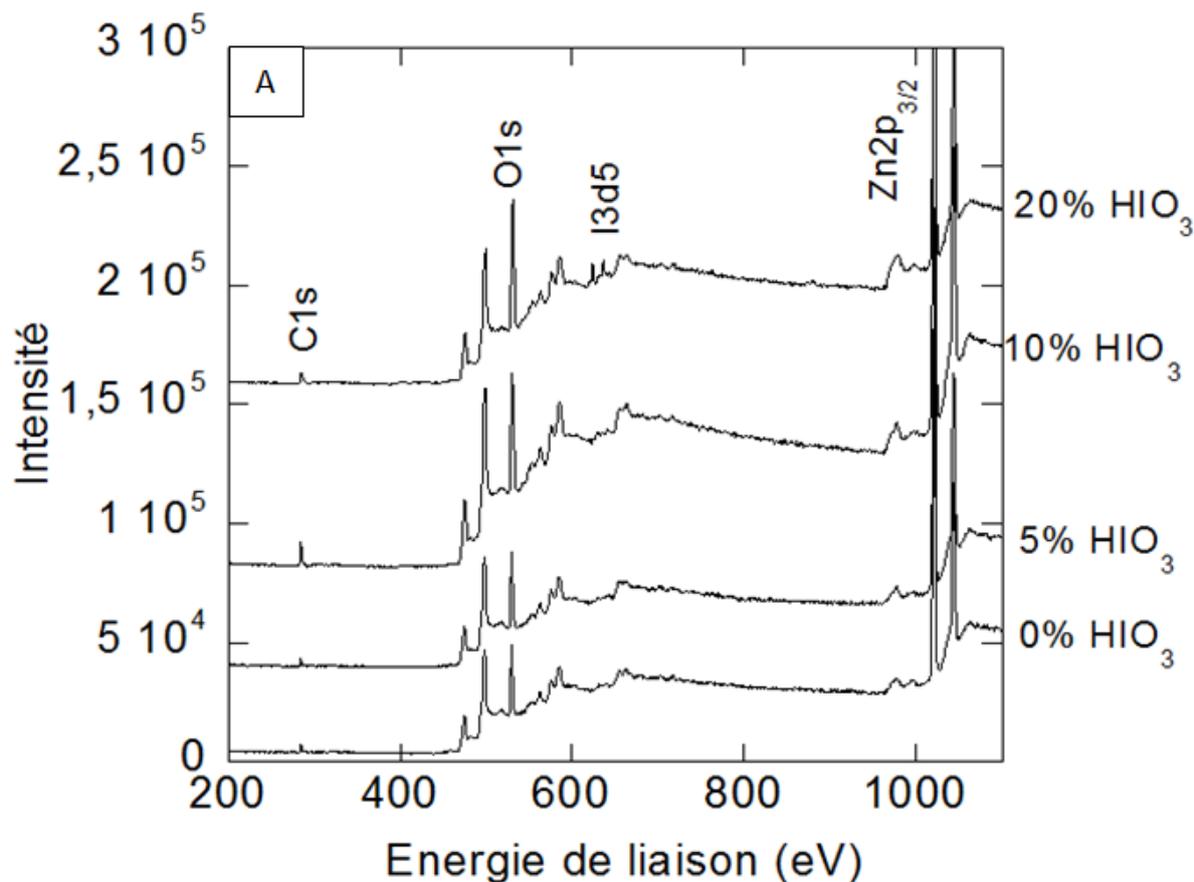


Figure 4 A: Spectres XPS de nanostructures de ZnO préparées en absence (a), et en présence de 5 % vol. (b), 10 % vol. (c) et 20 % vol. d'HIO₃ (d).

Tableau 2: Pourcentages atomiques de C, O et I déterminés à partir des analyses par XPS.

Echantillon (% vol.)	Zn2p _{3/2} (%)	O1s (%)	C1s (%)	I3d _{5/2} (%) (forme ZnI ₂)	I3d _{5/2} (%) (forme périodate)
0	42,80	42,80	14,40	0,00	0,00
5	44,77	42,43	12,75	0,05±0.04	0,00
10	46,92	43,53	10,44	0,09±0.04	0,02±0,01
20	48,60	40,37	10,67	0,28±0.10	0,08±0,04

La haute résolution du spectre XPS de la bande I3d₅ d'un film de ZnO dopé à l'iode déposé en présence de 20 % vol. d'HIO₃ montre deux pics (**Figure 4B**). Un pic centré à 619,6 eV résultant probablement de ZnI₂ et/ou de I₂ et un autre à 624,95eV dû à l'anion périodate (IO₃⁻). Ce dernier provient de l'incorporation d'ions

IO_3^- dans le réseau de ZnO. En effet, les ions IO_3^- libres de l'acide iodique montrent un pic avec une énergie de liaison d'environ 2 eV plus faible, à 623,00 eV.

Une indication supplémentaire de l'incorporation de l'iode dans le film de ZnO est le rapport de O/Zn. Il est d'environ 1 pour l'échantillon de ZnO non dopé et a diminué à 0,83 pour l'interface préparée en présence de 20 % vol. d' HIO_3 .

La **figure 4C** montre également le spectre de haute résolution de la bande due à O_{1s} qui peut être décomposée en trois bandes. La bande à 530,41 eV correspond à l'oxygène de ZnO, celle à 532,70 eV à l'eau adsorbée ou intégrée dans le réseau, et la bande à 531,58 eV pour les autres espèces oxygénées.

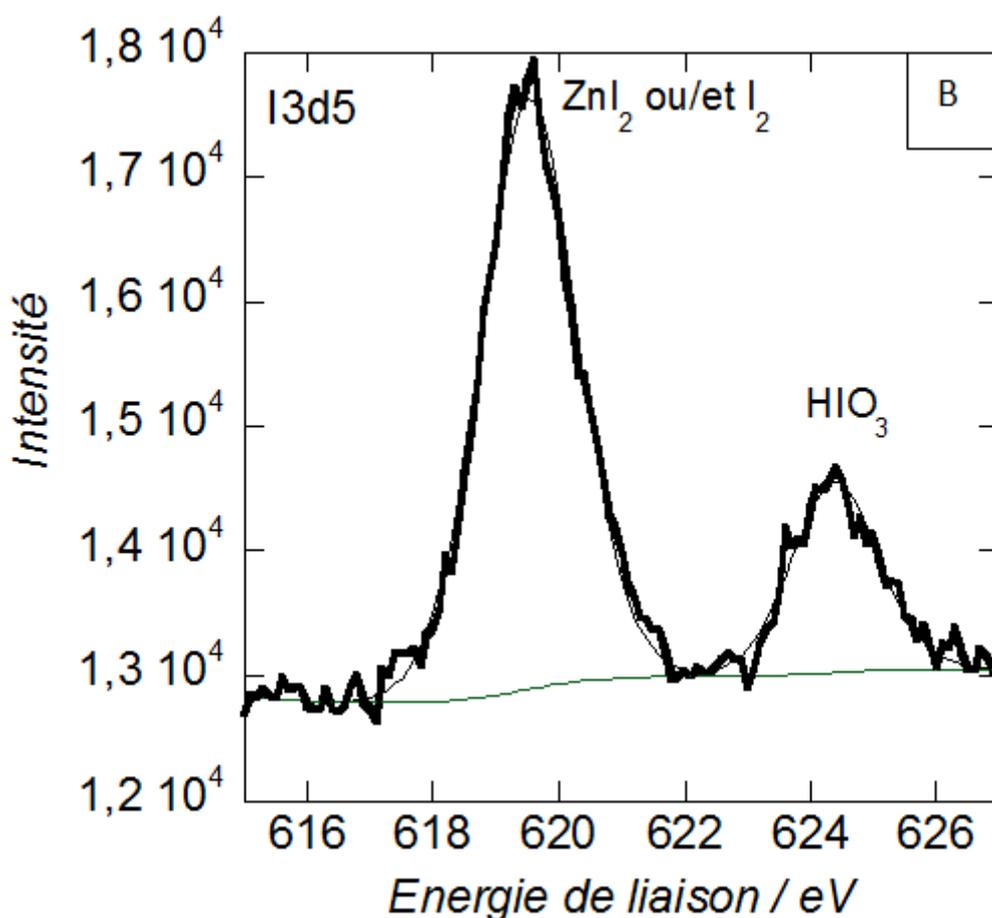


Figure 4B : Spectres XPS de haute résolution de la bande due à $\text{I}3d_5$ de ZnO dopé iode (20 % vol. d' HIO_3).

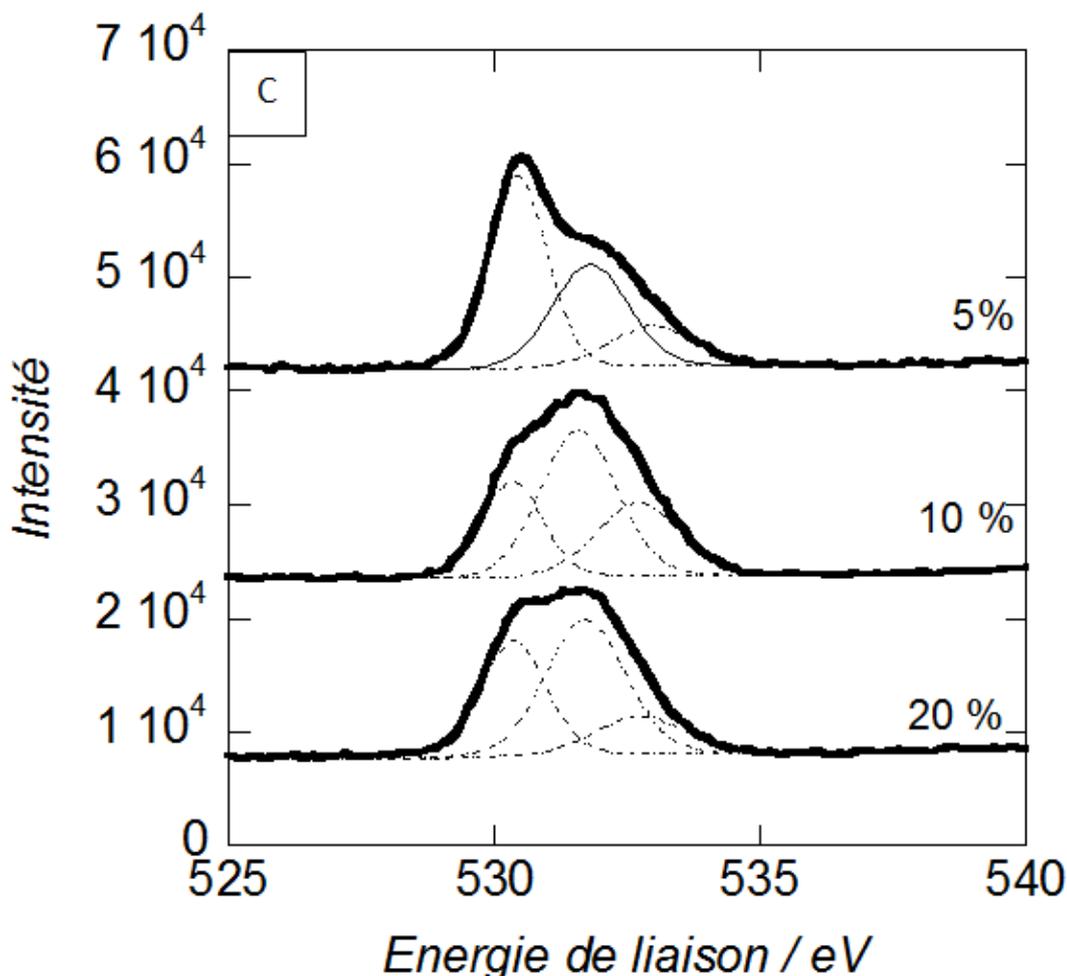


Figure 4C : Spectres XPS de haute résolution de la bande due à O_{1s} des échantillons de ZnO dopés iode pour différents volumes de HIO₃.

III.2.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des matériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains. Son principe repose sur la relation de Bragg (III.1)

On obtient des diffractogrammes qui représentent l'intensité de photons diffractés en fonction de 2θ . Ainsi à l'aide des tables qui existent dans les bases de données informatiques (Powder diffraction File PDF, par exemple), on peut identifier la phase et les paramètres de mailles correspondant à ces diffractogrammes.

Nous avons utilisé la raie K_{α1} (0,15406 nm) d'une anticathode de cuivre pour générer des rayons X. Un spectre typique de diffraction des rayons X (XRD) d'un film de ZnO non dopé et de nanostructures de ZnO dopé à l'iode est illustré sur la **figure 5**. Selon les résultats

de diffraction des rayons X, la zincite ZnO (structure wurtzite) est la seule phase cristallographique détectable dans les films non dopés et dopés à l'iode. L'apparition des réflexions (100) et (101), ainsi que la réflexion dominante (002) résultent principalement de l'existence de la couche supérieure de fleurs. Toutes les trois réflexions de Bragg concordent avec la structure Wurtzite de ZnO.

La raie (002) est très intense révélant ainsi une direction préférentielle forte de croissance selon l'axe C.

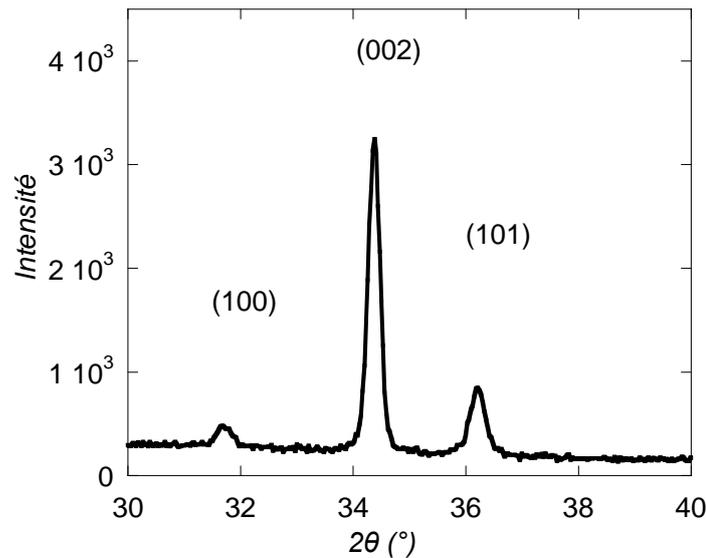


Figure 5 : Spectre de diffraction des rayons X (DRX) d'un substrat de ZnO dopé iode préparé en présence de 20 % vol. d' HIO_3 .

III.2.4. Photoluminescence (PL)

La photoluminescence est une technique optique puissante permettant de caractériser les matériaux semi-conducteurs. Lorsqu'un semi-conducteur est excité avec un rayonnement d'énergie supérieure à celle de sa bande interdite, les électrons se trouvant dans la bande de valence l'absorbent et franchissent ainsi le gap pour atteindre la bande de conduction. Ils vont ensuite se désexciter pour retourner dans leur état initial selon des mécanismes de transition de type radiatif ou non-radiatif.

- *Transition non radiative* : les électrons se désexcitent en cédant une partie de leur énergie au réseau cristallin sous forme de vibrations acoustiques appelées phonons.
- *Transition radiative* : les électrons se désexcitent en émettant des photons dont l'énergie avoisine celle du gap. La présence d'impuretés dans le réseau cristallin fait apparaître des transitions électroniques de faible énergie. La nature et la proportion de

ces impuretés ont une influence sur les propriétés du matériau, d'où l'importance des mesures de photoluminescence.

La **Figure 6** présente des spectres de photoluminescence (PL) enregistrés sur des échantillons de ZnO non dopés et d'échantillons dopés à l'iode. Ils comportent une très petite bande UV et une bande visible. Les films de ZnO nanostructurés, préparés en présence d'acide iodique, montrent une forte augmentation de la luminescence visible, qui atteint un maximum avec l'échantillon 10 % vol. (**Figure 6**).

La bande UV : Elle se situe autour de 3,28 eV (378 nm) et diminue de moitié environ quand la concentration d'iode augmente de 5 à 10 % vol. (**Figure 7a**). Une telle diminution de cette bande UV a déjà été observée dans ZnO³⁸ où les auteurs ont étudié la corrélation qui existe entre la luminescence et les défauts structuraux de nanobâtonnets de ZnO.

Cette bande est aussi observée par d'autres groupes sur des nanostructures de ZnO déposées par méthode électrochimique sur différents substrats. Elle correspond à la transition du gap optique et à la présence des défauts structuraux dans le cristal de ZnO appelé Urbach Tail¹⁰.

La bande visible : la bande visible des échantillons dopés est décalée vers des petites longueurs d'onde. Elle se situe à $\lambda = 609$ nm (2,04 eV) pour ZnO non dopé et à à environ $\lambda = 581$ nm (2,137 eV) pour l'échantillon dopé à 20 % vol. d'HIO₃ (**Figure 6**).

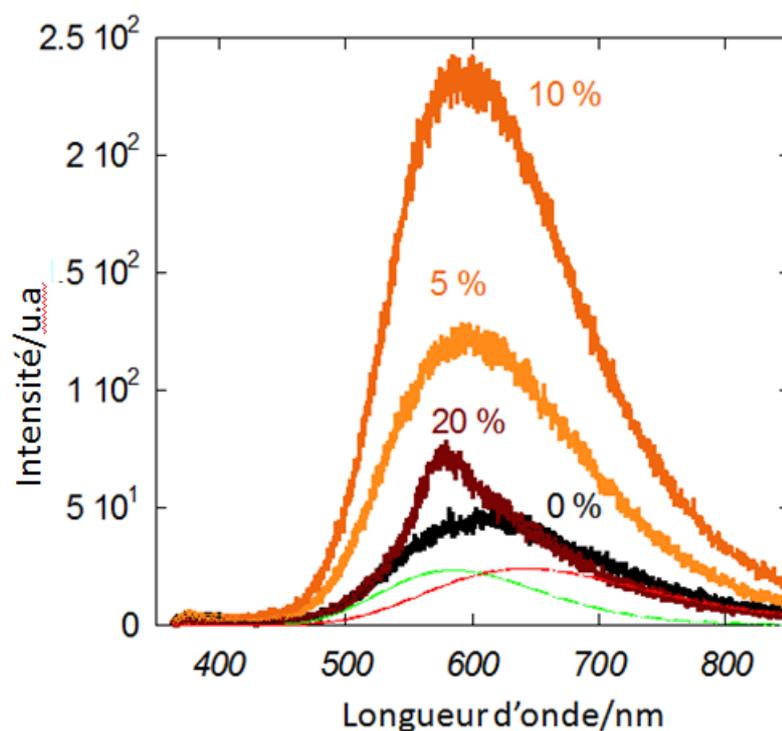


Figure 6 : Spectres de photoluminescence des échantillons de ZnO non dopés et dopés enregistrés à température ambiante. Les courbes gaussiennes orange-rouge et jaune-verte sont aussi montrées (lissage des valeurs expérimentales de l'échantillon non dopé) (lignes continues).

La déconvolution du spectre de photoluminescence de ZnO par des fonctions gaussiennes permet l'identification des différentes bandes qui le composent. En effet, la bande visible peut être facilement lissée de deux larges bandes gaussiennes (**Figure 6**) :

- Une émission de couleur jaune-verte située dans l'intervalle (585 nm - 557 nm; 2,12 eV - 2,23 eV),
- Une émission de couleur rouge-orange située dans l'intervalle (642 nm - 605 nm; 1,93 eV - 2,05 eV). Les défauts intrinsèques tels que les lacunes ou les atomes interstitiels de zinc et/ou d'oxygène V_O , V_{Zn} , Zn_i et O_i sont généralement à l'origine de l'émission visible observée dans ZnO³⁷. Mais l'origine exacte des différentes bandes visibles est encore controversée³⁹.

Néanmoins, il y a un certain accord dans l'attribution des bandes orange-rouge et des bandes jaune-verte, telles que celles détectées dans notre échantillon de ZnO non dopé, avec les transitions impliquant des niveaux de défaut d'oxygène interstitiel (O_i) agissant comme des niveaux accepteurs, les niveaux d'énergie initiaux étant différents dans

les deux transitions : elles sont soit des électrons dans la bande de conduction CB ou des niveaux donneurs dans la bande gap³⁸.

Le maximum d'intensité de la bande visible est atteint avec des substrats nanostructurés de ZnO dopés avec 10 % vol. d'HIO₃ (**Figures 6 et 7A**). Ce résultat pourrait être expliqué par l'introduction de centres de recombinaisons non radiatives pour un plus grand pourcentage d'iode, c'est-à-dire avec 20 % vol., puisque d'après les résultats de l'XPS, la teneur en iode est toujours la plus grande dans l'échantillon de ZnO dopé avec 20 % vol. d'HIO₃. La diminution de la bande de PL visible entre 10 et 20 % pourrait être liée à une limitation de la solubilité d'iode dans le réseau de ZnO.

Par ailleurs, les défauts intrinsèques du réseau se comportent comme des accepteurs par compensation pouvant se former quand la densité est suffisante afin de diminuer le niveau absolu du dopage et donc l'intensité de la PL. En effet, différentes études ont montré que l'hydrogène pouvait facilement diffuser au sein du réseau cristallin et interagir avec les défauts ponctuels pour former des complexes plus stables^{40,41}. Bien que l'hydrogène soit présent sous forme de traces dans la majorité des semi-conducteurs, il a généralement un rôle amphotère en ce qui concerne le dopage, c'est-à-dire qu'il est autant accepteur que donneur. De même, les sites vacants de zinc peuvent compenser les niveaux donneurs relatifs à l'iode en se comportant comme des niveaux accepteurs.

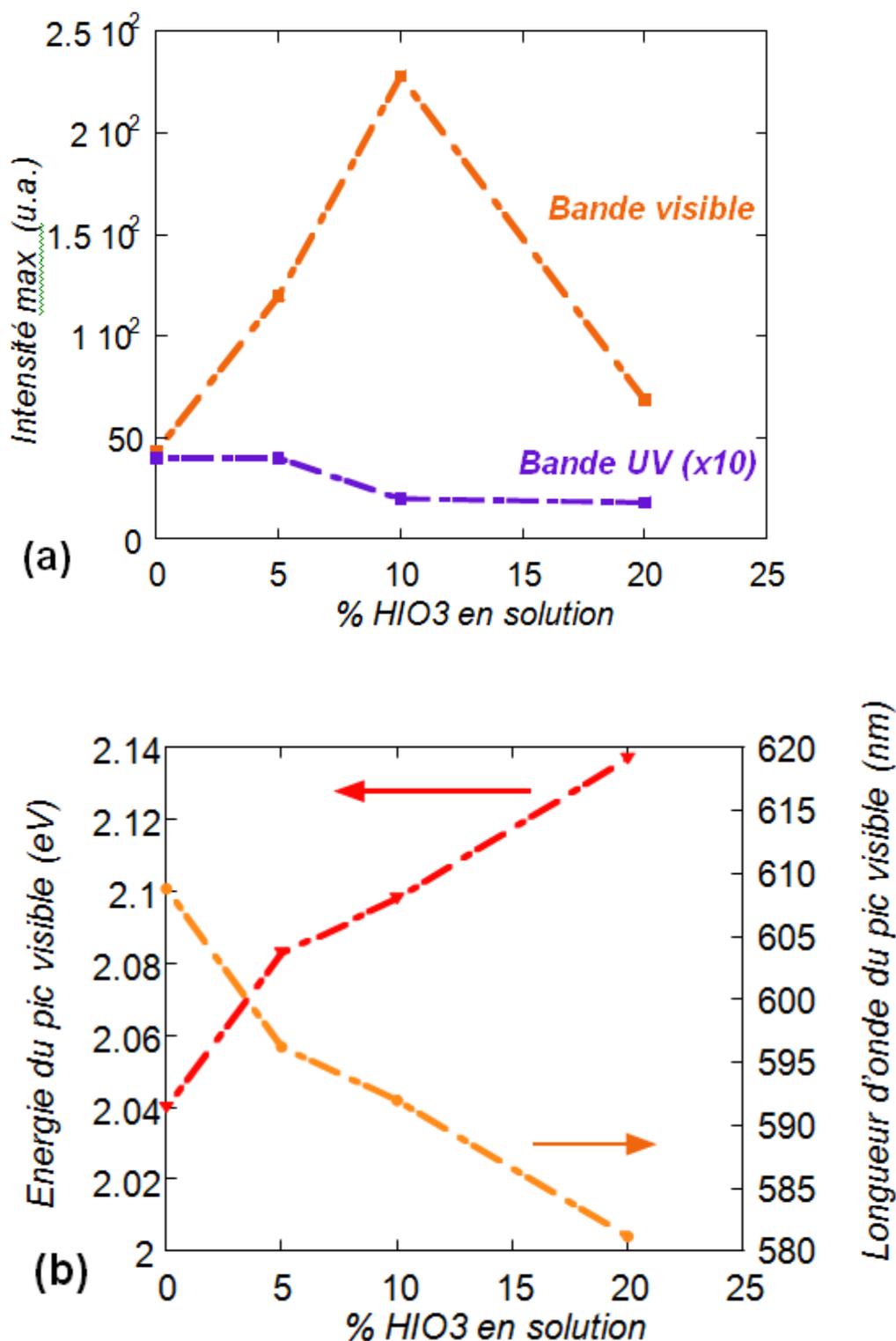


Figure 7 : Influence du pourcentage de l'acide iodique dans la solution de dépôt sur a) les maxima des intensités de PL UV et visible, b) l'énergie du pic de la bande visible et la longueur d'onde correspondante.

III.2.5. Spectrophotométrie UV-vis

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV/Vis) repose sur le même principe que celui de la spectroscopie de photoluminescence (PL). Elle permet d'obtenir le spectre d'absorption de la lumière par l'échantillon dans le domaine de l'UV-vis. Ainsi les transitions d'excitation possibles de l'état fondamental à l'état excité seront observées sur le spectre. Cette technique permet d'avoir des informations sur les transitions d'excitation contrairement à la PL qui donne les transitions de désexcitation radiatives permises des différents états excités jusqu'à l'état fondamental. Ces deux techniques sont complémentaires.

La **figure 8** montre les spectres de réflectance des échantillons de ZnO non dopés et dopés à l'iode (20 % vol. d'HIO₃). La conversion des données de la réflectance en absorbance est donnée par la fonction de Kubelka-Munk:

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (\text{IV.1})$$

Où : α est le coefficient d'absorption, R est la réflectance et S est le coefficient de la diffusion⁴².

Le dopage à l'iode induit un décalage vers les grandes longueurs d'onde de l'absorption (**Figure 8**) en accord avec la référence³³.

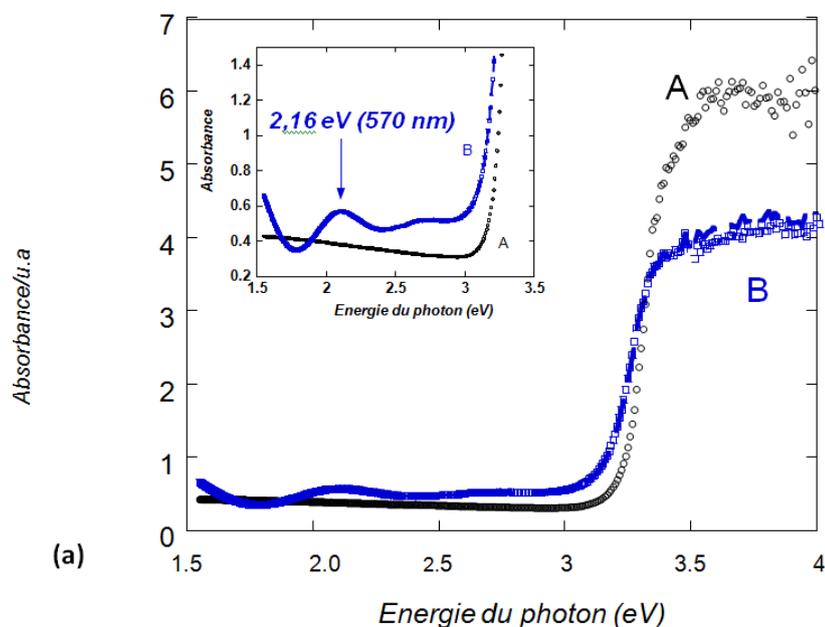


Figure 8 (a) : Spectres d'absorption UV-visible de ZnO non dopé (A) et substrat de ZnO dopé à l'iode (20 % vol. d'HIO₃) (B).

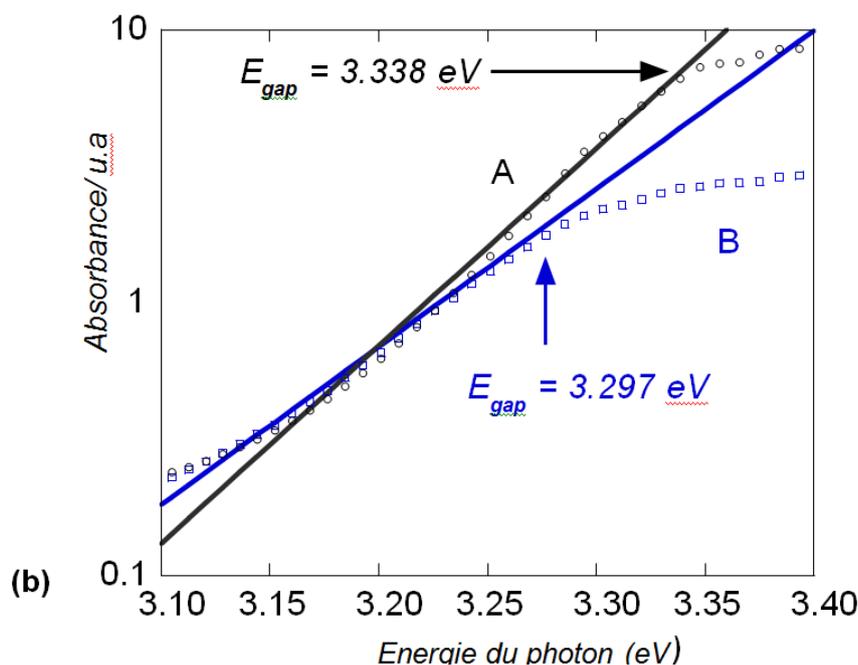


Figure 8 (b) : Agrandissement du graphe (a) qui montre un déplacement vers les grandes longueurs d'onde de l'absorption et le lissage de la queue de bande par la loi d'Urbach.

Les courbes UV-vis présentent toutes les deux une queue de bande du côté de la faible énergie (**Figure 8**) correspondant à la queue d'Urbach³⁴ décrite par la relation:

$$\alpha = \alpha_0 e^{(h\nu - h\nu_{max})/E_U} \quad (\text{IV.2})$$

Où E_u est la largeur d'Urbach, qui est la largeur des états queue. La valeur de $h\nu_{max}$ est liée à celle de la bande interdite.

Le lissage de la queue de la bande montre que la valeur de E_u augmente de 60 meV pour l'échantillon non dopé à 75 meV pour l'échantillon de ZnO dopé (**Figure 8**).

Les valeurs des bandes optiques interdites sont déduites de l'extrémité supérieure de la queue d'Urbach (**Figure 8**). Elle diminue de 3,34 eV à 3,30 eV lorsque la concentration de HIO_3 augmente de 0 à 20 % vol. Ceci est en accord avec une expansion du réseau hôte résultant de la légère différence entre le rayon de I^0 (0,133nm) et de celui de O^{2-} (0,124 nm)³⁵. Cela indique que les ions O^{2-} ont été remplacés par des ions I, en accord avec les résultats XPS.

Aussi une nouvelle bande d'absorption située à environ 2,16 eV (570 nm) dans le spectre UV-Vis des nanobâtonnets de ZnO préparés en présence de 20 % vol. d' HIO_3

suggère qu'une nouvelle transition optique a été introduite dans l'échantillon dopé à l'iode (**Figure 8 a**). Il peut s'agir soit :

- i) d'une transition entre un électron de la bande de valence et un accepteur neutre A^0 ,
- ii) ou d'une transition entre un électron de la bande de valence et un donneur ionisé D^+ ,
- iii) ou d'une transition entre un accepteur ionisé A^- et un donneur ionisé D^+ .
- iv) ou alors entre un électron d'un accepteur ionisé A^- et la bande de conduction.

La première transition nécessite une énergie trop faible pour être observée dans nos expériences UV-vis, tandis que les trois autres processus peuvent se produire dans le domaine des énergies que nous avons utilisées. Dans le cas où la seconde transition a lieu ($BV-D^+$), les niveaux donneurs introduits par IO_3^-/I^- doivent se situer à environ 1,2 eV au dessous de la BC, qui ne correspond pas à un niveau donneur superficiel qui peut doper ZnO en type n à température ambiante. Dans le troisième ($A^- D^+$) et quatrième cas (A^- -BC), le niveau accepteur peut être un défaut intrinsèque déjà impliqué dans les bandes de luminescence mais aussi un nouveau niveau. La dernière possibilité semble la plus probable puisque le décalage de 100 meV vers le bleu de la bande PL visible en présence d'acide iodique 5 % ne peut pas être expliqué par une augmentation de la bande interdite de ZnO. Son identification ambiguë nécessite de nouvelles expériences mais on peut déjà suggérer que cela correspond aux sites de zinc vacants V_{Zn} qui compensent les niveaux donneurs relatifs à l'iode. Les sites de Zn vacants constituent des niveaux accepteurs profonds qui agissent comme des centres de compensation dans ZnO de type n⁴¹. Ils ont l'énergie de formation la plus faible parmi tous les défauts ponctuels natifs dans ZnO de type n (soit Zn^- soit O^-). A partir des niveaux de transition de V_{Zn} $\epsilon(0/-) = 0,18$ eV et $\epsilon(-/2-) = 0,87$ eV, on peut déduire que le niveau accepteur à l'origine de la transition de 2,16 eV détectée dans le spectre UV-vis peut être lié au défaut natif V_{Zn}^{-2} dont la concentration augmente durant le dopage à l'iode⁴¹.

IV. Activité photocatalytique

La performance des nanofleurs de ZnO non dopées et dopées à l'iode pour la photodégradation de la rhodamine B, un polluant typique dans l'industrie textile, sous irradiation UV ($\lambda = 365$ nm) ou visible ($\lambda > 420$ nm) a été étudiée.

Nous avons suivi la diminution de l'intensité du pic d'absorption de la rhodamine B à $\lambda_{\max} = 553$ nm en fonction du temps d'exposition à la lumière. Ce qui permet d'étudier la cinétique de dégradation photocatalytique de RhB sous irradiation UV ou visible en utilisant la spectrophotométrie UV-vis.

IV.1. Sous irradiation de la lumière UV

La **figure 9A** montre l'évolution du spectre UV-vis d'une solution aqueuse de rhodamine B (concentration initiale 5×10^{-6} M ; 1,5 mL) en l'absence et en présence de nanofleurs de ZnO comme photocatalyseur sous irradiation UV ($\lambda = 365$ nm) et $P = 1 \text{ W.cm}^{-2}$.

La dégradation de la solution aqueuse de RhB a été évaluée en suivant la diminution de la bande d'absorption à 553 nm caractéristique de la RhB en fonction du temps d'irradiation.

L'irradiation directe de la solution de RhB en l'absence d'un catalyseur conduit à moins de 10 % de décomposition au bout de 60 min. En présence d'un substrat de ZnO non dopé, la bande d'absorption caractéristique de la RhB à 553 nm diminue rapidement avec l'augmentation de la durée d'exposition et disparaît complètement après une heure d'exposition sous irradiation UV ($\lambda = 365$ nm).

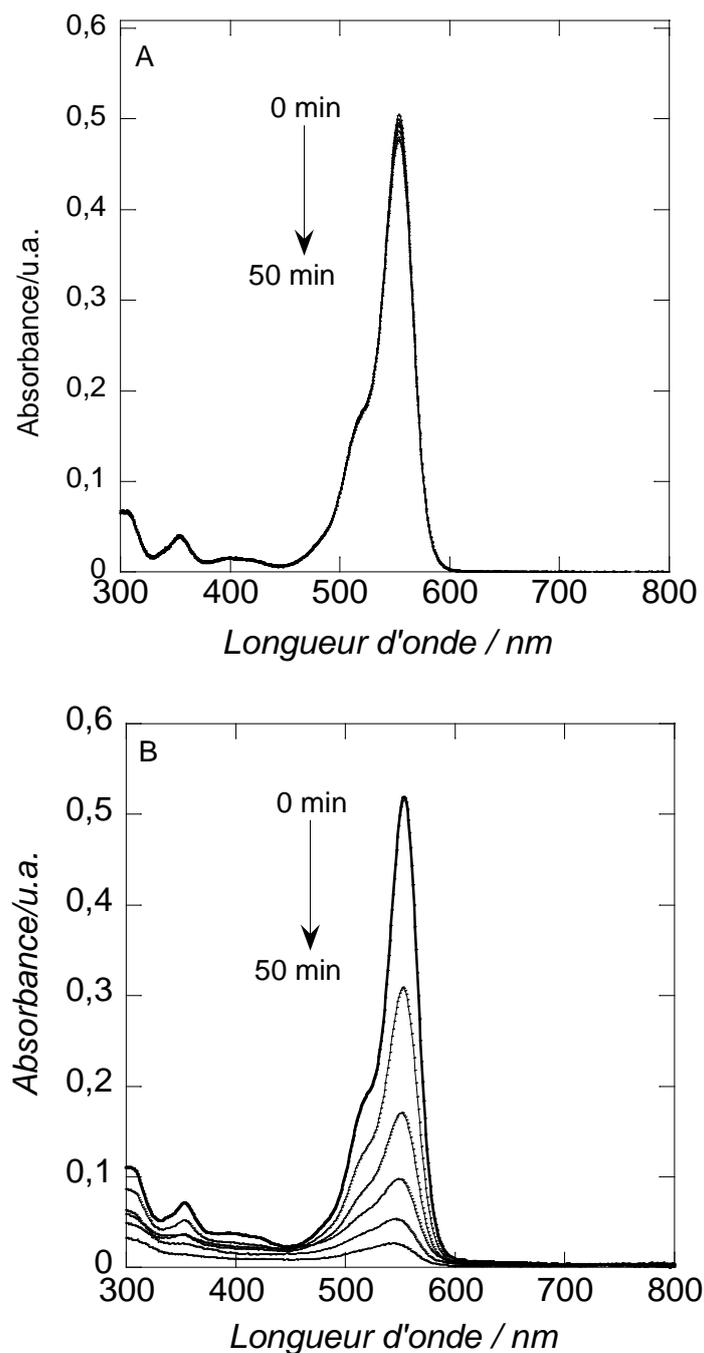


Figure 9 (A et B) : Evolution des spectres d'absorption UV/vis de la rhodamine B en fonction du temps d'irradiation UV ($\lambda = 365$ nm) : (A) rhodamine B seule, (B) en présence de ZnO non dopé. La concentration de rhodamine initiale est de $5 \mu\text{M}$. Puissance de la lampe = 1 W.cm^{-2} .

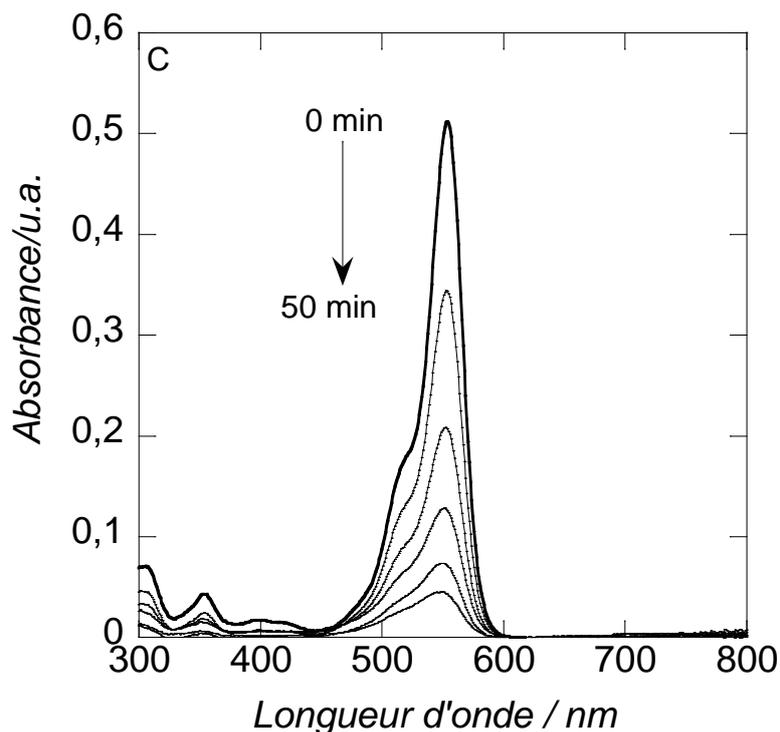


Figure 9C : Evolution des spectres d'absorption UV/vis de la rhodamine B en fonction du temps d'irradiation UV ($\lambda = 365$ nm) en présence de ZnO dopé à 20 %. La concentration de rhodamine initiale est $5 \mu\text{M}$. Puissance de la lampe = $1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Le dopage à l'iode de ZnO nanostructuré n'a pas d'influence significative sur la vitesse de photodégradation de la RhB sous irradiation UV, comme le montre la **figure 10A**.

Lorsque les résultats de cette réaction de dégradation de la RhB en fonction du temps d'exposition à la lumière sont représentés sous forme de logarithme, $\ln(A_0/A)$, en fonction du temps (A_0/A étant le rapport entre la concentration initiale et la concentration lors de la réaction), des courbes linéaires sont obtenues (**Figure 10B**).

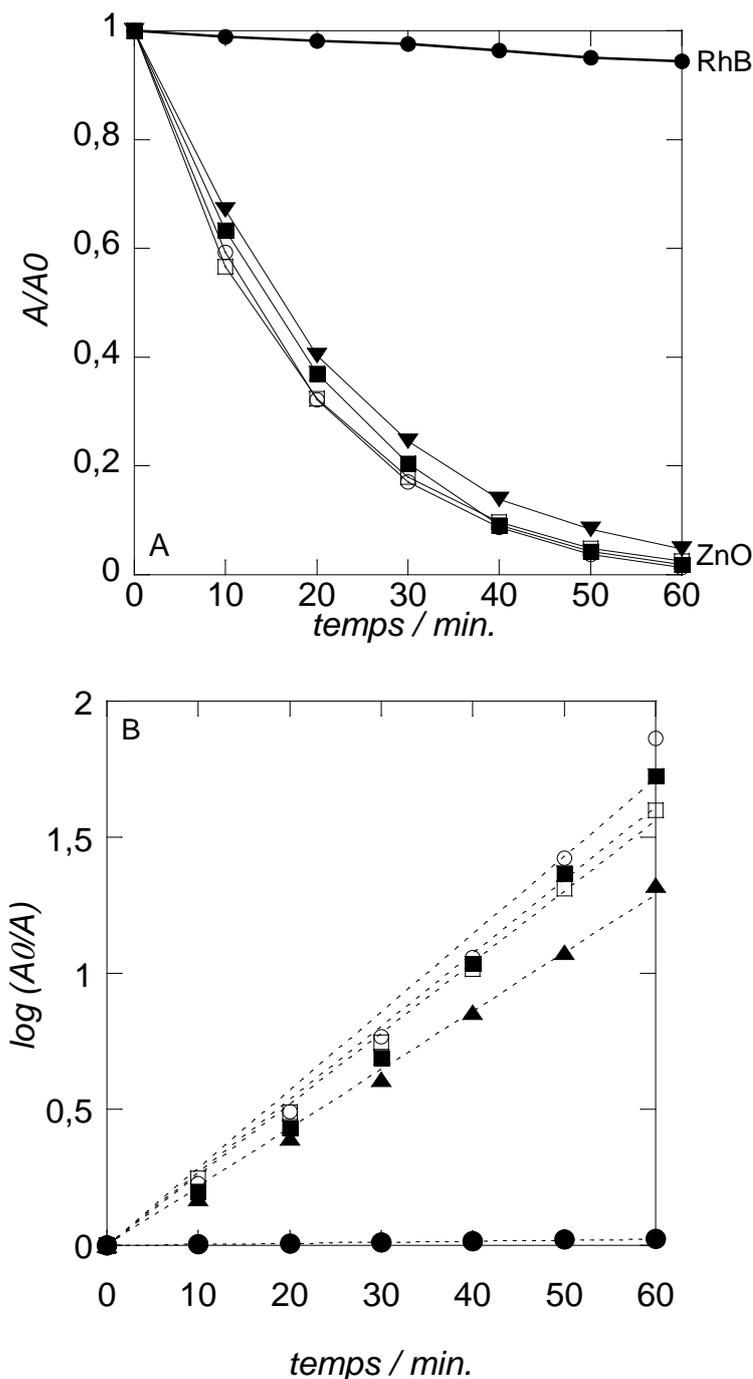


Figure 10 (A et B) : (A) comparaison de la dégradation de la rhodamine B pour différents systèmes photocatalytiques en fonction du temps d'exposition à la lumière UV ($\lambda=365$ nm). (B) Cinétique de photodégradation de la rhodamine B en absence de catalyseur (\bullet), en présence de ZnO non dopé (\circ), et de ZnO dopé iode préparé en présence de 5 % (\blacksquare), 10 % (\square), et 20 % d' HIO_3 (\blacktriangle). La concentration initiale de la rhodamine est $5 \mu\text{M}$. Puissance de la lampe = $1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Ceci indique que la réaction de décomposition suit une cinétique de premier ordre. Une constante cinétique de $2,5 \times 10^{-2} \pm 0,003 \text{ min}^{-1}$ est déterminée pour les différents systèmes à base de ZnO. Pour la réaction de dégradation de la RhB, en absence de ZnO, une constante apparente de premier ordre estimée à $7 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ est déterminée.

IV.2. Sous irradiation de lumière visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$)

Dans la prochaine série d'expériences, nous avons étudié les performances des systèmes à base de ZnO pour la dégradation photocatalytique de la RhB sous irradiation visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$) (Figures 11 et 12) comme précédemment.

La diminution de l'intensité d'absorption d'une solution de RhB de concentration $5 \mu\text{M}$ à 553 nm est étudiée en fonction du temps d'exposition à la lumière visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$).

Lorsque les résultats de cette évolution en fonction du temps d'exposition à la lumière visible sont représentés sous forme de logarithmes, $\ln(A_0/A)$ en fonction du temps, des courbes linéaires sont obtenues (Figure 12 B).

Cela indique que la réaction de décomposition de RhB suit une cinétique de premier ordre.

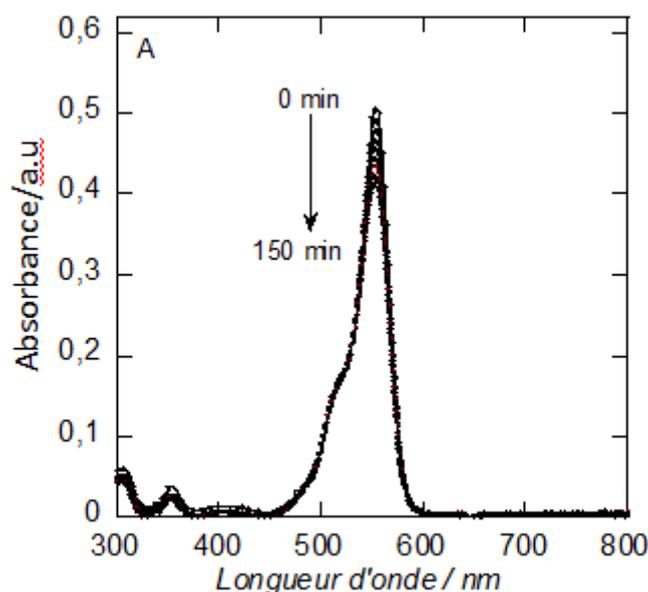


Figure 11 A : Evolution des spectres d'absorption UV/vis de la rhodamine B en fonction du temps d'exposition à une lumière visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$) : rhodamine B seule. La concentration de la rhodamine est $5 \mu\text{M}$. Puissance de la lampe = 1 W.cm^{-2} .

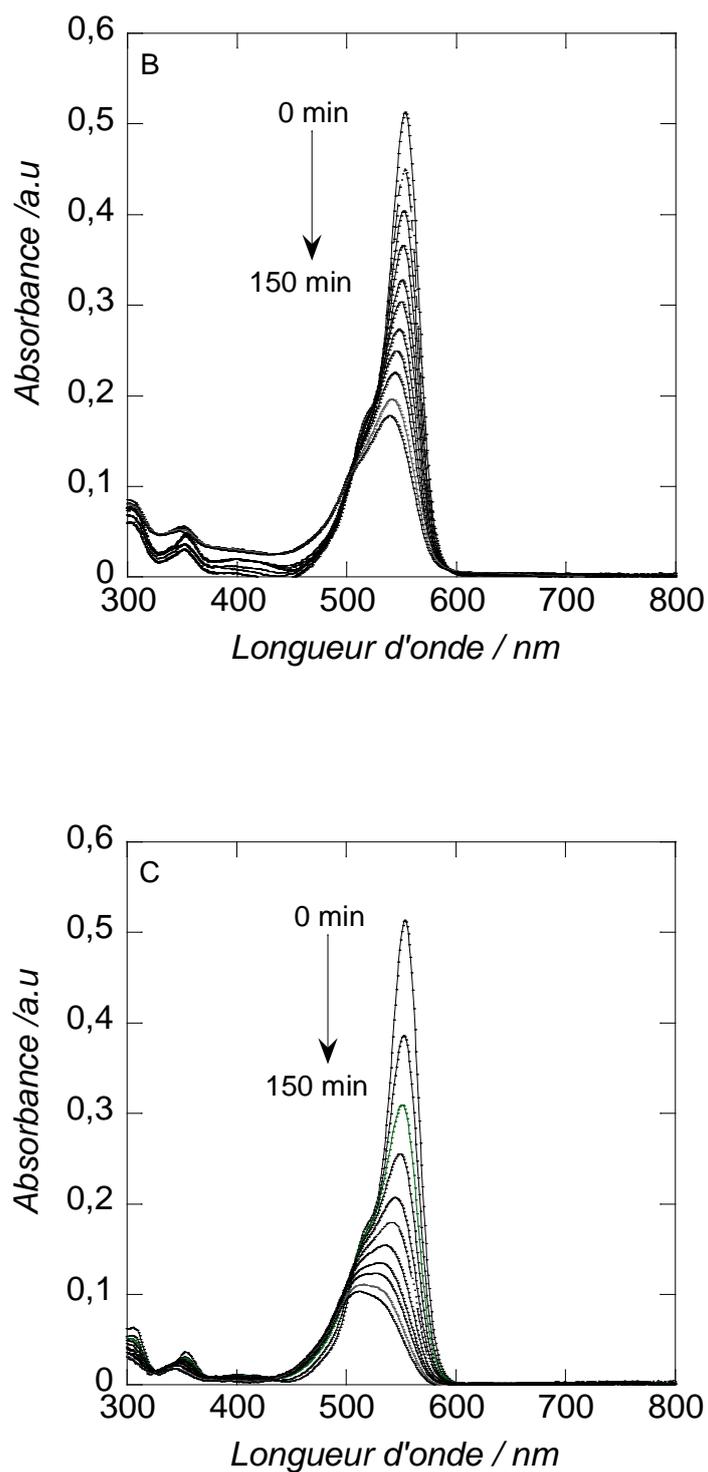


Figure 11 (B et C) : Evolution des spectres d'absorption UV/vis de la rhodamine B en fonction du temps d'exposition à la lumière visible ($\lambda > 420$ nm) : (B) en présence de ZnO non dopé et (C) en présence de ZnO dopé iode 20 %. La concentration de la rhodamine est 5 μ M. Puissance de la lampe = 1 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

En absence de photocatalyseur, l'irradiation directe de la solution de RhB dans le domaine du visible induit une diminution d'environ 20% de son intensité au bout de 150 min.

En présence de ZnO non dopé, la photodégradation est accélérée, mais elle est plus lente par rapport à l'irradiation UV, avec une constante de vitesse apparente de $4,0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Des résultats comparables sont obtenus avec l'échantillon de ZnO préparé en présence de 5 % vol. d' HIO_3 ($k = 4,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$).

D'autre part, les échantillons de ZnO dopés à l'iode (10 et 20 % vol. d' HIO_3) donnent une dégradation photocatalytique renforcée de la RhB ($k=7.1-7.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). Une décomposition presque complète de la RhB est observée après 150 min.

Nous avons en outre évalué les produits de la photodégradation par RMN ^1H . Les résultats indiquent clairement l'absence de photo-produits dans le mélange brut, suggérant une minéralisation complète des molécules de RhB.

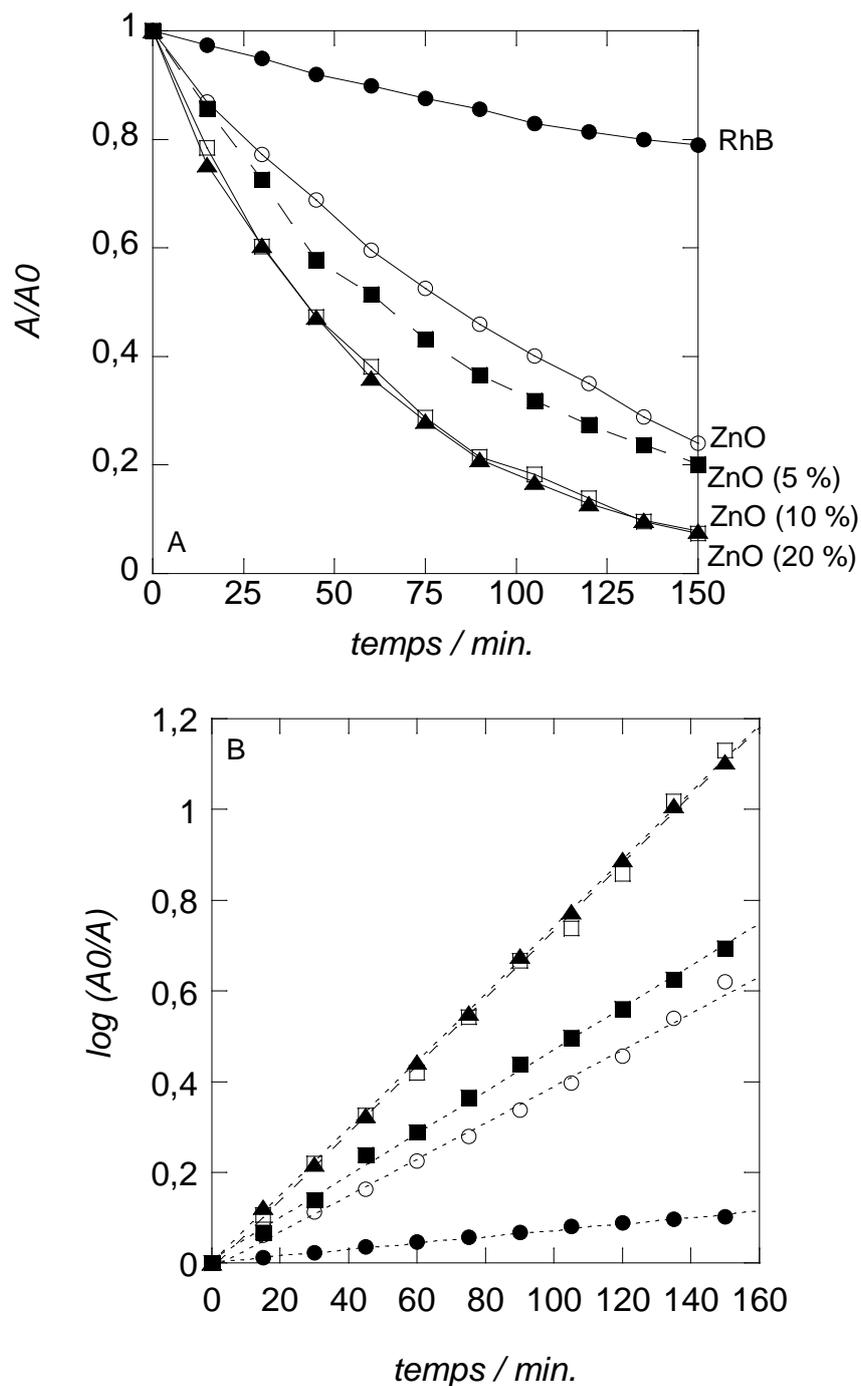


Figure 12 (A et B) : (A) Dégradation de la rhodamine B pour différents systèmes photocatalytiques en fonction du temps d'irradiation sous la lumière visible ($\lambda > 420$ nm). (B) Cinétique de photodégradation de la rhodamine B en l'absence de photocatalyseur (●), en présence de ZnO non dopé (○), et de ZnO dopé iode préparé en présence de 5% (■), 10% (□), et 20% d' HIO_3 (▲). La concentration initiale de la rhodamine est de 5 μM . Puissance de la lampe = 1 $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$.

VI.3. Mécanisme de la photodégradation

La dégradation photocatalytique de la RhB, dont la structure est donnée sur la **figure 13**, dans le domaine de l'UV implique les trois étapes suivantes:

- i) lorsque l'énergie $h\nu$ d'un photon est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite de ZnO (E_g), un électron est excité de la bande de valence à la bande de conduction (CB) avec une production simultanée d'un trou dans la bande de valence (VB);
- ii) les trous photogénérés peuvent être piégés par des groupes hydroxyles de surface ou l'eau adsorbée et produire des radicaux hydroxyles (OH^\bullet), qui sont connus comme la principale espèce oxydante ;
- iii) les radicaux hydroxyles décomposent et souvent minéralisent les composés organiques adsorbés:

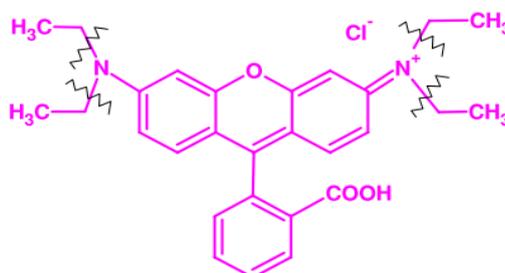


Figure 13: Structure chimique de la Rhodamine B.

La haute performance des échantillons de ZnO dopés à l'iode pour la dégradation photocatalytique de la RhB sous irradiation visible peut être expliquée à la lumière des résultats de la PL et de l'UV-vis.

La densité électronique accrue dans la bande de conduction CB des substrats de ZnO dopés à l'iode ne semble pas être impliquée dans le processus puisque, comme le montre la **figure 10**, la vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique n'est pas renforcée par l'illumination UV.

Ainsi, l'augmentation de la densité électronique dans la BC par une transition telle que (A^- -BC) ne devrait pas jouer un rôle dans l'augmentation de la vitesse de dégradation photocatalytique sous irradiation visible. En outre, cela montre un pouvoir oxydant constant de la BV dans ZnO dopé et non dopé contrairement à ce qui est observé dans le cas de TiO₂ rutile dopé et non dopé³³. Dans le cas de TiO₂, son dopage par l'iode améliore son activité photocatalytique dans l'UV et dans le visible. Ce n'est pas le cas du dopage de ZnO par l'iode qui améliore son activité photocatalytique sous irradiation visible mais pas UV.

En revanche, l'existence d'une transition supplémentaire ($A^- D^+$) explique à la fois les courbes UV-vis et la vitesse de dégradation photocatalytique accrue de ZnO dopé à l'iode. Nous pensons qu'un nouveau niveau donneur, directement lié à l'iode, et un niveau accepteur d'électrons compensateur à savoir un site vacant en zinc sont créés durant le dopage à l'iode.

La présence d'une bande dans le visible dans le spectre de photoluminescence de ZnO non dopé (**Figure 6**) suggère que des niveaux d'énergie existent, dans la bande interdite, à savoir des accepteurs profonds O_i dans le site interstitiel octaédrique⁴¹ et des niveaux donneurs superficiels comme Zn_i et l'hydrogène³⁷. Par conséquent, le transfert d'électrons entre ces niveaux ou entre le niveau accepteur et la bande de conduction peut se produire sous illumination de la sub-bande durant le processus de photocatalyse. Néanmoins, ces processus sont moins efficaces que la génération directe de la paire électron-trou dans les bandes de conduction et de valence sous irradiation UV, comme cela est montré dans les **figures 9 et 10**. La densité des niveaux d'énergie dans la bande interdite impliqués dans le processus photocatalytique sous irradiation visible joue certainement un rôle important dans le processus. Il est suffisamment important pour donner une augmentation du signal significatif de la PL, mais suffisamment faible pour rester non détectable dans les expériences en UV-vis (**Figure 8a**).

Nous pensons que les défauts O_i présents dans ZnO non dopé ne sont pas des pièges à électrons très efficaces du moment que la rhodamine B est décomposée beaucoup plus facilement sous irradiation UV qu'avec la lumière visible (**Figures 9 et 10**).

Les courbes UV-vis montrent que le dopage à l'iode augmente la capacité de ZnO à absorber la lumière visible qui est la première condition requise pour augmenter l'activité catalytique d'un photocatalyseur. Cela est induit par la présence d'une grande densité de nouveaux niveaux dus aux défauts dans la bande interdite. En outre, l'augmentation de l'absorption de la lumière visible par dopage à l'iode peut être considérée due à une meilleure séparation de

charges, ce qui facilite leur migration à la surface du semi-conducteur pour réagir avec la rhodamine B adsorbée. Ceux-ci sont des facteurs importants impliqués dans le processus photocatalytique de ZnO dopé à l'iode.

V. Conclusion

Nous avons réussi à synthétiser des films nanostructurés de ZnO dopés à l'iode en utilisant une méthode hydrothermale. La technique est très simple et nécessite une simple addition d'acide iodique dans le mélange réactionnel couramment utilisé pour la préparation de nanostructures de ZnO. La concentration d'iode dans les échantillons de ZnO n'évolue pas avec la concentration d' HIO_3 dans la phase liquide. En effet, une très petite quantité d'iode est détectée dans les échantillons de ZnO en utilisant la spectroscopie XPS, même pour des concentrations élevées d'acide iodique (20 % vol.).

L'influence du dopage à l'iode sur l'intensité et l'énergie de la PL de ZnO concorde avec les résultats d'XPS et nous avons montré que la substitution des ions d'oxygène par des ions d'iode introduit des niveaux donneurs dans la bande interdite de ZnO dopé (type n) qui sont suffisamment superficiels à température ambiante.

Enfin, nous avons étudié l'activité photocatalytique des substrats de ZnO dopé à l'iode pour la dégradation de la rhodamine B sous irradiation lumineuse UV ou visible. Bien que sous irradiation UV, les deux échantillons de ZnO dopé et non dopé présentent une activité comparable, les substrats de ZnO dopé à l'iode montrent de meilleures performances pour la photodégradation de la rhodamine B sous irradiation visible.

L'activation d'une transition dans la bande interdite dans le cas des substrats nanostructurés de ZnO dopé à l'iode peut rendre compte de la dégradation photocatalytique légèrement améliorée de la RhB observée sous irradiation visible.

VI. Références bibliographiques

- (1) A. Fusjishima; K. Honda, *Nature* **1972**, 238, 37.
- (2) A. L. Linsebigler; G. Lu; J. T. Yates, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735.
- (3) M. Ni; M. K. H. Leung; D. Y. C. Leung; K. A. Sumathy, *Renewable Sust. Energy Rev.* **2007**, 11, 401.
- (4) S. C. Liao; H. F. Lin; S. W. Hung; C. T. Hu *J. Vac. Sci. Technol. B* **2006**, 24, 1322.
- (5) H. Zeng; W. Cai; P. Liu; X. Xu; H. Zhou; C. Klingshirn; H. Kalt, *ACS Nano* **2008**, 2, 1661.
- (6) J. Beigbeder, *Thèse de Doctorat de l'Université Paul Sabatier, Toulouse III* **Novembre 2009**.
- (7) Z. Sofiani, *Thèse de Doctorat de l'Université d'Angers (France) et de l'Université Ibn Tofail (Maroc)* **Juin 2007**.
- (8) S. Baruah; J. Dutta, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, 10, 13001.
- (9) J. Jousot-Dubien *Masson & Cie, Paris* **1962**, 5.
- (10) T. Brouri, *Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est* **Mai 2011**.
- (11) D. Taïnoff, *Thèse de Doctorat de l'Université Claude Bernard - Lyon 1 (France)* **Décembre 2009**.
- (12) W. Li; D. Mao; F. Zhang; X. Wang; X. Liu; S. Zou; Q. Li; J. Xu, *Nuclear Inst. Meth. Phys. Res. B* **2000**, 169, 59.
- (13) B. P. Zhang; K. Wakatsuki; N. T. Binh; N. Usami; Y. Segawa, *Thin Solid Films* **2004**, 449, 12.
- (14) O. Pagni; N. N. Somhlahllo; C. Weichsel; A. W. R. Leitch, *Physica B* **2006**, 376-377, 749.
- (15) M. Purica; E. Budianu; E. Rusu; M. Danila; R. Gavrilă, *Thin Solid Films* **2002**, 403-404, 485.
- (16) J. T. Luo; X. Y. Zhu; B. Fan; F. Zeng; F. Pan, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2009**, 42, 115109.
- (17) E. M. Bachari; G. Baud; S. Benamor; M. Jacquet, *Thin Solid Films* **1999**, 348, 165.
- (18) L-J. Meng; M. Dos Santos, *Vacuum* **1995**, 46, 1001.
- (19) H. Li; J. Wang; H. Liu; C. Yang; H. Xu; X. Li; H. Cui, *Vacuum* **2004**, 77, 57.
- (20) Y. Natsume; H. Sakata, *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 78, 170.

- (21) M. Kokotov; A. Biller; G. Hodes, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4542.
- (22) M. Kokotov; G. Hodes, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3847.
- (23) T. L. Thompson; J. T. Yates, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4428.
- (24) P. Sharma; A. Gupta; K. V. Rao; F. J. Owens; R. Sharma; R. Ahuja; J. M. O. Guillen; B. Johansson; G. A. Gehring, *Nature Mater.* **2003**, *2*, 673.
- (25) R. Al Asmar; S. Juillaguet; M. Ramonda; A. Giani; P. Combette; A. Khoury; A. Foucaran, *J. Cryst. Growth A.* **2005**, *275*, 512.
- (26) Y. Zhang; Z. Zhang; B. Lin; Z. Fu; J. Xu, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19200.
- (27) J. Rousset; E. Saucedo; D. Lincot, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 534.
- (28) J. B. Cui; Y.C. Soo; T.P. Chen; U. J. Gibson, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4475.
- (29) X. Qiu; G. Li; X. Sun; L. Li; X. Fu, *Nanotechnology* **2008**, *19*, 215703.
- (30) Y. Wang; X. Li; N. Wang; X. Quan; Y. Chen, *Separation Purif. Technol.* **2008**, *62*, 727.
- (31) Y. Liu; Z. H. Kang; Z. H. Chen; I. Shafiq; J. A. Zapien; I. Bello; W. J. Zhang; S. T. Lee, *Cryst. Growth & Des.* **2009**, *9*, 3222.
- (32) S. Tojo; T. Tachikawa; M. Fujitsuka; M. Majima, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14948.
- (33) X. Hong; Z. Wang; W. Cai; F. Lu; J. Zhang; Y. Yang; N. Ma; Y. Liu, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 1548.
- (34) G. Liu; Z. Chen; C. Dong; Y. Zhao; F. Feng Li; G. Q. Lu; H.-M. Cheng, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20823.
- (35) G. Liu; C. Sun; X. Yan; L. Cheng; Z. Chen; X. Wang; L. Wang; S. C. Smith; G. Q. Lu; H.-M. Cheng, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2822.
- (36) H. Liu; G. Piret; B. Sieber; J. Laureyns; W. Xu; R. Boukherroub; S. Szunerits, *Electrochem. Commun.* **2009**, *11*, 945.
- (37) B. Sieber; H. Liu; G. Piret; J. Laureyns; P. Roussel; B. Gelloz; S. Szunerits; R. Boukherroub, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 13643.
- (38) B. Sieber; A. Addad; S. Szunerits; R. Boukherroub, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3033.
- (39) H. Zeng; G. Duan; Y. Li; S. Yang; X. Xu; W. Cai, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 561.
- (40) E. V. Lavrov; F. Herklotz; J. Weber, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 185502-4.

(41) A. Janotti; C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B: condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *76*, 165202.

(42) B. K. Das; S. J. Bora; M. Chakraborty; L. Kalita; R. Chakrabarty; R. Barman, *J. Chem. Sci.* **2006**, *118*, 487.

CONCLUSIONS
ET
PERSPECTIVES

Les techniques de détection sans marquage telle que la résonance des plasmons de surfaces localisés (LSPR) présentent un enjeu très important dans le développement des capteurs miniaturisés utilisés pour des études d'interactions chimiques et surtout biologiques.

Dans la première partie de cette thèse, la préparation d'interfaces plasmoniques hybrides d'ITO/Au NSs/ITO est présentée. Celles-ci montrent des signaux optiques aussi bien pour des couches minces qu'épaisses d'ITO. Ceci représente un autre exemple d'interfaces LSPR donnant la possibilité de détection à courte et à longue distance. Les différentes interfaces présentent une sensibilité au contact de milieux de différents indices de réfraction. Elles montrent aussi une bonne conductivité électrique avec une couche d'ITO d'épaisseur minimale de 60 nm.

Le meilleur compromis en terme de caractéristiques électrochimiques et de propriétés optiques acceptables peut être obtenu avec une interface d'ITO/Au NSs/ITO dont l'épaisseur de la couche d'ITO est de 150 nm.

L'intérêt a aussi porté sur la possibilité d'utiliser la présence de groupes hydroxyles sur la surface d'ITO pour réaliser des modifications chimiques. Une stratégie originale pour incorporer des fonctions « azide » sur les interfaces d'ITO/Au NSs/ITO a été développée. La terminaison « azide » permet de greffer des groupes fonctionnels comportant une triple liaison en utilisant une approche de chimie par « click » catalysée par le Cu.

Ensuite, l'intérêt d'utiliser la chimie « click » pour lier de manière covalente CBPQT⁺⁴ fonctionnalisé alcynyl à une interface ITO/Au NSs/ITO terminée « azide » a été démontré. Les interfaces obtenues ont été utilisées pour illustrer la possibilité d'enregistrer la formation et la rupture de complexes hôte-invité CBPQT⁺⁴/TTF utilisant la résonance des plasmons de surface localisés (LSPR). La capture et le relargage des molécules « invité » peuvent potentiellement être employés pour programmer des interfaces LSPR à capturer et à relâcher sélectivement des espèces spécifiques (exemple de biomolécules fonctionnalisées avec TTF) à partir d'un mélange complexe. Les applications de telles interfaces plasmoniques « accordables » sont très vastes.

Les mêmes principes et la même chimie employés dans cette thèse pour fabriquer des plateformes de détection d'interactions moléculaires peuvent être appliqués pour fabriquer des détecteurs d'interactions biomoléculaires telles que l'hybridation des brins d'ADN complémentaires, la reconnaissance anticorps-antigène, etc...

Pour cela, comme perspectives il serait intéressant de compléter ce travail par l'étude d'interactions biomoléculaires en utilisant des interfaces LSPR avec ITO développées dans cette thèse. En outre, on pourrait utiliser d'autres types de surfaces permettant des fonctionnalisations similaires à celles utilisées dans ce travail et qui permettent d'immobiliser de manière covalente des molécules biologiques et d'étudier ensuite les interactions de celles-ci avec d'autres biomolécules par résonance de plasmons de surface localisés (LSPR). Par ailleurs, d'après des publications récentes l'utilisation d'interfaces plasmoniques en réflexion est très intéressante car la détection par cette méthode LSPR en réflexion serait plus sensible aux variations d'indice de réfraction du milieu environnant que la LSPR en transmission. Dans ce cas, les substrats de verre ou de quartz utilisés en transmission seront remplacés par d'autres substrats comme le Si.

Dans la deuxième partie de la thèse qui est consacrée à la photocatalyse, nous nous sommes intéressés à deux types de traitements de TiO_2 et de ZnO en vue d'améliorer leur efficacité photocatalytique sous irradiation visible.

En premier lieu, nous avons préparé et caractérisé par microscopie électronique à balayage, diffraction des rayons X et spectrophotométrie UV-vis de deux substrats différents pour la photocatalyse : des lames de quartz recouvertes d'une couche mince de TiO_2 de différentes épaisseurs et nanostructures d'or déposées sur des lames de quartz et recouvertes de couches minces de TiO_2 de différentes épaisseurs. Nous avons ensuite étudié l'activité photocatalytique de ces substrats sous irradiation UV ou visible. Nous avons d'abord montré que le substrat avec 100 nm de TiO_2 donnait la meilleure efficacité photocatalytique vis-à-vis de l'oxydation de la rhodamine B sous irradiation UV ou visible. Ensuite, nous nous sommes intéressés aux propriétés photocatalytiques d'interfaces LSPR avec différentes épaisseurs de TiO_2 . L'introduction de nanostructures d'or sous la couche mince de TiO_2 (100 nm) a

conduit à une augmentation de la vitesse de dégradation de la RhB par rapport à celle obtenue avec une surface de même épaisseur en TiO_2 sous irradiation UV mais pas sous irradiation visible. Même si les interfaces LSPR de TiO_2 étudiées dans ce travail n'ont pas montré une très bonne performance photocatalytique sous irradiation visible, elles ont l'avantage d'être très stables comparées à la majorité des systèmes photocatalytiques publiés dans la littérature où les nanostructures d'or sont exposées aux analytes donc au problème d'oxydation.

Dans le dernier chapitre de cette thèse, nous avons présenté la synthèse de films nanostructurés de ZnO dopés à l'iode en utilisant un dépôt chimique hydrothermal. La technique nécessite une simple addition d'acide iodique dans le mélange réactionnel couramment utilisé pour la préparation de nanostructures de ZnO.

L'influence du dopage à l'iode sur l'intensité et l'énergie de la photoluminescence de ZnO concorde avec les résultats XPS. Nous avons montré que la substitution des ions d'oxygène par des ions d'iode introduit des niveaux donneurs dans la bande interdite de ZnO qui sont suffisamment superficiels à température ambiante.

Les substrats de ZnO dopé à l'iode ont de meilleures performances pour la photodégradation de la rhodamine B sous irradiation visible que ZnO non dopé. Ceci s'explique par l'activation d'une transition dans la bande interdite dans le cas des substrats nanostructurés de ZnO dopé à l'iode.

Pour arriver à utiliser les photocatalyseurs supportés à grande échelle, le défi majeur reste l'élargissement de leur activité sous irradiation visible, autrement dit réussir à élaborer des systèmes photocatalytiques économiques, qui minéralisent totalement les polluants organiques ou autres polluants et qui soient totalement autonomes puisqu'ils fonctionneraient avec l'énergie solaire qui est une énergie renouvelable.

Pour ce faire, et en perspectives du travail présenté dans la deuxième partie de cette thèse, il conviendrait d'étudier l'effet d'autres dopages sur les propriétés optiques et photocatalytiques de ZnO préparé par la méthode chimique hydrothermale. Il serait aussi intéressant de combiner les propriétés optiques et photocatalytiques de ZnO à celles d'autres composés présentant une photoluminescence visible tels que les clusters d'éléments de transition afin d'obtenir des semi-conducteurs composites actifs dans le

visible. Il serait aussi intéressant d'étudier, outre l'oxydation photocatalytique d'autres contaminants organiques autres que la rhodamine B, la photo-réduction de certains métaux lourds comme le chrome ou la photodégradation d'autres polluants tels que l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) qui est un contaminant des eaux domestiques et industrielles difficile à dégrader par les méthodes de traitements classiques.

ANNEXE

I. Réactifs et produits chimiques utilisés

ITO (oxide d'indium dopé à l'étain) de résistivité 15-25 Ω .cm, hexacyanoferrate de potassium : $K_4Fe(CN)_6$, chlorure de potassium (KCl), *N,N*-décyclohexylcarbodiimide (DCC), 4-diméthylamino-pyridine (DMAP), iodure de cuivre (CuI), diazo(1,3) bicyclo[5.4.0]undecane (DBU), sulfate de cuivre pentahydrate ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), ascorbate de sodium ($C_6H_7NaO_6$), nitrate de zinc hexahydrate ($Zn(NO_3)_2 \times 6H_2O$), dichlorométhane (DCM : CH_2Cl_2), diméthylformamide (DMF), méthanol, éthanol, acétonitrile, *tert*-butanol, tétrabutylammonium hexafluorophosphate ($TBAPF_6$), perchlorate de fer [$Fe(ClO_4)_3$], hydroxyde d'ammonium (NH_4OH), rhodamine B (RhB), permanganate de potassium ($KMnO_4$), éthanolamine et acide iodique (HIO_3) proviennent de chez Sigma-Aldrich et sont utilisés sans purification préalable.

L'acide azido-benzoïque est obtenu de TCI Europe. Le 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS) est obtenu de Gelest.

II. Instrumentation et techniques d'analyse

II.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB ont été obtenues en utilisant un microscope électronique ULTRA 55 (Zeiss) équipé d'un émetteur à champ thermique et de trois différents détecteurs (détecteur EsB avec grille de filtre, détecteur d'électrons secondaires In-lens et détecteur d'électrons secondaires Everhart-Thornley).

II.2. Diffraction des rayons X (XRD)

La caractérisation structurale des films a été réalisée par diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre Rigaku Langshaw polyvalent 6-axis (9 kW à anode tournante en mode haute résolution (faisceau parallèle multicouche miroir + monochromateur 2xGe (220)) délivrant un rayonnement pur $Cu-K_{\alpha 1}$.

II.3. Spectroscopie de photoélectrons-X (XPS)

Les mesures XPS ont été réalisées avec un spectrophotomètre ESCLAB 220 XL. Une source de rayons X monochromatique AlK_{α} (1486,6 eV) a été utilisée en mode d'énergie constante de l'analyseur à 100 eV en utilisant le mode lentille électromagnétique. L'angle entre les rayons X incidents et l'analyseur est de 58° . L'angle de détection des photoélectrons est de 90° par rapport à la surface de l'échantillon.

II.4. Mesures de l'angle de contact

Les angles de contact sont mesurés en utilisant l'eau déionisée. Nous avons utilisé un système goniomètre piloté par ordinateur (DIGITROP, GBX, France). L'exactitude est $\pm 2^\circ$. Toutes les mesures ont été réalisées dans des conditions ambiantes.

II. 5. Mesures électrochimiques

La voltammétrie cyclique (CV) est réalisée avec un potentiostat Autolab 30 (Eco-Chemie, Utrecht, The Netherlands).

La contre-électrode est en platine et l'électrode de référence est en argent (Ag). La vitesse de balayage est de 50 mV/s et la superficie de la surface active est de 0,04 cm².

II.6. Spectrophotométrie UV-visible

Les spectres d'absorption sont enregistrés en utilisant un spectrophotomètre UV-vis 950 Perkin Elmer Lambda en utilisant des cuvettes en polystyrène avec un trajet optique de 10 mm. Une gamme de longueurs d'onde de 400-800 nm a été utilisée. Les spectres de réflectance ont été enregistrés en utilisant Universal Reflectance Accessory (URA) à angle absolu de chez Perkin-Elmer.

II.7. Spectroscopie de photoluminescence (PL)

Un faisceau laser de 363,8 nm de 30 mW de puissance en argon a été utilisé pour enregistrer les spectres de PL à température ambiante. Le faisceau laser a été focalisé avec un objectif de 100 mm de focal pour produire un spot de 30 microns de diamètre sur l'échantillon. La puissance incidente sur l'échantillon est de 5 mW. La luminescence émise par l'échantillon a été analysée par un monochromateur triple Dilor RT 30, puis détectée en utilisant un photomultiplicateur Hamamatsu R943 dans le mode de comptage de photons. Les spectres de PL n'ont pas été corrigés pour la réponse de détection. L'intensité de la luminescence dans le visible est améliorée par un facteur 2 par rapport à celle dans le proche UV-UV.

III. Préparation d'interfaces LSPR à base d'ITO et leur fonctionnalisation chimique

III.1. Préparation

La majorité des substrats employés dans ce travail sont des lames de verre de dimensions : 76×26×1 mm³. Leur indice de réfraction est $n = 1,58$ à $\lambda = 633$ nm.

Les lames de verre sont d'abord nettoyées dans un bain d'acétone, ensuite d'isopropanol et enfin d'eau ultra-pure sous agitation ultrasonique. Les substrats sont alors séchés sous un flux d'azote.

Elles sont par la suite plongées dans un bain de piranha (mélange 3:1 de H₂SO₄ concentré et de peroxyde d'hydrogène 30%) pendant 30 min puis longuement rincées à l'eau dé-ionisée (Milli-Q).

III.1.1. Dépôt de nanostructures d'Or sur des lames d'ITO (Au NSs/ITO)

Des lames d'ITO (76x26x1 mm³) sont nettoyées à l'acétone, à l'isopropanol et enfin rincées à l'eau déminéralisée et séchées sous un flux d'azote. Une couche mince (4 nm d'épaisseur) d'Or est déposée sur les lames d'ITO par évaporation thermique (0.1 Å.s⁻¹) à basse pression (10⁻⁷-10⁻⁸ Torr) dans une chambre d'évaporation Plassys (MECA 2000-1). Les nanostructures d'or sont obtenues par démouillage suite à un recuit à 500°C pendant 60 secondes sous un flux d'azote (recuit thermique rapide dans un four Jipelec Jet First 100).

La reproductibilité de l'évaporation d'Or est évaluée en mesurant les signaux LSPR de plusieurs échantillons (8 échantillons dans certains cas). Les déviations standard de la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) et de l'absorption maximale (I_{\max}) sont respectivement de 2 nm et 0,02 u.a. (unité d'absorption).

III.1.2. Dépôt d'une couche d'ITO sur Au NSs/ITO

La couche d'ITO est déposée sur l'interface Au NSs/ITO en utilisant la technique de radiofréquence (Plassys MP 4505) à une pression de 8.10⁻⁸ mbar (système de pompe à rotation turbomoléculaire)^{13,14,30}. La chambre de dépôt contient une cible en céramique de 75 mm de diamètre avec un mélange d'In₂O₃-SnO₂ (In₂O₃ 90% w/w, SnO₂ 10% w/w de 99,99% de pureté).

La température de dépôt est mesurée à l'aide d'un thermocouple situé derrière le porte-échantillons.

Le dépôt d'ITO est effectué à une puissance radiofréquence de 13,56 MHz sous atmosphère O₂/argon en utilisant les paramètres regroupés dans le tableau suivant :

puissance radiofréquence	pression totale	O ₂ /argon	vitesse de dépôt	température du substrat
38 W	0,012 mbar	0,051	0,6 nm.min ⁻¹	25°C

III.2. Fonctionnalisation

La fonctionnalisation de la surface ITO/Au NSs/ITO comporte trois étapes : silanisation avec l'APTMS pour introduire une fonction amine terminale, couplage de l'acide azidobenzoïque sur la surface terminée « amine » et greffage de ferrocène ou de cyclophane comportant une fonction alcynyl par la chimie « click ».

III.2.1. Formation de groupes hydroxyles

Avant de réaliser le greffage de molécules de silane sur une surface, il est nécessaire de préparer celle-ci afin de générer une densité maximale de fonctions OH. Un générateur d'ozone est utilisé avec une lampe à mercure à basse pression (générateur UV Ozone, Jelight, $P=1,6 \text{ mW.cm}^2$ dont la distance par rapport à l'échantillon est de 3 mm) pendant 30 minutes pour former des groupes hydroxyles sur la surface d'ITO/Au NSs/ITO.

III.2.2. Silanisation avec APTMS

Les surfaces terminées -OH sont ensuite fonctionnalisées « amines » par réaction avec 3% de 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTMS) dans un mélange méthanol/eau (v/v 95/5) pendant 2 heures sur une plaque tournante.

Les surfaces obtenues sont alors lavées au méthanol à 2 reprises puis à l'eau déminéralisée à 2 reprises puis au méthanol et l'étape finale est la réticulation de la couche, en plaçant les échantillons dans l'étuve à une température de 110°C pendant 20 minutes¹⁵. Ce traitement permet de préparer des surfaces terminées par des fonctions amines primaires : -NH₂.

III.2.3. Formation d'interfaces terminées « azide »

L'acide 4-azidobenzoïque (2 mmol), *N,N*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (2,2 mmol) et le 4-diméthylaminopyridine (DMAP, 0,66 mmol) sont dissous dans 20 mL de dichlorométhane anhydre. Les interfaces hybrides ITO/Au NSs/ITO terminées « amine » sont plongées dans cette solution et laissées à température ambiante pendant 24 heures sous atmosphère d'azote. Les échantillons sont alors nettoyés avec du dichlorométhane (5 min à 2 reprises), puis avec de l'éthanol (5 min à 2 reprises) et finalement avec de l'eau puis séchées sous atmosphère d'azote³⁰.

Le mécanisme de formation d'une liaison amide par réaction d'un acide carboxylique (**Figure 1**) et une amine en présence d'un agent d'activation comme le DCC et la diméthylaminopyridine (DMAP) est illustré ci-dessous:

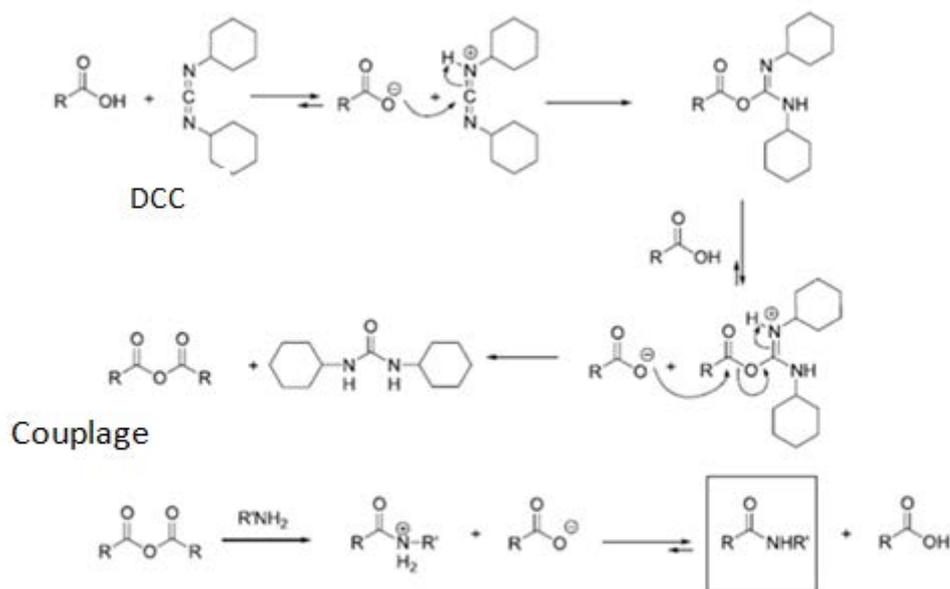


Figure 1 : Schéma réactionnel entre un acide carboxylique et une amine pour former une liaison amide stable¹²¹.

III.2.4. Réaction « click »

La chimie « click » est un exemple de cycloaddition de Huisgen 1,3-dipolaire catalysée par Cu entre un alcyne et un azide. Elle est très utilisée pour des modifications en chimie de surfaces, dans le domaine des médicaments ou en sciences des matériaux. Le schéma proposé par Sharpless *et al.* illustrant le mécanisme de cette cycloaddition est donné ci-dessous (**Figure 2**) :

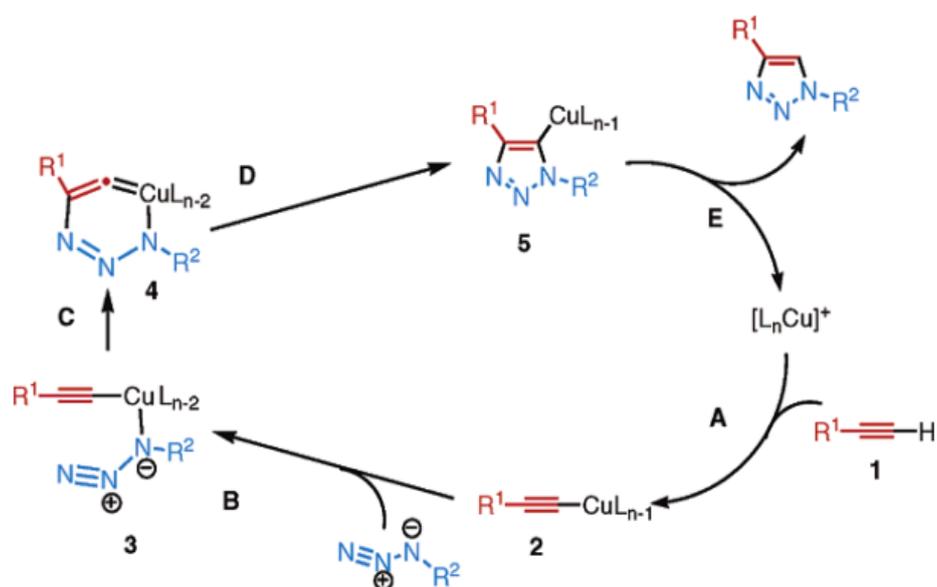


Figure 2 : Mécanisme réactionnel proposé par Sharpless *et al.* pour la chimie « click »²²⁵.

III.2.4.1. Greffage de ferrocène sur la surface terminée « azide » par chimie « click »

Les interfaces hybrides fonctionnalisées « azide » sont introduites dans 15 mL d'une solution d'éthanol/eau (v/v : 1/2) contenant 2 mM d'éthynylferrocène (6,5 mg), 100 μ M de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0,3744 mg) et 150 μ M d'ascorbate de sodium (0,5 mg). Le tout est gardé à température ambiante pendant 24 heures sous plateau tournant.

Les interfaces obtenues sont nettoyées avec de l'éthanol, de l'eau puis séchées sous flux d'azote.

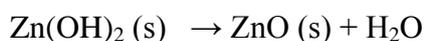
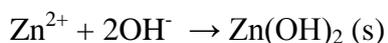
III.2.4.2. Greffage de cyclophane fonctionnalisé alcyne sur la surface terminée « azide »

La surface d'ITO/Au NSs/ITO terminée « azide » est plongée dans 10 mL d'une solution d'acétonitrile contenant le cyclophane fonctionnalisé alcyne (2 mM : 0,0242 g), CuI (2 mM : 0,0038g) et DBU (0,1 M : 150 μ L) et l'ensemble est chauffé pendant 48 heures à 70°C. La surface obtenue est rincée à l'acétonitrile, à l'éthanol et à l'eau puis séchée sous atmosphère d'azote³⁰.

IV. Préparation de nanostructures de ZnO

IV.1. Par dépôt hydrothermal

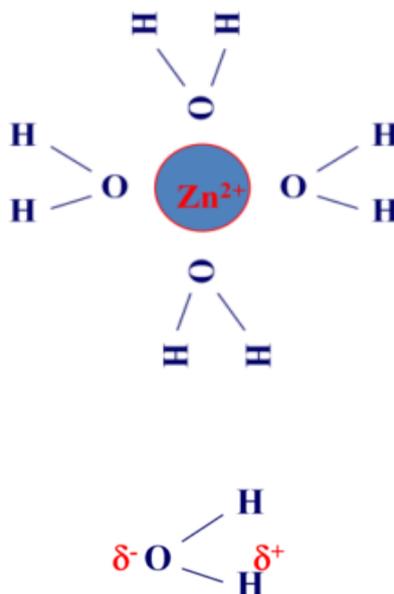
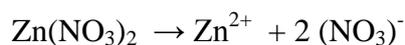
La méthode de synthèse de l'oxyde de zinc (ZnO) utilisée ici, repose sur des réactions chimiques simples :



Cette synthèse consiste à chauffer un précurseur d'oxyde de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ à une température de 94 °C en présence d'un minéralisateur, comme une base forte. Il est possible d'exercer un contrôle sur la réaction de précipitation de ZnO en maîtrisant les concentrations des différentes espèces présentes en solution, les conditions de pH et de température du milieu réactionnel mais aussi par l'action d'un complexant «éthanolamine (2-aminoéthanol) ».

a. Dissolution de Zn^{2+} dans l'eau

Elle se fait selon la réaction ci-dessous :



Les molécules d'eau réagissent ici comme de véritables ligands car aux interactions dipolaires s'ajoute un effet donneur, l'oxygène de l'eau partage ses doublets électroniques avec les cases quantiques vides de Zn^{2+} , les molécules d'eau sont coordonnées.

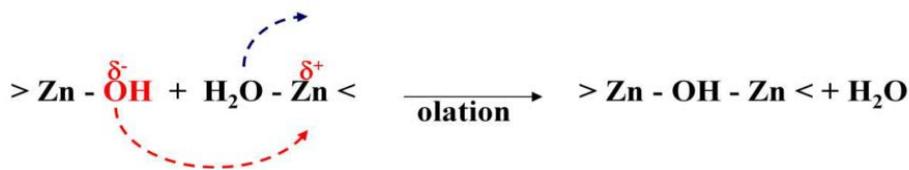
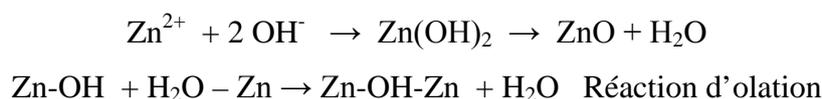
Après solvatation de Zn^{2+} par les molécules d'eau dipolaires, les complexes ainsi formés $[Zn(OH_2)]^{2+}$ réagissent ensuite entre eux et subissent une réaction de condensation entre deux complexes métalliques coordonnés à des molécules d'eau appelée réaction d'olation.

b. Condensation

La condensation des cations se fait en trois étapes :

- Une molécule d'eau, dont le pKa est abaissée par l'attraction électrique du métal, libère un proton.
- Puis, une molécule d'eau liée à un autre centre métallique se détache de celui-ci.
- Enfin, le doublet libre de l'hydroxyde formé dans la première étape vient compléter la lacune créée dans la seconde.

La cinétique dépend de la labilité de la liaison Zn-OH :



Pour que ZnO précipite, il faut donc que certaines molécules d'eau coordonnées perdent un proton, d'où l'ajout de base forte dans le milieu réactionnel et la première étape de chauffage (thermo-hydrolyse).

Contrôle de la précipitation :

Parmi les moyens qui permettent d'exercer un contrôle sur la précipitation, l'utilisation de complexants permet d'avoir une certaine maîtrise sur la cinétique de formation du solide.

Dans notre cas, nous avons utilisé l'éthanolamine qui forme avec le zinc des complexes peu stables. Ils subissent une dissociation thermique et s'en suit une libération lente et homogène d'ions OH^- dans la solution.

La nucléation :

Elle correspond au premier stade de condensation des précurseurs et de formation du solide. Il est possible de faciliter la croissance de nanostructures en amorçant la nucléation sur

le substrat qui servira au dépôt. Cette nucléation consiste à former, sur la surface du substrat, une couche d'oxyde de manganèse en le trempant une vingtaine de minutes à 80-84 °C dans une solution de permanganate de potassium dans laquelle est ajouté du *tert*-butanol (réducteur de KMnO_4). La concentration en permanganate et la durée pendant laquelle le substrat est immergé vont influencer sur le taux de nucléation et donc sur la croissance de nanostructures de ZnO.

Après nucléation, les échantillons sont traités dans un bain à ultrasons pour avoir une répartition plus homogène des nucléi sur le substrat.

IV.2. Dépôt de nanostructures de ZnO

IV.2.1. Nanostructures de ZnO non dopées

La croissance de nanofleurs de ZnO a été réalisée par la suspension d'une lame de verre nettoyée dans un bécher en Teflon contenant 20 mL d'une solution aqueuse de KMnO_4 (5,4 mM : 0,0158 g) et 50 μL de *tert*-butanol à 85°C pendant 20 min. Le substrat de verre a ensuite été retiré de la solution, rincé à l'eau déminéralisée et traité aux ultrasons pendant 10 min. Cette étape d'activation a été suivie par immersion du substrat dans 10 mL d'une solution aqueuse de nitrate de zinc (0,1 M : 0,2974 g) dans laquelle 1 mL d'éthanolamine et 250 μL de NH_4OH ont été ajoutés. L'interface a été chauffée à 94°C pendant 40 min. Enfin, le substrat a été rincé à l'eau déminéralisée et séché à 100°C pendant 1 h.

IV.2.2. Nanostructures de ZnO dopées à l'iode

Les nanostructures de ZnO dopées à l'iode ont été synthétisées de la même manière que celles de ZnO non dopées. Après l'étape d'activation du substrat de verre dans 20 mL d'une solution aqueuse de KMnO_4 (5,4 mM : 0,0158 g) et 50 μL de *tert*-butanol à 85°C pendant 20 min, le substrat est immergé dans 10 mL d'une solution aqueuse composée d'une solution (A) et d'une solution (B). La solution (A) est composée de nitrate de zinc (0,2974 g), 1 mL d'éthanolamine, 250 μL de NH_4OH et 8,75 mL d'eau déminéralisée. La solution (B) est une solution aqueuse d'acide iodique (0,15 M). Trois différentes solutions ont été utilisées. La première est composée de 95% de solution (A) et 5% de solution (B) (V/V : 9,5 mL/0,5 mL). La seconde est composée de 90% de solution (A) et 10% de solution (B) (V/V : 9 mL/1 mL). La troisième est composée de 80% de solution (A) et 20% de solution (B) (V/V : 8 mL/2 mL).

Dans chacune des trois solutions préparées, une interface activée au KMnO_4 a été placée et l'ensemble a été chauffé à 94°C pendant 40 min. Enfin, le substrat a été rincé à l'eau déminéralisée et séché à 100°C pendant 1 h dans une étuve.

V. Préparation de surfaces plasmoniques à base de TiO_2

V.1. Dépôt de TiO_2 par la méthode de pulvérisation cathodique assistée par magnétron

La pulvérisation cathodique assistée par magnétron est une technique de dépôt physique en phase vapeur (PVD). Elle est différente de la CVD qui est un dépôt par voie chimique en phase vapeur. La source du matériau à déposer n'est pas la même : solide dans le cas de la PVD et gazeux pour la CVD.

La pulvérisation cathodique par magnétron consiste en un bombardement ionique d'une cible par le biais d'un plasma, qui arrache d'une manière énergétique les atomes de cette cible (**Figure 3**). On observe alors le dépôt d'une couche mince du matériau constituant la cible sur un substrat placé suffisamment près. En effet, la surface ciblée subit l'érosion du plasma et les atomes du matériau sont éjectés dans l'espace environnant. Cette étape est assurée par l'ionisation d'un gaz rare (argon dans la plupart des cas) qui est due à l'application d'un champ électrique intense au niveau de la cible, sous pression réduite. Les ions positifs du plasma (Ar^+) ainsi formés bombardent la cible en arrachant des atomes. Ceux-ci sont recueillis sur un substrat formant progressivement un dépôt.

L'optimisation de cette technique utilise l'effet magnétron et cela consiste à superposer un champ magnétique au champ électrique imposé à la cible. Des électrons, de masse négligeable, sont confinés près de la cible, tandis que des ions, de masse plus grande, vont bombarder la cible.

Le confinement des électrons du plasma au niveau de la cible permet d'augmenter l'efficacité d'ionisation du gaz et donc de la pulvérisation de la cible ce qui autorise la formation du plasma à des pressions plus faibles. La possibilité d'effectuer le dépôt sous un vide plus important permet de diminuer le taux d'impuretés dans le réacteur et par conséquent dans les couches déposées.

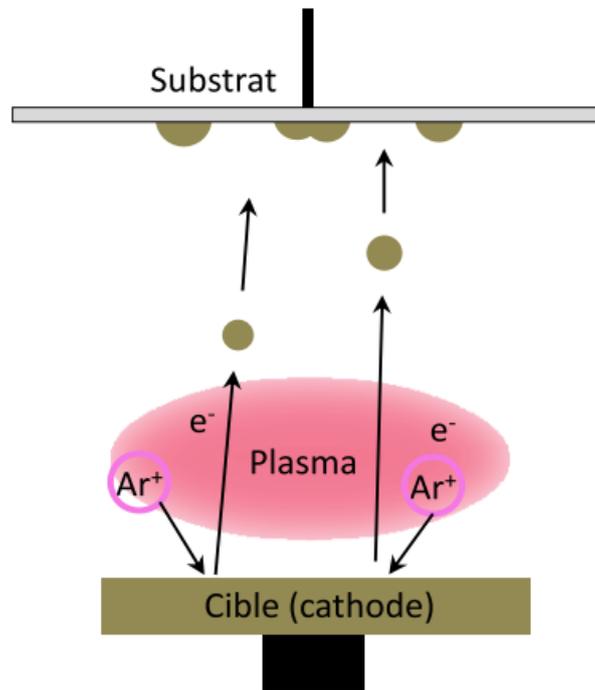


Figure 3 : Schéma illustrant le principe de la pulvérisation cathodique²²⁶.

La pulvérisation cathodique assistée par magnétron a été employée afin de déposer des couches minces de TiO_2 . Pour cela, une cible de titane (Ti) a été utilisée. Pour réaliser une couche d'oxyde lors du dépôt, le plasma utilisé est formé à partir d'un mélange de gaz (O_2 et Ar). La présence d'oxygène permet de former l'oxyde lors de la pulvérisation, dite réactive dans ce cas. Différentes épaisseurs de TiO_2 sont obtenues en faisant varier le temps de dépôt et en gardant les autres paramètres constants.

V.2. Dépôt de TiO_2 par pulvérisation cathodique assistée par magnétron sur des nanostructures d'Au

Des lames de quartz ou de verre ($26 \times 26 \times 1 \text{ mm}^3$) sont nettoyées à l'acétone, à l'isopropanol, à l'eau déminéralisée dans un bain ultrasonique et au piranha, et séchées sous atmosphère d'azote. Une couche mince (4 nm) d'Au est déposée sur la lame de verre par évaporation thermique ($0.1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$) à basse pression (10^{-7} - 10^{-8} Torr) dans une chambre d'évaporation utilisant un bati MEB Plassys (MECA 2000-1). Des nanoparticules d'or sont formées sur les lames de quartz ou de verre par évaporation thermique d'un film mince de 4 nm d'or suivie d'un démouillage de ce film par un recuit à 500°C pendant 60 secondes sous un flux d'azote (recuit effectué dans un four Jipelec Jet First 100).

Les échantillons sont à nouveau nettoyés dans l'acétone, l'isopropanol et l'eau déminéralisée puis séchés sous flux d'azote. Ensuite, des couches minces de TiO₂ ont été déposées sur ces substrats en utilisant une pulvérisation cathodique en mode DC. La chambre de dépôt (Alliance Concept AC450) contient une cible de dépôt de Ti de 1,3 pouce de diamètre et 99,995% de pureté. Les paramètres suivants ont été utilisés¹⁷⁶ :

- La distance entre la cible et le substrat sur lequel sont déposées les nanostructures métalliques est de 131 mm.
- Pression : 0,5 Pa.
- Puissance : 120 W
- Courant : 300 mA
- Potentiel de la cible : 412 V
- Débit du gaz : argon/oxygène : 50/1,5 cm³.min⁻¹
- Température : température ambiante
- Vitesse de dépôt : 1 nm/min.

VI. Mesures de l'activité photocatalytique

Le rendement photocatalytique des différents échantillons de ZnO et de TiO₂ a été étudié en utilisant la rhodamine B comme modèle de polluants organiques. Dans une expérience type, la surface semi-conductrice a été immergée dans une cuve en quartz remplie de 1,5 mL d'une solution aqueuse de rhodamine B avec une concentration initiale de 5x10⁻⁶ M. Un spectre d'absorption initiale entre 350-800 nm a été enregistré. Par la suite, l'ensemble a été irradié avec une source de lumière (Hamamatsu, LC8) à une longueur d'onde $\lambda = 365$ nm ou $\lambda > 420$ nm avec une puissance de la lampe de 1 W.cm⁻².

Le rendement photocatalytique a été mesuré par la décroissance de l'absorption de la solution de rhodamine B en fonction du temps d'irradiation.

VI. Bibliographie :

- (1) J. Niedziolka-Jönsson; F. Barka; X. Castel; M. Pisarek; N. Bezzi; R. Boukherroub; S. Szunerits, *Langmuir* **2010**, 26, 4266.
- (2) S. Szunerits; X. Castel; R. Boukherroub, *J. Phys. Chem C* **2008**, 112, 15813.
- (3) S. Szunerits; X. Castel; R. Boukherroub, *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 10883.
- (4) S. Szunerits; Y. Coffinier; S. Janel; R. Boukherroub, *Langmuir* **2006**, 22, 10716.
- (5) C. A. G. N. Montalbetti; V. Falque, *Tetrahedron* **2005**, 61, 10827.
- (6) F. Himo; T. Lovell; R. Hilgraf; V. V. Rostovtsev; L. Noodlman; K. Barry Sharpless; V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 210.
- (7) M. Manesse, *Thèse de Doctorat de l'Institut Polytechnique de Grenoble (France)* **Juillet 2009**.
- (8) V. Vancoppenolle; P.-Y. Jouan; M. Wautelet; J.-P. Dauchot; M. Hecq, *Surf. Coat. Technol.* **1999**, 116-119, 933.

Production scientifique

1- Development of new localized surface plasmon resonance interfaces based on gold nanostructures sandwiched between Tin-doped Indium Oxide films

J. Niedziółka-Jönsson, F. Barka, X. Castel, M. Pisarek, N. Bezzi, R. Boukherroub, S. Szunerits, *Langmuir* 26 (2010) 4266–4273.

2- Optical and electrochemical properties of tunable host-guest complexes linked to plasmonic interfaces

F. Barka-Bouaifel, J. Niedziółka-Jönsson, X. Castel, A. Akjouj, Y. Pennec, B. Djafari-Rouhani, P. Woisel, J. Lyskawa, G. Cooke, N. Bezzi, R. Boukherroub and S. Szunerits, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3006-3013.

3- Synthesis and photocatalytic activity of iodine-doped ZnO nanoflowers

F. Barka-Bouaifel, B. Sieber, N. Bezzi, J. Benner, P. Roussel, L. Boussekey, S. Szunerits and R. Boukherroub, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10982-10989.

4- Preparation and photocatalytic properties of quartz/gold nanostructures/TiO₂ lamellar structures

F. Barka-Bouaifel, K. Makaoui, P.-Y. Jouan, X. Castel, N. Bezzi, R. Boukherroub and S. Szunerits, *RSC Adv.* 2 (2012) 12482-12488.

Résumé

Les nanomatériaux ont suscité un énorme intérêt, au cours de ces dernières décennies, en raison de leurs diverses applications dans des domaines aussi variés que la biologie, la pharmacie, l'électronique et l'environnement.

Dans cette thèse, deux applications de nanomatériaux sont présentées : la première concerne l'utilisation de la technique de résonance de plasmons de surface localisés (LSPR) pour la détection d'interactions moléculaires et la seconde est consacrée à l'utilisation de surfaces semi-conductrices de TiO₂ et de ZnO pour la photo-catalyse pour la dépollution environnementale.

Dans un premier temps, nous avons présenté la préparation et la caractérisation d'interfaces plasmoniques hybrides d'ITO/Au NSs/ITO. Celles-ci montrent des signaux optiques aussi bien pour des couches minces qu'épaisses d'ITO. Ces interfaces permettent une détection LSPR à courte et à longue portée.

L'intérêt a aussi porté sur la possibilité de tirer profit de la présence de groupes hydroxyles sur la surface d'ITO pour réaliser des modifications chimiques. Une stratégie originale pour incorporer des fonctions « azide » sur les interfaces d'ITO/Au NSs/ITO a été développée. La terminaison « azide » permet de greffer des groupes fonctionnels comportant une triple liaison en utilisant une approche par chimie « click ». Cette stratégie a été utilisée pour greffer le cyclophane tétracationique cyclobis (paraquat-*p*-phénylène) (CBPQT⁴⁺) fonctionnalisé alcynyl sur une interface ITO/Au NSs/ITO terminée « azide ». Les interfaces obtenues ont été utilisées pour démontrer la possibilité d'enregistrer la formation et la rupture de complexes « hôte-invité » (CBPQT⁴⁺/TTF) utilisant la technique LSPR.

Dans la seconde partie, consacrée à la photocatalyse, nous nous sommes intéressés à deux types de traitements de TiO₂ et de ZnO dans le but d'améliorer leur efficacité photocatalytique sous irradiation visible.

Nous avons, d'abord, préparé et caractérisé deux substrats différents pour la photocatalyse : des lames de quartz recouvertes d'une couche mince de TiO₂ de différentes épaisseurs avec et sans nanostructures d'or sous la couche mince de TiO₂. Bien que la performance photocatalytique de ces interfaces ne soit pas exceptionnelle pour la dégradation de la rhodamine B sous irradiation visible, néanmoins elles ont l'avantage d'être très stables.

La dernière partie de la thèse concerne la préparation, par dépôt chimique hydrothermal, et la caractérisation de systèmes photocatalytiques à base de nanostructures de ZnO et de ZnO dopé à l'iode. Nous avons montré que la substitution des ions d'oxygène par des ions d'iode introduit des niveaux donneurs dans la bande interdite de ZnO qui sont suffisamment superficiels à température ambiante. L'activation d'une transition, dans la bande interdite dans le cas des substrats nanostructurés de ZnO dopé à l'iode, explique les meilleures performances de ces substrats pour la photodégradation de la rhodamine B sous irradiation visible. Ces résultats sont très prometteurs pour diverses applications photocatalytiques des substrats à base de ZnO.

Mots clés : Résonance de plasmons de surface localisés (LSPR), oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO), nanostructures d'or (Au NSs), détection à courte et à longue portée, complexes « hôte-invité », photodégradation, rhodamine B (RhB), photocatalyse, oxyde de titane (TiO₂), oxyde de zinc (ZnO), dopage à l'iode, irradiation visible.

Abstract

Nanomaterials have attracted tremendous interest in recent decades due to their potential applications in various fields such as biology, drug delivery, electronics and environment.

In this thesis, two applications of nanomaterials are presented: the first concerns the use of the technique of localized surface plasmon resonance (LSPR) for the detection of molecular interactions and the second is devoted to the use of TiO₂ and ZnO semi-conductive surfaces for photocatalysis in view of environmental remediation.

The first part of my thesis concerns the fabrication and characterization of plasmonic interfaces of ITO/Au NSs/ITO. These surfaces showed optical signals for thin as well as for thick ITO films. These interfaces allowed short and long-range LSPR sensing.

We have further developed an original strategy to incorporate azide functional groups on the ITO/Au NSs/ITO interface. The azide-terminated interface allows the linking of functional groups bearing a triple bond using "click" chemistry approach. This strategy was used to covalently link an alkynyl-functionalized π -electron deficient tetracationic cyclophane cyclobis (paraquat-*p*-phenylene) (CBPQT⁴⁺) unit to an azide-terminated LSPR interface. Tetrathiafulvalene (TTF) was used as a model guest molecule to demonstrate the possibility to follow the complexation/decomplexation events by monitoring the change in the LSPR signal.

The second part of the thesis is devoted to photocatalysis. It is focused on the investigation of the effect of two different treatments of TiO₂ and ZnO on their photocatalytic efficiency under visible light irradiation. We have first prepared and characterized two different photocatalytic substrates: quartz slides coated with a thin layer of TiO₂ with different thicknesses with and without gold nanostructures under the thin layer of TiO₂. Although the photocatalytic performance of these interfaces is not exceptional for the degradation of rhodamine B under visible light irradiation, these interfaces have the advantage of being very stable.

The last part of the thesis consists on the preparation of ZnO and iodine-doped ZnO nanostructured substrates by a hydrothermal chemical deposition, and evaluation of their photocatalytic performance. We have shown that substitution of oxygen ions by iodine ions introduces donor levels in the bandgap of ZnO, which are sufficiently shallow at room temperature. The activation of a sub-band gap transition in iodine-doped ZnO nanostructured substrates explains the better performance of these substrates for the photodegradation of rhodamine B under visible light irradiation. These results are very promising in view of various photocatalytic applications of the ZnO-based substrates.

Keywords: localized surface plasmon resonance (LSPR), tin-doped indium oxide (ITO), gold nanostructures (Au NSs), short and long-range sensing, "host-guest" complex, photodegradation, rhodamine B (RhB), photocatalysis, titanium dioxide (TiO₂), zinc oxide (ZnO), iodine doping, visible light irradiation.