

# Méthodes et Protocoles

---

## I) Réalisation des électrodes de travail macroscopique

### 1) Formation des surfaces d'or

On se sert de Wafer de silicium de diamètre 10 cm ou 5,08cm (c'est sans importance) comme support. En salle grise, on fait un traitement de la surface par plasma sous vide pendant 4 min ce qui permet le nettoyage des impuretés de la surface, et l'activation de celle-ci. Ensuite les surfaces à traiter sont fixées grâce à du scotch double face sur le support rotatif de l'appareil de dépôt sous vide (en haut de l'enceinte de l'appareil). Dans les deux petits réceptacles en bas de l'enceinte on met des bâtonnets de chrome et d'or (en excès). Ensuite on programme l'appareil de sorte à faire le vide (ce qui prend plusieurs heures). C'est à très haute température que le métal est finalement vaporisé sur le wafer de silicium.

Epaisseurs :

-Chrome : 4,2 nm (pour assurer la cohésion entre le silicium et l'or)

-Or : 148,9 nm

### 2) Mesure des paramètres de l'or déposé

On utilise l'ellipsomètre pour déterminer les paramètres optiques  $n_s$  et  $k_s$  de la couche d'or. Pour cela on choisit un angle d'incidence de  $70^\circ$  et après avoir défini le modèle de l'échantillon, c'est-à-dire les différents composants et leur épaisseur approximative, on prend plusieurs points de mesures sur la plaque.

Pour chaque point il faut :

-faire le réglage *light tilt* (faire coïncider les crois avec les vis grises)

- faire le réglage *sample height* (rendre la croix nette avec les boules noires)

En moyenne on obtient :  $n_s = 0,1613$  et  $k_s = 3,4878$  (valeurs théoriques :  $n_s = 0,1807$  et  $k_s = 3,0682$ )

### 3) Greffage du thiol sur la surface d'or

Cette étape sert à fonctionnaliser l'or pour que le polymère puisse se fixer dessus. On prépare une solution de 1,4-dithioérythritol à 1mM. Pour cela on pèse environ 6,2 mg du thiol puis on le dissout dans 40 mL de chloroforme sous hotte.

La plaque est nettoyée au jet d'azote puis laissée à tremper pendant 2h30 à 3h dans la solution de thiol sous hotte.

#### 4) Mesure à l'ellipsomètre de l'épaisseur du dépôt de thiol

Cette étape sert à s'assurer que le thiol a bien été déposé. Pour cela on renseigne l'indice du thiol ( $n=1,5$ ) et l'épaisseur supposée ( $e=1\text{nm}$ ) et on effectue de nouveau des mesures en plusieurs points selon le même protocole que précédemment. Nos valeurs d'épaisseur de la couche de thiol varient entre 1,4 et 1,6nm.

On peut maintenant découper les plaques en morceaux de taille 1,5x3cm (à ne pas faire avant les mesures d'ellipsométrie pour avoir des surfaces de tailles suffisantes à mesurer).

On veut faire un dépôt de polymère sur l'électrode pour mesurer le courant qui le traverse. Pour cela on a besoin d'une méthode de contrôle de la surface du polymère par laquelle le courant peut passer. En effet on veut pouvoir comparer les différentes électrodes entre elles lors des expériences, on doit donc avoir une surface réactive identique. Pour cela on a mis en place deux modèles en fonction du type de masque utilisé : les électrodes de type résine et les électrodes de type téflon.

##### Pour les électrodes de type résine :

a) On réalise les étapes de lithographie en salle blanche dans une partie réservée à cette technique (lumière sans UV).

+ On chauffe la plaque d'or à 150°C pendant 1 minute pour éliminer l'eau résiduelle

+ On dépose la plaque dans le spin-coateur et on la recouvre de résine Su8-2002.

Programme de spin-coating :

10s\_ 500 rpm (+100rpm d'accélération)

30s\_3000 rpm(+300rpm d'accélération)

+ On chauffe à 95°C pendant 1min.

+ On met sous lampe UV ( $\lambda=365\text{nm}$ ) en ajustant le cache pour obtenir le masque désiré, 10s à 100% en puissance ( $30\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

+ On développe sous jet d'une solution de développeur au-dessus d'un cristalliseur et on rince avec de l'isopropanol, puis on sèche sous jet d'azote.



Masque utilisé pour la résine :

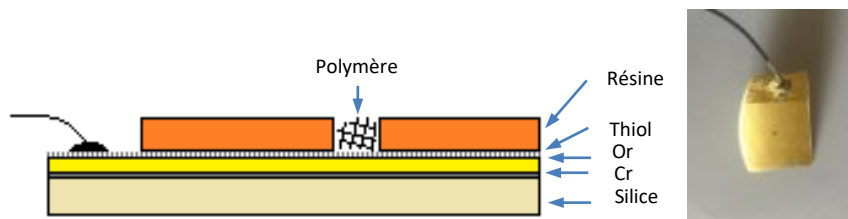
A noter que le carré central permet de délimiter la zone d'intérêt sur laquelle on étudiera le polymère.

b) Le dépôt du polymère se fait également par spin-coating :

On prépare une solution de polymère dans le 2,2'-(Ethylènedioxy)diéthanethiol (on calcule la masse de thiol à ajouter à 0,5 g de la solution de polymère de sorte à avoir 15 fois plus de réticulant que de polymère). Ensuite on dépose une goutte de cette solution au niveau du carré dans le masque de résine et on applique le même programme de spin-coating que précédemment.

- c) On met les électrodes dans l'étuve sous vide à 120°C pendant 12 à 24 h.
- d) On rince les électrodes dans du toluène au sonicateur pendant 5 min pour se débarrasser des molécules en excès et qui sont responsables de perturbations des mesures électrochimiques.
- e) On réalise une soudure à l'étain entre l'électrode et un fil conducteur pour pouvoir appliquer ensuite la tension à l'électrode.

*Schéma de l'électrode de type résine :*



Remarque: Caractérisation de surface après l'étape de lithographie (a) par profilomètre mécanique.

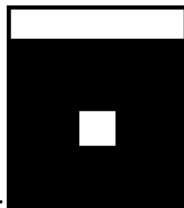
Cette mesure permet de vérifier l'épaisseur de la résine déposée et son uniformité ainsi que la présence du trou. On trouve ainsi qu'on a 2,2µm d'épaisseur de résine.

Réglages :

- placer l'échantillon sur le plateau de mesure.
- abaisser la pointe au niveau de la surface.
- programmer 2000 Å à parcourir.
- rectifier les dérives par rapport à l'horizontale

Pour les électrodes de type téflon :

- a) On fait un dépôt de polymère par spin-coating sur une zone de la plaque d'or thiolisée de 1,5cm de diamètre environ. On utilise un cache inversé par rapport à la situation précédente (la lumière ne peut passer que par le carré central) et on insole pendant 3h à 264 nm. Dans cette zone le polymère réticule et le reste est enlevé avec du toluène en le mettant 10s aux ultrasons. (Attention de ne pas mettre trop longtemps entre l'insolation et le rinçage sinon le polymère continue de réticuler partout et on ne peut plus l'enlever.)

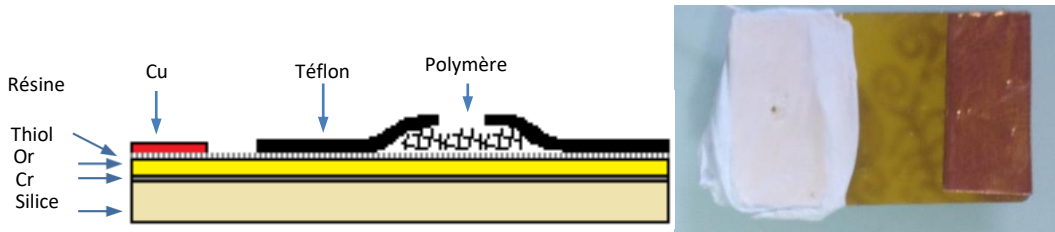


Masque utilisé pour le téflon:

Le trou au milieu permet de délimiter la zone de polymère qui réticule.

- b) Ensuite on utilise un morceau de ruban téflon de dimension 1x2cm qu'on perce d'un trou de 0,5mm de diamètre via un poinçon en le posant sur une surface en carton. On applique le film sur la surface de l'électrode au niveau du polymère en faisant attention à ne pas déformer le film qui est élastique.
- c) On colle une bande de Cu sur la plaque pour faire le contact électrique.

*Schéma de l'électrode de type téflon :*



### Préparation des solutions de polymère pour le dépôt par spin-coating :

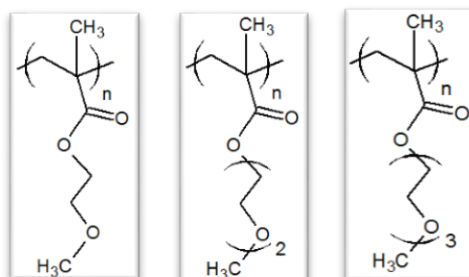
On calcule la masse de thiol nécessaire d'après la formule :

$$m_{thiol} = m_p * \frac{M_{thiol}}{M_p} * r * 15$$

Avec  $m_p$  la masse de polymère,  $r$  un paramètre dépendant du polymère qui traduit l'efficacité de la réticulation.

	Masse solution polymère (g)	Masse polymère réelle (g)	Masse de thiol à prélever (g)
Degma 10%	0,5	0,05	$8,2 \cdot 10^{-2}$
Degma 3%	0,5	0,015	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Pegma 4%	0,5	0,02	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Tegma 1,5%	0,5	0,0075	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Tegma 5%	0,5	0,025	$5,9 \cdot 10^{-3}$
Tegma 10%	0,5	0,05	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Degma 20%	0,5	0,05	0,16

Formules des polymères :



PEGMA

DEGMA

TEGMA

On a également réalisée plusieurs électrodes dites de références pour le modèle résine et pour le modèle téflon de deux types :

- Or seul (on ne fait ni le dépôt de thiol ni celui de polymère, le reste est identique)
- Or et thiol (seul le polymère est manquant par rapport au modèle).

## II) Solutions électrolytes et solutions de lavage

On a utilisé deux molécules pour tester l'ouverture du polymère : FcMeOH et FeCN.

### 1) Avec FcMEOH

Solution de FcMeOH à 1mM et NaCl à 100mM :

- 22 mg de FcMeOH ( $M=216,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
- 0,588g de NaCl ( $M= 58,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
- 100 mL d'eau distillée

Il faut utiliser un sonicateur pour dissoudre au mieux le FcMeOH plutôt insoluble dans l'eau (3x5min), on filtre ensuite pour avoir une solution transparente jaune.

Pour résoudre ces problèmes de solubilité on a essayé de réduire la concentration de sel à 10mM (soit 0,058g) mais la perte de conductivité de l'électrolyte était trop importante.

On a aussi essayé une autre solution électrolyte en utilisant KCl à 100mM à la place de NaCl:

- 22 mg de FcMEOH ( $M=216,06 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
- 0,37g de KCl ( $M=74,55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )
- 50 mL d'eau milli-Q

On a également réalisé des solutions de lavages pour les électrodes de type résine en contact avec cette molécule :

Solution tampon acide de HCl (pH= 2) :

- 6,3 mL d'une solution à 0,5M de HCl
- On complète avec de l'eau milli-Q pour avoir 200mL de solution.

Solution tampon basique de NaOH (pH=9) :

- On pèse 8mg qu'on met dans 200mL d'eau
- On en prélève un millilitre et on rajoute 100mL d'eau.

Les lavages sont effectués par agitation manuelle de l'électrode dans un bécher d'eau puis dans la solution acide et enfin dans la solution basique à chaque fois pendant 20s. Ils sont fait aussi souvent que possible, c'est à dire sauf pendant les mesures de rampe de température ou certaines de répétabilité.

Pour les électrodes de type téflon le lavage se fait avec la solution de KCl à 100mM pure en déposant des gouttes sur la zones d'intérêt via une propipette.

## 2) Avec FeCN

Solution de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}\text{K}_4^+$  à 1mM et NaCl a 10mM :

- 37 mg de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  ( $M=368 \text{ g.mol}^{-1}$ )
- 0,588g de NaCl ( $M=58,8 \text{ g.mol}^{-1}$ )
- 100 mL d'eau milli-Q

Pour le lavage on utilise uniquement l'eau milli-Q car on veut éviter à tout prix un potentiel transfert de ligand.

## III) Montages

On a utilisé deux montages différents, chacun pour une catégorie d'électrodes. En effet notre premier montage ne peut pas être utilisé avec des électrodes de type téflon car la membrane se décollerait si elle était en immersion dans le liquide.

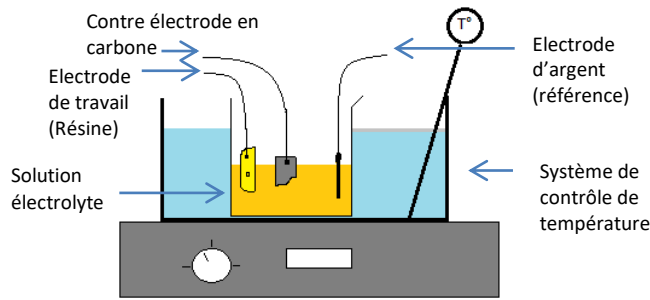
### 1) Montage pour des électrodes de travail de type résine

On place un cristalliseur rempli d'eau ou de glace en fonction de la température souhaitée sur une plaque chauffante. Dans le bain on place un bécher assez étroit remplis à moitié de solution électrolyte. On plonge les 3 électrodes : l'électrode d'argent qui sert de référence, la contre électrode en carbone, et l'électrode de travail. Elles doivent être immergées de manière raisonnable (sans que la zone de soudure ou le fil ne trempe), il faut être particulièrement vigilant avec l'électrode en or car seule la partie enrésinée incluant le carrée de polymère doit être en contact avec la solution pour éviter de mesurer un courant parasite. Les électrodes sont reliées via des pinces crocodiles à l'*Electrochemical Analyser CH Instruments* selon les branchements suivant :

- Electrode de travail : vert
- Contre électrode : rouge
- Electrode de référence : blanche

Via ce montage on peut faire varier facilement la température de 0°C à 40°C voir 80°C, mais à trop haute température on a des problèmes d'évaporation.

### Schéma du montage :

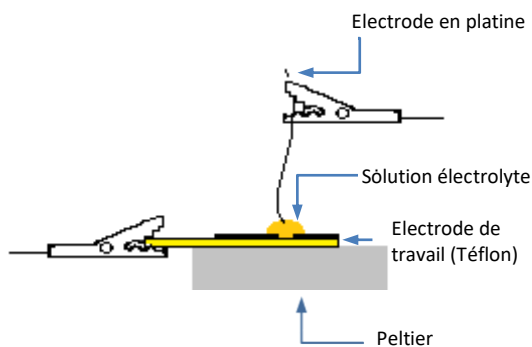


## 2) Montage pour des électrodes de type téflon

On utilise une pince fixée à un support pour maintenir l'électrode de travail à l'horizontal. Le contact doit se faire au niveau de la zone recouverte de cuivre. A cette pince on fixe la pince verte de l'appareil de mesure correspondant à l'électrode de travail. On dépose une grosse goutte au niveau du trou de la zone de téflon en faisant attention à ne pas mettre le liquide en contact avec une zone non protégée par le téflon. On fait tremper dans cette goutte la pointe d'une électrode de platine branchée aux pinces rouges et blanche de l'appareil de mesure.

Pour les mesures nécessitant un contrôle de la température on utilise un montage Peltier en posant l'électrode sur la zone de refroidissement, ce qui permet d'imposer des températures allant de 0° à la température ambiante.

### Schéma du montage :



## IV) Mesures

On cherche à montrer une dilatation du polymère qui se traduirait par un courant plus fort à basse température (les ions peuvent mieux passer). Pour cela on va faire des mesures électrochimiques sur les électrodes en faisant des cycles de tension et en mesurant le courant correspondant (courbes  $i=f(E)$ ).

## 1) Paramètres de l'analyseur électrochimique CHInstrument

- Init E (V) : Potentiel de départ (-0.1V ou -0,3V si on veut voir le pic de réduction de FcMeOH)
- High E (V) : Potentiel maximum (souvent on le fixe à 0.4V mais avec le polymère ça peut être utile de le mettre à 0,7 pour observer le plateau d'oxydation).
- Low E (V) : Potentiel minimum (-0.1V ou -0,3V)
- Initial Scan Polarity (le sens de variation du potentiel vers les positifs ou les négatifs)
- Scan Rate (V/s) : Vitesse de scanner du potentiel, peut varier de 0.01 à 1V/s, pour étudier le régime de diffusion naturelle des ions vers la surface d'électrode de travail (montage sans convection). On le fixe à 0.1V/s.
- Sample Interval (V) : Pour régler la fréquence d'échantillonnage de l'acquisition du signal électrique. A laisser à 0.001.
- Sensitivity (A/V) : Pour régler le gain de l'amplificateur dans l'analyseur électrochimique, il peut varier de plusieurs ordres de grandeurs (1.e-5 à 1.e-7), il faut penser à augmenter cette valeur au cas de saturation en courant.

The screenshot shows the 'Cyclic Voltammetry Parameters' dialog box. It contains several input fields and controls:

- Init E (V): -0.3
- High E (V): 0.45
- Low E (V): -0.3
- Final E (V): 0
- Initial Scan Polarity: Positive (dropdown)
- Scan Rate (V/s): 0.1
- Sweep Segments: 2
- Sample Interval (V): 0.001
- Quiet Time (sec): 2
- Sensitivity (A/V): 1.e-006 (dropdown)

Below these fields is a section for 'Electrode 2' with the following options:

- Potential (V): 0
- Differential E (V): 0
- Sensitivity (A/V): 1.e-006 (dropdown)
- Radio buttons: Off (selected), Constant E, Scan, Diff Scan

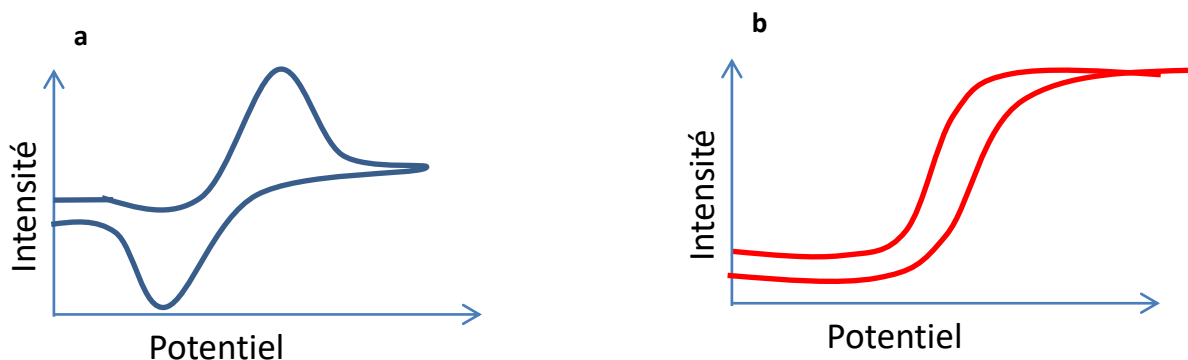
At the bottom, there are three checkboxes:

- Auto Sens if Scan Rate <= 0.005 V/s
- Enable Final E
- Auxiliary Signal Recording if Scan Rate <= 0.25 V/s

Buttons for OK, Cancel, and Help are located on the right side of the dialog.

## 2) Lecture des courbes caractéristiques des couples redox et des systèmes utilisés





Plusieurs points de mesures sur ces courbes sont intéressants.

**Pour les courbes de type a :**

On peut relever la position des pics redox et la comparer aux valeurs de référence du système. Ainsi on s'assure de connaître la nature du couple redox, et plus la valeur observée est éloignée de celle de base plus il y a des perturbations par le système. On peut relever la valeur du courant maximum (prise au niveau du pic redox) et la comparer avec celle d'autres courbes. Cependant ce qui est vraiment important pour comparer des courbes est l'aire du pic redox, il faut donc s'assurer que sa forme ne change pas trop entre les mesures si on veut se limiter à la comparaison des valeurs des maximums pour conclure. On peut également comparer les valeurs du courant à une même abscisse (ex : la point maximum en voltage). On peut encore comparer le courant capacitif vers -0,1-0 V.

**Pour les courbes de type b :**

On s'intéresse à la valeur du palier d'oxydation qui est caractéristique de la présence de la membrane de polymère.

**3) Mesures de répétabilité**

L'un des enjeux de ces expériences est de tester leur répétabilité. Pour cela on répète entre 5 et 10 fois la mesure. La première mesure est souvent peu précise ce qui fait qu'on ne considère pertinentes que les mesures suivantes et nous a amené à choisir de ne pas laver les électrodes dans les série de répétabilité pour éviter de perturber le système.

On a souvent observé une dérive de la valeur des pics, supposées due à de la rétention, ce qui fait que pour provoquer de la rétention et l'étudier on utilise la même méthode (dizaine de mesure successives pour essayer de saturer la membrane).

Remarque : avec des électrodes de type téflon les mesures de répétabilité sont moins poussée car on a un décollement de la membrane au fur à mesure de l'expérience qui perturbe l'étude.

**4) Mesures pour vérifier l'influence de la température**

Pour les électrodes de type résine on est assez libre pour faire varier la température :

- Une première expérience consiste à faire deux mesures une à basse température (3°C pour le Degma et Tegma,  $T_{amb}$  pour le Pegma)) et une à haute température (30 ou 40°C pour le Degma et Tegma, 80°C pour le Pegma) pour se trouver de part et d'autre de la transition théorique du polymère. On réalise un lavage avant la première mesure et entre les deux pour être dans les mêmes conditions.
- On peut faire une rampe de température en chauffant le système de la température min à la température maximale. Pour cela on utilise une plaque chauffante et on essaie de prendre des mesures régulièrement espacées. Par contre il n'y a pas de lavage entre les mesures dans ce cas.

Pour les électrodes de type téflon, nous avons à disposition un Peltier dans le laboratoire où nous étions. On a réalisé une mesure à  $T_{amb}$ , une mesure à 5°C après avoir refroidit l'électrode via le Peltier (cependant il est impératif d'éteindre l'appareil pour éviter les perturbations magnétiques pendant la mesure ce qui fait qu'on a une forte incertitude sur la valeur de la température réelle de mesure) et enfin une mesure vers 14°C.

### 5) Mesures en faisant varier la vitesse de la rampe en tension

On a également réalisée des mesures en faisant varier la vitesse de parcours du cycle voltamétrique, ce qui donne des courbes différentes du fait des phénomènes limitant d'accès des ions à la plaques qui sont plus ou moins exacerbés. Les paramètres de vitesse choisis sont : 0,01 ; 0,05 ; 0,1 et 0,5 V/s.

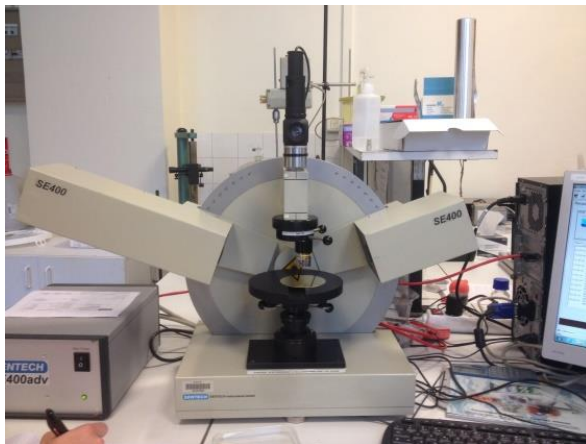
### 6) Remarque : limites des cycles voltamétriques

Si on va trop loin en oxydation (0,7 V ou plus) on risque d'oxyder l'or et d'altérer notre électrode. On a réalisé des expériences dans ce but pour essayer de voir le gonflement et dégonflement du polymère via cette méthode (si très oxydé ça veut dire que les ions peuvent bien passer et que le polymère est gonflé).

De même pour essayer de réaliser une électrode d'or pur à partir d'une électrode qui avait juste du thiol on a essayé de réduire le thiol pour qu'il se décroche. Pour des potentiels suffisamment négatif (-1,6V) on a observé ce décrochage juste avant l'hydrolyse de l'eau mais les deux phénomènes sont trop proche pour les faire sélectivement et on a abimé l'électrode (décollement du dépôt d'or). Donc on ne doit pas non plus descendre trop loin en réduction.

## V) Matériel

Ellipsomètre :



Spin coater



Machine de dépôt de Or/Cr sous phase vapeur :



Analyseur électrochimique  
CH Instruments



Peltier

