



UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

*Docteur de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*

Discipline : Chimie Physique

*par*

Claudine PORCEL

# Étude de la construction de films de polyélectrolytes par nébulisation

Directeur de thèse

Dr Jean-Claude VOEGEL

Codirecteur de thèse

Pr. Pierre SCHAAF

Soutenue le 28 septembre 2006 devant le jury :

Prof. M. Burgard  
Prof. M. Nardin  
Prof. M. Textor  
Prof. J.-F. Legrand  
D.R. J.-C. Voegel  
Prof. P. Schaaf

Rapporteur interne  
Rapporteur externe  
Rapporteur externe  
Président du jury  
Directeur de Thèse  
Codirecteur de Thèse

# Sommaire

Introduction générale	8
<b>1 Construction de films de polyélectrolytes</b>	<b>11</b>
1.1 Introduction	11
1.1.1 Nanotechnologie	11
1.1.2 Nanofabrication	12
1.2 Principe de construction	15
1.3 Interactions	16
1.3.1 Interactions électrostatiques	17
1.3.2 Interactions hydrophobes	19
1.3.3 Interactions par liaisons hydrogènes	19
1.4 Nature du substrat	20
1.5 Méthodes de dépôt	21
1.5.1 Le trempage, “ <i>dip coating</i> ”	21
1.5.2 La centrifugation, “ <i>spin coating</i> ”	21
1.5.3 La nébulisation, “ <i>spray coating</i> ”	23
1.6 Croissance des films multicouches	24
1.6.1 Croissance linéaire	24
a) Structure	24
b) Modèle des trois zones	25
1.6.2 Croissance exponentielle	25
a) Films “super-linéaires”	26
b) Films “diffusifs”	26
1.6.3 Croissance des films multicouches : un problème résolu ?	30
<b>2 Matériels et méthodes</b>	<b>32</b>
2.1 Solutions de polyélectrolytes	32
2.2 Construction des films	34
2.2.1 Substrats	34

2.2.2	Nettoyage . . . . .	35
2.2.3	Procédés de construction . . . . .	35
2.2.4	Marquage de la poly(L-lysine) . . . . .	36
2.3	Ellipsométrie . . . . .	37
2.3.1	Principe . . . . .	38
a)	Principe général . . . . .	38
2.3.2	Techniques de mesure - Analyseur tournant . . . . .	40
2.3.3	Méthode de mesure . . . . .	41
a)	Ellipsomètre PLASMOS SD230X . . . . .	41
b)	Paramètres optiques . . . . .	41
c)	Mesure d'épaisseurs supérieures à 281.4 nm . . . . .	42
d)	Réalisation de la mesure de l'épaisseur d'un film . . . . .	43
2.4	Microscopie à force atomique (AFM) . . . . .	43
2.4.1	Principe . . . . .	43
2.4.2	Mode contact . . . . .	45
2.4.3	Réalisation des images AFM . . . . .	45
2.5	Microscopie confocale à balayage laser, CLSM . . . . .	47
2.5.1	Introduction . . . . .	47
2.5.2	Principe . . . . .	48
2.5.3	Méthodes expérimentales . . . . .	50
2.6	Spectroscopie optique par guide d'onde, OWLS . . . . .	50
2.6.1	Guide d'onde plan à saut d'indice . . . . .	51
a)	Définition . . . . .	51
b)	Conditions de guidage . . . . .	51
c)	Couplage entre rayon incident et guide . . . . .	53
2.6.2	Principe de la mesure par OWLS . . . . .	54
2.6.3	Dispositif et réalisation de la mesure . . . . .	56
<b>3</b>	<b>Dispositifs de nébulisation</b>	<b>58</b>
3.1	Introduction . . . . .	58
3.2	Cahier des charges . . . . .	59
3.3	Dispositif de nébulisation non automatique . . . . .	60
3.4	Dispositif de nébulisation automatique . . . . .	62
3.4.1	Solutions . . . . .	62
3.4.2	Pression . . . . .	63
3.4.3	Système de nébulisation . . . . .	64
3.4.4	Automatisation : Pilotage par ordinateur . . . . .	64

3.4.5	Dispositif . . . . .	67
3.5	Construction d'un film multicouche par nébulisation . . . . .	68
3.5.1	Substrats pour la nébulisation . . . . .	69
3.5.2	Solutions de polyélectrolytes . . . . .	70
3.5.3	Dispositif non-automatique . . . . .	71
3.5.4	Dispositif automatique . . . . .	71
3.6	Performances du dispositif automatique de nébulisation . . . . .	72
3.6.1	Consommation des polyélectrolytes . . . . .	72
3.6.2	Comparaison nébulisation et trempage . . . . .	74
3.7	Conclusion . . . . .	76
<b>4</b>	<b>Construction de films de polyélectrolytes par nébulisation simultanée</b>	<b>77</b>
4.1	Introduction . . . . .	77
4.2	Matériels et méthodes . . . . .	79
4.2.1	Polyélectrolytes et solutions . . . . .	79
4.2.2	Construction des films . . . . .	79
4.2.3	Techniques de caractérisation . . . . .	80
4.3	Résultats . . . . .	80
4.3.1	Construction . . . . .	81
4.3.2	Influence des débits en polyélectrolytes . . . . .	83
4.4	Discussion . . . . .	85
4.4.1	Nature des complexes . . . . .	85
4.4.2	Mécanisme de construction . . . . .	86
4.5	Conclusions et perspectives . . . . .	87
<b>5</b>	<b>Croissance de films multicouches de HA/PLL</b>	<b>88</b>
5.1	Introduction . . . . .	88
5.2	Matériels et méthodes . . . . .	89
5.2.1	Polyélectrolytes et solutions . . . . .	89
5.2.2	Construction des films . . . . .	90
5.2.3	Techniques de caractérisation . . . . .	91
5.3	Résultats . . . . .	91
5.3.1	Profil de croissance d'un film $(HA_{3s}/PLL_{3s})_n$ . . . . .	91
5.3.2	Comparaison nébulisation/trempage . . . . .	92
5.3.3	Morphologie de $(HA_x/PLL_y)_n$ . . . . .	97
5.3.4	Diffusion de la PLL dans le film . . . . .	100
5.3.5	Influence des temps de nébulisation et des débits des polyélectrolytes	102

5.4	Discussion . . . . .	105
5.5	Conclusion . . . . .	109
<b>6</b>	<b>Influence des masses moléculaires en poids de HA et de PLL sur la construction d'un film multicouches de HA/PLL</b>	<b>111</b>
6.1	Introduction . . . . .	111
6.2	Matériels et méthodes . . . . .	112
6.2.1	Polyélectrolytes et solutions . . . . .	112
6.2.2	Construction des films . . . . .	112
6.2.3	Techniques de caractérisation . . . . .	113
6.3	Résultats . . . . .	114
6.3.1	Croissance des films $(HA_{M_W(HA)}/PLL_{M_W(PLL)})_n$ . . . . .	114
6.3.2	Films avec changement des masses moléculaires en poids des poly- électrolytes au cours de la construction . . . . .	117
a)	Changement de $M_W(PLL)$ . . . . .	117
b)	Changement de $M_W(HA)$ . . . . .	118
6.3.3	Influence des masses moléculaires sur la diffusion de la PLL . . . . .	121
a)	Expériences de diffusion standard . . . . .	121
b)	Expériences de diffusion croisée . . . . .	125
c)	Spectroscopie optique par guide d'onde, OWLS . . . . .	125
d)	Influence de la masse moléculaire de HA sur la diffusion de la PLL . . . . .	126
6.4	Discussion . . . . .	126
6.5	Conclusions . . . . .	129
	<b>Conclusion générale</b>	<b>131</b>
	<b>ANNEXES</b>	<b>136</b>
A	Films simultanés PAA/PAH . . . . .	136
A.1	Introduction . . . . .	136
A.2	Matériels et méthodes . . . . .	136
A.3	Résultats . . . . .	137
A.4	Conclusion . . . . .	146
B	Influence des masses moléculaires sur la croissance des films PGA/PAH . . . . .	147
B.1	Matériels et méthodes . . . . .	147
B.2	Résultat . . . . .	148

**Bibliographie**

**162**

# Remerciements

Ce travail a été effectué dans les laboratoires suivants, l'Institut Charles Sadron (ICS), UPR22 et Unité INSERM UMR595. Je tiens tout particulièrement à remercier les directeurs Messieurs, Jean-François Legrand et Jean-Claude Voegel, de m'avoir accueillie dans leurs laboratoires.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Messieurs Jean-Claude Voegel, Directeur de Recherche et Pierre Schaaf, Professeur de l'Université Louis Pasteur, de m'avoir accueillie au sein de leurs équipes et confié ce travail de recherche. Je les remercie également pour leur disponibilité, leur ouverture d'esprit face à mes élucubrations scientifiques et pour les nombreuses discussions sans lesquelles je n'aurais pas compris grand chose et, pis, sans peut être m'en rendre compte. Alors que maintenant, si. Leur confiance sans cesse renouvelée a été d'un grand soutien dans les moments difficiles.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Messieurs Michel Burgard, Professeur de l'Université Louis Pasteur (École Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux), Michel Nardin, Directeur de Recherche au CNRS (CNRS UPR9069, Mulhouse) et Marcus Textor, Professeur au Swiss Federal Institute of Technology (ETH, Zurich) en acceptant d'être les rapporteurs de ce travail. Je remercie de nouveau Jean-François Legrand pour avoir accepté d'être mon examinateur.

Cette étude est l'aboutissement d'un travail d'équipe. Aussi, je souhaite remercier toutes les personnes qui sont intervenues de manière directe ou non pendant cette thèse et plus particulièrement ceux qui m'ont encouragée et soutenue ainsi que pour les moments de détente partagés ensemble. Parmi ces personnes,

- je souhaite tout d'abord exprimer le grand plaisir qui a été le mien de travailler avec Philippe Lavallo pendant de longues après-midi au cours desquelles nous refaisions le monde des films de polyélectrolytes en partant dans de fantastiques théories où tout devenait possible.
- je remercie aussi Bernard Senger pour avoir de manière sereine et déterminée essayé nombre de modèles pouvant rendre compte de mes observations. Quand on le connaît, on sait qu'il ne peut en être autrement. J'espère que, quand il se rappellera

de moi, il rira en pensant “Claudine m’a tuer”.

- je remercie également la pétillante Nadia Jessel remplie d’un enthousiasme scientifique communicatif avec qui essayer de nouvelles expériences dans le domaine de la biologie est un vrai plaisir.
- de même, je remercie Vincent Ball qui m’a beaucoup aidé lors de mon arrivée au sein de l’équipe et à l’institut Charles Sadron. Il est une puit insondable de science dans lequel on peut toujours puiser allègrement.
- je tiens également à témoigner ma profonde reconnaissance à Fouzia Boulmedais sans qui je n’aurais peut-être pas choisi le laboratoire et qui m’a convaincue que dans ces couloirs se cachaient des gens formidables auprès desquels il fait bon vivre. Je la remercie enfin pour m’avoir soutenue pendant les derniers mois de rédaction.
- je n’oublie pas non plus les membres du laboratoire avec qui j’ai travaillé : Dominique Vautier, Alain Rameau, Guillaume Fleith, Damien Mertz, Laurent Jourdain, Juan Mendès Garcia, Armelle Chassepot, Eric Gonthier, sans qui mon travail aurait été extrêmement compliqué.
- en outre, je n’aurais sans doute pas été capable de faire ce travail si en dehors de cette vie scientifique trépidante je n’avais pas été entourée par de nombreux amis : FIX, Marilyne, Julien, Lucile et Fabien, mon Réminou et ses bandes de copains, Fred et Agnès pour nos vacances reposantes et tout ceux qui ont gravité autour de moi pendant ces trois années.
- enfin deux personnes ont occupé une place très importante pendant cette épopée. Tout d’abord, j’ai rencontré une amie fidèle, Perrine, pour qui mes talents d’écriture ne permettront jamais d’exprimer fidèlement ce que je ressens à son égard. Je lui dirai donc juste un grand MERCI. La seconde ne m’a peut-être pas facilité la vie tous les jours mais sans elle ma vie aurait été bien terne et les pousses seringues ne marcheraient pas aussi bien. Il s’agit de mon fiancé Noël. Je pourrais faire un long discours sur ses qualités (et ses défauts aussi!) car il constitue en général pour moi un sujet intarissable de discussion. Cependant, pour bien le connaître, je sais qu’il préférera de loin que je lui témoigne ma reconnaissance avec une bonne entrecôte sauce au poivre sanguinolente. Ce que je n’hésiterai pas à faire.



# Introduction générale

La capacité à fonctionnaliser une surface afin d'apporter à un matériau de nouvelles propriétés physico-chimiques est un domaine de recherche qui a connu un développement important depuis le siècle dernier. L'attribution en 1932 du prix Nobel de chimie à Irving Langmuir pour ses travaux sur la chimie de surface témoigne de cet intérêt. En effet, *via* la fonctionnalisation, les interactions entre le matériau et son environnement peuvent être modifiées et contrôlées, lui conférant ainsi une forte valeur ajoutée.

Il existe de nombreuses techniques de fonctionnalisation de surface qui dépendent généralement de la nature du matériau à modifier ainsi que de la substance devant être déposée. Pendant longtemps, le dépôt de métaux ou de composés inorganiques a été l'axe de recherche privilégié. Cependant, grâce à l'essor de la chimie organique, proposant un large éventail de molécules aux nombreuses propriétés, il est apparu nécessaire, dès les années 30, d'étudier la formation de films organiques supportés.

La première technique de fonctionnalisation de surface a été proposée par Langmuir et Blodgett en 1934 [11, 12] pour le dépôt de monocouches de tensioactifs. Aujourd'hui, d'autres techniques, s'adressant à une gamme plus étendue de molécules, ont été mises au point. Parmi elles, on compte le dépôt couche par couche (LbL pour *layer-by-layer* en anglais), découvert par Gero Decher au début des années 90 [32, 33]. Cette technique a connu un essor fulgurant durant ces dix dernières années. Les raisons du succès de ce procédé sont sa facilité de mise en œuvre et le fait qu'il permet de réaliser un film en utilisant des couples de polymères ayant la propriété de former des complexes grâce à des interactions de type électrostatique (cas des polyélectrolytes), hydrogène ou encore hydrophobe. Le potentiel d'application de ces films s'étend du domaine des photodiodes électroluminescentes [46, 48, 59, 49, 100, 50, 58] à celui des biomatériaux [43, 62, 51].

Le principe de la construction couche par couche de films repose sur l'adsorption alternée d'un polyanion et d'un polycation sur une surface chargée. La force motrice de la croissance est la surcompensation des charges présentes à la surface du film après chaque adsorption. Les films obtenus sont appelés films multicouches de polyélectrolytes. En général, la croissance de ces films est proportionnelle au nombre de couches déposées comme

pour le système poly(styrène sulfonate)/poly(allylamine hydrochlorée), (PSS/PAH) [109]. Cependant, pour certains couples de polyélectrolytes, cette croissance est de type exponentiel comme pour les systèmes poly(L-glutamique acide)/PAH, (PGA/PAH) [13, 83], ou acide hyaluronique/poly(L-lysine), (HA/PLL) [101]. La différence entre ces deux régimes de croissance est expliquée par la possibilité de diffusion (système exponentiel) ou non (système linéaire) “dans” et “hors” du film d’au moins un des deux polyélectrolytes lors de la construction [84].

Le procédé le plus répandu pour la construction de films multicouches est le trempage. Le substrat est alors immergé successivement dans des bains contenant soit les solutions de polyélectrolytes soit les solutions de rinçage. Plus récemment, de nouveaux procédés basés sur la centrifugation (*spin coating* en anglais) [85] ou la nébulisation (*spray coating* en anglais) [108] des solutions ont été développés, en partie pour réduire les temps de construction trop longs par trempage. Dans le cadre d’une étude sur la nébulisation, il a été montré que la construction de films de type PSS/PAH pouvait être considérablement accélérée grâce à ce procédé sans que la qualité du film, du point de vue de sa rugosité, n’en soit affectée [64]. De plus, cette méthode offre la possibilité de contrôler les quantités de matière mises en jeu lors d’une phase d’adsorption, ce que le trempage ne permet pas. Les propriétés de la nébulisation ouvrent donc de nouvelles perspectives pour l’étude de la construction des films multicouches. Le travail de thèse présenté ici s’inscrit dans cette problématique qui vise le développement de ce procédé pour la réalisation de films de polyélectrolytes. Il s’est articulé autour des trois objectifs principaux décrits ci-dessous.

Il a d’abord été nécessaire de concevoir et de réaliser un dispositif de nébulisation grâce auquel un contrôle précis des conditions de construction pouvait être exercé. Deux montages ont été réalisés. Le premier, rudimentaire, a permis de maîtriser la pression. Le second, automatisé, nous a de plus ouvert l’accès au contrôle des débits des solutions de polyélectrolytes et de rinçage lors des constructions.

Dans un premier temps, nous avons exploité le procédé de nébulisation pour développer un nouveau mode de construction de films de polyélectrolytes : la nébulisation simultanée des deux polyélectrolytes. Cette approche originale a été expérimentée sur plusieurs systèmes avec plus ou moins de succès : PGA/PAH, PSS/PAH et poly(acrylique acide)/PAH, (PAA/PAH).

Dans un second temps, nous avons étendu l’étude concernant la réalisation par nébulisation de films multicouches de polyélectrolytes au cas des films à croissance exponentielle. Le but était d’approfondir nos connaissances sur leur mécanisme de croissance. Ce travail a été mené pour le système HA/PLL, dont la croissance par trempage a largement été décrite dans la littérature [101, 51, 102]. Ces résultats ont ouvert la voie à une étude dépassant le cadre de la nébulisation et s’étendant jusqu’à l’analyse de l’influence des masses

moléculaires en poids sur la croissance de ces films.

La première partie de ce manuscrit est consacrée à l'état de l'art dans le domaine de la construction de films multicouches de polyélectrolytes. La seconde partie présente les caractéristiques des polymères employés ainsi qu'une description des conditions de construction des films et des techniques de caractérisation utilisées. La troisième décrit en détail les dispositifs de nébulisation mis en point au laboratoire. Enfin, les résultats des différentes études réalisées sont discutés. En conclusion générale, les perspectives de ce travail sont exposées.

“ J’ai vu plus loin que les autres parce que je me suis juché sur les épaules de géants. ”

Sir Isaac Newton,  
Lettre à Robert Hooke, 5 février 1675

# 1. Construction de films de polyélectrolytes

## 1.1 Introduction

### 1.1.1 Nanotechnologie

Les nanotechnologies forment un domaine de recherche en pleine expansion susceptible d’ouvrir la voie à de nombreuses applications. Elles consistent à étudier, produire et manipuler des objets et des matériaux à l’échelle nanométrique, soit  $10^{-9}$  m. Dès 1959, Richard P. Feynman, prix Nobel de physique 1965, laissait entrevoir dans son célèbre discours présenté à l’American Physical Society, intitulé « *There is plenty of room at the bottom* » (il y a beaucoup de place (sous-entendu pour les applications) en bas) [47], les nombreuses opportunités offertes par la manipulation de la matière à cette échelle. Ainsi, il résumait, par une expérience de pensée, les enjeux de la miniaturisation en prenant pour exemple l’écriture de l’intégralité des 24 volumes de l’*Encyclopædia Britannica* sur une tête d’épingle. De même, la chimie présenterait un tout autre visage à cette échelle. En effet, au lieu d’être l’affaire de réactions complexes, elle serait réduite à un simple jeu de Lègo<sup>®</sup> dont les briques seraient constituées par les atomes eux-mêmes. On pourrait alors envisager la construction de fils moléculaires et autres objets microscopiques assemblés atome par atome.

Ce n’est qu’au début des années 1980 que ce rêve put prendre corps grâce à l’invention du microscope à effet tunnel (STM, de l’anglais *Scanning Tunneling Microscope*) par G.K. Binnig et H. Rohrer au sein du laboratoire d’IBM à Zurich [10]. Pour la première fois, un microscope permettait d’observer en surface la disposition des atomes d’un matériau qui le constituent avec une résolution de l’ordre du dixième de nanomètre. Une étape supplémentaire fut franchie en 1990 lorsque D. Eigler et E. Schweizer [42] déplacèrent des atomes de xénon et les arrangèrent à la surface d’un substrat de nickel écrivant ainsi le sigle de leur société : IBM. La voie de la manipulation de la matière à l’échelle atomique, c’est à dire nanométrique, était alors ouverte.

À la même époque, les découvertes successives des fullerènes en 1985 [74] et des nano-

tubes de carbone en 1991 [119] montrent que l'organisation du carbone, et plus généralement de la matière, à l'échelle atomique confère des propriétés physiques et chimiques inattendues aux matériaux. Par exemple, la résistance mécanique des nanotubes est supérieure à celle d'un fil d'acier. Les éléments sont donc réunis (méthodes de mesures, outils et matériaux) afin qu'une nouvelle voie de recherche dédiée au travail de la matière dans le domaine du nanomètre prenne son essor : la nanofabrication.

### 1.1.2 Nanofabrication

Il existe deux approches différentes pour nano-organiser la matière :

- de haut en bas (*top down*)
- de bas en haut (*bottom up*).

La première s'apparente au mouvement de miniaturisation amorcé par l'essor de la micro-électronique et relève de procédés de mise en œuvre complexes qui permettent de passer de l'échelle macroscopique à l'échelle nanoscopique. La seconde suit le chemin inverse et permet de comprendre comment passer de l'échelle atomique à l'échelle des nanosystèmes. Suivant l'approche *bottom up*, on distingue tout d'abord les stratégies visant à manipuler des atomes qui se résument souvent soit à les pousser, soit à les prélever d'un endroit pour les déposer ailleurs. Ces constructions réalisées à l'aide de microscopes à sonde locale sont certes élégantes mais très lentes, onéreuses et peu adaptées à la production industrielle de masse.

Par conséquent, au lieu de déplacer un à un les atomes, des solutions basées sur des procédés lithographiques (du grec *lithos*, pierre, et *graphein*, écrire), largement utilisés en microélectronique, ont été développées et permettent à chaque étape d'organiser un grand nombre d'atomes. On peut citer ici le travail de George Whitesides à Harvard sur la lithographie par micro-impression [77] ou encore celui de Chad Mirkin sur la nanolithographie « stylo à plume » (DPN, de l'anglais *Dip Pen Nanolithography*) [103] et Rick Van Duyne sur la lithographie à nanosphère dite lift-off (NSL, de l'anglais *NanoSphere Lithography*) [27] à l'université de Northwestern. Toutefois, l'utilisation de ces techniques de lithographie pour la formation de matériaux nanoorganisés de taille macroscopique relève toujours d'un travail herculéen.

Le développement de solutions techniques permettant la réalisation rapide et contrôlée de matériaux nanostucturés représente un enjeu capital pour sortir les nanotechnologies des laboratoires de recherche et pour leur faire tenir toutes leurs promesses. L'idéal serait de mettre au point des molécules ayant la possibilité de s'auto-organiser par simple mélange, bâtissant d'elles-mêmes les nanostructures souhaitées. Cette approche de nanofabrication est appelée auto-assemblage. C'est le domaine de la chimie supramoléculaire

développée par Jean-Marie Lehn, prix Nobel de chimie 1987, à l’Université Louis Pasteur de Strasbourg. Elle s’appuie sur une règle simple de la physique et de la chimie : “le principe de moindre effort”. Les forces mises en jeu sont intermoléculaires (par opposition à intramoléculaires, liaisons covalentes) et de manière générale assez faibles : liaisons hydrogènes ou ponts hydrogènes, interactions hydrophobes ou encore multipolaires. Dans ce type de nanofabrication, les molécules sont mises en rapport avec une surface ou une nanostructure préconstruite. Les molécules s’alignent d’elles-mêmes dans certaines positions afin de minimiser l’énergie totale du système. C’est donc la conception et la synthèse de ces molécules devant s’auto-assembler qui requièrent compétences et créativité. La figure 1.1 présente un exemple de nanostructures appelées “mushroom” (champignon) obtenues par auto-assemblage de molécules de type *rod-coil* (rigide-flexible) dans le groupe de Sam Stupp à Northwestern [117]. Ces nanostructures peuvent à leur tour s’auto-assembler afin de donner un revêtement dont le caractère hydrophile ou hydrophobe peut être contrôlé.

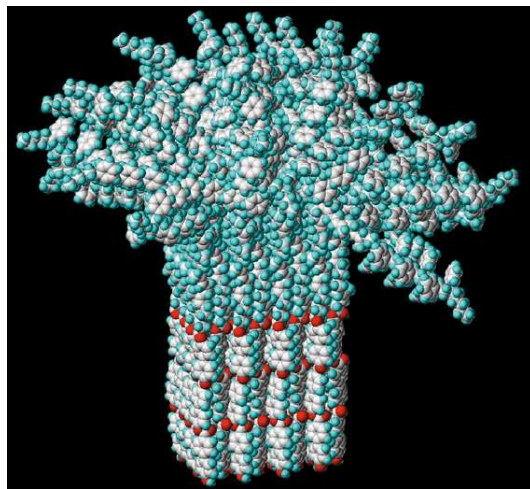


FIG. 1.1 – Structure en champignon (*mushroom*) auto-organisée de copolymères de type rod-coil obtenue par Stupp *et al.* [117]

L’auto-assemblage a de nombreuses qualités. Cependant la structure obtenue est toujours dictée par l’équilibre thermodynamique. Pour la changer, il faut repenser la molécule utilisée, c’est-à-dire la brique. C’est en général un travail long et incertain et l’organisation souhaitée n’est pas toujours atteinte. Afin d’obtenir d’autres arrangements une autre voie consiste à “piéger” le système cinétiquement pour prévenir l’évolution vers l’équilibre thermodynamique. Cette catégorie, par opposition à l’auto-assemblage, est un assemblage dit dirigé cinétiquement. S’agissant de phénomènes hors équilibre, leur analyse est plus complexe mais les structures pouvant être obtenues sont plus nombreuses. Dans le cadre de cette approche pour la réalisation de matériaux nanostructurés, une des techniques les plus étudiées est celle du dépôt de films de Langmuir-Blodgett (LB) [11, 12] pour la

réalisation de films organiques, mise au point pendant les années 30. Une couche monomoléculaire de tensio-actifs est d'abord déposée à la surface d'un bain d'eau puis transférée sur un substrat solide. Dès les années 60, en utilisant cette technique, Kuhn *et al.* [75] étudièrent des films multicomposites organiques nanostructurés. Toutefois, ce procédé a également ses limites. Tout d'abord, le jeu de molécules pouvant être déposées est restreint au domaine des tensio-actifs. De plus, il est difficile de multiplier indéfiniment les étapes de dépôts pour obtenir des films d'épaisseur micrométrique. En effet, après le dépôt de seulement quelques couches (dépendant du tensio-actif utilisé), la désorption devient énergétiquement favorable. Cependant, l'inconvénient principal demeure le manque de stabilité de ces films qui se réarrangent fréquemment, parfois même lors de leur dépôt.

Plus récemment, la construction d'un nouveau type de films polymériques a été développée par Decher *et al.* au début des années 90 : les films multicouches de polyélectrolytes ou films LbL [33]. Cette technique appartient à la même catégorie d'approche pour la nanofabrication que la technique de LB : *bottom-up* et assemblage dirigé. Elle consiste en la réalisation de dépôts successifs (couche par couche) sur un substrat, de polymères dissous en solution qui portent des fonctions pouvant interagir *via* des interactions à faible portée. De telles constructions alternées basées sur l'utilisation d'interactions faibles comme les interactions électrostatiques avaient déjà été tentées dès 1966 par Iler [63]. Il a construit des films constitués par l'adsorption alternée de particules colloïdales inorganiques cationiques et anioniques. Gölander *et al.* [52] ont ensuite repris cette idée dans les années 80 en utilisant toujours des colloïdes cationiques mais cette fois couplés à une protéine : l'héparine. Toutefois, au-delà de six cycles de dépôts un phénomène de floculation apparaissait en surface. Le problème majeur était la diminution de la densité de groupements fonctionnels chargés à la surface du dépôt au fur et mesure qu'augmentait le nombre de cycles, aboutissant à une charge de surface nulle. La force motrice de la construction disparaissant ainsi, l'édification du film s'arrêtait. Dans un premier temps, Decher *et al.* ont essayé de résoudre ce problème en utilisant des molécules bifonctionnelles dites bolaform [31]. Cependant, c'est avec l'emploi de polymères porteurs de groupements chargés le long de leur chaîne, les polyélectrolytes, que ce problème de neutralisation progressive de la charge de surface a été surmonté [32]. La réalisation d'un film stable correspondant au dépôt de plusieurs dizaines de paires de couches est alors devenue accessible.

Les avantages de cette technique sont nombreux par rapport à la technique LB. Tout d'abord la variété de composés pouvant donner lieu à la construction couche par couche d'un film est extrêmement large. Elle s'étend des petites molécules organiques aux macromolécules et biomacromolécules telles que l'ADN et les protéines. De même, des composés inorganiques ainsi que des colloïdes (métalliques, oxydes ou particules de latex) peuvent être utilisés. En outre, le film peut être construit sur une grande variété de surfaces de

géométries différentes : plane, sphérique (colloïdes, microcapsules) ou encore sur des cellules [37]. Enfin sa facilité de mise en œuvre permet d'obtenir un film stable de manière reproductible.

En raison de ce caractère très général, ce principe de dépôt est aujourd'hui largement utilisé pour la construction de films organiques nanoorganisés. Une des voies d'application est la modification de surface. En effet, tous les objets interagissent avec leur environnement *via* leur surface. Ainsi, en modifiant celle-ci, on peut conférer à un matériau de nouvelles fonctionnalités : anti-corrosion [44], anti-reflet [56], anti-électricité statique, anti-adhésif ou adhésif [53], hydrophilie ou hydrophobicité, biocompatibilité [43, 62], support à la nucléation [40, 41, 99]. . . La nanoorganisation des films due à leur structure multicouche induite par leur mode de construction est également exploitée dans le domaine des membranes de séparation [73, 55, 92, 116], ou encore des photodiodes [46, 48, 59, 49, 100, 50, 58].

Au sein de l'UMR 595 dirigée par Jean-Claude Voegel et du groupe de recherche de Pierre Schaaf à l'Institut Charles Sadron UPR22, les propriétés de ces films en vue d'applications biologiques [65, 111] ainsi que leurs mécanismes de croissance [84, 102] sont aujourd'hui largement étudiés. Mon travail de thèse s'intègre dans ce second axe de recherche. Une revue des connaissances nécessaires à la compréhension de la croissance de films multicouches est donc proposée ici pour comprendre les enjeux des études que nous avons réalisées. Les caractéristiques des films multicouches construits en termes de croissance et de structures sont variées. De même, les méthodes pour réaliser l'adsorption des composés chimiques sont très diverses. Nous allons d'abord décrire le principe sur lequel est basé le dépôt couche par couche ainsi que les interactions faibles qui sont utilisées comme ciment pour la construction. Puis, dans un second temps, les différents procédés de mise en œuvre de cette technique seront présentés. Enfin, les modes de croissance de ces films seront discutés.

## 1.2 Principe de construction

La construction de films multicouches repose sur l'utilisation de deux espèces chimiques qui portent des fonctions leur conférant la propriété de former des complexes en solution. Lors de la réalisation d'un film multicouche, il s'agit donc de déposer alternativement ces deux composés sur une surface appropriée. L'adsorption ainsi que la tenue du film sont alors assurées par les forces de complexation mises en jeu.

Afin de détailler l'ensemble des aspects permettant la réalisation de films multicouches, le cas d'une construction utilisant des polyélectrolytes est ici présenté. Pour les polyélectrolytes, la force de complexation résulte d'interactions électrostatiques. Toutefois, ce cas est généralisable à d'autres espèces chimiques dont la complexation repose sur d'autres types



d'interactions. La figure 1.2 représente schématiquement le processus de dépôts alternés d'un film multicouche de polyélectrolytes.

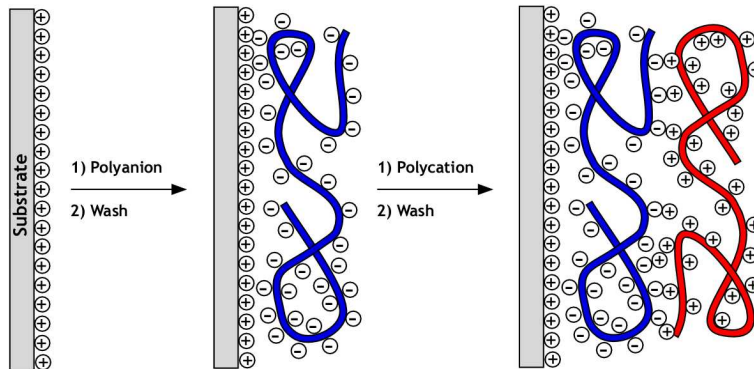


FIG. 1.2 – Principe de construction de films multicouches de polyélectrolytes

Sur une surface chargée positivement (resp. négativement), on réalise l'adsorption du premier polyélectrolyte en mettant en contact la surface du substrat avec la solution de polyanion (resp. polycation). Une partie des groupements anioniques (resp. cationiques) portés par les chaînes de polyanions interagit avec les charges positives (resp. négatives) situées sur la surface du substrat. En raison de la structure polymérique des composés (chaînes), il est entropiquement défavorable (peu probable) que la compensation des charges aboutisse à une surface globalement neutre après adsorption. Chaque groupement anionique n'interagit pas nécessairement avec une charge positive portée par la surface. La chaîne présente des circonvolutions qui aboutissent à une surcompensation de la charge de surface. Par conséquent, après l'adsorption du polyanion (resp. polycation), la surface est chargée négativement (resp. positivement). Un rinçage est effectué afin d'enlever toutes les chaînes faiblement adsorbées sur la surface. Le polycation (resp. polyanion) peut alors être adsorbé sur la surface suivant le même scénario de surcompensation de charge. En général, ce processus peut se répéter indéfiniment. Decher *et al.* ont décrit pour la première fois ce mécanisme en 1992. Ladam *et al.* [80] ont par la suite démontré l'existence de ce phénomène de surcompensation de charge en suivant l'évolution de la charge de surface par potentiel zéta.

### 1.3 Interactions

Actuellement, il existe trois types d'interactions faibles différentes utilisées pour la construction de films multicouches :

- électrostatiques,
- hydrophobes,

– et liaisons hydrogènes.

### 1.3.1 Interactions électrostatiques

Le processus d'adsorption d'un polymère dépend des interactions polymère-substrat et polymère-polymère. Dans le cas des polyélectrolytes, la construction couche par couche met majoritairement en jeu des forces de nature électrostatique qui assurent à elles seules la stabilité mécanique du film. Les propriétés du film dépendent de la nature ainsi que de la conformation des chaînes de polymères constituant l'échantillon de polyélectrolyte. Or, la conformation d'un polyélectrolyte est en partie déterminée par la présence et la distribution de ses groupements ioniques le long de sa chaîne.

Les évolutions de la conformation de la chaîne polymérique peuvent être décrites par le modèle "*wormlike chain*". Dans ce modèle, le paramètre essentiel pour la détermination de la conformation est la longueur de persistance,  $L_p$ .  $L_p$  représente la longueur de corrélation entre deux maillons de la chaîne. Dans le cas des polyélectrolytes,  $L_p$  possède deux composantes. La première est la longueur de persistance intrinsèque de la chaîne qui dépend de la flexibilité de ses maillons, donc des monomères qui la constituent. La seconde provient de la présence de groupements chargés de même nature responsables d'interactions répulsives le long de la chaîne. Cette composante est notée  $L_E$  pour longueur de persistance électrostatique. En particulier, elle dépend de la force ionique de la solution dans laquelle le polyélectrolyte est dissous. En effet, la force ionique définit la longueur de Debye et donc influence la distance caractéristique à partir de laquelle une charge peut être considérée comme écrantée. Plus la force ionique est importante, plus la longueur de Debye est faible et plus l'écrantage est efficace. Au contraire, plus elle est faible, plus l'écrantage l'est également. Par conséquent,  $L_E$  est inversement proportionnelle à la force ionique. Koene et Mandel [70] ont proposé un modèle pour décrire cette longueur de persistance électrostatique dans le cas de solutions infiniment diluées (les interactions inter-chaînes sont alors négligées) :

$$L_E = \frac{Q}{4\kappa^2 A^2} f \quad (1.1)$$

où,

$Q$  est la longueur de Bjerrum définie par  $Q = q^2/\epsilon_0\epsilon k_B T$ ,  $q$  est la charge élémentaire,  $\epsilon$  et  $\epsilon_0$  sont les constantes diélectriques respectivement du solvant et du vide,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Par ailleurs, cette longueur est équivalente à la distance entre deux charges ponctuelles élémentaires pour laquelle l'énergie d'interaction électrostatique est égale à  $k_B T$

$\kappa^2$  représente la distance d'écrantage définie par  $\kappa^2 = 8\pi QI$  avec  $I$  la force ionique.

$A$  la longueur moyenne entre deux charges dans la chaîne carbonée définie par  $A = l/Z$  où  $l$  est la longueur de contour de la chaîne et  $Z$  le nombre de groupements chargés présents sur la chaîne.

$f$  représente le facteur qui tient compte de la charge effective globale de cette chaîne. Selon la "théorie de condensation" de Manning [88, 89, 90] la charge effective  $Z_{eff} = Zf$  du polyélectrolyte n'est réduite que quand  $A < Q$ . Dans ce cas,  $f$  est égal à  $A/Q$ . Par contre, lorsque  $A > Q$  alors  $f = 1$  et  $L_E = 1/(32\pi IQ^2)$  devient indépendante de la distance moyenne entre deux charges.

La relation 1.1 respecte bien les considérations discutées plus haut du rapport entre  $L_E$  et la force ionique,  $I$ .  $L_E$  est bien inversement proportionnelle à  $I$ .

La longueur de persistance, à l'origine de la conformation des chaînes de polyélectrolytes en régime infiniment dilué (figure 1.3), peut donc être en partie contrôlée par l'intermédiaire de la force ionique.

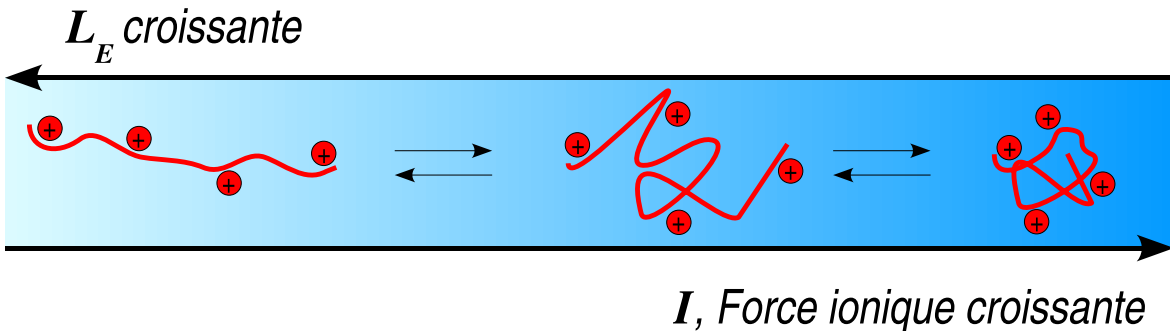


FIG. 1.3 – Évolution de la longueur de persistance électrostatique,  $L_E$ , en fonction de la force ionique,  $I$ . Le cas présenté ici est celui d'un polycation.

Lorsque  $I$  augmente,  $L_E$  diminue. En augmentant la force ionique de la solution on observe donc l'apparition de boucles et de repliements pouvant conduire la chaîne à adopter la conformation d'une pelote. Or, l'arrangement spatial de polymères sous la conformation de pelotes ou de bâtonnets suivant une direction normale à la surface n'est pas le même. L'espace occupé par une pelote est plus important. Ainsi les épaisseurs déposées croissent de plus en plus vite quand la force ionique des solutions augmente. Ce phénomène a été observé pour des films de PSS/PAH. Une loi de puissance empirique a même été déterminée dans ce cas entre les quantités adsorbées et la concentration saline [80].

Les groupements chargés le long de la chaîne peuvent, dans certains cas, être portés par des fonctions acides ou basiques. On parle alors de polyacides ou de polybases. Dans la plupart des cas, les fonctions sont des acides ou des bases faibles, c'est pourquoi on trouve

souvent dans la littérature, par abus de langage, la désignation “polyélectrolytes faibles”. Par un contrôle du pH des solutions, on peut donc modifier le taux de charge de la chaîne en déplaçant l'équilibre de dissociation soit vers la protonation soit vers la déprotonation. Ainsi, dans le cas de la construction d'un film multicouche de type PAA/PAH, Rubner *et al.* ont démontré que les pH respectifs de chacune des deux solutions de polyélectrolytes influencent non seulement les épaisseurs construites par cycle de dépôt mais également la structure du film [129, 93, 114]. De plus, il a été mis en évidence que les polyacides ou les polybases incorporés dans le film ont des pKa différents de leurs valeurs en solution [70, 68, 129, 93, 114, 127].

La force ionique et le pH des solutions de polyélectrolytes jouent un rôle sur la conformation des chaînes lors de leur dépôt et donc sur la structure du film. Toutefois, il est encore possible d'agir sur cette structure *a posteriori* grâce à ces deux paramètres. En effet, en raison de la perméabilité aux petits ions des films multicouches [45], il est possible de restructurer le film en le mettant en contact avec des solutions ayant des forces ioniques différentes de celle utilisée lors de la construction. On peut observer ainsi des effets de gonflement sur des films immergés dans des solutions de force ionique élevée [80]. De même, une influence sur la perméabilité d'un film multicouche de type PAA/PAH a été mise en évidence par Mendelsohn *et al.*[94] lors de changements de pH au contact du film.

### 1.3.2 Interactions hydrophobes

Les polyélectrolytes possèdent souvent des régions aliphatiques. Les forces hydrophobes contribuent donc parfois de manière considérable à leur conformation dans les films. Les travaux menés par Kotov ont montré que la contribution des interactions hydrophobes est importante lors du phénomène d'adsorption [72]. Les polyélectrolytes à caractère hydrophobe se présentent sous forme associée en solution. En se rapprochant de la surface chargée du substrat, ils se séparent pour s'y adsorber et former un film stable [28]. Il est même possible dans certains cas d'utiliser une surface non-chargée, elle même hydrophobe, pour promouvoir l'adsorption [35, 36].

### 1.3.3 Interactions par liaisons hydrogènes

Dès 1997, l'équipe de Rubner au MIT a montré la possibilité de construire des films multicouches en utilisant des polymères neutres interagissant par le biais de liaisons hydrogènes. Les premiers systèmes étudiés ont été obtenus en couplant la polyaniline à des polymères hydrosolubles tels que le poly(oxyéthylène), la poly(acrylamide) ou la poly(vinyl

pyrrolidone). À la même période, Wang *et al.* [124] ont décrit la construction de films de type PAA/poly(4-vinyl-pyridine) à faible pH. Ils ont démontré que ces films multicouches sont basés sur des liaisons de type hydrogène. Ces liaisons étant très faibles et extrêmement sensibles au pH, il devient envisageable de construire le film à un pH tel que ces liaisons en assurent la stabilité et la tenue. En modifiant le pH, les ponts hydrogènes peuvent être rompus et entraîner la dissolution du film [118]. Des films PAA/poly(vinyle pyrrolidone) construits à faible pH restent stables jusqu'à pH 6.9. Au-delà de ce pH, les films sont rapidement détruits. Cette destruction est corrélée à l'augmentation du taux d'ionisation des groupes carboxyliques au sein du film. Le même résultat a été observé pour d'autres systèmes comme le PAA/poly(méthacrylique acide). Pour augmenter la stabilité de ces films sur une large gamme de pH, des copolymères blocs constitués de poly(acrylamide)-poly(diméthyldiallylamonium) ont été utilisés [69]. À faible pH la stabilité est assurée par les liaisons hydrogènes, puis par les interactions électrostatiques lorsque le pH augmente.

## 1.4 Nature du substrat

La construction de films multicouches par les différentes méthodes décrites ci-dessous (§1.5 page 21) n'impose aucune contrainte sur la géométrie du substrat. Les supports les plus utilisés pour la construction de films multicouches sont des surfaces planes ou des particules colloïdales. Le matériau et les dimensions dépendent des applications envisagées et des techniques de caractérisation employées. Les films se construisent sur des lames de verre [86], de silice [128], de quartz [87], de mica [29], de silicium [109, 128, 64] ou encore sur des supports métalliques d'or [22, 78].

Des supports de type organique sont également "fonctionnalisables" comme des particules nanométriques de polystyrène [38, 21, 17, 23], des résines de mélamine-formaldéhyde [18], des polymères greffés avec des groupements ioniques [25, 60] et même des polymères standards non chargés comme le poly(propylène), le poly(styrène), le poly(méthylmétacrylate) et le poly(éthylène terephthalate) [25, 36, 60]. Dans ces derniers cas se sont des interactions de type van der Waals et/ou hydrophobes qui assurent l'adsorption des premières couches sur le substrat.

Des structures tridimensionnelles peuvent également être réalisées [54]. Il est devenu possible de diriger la formation de films selon des motifs imposés par le substrat en vue de construire des microstructures complexes et régulières [24, 66, 67, 131, 130, 8]. Des microcapsules dont la paroi est constituée d'un film multicouche sont réalisées en déposant dans un premier temps le film sur des microparticules de latex (ou encore des particules de carbonate de calcium). Elles subissent ensuite une étape de calcination ou de dissolution sélective sous l'action d'un acide afin de détruire la particule centrale de latex donnant

naissance à une microcapsule [21, 20, 23].

## 1.5 Méthodes de dépôt

### 1.5.1 Le trempage, “*dip coating*”

Pendant plus de 10 ans, le seul procédé utilisé pour le dépôt des films multicouches était celui proposé par Decher *et al.* [32] : le trempage ou “*dipping*” en anglais. La construction du film est assurée par le simple trempage alterné du substrat dans les béchers contenant les différentes solutions (figure 1.4).

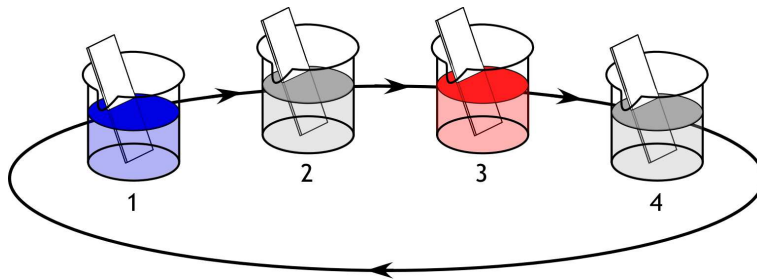


FIG. 1.4 – Représentation de la méthode par trempage, *dipping*. 1 : solution de polyanions, 2 et 4 baigns de rinçage, 3 solution de polycations

La durée des trempages doit être suffisamment longue (entre 5 et 20 minutes) pour permettre l’adsorption des polymères sur la surface. Le dépôt d’une paire de couches à l’aide de ce procédé prend en moyenne 40 minutes et le volume nécessaire à l’immersion du substrat (celui-ci étant en général de la taille d’une lamelle de microscopie) est d’environ une vingtaine de millilitres. Les propriétés du film dépendent :

- du temps de trempage
- et des concentrations des solutions
- pH
- force ionique
- température

### 1.5.2 La centrifugation, “*spin coating*”

D’autres procédés ont été développés depuis le début des années 2000, en particulier pour réduire les temps de construction. En raison de sa simplicité et de sa rapidité, le procédé par centrifugation (*spin coating* en anglais) constitue une première alternative au trempage. Le principe est illustré par la figure 1.5. Un volume donné d’une solution concentrée en polymère, base du futur film, est déposé sur la surface du substrat lui-

même placé sur un plateau tournant à vitesse élevée. La force centrifuge étale la goutte uniformément sur la surface lorsque la rotation est activée. Bien que la phase d'étalement soit terminée après quelques secondes, la rotation est encore entretenue afin d'assurer l'éjection du solvant aux extrémités du support et d'atteindre ainsi l'épaisseur désirée. Cette phase dure quelques dizaines de secondes. Le temps de construction d'un film est ainsi réduit de manière significative par rapport au trempage, le temps de dépôt d'une couche étant de 80 s. Le solvant utilisé est généralement volatil et participe à la formation du film par son évaporation. Une fois la rotation terminée, un film est obtenu dont les caractéristiques dépendent :

- de la vitesse de rotation,
- de la viscosité de la solution qui dépend de sa concentration et du choix du solvant,
- et de la volatilité du solvant.

Il faut noter que la quantité de solution apportée sur le substrat au départ du procédé n'a que peu ou pas d'influence sur l'épaisseur du film formé. Lee *et al.* en 2001 ont utilisé ce procédé de manière séquentielle pour déposer un film multicouche de *l*-carrageenan/poly(((4,4'-bis(6-diméthylammonio)hexyl)-oxy)azobenzène bromide) [85].

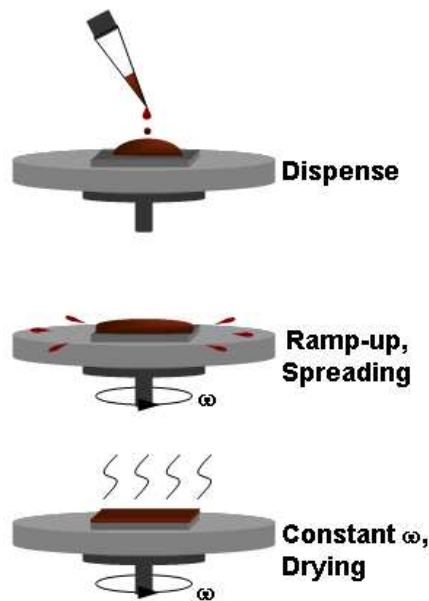


FIG. 1.5 – Schéma représentant le procédé de centrifugation, *spin coating*

### 1.5.3 La nébulisation, “*spray coating*”

Un autre procédé de construction de film a également été transposé à la construction de films multicouches. Il s’agit de la construction par nébulisation, *spray coating* en anglais, dont la figure 1.6 présente un schéma.

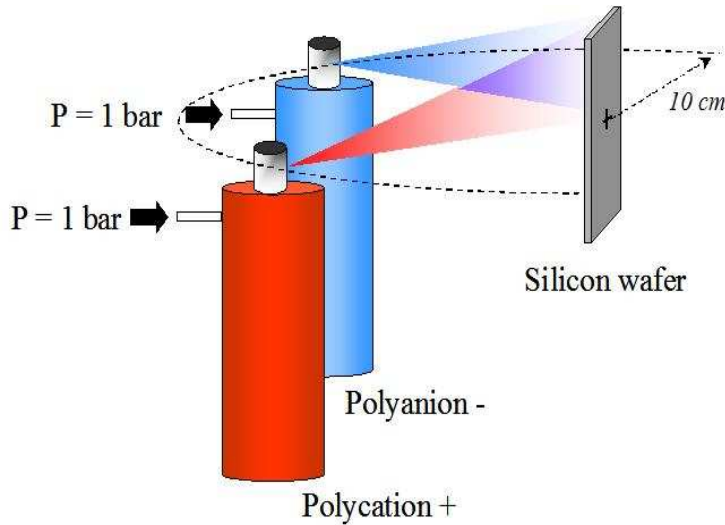


FIG. 1.6 – Schéma représentant un dispositif de nébulisation pour la construction d’un film de polyélectrolytes

Les solutions de polyanion et de polycation sont nébulisées de manière alternée sur le substrat dont la position est maintenue verticale. C’est au niveau du film liquide généré à la surface du substrat que le processus d’adsorption des polyélectrolytes se met en place. De plus, l’écoulement des solutions permet de drainer les chaînes les plus faiblement adsorbées au film multicouche en construction. Ce processus aboutit à la formation de films dont la rugosité est comparable à celle des films obtenus par trempage [64]. Le temps de dépôt d’une couche est en général d’une minute.

Des films de poly(styrène sulfonate)/poly(diallyldiméthylamonium) (PSS/PDADMAC) [108] et de PSS/PAH [64] ont déjà été réalisés avec ce procédé. Il a également été utilisé avec succès pour la construction de films multicouches de PGA/PAH dans lesquels sont enfouis des liposomes eux-même déposés par nébulisation [95].

Les paramètres influençant la construction par nébulisation n’ont pour l’instant été que peu étudiés. On peut cependant considérer que la construction et la qualité du film dépendent :

- des propriétés de nébulisation de la solution par le système de nébulisation ,
- du débit en polymères nébulisés sur la surface,
- et du temps de nébulisation.



Avec le dispositif proposé par Izquierdo *et al.*, il faut environ 100 mL de chacune des solutions de polyélectrolytes de concentration égale à 0.5 mg/mL pour le dépôt de 20 paires de couches. Les quantités de matière consommées lors d’une construction sont donc très importantes. Ce point représente une limite à l’utilisation de cette méthode lorsque l’on travaille avec des polymères synthétisés en laboratoire disponibles en faibles quantités, ou avec des polymères commerciaux très onéreux. Dans ce cas la nébulisation n’est pas envisageable.

## 1.6 Croissance des films multicouches

Si la construction des films multicouches est relativement facile à mettre en œuvre, leurs mécanismes de croissance sont par contre plus difficiles à comprendre. Ce problème bien que central a souvent été négligé face aux vastes potentiels d’application de ces films décrits précédemment (page 15).

Actuellement, on distingue principalement deux régimes de croissance de l’épaisseur (ou de la masse) du film en fonction du nombre de cycles de dépôts :

- un régime linéaire,
- et un régime exponentiel.

### 1.6.1 Croissance linéaire

#### a) *Structure*

Un film multicouche est dit à croissance linéaire lorsque l’augmentation de son épaisseur ou de sa masse est proportionnelle au nombre de cycles de dépôt. Un cycle est constitué par l’adsorption d’une couche de polycation et d’une couche de polyanion. Jusqu’à la fin des années 90, tous les couples de polymères utilisés présentaient ce mode de croissance. Parmi ces systèmes, on compte le PSS/PDADMAC [19, 39], le PAA/PAH [114, 129] ou encore le (PSS/PAH) [109] qui est l’un des systèmes les plus étudiés.

La structure des films PSS/PAH a été observée par réflexion des rayons X et des neutrons. L’apparition de pics de Bragg lors de la réflexion du faisceau de neutrons par un film multicouche de type PSS/PAH, dans lequel des couches de polyélectrolytes deutérés (agent de contraste) sont insérées, témoigne d’une architecture “pseudo-stratifiée”. Cette pseudo-stratification est le reflet d’un désordre local et d’un degré élevé d’interpénétration des couches qui sont adjacentes. Le film présente donc une certaine homogénéité de structure et de distribution de charge [109, 34, 71]. De plus, il existe une stœchiométrie 1 : 1 entre les groupes anioniques et les groupes cationiques au sein de ces films à l’image des complexes obtenus en solution. D’autres travaux, utilisant des sondes fluorescentes

[19], des polymères conjugués pour mesurer des transfert de Förster [7], ou des mesures radioanalytiques [82, 107], ont également décrit la présence d'un désordre local, l'interpénétration des couches et la stœchiométrie 1 : 1 entre les charges pour les films multicouches de polyélectrolytes.

### b) *Modèle des trois zones*

Un modèle simple décrivant la croissance linéaire des films multicouches de polyélectrolytes a été proposé par Ladam *et al.* en 2000 [80]. Le schéma 1.7 donne une représentation de ce modèle.

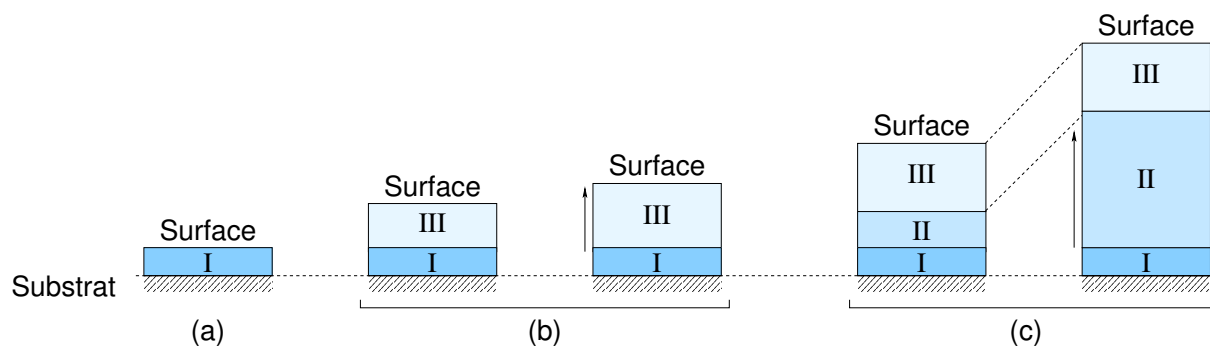


FIG. 1.7 – Croissance linéaire : modèle des trois zones

Lors des premiers cycles de dépôt, étape (a), l'adsorption des polyélectrolytes ainsi que leur arrangement sont influencés par la nature du substrat (charge de surface, angle de contact...), zone I. Une fois ces premières couches déposées, c'est l'interface avec le milieu environnant, solution ou air, qui dirige le dépôt, étape (b). Enfin, après le dépôt d'un nombre substantiel de paires de couches une dernière zone, notée II apparaît. Dans cette zone la structure du film n'est plus contrôlée par les interfaces du film avec le substrat et le milieu extérieur. Le dépôt d'une couche a lieu en zone III, mais au fur et à mesure que le processus de construction se poursuit la base de la zone III se restructure pour former la zone II. C'est donc la zone II qui croît en épaisseur, la zone III conservant une épaisseur constante, étape (c). En général la zone III est supposée ne s'étendre que sur quelques paires de couches au voisinage de l'interface entre le film et le milieu extérieur.

## 1.6.2 Croissance exponentielle

Le second régime de croissance observé pour les films multicouches est de type exponentiel. L'épaisseur (ou la masse) des couches déposées varie exponentiellement avec le nombre de cycles effectués. Contrairement au régime linéaire, un tel régime de croissance peut avoir deux origines. On distinguera alors deux catégories de films exponentiels :

- super-linéaires,
- ou diffusifs

**a) Films “super-linéaires”**

C'est pour ce type de films que la croissance exponentielle de l'épaisseur d'une multicouche a été observée pour la première fois. Au début des années 2000, plusieurs études portant sur l'influence de la force ionique des solutions de polyélectrolytes sur la construction de films multicouches ont montré qu'en augmentant ce facteur un changement de régime de croissance intervenait. À faible force ionique la croissance des films est linéaire. Cependant lorsqu'elle est augmentée, la croissance devient exponentielle. Ce type de croissance appelée “super-linéaire” a été attribuée à l'augmentation de la rugosité du film après chaque nouveau dépôt [30, 91] due en partie à la conformation des polyélectrolytes à forte force ionique (voir page 18).

**b) Films “diffusifs”**

Il existe une seconde catégorie de films multicouches dont la croissance exponentielle ne peut pas être expliquée par une augmentation de la rugosité. En 1999, la croissance exponentielle d'un système constitué par le couple alginate/poly(L-lysine) (Alg/PLL) dissous dans une solution tampon de force ionique égale à celle du sérum physiologique a été observée par Elbert *et al.* [43]. Après la construction de seulement 15 paires de couches, le film atteignait déjà une épaisseur de  $1.5 \mu\text{m}$  à l'état hydraté. Pour comparaison, un film de type PSS/PAH à croissance linéaire a une épaisseur de l'ordre de la dizaine de nanomètres après le dépôt de 15 paires de couches pour les mêmes conditions de pH et de salinité.

D'autres films présentant une croissance exponentielle à faible force ionique ont été mis en évidence. Ces films ont été principalement obtenus pour des constructions utilisant des polymères biocompatibles tels que les polypeptides ou les polysaccharides : HA/PLL, PGA/PLL [84, 83]. L'évolution de la topographie de la surface d'un film de PGA/PLL a été suivie *in situ* par microscopie à force atomique, AFM (de l'anglais *Atomic Force Microscope*) par Lavalley *et al.* [84]. Pour les premières paires de couches,  $n \leq 8$ , ils ont montré que la structure du dépôt se présentait sous la forme de gouttelettes dispersées sur la surface du substrat. Lorsque  $n > 8$ , ces gouttelettes coalesçaient entre elles et donnaient naissance à un film homogène dont la rugosité variait ensuite peu en fonction du nombre de paires de couches déposées. Dans ce cas, la croissance exponentielle ne pouvait pas être reliée à l'augmentation de la rugosité.

Des études concernant la construction de films de type HA/PLL et PGA/PLL me-

nées par spectroscopie optique par guide d'onde (en anglais *Optical Waveguide Lightmode Spectroscopy*, OWLS) par Picart *et al.* [102, 101] ont alors mis en évidence un comportement singulier commun à cette catégorie de films. Cette technique est seulement sensible aux variations de structure des dix premières paires de couches déposées dans le cas de films HA/PLL ou PGA/PLL. Or, pour ces films, des variations des signaux sont encore observées au niveau des couches se trouvant dans la zone de sensibilité, même après le dépôt d'une quinzaine de paires de couches correspondant à une épaisseur comprise entre 1 et 2  $\mu\text{m}$ . Ces couches sont constituées par les premières déposées. La figure 1.8 donne un exemple de l'évolution de l'indice de réfraction transverse magnétique observée par OWLS lors de la construction d'un film HA/PLL. Les changements du signal sont corrélés aux différentes étapes de la construction : dépôt du polyanion, rinçage, dépôt du polycation et rinçage. Ce phénomène démontre que l'adsorption des polyélectrolytes en surface du film influençait la structure des couches les plus profondément enfouies. À partir de ces observations un modèle a été proposé pour expliquer la croissance exponentielle de ces films [84].

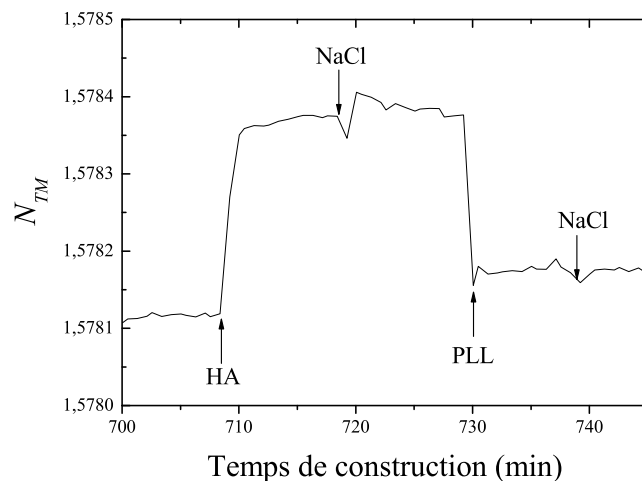


FIG. 1.8 – Évolution de  $N_{TM}$  observée par OWLS lorsque l'épaisseur du film est supérieure à la zone de sensibilité de cette technique. Le cas présenté ici est celui du dépôt de la 16<sup>ème</sup> paire de couches d'un film HA/PLL.

**Modèle des films exponentiels diffusifs** Le modèle proposé par Picart *et al.* [84] suppose que les modifications observées dans les couches les plus profondes du film lors du dépôt en surface des polyélectrolytes sont induites par la diffusion d'au moins un des deux polyélectrolytes “dans” et “hors” de tout le film.

Pour des raisons de commodité, la description du modèle de diffusion proposé est ap-

pliquée au cas où seul le polycation a la possibilité de diffuser dans toute l'épaisseur du film (cas du film HA/PLL). Les résultats sont rigoureusement identiques dans le cas symétrique (diffusion du polyanion) ou dans celui où les deux polyélectrolytes diffusent. Afin d'illustrer le mécanisme proposé, la figure 1.9 schématise les différentes phases impliquées dans la construction d'une paire de couches.

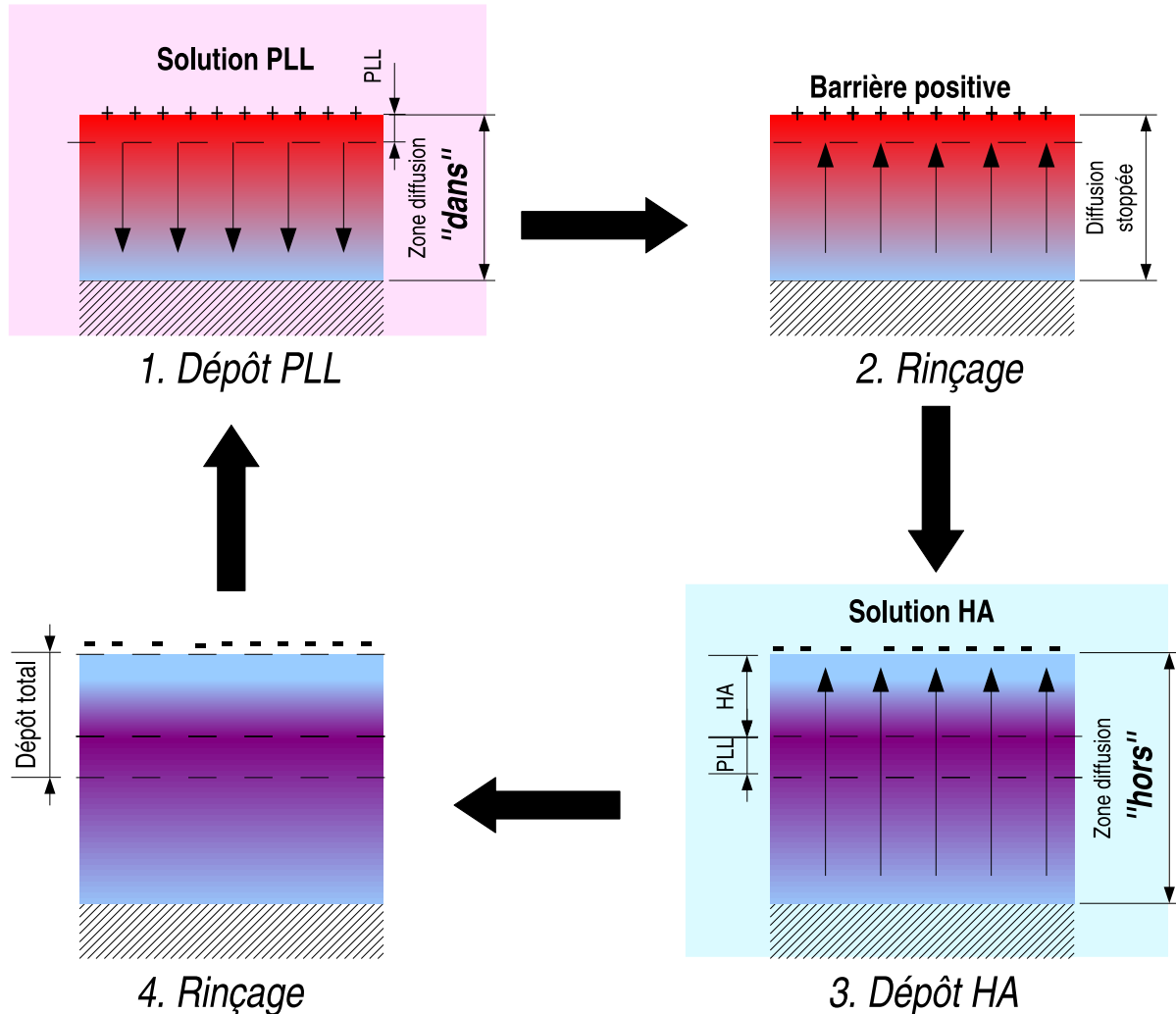


FIG. 1.9 – Modèle de diffusion pour la croissance de films exponentiels diffusifs

Commençons par le dépôt de l'espèce diffusante : le polycation est déposé sur un film dont la surface est chargée négativement (fin de l'étape précédente). Le polycation s'adsorbe selon le mécanisme de surcompensation de charge décrit plus haut mais il a également la possibilité de diffuser à l'intérieur du film. On distingue alors deux types de population de polycations pouvant diffuser dans le film : une première constituée par des polycations diffusant librement dans le film, peu immobilisés par liaisons électrostatiques, et une seconde constituée par des chaînes s'introduisant *via* un processus de reptation. On

les notera polycations libres et polycations d'échange. À la fin de cette première étape, le film constitue un réservoir de polycations et sa charge de surface est globalement positive en vertu de la surcompensation de charge. Lors de l'étape de rinçage, c'est la présence de cette charge de surface positive qui, agissant comme une barrière de potentiel, prévient la diffusion hors du film des polycations libres contenus dans le film. Lors du dépôt du polyanion, la charge de surface du film est modifiée. La barrière de potentiel qui bloquait la sortie des polycations libres disparaît. Ils peuvent donc sortir du film. Sous l'action du gradient de charges positives entre l'intérieur du film, contenant un excès de polycations, et la solution de polyanions qui en est totalement dépourvue, les polycations libres diffusent hors de la multicouche. En sortant, ces chaînes de polycations sont complexées par les polyanions contenus dans la solution au niveau de l'interface film/solution. Ils participent ainsi à l'édification de la nouvelle couche. Avec un tel processus, l'épaisseur et la masse de la couche déposée de polyanion sont proportionnelles à la quantité de polycations libres présente dans le film. Comme cette quantité est proportionnelle à l'épaisseur du film, l'épaisseur et la masse des paires de couches adsorbées deviennent de plus en plus importante à mesure que le processus de dépôt se déroule. Ce mécanisme conduit à l'établissement d'un régime de croissance exponentielle.

**Preuves expérimentales du phénomène de diffusion** Le phénomène de diffusion “dans” et “hors” du film d'au moins un des deux polyélectrolytes le constituant a été mis en évidence pour la première fois par Picart *et al.* [102] pour des films de type HA/PLL. Ces films ont une croissance très rapide et présentent une épaisseur à l'état hydraté de l'ordre du micromètre après le dépôt de seulement une dizaine de paires de couches. L'épaisseur atteinte par ces films devient telle qu'il est alors possible de les étudier à l'aide de techniques de microscopie optique. Picart *et al.* ont exploité cette possibilité pour étudier le comportement diffusif suivant l'épaisseur du film de polyélectrolytes marqués à l'aide de sondes fluorescentes (l'isothiocyanate de fluorescéine(FITC), vert, le Texas Red ou la Rhodamine, rouge) par le biais de la microscopie confocale à balayage laser (CLSM, de l'anglais *Confocal Laser Scanning Microscopy*). Cette technique permet de reconstituer, à partir d'images 2D ( $Oxy$ ) obtenues pour différentes profondeurs  $z$ , l'image d'une section du film. La résolution est de  $\pm 0.5 \mu m$ . Ils ont ainsi observé la diffusion de PLL marquées dans toute l'épaisseur d'un film multicouche de type HA/PLL. À l'inverse, le comportement des chaînes de HA marquées semblent indiquer que ce polyélectrolyte reste confiné autour de sa zone d'adsorption. La figure 1.10 présente une image en  $z$  d'un film  $(PLL/HA)_{19}$  sur lequel a d'abord été déposée une couche de  $PLL^{FITC}$  (vert) puis une couche, de  $HA^{Texas Red}$  (rouge). L'image a été réalisée un jour après le dépôt du dernier polyélectrolyte, en l'occurrence celui du  $HA^{Texas Red}$ .

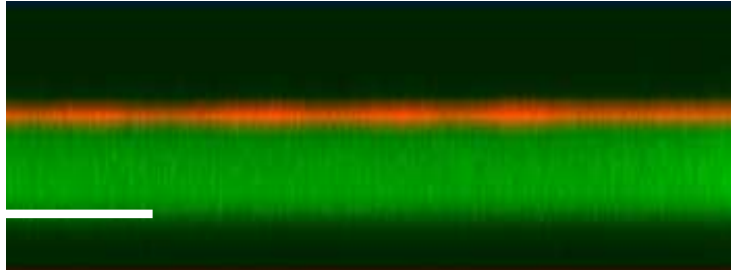


FIG. 1.10 – Observation des comportements diffusifs de la PLL et de HA au sein d’un film multicouche de HA/PLL par CLSM. Le film est constitué de  $(\text{PLL}/\text{HA})_{19}$ - $\text{PLL}^{\text{FITC}}/\text{HA}^{\text{Red Texas}}$  et a une épaisseur de  $4 \mu\text{m}$ . La taille de l’image est de  $26.2 \times 8.4 \mu\text{m}^2$ . Le repère blanc indique la position de la lamelle de verre. Pour le protocole de construction voir la référence [102]

L’image montre que si le film est entièrement vert, preuve de la diffusion de la PLL. L’espèce portant le marqueur rouge, HA, reste elle bloquée sur  $1 \mu\text{m}$  en surface du film. En raison de la résolution, il existe deux possibilités : soit le HA ne diffuse pas, soit il ne diffuse que sur une faible épaisseur, inférieure ou égale à  $1 \mu\text{m}$ . De plus, il a été observé par la réalisation d’expériences de recouvrement de fluorescence après photoblanchiment que la vitesse de diffusion de la PLL dans les films est très rapide et que moins d’une minute lui est nécessaire pour pénétrer de manière homogène sur une épaisseur d’une dizaine de microns.

Ces observations ont été étendues à d’autres systèmes équivalents à HA/PLL : HA/chitosan (HA/CHI) et PGA/PAH (résultats non publiés) où les espèces diffusantes sont respectivement le CHI et le PGA. Le système PGA/PLL constitue un exemple de film pour lequel les deux polyélectrolytes diffusent “dans” et “hors” de toute son épaisseur pendant la construction [83].

### 1.6.3 Croissance des films multicouches : un problème résolu ?

Pour les films multicouches à croissance linéaire, le principe simple d’une construction guidée par le seul phénomène de surcompensation des charges présentes à la surface du film n’a pour le moment jamais été démenti. En ce qui concerne les films ayant un régime de croissance exponentiel basé sur un phénomène de diffusion, découverts plus récemment, le recul n’est pas encore suffisant pour pouvoir confirmer ou infirmer le modèle proposé. En effet, les phénomènes de diffusion des polymères dépendent fortement des masses moléculaires utilisées. Or, les effets de ces masses ont été pour le moment peu étudiés. On notera ici un travail du groupe de Winnik [76] à l’université de Montréal sur

l'influence des masses moléculaires de HA et de CHI utilisés pour la réalisation d'un film multicouche. Ce travail montre que la croissance exponentielle est d'autant plus rapide que les masses moléculaires des polyélectrolytes sont importantes. L'équipe de Montréal attribue cet effet à la qualité de l'amorçage des premières paires de couches déposées qui permettent la mise en place du processus de diffusion. Des réserves peuvent être émises sur le domaine de validité du modèle de diffusion. En effet, les techniques utilisées, comme l'OWLS et la QCM-D donnent accès à l'observation de la croissance des films tant que l'épaisseur déposée est inférieure à 200 nm. En l'occurrence, le comportement exponentiel a donc été observé pour des dépôts inférieurs à 10 paires de couches pour la plupart des systèmes étudiés. Peut-on dès lors considérer que ce mode de croissance va se poursuivre indéfiniment ? Cette question reste largement ouverte.

Enfin, il est actuellement impossible de prédire à partir d'un couple de polymères utilisables pour la construction d'un film multicouche le mode de croissance auquel il conduit : linéaire ou exponentiel ? Quelle est la propriété du polymère qui induit son comportement diffusif lors de la construction du film ? Par conséquent, un travail important reste à fournir dans l'étude de la croissance de ces films.



## 2. Matériels et méthodes

### 2.1 Solutions de polyélectrolytes

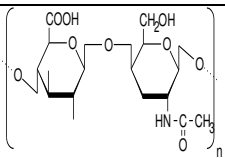
On peut classer les différents polyélectrolytes utilisés pour les études présentées dans ce travail de thèse en trois catégories :

**des polyélectrolytes classiques de synthèse** : poly(styrène sulfonate), PSS, poly(acrylique acide), PAA et la poly(allylamine hydrochlorée), PAH

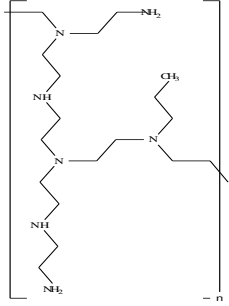
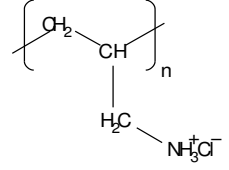
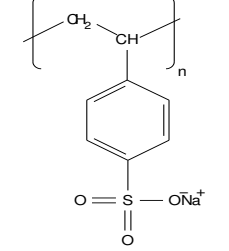
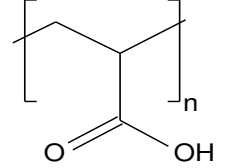
**des homopolypeptides** : poly(L-glutamique acide), PGA et la poly(L-lysine), PLL

**un polysaccharide** : l'acide hyaluronique, HA

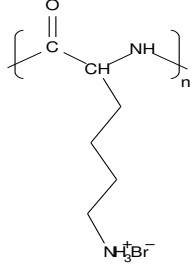
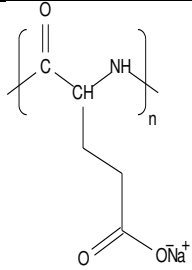
Les caractéristiques de ces polymères (nom, notation, nature, formule développée, masse molaire de l'unité monomère,  $M_{U.M.}$ , et pKa) sont répertoriés dans les tableaux 2.1, 2.2 et 2.3 suivants :

Nom	nature	Formule développée	$M_{U.M.}$	pKa
Polysaccharides				
Acide hyaluronique <b>HA</b>	polyanion		416 g/mol	2,9 [81]

TAB. 2.1 – Polysaccharides

Nom	nature	Formule développée	$M_{U.M.}$	pKa
Polymères de synthèses				
Poly(éthylène imine) <b>PEI</b>	polycation		—	base forte
Poly(allylamine hydrochlorée) <b>PAH</b>	polycation		93 g/mol	10 [129]
Poly(styrène sulfonate) <b>PSS</b>	polyanion		206,01 g/mol	2 [4]
Poly(acide acrylique) <b>PAA</b>	polyanion		72 g/mol	5 [129]

TAB. 2.2 – Polymères de synthèses

Nom	nature	Formule développée	$M_{U.M.}$	pKa
Homopolypeptides				
Poly(-L-lysine) <b>PLL</b>	polycation		208,02 g/mol	10,5 [79, 26]
Poly(acide -L-glutamique) <b>PGA</b>	polyanion		151,02 g/mol	4,3 [79, 26]

TAB. 2.3 – Homopolypeptides

Les solutions de polyélectrolytes ont été obtenues par dissolution de la quantité adéquate de polymères dans une solution de NaCl de concentration donnée. L'eau ultra pure utilisée, de résistivité 18,2 M  $\Omega.cm$ , a été délivrée par le système Milli-Q plus (Millipore, Bedford, USA).

Il est difficile de parler de concentration molaire pour les polymères. En effet, à l'inverse des molécules organiques, un polymère n'a pas de masse molaire définie. Au sein de l'échantillon, il existe une distribution en taille et donc en masse des chaînes. Afin de donner une valeur numérique permettant de rendre compte de cette distribution, on utilise en général les nombres  $M_n$ , la masse moléculaire en nombre et  $M_w$ , la masse moléculaire en poids. Le rapport de ces deux valeurs définit l'indice de polydispersité. Afin de contrôler au mieux la quantité de matière dans nos solutions, nous avons opté pour une définition de la concentration basée sur la quantité d'unités monomères. Les concentrations sont exprimées en moles d'unités monomères par litre.

## 2.2 Construction des films

### 2.2.1 Substrats

Différents substrats ont été utilisés pour la construction des films de polyélectrolytes. En général, le choix de ces substrats dépend de la technique qui a été utilisée par la suite

pour caractériser une propriété du film : son épaisseur, sa topographie ou encore la diffusion de l'un des polyélectrolyte dans le film. Trois substrats différents ont été employés ; ils sont présentés ci-dessous.

- Pour l'ellipsométrie et l'AFM, les films ont été construits sur des plaques découpées dans des gaufrettes de silicium (100), *wafers* en anglais fournies par Wafernet (USA) (voir §3.5.1 page 69).
- Pour la microscopie confocale à balayage laser (CLSM), des lamelles de verre de 12 mm de diamètre ont été utilisées.
- Pour la technique de spectroscopie optique par guide d'onde (OWLS), les films ont été construits sur un guide d'onde (Micro Vacuum, Budapest, Hongrie) utilisé dans le dispositif. La description de ces guides est présentée dans la partie consacrée à cette technique (§2.6 page 56).

### 2.2.2 Nettoyage

*Pour la description du nettoyage des gaufrettes de silicium voir §3.5.1 page 70.*

Le nettoyage des guides d'onde et des lamelles de verre a nécessité le protocole suivant :

1. Les substrats sont d'abord immergés pendant au moins 15 minutes dans un bain de sodium dodécyl sulfate (SDS) à 1% au bain-marie. Cette étape permet le dégraissage du substrat.
2. Dans un second temps, les substrats sont trempés dans un bain de HCl à 0,1 mol/L au bain-marie pendant au moins 15 minutes.
3. Enfin, un rinçage abondant à l'eau est effectué avant leur utilisation.

### 2.2.3 Procédés de construction

Pour la construction des films, deux procédés ont été utilisés : la nébulisation et le trempage.

Pour la nébulisation, la construction des films multicouches est largement décrite dans la partie 3.

Pour le trempage, trois techniques différentes ont été utilisées. Pour certaines expériences, nous avons réalisé des films à façon par trempage manuel selon le protocole suivant :

<b>Dépôt</b>	3 ou 10 minutes dans le bain de polyélectrolytes
--------------	--

<b>rinçage #1</b>	2 min dans un premier bain de rinçage
<b>rinçage #2</b>	2 min dans un second bain de rinçage

Pour la construction de films destinés à l'observation par microscopie confocale, nous avons utilisé un robot de trempage (modèle Dipping DR3, Kriestein & Riegler, Berlin). Ce robot est constitué d'un bras automatisé auquel est fixé un portoir où sont placés les substrats. Le déplacement de ce bras dans les différents bains de solutions de polyélectrolytes et de rinçage est contrôlé par ordinateur *via* un programme. La séquence de dépôt d'une couche est la suivante :

<b>Dépôt</b>	10 minutes dans le bain de polyélectrolytes
<b>rinçage #1</b>	5 minutes dans un premier bain de rinçage pendant lequel le substrat est trempé pendant 20 s dans la solution de rinçage toutes les 30 s
<b>rinçage #2</b>	5 minutes dans un second bain de rinçage où le substrat est immergé.

Des films ont également été construits directement dans la cellule du guide d'onde lors de mesures par OWLS (§2.6 page 50).

### 2.2.4 Marquage de la poly(L-lysine)

Pour les expériences de diffusion des polyélectrolytes dans les films, nous avons réalisé des réactions de marquage sur les polyélectrolytes utilisés pour la construction des films.

**Réaction** Deux sondes fluorescentes ont été utilisées pour le marquage de la poly(L-lysine) : l'isothiocyanate de fluorescéine (FITC, Sigma, F-4274,  $M_W=389,4$  g/mol, absorption/émission : 488 nm/520 nm) et la rhodamine B isothiocyanate (RBITC, Sigma, R-1755,  $M_W=536,08$  g/mol, absorption/émission : 543 nm/585 nm). Le greffage se fait par la formation d'une liaison covalente entre le groupement thiocyanate portée par ces deux sondes et l'amine primaire porté par le monomère lysine figure 2.1. La réaction est identique dans le cas de la rhodamine B isothiocyanate.

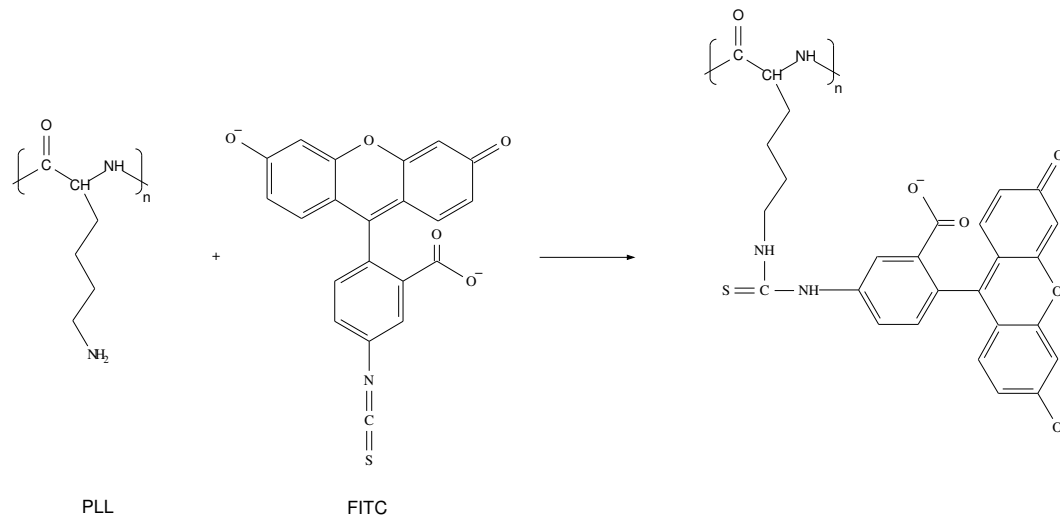


FIG. 2.1 – Réaction de marquage de la PLL par la FITC

### Protocole de marquage

- La quantité désirée de FITC ou de RBITC pour réaliser un marquage maximum compris entre 0.02 à 0.06 fluorophore par groupement lysine est dissoute dans 300  $\mu\text{L}$  de DMSO.
- La poly(L-lysine) est dissoute à la concentration de 1 mg/mL dans une solution tamponnée de carbonate de calcium ( $\text{NaCO}_3$ ) dont le pH est ajusté entre 8 et 8.5.
- La solution de FITC ou de RBITC est ajoutée à la solution de poly(L-lysine) et maintenue sous agitation à température ambiante pendant 1 heure.
- L'excès de FITC ou de RBITC est ensuite éliminé par dialyse contre une solution de  $\text{NaCl}$  à 0.15 M en utilisant une membrane de dialyse (SpectraPor) avec un cut-off de 10 000 g/mol.
- Le rétentat alors constitué des polyélectrolytes marqués,  $\text{PLL}^{\text{FITC}}$  (verte) ou  $\text{PLL}^{\text{Rho}}$  (rouge), est récupéré et dilué à la concentration voulue.

## 2.3 Ellipsométrie

L'utilisation de l'ellipsométrie pour la détermination des épaisseurs optiques des films de polyélectrolytes a constitué un moyen efficace pour la caractérisation rapide de leur croissance. Cette technique donne une mesure d'épaisseur en quelques secondes dans une gamme de 0 à 1  $\mu\text{m}$  sur une surface de balayage de quelques  $\mu\text{m}^2$  (taille du spot laser). Il faut pour cela que le film soit peu rugueux afin de ne pas diffuser la lumière. Cependant, on peut objecter que cette mesure ne reflète pas l'épaisseur réelle d'un film de polyélectrolytes s'étendant sur une surface de l'ordre du  $\text{cm}^2$ . L'avantage de l'ellipsométrie réside

alors dans sa rapidité de mesure qui permet d'en réaliser un grand nombre à différents endroits de l'échantillon en un temps court. L'ellipsomètre dont nous disposons ne permet pas de mesurer l'épaisseur des films à l'état hydraté. Ce point représente une contrainte importante qu'il faudra considérer lors des caractérisations.

### 2.3.1 Principe

Cette partie a été rédigée en s'appuyant sur la fiche des **techniques et méthodes de l'ingénieur** dédiée à la théorie de l'ellipsométrie [R6 490] réalisée par Franck Bernoux.

#### a) Principe général

On considère une onde plane qui arrive sur une surface. Une partie de cette onde est transmise ou absorbée à travers la surface, l'autre partie est réfléchi (figure 2.2).

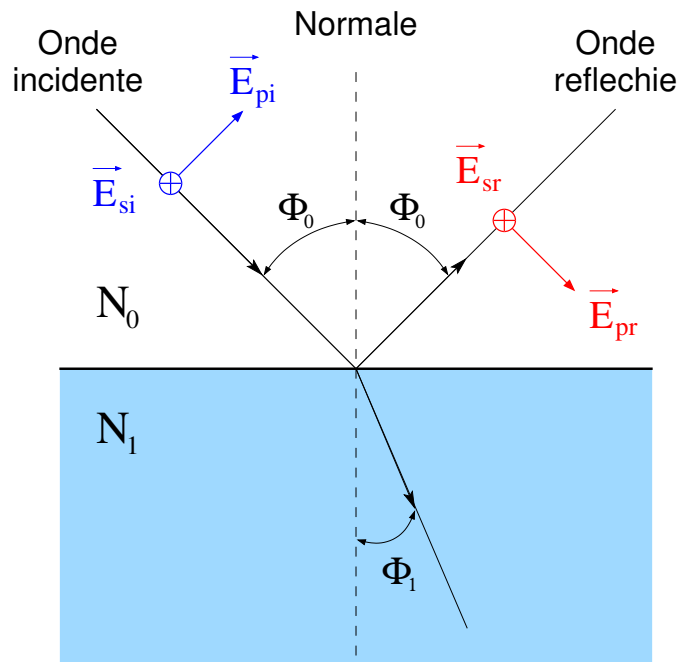


FIG. 2.2 – Réflexion d'une onde électromagnétique à la surface de l'échantillon.  $\vec{E}_{pi}$ , composante, dans le plan d'incidence, du champ électrique incident.  $\vec{E}_{si}$ , composante, perpendiculaire (de l'allemand *senkrecht*) au plan d'incidence, du champ électrique incident.  $\vec{E}_{pr}$ , composante, dans le plan d'incidence, du champ électrique réfléchi.  $\vec{E}_{sr}$ , composante, perpendiculaire au plan d'incidence, du champ électrique réfléchi.  $\Phi_0$ , angle d'incidence et  $\Phi_1$  angle de réfraction.

Le champ électrique incident  $\vec{E}_i$  se décompose suivant 2 axes :

- $\vec{E}_{pi}$ , parallèle au plan d'incidence ;

- $\vec{E}_{si}$ , perpendiculaire au plan d'incidence ;

avec les indices :  $p$  pour parallèle et  $s$  pour perpendiculaire,  $i$  pour incident.

La modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon,  $\vec{E}_r$  peut être représentée par deux coefficients affectant chacune des composantes du champ :

- le coefficient de réflexion de l'échantillon pour la polarisation parallèle au plan d'incidence est :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad (2.1)$$

- le coefficient de réflexion de l'échantillon pour la polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad (2.2)$$

Les deux coefficients  $r_p$  et  $r_s$  sont complexes. Leurs modules  $|r_p|$  et  $|r_s|$  représentent la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et leurs phases,  $\delta_p$  et  $\delta_s$ , le retard introduit par la réflexion. En pratique, la quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients, qui s'exprime sous forme :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan(\Psi) \exp(j\Delta) = \rho \quad (2.3)$$

avec

$$\tan(\Psi) = \frac{|r_p|}{|r_s|} \text{ rapport des modules,}$$

$\Delta$  la différence de phase introduite par la réflexion.

Pour un échantillon isotrope et massif, l'angle de réfraction  $\Phi_1$  est régi par la loi de Descartes :

$$N_0 \sin(\Phi_0) = N_1 \sin(\Phi_1) \quad (2.4)$$

avec

$N_0$  indice du milieu 0 (milieu extérieur),

$N_1$  indice du substrat

$\Phi_0$  angle d'incidence

$\Phi_1$  angle de réfraction.

Les coefficients de réflexion ( $r_p, r_s$ ) et de transmission ( $t_p, t_s$ ) peuvent être déduits de la continuité des composantes tangentielles des champs électriques  $\vec{E}$  et magnétique  $\vec{H}$  à



l'interface

$$r_p = \frac{N_1 \cos(\Phi_0) - N_0 \cos(\Phi_1)}{N_1 \cos(\Phi_0) + N_0 \cos(\Phi_1)} \quad (2.5)$$

$$r_s = \frac{N_0 \cos(\Phi_0) - N_1 \cos(\Phi_1)}{N_0 \cos(\Phi_0) + N_1 \cos(\Phi_1)} \quad (2.6)$$

$$t_p = \frac{2N_0 \cos(\Phi_0)}{N_1 \cos(\Phi_0) + N_0 \cos(\Phi_1)} \quad (2.7)$$

$$t_s = \frac{2N_0 \cos(\Phi_0)}{N_0 \cos(\Phi_0) + N_1 \cos(\Phi_1)} \quad (2.8)$$

Ces coefficients dépendent seulement de l'angle d'incidence  $\Phi_0$  et des indices des milieux  $N_0$  et  $N_1$  ( $\Phi_1$  pouvant être déterminé à partir de ces valeurs grâce à la relation 2.4).

Pratiquement, la mesure de  $\rho$  conduit à l'identification de deux quantités ( $\Psi$  et  $\Delta$ , ou  $\tan(\Psi)$  et  $\cos(\Delta)$ ). Une mesure effectuée pour un angle d'incidence donnée  $\Phi_0$  et à une longueur d'onde  $\lambda$  permettra le calcul de deux paramètres de l'échantillon qui pourront être :

- soit les indices  $(n, k)$  d'un substrat pour une couche d'épaisseur  $d$  connue
- soit l'indice  $n$  et l'épaisseur  $d$  d'une couche connaissant son coefficient d'extinction  $k$ .

C'est le type d'exploitation d'un ellipsomètre à une seule longueur d'onde  $\lambda$ .

Pour l'analyse d'un échantillon composé d'une superposition de  $N$  couches, les inconnues seront à chaque fois les indices réel et imaginaire et l'épaisseur de chaque couche ( $3N$  inconnues) ainsi que les indices du substrat (2 inconnues) soit au total  $3N + 2$  inconnues. Il n'est plus possible de déterminer toutes les inconnues, sachant que la mesure ne porte que sur deux quantités. Il faut alors connaître les caractéristiques des  $(N - 1)$  premières couches pour déterminer l'épaisseur et l'indice de la dernière couche.

### 2.3.2 Techniques de mesure - Analyseur tournant

Il existe plusieurs types d'ellipsomètres correspondant à différentes techniques de mesure de polarisation par réflexion. Le montage optique est cependant toujours constitué d'une source, d'un polariseur et d'un détecteur. Des éléments tels que des compensateurs et des modulateurs peuvent être ajoutés. Parmi les méthodes d'analyse possibles, on distingue 3 catégories :

- la méthode des zéros utilisant l'extinction du signal,
- la méthode de modulation par éléments tournants,
- et la méthode par modulation de phase.

L'ellipsomètre SD 230X utilisé dans le cadre de cette thèse s'appuie sur la seconde méthode d'analyse. Le faisceau est modulé en polarisation par la rotation de l'analyseur. Le principe de fonctionnement d'un tel ellipsomètre a été décrit par Apnes *et al.* [6]. La figure 2.3 donne un schéma simplifié de ce type d'ellipsomètre. À la sortie du détecteur un signal sinusoïdal est traité informatiquement afin de calculer  $\Psi$  et  $\Delta$  et donc d'en déduire *via* l'utilisation d'un modèle adéquat l'épaisseur  $d$  et l'indice de réfraction  $n$  du film. Les mesures sont relativement rapides et dépendent de la vitesse de rotation (contrainte mécanique) de l'analyseur. L'analyseur de notre ellipsomètre effectue deux rotations, une sans et une avec compensateur lors de la mesure.

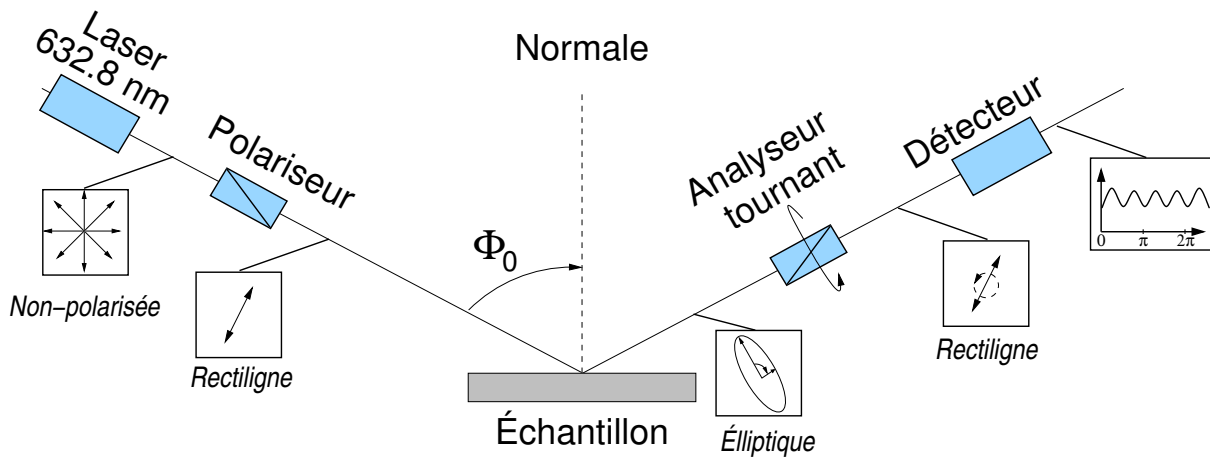


FIG. 2.3 – Schéma d'un ellipsomètre à analyseur tournant (modèle PLASMOS SD 230X)

### 2.3.3 Méthode de mesure

#### a) Ellipsomètre PLASMOS SD230X

Comme présenté plus haut, l'ellipsomètre utilisé lors de ce travail est un PLASMOS SD230X. Il s'agit d'un ellipsomètre à analyseur tournant. Le laser utilisé est un laser HeNe de longueur d'onde  $\lambda = 632.8$  nm. L'angle du polariseur est fixé à  $45^\circ$ . L'angle d'incidence,  $\Phi_0$ , est de  $70^\circ$ .

#### b) Paramètres optiques

Les films analysés par ellipsométrie ont été construits sur des substrats de silicium (100) (Wafernet INC., San Jose, CA) ayant une rugosité inférieure à  $1 \text{ \AA}$ . Les paramètres optiques du silicium donnés par le fabricant pour la longueur d'onde  $\lambda = 632.8$  nm sont :

$$n_{Si} = 3.865 \text{ et } k_{Si} = -0.020$$

Nous avons considéré le film dans son ensemble comme une simple couche homogène déposée sur le substrat. Comme nous l'avons vu, l'ellipsométrie permet en principe de déterminer deux grandeurs, un indice de réfraction et une épaisseur par exemple. Cependant, le signal provient principalement du paramètre  $\Delta$ . Dans ce cas, pour déterminer l'épaisseur d'un film, on est obligé de fixer son indice.

Pour l'ensemble des films de polyélectrolytes étudiés :

- film précurseur de PEI,
- PSS/PAH,
- PGA/PAH,
- PAA/PAH.
- HA/PLL,

nous avons fixé la même valeur de l'indice, à savoir :

$$n_1 = 1.465 \text{ et } k_1 = 0$$

qui sont les paramètres de  $\text{SiO}_2$ . Une précédente étude d'un film PGA/PAH [13] montrait que son indice de réfraction réel était proche de cette valeur. De plus, afin de s'assurer que cette approximation n'aboutisse pas à des mesures erronées de l'épaisseur du film, celles-ci ont été vérifiées à plusieurs reprises à l'aide de l'AFM (voir §2.4.3, page 45). On pourra remarquer que l'ellipsométrie est essentiellement sensible au produit  $n \times d$ . Une erreur de 10% sur  $n$  conduit donc à une erreur de 10 % sur  $d$ . Ce résultat justifie de fixer l'indice pour obtenir une bonne approximation de l'épaisseur.

### c) *Mesure d'épaisseurs supérieures à 281.4 nm*

À un couple de valeurs  $(\Psi, \Delta)$  est associé une mesure de  $(n, d)$ . Dans notre cas, comme nous avons fixé  $n$ , on associera un couple  $(\Psi, \Delta)$  uniquement à  $d$ . En raison de la périodicité de  $\Psi$  et  $\Delta$  ( $0^\circ < \Psi < 90^\circ$ ,  $0^\circ < \Delta < 360^\circ$ ), la fonction  $f : (\Psi, \Delta) \mapsto d$  est également périodique. Cela implique que les valeurs de  $d$  pouvant être mesurées se situent dans un intervalle  $[0...p]$  où  $p$  est l'épaisseur limite mesurable calculée en fonction des paramètres fixés. Par conséquent, dans le cas où l'épaisseur  $d$  du film est supérieure à  $p$ , l'ellipsomètre renvoie une valeur,  $d_{\text{ellipso}}$ , comprise dans l'intervalle  $[0...p]$  erronée. La vraie valeur de  $d$  est alors :

$$d = d_{\text{ellipso}} + k \times p \tag{2.9}$$

$k$  nombre de périodes

Afin de déterminer l'épaisseur réelle du film, il est donc nécessaire d'en obtenir une estimation préalable à  $d \pm p/2$ .

Dans nos conditions,  $p$  était égal à 281,4 nm. Les constructions ont été suivies pas à pas afin de garantir une croissance de l'épaisseur entre deux mesures successives bien inférieure à la valeur de  $p$ . Ainsi, il a été possible de déterminer, à tout moment de la construction, une plage d'épaisseur de 281,4 nm dans laquelle  $d$  devait se situer.

#### **d) Réalisation de la mesure de l'épaisseur d'un film**

La croissance des films a été suivie à l'aide de l'ensemble des paramètres optiques présentés plus haut et en tenant compte des considérations de périodicité. Le dépôt du film est homogène sur une surface d'environ 1 cm<sup>2</sup>, dix mesures différentes sont réalisables sur cette zone en quelques secondes. La moyenne de ces valeurs définit la valeur de  $d$ .

## **2.4 Microscopie à force atomique (AFM)**

L'ellipsométrie permet de déterminer l'épaisseur d'un film déposé sur un substrat approprié. Cependant, cette technique ne donne aucune indication sur l'organisation de la matière au niveau de la surface. En effet, la structure du dépôt peut être très diverse, allant de la présence d'agrégats dispersés à un film homogène. Les différences de structure, de part leur rugosité, peuvent fortement influencer les résultats des mesures réalisées par ellipsométrie. Il apparaît donc indispensable de caractériser l'organisation des dépôts sur la surface du substrat à l'échelle du  $\mu m$ .

L'utilisation de la microscopie à force atomique a rendu possible ces analyses. En effet, l'AFM (pour *Atomic Force Microscopy* en anglais) est une technique qui permet d'étudier la topographie d'une surface avec une résolution verticale inférieure au nanomètre. Par conséquent, cette technique est suffisamment précise pour l'étude structurale des films de polyélectrolytes. Il faut cependant souligner ici un problème d'échelle. En effet, les surfaces observées par un microscope AFM vont de quelques nm<sup>2</sup> à quelques centaines de  $\mu m^2$ . Les observations sont donc extrêmement locales. Il est alors légitime de s'interroger quant à la représentativité de ces résultats face à un film d'environ 1 cm<sup>2</sup>. Afin de prévenir ce problème, il est en général nécessaire de multiplier les zones observées.

### **2.4.1 Principe**

L'AFM a été présenté en 1986 par G. Binnig, C.F. Quate et C. Gerber [9] comme une application dérivée de la microscopie à effet tunnel, STM (de l'anglais *Scanning Tunneling Microscope*) [10] permettant l'étude de surfaces de matériaux isolants. La facilité de caractérisation des échantillons à l'air ou en milieux contrôlés est l'une des raisons qui ont fait le succès de ce type de microscopie.

L'AFM est une technique de microscopie dite à champ proche ou encore à sonde locale. L'originalité de l'approche des microscopies à champ proche par rapport aux microscopies classiques (optique ou électronique) est de s'affranchir du régime de propagation du rayonnement au travers de systèmes optiques qui limitent leur résolution à l'ordre de grandeur de la longueur d'onde utilisée. Les microscopies à champ proche reposent sur l'utilisation d'une sonde placée à proximité immédiate de l'échantillon. La sonde détecte une grandeur physique caractéristique de son interaction avec l'échantillon. Cette sonde est placée à une distance  $d$  de quelques nanomètres de la surface de l'échantillon. Le balayage de la surface par la sonde est réalisé soit par le déplacement de la sonde sur un échantillon fixe, soit par le déplacement de l'échantillon en dessous de la sonde dont la position est cette fois ci fixée. Ces déplacements, de la sonde ou de l'échantillon selon le dispositif, sont assurés par l'utilisation de matériaux piézoélectriques. Ces transducteurs piézoélectriques permettent non seulement un déplacement dans le plan ( $Oxy$ ) mais également suivant l'axe normal :  $Oz$ . Lors de ce balayage les variations de la grandeur physique sondée sont détectées et une cartographie en est dressée. Cependant, en l'absence de contrôle, la sonde proche de la surface peut la heurter et l'endommager. Pour prévenir ce problème, le déplacement est asservi au moyen d'une boucle de rétroaction (*feedback loop* en anglais) qui ajuste à tout moment la distance entre la sonde et la surface.

Les interactions mises en jeu entre la sonde et la surface décroissent fortement avec la distance. Par conséquent, en utilisant une sonde de forme pyramidale, on peut considérer que seule l'extrémité de celle-ci donne lieu à une interaction significative. La résolution spatiale est alors optimale.

Le principe de l'AFM repose sur la mesure et le contrôle des forces d'interaction entre la pointe et la surface. Ces forces agissent sur la pointe en fonction de sa distance avec la surface. Au contact de la surface, les forces à courte portée de nature répulsive dominant, dues en partie à la répulsion coulombienne entre nuages électroniques. Par contre à des distances de l'ordre du nanomètre, les forces à longue portée attractives telles que les forces de van der Waals ou les forces capillaires prennent le pas et attirent la pointe. Les valeurs de ces forces sont mesurées à l'aide d'un microlevier flexible de raideur  $k$  sur lequel est fixée la pointe. Sa déflexion  $\delta z$  donne une mesure de la force subie par la pointe,  $F$  ( $F = k\delta z$ ), en tout point de la surface. La mesure proprement dite de cette déflexion se fait à l'aide d'un dispositif optique. Un faisceau laser est focalisé sur l'extrémité du microlevier qui est recouverte d'un dépôt réfléchissant (film d'or généralement). Il est alors réfléchi vers un photodétecteur constitué de quatre cellules photoélectriques qui repèrent les déviations du faisceau qui accompagnent celles du microlevier. Les forces mesurées sont de l'ordre de  $10^{-13}$  à  $10^{-7}$  N. La figure 2.4 donne un schéma simplifié du fonctionnement de l'AFM. Une image est constituée de nappes isoforces de la surface obtenues en balayant l'échantillon,

dans un mode où la distance  $z$  entre la surface et la pointe est maintenue constante.

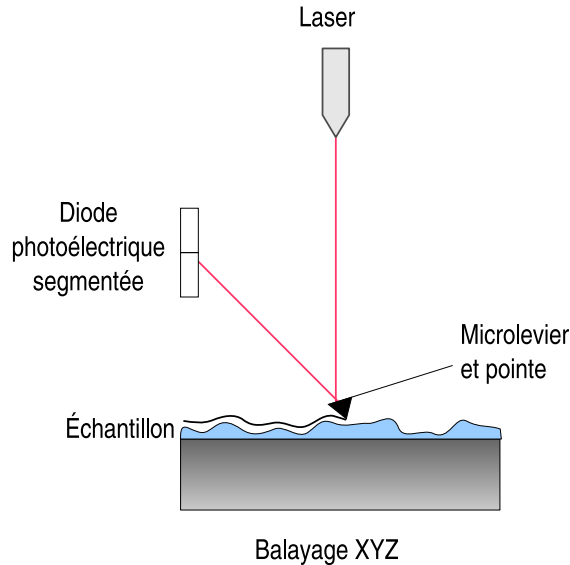


FIG. 2.4 – Principe du microscope à force atomique, AFM

## 2.4.2 Mode contact

Il existe plusieurs modes de fonctionnement pour un microscope AFM. Parmi les principaux, on distingue les “modes contact”, “contact intermittent” et “non-contact”. Dans le cadre de ce travail, seul le mode contact a été utilisé. Ce mode est rapide et facile à mettre en œuvre en milieu liquide. Cependant, comme la pointe est appuyée sur la surface, ce mode est plus risqué puisque la probabilité d’endommager l’échantillon avec la pointe est plus grande. La charge de consigne est de l’ordre  $10^{-8}$ N. Les forces mesurées sont ici de nature répulsive. Si l’échantillon est indéformable au contact de la pointe, le profil isoforce correspond à une isodensité d’états reflétant le relief de la surface. Ce mode de fonctionnement s’apparente à celui d’un profilomètre à haute résolution. Ce mode a déjà été utilisé avec succès pour l’observation de films multicouches [101], c’est donc naturellement que nous avons décidé d’utiliser cette technique pour l’observation de nos films.

## 2.4.3 Réalisation des images AFM

Les images AFM ont été réalisées grâce à un AFM Nanoscope IV multimode (Digital Instrument) en mode contact. Les sondes sont constituées de pointes pyramidales ( $\alpha = 35^\circ$ ) montées sur des microleviers triangulaires de constantes de raideur ( $k$ ) comprises entre 50 et 200 pN/nm (MLCT-AUHW ou MSCT-AUHW, Veeco) présentées figure 2.5. Les mêmes zones ont été imagées à plusieurs reprises afin de déterminer si le passage de la

pointe endommageait ou non les films.

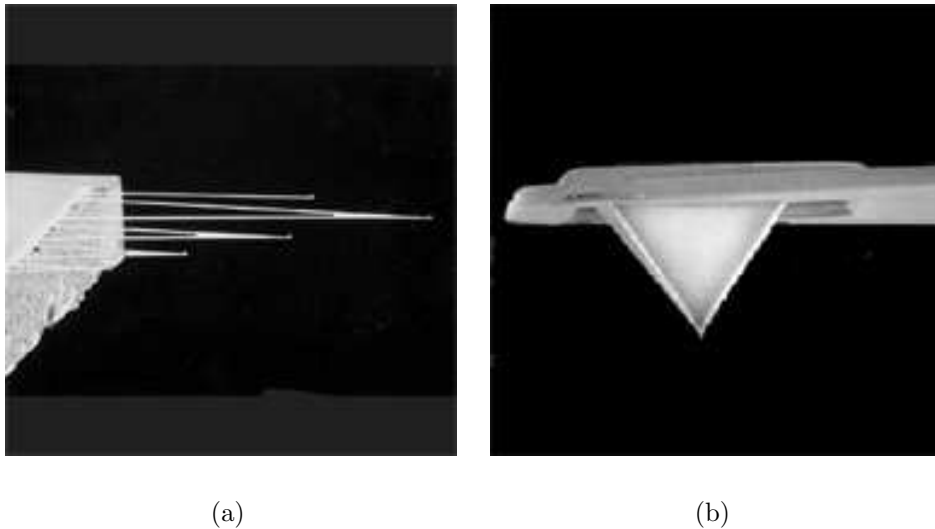


FIG. 2.5 – Sonde AFM MLCT-AUHW (Veeco, Dourdan, France). Il s’agit de microleviers de type large dont la surface réfléchissante est constituée d’un dépôt d’or.

En grattant le film à l’aide d’une aiguille métallique, celui-ci peut être en partie retiré, laissant nu le substrat. En imageant sur cette même zone à la fois cette déchirure et une partie intacte du film (*scratch* en anglais), on peut obtenir un profil des hauteurs et mesurer l’épaisseur du film. Une image AFM d’une telle zone réalisée pour un film multicouche de type HA/PLL sec construit par nébulisation ainsi qu’un profil des hauteurs d’une section de l’image sont présentés sur la figure 2.6. Sur l’image AFM, la partie la plus sombre (hauteur les plus faibles) correspond au substrat de silicium. La partie la plus claire représente le dépôt de matière, ici un film homogène. La taille de l’image est de  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ , le format est de  $512 \times 512$  pixels. Le profil permet de déterminer une épaisseur moyenne de 450 nm environ ainsi qu’une rugosité inférieure à 10 % de l’épaisseur du film.

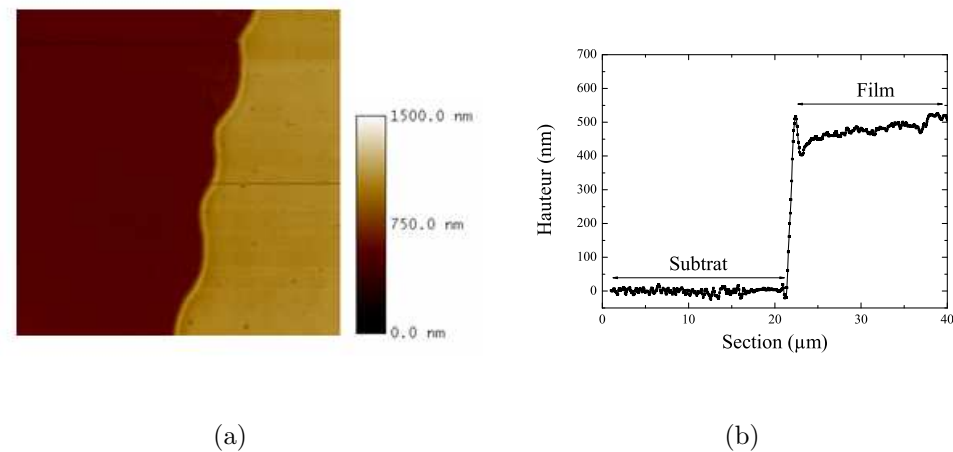


FIG. 2.6 – (a) Image AFM d’un film sec en partie déchiré  $(\text{HA}_{15s}/\text{PLL}_{6s})_{20}$  construit par nébulisation non automatique. Les concentrations des deux solutions de polyélectrolytes sont égales à 0.003 mol/L. La taille de l’image est de  $40 \times 40 \mu\text{m}^2$  (b) Profil d’une section. Le profil permet d’évaluer la différence de hauteur entre le substrat et le film et donc de déterminer l’épaisseur du film.

Il a de plus été vérifié, pour valider cette méthode, que le passage manuel d’une aiguille métallique sur une surface de silicium n’entraînait pas d’altération de ce support pouvant fausser les résultats. D’autre part, ces mesures ont pu être comparées avec celles obtenues par ellipsométrie pour valider les paramètres optiques choisis pour la détermination de l’épaisseur du film.

## 2.5 Microscopie confocale à balayage laser, CLSM

### 2.5.1 Introduction

Le microscope confocal à balayage laser (en anglais CLSM pour *confocal laser scanning microscope*) est un microscope optique qui a la propriété de réaliser des images de très faible profondeur de champ (environ 600 nm) appelées “sections optiques”. En positionnant le plan focal de l’objectif à différentes profondeurs dans l’échantillon, il est possible de réaliser des séries d’images à partir desquelles on peut obtenir une représentation tridimensionnelle de l’objet. L’objet n’est pas directement observé par l’utilisateur. Celui-ci voit une image recomposée par ordinateur. Le microscope confocal peut fonctionner en lumière réfléchiée ou en fluorescence en le couplant à un dispositif de microscopie d’épi-fluorescence. Il est alors possible d’observer des espèces marquées à l’aide de sondes fluorescentes au sein d’une structure en 3 dimensions. C’est cette propriété que nous avons



utilisée pour observer la diffusion de polyélectrolytes marqués dans l'épaisseur des films.

### 2.5.2 Principe

Le principe du microscope confocal a été décrit par Marvin Minsky en 1955 dans un brevet [96], mais ce n'est qu'à la fin des années 1980 que des modèles commerciaux sont apparus, rendant cette technique accessible à de nombreux laboratoires.

En microscopie optique conventionnelle, l'ensemble de l'information située hors du plan objet contribue au processus de formation de l'image ce qui réduit considérablement le pouvoir de discrimination axiale. La microscopie confocale a étendu les capacités de la microscopie optique en permettant l'échantillonnage tridimensionnel d'échantillons en rejetant la lumière défocalisée [15, 126, 125, 16, 115]. Son principe est basé sur l'observation séquentielle d'un seul élément de volume (voxel). Pour cela, le spécimen est éclairé par un faisceau laser focalisé par un objectif qui forme un cône de lumière. De cette façon, le maximum d'intensité du rayon incident est localisé sur l'échantillon en un spot de diffraction (figure 2.7). Cette procédure assure que tous les points extérieurs au cône de lumière ne recevront pas d'illumination et donc ne ré-émettront pas de lumière. La lumière ré-émise par réflexion ou par fluorescence à l'intérieur du cône passe au point image par un diaphragme de détection ou trou d'épingle (pinhole), dont la fonction est de rejeter la plus grande partie de la lumière ne provenant pas du voxel d'observation. De cette manière, seuls les photons provenant du plan focal passent le diaphragme et participent à la formation de l'image, d'où le nom "confocal".

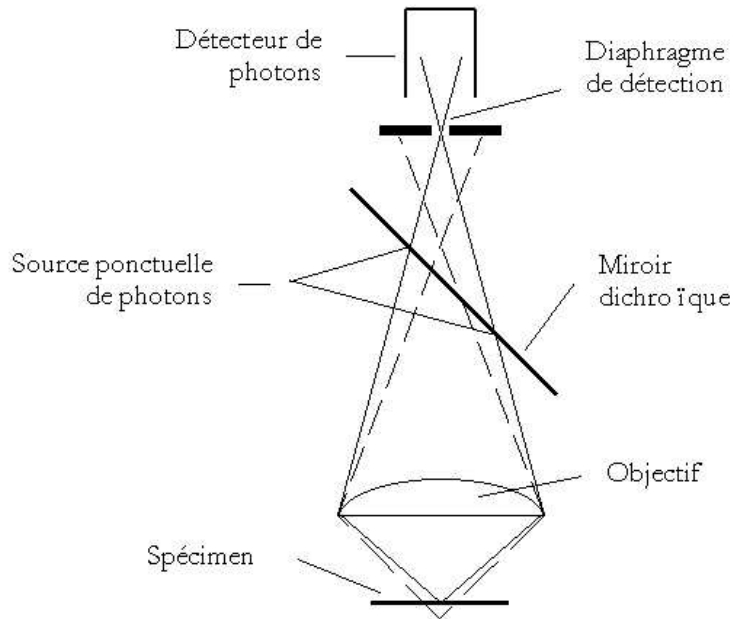


FIG. 2.7 – Principe du microscope confocal à balayage laser. La source laser est envoyée par l’intermédiaire d’un miroir dichroïque sur l’objectif qui la concentre dans son plan focal. La fluorescence est ensuite recueillie par un détecteur (photomultiplicateur). Le diaphragme de détection (pinhole) placé dans le plan focal image permet l’élimination d’une grande partie de la contribution des plans défocalisés.

Le système de balayage du microscope confocal répète cette procédure d’acquisition pour chaque voxel du volume d’observation avec un pas d’échantillonnage donné. La quantité de lumière recueillie est traduite en courant électrique par un détecteur de photons puis en niveau de quantification après conversion analogique-numérique. La plupart des détecteurs sont basés sur un tube photomultiplicateur. Les valeurs d’intensité recueillies pour chacun des voxels sont stockées pour former l’image numérique. Cette technique permet d’acquérir des coupes optiques de façon non-invasive. L’amélioration de la résolution axiale permet la localisation volumique du signal enregistré [112] et la reconstruction 3-D [121, 122, 3]. Les résolutions axiale et latérale sont définies par les relations :

$$\text{résolution axiale} = \frac{1.4n\lambda}{ON_{objectif}^2} \text{ et } \text{résolution latérale} = \frac{0.46\lambda}{ON_{objectif}}$$

avec  $n$  indice du milieu observé et  $ON$  l’ouverture numérique de l’objectif (rapport entre le diamètre de l’objectif et la focale résultante). Pour un milieu d’indice 1.4 (proche de celui de nos films), pour une longueur d’onde,  $\lambda$ , de 500 nm et une  $ON$  de 1.4, la résolution axiale, en  $z$ , est d’environ  $0.5 \mu\text{m}$  et la résolution latérale, plan  $Oxy$ , est d’environ  $0.23 \mu\text{m}$ . La résolution latérale est également améliorée par rapport à la microscopie non confocale [113, 1]. On remarque que la résolution latérale est meilleure que la résolution axiale.

Des miroirs motorisés disposés sur le trajet optique du faisceau laser permettent le balayage de l'échantillon suivant le plan  $Oxy$ . Le balayage en  $z$  est assuré par le déplacement de l'objectif par un moteur piézoélectrique.

Le microscope confocal peut fonctionner en lumière réfléchie et en fluorescence. C'est d'ailleurs ce dernier mode qui est le plus utilisé et dont nous nous sommes servis pour nos études. Dans les observations en fluorescence, l'échantillon émet une lumière dont la longueur d'onde diffère de celle de la source excitatrice. La séparation spectrale des lumières excitatrices et des fluorescences émises est réalisée par des miroirs dichroïques et des filtres chromatiques. En microscopie conventionnelle, l'observation en fluorescence est aujourd'hui largement pratiquée en mode de réflexion (épifluorescence).

Les raies laser multiples, disponibles de l'UV jusqu'au rouge lointain, et le développement d'optiques de haute ouverture numérique, corrigées des aberrations chromatiques [2], ont rendu possible le développement de l'imagerie confocale en multifuorescence [5, 97]. Les microscopes confocaux peuvent distinguer plusieurs émissions de fluorescence provenant de spécimens marqués avec différents fluorophores et balayés par une ou plusieurs raies laser d'excitation [98].

### 2.5.3 Méthodes expérimentales

Le microscope confocal utilisé est un LSM510 Zeiss monté sur un microscope Axio-Vert100M Zeiss. Le faisceau de lumière cohérente est assuré par un laser He-Ne et Ar.

Les films sont marqués en déposant une couche de poly(L-lysine) marquée dans ou à la surface du film. Dans le cas des films HA/PLL, qui sont caractérisés par une croissance exponentielle diffusive, l'épaisseur après le dépôt d'une trentaine de paires de couches est suffisante pour éliminer le problème de résolution axiale de  $0.5 \mu m$ . On peut donc observer le comportement de la PLL marquée à travers le film. Lorsque la PLL marquée a la possibilité de diffuser dans tout le film, il est possible d'estimer son épaisseur avec une précision d'environ  $0.5 \mu m$ .

## 2.6 Spectroscopie optique par guide d'onde, OWLS

La spectroscopie optique par guide d'onde (OWLS, pour *Optical Waveguide Lightmode Spectroscopy* en anglais) [104] est une technique qui permet de suivre l'évolution de l'indice de réfraction ainsi que de l'épaisseur d'un film construit *in situ*. Le film à l'état hydraté est sondé par une onde évanescente dont la longueur de pénétration est de l'ordre de 200 à 300 nm. Cette longueur de pénétration limite l'utilisation de cette technique à des films de faible épaisseur.

Cette partie a pour but de décrire au lecteur de manière simplifiée les éléments sur lesquels repose le principe de cette technique.

### 2.6.1 Guide d'onde plan à saut d'indice

#### a) Définition

Un guide optique est un dispositif permettant le confinement de la propagation d'ondes lumineuses dans un milieu donné. Ces milieux peuvent être monodimensionnels (fibres optiques) ou bidimensionnels (guides planaires). Ils sont constitués d'un matériau diélectrique transparent. Le confinement de la lumière est réalisé par la présence d'un saut de l'indice de réfraction à la surface du guide. Les techniques de réalisation des guides conduisent à deux familles de guides :

- ceux à gradient d'indice
- ceux à saut d'indice, représenté en figure 2.8.

C'est ce dernier type de guide qui est utilisé dans un dispositif de OWLS.

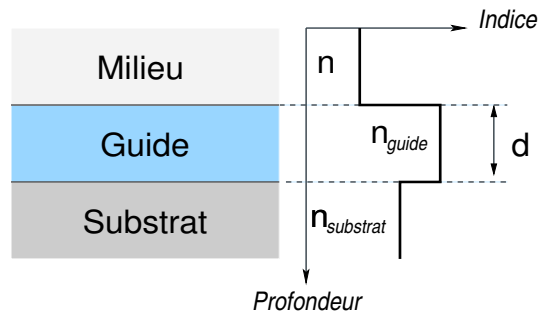


FIG. 2.8 – Guide d'onde à saut d'indice

#### b) Conditions de guidage

Les conditions de propagation de la lumière dans un guide sont définies par les solutions des équations de Maxwell satisfaisant aux conditions aux limites du problème. Cependant, en adoptant une approche basée sur l'optique géométrique, on obtient une description simple de la propagation guidée<sup>1</sup>.

Il existe deux conditions pour qu'un rayon lumineux soit guidé. Ces deux conditions sont appelées conditions de guidage.

<sup>1</sup>Il est surprenant que l'optique géométrique permette d'obtenir les principales propriétés de guidage alors que les dimensions de la zone dans laquelle est confinée l'énergie lumineuse sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde.

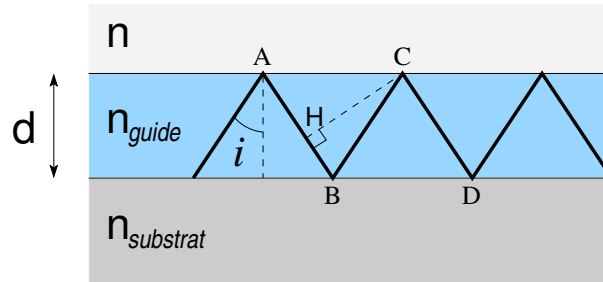


FIG. 2.9 – Représentation en optique géométrique de la propagation de la lumière dans un guide d'onde plan à saut d'indice

Tout d'abord, il faut que les réflexions du rayon lumineux aux deux interfaces (Guide/substrat) et (Guide/milieu) soient totales. L'angle d'incidence,  $i$ , doit alors être plus grand que les deux angles limites définissant les conditions de réflexion totale pour ces interfaces. La première condition de guidage est donc :

$$i \geq \max \left\{ \arcsin \left( \frac{n}{n_{\text{guide}}} \right), \arcsin \left( \frac{n_{\text{substrat}}}{n_{\text{guide}}} \right) \right\} \quad (2.10)$$

Il faut, de plus, que les réflexions successives d'un même rayon interfèrent de manière constructive dans le guide. Pour le schéma proposé figure 2.9, cela se traduit par un déphasage entre les rayons parallèles (AB) et (CD) égale à un multiple de  $2\pi$ . Un premier déphasage est introduit par la propagation du rayon dont l'expression est donnée ci-dessous :

$$\frac{2\pi n_{\text{guide}}}{\lambda} (HB + BC) = \frac{2\pi n_{\text{guide}}}{\lambda} d \cos(i) \quad (2.11)$$

Un second déphasage est une conséquence des réflexions totales aux interfaces. Il est calculé à partir des formules de Fresnel (équation 2.5). En effet, lors de ces réflexions totales, une partie de l'énergie du rayon incident est transmise au milieu et au substrat sous forme d'une onde évanescente. L'amplitude de cette onde évanescente décroît exponentiellement avec la profondeur de pénétration (figure 2.10).

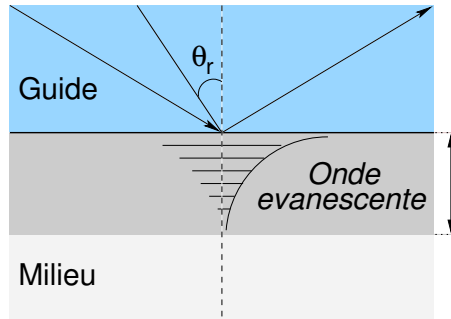


FIG. 2.10 – Propagation d’une onde évanescente lors d’une réflexion totale sur l’interface entre le guide et le milieu extérieur.  $\theta_r = \arcsin\left(\frac{n}{n_{\text{guide}}}\right)$

Ces ondes évanescentes induisent un déphasage supplémentaire lors de chaque réflexion totale du rayon. Ces déphasages sont notés respectivement  $\Phi_{GM}$  et  $\Phi_{GS}$  pour les interfaces (Guide/milieu) et (Guide/substrat). La seconde condition de guidage s’écrit donc :

$$\boxed{\frac{2\pi n_{\text{guide}} d \cos i}{\lambda} + \Phi_{GM} + \Phi_{GS} = m \times 2\pi, \text{ avec } m \in \mathbb{N}} \quad (2.12)$$

Comme  $m$  appartient à  $\mathbb{N}$ , l’équation 2.12 représente une infinité d’équations. Ces équations déterminent les angles pour lesquels les rayons se renforcent après chaque réflexion aux interfaces. De plus, lors d’une réflexion totale sur une surface diélectrique seuls les rayons ayant une polarisation rectiligne transverses électriques, TE, ou transverses magnétiques, TM, conservent leur polarisation. Un rayon qui se propage dans le guide est donc polarisé suivant une de ces deux directions. Les formules de Fresnel 2.5 étant différentes selon que le rayon a une polarisation de type TE ou TM, les expressions de  $\Phi_{GM}$  et  $\Phi_{GS}$  dépendent également de ces deux directions de polarisation. Les équations 2.12 représentent ainsi deux familles d’équations, appelées également équations de propagation.

Il y a guidage d’un rayon lumineux lorsque l’angle d’incidence aux interfaces (Guide/milieu) et (Guide/substrat) satisfait (pour des valeurs réelles) à la fois la première condition de guidage, équation 2.10, et la seconde pour une valeur de  $m$  donnée, équation 2.12. On peut noter cet angle  $i_m$ . En raison de la polarisation du rayon réfléchi dans le guide (TE ou TM), on distinguera les angles  $i_{m,TE}$  et  $i_{m,TM}$  qui ont des valeurs voisines. Pour ces angles, on obtient un mode guidé d’ordre  $m$ . Les modes représentent les seules formes possibles sous lesquelles la lumière peut se propager dans le guide.

### c) *Couplage entre rayon incident et guide*

Lorsqu’un rayon incident se propage dans le guide selon un des modes guidés, on dit qu’il y a couplage entre le guide et le rayon incident. En général, un rayon incident qui

arrive obliquement de l'extérieur du guide ne peut donner lieu à un couplage. Des lentilles, des prismes ou encore des réseaux de diffraction intégrés directement au guide sont alors utilisés pour obtenir un angle d'incidence qui permette d'observer ce couplage entre le guide et le rayon.

### 2.6.2 Principe de la mesure par OWLS

La spectroscopie optique par guide d'onde repose sur l'utilisation d'un guide auquel est incorporé un réseau de diffraction où seul le premier ordre de diffraction peut être diffracté. Un guide monomode ( $m = 0$ , deux équations de propagation sont possibles) est déposé sur un substrat de silice et est au contact d'une solution. L'indice de réfraction du guide,  $n_G$ , est supérieur à ceux du substrat et de la solution, notés respectivement  $n_S$  et  $n_C$ . L'épaisseur du guide est notée  $d_G$ . Un film d'épaisseur  $d_F$  et d'indice de réfraction  $n_F$  est généralement adsorbé à la surface du guide où se trouve le réseau de diffraction. Cette couche constitue l'objet d'étude. Dans notre cas, il s'agit d'un film multicouche de polyélectrolytes. La figure 2.11 présente un schéma de l'ensemble de ce système :

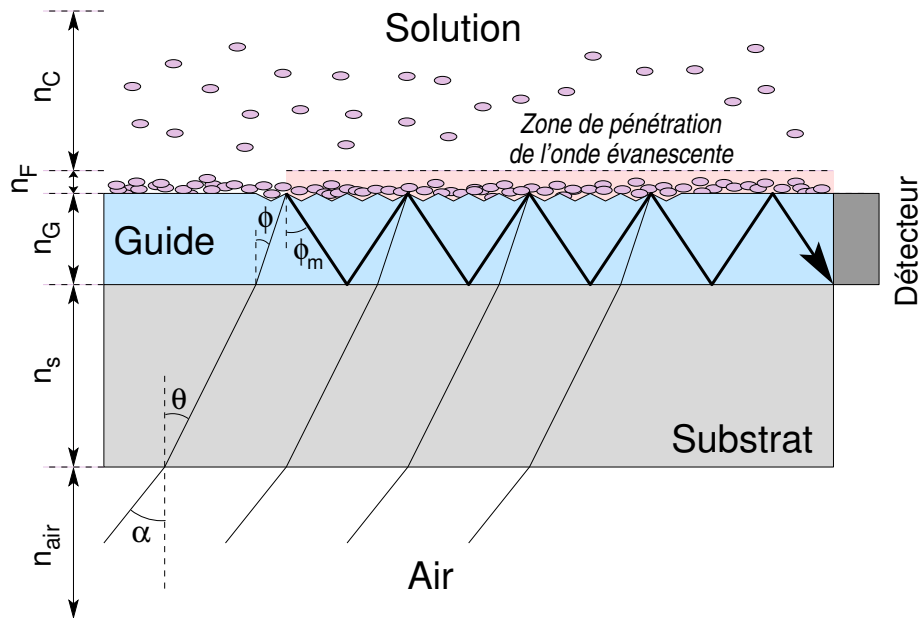


FIG. 2.11 – Principe de la spectroscopie optique par guide d'onde

Le rayon incident arrive à l'interface (Air/substrat) avec un angle d'incidence  $\alpha$ . Ensuite, il traverse le substrat et arrive à l'interface (substrat/guide) avec un angle  $\theta$  tel que :

$$n_{\text{Air}} \sin(\alpha) = n_S \sin(\theta) \quad (2.13)$$

Il pénètre enfin dans le guide suivant un angle  $\Phi$  tel que :

$$n_S \sin(\theta) = n_G \sin(\Phi) \quad (2.14)$$

En utilisant l'équation 2.13, l'angle  $\Phi$  peut être relié à  $\alpha$  par :

$$n_G \sin(\Phi) = n_{\text{Air}} \sin(\alpha) \quad (2.15)$$

Par conséquent, le rayon frappe le réseau de diffraction sous un angle  $\Phi$ . Il est alors diffracté non seulement sous un angle  $\Phi$  mais également selon une autre direction, correspondant à l'ordre 1 de diffraction du réseau, noté  $\Phi_m$  et tel que :

$$N = n_G \sin(\Phi_m) = n_{\text{air}} \sin \alpha + \frac{\lambda}{\Lambda} \quad (2.16)$$

avec

$\lambda$  la longueur d'onde

$\Lambda$  la constante du réseau.

Il y aura alors couplage si  $\Phi_m$  est supérieur aux angles de réfraction limite aux deux interfaces du guide et s'il satisfait les deux équations de propagation [104, 123, 120] :

$$0 = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{n_G^2 - N^2} \times \left( d_G + \frac{n_F^2 - n_C^2}{n_G^2 - n_C^2} \left[ \frac{(N/n_C^2) + (N/n_F^2 - 1)}{(N/n_C^2) + (N/n_G^2 - 1)} \right]^\rho d_F \right) - \arctan \left[ \left( \frac{n_G}{n_C} \right)^{2\rho} \frac{\sqrt{N^2 - n_C^2}}{\sqrt{n_G^2 - N^2}} \right] - \arctan \left[ \left( \frac{n_G}{n_S} \right)^{2\rho} \frac{\sqrt{N^2 - n_S^2}}{\sqrt{n_G^2 - N^2}} \right] \quad (2.17)$$

avec  $\rho = 1$  pour le mode TM et  $\rho = 0$  pour le mode TE. Ces deux équations de propagations dépendent de l'indice de réfraction du film adsorbé à la surface du guide  $n_F$  ainsi que de son épaisseur  $d_F$ . Le couplage reflète en partie les propriétés optiques du film. Par conséquent, en déterminant expérimentalement les deux angle  $\Psi_m$  de couplage (associés aux modes TE et TM) entre le guide et le rayon lumineux, on peut remonter par calcul à l'indice de réfraction du film ainsi qu'à son épaisseur [101].

En spectroscopie optique par guide d'onde, un faisceau laser polarisé linéairement mais qui contient les modes TE et TM entre dans le dispositif suivant un angle d'incidence  $\alpha$  variable. Il existe seulement deux valeurs de  $\alpha$  pour lesquelles les angles de diffraction par le réseau permettent le couplage entre le faisceau laser et le guide. On les note  $\alpha_{TE}$  et  $\alpha_{TM}$ . Lorsque une de ces deux valeurs est atteinte, le faisceau laser peut se propager dans le guide. Deux détecteurs placés à chacune des extrémités du guide permettent d'analyser



les variations d'intensité de la lumière qui se propage dans le guide et donc d'identifier pour quelles valeurs de  $\alpha$  le couplage entre le faisceau incident et le guide est réalisé. En raison de la géométrie du dispositif et du balayage symétrique des valeurs de l'angle  $\alpha$  ( $\alpha^-, \alpha^+$ ) on obtient également deux valeurs symétriques pour chaque angle de couplage  $\alpha_{TE}$  et  $\alpha_{TM}$  (figure 2.12). Il est donc possible de déterminer précisément leurs valeurs respectives sans connaître le zéro de l'appareil puisque :

$$\alpha_{TE} = \frac{\alpha_{TE}^+ - \alpha_{TE}^-}{2} \quad (2.18)$$

$$\alpha_{TM} = \frac{\alpha_{TM}^+ - \alpha_{TM}^-}{2} \quad (2.19)$$

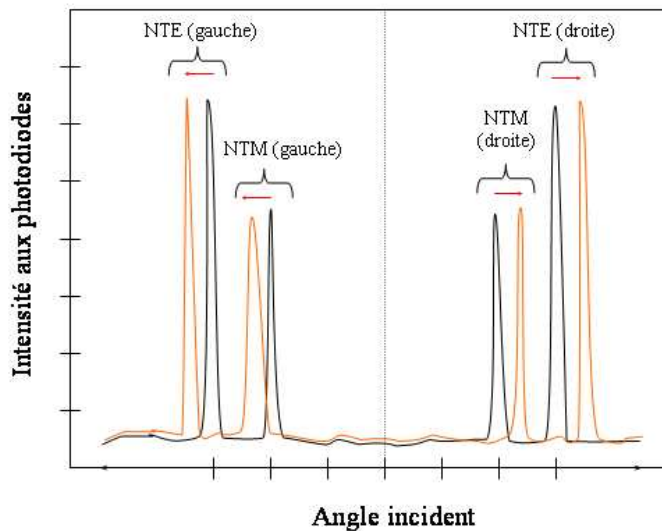


FIG. 2.12 – Angles d'incidence  $\alpha_{TE}$  et  $\alpha_{TM}$  mesurés par photodiodes. Pour ces angles, il y a propagation de la lumière laser dans le guide jusqu'au photodiodes.

### 2.6.3 Dispositif et réalisation de la mesure

#### *Dispositif*

La figure 2.11 schématise le principe de l'utilisation du OWLS. La lumière polarisée d'un laser Hélium-Néon de 5 mW (Melles-Griot, Boulder, États-Unis), de longueur d'onde  $\lambda = 632.8$  nm, est injectée obliquement dans le guide *via* un miroir. L'angle sous lequel ce faisceau arrive varie entre  $-8^\circ$  et  $+8^\circ$  avec une précision de  $3.10^{-4}^\circ$  grâce à la rotation du guide dont le déplacement est assuré par un moteur (M-UTM, Newport, États-Unis)

piloté par ordinateur. D'après l'équation 2.16, l'erreur commise sur la détermination de  $N$  est de l'ordre de  $10^{-5}$ . Le guide de  $\text{Si}_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_2$  (Micro Vacuum, Budapest, Hongrie) utilisé est monomode. Seul le mode correspondant à  $m = 0$  peut se propager. Un réseau de diffraction est imprimé par procédé sol-gel sur le guide où seul l'ordre 1 ( $l = 1$ ) peut être diffracté.

### ***Nettoyage préliminaire***

*La séquence de nettoyage a déjà été décrite précédemment au §2.2.2 page 35*

### ***Montage, réglages et construction des films multicouches***

Le problème principal rencontré lors de la contribution d'un film dans la cellule de l'appareil OWLS réside dans la formation de bulles d'air dans la cellule. Pour remédier à ce problème, toutes les solutions sont préalablement dégazées avant toute utilisation. Le guide d'onde est inséré dans la cellule muni d'un joint en Kalrez<sup>®</sup> (Dupont). La cellule a un volume de  $37 \mu\text{L}$  et possède 3 ports : un port pour l'entrée de la solution de rinçage, un pour celle des polyélectrolytes et un dernier pour la sortie des solutions de la cellule. La solution de rinçage est injectée à l'aide d'un pousse seringue permettant de travailler à un débit de  $10 \text{ mL/h}$ .

Tout d'abord on règle l'alignement du laser sur le guide. Il s'agit de balayages angulaires successifs permettant de repérer les maxima de l'intensité lumineuse récupérée par les photodiodes lors du couplage du guide avec le faisceau laser. La construction peut alors commencer. Après stabilisation du signal pour la solution de NaCl seule, la séquence de dépôt est engagée par l'injection de la solution de polycations ( $100 \mu\text{L}$ ) dans la cellule de mesure. L'ensemble est laissé au repos durant 10 minutes. La cellule est ensuite rincée sous flux ( $10 \text{ mL/h}$ ) pendant 10 minutes avec la solution de rinçage. Les étapes d'injection et de rinçage des différents polyélectrolytes sont ensuite répétées selon la même séquence avec une alternance entre les solutions de polyanions et de polycations. La construction d'une paire de couches dure donc 40 minutes. La construction de la multicouche est ainsi suivie *in situ*.

“ *L’innovation, c’est une situation qu’on choisit parce qu’on a une passion brûlante pour quelque chose.* ”

Steve Jobs

## 3. Dispositifs de nébulisation

### 3.1 Introduction

La construction de films multicouches par nébulisation développée entre autres par Schlenoff *et al.* [108] et Izquierdo *et al.* [64] représente une alternative intéressante au procédé classique de trempage (voir §1.5.3 page 23). Cette technique permet pourtant de réduire les temps de réalisation des films et de développer le champs d’investigation concernant les études de la construction de films de polyélectrolytes.

En dépit de ces avantages, on peut s’étonner que ce procédé ait été si peu utilisé depuis 2000. L’obstacle essentiel est sa consommation très importante en quantités de matières. Mis à part quelques polyélectrolytes tels que le PSS, ces composés sont souvent onéreux quand ils sont commerciaux (cas des polypeptides par exemple) ou disponibles en très faibles quantités quand ils sont synthétisés en laboratoire. En pareil cas, il est inopportun de choisir ce procédé pour réaliser une étude complète de la construction de ce type de films. C’est pourquoi il n’a suscité qu’un intérêt limité jusqu’à aujourd’hui.

Un des objectifs de ma thèse a été de développer des dispositifs de nébulisation permettant de rendre le recours à ce procédé plus judicieux pour la construction de films de polyélectrolytes. Les films multicouches sont actuellement construits en série par trempage à l’aide d’un robot (voir §2.2.3 pages 35) ou directement *in situ* dans les cellules de mesure de techniques de caractérisation comme la spectroscopie optique par guide d’onde, OWLS, (voir §2.6 pages 50) et la microbalance à cristal de quartz, QCM-D. Ces techniques ne nécessitent que de très faibles quantités de polyélectrolytes par comparaison avec les dispositifs de nébulisation utilisés. Pour être viable, un dispositif de nébulisation doit concurrencer à la fois le robot de trempage et le contact alterné des solutions de polyélectrolytes au dessus de la surface lors d’une caractérisation d’un film par OWLS ou QCM-D.

L’élaboration et la mise en route de ce dispositif de nébulisation a été un travail de longue haleine allant de la définition d’un cahier des charges à la mise en place du système, en passant par la recherche du matériel adéquat. Cette partie est dédiée à la description

des deux dispositifs qui ont été réalisés ainsi qu'à leurs performances.

### 3.2 Cahier des charges

Le schéma suivant montre les différentes parties autour desquelles s'articule un dispositif de nébulisation :

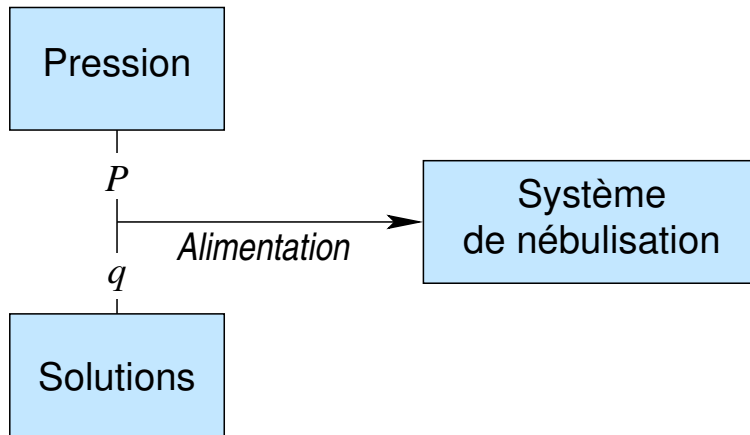


FIG. 3.1 – Principe d'un système de nébulisation.  $q$  représente le débit volumique des solutions et  $P$  la pression imposée.

Pour plus de clarté, les contraintes auxquelles le dispositif de nébulisation doit répondre pour être "compétitif" sont présentées suivant la partie du dispositif qu'elles concernent.

#### L'ensemble du dispositif

- il doit être résistant aux pH extrêmes des solutions. Il doit au moins supporter la gamme  $2 \leq pH \leq 12$ ,
- il doit être résistant à des solutions de salinité élevée :  $0 \leq [NaCl] \leq 10$  mol/L,
- il doit permettre un mode de fonctionnement de nébulisation soit alternée soit simultanée des deux polyélectrolytes,
- il doit pouvoir être pilotable par ordinateur.

#### Solutions

- contrôle des flux de chaque solution de polyélectrolytes et de celle de rinçage,  $q$ .  $q_{min} = 1$  mL/h (*cette condition est impérative afin de permettre l'utilisation de très petits volumes de solution et donc de réduire la consommation*) et  $\min(q_{max}) = 10$  mL/min
- fonctionnement de type On/Off de l'alimentation en solutions, avec une précision sur le déclenchement inférieure à la seconde

- les volumes des réservoirs des solutions doivent garantir une alimentation en continu pendant un temps minimum de 5 minutes pour un débit référence de 9mL/min (débit moyen des nébuliseurs achetés dans le commerce divisé par 2).

### Pression

- contrôle de la pression  $P$  avec  $P_{min} = 1$  bar et  $\min(P_{max}) = 10$  bars
- fonctionnement de type On/Off de l'alimentation en pression, avec une précision sur le déclenchement inférieure à la seconde
- le système de pression doit garantir une nébulisation d'au moins une dizaine d'heures pour  $P = 1$  bar

### Système de nébulisation

- le fonctionnement du système de nébulisation doit être compatible avec les conditions les plus contraignantes de l'alimentation en solutions et en pression,  $\min(q_{max}) = 9\text{mL}/\text{min}$  et  $\min(P_{max}) = 10$  bars.
- le système doit permettre d'obtenir une nébulisation uniforme sur une surface d'au moins  $1\text{ cm}^2$ .

## 3.3 Dispositif de nébulisation non automatique

Avant de réaliser un dispositif de nébulisation répondant à la plupart des exigences définies dans le cahier des charges, un premier dispositif a été élaboré pour augmenter les temps possibles de nébulisation. En effet, les nébuliseurs rudimentaires utilisés jusqu'alors reposaient sur un fonctionnement *Airspray*<sup>®</sup> (photo figure 3.2). La mise sous pression s'effectuait à l'aide d'un système de pompage manuel avant utilisation. La pression de travail dans les bouteilles diminuait donc au fur et à mesure de la nébulisation. Après seulement quelques secondes, la chute de pression était déjà significative et elle ne permettait plus la nébulisation des solutions après 15 s d'utilisation. Ces variations de pression induisaient des variations sur les débits de solutions nébulisées mais également sur le cône de diffusion des nébuliseurs. Avec l'utilisation des dispositifs commerciaux, on ne pouvait donc pas garantir des conditions de nébulisation constantes pour des temps supérieurs à 3 s.

FIG. 3.2 – Bouteilles de nébulisation Airspray<sup>®</sup>.

Pour remédier à ce problème, nous avons fait réaliser par l'équipe de l'atelier de mécanique de l'Institut Charles Sadron des bouteilles possédant une ouverture leur permettant d'être raccordées à une arrivée de gaz (azote). La pression est alors contrôlée (entre 0 et 1.5 bar) par un détendeur. Ces bouteilles sont munies d'un pas de vis adapté aux têtes de nébulisation des systèmes achetés dans le commerce. Un portoir en arc de cercle a également été réalisé pour garantir une distance constante de 10 cm entre les nébuliseurs et la surface du substrat. La photo (figure 3.3) présente ce système.



FIG. 3.3 – Dispositif non-automatique de nébulisation sous pression contrôlée.

Ce dispositif, appelé non-automatique, permet de maintenir une pression constante dans les bouteilles au cours de la nébulisation. La limite de temps de nébulisation continue est de 90 s pour une pression de 1 bar en raison du volume fini des bouteilles. Ceci correspond à un débit en solutions d'un peu moins de 0.4 mL/s (1.4 L/h).

### 3.4 Dispositif de nébulisation automatique

La description du dispositif automatique de nébulisation développé au laboratoire est présentée en fonction des solutions techniques apportées aux différents points définis par le cahier des charges §3.2.

#### 3.4.1 Solutions

Afin de contrôler l'alimentation en solutions des systèmes de nébulisation, deux options étaient possibles : l'emploi de pompes péristaltiques ou celui de pousse-seringues. Nous avons opté pour la seconde : des pousse-seringues KD Scientific 210 (KD Scientific, Hollistone, USA) interfaçables.



FIG. 3.4 – Pousse-seringue *KD Scientific* 200 interfaçable RS232C.

Ces pousse-seringues répondent exactement aux conditions de débits,  $q$ , imposées par le cahier des charges (voir tableau 3.1 page 63). De plus, la stabilité et la précision sur les volumes délivrés (de  $0.0919 \mu\text{L}$  par pas pour une seringue de 60 mL) est bien meilleure que dans le cas d'une pompe péristaltique.

Seringue	Minimum	Maximum
10 $\mu\text{L}$	0.001 $\mu\text{L}/\text{h}$	22.98 $\mu\text{L}/\text{min}$
25 $\mu\text{L}$	0.001 $\mu\text{L}/\text{h}$	60.68 $\mu\text{L}/\text{min}$
50 $\mu\text{L}$	0.001 $\mu\text{L}/\text{h}$	105.8 $\mu\text{L}/\text{min}$
100 $\mu\text{L}$	0.001 $\mu\text{L}/\text{h}$	212.6 $\mu\text{L}/\text{min}$
250 $\mu\text{L}$	0.001 $\mu\text{L}/\text{h}$	527.6 $\mu\text{L}/\text{min}$
500 $\mu\text{L}$	0.001 $\mu\text{L}/\text{h}$	1.06 mL/min
1 mL	0.001 $\mu\text{L}/\text{h}$	2.203 mL/min
3 mL	0.001 $\mu\text{L}/\text{h}$	7.36 mL/min
5 mL	0.001 $\mu\text{L}/\text{h}$	14.33 mL/min
10 mL	0.001 $\mu\text{L}/\text{h}$	20.91 mL/min
20 mL	0.001 $\mu\text{L}/\text{h}$	36.19 mL/min
30 mL	0.001 $\mu\text{L}/\text{h}$	46.49 mL/min
60 mL	0.001 $\mu\text{L}/\text{h}$	86 mL/min

TAB. 3.1 – Débits minimum et maximum pour un pousse-seringue KDS 210 suivant le volume de la seringue.

En outre, les pousse-seringues KDS 210 sont interfaçables *via* un protocole RS232C. Il est alors possible de les piloter par l'intermédiaire d'un programme informatique et donc d'automatiser leur fonctionnement. Trois pousse-seringues ont été utilisés : un pour chaque polyélectrolyte et un pour la solution de rinçage.

### 3.4.2 Pression

En raison du choix du système de nébulisation présenté ci-dessous (§3.4.3 page 64) la propulsion de la solution dans ces systèmes doit être assurée par une arrivée de gaz. Le gaz choisi est l'azote et sa pression de sortie est contrôlée par un détendeur HD 240-8-4 (Air liquide, France) qui offre une plage de travail de 1 à 8 bars.

L'arrivée du gaz sous pression au niveau des systèmes de nébulisation est assurée par trois électrovannes 1016 STNA  $\pm$  220V, 50 Hz (Air liquide, France), figure 3.5.





FIG. 3.5 – Électrovannes STNA (Air liquide, France).

Un relais a été mis au point par l'atelier d'électronique de l'Institut Charles Sadron afin de piloter par ordinateur l'ouverture ou la fermeture de ces électrovannes. Ce relais transforme le signal de sortie ( $\pm 5$  V) du port parallèle de l'ordinateur en une tension égale à  $\pm 220$  V, correspondant à la tension de travail des électrovannes.

### 3.4.3 Système de nébulisation

Le système de nébulisation retenu est un micronébuliseur Electropray Nebulizer G1946-60098 (Agilent Technologies, Massy, France), figure 3.6, qui permet la nébulisation de volumes très faibles.



FIG. 3.6 – Electropray Nebulizer G1946-60098 (Agilent Technologies, Massy, France).

### 3.4.4 Automatisation : Pilotage par ordinateur

Les pousse-seringues et les électrovannes pouvant être pilotés par ordinateur, un programme en langage C a été développé par le Dr Noël Dubray sous Qt Designer<sup>®</sup> pour contrôler la délivrance en solutions et en gaz des systèmes de nébulisation. Par le biais de ce programme, l'utilisateur définit l'ensemble des paramètres nécessaires à la réalisation

de la séquence de nébulisation au travers d'un environnement graphique. Pour faciliter le travail de l'utilisateur, chaque pousse-seringue a été associé à une électrovanne. L'interface graphique se décompose en trois onglets.

“**Control Panel**” Le premier onglet, **Control panel**, dont une capture d'écran est présentée ci-dessous, figure 3.7, permet de définir tous les paramètres de la séquence de nébulisation de chaque unité PUMP représentant un pousse-seringue et son électrovanne :

- volume à injecter/*injection volume*
- temps de fonctionnement du pousse-seringue et de l'électrovanne/*injection length*
- temps de déclenchement/*start time*

En définissant les temps de fonctionnement et les volumes à injecter, on impose de manière indirecte un débit de travail aux pousse-seringues.

Dans la partie “Cycle settings”, la durée totale de la séquence ainsi que son nombre d'exécutions sont définis.

La partie “run control panel” permet d'actionner ou d'arrêter le programme lorsque toutes les vérifications ont été faites. Un compteur pour le nombre de cycles effectués, un chronomètre pour l'écoulement du temps, un compte à rebours pour le temps restant avant la fin de l'exécution du programme ainsi qu'une barre de progression permettent à l'utilisateur d'avoir une vue d'ensemble de l'avancement de la construction.

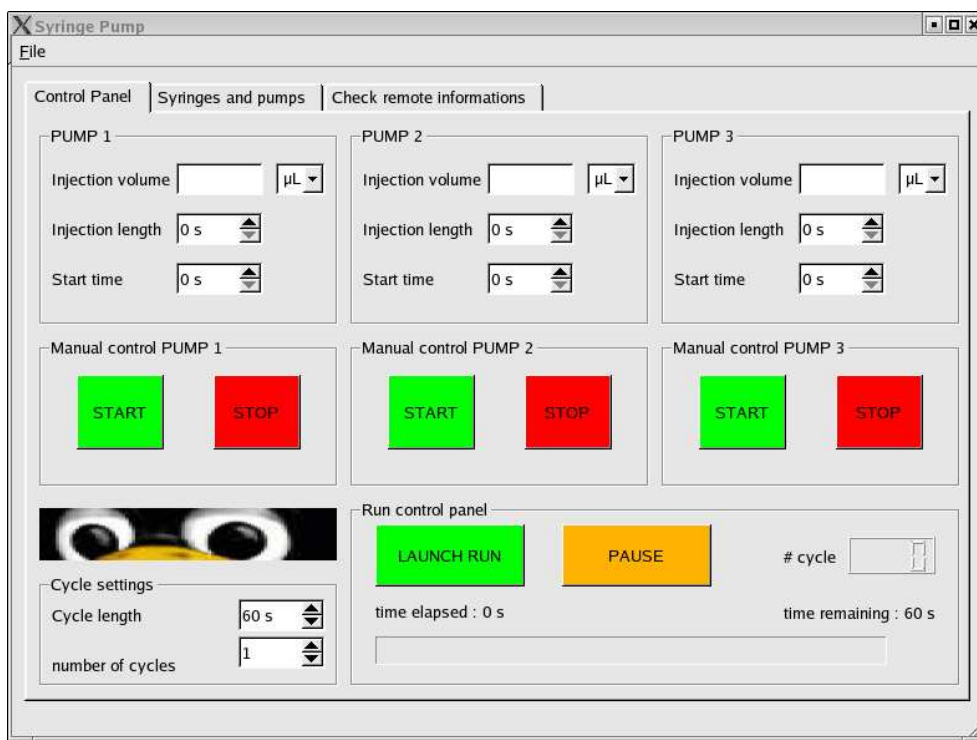


FIG. 3.7 – Programme PUMP : Onglet “Control Panel”, paramètres de la séquence de nébulisation.

“**Syringes and Pumps**” Le second onglet, “Syringes and Pumps”, présenté figure 3.8, permet d’introduire le diamètre des seringues utilisées *via* la recherche de leurs références dans des menus déroulants : marque et volume. L’utilisateur attribue ensuite chaque unité PUMP à un couple pousse seringue - vanne.

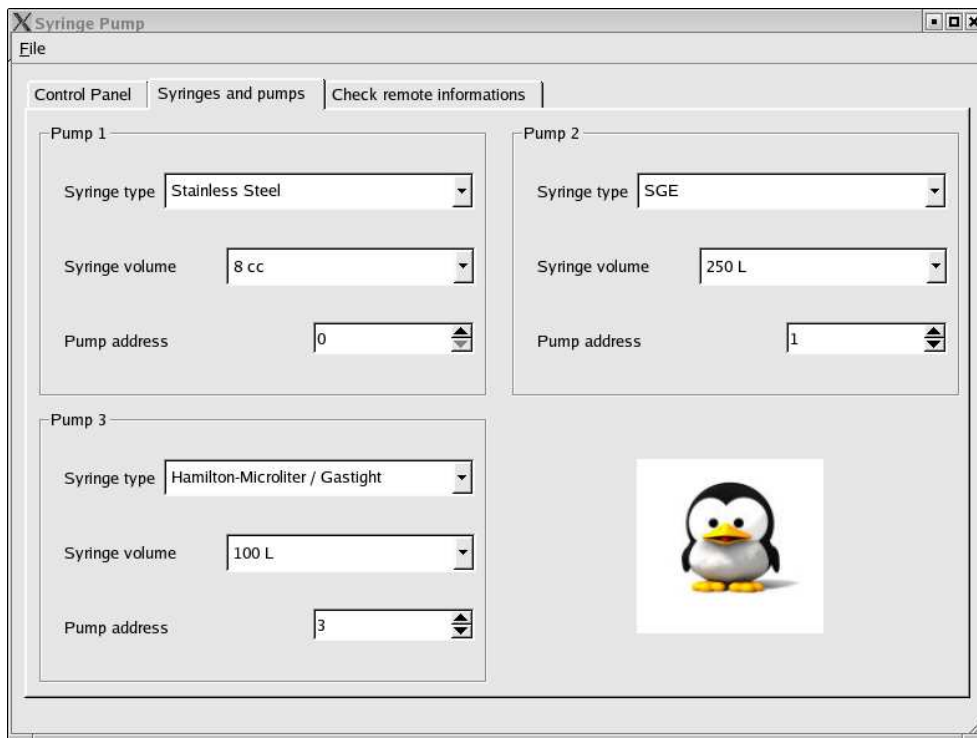


FIG. 3.8 – Programme PUMP : Onglet “Syringes and Pumps”

“**Check remote information**” Enfin le dernier onglet, **Check remote information**, figure 3.9, réalise l’envoi et la réception des informations reçues par les pousse-seringues. En appuyant sur le bouton “*get remote information*”, les informations fournies au programme sont d’abord envoyées aux pousse-seringues. Puis l’ordinateur les interroge et affiche leurs paramètres de fonctionnement : diamètre de la seringue, volume d’injection et débits de chaque unité PUMP. L’utilisateur vérifie ainsi que ces données correspondent à celles programmées. Cette étape prévient tout problème lié à une utilisation contre-indiquée des pousse-seringues, comme celui d’une surpression due à un débit trop élevé pour la seringue utilisée.

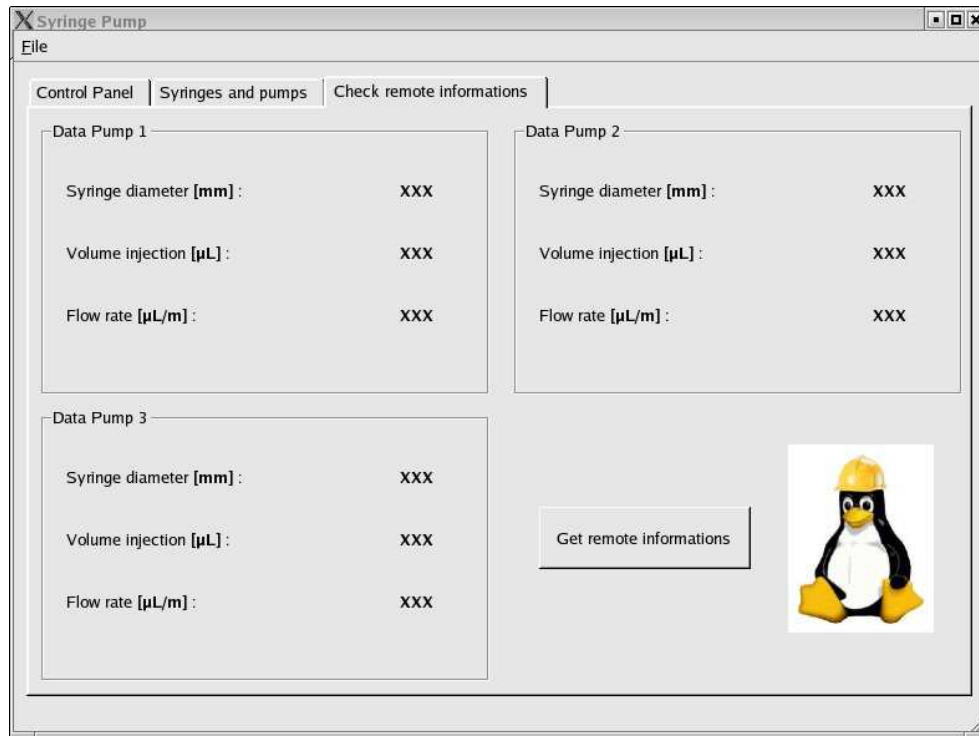


FIG. 3.9 – Programme PUMP : Onglet “Check remote informations”

### 3.4.5 Dispositif

Le dispositif de nébulisation automatique a été opérationnel à l’Institut Charles Sadron à partir d’août 2005. La photo suivante donne une vision globale du montage.



FIG. 3.10 – Dispositif automatique de nébulisation

### 3.5 Construction d'un film multicouche par nébulisation

La construction d'un film par nébulisation implique plusieurs étapes :

- la préparation du substrat
- la préparation des solutions
- le choix des conditions de nébulisation
- la définition de la séquence de nébulisation

Les deux premières étapes sont identiques quel que soit le choix du dispositif de nébulisation : non-automatique ou automatique. Dans le cas du dispositif non-automatique, la pression ainsi que les débits des solutions ne peuvent être ajustés de manière indépendante. La pression, seul paramètre qui est contrôlable pour la nébulisation non-automatique, implique le débit de solution. En revanche, dans le cas du dispositif automatique de

nébulisation, ces deux paramètres peuvent être réglés indépendamment l'un de l'autre. L'utilisateur a donc une plus grande marge de manœuvre et doit définir plus précisément le jeu de conditions avec lequel il souhaite travailler. Enfin, en raison des différences de consommation des deux dispositifs, des séquences types de dépôt leur ont été adaptées. En général, les temps de nébulisation du dispositif non automatique sont plus courts pour réduire au maximum (dans le cadre des objectifs de l'expérience) les quantités de polymères consommées.

Dans un premier temps, les deux premières étapes, communes aux deux montages, vont être décrites. Il s'agit des substrats utilisés et de la préparation des solutions de poly-électrolytes. Dans un second temps, les conditions de nébulisation ainsi que les séquences de dépôt seront traitées en fonction de chaque dispositif.

### 3.5.1 Substrats pour la nébulisation

Le choix du substrat dépend du type de mesures auxquelles les films vont être soumis après leur construction par nébulisation. Deux techniques de caractérisation ont été employées. Il s'agit de l'ellipsométrie et de l'AFM. Ces techniques ainsi que leurs caractéristiques sont décrites plus en détail dans la partie 2. Les mesures par ellipsométrie et AFM nécessitent l'emploi de substrats ayant une rugosité faible, de l'ordre du nanomètre. Par conséquent, si l'on observe une variation de 1 nm de l'épaisseur du film, il faut pouvoir garantir qu'elle n'est pas induite par la rugosité du substrat. C'est pour ces raisons que nous avons utilisé des gaufrettes (*wafers* en anglais) de silicium. Leur procédé de découpe suivant un des plans cristallins garantit une rugosité de l'ordre de l'angström.

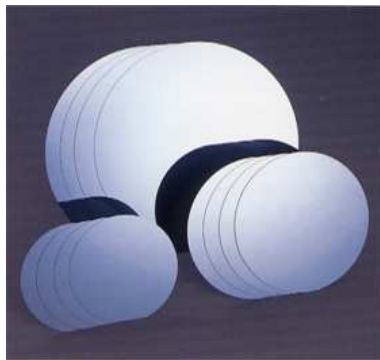


FIG. 3.11 – Gaufrettes de silicium, *silicon wafers*

Les plaques de silicium dont nous disposons ont un diamètre de 300 mm. La nébulisation des polyélectrolytes étant réalisée sur une surface de quelques centimètres carrés, ces plaques sont découpées à l'aide d'une pointe de diamant pour obtenir des substrats de 4 cm de longueur sur 1 cm de largeur. L'image suivante présente un film de 40 paires de

couches de (PGA/PAH), noté (PGA/PAH)<sub>40</sub>, construit par nébulisation non automatique sur une plaque de silicium ainsi découpée.



FIG. 3.12 – Forme des plaques de silicium utilisées pour la construction d’un film par nébulisation. Il s’agit ici d’un film de (PGA/PAH)<sub>40</sub> réalisé à l’aide du dispositif non automatique de nébulisation. La couleur est due à l’absorption de la lumière par le film.

Avant de procéder à la construction, les plaques de silicium subissent une étape de nettoyage ayant pour but de rendre leur surface hydrophile. Elles sont tout d’abord dégraissées à l’aide d’un solvant organique (éthanol, acétone). Elles sont ensuite immergées dans un bain constitué d’un mélange 50/50 de méthanol et d’acide chlorhydrique (CH<sub>3</sub>OH/HCl) pendant un temps minimum de 30 minutes puis dans un second bain d’acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) fumant également pendant une durée minimum de 30 minutes. À l’issue de ces étapes, le substrat est abondamment rincé à l’eau Milli-Q. Ce rinçage permet de s’assurer du caractère hydrophile de la surface du substrat.

### 3.5.2 Solutions de polyélectrolytes

La réalisation des solutions de polyélectrolytes ainsi que la définition de la concentration utilisée pour le contrôle des quantités de matière sont présentées dans la partie 2. On notera que ces concentrations varient entre 0.001 mol/L et 0.006 mol/L en unités monomères de polyélectrolytes, correspondant à des concentrations d’environ 0.5 mg/mL (pour les polyélectrolytes utilisés dans cette étude). On emploie comme solution de rinçage soit directement de l’eau Milli-Q, soit la solution de NaCl utilisée pour la dissolution des polyélectrolytes. Les volumes à préparer sont calculés en fonction du débit volumique de travail (choisi ou imposé) et du nombre de couches à construire. Pour le dispositif non automatique et pour une pression de 1 bar, le dépôt de 20 paires de couches nécessite environ 100 mL pour chacune des solutions de polyélectrolytes et environ 300 mL pour la solution de rinçage. Pour le dispositif automatique, suivant la séquence de nébulisation standard définie plus bas (figure 3.14), seulement 13 mL de chaque solution de polyélectrolytes et un peu moins de 30 mL de solution de rinçage sont nécessaires pour la même construction.

### 3.5.3 Dispositif non-automatique

Le choix des conditions de travail pour l'expérimentateur avec le dispositif non automatique se réduit à celui de la pression imposée dans les bouteilles par le détendeur. Cette pression doit garantir la propulsion des solutions vers la surface mais également la qualité de la nébulisation. La pression a été fixée à 1 bar. Comme indiqué précédemment, les débits des solutions pour cette pression sont de 0.4 mL/s.

La séquence standard de nébulisation pour le dispositif non automatique est présentée par le schéma suivant.

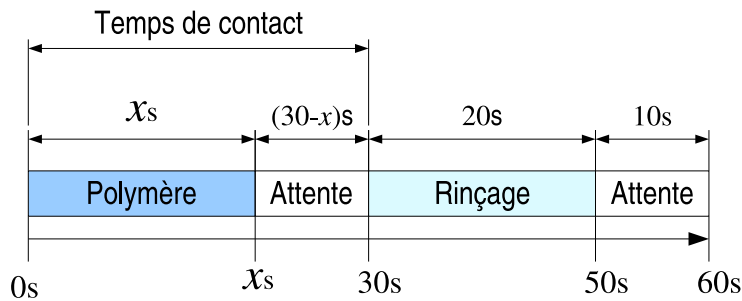


FIG. 3.13 – Séquence standard de construction d'un film multicouche par le dispositif non automatique de nébulisation

Le polyélectrolyte est nébulisé pendant un temps de  $x$  secondes compris entre 0 s et 30 s. Après un temps d'attente de  $(30 - x)$  secondes, il est rincé à l'aide de la solution de rinçage (NaCl à 0.15 M ou Milli-Q) pendant 20 s. 10 s d'attente sont à nouveau observés avant de procéder soit à une nouvelle étape de construction soit au séchage du film afin de procéder aux différentes mesures. La durée totale d'une étape de dépôt d'une couche est donc de 60 s.

### 3.5.4 Dispositif automatique

Les jeux des conditions possibles avec le dispositif automatique de nébulisation sont *a priori* illimités. Nous avons donc choisi arbitrairement de définir un ensemble de conditions de référence pour la construction de films multicouches :

- pression,  $P = 1$  bar
- débits des solutions de polyélectrolytes,  $Q_{PE} = 1200 \mu\text{L}/\text{min}$
- concentration des polyélectrolytes,  $0.001 < [PE] < 0.006 \text{ mol/L}$

Avant l'utilisation du dispositif pour la construction d'un film, il faut réaliser une étape d'amorçage. Cette étape consiste à faire passer les différentes solutions (polyélectrolytes et rinçage) dans le circuit du montage. La séquence de nébulisation standard mise au point



est présentée par la figure 3.14.

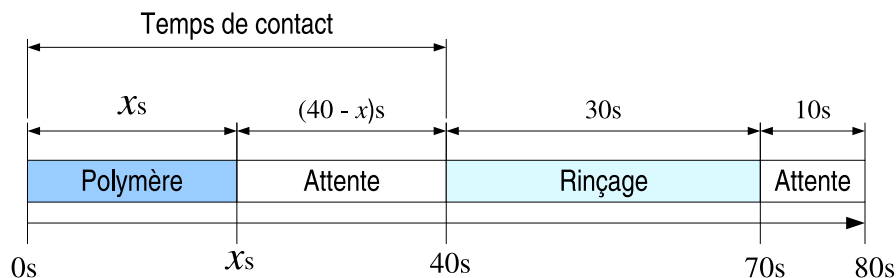


FIG. 3.14 – Séquence standard de construction d'un film multicouche par le dispositif automatique de nébulisation

Le polyélectrolyte est nébulisé pendant un temps de  $x$  secondes compris entre 0 s et 40 s. Après une attente de  $(40 - x)$  secondes, il est rincé à l'aide de la solution de rinçage (NaCl à 0.15 M ou Milli-Q) pendant 30 s. 10 s d'attente sont de nouveau observés avant de procéder soit à une nouvelle étape de construction soit au séchage du film pour procéder aux différentes mesures. La durée totale d'une étape de dépôt d'une couche est donc de 80 s. Un programme standard d'essai correspond à un temps de nébulisation pour les deux solutions de polyélectrolytes de 20 s.

### 3.6 Performances du dispositif automatique de nébulisation

Le dispositif automatique de nébulisation est comparé à deux autres techniques utilisées pour la construction des films de polyélectrolytes. Cette comparaison repose sur l'utilisation de séquences de routine de dépôts (non optimisées) actuellement employées au laboratoire.

#### 3.6.1 Consommation des polyélectrolytes

##### *Dispositif automatique de nébulisation*

Pour un programme standard (correspondant à un temps de nébulisation de 20 s de chaque solution de polyélectrolytes), 400  $\mu\text{L}$  de solution de polyélectrolytes à une concentration d'environ 0.5 mg/mL sont consommés lors du dépôt d'une couche. Une masse de 200  $\mu\text{g}$  de polymère est donc nécessaire pour le dépôt d'une couche. À cela il faut ajouter les quantités de solutions de polyélectrolytes qui ont été utilisées pour réaliser l'amorçage du système : 4 mL par solution de polyélectrolyte. Au total, une étape d'adsorption d'une couche consomme en  $\mu\text{g}$  :

$$m_{spray}(n) = 200 + \frac{2000}{n} \quad (3.1)$$

où  $m_{spray}(n)$  représente la masse de polymères consommée par couche de polyélectrolyte avec le dispositif de nébulisation automatique et  $n$ , le nombre de couches déposées pour le polyélectrolyte considéré.

### ***Robot de trempage***

La construction d'une couche à l'aide du robot suit une séquence de 20 minutes. Le robot de trempage permet de réaliser à l'aide d'un bain de 10 mL d'une solution de polyélectrolytes de concentration 1 mg/mL environ 4 films à la fois. La masse de polymère nécessaire pour l'étape d'adsorption d'une couche est donnée par la formule suivante en  $\mu\text{g}$  :

$$m_{robot}(n) = \frac{10000}{4n} = \frac{2500}{n} \quad (3.2)$$

$m_{robot}(n)$ , masse de polymères consommée par couche de polyélectrolyte avec le robot de trempage et  $n$ , le nombre de couches déposées pour le polyélectrolyte considéré.

Il faut noter que dans le cas du robot, cette formule n'est valable que pour  $0 \leq n \leq 30$ . En effet, au-delà de 30 paires de couches les solutions contenues dans les bains de trempage doivent être renouvelées. La formule suivante prend en compte cette contrainte :

$$m_{robot}(n) = \frac{2500 \times \left[ E \left( \frac{n}{30} \right) + 1 \right]}{n} \quad (3.3)$$

où  $E$  désigne la fonction partie entière.

### ***OWLS***

Pour les expériences de spectroscopie optique par guide d'onde, la séquence de construction d'une couche est de 20 minutes et la consommation de la solution de polyélectrolytes de concentration 1 mg/mL est réduite à l'injection de 150  $\mu\text{L}$  de solution. La quantité de polymère utilisée pour la construction d'une couche sur le guide est constante et indépendante du nombre de couches déposées. Elle est égale à  $m_{OWLS} = 150 \mu\text{g}$ .

### ***Résumé***

Le tableau 3.16, propose une synthèse des caractéristiques de chacune des techniques abordées ici pour la construction de films multicouches.

Méthode	Temps de dépôt /couche	$m(n)$ en $\mu\text{g}$ /couche	$\lim_{n \rightarrow \infty} m(n)$
Pulvérisation	80 s	$200 + \frac{2000}{n}$	200 $\mu\text{g}$
Robot trempage	20 min	$\frac{2500 \times \left[ E\left(\frac{n}{30}\right) + 1 \right]}{n}$	83.3 $\mu\text{g}$
OWLS	20 min	150 $\mu\text{L}$	150 $\mu\text{g}$

TAB. 3.2 – Comparaison des caractéristiques des techniques de construction disponibles au laboratoire dans le cadre de la réalisation de films multicouches.

Le dispositif de nébulisation confirme bien son avantage en termes de rapidité par rapport aux autres techniques reposant sur des méthodes de trempage. De plus, les quantités de matière nécessaires pour la réalisation d'une couche par nébulisation deviennent comparables à celles consommées par le robot de trempage et lors d'une construction dans la cellule de mesure du OWLS. On peut remarquer, en dépit du peu d'intérêt pratique que cela représente, que la nébulisation est même plus compétitive que le robot pour  $n < 3$  soit 6 paires de couches.

### 3.6.2 Comparaison nébulisation et trempage

Toutefois, il est encore permis de penser que la construction par nébulisation qui repose sur des temps très courts d'adsorption, de quelques secondes (40 s de contact entre le substrat et la solution de polyélectrolytes pour la séquence standard), conduit à des films très fins comparativement aux techniques de trempage où les temps d'adsorption sont de l'ordre de la dizaine de minutes.

Nous avons donc comparé la construction d'un même film par ces deux techniques pour des séquences de dépôts identiques. La figure 3.15 propose une comparaison pour la croissance de films multicouches de type HA/PLL réalisés soit avec le dispositif automatique de nébulisation pour la séquence standard soit par trempage de 40 s suivant la même séquence. Dans les deux cas le temps de contact total des polyélectrolytes avec le substrat est de 40 s.

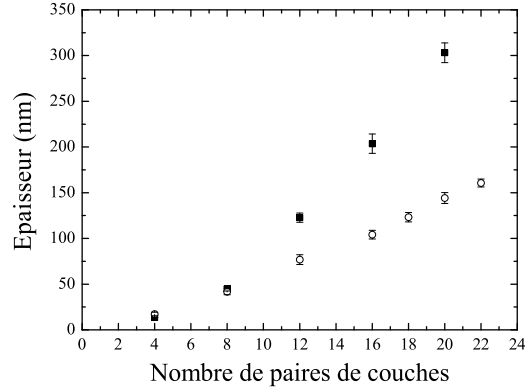


FIG. 3.15 – Comparaison des épaisseurs des films multicouches de type HA/PLL construits par le dispositif de nébulisation automatique (■) et par trempage (○). Les temps de contact avec les solutions de polyélectrolytes sont identiques et égaux à 40 s.

Le film réalisé à l'aide du dispositif automatique de nébulisation est plus épais que son homologue construit par trempage. Il semble donc que lors d'une étape de dépôt par nébulisation, la quantité de polymère déposée par unité de temps soit plus importante que dans le cas du trempage. Lors d'un procédé de dépôt par nébulisation, sur les 40s de mise en contact du substrat avec la solution, 20 s sont représentées par la nébulisation des solutions. Pendant ces 20 s, matière arrivant sur la surface est sans cesse renouvelée. Avec le procédé de trempage ce processus de renouvellement est certainement beaucoup plus lent induisant la différence observée.

Dans la suite de ce travail, nous avons de plus comparé la croissance d'un film multicouche de type HA/PLL réalisé par nébulisation avec celle d'un film construit par trempage pour un rapport des temps de contact entre les deux techniques de 4.5. La figure 3.16 présente la croissance de ces deux films. Bien que le temps de contact entre le substrat et la solution de polyélectrolytes soit beaucoup plus important par trempage que par nébulisation, les épaisseurs atteintes sont du même ordre de grandeur.

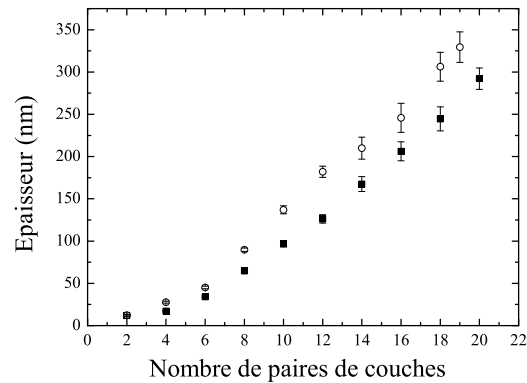


FIG. 3.16 – Comparaison des épaisseurs des films construits par le dispositif de nébulisation automatique (■) et par trempage (○) pour un film multicouche de type HA/PLL et des temps de contact avec les solutions de polyélectrolyte de 40 s pour la nébulisation (dont 20 s de nébulisation) et de 3 minutes pour le trempage.

### 3.7 Conclusion

Au vu des résultats et des performances atteintes par le dispositif automatique de nébulisation, il est devenu un outil de choix pour la réalisation de constructions rapides de films multicouche. Ainsi, avec environ 8 mg de chaque polyélectrolyte, la caractérisation de la croissance d'un film de 20 paires de couches peut être entièrement réalisée par ellipsométrie (paire par paire) en moins de 2 heures alors qu'à l'aide de la technique du OWLS 13 heures sont nécessaires ! Ce gain de temps représente une véritable "révolution" dans les études liées à la croissance des films qui requièrent de nombreuses expériences.

*“ Tout le monde savait que ce truc-là était impossible à faire. Jusqu’au jour où est arrivé quelqu’un qui ne le savait pas, et qui l’a fait. ”*

Winston Churchill

## 4. Construction de films de polyélectrolytes par nébulisation simultanée

### 4.1 Introduction

L’adsorption des couches successives de polyanions et de polycations lors de la construction d’un film multicouche de polyélectrolytes repose sur la formation de liaisons électrostatiques entre ces deux espèces. C’est la présence de ces zones de complexation qui assurent tenue et stabilité au film (§1.2 page 1.2). Il est donc envisageable de construire un film directement à partir de complexes de polyélectrolytes. Bien que la littérature concernant les complexes de polyélectrolytes en solution (stabilité, charges des complexes, structures) soit abondante, seule une étude significative explorant l’hypothèse proposée ici a été menée. Il s’agit du travail de Peter Schuetz et Franck Caruso [110]. Ces auteurs ont essayé de construire un film multicouche en alternant des couches constituées de complexes chargés de PSS/PDADMAC, et d’un polyélectrolyte de charge opposée. La charge des complexes a été ajustée *via* le ratio des quantités de monomères apportés par chacun des polyélectrolytes utilisés lors de la formation des complexes. Cette charge est supposée refléter la stoechiométrie entre ces deux espèces dans le complexe : positive (resp. négative) pour un excès de monomères cationiques (resp. anioniques). Elle a été déterminée par mesure de potentiel zéta. Ils ont observé par microbalance à cristal de quartz et spectroscopie UV-vis la croissance de ce nouveau type de film multicouche pour 5 paires de couches. Ils ont de plus caractérisé la structure du dépôt par AFM. Leurs observations indiquent que la morphologie de ces constructions n’est pas celle d’un film uniforme et homogène à l’échelle microscopique. Il s’agit de complexes qui se fixent de manière dispersée conférant une rugosité importante au dépôt. Cette rugosité est le résultat direct de la polydispersité des complexes en solution dont les tailles s’étalent entre 20 nm et 200 nm. Dans ces conditions, l’obtention de films à partir de précomplexes de polyélectrolytes paraît difficile.

L’utilisation du procédé de nébulisation offre une nouvelle voie d’exploration de la construction de films formés à partir de complexes de polyélectrolytes : **la nébulisation simultanée**. En effet, on peut imaginer l’expérience consistant à placer le substrat dans

la zone de recouvrement des cônes de diffusion de deux nébuliseurs contenant l'un la solution de polyanion et l'autre celle de polycation. Lorsque la nébulisation des deux solutions est actionnée simultanément, la formation de complexes dans cette zone et plus particulièrement sur la surface du substrat où les gouttelettes arrivent et coalescent est possible. Ces complexes formés directement sur la surface du substrat ou à proximité ont alors peut être la capacité de s'y adsorber et de donner naissance à un film. La figure 4.1 présente de manière schématique le principe de la nébulisation simultanée.

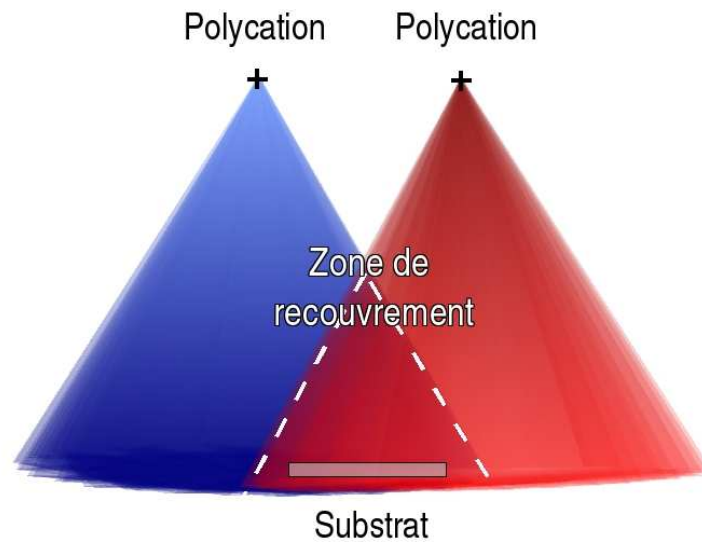


FIG. 4.1 – Nébulisation simultanée : recouvrement des cônes de diffusion des nébuliseurs.

Ainsi, en partant de cette hypothèse, nous avons mené une étude en utilisant le dispositif non-automatique de nébulisation (§3.3, page 60) en mode simultané afin de déterminer la possibilité d'observer la formation d'un tel film par ce procédé. Dans l'éventualité de cette observation, nous nous proposons d'identifier les paramètres de la nébulisation influençant cette construction, en particulier le débit en unités monomères de chaque polyélectrolyte,  $Q_{PE}$ . Plusieurs couples de polyélectrolytes ont été étudiés dans le cadre de cette étude :

- PSS/PAH,
- PGA/PAH,
- et PAA/PAH.

## 4.2 Matériels et méthodes

### 4.2.1 Polyélectrolytes et solutions

**Polyanions** Le poly(styrène sulfonate), PSS, de référence 24,305-1, lot #PI06005MU,  $M_W = 70\,000$  g/mol, l'acide poly(acrylique), PAA, dissous à 35% wt. dans l'eau, de référence 523925, batch # 13524LA,  $M_W = 100\,000$  g/mol et l'acide poly(L-glutamique), PGA, P-4761, lot # 090K5130,  $M_W = 17\,000$ g/mol ont été achetés chez Sigma Aldrich.

**Polycations** La poly(éthylène imine), PEI, de référence Lupasol WF,  $M_W = 25\,000$  g/mol a été fournie par BASF. La poly(allylamine hydrochlorée), PAH, de référence 283215-25G, Batch # 24903CB,  $M_W = 15\,000$  g/mol a été achetée à Sigma Aldrich.

**Les solutions** La solution de PEI a été obtenue par dissolution de la quantité adéquate de polymère dans l'eau Milli-Q afin d'obtenir une concentration de 0.06 mol/L. Les autres solutions de polyélectrolytes ont toute été préparées par dissolution des quantités appropriées de polyélectrolytes pour obtenir des concentrations comprises entre 0.001 et 0.003 mol/L dans une solution de NaCl à 0.15 mol/L. De l'eau Milli-Q constitue la solution de rinçage.

### 4.2.2 Construction des films

Les films obtenus par nébulisation simultanée des polyélectrolytes ont été réalisés à l'aide du dispositif non-automatique décrit au §3.3 page 60 en appliquant une pression de 1 bar et en fixant une distance nébuliseur-substrat de 10 cm.

La séquence de nébulisation utilisée est décrite en figure 4.2. On procède d'abord à une fonctionnalisation de la surface par le dépôt d'une première couche de PEI par nébulisation. La solution de PEI est alors nébulisée pendant 3 s. Après une attente de 27 s, un rinçage à l'eau Milli-Q pendant 20 s est effectué. Enfin, 10 s plus tard, le substrat est séché et l'épaisseur de cette couche est mesurée par ellipsométrie.



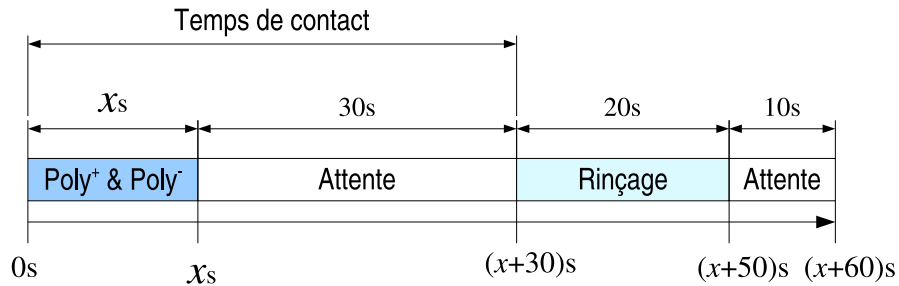


FIG. 4.2 – Séquence de nébulisation simultanée avec dispositif non-automatique.

Après le dépôt de PEI permettant d'amorcer l'adsorption des polyélectrolytes, le dépôt par nébulisation simultanée peut commencer. Les deux solutions de polyélectrolytes sont nébulisées simultanément pendant  $x$  secondes sur la surface. Un temps d'attente de 30 s est observé avant un rinçage de 20 s à l'eau Milli-Q. Après encore 10 s d'attente le substrat est séché à l'azote. La construction du film est alors terminée. La construction du film se fait en une seule et unique étape. Il est référencé sous le nom PEI-(PGA/PAH) $_x$  (où l'indice  $x$  spécifie le temps de nébulisation simultanée) et son épaisseur est mesurée par ellipsométrie.

### 4.2.3 Techniques de caractérisation

Les différentes techniques de caractérisation utilisées ont été décrites précédemment dans la partie 2. Il s'agit de :

- l'ellipsométrie,
- et la microscope à force atomique, AFM.

## 4.3 Résultats

Dans cette partie, seuls les résultats concernant le couple PGA/PAH sont discutés bien que deux autres systèmes aient été étudiés : PSS/PAH et PAA/PAH. Dans le cas du PSS/PAH, aucun film n'a jamais été obtenu. Quelles que soient les conditions de temps de nébulisation, de débit en unités monomères de polyélectrolytes par seconde, de force ionique ou de pH des solutions, le dépôt était toujours constitué d'agrégats dispersés sur la surface du substrat. Pour le couple PAA/PAH, la formation de films a été observée pour des conditions précises de pH des solutions de polyélectrolytes. Cependant, en raison de leur rugosité, il a été impossible de procéder à des mesures ellipsométriques. Quelques images AFM ont été réalisées pour observer la morphologie de ces films très épais. Malgré

de nombreux efforts, la qualité de ces films n'a jamais pu être améliorée, rendant impossible la réalisation d'une étude détaillée identique à celle proposée ici pour le couple PGA/PAH. Toutefois, les quelques résultats obtenus pour ce système sont sommairement présentés en annexe.

Pour le couple de polyélectrolytes PGA/PAH, la nébulisation simultanée conduit à un dépôt de matière dont la faible rugosité autorise l'utilisation de l'ellipsométrie. Sa croissance en fonction du temps de nébulisation et des débits en moles d'unités monomères par seconde de chaque polyélectrolyte,  $Q_{PE}$ , a été suivie.

### 4.3.1 Construction

La construction de films par nébulisation simultanée de solutions de PGA et de PAH a d'abord été étudiée en fonction du temps de nébulisation  $x$ . Les deux axes de cette première étape de recherche étant :

- de déterminer la croissance du dépôt de matière en fonction de  $x$ ,
- et de caractériser l'évolution de la qualité du dépôt par AFM.

Des films correspondant à différents temps de nébulisation s'échelonnant par pas de 10 s entre les temps 10 s et 90 s ont été construits pour des solutions de concentration égale à 0.003 mol/L. Les débits associés à ces concentrations sont  $Q_{PGA} = 8.2 \times 10^{-7}$  mol/s ;  $Q_{PAH} = 10.2 \times 10^{-7}$  mol/s. La figure 4.3 présente les résultats obtenus.

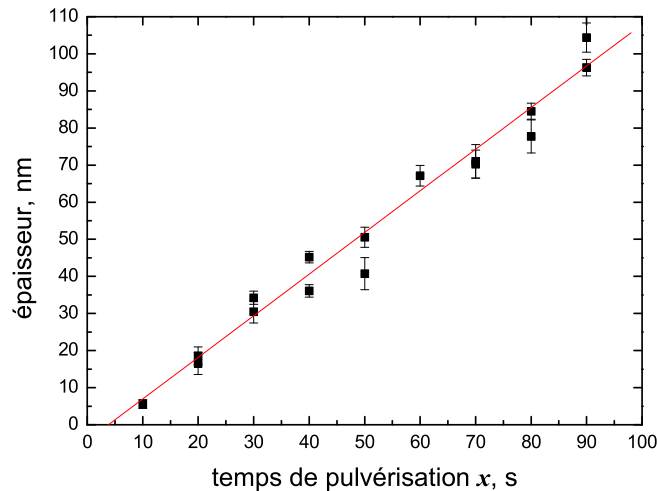


FIG. 4.3 – Évolution de l'épaisseur de films PEI-(PGA/PAH) $_x$  réalisés par nébulisation simultanée en fonction du temps de nébulisation  $x$ . Les concentrations des deux solutions de polyélectrolytes sont égales à 0.003 mol/L et  $Q_{PGA} = 8.2 \times 10^{-7}$  mol/s et  $Q_{PAH} = 10.2 \times 10^{-7}$  mol/s.

Pour chaque temps de nébulisation, les constructions ont été doublées afin de vérifier la reproductibilité des mesures. On observe que l'évolution de l'épaisseur déposée varie linéairement en fonction du temps de nébulisation. La régression linéaire donne un coefficient directeur de  $1.12 \pm 0.02$  nm/s.

Afin de vérifier si cette construction était bien due à l'interaction des deux polyélectrolytes et pas seulement à l'adsorption préférentielle de l'un des deux, nous avons également réalisé des expériences témoins où un seul des deux polyélectrolytes a été nébulisé sur la surface pendant un temps variable de  $x$  secondes. Nous avons donc observé l'évolution de l'épaisseur d'un dépôt d'une couche de PGA ou de PAH sur une couche de PEI en fonction du temps de nébulisation. Les épaisseurs de ces monocouches de PGA et PAH construites s'arrêtent de croître dès que les temps de nébulisation sont supérieurs à 5 s pour des concentrations des solutions de polyélectrolytes égales à 0.003 mol/L. Les épaisseurs maximales atteintes pour une couche de PGA et de PAH sont alors respectivement de 7 nm et 5 nm. Ces épaisseurs sont très différentes de la centaine de nm obtenue pour les films correspondant à 90 s de nébulisation simultanée dans les mêmes conditions de concentration. Les constructions par nébulisation simultanée sont donc bien dues à l'interaction des deux polyélectrolytes.

La structure des dépôts correspondant à chaque temps  $x$  de nébulisation a été observée par AFM. Une image d'une partie déchirée d'un dépôt de PEI-(PGA/PAH)<sub>50s</sub> est présentée par la figure 4.4(a). Le dépôt semble avoir une structure de film homogène. La figure 4.4 (b) présente l'évolution des profils de section obtenus pour les images AFM des différents temps de nébulisation simultanée  $x$  étudiés. Il ressort de ces résultats que :

- si  $x \leq 40$  s, le dépôt est constitué de gouttelettes dispersées sur la surface
- si  $x > 40$  s, un film homogène est formé par coalescence des gouttelettes observées pour les temps les plus courts. La rugosité de ces film est par ailleurs faible en comparaison de l'épaisseur déposée ( $\leq 10\%$ ).

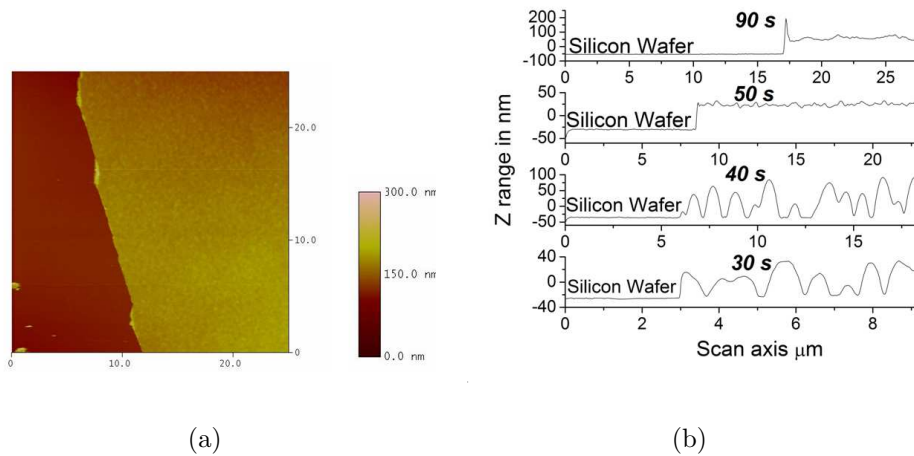


FIG. 4.4 – (a) Image AFM de hauteur d’une zone déchirée d’un film PEI-(PGA/PAH)<sub>50s</sub> réalisé par nébulisation simultanée. La taille de l’image est de  $25 \times 25 \mu m^2$  et la résolution de  $512 \times 512$  pixels. (b) Évolution des profils de section de films PEI-(PGA/PAH)<sub>x</sub> en fonction du temps de nébulisation simultanée  $x$ . Les films ont été construits avec des solutions de polyélectrolytes de concentration identique et égale à  $0.003 \text{ mol/L}$ ;  $Q_{PGA} = 8.2 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$  et  $Q_{PAH} = 10.2 \times 10^{-7} \text{ mol/s}$ .

### 4.3.2 Influence des débits en polyélectrolytes

Il a été démontré que la nébulisation simultanée de solutions de PGA et de PAH conduit à la formation d’un film homogène pour un temps  $x$  suffisamment long avec les conditions de débit données. En modifiant les concentrations des solutions de polyélectrolytes, nous avons fait varier leurs débits respectifs lors de la nébulisation. L’influence de ces débits sur la croissance des films a ainsi été étudiée. Les concentrations ont été variées sur une gamme s’étendant entre  $0.001$  et  $0.003 \text{ mol/L}$  avec un pas de  $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ . Les débits  $Q_{PGA}$  et  $Q_{PAH}$  correspondent alors à un domaine de débits compris entre  $3 \times 10^7 \text{ mol/s}$  et  $11 \times 10^7 \text{ mol/s}$ . L’ensemble des conditions  $(Q_{PGA}, Q_{PAH})$  représente un jeu de 25 combinaisons. L’évolution de l’épaisseur des dépôts (PGA/PAH)<sub>x</sub> réalisés par nébulisation simultanée a été caractérisée pour chacune de ces combinaisons en fonction de  $x$ .

Pour tous les couples  $(Q_{PGA}, Q_{PAH})$ , les dépôts présentent tous les mêmes comportements : la croissance de l’épaisseur déposée est toujours linéaire en fonction du temps de nébulisation et les dépôts présentent une structure de film homogène pour les temps longs de nébulisation. Ainsi, pour chacune des 25 combinaisons, les coefficients de régression linéaire exprimant l’épaisseur déposée par seconde de nébulisation simultanée en nm/s, notés  $\alpha$ , ont été déterminés. La figure 4.5 représente les valeurs de  $\alpha$  mesurées pour chaque

couple  $(Q_{PGA}, Q_{PAH})$ .

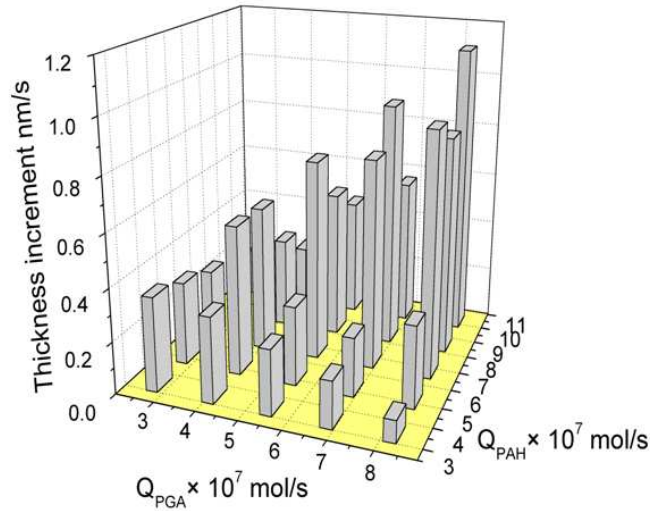


FIG. 4.5 – Influence des débits en moles d'unités monomères par seconde,  $Q_{PGA}$  et  $Q_{PAH}$ , sur l'incrément de croissance,  $\alpha$ , des films PEI-(PGA/PAH)<sub>xs</sub> construits par nébulisation simultanée. *Thickness increment* est  $\alpha$ .

Nous pouvons remarquer que les valeurs de  $\alpha$  dépendent fortement des débits. Celles-ci sont maximales pour un rapport entre  $Q_{PGA}$  et  $Q_{PAH}$ , noté  $r$ , proche de 1. En effet, lorsque  $r$  s'éloigne sensiblement de cette valeur,  $\alpha$  diminue rapidement.

De plus, si l'on reporte les valeurs de  $\alpha$  obtenues pour  $r \approx 1$  (pour  $r \approx 1$ ,  $[PGA] = [PAH]$  et  $Q_{PGA} \approx Q_{PAH}$ ) en fonction de la concentration d'un des deux polyélectrolytes (diagonale de la figure 4.5), on observe qu'il existe une relation de proportionnalité entre ces deux valeurs, figure 4.6. Cette proportionnalité témoigne d'une propriété importante : l'équivalence **temps**  $\Leftrightarrow$  **concentration**.

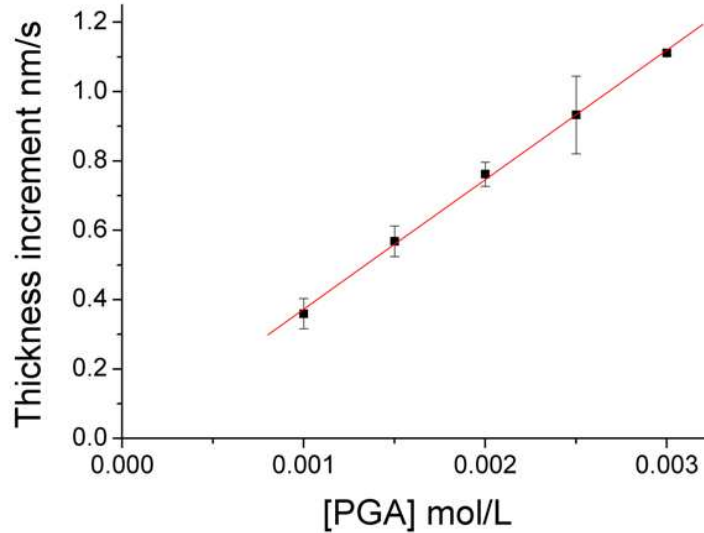


FIG. 4.6 – Incrément de croissance  $\alpha$  pour des films PEI-(PGA/PAH) réalisés par nébulisation simultanée pour un rapport  $r = \frac{Q_{PGA}}{Q_{PAH}}$  égal à 1 en fonction de la concentration en PGA,  $[PGA]$ .

Pour illustrer les conséquences de cette dernière relation, traitons l'exemple de la réalisation d'un film d'une épaisseur donnée  $e$ . Notons  $t_e$  le temps nécessaire pour la réalisation de ce film avec deux solutions de polyélectrolytes de même concentration égale à  $[C]$  située dans le domaine de concentrations pour lequel  $\alpha$  varie linéairement en fonction de  $[C]$ . Si on multiplie d'un facteur  $n$  les concentrations des deux solutions de polyélectrolytes, alors l'épaisseur déposée par seconde de nébulisation simultanée,  $\alpha$ , est multipliée par ce même facteur  $n$ . Le temps nécessaire pour la construction de ce film d'épaisseur  $e$  sera donc divisé par  $n$ . Par conséquent, quand les concentrations sont augmentées, les temps de nébulisation des deux polyélectrolytes pour la construction d'un film d'une certaine épaisseur sont réduits. À l'inverse, si les concentrations diminuent, les temps de nébulisation sont allongés. Dans ces conditions, le paramètre unique qui régit la construction est la quantité de matière apportée sur la surface.

## 4.4 Discussion

### 4.4.1 Nature des complexes

En dépit de nos efforts pour étudier l'ensemble des conditions favorables à la construction d'un film par nébulisation simultanée ( $Q_{PE}$ , pH, force ionique,  $M_W$ ), nous avons été dans l'impossibilité de généraliser les résultats obtenus pour le couple PGA/PAH aux

couples PSS/PAH et PAA/PAH. Ce “non” résultat ne doit pas se réduire à un constat d’échec. Bien au contraire, il semble indiquer que la nature des complexes PGA/PAH est différente de celle des complexes formés par les couples PSS/PAH et PAA/PAH. Or, déjà dans le cadre des films multicouches, ces systèmes présentent des propriétés différentes. Les films de type PGA/PAH ont une croissance exponentielle diffusive [95] alors que les systèmes PSS/PAH et PAA/PAH ont une croissance linéaire. Cette possibilité de diffusion et d’échange du PGA dans les films PGA/PAH indique que ces complexes seraient de nature “dynamique”. Il est donc possible qu’ils subissent plus aisément des réarrangements comparés aux complexes formés par les couples PSS/PAH et PAA/PAH, fortement liés, ce qui permettrait la construction d’un film uniforme par nébulisation simultanée.

#### 4.4.2 Mécanisme de construction

Afin d’expliquer la croissance des films de type (PGA/PAH) obtenus par nébulisation simultanée, nous avons basé notre analyse sur des considérations simples. Nous avons ainsi supposé que les complexes se forment essentiellement sur la surface du substrat ou dans son proche voisinage.

Un polyélectrolyte est un enchaînement de monomères portant des charges soit positives pour un polycation, soit négatives pour un polyanion. On peut définir un temps caractéristique  $\Delta$  nécessaire pour que l’ensemble des groupements chargés d’une chaîne à la surface du substrat interagisse électrostatiquement avec des groupements de charges opposées portés par des chaînes se trouvant dans leur voisinage. Ce temps  $\Delta$  dépend *a priori* des débits  $Q_{PE}$  et de la taille des chaînes mises en jeu,  $M_W$ . Dans le cas de deux polyélectrolytes de masses moléculaires sensiblement égales et ayant les mêmes débits de nébulisation  $Q_{PGA}$  et  $Q_{PAH}$ , on peut considérer que les temps  $\Delta_{PGA}$  et  $\Delta_{PAH}$  sont équivalents. Par conséquent, quand une chaîne de PGA arrive sur la surface du substrat, il faut attendre un temps égal à  $\Delta_{PGA}$  afin qu’elle soit totalement complexée par des charges des chaînes de PAH. Ces mêmes chaînes de PAH, permettant de fixer le PGA, nécessitent un temps  $\Delta_{PAH}$  afin d’être à leur tour complexées par des chaînes de PGA arrivant sur la surface. La complexation est donc entretenue tant que les polyélectrolytes sont nébulisés simultanément. Ainsi, la croissance du film est proportionnelle au temps de nébulisation simultanée des polyélectrolytes.

Que se passe-t-il lorsque l’on introduit une dissymétrie dans les quantités de polyélectrolytes nébulisées, par exemple pour  $Q_{PAH} \gg Q_{PGA}$ ? Dans ce cas, on peut considérer que les temps caractéristiques sont modifiés de la manière suivante :  $\Delta_{PAH} \ll \Delta_{PGA}$ . En effet, la quantité de PGA arrivant sur la surface est très faible et il faut alors attendre un temps plus long pour complexer l’ensemble des charges portées par une chaîne de PAH.

Cette situation aboutit à une perte des chaînes de PAH qui ne peuvent plus être fixées en raison du déficit en charges négatives dû à la faible quantité de PGA nébulisée. C'est pourquoi, la présence d'une dissymétrie dans les débits des polyélectrolytes entraîne une réduction de l'épaisseur de film construite par seconde de nébulisation.

## 4.5 Conclusions et perspectives

L'utilisation de la nébulisation en mode simultané pour la construction de films a permis de construire des films de complexes de polyélectrolytes d'une qualité supérieure par rapport à la méthode traditionnelle de trempage [110] : obtention d'un film homogène très faiblement rugueux. En particulier, il n'y a pas de complexes de grandes tailles à la surface du film. En outre, la nébulisation simultanée permet de réaliser un film de (PGA/PAH) d'une centaine de nm en une seule et unique étape de 2 minutes environ alors que pour une même épaisseur la méthode de dépôt couche par couche par nébulisation nécessite en général plus de 20 minutes. Enfin, cette méthode originale laisse supposer que les films obtenus possèdent une structure et des propriétés (mécaniques) différentes de celles des films multicouches.

Toutefois, tous les couples polyanion/polycation ne permettent pas de construire de tels films. De plus, quand leur réalisation est possible, les conditions de débit conduisant à une épaisseur optimale sont très restrictives. Il est indéniable que cette méthode apparaît, pour le moment, plus délicate que la construction alternée.

D'autres travaux sont nécessaires pour la compréhension des paramètres gouvernant la construction de ces films. Deux problèmes retiennent tout particulièrement notre attention. Tout d'abord, on peut s'interroger sur l'influence des rapports des masses moléculaires en poids des polyélectrolytes utilisés. Pour un débit donné de quantité de matière par seconde, est-ce équivalent d'apporter sur la surface du substrat un polyélectrolyte dont la masse moléculaire en poids est soit de l'ordre de 10 000 g/mol soit de 100 000 g/mol ? Dans un second temps, il faudra s'intéresser à la nature et aux propriétés des complexes formés par un couple A/B. Quelles différences y a-t-il entre les complexes de PGA/PAH et PSS/PAH ?

Après avoir obtenu quelques résultats préliminaires montrant que des films par nébulisation simultané de HA et de PLL pouvaient être construits, nous nous sommes penchés sur la caractérisation d'un film HA/PLL construit par nébulisation alternée afin d'approfondir nos connaissances sur ce mécanisme de construction. Les problèmes soulevés alors par les résultats observés nous ont incités à consacrer plus de temps à l'étude de ces constructions alternées plus simples à obtenir que les constructions simultanées.



“ Les théories ont causé plus d’expériences que les expériences n’ont causé de théories. ”

Joseph Joubert,  
extrait de *Carnet*

## 5. Croissance de films multicouches de HA/PLL

### 5.1 Introduction

Lors de l’étude des films obtenus par nébulisation simultanée, nous avons observé une différenciation selon les couples de polyélectrolytes utilisés permettant la construction ou non de films par ce procédé. Ces deux catégories tendraient à reproduire la séparation déjà observée lors des constructions couche par couche entre systèmes à croissance linéaire et systèmes à croissance exponentielle diffusive. Ces derniers semblaient mieux se prêter au procédé de construction par nébulisation simultanée, propriété probablement due à la propriété de réarrangement des complexes dans les films.

En parallèle de ce premier travail sur la nébulisation simultanée, nous avons également réalisé une étude de la croissance par nébulisation alternée de ce type de films. Notre choix s’est porté sur les films constitués par le couple HA/PLL, plutôt que sur PGA/PAH. En effet, le couple HA/PLL constitue un système référence pour les films à croissance exponentielle diffusive en raison des nombreux travaux auxquelles il a donné lieu.

La croissance exponentielle des films multicouches de type HA/PLL a été caractérisée *in situ* par Picart *et al.* en 2001 [101, 102] par spectroscopie optique par guide d’onde, OWLS, et par microbalance à cristal de quartz, QCM-D. Ces travaux présentent de plus une étude par AFM en milieu liquide de la topographie des films. Après avoir étendu ces observations au cas d’un film de PGA/PLL [84], les auteurs ont proposé un modèle de croissance reposant sur la diffusion d’au moins un des deux polyélectrolytes “dans” et “hors” du film [84]. En 2002, avec l’utilisation de la microscopie confocale à balayage laser, CLSM, les comportements diffusifs de chacun des polyélectrolytes du couple HA/PLL ont été observés [102]. Il a ainsi été démontré que la PLL a la possibilité de diffuser sur toute l’épaisseur du film au cours d’une étape de dépôt alors que le HA reste, lui, confiné près de sa zone d’adsorption.

Au premier abord, un travail concernant la caractérisation de la croissance d’un film multicouche de type HA/PLL peut paraître redondant et sans grande pertinence au vu de l’ensemble des résultats décrits dans la littérature. Cependant, en raison des différences

entre les procédés de nébulisation et de trempage, il semble intéressant de vérifier si un changement du procédé de mise en œuvre de la multicouche a une influence sur la croissance exponentielle du film. De plus, comme le moteur de la croissance exponentielle est assuré par un processus de diffusion, on peut légitimement supposer que la construction d'un film multicouche de type HA/PLL est particulièrement sensible à la fois aux temps d'adsorption et aux flux de matière. Or, le procédé de nébulisation permet précisément de contrôler ces paramètres. En outre, Michel *et al.* [95] ont fait état d'un profil de croissance singulier pour un film multicouche de type PGA/PAH réalisé par nébulisation alternée et suivi par ellipsométrie dans le cadre d'une étude portant sur l'enfouissement de liposomes géants dans ce film. En effet, si la croissance des premières paires de couches déposées est bien exponentielle, à l'instar de ce qui avait été observé par OWLS et QCM-D par Boulmedais *et al.* [13], en revanche, elle devient linéaire au-delà de 12 paires de couches. Cette observation a renforcé notre intérêt pour une étude approfondie des films à croissance exponentielle diffusive.

## 5.2 Matériels et méthodes

### 5.2.1 Polyélectrolytes et solutions

*Par commodité, les masses moléculaires sont ici exprimées en kDa. On notera qu'un kDa représente 1 000 g/mol.*

#### ***Polyanion : acide hyaluronique***

L'acide hyaluronique, HA, de  $M_W = 400$  kDa, provient de Bioiberica (Barcelone, Espagne). Sa masse moléculaire en poids a été vérifiée par chromatographie d'exclusion stérique à l'institut Charles Sadron.

#### ***Polycations***

La poly(éthylène imine), PEI, de référence Lupasol WF,  $M_W = 25$  kDa a été fournie par BASF. La poly(L-lysine), PLL, de référence P-2636,  $M_W = 67$  kDa a été achetée chez Sigma Aldrich.

#### ***Les solutions***

La solution de PEI a été obtenue par dissolution de la quantité adéquate de polymère dans de l'eau Milli-Q afin d'obtenir une concentration de 0.06 mol/L. Les autres solutions de polyélectrolytes ont été obtenues par dissolution des quantités appropriées de poly-

électrolytes dans une solution de NaCl de concentration 0.15 mol/L pour atteindre les concentrations désirées.

Les concentrations des solutions de polyélectrolytes n'ont été variées, entre  $3 \times 10^{-4}$  mol/L, 0.0015 mol/L et 0.003 mol/L, que pour l'étude concernant l'influence des débits des solutions de polyélectrolytes sur la croissance des films. Dans tous les autres cas la concentration des solutions de polyélectrolytes a été maintenue égale à 0.003 mol/L.

La solution de rinçage est ici la solution de NaCl à 0,15 mol/L. Les films multicouches de type HA/PLL ne résistent pas à une immersion dans des solutions de très faible force ionique et se dissolvent *a fortiori* au contact de l'eau Milli-Q.

## 5.2.2 Construction des films

### *Films réalisés par nébulisation*

Le dispositif de nébulisation utilisé pour cette étude est le **dispositif non automatique de nébulisation**. La pression de travail est fixée à 1 bar. La séquence est présentée par le schéma ci-dessous :

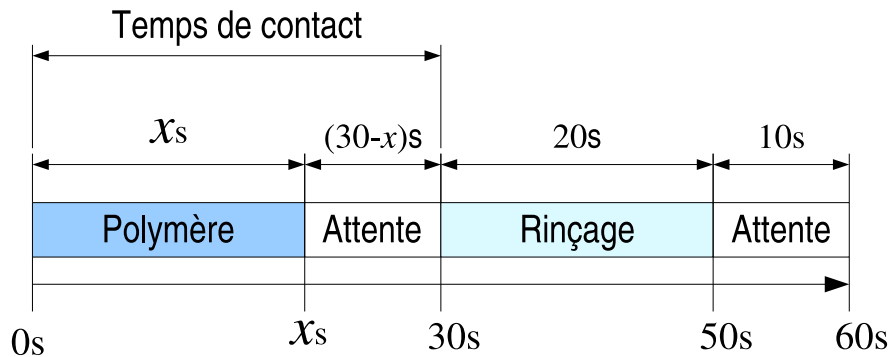


FIG. 5.1 – Séquence de dépôt d'une couche pour la construction de films multicouches par le dispositif non automatique de nébulisation.

Les temps de nébulisation de chacun des polyélectrolytes peuvent être choisis indépendamment entre l'intervalle défini par le temps de contact de 0 s à 30 s. On désignera respectivement les temps de nébulisation de HA et de PLL par  $^{HA}\tau_S = x$  et  $^{PLL}\tau_S = y$ .

### *Films réalisés par trempage*

Les films destinés à l'analyse par ellipsométrie ont été réalisés par trempage manuel de 3 minutes ou 10 minutes décrit §2.2.3. Ceux destinés aux analyses par microscopie confocale à balayage laser, CLSM, ont été construits à l'aide du robot de trempage suivant

le protocole décrit §2.2.3 page 35.

### ***Notations des films***

On notera les films construits par nébulisation de la manière suivante :  $(\text{HA}_x/\text{PLL}_y)_n$  même si une couche de PEI est toujours déposée sur le substrat pour promouvoir l'adsorption du film.

Un film réalisé par trempage (trempage manuel ou robot) est seulement désigné par la notation :  $(\text{HA}/\text{PLL})_n$ .

## **5.2.3 Techniques de caractérisation**

Pour cette étude les techniques suivantes ont été utilisées :

- l'ellipsométrie,
- la microscopie à force atomique, AFM,
- la microscopie confocale à balayage laser, CLSM,
- et la spectroscopie optique par guide d'onde, OWLS.

L'ensemble de ces techniques a été décrit en partie 2.

## **5.3 Résultats**

### **5.3.1 Profil de croissance d'un film $(\text{HA}_{3s}/\text{PLL}_{3s})_n$**

La figure 5.2 présente le suivi par ellipsométrie de la croissance d'un film  $(\text{HA}_{3s}/\text{PLL}_{3s})_{20}$ .

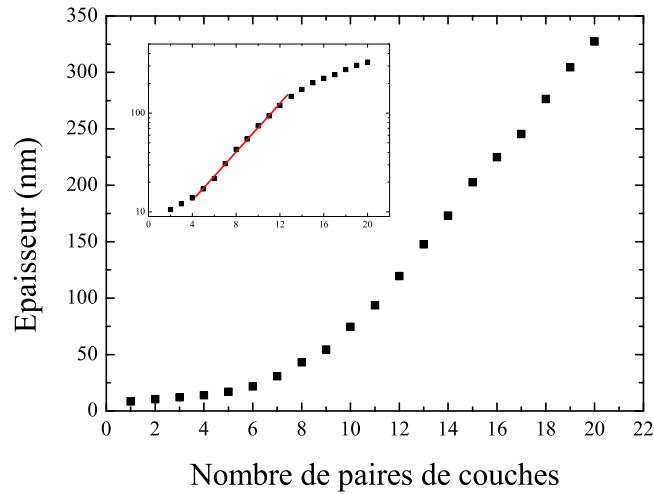


FIG. 5.2 – Croissance d’un film  $(\text{HA}_{3s}/\text{PLL}_{3s})_{20}$  pour des concentrations égales à 0.003 mol/L, mesurée par ellipsométrie. L’encart propose une représentation en échelle semi-logarithmique de la courbe.

Tout d’abord le procédé de nébulisation confirme la croissance exponentielle du film HA/PLL pour les 12 premières paires de couches atteignant l’épaisseur de 150 nm environ. L’encart donne une représentation en échelle semi-logarithmique de la construction. Cette représentation met l’accent sur le caractère exponentiel de la croissance entre 4 et 12 paires de couches. Au-delà, l’incrément d’épaisseur mesuré après chaque nouveau dépôt devient constant. Le film croît alors linéairement. Au niveau de cette transition, il y a continuité tangentielle, c’est-à-dire qu’il n’y a pas de rupture de pente entre la croissance exponentielle et linéaire. Hübsch *et al.* [61] avait déjà mis en évidence une transition de la croissance exponentielle à la croissance linéaire au cours de la construction de films multicouches constitués de PAH et d’un mélange de PGA et PSS. Cependant, cette transition s’accompagnait d’une rupture de pente. La croissance observée, ici, s’apparente aux observations effectuées par Michel *et al.* pour le système PGA/PAH [95]. Salomäki *et al.* ont également mis en évidence une transition sans rupture de pente dans une étude sur l’influence de la température sur la construction de films multicouches de PDADMAC et PSS [106].

### 5.3.2 Comparaison nébulisation/trempe

L’existence d’une transition entre croissance exponentielle et linéaire n’avait pas été décrite auparavant lors des études effectuées par OWLS et QCM-D. Ces techniques ne

permettant en général pas de caractériser la croissance de plus d'une dizaine de paires de couches de dépôt, le domaine de croissance linéaire ne pouvait pas être atteint. De plus, dans ces conditions le film est réalisé par trempage et la mesure de son épaisseur se fait *in situ* à l'état hydraté. Par conséquent, la transition peut être due :

- soit au procédé de construction (nébulisation ou trempage)
- soit aux étapes de séchage intermédiaires imposées par les mesures ellipsométriques.

### **Procédé de construction**

Dans un premier temps, nous avons donc essayé de déterminer si la présence de la transition était induite par le procédé de nébulisation. Une étude comparative par ellipsométrie de la croissance de films multicouches de type HA/PLL construits par nébulisation et par trempage a été réalisée. Un film de 20 paires de couches a été construit par trempage pour deux temps différents d'adsorption : 3 et 10 minutes. La figure 5.3 présente les résultats obtenus pour ces deux constructions ainsi que pour un film  $(HA_{15s}/PLL_{9s})_{17}$  obtenu par nébulisation.

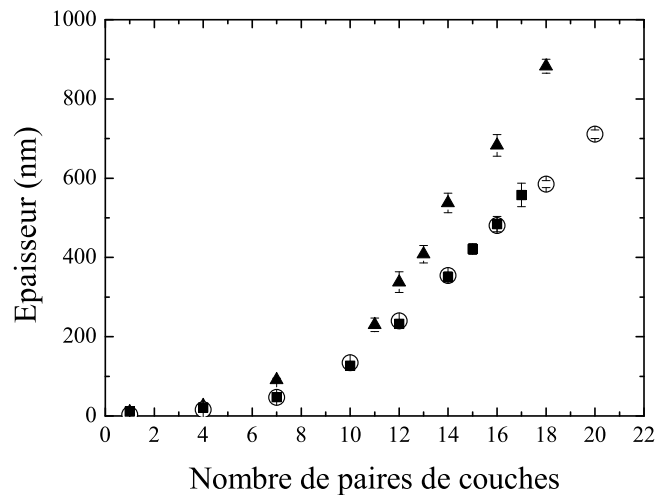


FIG. 5.3 – Évolution de l'épaisseur d'un film multicouche de type HA/PLL selon le procédé de construction utilisé et caractérisée par ellipsométrie. (■)  $(HA_{15s}/PLL_{9s})_{17}$  construit par nébulisation. (○)  $(HA/PLL)_{20}$  construit par trempage de 3 min. (▲)  $(HA/PLL)_{18}$  construit par trempage de 10 min. Les concentrations des solutions de polyélectrolytes sont égales à 0.003 mol/L.

Quel que soit le procédé de construction, nébulisation ou trempage, la figure 5.3 montre qu'une transition entre croissance exponentielle et linéaire survient toujours après le dé-

pôt de 10 à 12 paires de couches et pour une épaisseur de 200 nm environ après séchage. Cette transition est donc indépendante du procédé de construction. De même, on remarquera que les films réalisés par trempage de 3 min de  $(\text{HA}/\text{PLL})_{20}$  et par nébulisation de  $(\text{HA}_{15\text{s}}/\text{PLL}_{9\text{s}})_{17}$  se superposent. Ce résultat conforte celui mis en évidence lors de la description des performances de la méthode de nébulisation pour la croissance de films multicouches (§3.6.2 page 74). La présence d'un flux de matière imposé lors de la nébulisation permet de réduire les temps de nébulisation par rapport aux temps de trempage.

### ***Influence du séchage***

La transition du régime exponentiel au régime linéaire pourrait également résulter du séchage imposé par l'ellipsométrie comme technique de caractérisation. Le suivi de la croissance ne s'effectue pas ici *in situ* comme dans le cas du OWLS ou de la QCM-D. Nous nous sommes donc attachés à examiner l'influence des étapes de séchage sur la croissance d'un film multicouche de type HA/PLL.

Tout d'abord, les constructions de 3 films  $(\text{HA}_{3\text{s}}/\text{PLL}_{3\text{s}})_{20}$  qui correspondent à 3 histoires différentes vis à vis des étapes de séchage ont été suivies par ellipsométrie. Le premier film (figure 5.2) a été séché après le dépôt de chaque paire de couches. Le second a été séché toutes les trois paires de couches pour les dix premières paires puis de deux en deux. Pour ce film, une étape de réhydratation a été effectuée avant la poursuite de la construction. Enfin, pour le dernier film, les 20 paires de couches ont été construites sans séchage intermédiaire. La figure 5.4 présente les croissances de chacun de ces films.

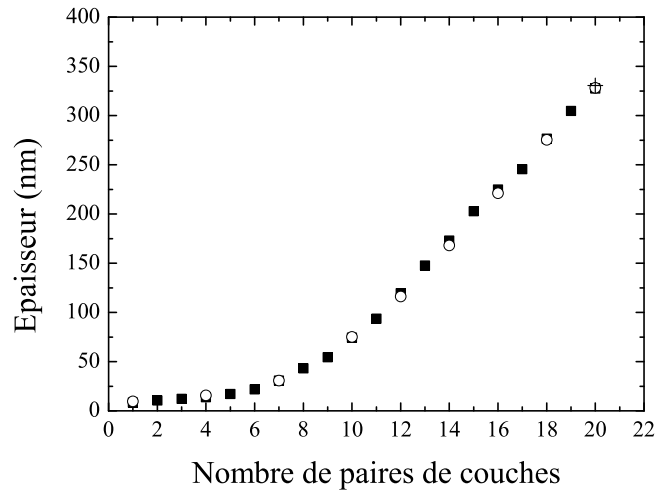


FIG. 5.4 – Influence du séchage sur la construction d’un film multicouche  $(HA_{3s}/PLL_{3s})_{20}$ . (■) film séché pour chaque paire de couches. (○) film séché toutes les 3 paires de couches jusqu’à 10 paires de couches de dépôt puis toutes les 2 paires de couches. Ce film a été réhydraté avant chaque reprise de la construction. (+) film construit d’un trait jusqu’à 20 paires de couches sans séchage intermédiaire.

Les trois films étudiés ont des croissances identiques. Le séchage n’a aucune influence sur la construction d’un film multicouche de type HA/PLL. Il n’est donc pas à l’origine de la transition observée entre croissance exponentielle et croissance linéaire.

En outre, ce résultat a été confirmé sur une plage plus importante de dépôts de paires de couches à l’aide d’observations par microscopie confocale à balayage laser, CLSM, pour des films à l’état hydraté n’ayant subi aucune étape de séchage à l’image du travail présenté par Picart *et al.* [102] mais pour un nombre plus important de paires de couches. Après dépôt d’une  $PLL^{FITC}$ , achetée à Sigma-Aldrich déjà préparée, en surface d’un film PLL/HA, la  $PLL^{FITC}$  diffuse à travers tout le film ce qui permet de déterminer son épaisseur. Nous avons ainsi suivi l’évolution de l’épaisseur d’un film  $(HA/PLL)_n$ , construit à l’aide du robot de trempage, en fonction du nombre de paires de couches déposées. Pour cela, quatre films  $(HA/PLL)_n$ - $HA/PLL^{FITC}$  ont été réalisés en parallèle pour des valeurs croissantes de  $n$ , égales à 30, 60, 90 et 110. La figure 5.5 donne les images CLSM des sections des différents films contenant la  $PLL^{FITC}$ .



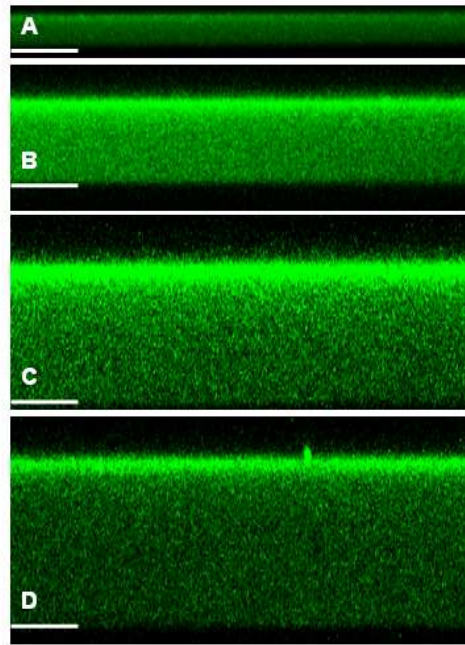


FIG. 5.5 – Images confocales de sections en  $z$  de films de type  $(\text{HA}/\text{PLL})_n\text{-HA}/\text{PLL}^{\text{FITC}}$ . (A)  $n = 30$ ,  $76.8 \mu\text{m} \times 9 \mu\text{m}$ . (B)  $n = 60$ ,  $76.8 \mu\text{m} \times 24.5 \mu\text{m}$ . (C)  $n = 90$ ,  $76.8 \mu\text{m} \times 32.1 \mu\text{m}$ . (D)  $n = 110$ ,  $76.8 \mu\text{m} \times 38.1 \mu\text{m}$ .

La figure 5.6 présente les épaisseurs mesurées de ces films en fonction de  $n$ . Pour chaque mesure, la précision est estimée à  $\pm 0.5 \mu\text{m}$ .

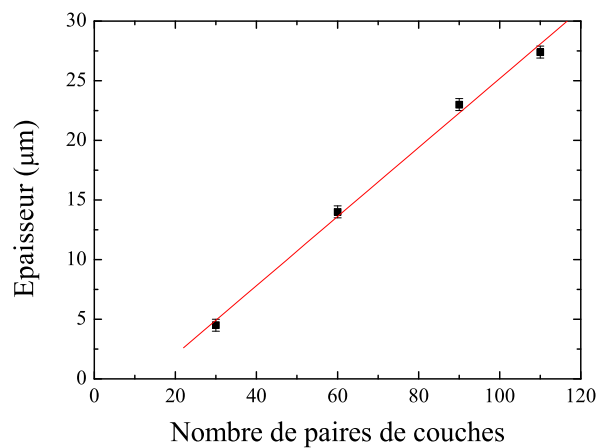


FIG. 5.6 – Évolution de l'épaisseur de  $(\text{HA}/\text{PLL})_n$  mesurée sur les images CLSM de sections en  $z$ . L'écart type est de  $\pm 0.5 \mu\text{m}$ , incertitude de l'appareil selon l'axe  $z$ .

La figure 5.6 montre que, pour  $n \geq 30$ , la croissance d'un film  $(\text{HA}/\text{PLL})_n$  est linéaire.

Cette expérience confirme ainsi que ni le procédé de construction du film, ni le séchage ne sont à l'origine de la transition entre croissance exponentielle et linéaire.

La présence de cette transition est donc une propriété intrinsèque à la construction d'un film multicouche de type HA/PLL.

### 5.3.3 Morphologie de $(\text{HA}_x/\text{PLL}_y)_n$

La caractérisation de la morphologie à l'état hydraté des films multicouches de type HA/PLL construits par trempage a été réalisée par Picart *et al.* Cette étude montre que l'augmentation de la rugosité en fonction du nombre de dépôts n'explique pas le caractère exponentiel de la croissance [101]. Il a été observé qu'au début de la construction les films HA/PLL se présente sous la forme de gouttelettes dispersées sur l'ensemble de la surface du substrat. La coalescence de ces structures qui intervient lorsque le nombre de couches déposées augmente,  $n \geq 8$ , donne naissance à film homogène dont la rugosité évolue peu par la suite. Se peut-il qu'un tel réarrangement de la multicouche soit à l'origine de la transition observée entre croissance exponentielle et linéaire qui se situe entre 10 et 12 paires de couches ? L'évolution de la morphologie d'un film  $(\text{HA}_{15s}/\text{PLL}_{6s})_n$  sec, dans les conditions de mesures par ellipsométrie, autour de la zone de transition de croissance a été observée par AFM. La figure 5.8 présente les images de hauteurs réalisées sur des parties déchirées de la multicouche pour des valeurs de  $n$  égales à : 6, 8, 10 et 12.

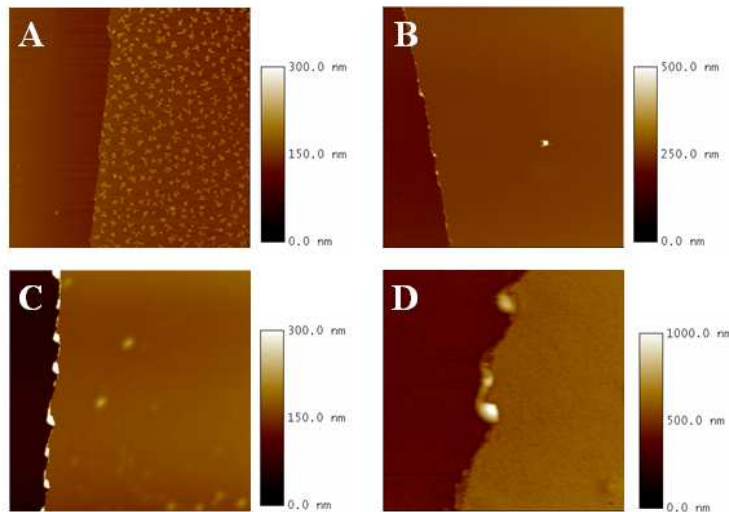


FIG. 5.7 – Images AFM de parties déchirées de films  $(\text{HA}_{15s}/\text{PLL}_{6s})_n$ . (a)  $n = 6$ . (b)  $n = 8$ . (c)  $n = 10$ . (d)  $n = 12$ .

La figure 5.7 représente l'évolution des profils de sections réalisés pour chacune des images précédentes.

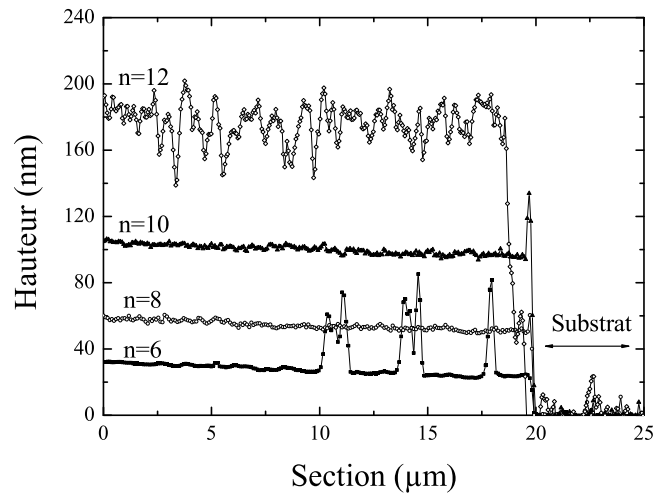


FIG. 5.8 – Évolution des profils de sections de  $(\text{HA}/\text{PLL})_n$  pour  $n = 6, 8, 10$  et  $12$  obtenus à partir des images AFM de la figure 5.7. (■)  $n = 6$ . (○)  $n = 8$ . (▲)  $n = 10$ . (◇)  $n = 12$ .

Contrairement à Picart *et al.* pour des conditions bien différentes, le film présente une structure homogène sur la surface du substrat dès le dépôt de la 6<sup>ième</sup> paire de couches. On notera pour le film constitué de 6 paires de couches, la présence de micro-domaines de cristallisation du sel (provenant de la solution de NaCl utilisée pour les rinçages et la dissolution des polyélectrolytes). La rugosité des films reste, en outre, très faible quel que soit le nombre de dépôts, inférieure à 10 % de l'épaisseur totale du film. Par conséquent, un changement de morphologie du film ne peut expliquer la présence de la transition exponentielle/linéaire observée lors de la construction. Il semble même que l'étape de séchage de la multicouche induise la formation du film homogène. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons observé l'influence du séchage sur la structure du film. Des films  $(\text{HA}_{15s}/\text{PLL}_{6s})_n$  ont été conservés dans la solution de NaCl à 0.15 M après leur construction jusqu'à leur observation par AFM. Ces images sont présentées par la figure 5.9. Aucun film homogène n'est obtenu pour un nombre de paires de couches  $n < 10$ . C'est seulement lorsque  $n \geq 12$  que cette structure est enfin atteinte, à l'image des observations de Picart *et al.* [101]. Or, après séchage, on sait que ces films ont tous une morphologie de film homogène (figure 5.7). Le séchage induit probablement la coalescence de ces structures, pour  $n < 10$ , qui conduit ainsi un film homogène.

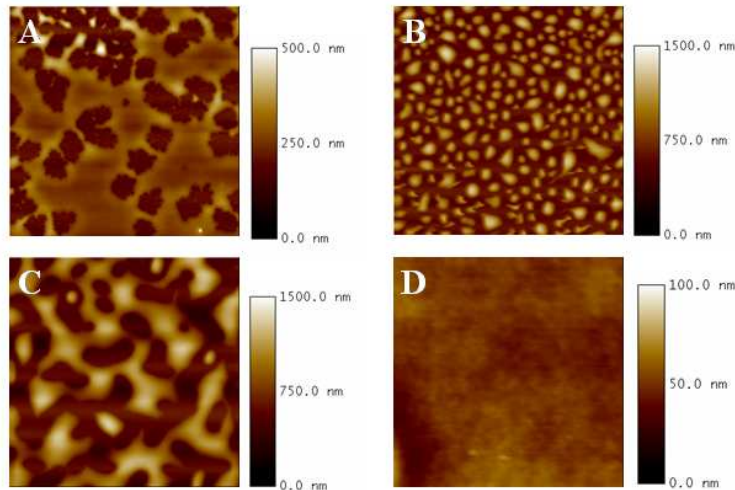


FIG. 5.9 – Images AFM de parties déchirées de films  $(\text{HA}_{15s}/\text{PLL}_{6s})_n$  jamais séchés. (a)  $n = 6$ . (b)  $n = 8$ . (c)  $n = 10$ . (d)  $n = 12$ .

De plus, l'effet du séchage sur la réalisation d'un film homogène semble irréversible. En effet, lors d'une étape de réhydratation, aucun processus de démouillage n'est observé. La multicouche subit alors un gonflement de 400 % de son épaisseur par rapport à son état sec (figure 5.10) et conserve sa structure de film homogène.

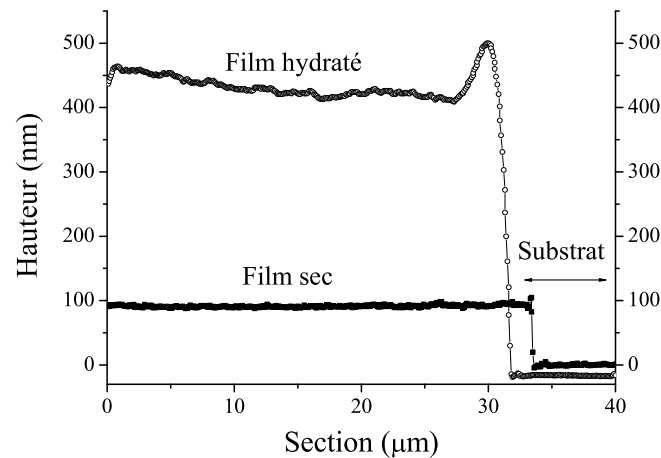


FIG. 5.10 – Evolution du profil de section d'un film  $(\text{HA}_{15s}/\text{PLL}_{6s})_8$  lors d'une étape de réhydratation. (■) film sec, (○) film hydraté.

Ces observations ont été faites sur de nombreux autres films construits pour des conditions différentes de nébulisation, temps de nébulisation et concentrations des solutions de polyélectrolytes. Elles ont donc un caractère très général.

### 5.3.4 Diffusion de la PLL dans le film

Le modèle proposé par Lavalley *et al.* [84, 102] afin de rendre compte de la croissance exponentielle d'un film multicouche de type HA/PLL s'appuie sur la diffusion de la PLL "dans" et "hors" de toute l'épaisseur du film lors de sa construction. L'observation d'une croissance linéaire au cours de la construction de ce type de film n'est pas en contradiction avec ce modèle de diffusion. En effet, la linéarité peut être la conséquence d'une diffusion partielle de la PLL dans le film. Nous avons tenté de vérifier si c'était le cas ici.

Tout d'abord, nous avons observé directement le phénomène de diffusion de la PLL par CLSM dans un film (HA/PLL)<sub>80</sub>-HA en déposant sur celui-ci de la PLL<sup>FITC</sup> préparée à partir du même lot que celui utilisé lors de la construction du film. La PLL<sup>FITC</sup> a été déposée pendant une minute environ sur la surface du film. Le film a été ensuite rincé et l'image d'une section réalisée moins de 4 minutes après le dépôt de la PLL<sup>FITC</sup>. On obtient ainsi une image (figure 5.11) de la zone de la multicouche sur laquelle a diffusé la PLL marquée.

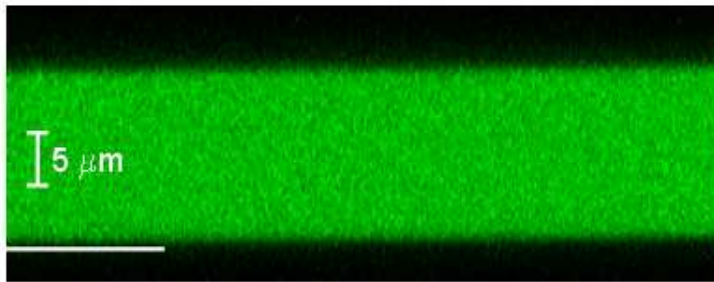


FIG. 5.11 – (HA/PLL)<sub>80</sub>-HA/PLL<sup>FITC</sup>. L'épaisseur du film est de 18  $\mu m$ . Le trait blanc indique la position de la lamelle de verre. La taille de l'image est 76.8  $\mu m \times 29.8 \mu m$ . Cette image est obtenue moins de 4 minutes après le dépôt de la PLL<sup>FITC</sup> sur le film.

Cette image confocale montre qu'en moins de 4 minutes la PLL<sup>FITC</sup> a diffusé uniformément dans un film de 80 paires de couches d'épaisseur 18  $\mu m$ . La PLL<sup>FITC</sup> a donc bien la possibilité de diffuser dans le film sur toute son épaisseur alors que le régime de croissance linéaire est atteint.

Une seconde technique complémentaire à la CLSM a été utilisée pour caractériser la nature du processus de diffusion dans les films : la spectroscopie optique par guide d'onde, OWLS. En effet, dans le modèle de diffusion (voir partie 1 page 26), on distingue deux populations de PLL qui peuvent diffuser avec des vitesses différentes dans le film : la PLL *libre* et la PLL *d'échange*. Or, seule la PLL *libre* participe à la construction du film. L'observation par CLSM de la diffusion homogène de la PLL<sup>FITC</sup> dans le film ne permet pas de différencier ces deux populations. On ne connaît donc pas le comportement diffusif

de la PLL *libre*. À l'aide de la technique du OWLS, lorsqu'un film atteint une épaisseur supérieure à la longueur de pénétration de l'onde évanescente, la valeur de l'indice de réfraction du film ne peut subir de modification que si le processus de construction continue à modifier la structure des premières couches déposées sur le guide. Dans ce domaine et pour le cas de films multicouches de type HA/PLL, le signal devient cyclique (figure 5.12). L'évolution d'un tel signal a déjà été étudiée et interprétée par Lavalle *et al.* comme une preuve de la diffusion de la PLL *libre* dans les films [84]. En effet, l'indice de réfraction du film ne peut pas être sensible à la PLL appartenant à la population d'échange, puisque celle-ci ne modifie pas *a priori* la structure de la multicouche. L'indice est donc seulement sensible aux modifications induites par la diffusion de la PLL *libre*. La technique du OWLS semble offrir la possibilité de discriminer ces deux populations. L'évolution de l'indice de réfraction effectif pour l'onde transverse magnétique,  $N_{TM}$ , en fonction du temps de construction, est proposée figure 5.12 dans le cas d'un film (HA/PLL)<sub>24</sub>.

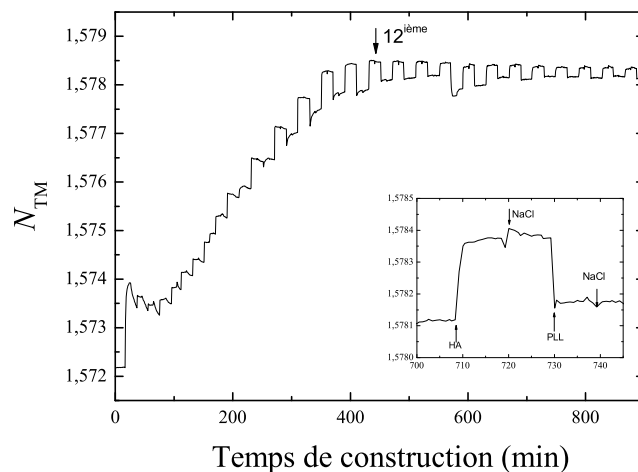


FIG. 5.12 – Évolution du signal  $N_{TM}$  en fonction du temps lors de la construction d'un film (HA/PLL)<sub>24</sub>. Chaque étape, dépôt des polyelectrolytes ou rinçage dure 10 minutes.

L'épaisseur du film dépasse la profondeur de pénétration de l'onde évanescente à partir de la 11<sup>ième</sup> paire de couches (apparition d'un plateau). Toutefois, des variations de l'indice de réfraction effectif  $N_{TM}$  accompagnent encore chaque dépôt au-delà de la valeur de la longueur de pénétration. L'encadré de la figure 5.12 propose un agrandissement de la courbe de la construction à la 18<sup>ième</sup> paire de couches. Bien qu'une atténuation du signal soit visible, il indique néanmoins que les couches les plus profondément enfouies continuent à être sensibles aux différentes étapes de dépôt en surface du film, même quand le domaine de croissance linéaire est atteint.

### 5.3.5 Influence des temps de nébulisation et des débits des polyélectrolytes

L'utilisation d'un procédé de nébulisation lors de la construction d'un film multicouche permet de plus d'étudier l'influence de paramètres propres à ce procédé : le temps de nébulisation,  $^{PE}\tau_s$ , et le débit de polyélectrolytes,  $Q_{PE}$ . L'influence de ces facteurs sur la croissance de films  $(HA_x/PLL_y)_n$  a donc été étudiée.

Des séries de constructions pour une valeur constante de  $^{HA}\tau_s$  (resp.  $^{PLL}\tau_s$ ) et un temps de  $^{PLL}\tau_s$  (resp.  $^{HA}\tau_s$ ) compris entre 3 s et 24 s par pas de 3 s ont été caractérisées. À un temps donné  $^{HA}\tau_s$  (resp.  $^{PLL}\tau_s$ ) correspondent 5 constructions qui se distinguent par la valeur de  $^{PLL}\tau_s$  (resp.  $^{HA}\tau_s$ ). La figure 5.13 représente la série  $(HA_{15s}/PLL_y)_n$ . La concentration de HA est fixée à 0.003 mol/L et celle de la PLL, 10 fois plus faible, est de  $3 \times 10^{-4}$  mol/L. Pour ces conditions de concentrations et de temps de nébulisation, la quantité de matière de HA nébulisée est toujours au moins 10 fois supérieure à la valeur maximale de la quantité de PLL nébulisée sur la surface pendant une étape de dépôt. On est dans une situation d'excès en HA.

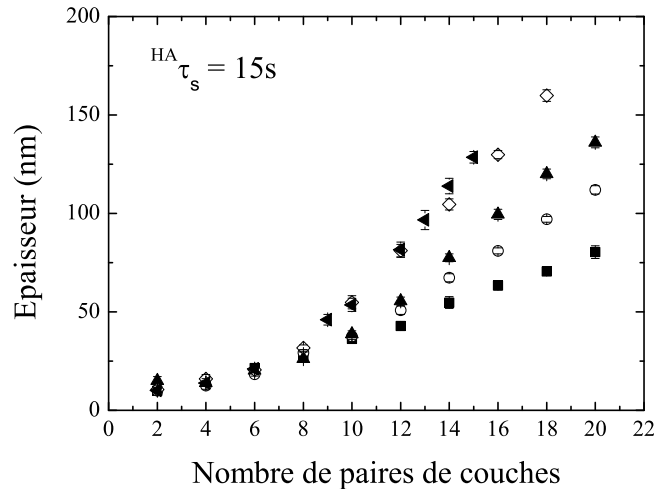


FIG. 5.13 – Croissance de films  $(HA_{15s}/PLL_y)_n$  pour différents temps  $^{PLL}\tau_s$ . (■) 3 s. (○) 6 s. (▲) 9 s. (◇) 12 s. (◄) 15 s.  $[HA] = 0.003$  mol/L et  $[PLL] = 3 \times 10^{-4}$  mol/L.

Il apparaît que si dans le domaine de croissance exponentielle toutes les constructions sont équivalentes, l'incrément d'épaisseur dans le domaine linéaire,  $\Delta d$ , dépend par contre fortement du temps de nébulisation et donc de la quantité de PLL apportée sur la surface pendant une étape de dépôt. Observons maintenant le cas inverse où la PLL est en excès par rapport au HA. La figure 5.14 représente la série  $(HA_{3s}/PLL_y)_n$  pour des concentra-

tions en solutions de HA et de PLL égales à 0.003 mol/L. Dans ce cas la PLL est en excès à partir de  ${}^{PLL}\tau_s = 6$  s.

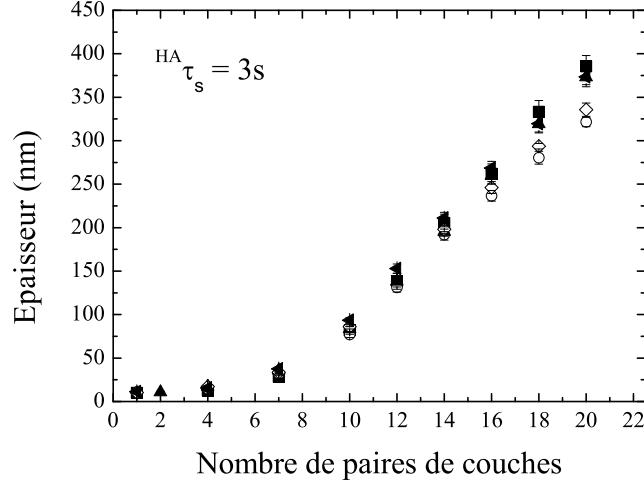


FIG. 5.14 – Croissance de films  $(\text{HA}_{3s}/\text{PLL}_y)_n$  pour différents temps  ${}^{PLL}\tau_s$ . (■) 3 s. (○) 6 s. (▲) 9 s. (◇) 12 s. (◄) 15 s.  $[\text{HA}] = 0.003$  mol/L et  $[\text{PLL}] = 0.003$  mol/L.

On remarque que la variation du temps de nébulisation de la PLL,  ${}^{PLL}\tau_s$ , n'influence plus la pente,  $\Delta d$ , dans le domaine linéaire. Il y a visiblement un phénomène de saturation.

Ces séries de constructions ont également été réalisées pour un certain nombre de couples de concentrations et pour le cas symétrique à celui présenté ici :  ${}^{PLL}\tau_s$  fixe et  ${}^{HA}\tau_s$  variable. Les figures 5.15 et 5.16 présentent les valeurs de  $\Delta d$  mesurées dans le régime de croissance linéaire correspondant aux séries de films  $(\text{HA}_{15s}/\text{PLL}_y)_n$  et  $(\text{HA}_x/\text{PLL}_{9s})_n$  et pour 3 concentrations de la solution du polyélectrolyte dont le temps de nébulisation est variable. Pour ces séries, le polyélectrolyte dont le temps de nébulisation était fixe était en excès par rapport à celui dont le temps nébulisation était variable.



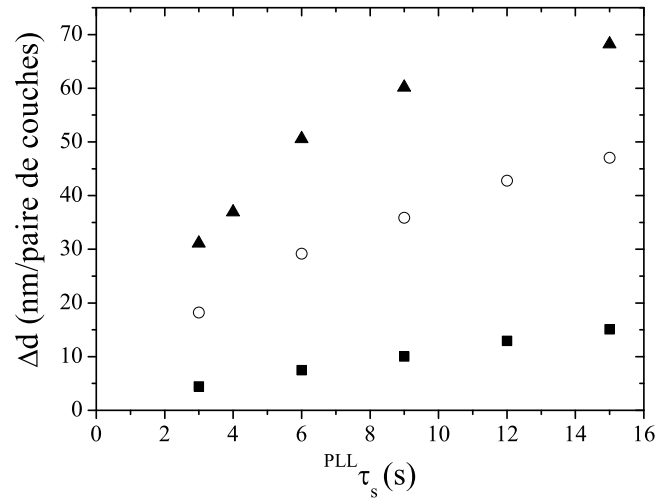


FIG. 5.15 – Évolution de  $\Delta d$  pour  $(HA_{15s}/PLL_y)_n$ . La concentration de la solution de HA est maintenue constante à 0.003 mol/L. Les symboles indiquent les différentes valeurs de [PLL] (■)  $3 \times 10^{-4}$  mol/L, (○) 0.0015 mol/L et (▲) 0.003 mol/L.

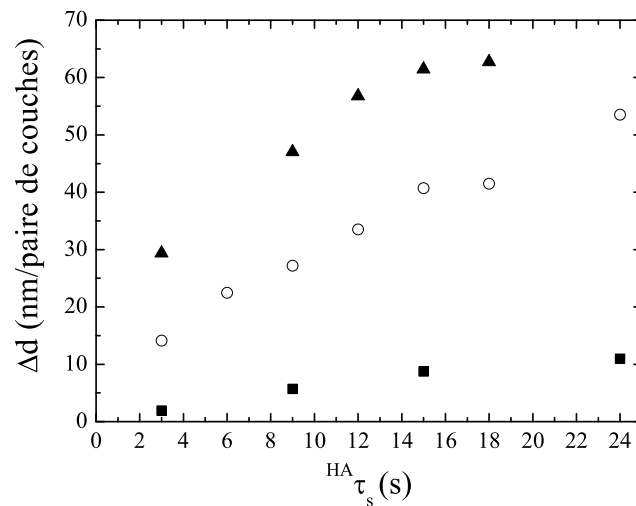


FIG. 5.16 – Évolution de  $\Delta d$  pour  $(HA_x/PLL_{9s})_n$ . La concentration de la solution de PLL est maintenue constante à 0.003 mol/L. Les symboles suivant indiquent les différentes valeurs de [HA] (■)  $3 \times 10^{-4}$  mol/L, (○) 0.0015 mol/L et (▲) 0.003 mol/L.

Dans les deux cas, la variation de  ${}^{PLL}\tau_s$  ou de  ${}^{HA}\tau_s$ ,  $\Delta d$  varie linéairement lorsque le polyélectrolyte, dont le temps de nébulisation est fixe, est en large excès. Lorsque les

concentrations sont comparables, la variation  $\Delta d$  en fonction du temps de nébulisation devient moins importante jusqu'à atteindre une zone de saturation, cas de  $(\text{HA}_{15s}/\text{PLL}_{9s})_n$  et  $(\text{HA}_{18s}/\text{PLL}_{9s})_n$  pour  $[\text{HA}] = [\text{PLL}] = 0.003 \text{ mol/L}$  où  $\Delta d$  sature à 60 nm/paire de couches. En particulier, dans le cas de l'égalité des concentrations des solutions,  ${}^{PLL}\tau_s$  ou  ${}^{HA}\tau_s$  ont peu d'influence sur  $\Delta d$  quand ils augmentent.

On remarquera également que pour toutes les conditions explorées, la transition entre la croissance exponentielle et la croissance linéaire se situe entre 10 et 12 paires de couches et pour une épaisseur de film comprise entre 150 et 200 nm (voir figures 5.13 et 5.14). De plus, il semble qu'il n'y ait pas d'équivalence entre le temps de nébulisation et la concentration des solutions de polyélectrolytes. La quantité de matière nébulisée n'est donc pas un paramètre auquel les constructions peuvent être réduites comme dans le cas de la nébulisation simultanée pour le système PGA/PAH.

## 5.4 Discussion

En 2003, Hübsch *et al.* ont observé une transition entre croissance exponentielle et croissance linéaire lors de la construction de films multicouches à partir de PAH et d'un mélange de PGA et PSS [61]. Comme il a été souligné plus haut, cette transition est de nature différente de celle observée dans cette étude, puisqu'elle se produit avec une rupture de pente ce qui n'est pas le cas pour les films de type HA/PLL réalisés ici. Plus récemment, Salomäki *et al.* [106] ont mis en évidence la présence d'une transition entre une croissance exponentielle et une croissance linéaire avec continuité tangentielle, lors d'une étude de la croissance d'un film multicouche de type PSS/PDADMAC, en fonction de la température de travail. Dans les deux cas, l'hypothèse avancée pour expliquer la transition repose sur la diffusion partielle dans le film de l'espèce diffusante lorsque la multicouche atteint une certaine épaisseur. Lorsque l'épaisseur du film dépasse cette valeur critique, les dimensions de la zone sur laquelle le mécanisme de croissance par diffusion a lieu deviennent constantes. La croissance du film est alors linéaire. Ce phénomène peut avoir plusieurs origines.

Une première origine, proposée par Hübsch *et al.*, repose sur le fait que la vitesse de pénétration de l'espèce diffusante dans le film ainsi que les temps d'adsorption ont des valeurs finies. Par conséquent pour un temps d'adsorption donné, il existe toujours une distance limite sur laquelle la PLL peut diffuser dans le film.

Salomäki *et al.* ont émis une seconde hypothèse pour expliquer l'origine de ce phénomène. Les auteurs proposent l'apparition d'une zone de restructuration dans le film imperméable à la diffusion de l'espèce diffusante. Le schéma suivant illustre cette hypothèse.

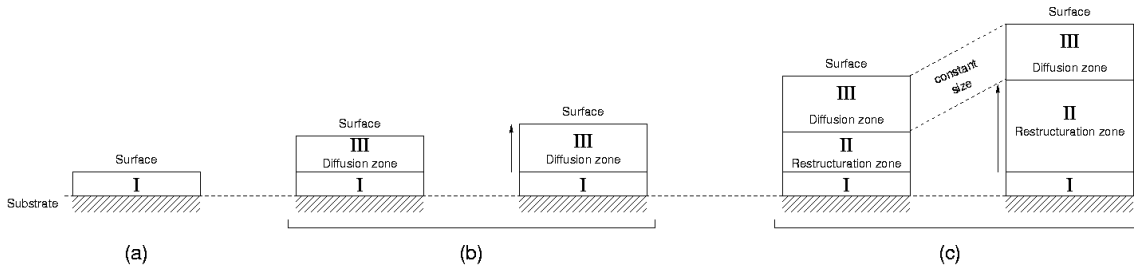


FIG. 5.17 – Modèle de diffusion partielle basé sur la restructuration du film

Le dépôt des premières paires de couches est d'abord guidé par l'interaction avec le substrat, zone (I). Au delà de la construction de ces couches, le mécanisme de diffusion se met en place et la croissance du film devient exponentielle, zone (III). Cette zone (III) croît jusqu'à l'apparition d'une zone de restructuration dans les couches les plus profondément enfouies du film. Ces couches restructurées sont alors inaccessibles à l'espèce diffusante. Cette zone de restructuration est la zone (II). À partir de là, la taille de la zone (III) ne croît plus, la diffusion est limitée à un domaine de dimension constante et la croissance du film est linéaire. Le domaine (II) est alors le seul qui croît en épaisseur.

*Les résultats portant sur la construction des films multicouches de type HA/PLL observés dans cette étude permettent-ils de conforter l'un ou l'autre de ces mécanismes ?*

Dans notre cas, il apparaît que la présence d'une diffusion partielle de la PLL ne peut pas être liée à un temps de contact trop court entre les solutions de polyélectrolytes et le film. Toutes les constructions, qu'elles soient réalisées par nébulisation ou par trempage, montrent que l'augmentation du temps d'adsorption ne s'accompagne pas d'un déplacement de la position de la transition entre la croissance exponentielle et la croissance linéaire vers un nombre plus élevé de couches déposées. Or, cette transition se produit toujours après le dépôt de 10 à 12 paires de couches et lorsque l'épaisseur des films se situe entre 150 et 200 nm, pour tous les films construits quel que soit le procédé de construction (nébulisation ou trempage). On peut donc écarter l'hypothèse de Hübsch *et al.*.

La seconde hypothèse est basée sur la formation dans le film d'une zone de restructuration étanche à la diffusion de la PLL. La présence de cette zone de restructuration peut être due à des réarrangements induits par les nombreux cycles de diffusion de la PLL dans les couches déjà existantes. En effet, ce processus peut aboutir à une densification des couches les plus profondes, celles qui ont subi le nombre le plus important de cycles d'entrée et de sortie de la PLL. Un tel phénomène est compatible avec la présence d'une transition entre une croissance exponentielle et une croissance linéaire pour un nombre donné de couches. N'ayant pu déterminer si la transition intervenait pour une épaisseur de film critique ou un nombre donné de couches, nous ne pouvons exclure aucune de ces deux possibilités. Par conséquent, les résultats obtenus en ellipsométrie sont en accord avec ce

modèle de restructuration.

L'observation des propriétés de diffusion de la PLL dans les films peuvent-ils également être en accord avec la présence d'une zone de restructuration ? De prime abord, les résultats de CLSM paraissent en opposition avec l'hypothèse de restructuration puisque la diffusion de la PLL sur toute l'épaisseur d'un film de 80 paires de couches et de 18  $\mu m$  d'épaisseur est rapide et uniforme. Si une zone de restructuration étanche à la diffusion de la PLL était présente dans les films soit la diffusion de la PLL<sup>FITC</sup> serait limitée à une partie du film, soit au moins une inhomogénéité de fluorescence suivant l'épaisseur du film serait observée. Ce n'est pas le cas ici. Toutefois, cette diffusion uniforme peut s'expliquer par la présence des deux populations de PLL qui diffusent dans le film. La PLL *libre* participe à la croissance du film dans le processus de diffusion alors que la PLL *d'échange* non. Cependant, cette dernière peut tout de même diffuser dans le film par un processus d'échange/reptation des chaînes de PLL qui font déjà partie de la structure du film. Un tel phénomène d'échange a déjà été mis en évidence par Boulmedais *et al.* [14]. Cet échange se met certainement en place dès la diffusion de la PLL *libre* dans les premières couches situées à la surface du film. Il peut être rapide comme l'indique les résultats des expériences de FRAP effectuées par Picart *et al.* [102]. Les chaînes de PLL qui sont fortement liées dans les films présentent un coefficient de diffusion de l'ordre de  $10^{-9}$  -  $10^{-10}$   $cm^2/s$ . Ainsi la présence de cette population peut occulter, par le biais de sa diffusion rapide, une possible diffusion de la PLL *libre* limitée à une partie du film. En effet, si la PLL *d'échange* diffuse rapidement, son comportement va tendre à homogénéiser la répartition de la PLL<sup>FITC</sup> qui peut ainsi apparaître entièrement et uniformément marqué. L'observation de la diffusion rapide de la PLL<sup>FITC</sup> dans toute l'épaisseur d'un film de 80 paires de couches ne permet donc pas de rejeter le modèle de restructuration.

De même, les observations par OWLS indiquent que le dépôt de PLL à la surface du film induit un changement de structure dans les couches les plus profondes. Cette variation s'effectue sur une durée inférieure à deux mesures successives qui est environ de 40 s, et cela même lorsque le film dépasse les 20 paires de couches soit pour une épaisseur de 3 à 4  $\mu m$ . Si on suppose que les modifications de l'indice de réfraction des couches les plus profondes sont dues à la diffusion de la PLL *libre*, elles indiquent alors que cette dernière population a la possibilité de diffuser dans toute l'épaisseur, même quand le film croît linéairement. L'hypothèse d'une zone de restructuration limitant l'épaisseur sur laquelle la PLL *libre* est susceptible de diffuser ne semble plus valide. Cependant, à l'instar des expériences de CLSM, les observations réalisées par OWLS peuvent être également interprétées de manière différente. La diffusion de la PLL *libre*, même limitée en surface, peut entraîner des effets conduisant à des modifications à longue portée dans le film jusque dans les couches les plus profondes. En effet, la diffusion de la PLL *libre* engendre des variations de

concentrations des contre-ions présents au sein des films. Ces variations de concentrations peuvent à leur tour provoquer un phénomène rapide de gonflement/dégonflement qui influence la structure du film et donc ses propriétés optiques.

Les résultats des expériences de diffusion ne permettent pas de réfuter l'existence d'une zone de restructuration qui restreint le domaine de diffusion de la PLL *libre* dans les films. Cette dernière hypothèse reste donc plausible. Par conséquent, les résultats concernant l'influence des paramètres de la nébulisation, temps de nébulisation et débits des polyélectrolytes,  $^{PE}\tau_s$  et  $Q_{PE}$ , sur la construction des films sont discutés à la lumière de cette théorie. La présence d'une zone de restructuration qui s'oppose à la diffusion de la PLL *libre* dans tout le film limite les dimensions de la zone constituant le réservoir de cette espèce nécessaire à la complexation du HA, zone (III). La quantité de PLL *libre* pouvant être contenue dans cette zone d'épaisseur  $d_{III}$  est proportionnelle à  $d_{III} \times c_{PLL}^{libre}$  avec  $c_{PLL}^{libre}$  la concentration en PLL *libre* dans la zone (III). Cette concentration  $c_{PLL}^{libre}$  dépend non seulement de la concentration de la solution de PLL utilisée pour la construction du film,  $[PLL]$ , mais également de son temps de nébulisation,  $^{PLL}\tau_s$ . En effet, la concentration de la solution de PLL va définir la valeur maximale de  $c_{PLL}^{libre}$  qui peut être atteinte dans la zone (III) en raison de la présence de l'équilibre de concentration existant entre les deux formes : libres et complexées. Cette valeur limite est notée  $c_{PLL}^{libre}([PLL])$ . Le temps de nébulisation,  $^{PLL}\tau_s$ , va imposer la quantité de PLL *libre* apportée dans cette zone au cours d'une étape de dépôt et donc assurer son remplissage. De même, la quantité de chaînes de HA qui peuvent être complexées par la sortie de la PLL est limitée d'une part par l'épaisseur finie du réservoir de PLL *libre* et d'autre part par l'efficacité de la complexation de la PLL par le HA. Ainsi, l'épaisseur  $d_{III}$  atteint une valeur maximale. La présence de ces bornes entraîne automatiquement une valeur limite de l'incrément d'épaisseur du film,  $\Delta d$ , dans le domaine linéaire. L'augmentation des temps de nébulisation de HA et de PLL pour un couple de concentrations donné aboutit à un plateau pour  $\Delta d$  pour lequel le réservoir est au maximum de sa capacité. Celui-ci est d'autant plus vite atteint que les concentrations des solutions de polyélectrolytes utilisées sont importantes. C'est le cas, en particulier, pour la série de films construits pour  $(HA_{15s}/PLL_y)_n$  pour des concentrations des deux solutions de polyélectrolytes égales toutes deux à 0.003 mol/L. La valeur limite de  $\Delta d$  est alors proche de 60 nm/paire de couches.

Enfin, la vitesse de diffusion de la PLL *libre* dans la zone (III) est également influencée par la concentration  $[PLL]$  et le gradient en concentration en PLL *libre* qui s'établit dans le film au contact de la solution de PLL. En raison de la complexité des phénomènes de diffusion, la relation qui lie la vitesse de diffusion et la concentration en PLL *libre* n'est sans doute pas linéaire. En raison de cette non linéarité, il paraît peu probable que les quantités de matière nébulisée  $^{PE}\tau_s \times Q_{PE}$  soient les paramètres uniques régissant la

construction. Il n'y a donc pas, *a priori*, équivalence entre le temps de nébulisation et le débit en terme de quantité de matière des polyélectrolytes nébulisés.

## 5.5 Conclusion

En caractérisant des films multicouches de type HA/PLL sur un nombre important de paires de couches de dépôts il a été possible d'observer la présence d'une transition entre une phase de croissance exponentielle et une phase de croissance linéaire. Les différentes expériences réalisées démontrent que cette transition est une propriété intrinsèque de la construction. En outre, l'existence d'une transition semble être une règle générale pour la plupart des systèmes à croissance exponentielle diffusive comme en témoignent les résultats obtenus pour le système PGA/PAH par Michel *et al.* [95] et ceux observés au laboratoire pour un film de type HA/PAH (figure 5.18).

Connaissant les propriétés de diffusion de la PLL dans les films HA/PLL, nous avons discuté de l'existence d'une possible diffusion partielle de la PLL dans les films qui pourrait expliquer le comportement singulier de leur croissance. L'indépendance de la position du point de transition en fonction des différents temps de nébulisation ou de trempage indique que la transition exponentielle/linéaire ne peut avoir une origine cinétique.

La seconde origine avancée repose sur la croissance d'une zone de restructuration dans le film, zone dans laquelle la diffusion de la PLL *libre* participant à la construction du film serait impossible. Les expériences visant à l'observation du comportement de diffusion de la PLL *libre* n'ont pas permis d'apporter une réponse quant à la présence d'une telle région. En particulier, nous nous sommes heurtés à des problèmes de non discrimination des différentes populations de PLL pouvant pénétrer dans le film. En conclusion, on peut tout de même souligner ici les progrès accomplis dans le cadre des connaissances portant sur les films dans lesquels au moins un des deux polyélectrolytes a la possibilité de diffuser "dans" et "hors" du film. Malgré l'observation d'un régime de croissance linéaire, le processus de diffusion reste le moteur de la construction dans ce type de films. Or, la diffusion des polymères est un phénomène qui dépend de leurs masses moléculaires. Nous avons donc poursuivi l'étude de ces films multicouches de type HA/PLL en fonction de ce paramètre afin de compléter d'une part nos observations mais surtout dans l'espoir de modifier le comportement diffusif de la PLL *d'échange* afin de pouvoir démontrer l'existence ou non d'une zone de restructuration dans ces films.

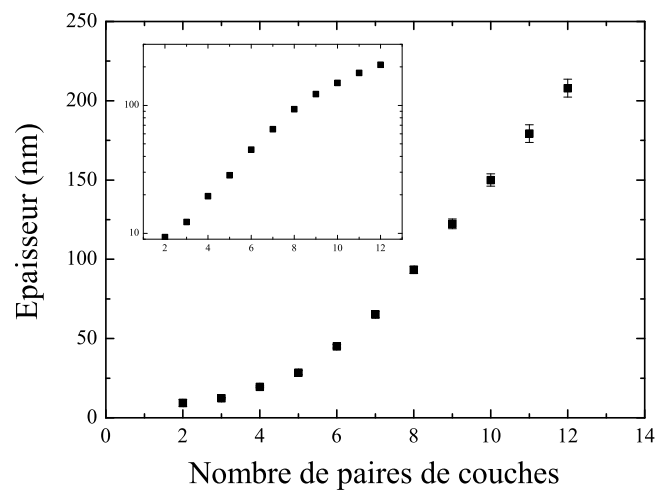


FIG. 5.18 – Construction  $(\text{HA}_{3s}/\text{PAH}_{3s})_n$ . Les concentrations des solutions des deux polyélectrolytes sont toutes les deux égales à 0.003 mol/L

*“Des concepts que j’ai développés, il n’y en a sans doute pas un seul qui demeurera et je ne suis pas sûr en général d’avoir été sur la bonne voie.”*

Albert Einstein,

## 6. Influence des masses moléculaires en poids de HA et de PLL sur la construction d’un film multicouches de HA/PLL

### 6.1 Introduction

L’étude proposée dans cette partie traite de l’influence des masses moléculaires en poids,  $M_w$ , des polyélectrolytes sur la construction de films multicouches à croissance exponentielle diffusive. Bien que nous conservions la dénomination “*exponentielle*”, historique, elle paraît à présent impropre. En effet, il a été montré dans la partie 5 que la croissance de cette catégorie de film n’est réellement exponentielle que lors du dépôt des premières paires de couches. Au-delà d’un nombre donné de dépôts ou d’une épaisseur de film critique, la croissance devient linéaire. Ce résultat a été étudié dans la partie précédente pour les films de type HA/PLL réalisés à l’aide de masses moléculaires en poids de 400 kDa pour HA et 70 kDa pour PLL. La présence de cette transition a été discutée à l’aide d’un modèle proposé par Salomäki *et al.* [106] basé sur une diffusion partielle de la PLL participant au mécanisme de croissance exponentielle : la PLL *libre*. Cette diffusion partielle est attribuée à l’apparition d’une zone de restructuration imperméable dans laquelle la PLL *libre* ne peut pénétrer (figure 5.17). La formation de cette zone de restructuration est liée aux cycles de diffusion “dans” et “hors” du film de la PLL. La diffusion des polymères étant étroitement liée à leurs masses moléculaires, nous avons étudié en détails l’influence des masses moléculaires en poids de PLL et de HA sur la construction de ces films.



## 6.2 Matériels et méthodes

### 6.2.1 Polyélectrolytes et solutions

#### *Polyanion : acide hyaluronique*

Trois masses moléculaires en poids,  $M_W$ , d'acide hyaluronique, HA, ont été utilisées pour la construction des films. Un premier acide hyaluronique de  $M_W$  400 kDa, noté HA<sub>400</sub>, provient de Bioiberica (Barcelone, Espagne). Un second de  $M_W$  de 132.3 kDa (Part #80190, lot #002941), noté HA<sub>130</sub>, et un dernier de 110 kDa (Part #80080, lot #P0207-1), noté HA<sub>1100</sub>, ont été obtenus à Lifecore (Chaska, U.S.A.).

#### *Polycations*

La poly(éthylène imine), PEI, de référence Lupasol WF et de  $M_W$  25 kDa a été fournie par BASF.

Trois masses moléculaires en poids de poly(L-lysine), PLL, ont été utilisées. Ces trois lots proviennent de Sigma Aldrich. Il s'agit des PLL suivantes :

- P-7890, lot #044K5102,  $M_W$ (MALLS) = 21.5 kDa, notée PLL<sub>20</sub>
- P-2636, lot #024K5118,  $M_W$ (MALLS) = 55.7 kDa, notée PLL<sub>70</sub>
- P-1524, lot #093K5158,  $M_W$ (MALLS) = 36.18 kDa, notée PLL<sub>300</sub>

#### *Les solutions*

La solution de PEI a été obtenue par dissolution de la quantité adéquate de polymère dans l'eau Milli-Q pour obtenir une concentration de 0.06 mol/L. Les autres solutions de polyélectrolytes ont toutes été réalisées par dissolution des quantités appropriées de polyélectrolytes pour obtenir des concentrations de 0.0015 mol/L et 0.003 mol/L dans une solution de NaCl à 0.15 M.

La solution de rinçage est la solution de NaCl de concentration 0,15 M. Les films multicouches de type HA/PLL se dissolvent dans des solutions de faible force ionique et donc *a fortiori* dans l'eau Milli-Q.

### 6.2.2 Construction des films

#### *Films réalisés par nébulisation*

Le dispositif de nébulisation utilisé pour cette étude est **le dispositif automatique de nébulisation** décrit §3.4 page 62. Les conditions de pression et de débit sont :

- P = 1 bar

–  $Q_{PE} = 1200 \mu\text{L}/\text{min}$

La séquence de nébulisation est celle qui a été définie pour la construction de films multicouches pour le dispositif automatique de nébulisation avec des temps de nébulisation des polyélectrolytes fixés à 20 s chacun (voir figure 6.1)

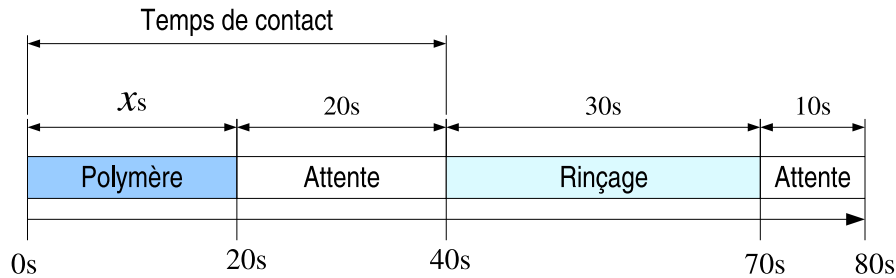


FIG. 6.1 – Séquence de dépôt d'une couche pour la construction de films multicouches par le dispositif automatique de nébulisation

### ***Films réalisés par trempage***

Les films réalisés pour des mesures ellipsométriques ont été construits par trempage manuel de 3 minutes selon le protocole de trempage décrit §2.2.3 page 35. Ceux destinés à des analyses par microscopie confocale à balayage laser, CLSM, ont été construits par le robot de trempage en utilisant des solutions de concentration égales à 0.003 mol/L et suivant le protocole qui lui est associé et décrit §2.2.3 page 35.

### ***Notations des films***

Ici le paramètre déterminant est la masse moléculaire utilisée pour la construction des films. On désignera les films, quel que soit leur mode de construction, par  $(\text{HA}_{M_W(\text{HA})}/\text{PLL}_{M_W(\text{PLL})})_n$  même si une couche de PEI est d'abord déposée sur la surface du substrat pour promouvoir l'adsorption du film.

## **6.2.3 Techniques de caractérisation**

Pour cette étude les techniques suivantes ont été utilisées :

- ellipsomètre,
- microscopie confocale à balayage laser, CLSM,
- et spectroscopie optique par guide d'onde, OWLS

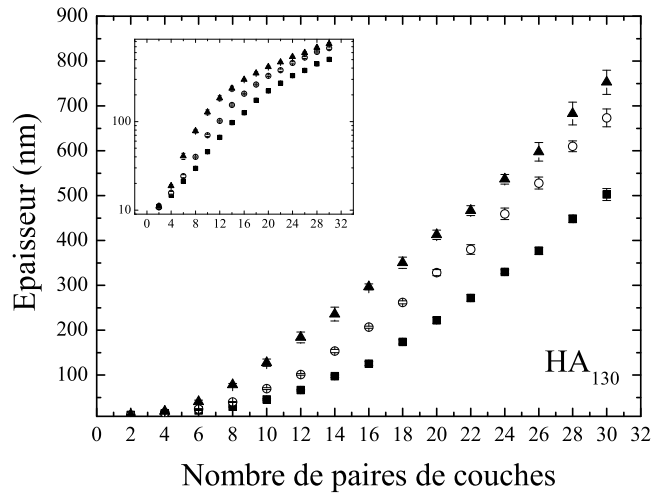
L'ensemble de ces techniques a été décrit partie 2.

## 6.3 Résultats

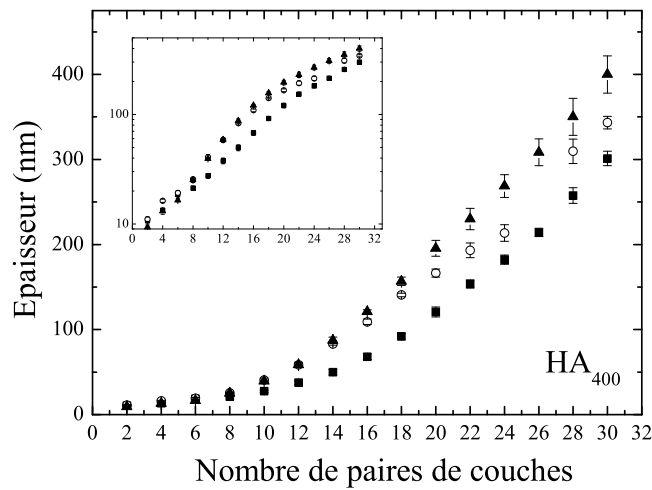
### 6.3.1 Croissance des films $(\text{HA}_{M_w(\text{HA})}/\text{PLL}_{M_w(\text{PLL})})_n$

La croissance des films  $(\text{HA}_{M_w(\text{HA})}/\text{PLL}_{M_w(\text{PLL})})_n$  correspondant à l'ensemble des 6 combinaisons possibles avec les masses de HA de 400 kDa et 130 kDa et de PLL de 20 kDa, 70 kDa et 300 kDa a été caractérisée par ellipsométrie. Les films construits avec la masse la plus élevée de HA (1 100 kDa) présentaient une rugosité si importante que les analyses ellipsométriques ont été impossibles. Cette rugosité est supposée due à la fragilité de l'édifice qui ne résiste pas lorsqu'un flux de gaz (séchage) ou de solution (construction) est appliqué sur sa surface.

Les figures 6.2(a) et 6.2(b) présentent respectivement les croissances des films  $(\text{HA}_{130}/\text{PLL}_{M_w(\text{PLL})})_{30}$  et  $(\text{HA}_{400}/\text{PLL}_{M_w(\text{PLL})})_{30}$ .



(a)



(b)

FIG. 6.2 – Influence de la masse moléculaire en poids de la PLL sur la croissance de  $(HA_{M_W(HA)}/PLL_{M_W(PLL)})_{30}$  construit par nébulisation automatique avec les masses moléculaires en poids de HA de (a)  $M_W(HA) = 130$  kDa. (b)  $M_W(HA) = 400$  kDa. Pour chacune des figures les variations de masse de PLL sont représentées par (■)  $M_W(PLL) = 20$  kDa, (○)  $M_W(PLL) = 70$  kDa et (▲)  $M_W(PLL) = 300$  kDa. Les concentrations sont  $[HA]=0.0015$  mol/L et  $[PLL]=0.0015$  mol/L.

Pour les deux masses de HA testées ici, la masse de la PLL a une influence sur la croissance exponentielle mais par contre n'en a aucune sur l'incrément d'épaisseur,  $\Delta d$ , dans le domaine de croissance linéaire.

Dans le domaine exponentiel, il semble que plus la masse de la PLL est importante plus l'exponentielle croît rapidement. Ce résultat peut s'expliquer en partie par l'encombrement croissant créé par l'augmentation de la taille des chaînes qui vont s'adsorber à la surface du film. De plus, Winnik *et al.* ont réalisé un travail similaire sur l'influence des masses moléculaires en poids de HA et de CHI utilisées pour construire des films multicouches de HA/CHI à croissance exponentielle diffusive [76]. Ces auteurs relient l'origine de la croissance exponentielle plus forte pour les masses les plus élevées à la qualité des premières paires de couches adsorbées qui amorcent la croissance du film par le mécanisme de diffusion.

De plus, on observe que la variation de  $M_W(PLL)$  permet de déplacer la position (nombre de dépôts) de la transition entre la croissance exponentielle et la croissance linéaire. Dans l'étude précédente, il avait été impossible de déterminer si la transition apparaissait soit pour un nombre donné de dépôts, soit lorsque le film atteignait une épaisseur critique. Toutes les constructions présentaient alors une transition entre 10 et 12 paires de couches pour une épaisseur de film comprise entre 150 et 200 nm. Dans le cas présent, on observe nettement que, lorsque la masse de la PLL diminue, la transition intervient pour un nombre de paires de couches déposées de plus en plus important, alors que l'épaisseur du film au moment de la transition reste constante et toujours située entre 150 et 200 nm.

Enfin, dans le domaine de croissance linéaire, l'incrément d'épaisseur semble être indépendant de la variation de  $M_W(PLL)$ . Les pentes,  $\Delta d$ , mesurées pour l'ensemble de ces films, dans ce domaine, sont présentées dans le tableau 6.1.

		$M_W(PLL)$		
		20 kDa	70 kDa	300 kDa
$M_W(HA)$	130 kDa	26.3	32.3	30.7
	400 kDa	17.2	16.1	18.5

TAB. 6.1 – Incréments d'épaisseur,  $\Delta d$ , en nm/paire de couches, de films  $(HA_{130}/PLL_{M_W(PLL)})_{30}$  et  $(HA_{400}/PLL_{M_W(PLL)})_{30}$  construits à l'aide du dispositif automatique de nébulisation, déterminés dans le domaine de croissance linéaire.

Ce tableau confirme l'indépendance de la pente de la croissance linéaire vis à vis de la

masse de la PLL. Pour une masse donnée de HA, la valeur de  $\Delta d$  varie peu en fonction de la masse de la PLL (lignes du tableau). Cette variation est de l'ordre de la reproductibilité de la mesure. Par contre, la masse de HA influence les pentes dans le domaine de croissance linéaire (colonnes du tableau). Ces incréments d'épaisseur se situent autour de 30 nm/paire de couches pour HA<sub>130</sub> et de 17 nm/paire de couches pour HA<sub>400</sub>.

Ces résultats ont été étendus au cas d'un film PGA/PAH. Pour ce système et pour les masses utilisées, la pente dans le domaine de croissance linéaire du film est indépendante des masses de PGA et de PAH. Ces constructions sont présentées en annexe (annexe B page 147).

### **6.3.2 Films avec changement des masses moléculaires en poids des polyélectrolytes au cours de la construction**

Des expériences de changement de masse de l'un des deux polyélectrolytes, HA ou PLL, au cours de la construction ont été réalisées pour déterminer l'influence de cette modification sur la croissance du film dans le domaine linéaire. Des films, pour un premier couple donné de masses ( $M_W(\text{HA})$ ,  $M_W(\text{PLL})$ ), ont été construits jusqu'à atteindre le domaine de croissance linéaire du film. Une fois ce régime atteint, l'un des deux polyélectrolytes a été remplacé par un homologue de masse différente.

#### **a) *Changement de masse moléculaire en poids de PLL, $M_W(\text{PLL})$***

La figure 6.3 montre les résultats obtenus pour la construction d'un film correspondant au changement de masse de PLL suivant :

- passage de 300 kDa à 70 kDa, soit un film  $(\text{HA}_{400}/\text{PLL}_{300})_{20} - (\text{HA}_{400}/\text{PLL}_{70})_5$ .

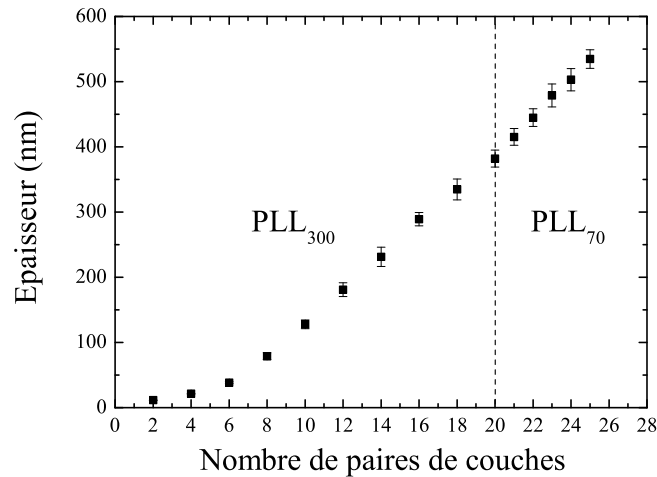


FIG. 6.3 – Construction par nébulisation d’un film HA/PLL avec changement de masse de PLL  $(HA_{400}/PLL_{300})_{20}-(HA_{400}/PLL_{70})_5$ . La ligne verticale en pointillés matérialise le changement de masse de 300 kDa à 70 kDa en PLL. Les concentrations sont  $[HA]=0.0015$  mol/L et  $[PLL]=0.0015$  mol/L.

Cette expérience montre que le changement de masse de la PLL, passant de 300 kDa à 70 kDa, au cours de la construction n’entraîne pas de modification de la pente dans le domaine de croissance linéaire. L’épaisseur déposée par paire de couches ne varie pas lors de ce changement de masse de la PLL. La valeur de la pente est de 20 nm/paire de couches. Elle est de l’ordre de grandeur de celle déterminée pour les films “purs” construits avec une seule masse de PLL ( $PLL_{20}$ ,  $PLL_{70}$  et  $PLL_{300}$ ) et avec  $HA_{400}$  (voir tableau 6.1).

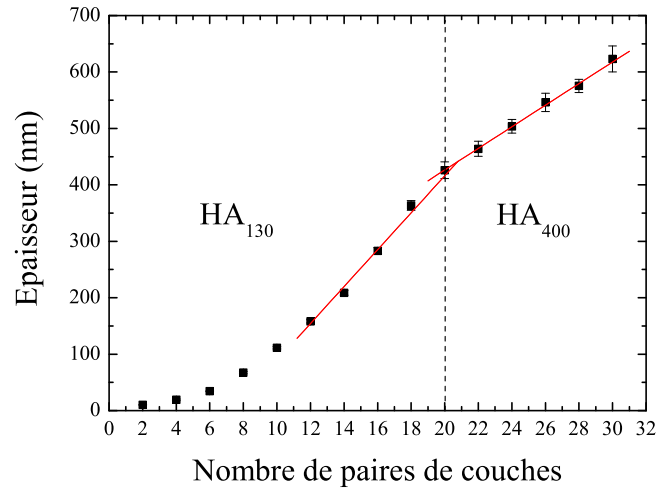
### ***b) Changement de masse moléculaire en poids de HA***

**Films réalisés par nébulisation** Les figures 6.4(a) et 6.4(b) montrent les résultats obtenus pour les constructions correspondant aux changements suivants de masse du HA :

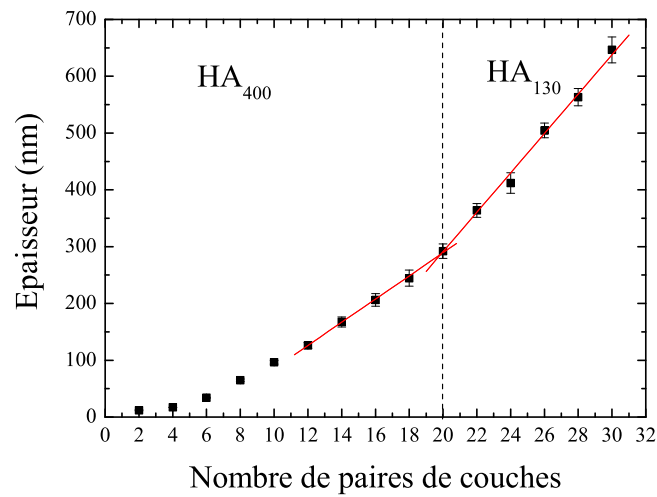
- passage de 130 kDa à 400 kDa, soit un film  $(HA_{130}/PLL_{300})_{20}-(HA_{400}/PLL_{300})_{10}$
- passage de 400 kDa à 130 kDa, soit un film  $(HA_{400}/PLL_{300})_{20}-(HA_{130}/PLL_{300})_{10}$

Lors du changement de masse du HA, la pente de la croissance linéaire est instantanément modifiée. Elle passe ainsi d’une valeur  $\Delta d_1$  pour les vingt premières paires de couches à  $\Delta d_2$  pour les dix dernières, dès le changement de masse, sans phase de transition.

Les valeurs de  $\Delta d_1$  et  $\Delta d_2$  sont présentées dans le tableau 6.2 pour les deux films étudiés.



(a)



(b)

FIG. 6.4 – Construction par nébulisation de HA/PLL avec changement de masse de HA. (a)  $(HA_{130}/PLL_{300})_{20}-(HA_{400}/PLL_{300})_{10}$ . (b)  $(HA_{400}/PLL_{300})_{20}-(HA_{130}/PLL_{300})_{10}$ . Les concentrations sont  $[HA] = 0.0015 \text{ mol/L}$  et  $[PLL] = 0.0015 \text{ mol/L}$ .



	$\Delta d_1$	$\Delta d_2$
$(HA_{130}/PLL_{300})_{20}-(HA_{400}/PLL_{300})_{10}$	32.70	19.13
$(HA_{400}/PLL_{300})_{20}-(HA_{130}/PLL_{300})_{10}$	20.39	34.66

TAB. 6.2 – Pentas,  $\Delta d_1$  et  $\Delta d_2$ , mesurées dans le cas des films construits avec un changement de masse du HA présentés figure 6.4, en nm/paire de couches.

Les valeurs de ces pentas sont identiques à celles mesurées pour les films “purs” construits avec une seule masse du HA : environ 30 nm/paire de couches pour un film construit à l’aide de  $HA_{130}$  et 17 nm/paire de couches pour un film réalisé avec du  $HA_{400}$ . Il semble donc que la croissance linéaire observée après le changement de masse de HA soit indépendante de la nature du film de HA/PLL construit en dessous.

**Films réalisés par trempage** La variation de pente induite par le changement de masse moléculaire de HA au cours de la construction a également été étudiée dans le cas de films réalisés par trempage. Le temps de trempage a été fixé à 3 minutes dans les bains de polyélectrolytes. La figure 6.5 représente la croissance d’un film  $(HA_{130}/PLL_{300})_{20}-(HA_{400}/PLL_{300})_4$  ainsi réalisé.

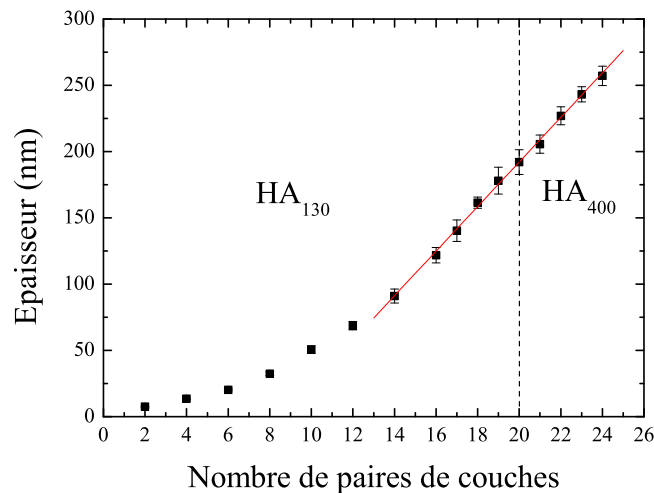


FIG. 6.5 – Construction par trempage d’un film de type HA/PLL avec changement de masse de HA :  $(HA_{130}/PLL_{300})_{20}-(HA_{400}/PLL_{300})_4$ . Le changement de masse moléculaire en poids de HA ne s’accompagne d’aucune modification de la pente,  $\Delta d$ , dans le domaine linéaire, contrairement aux films réalisés par nébulisation. Les concentrations sont  $[HA] = 0.0015$  mol/L et  $[PLL] = 0.0015$  mol/L.

Par trempage, le changement de masse de HA ne s’accompagne plus d’aucune modification

de la pente dans le domaine de croissance linéaire. L'incrément reste inchangé et sa valeur est d'environ 19 nm/paire de couches. Cette expérience de trempage met en évidence l'influence du procédé de construction sur l'incrément d'épaisseur obtenu dans le domaine de croissance linéaire.

### 6.3.3 Influence des masses moléculaires sur la diffusion de la PLL

L'ensemble des résultats décrits ici correspondent à des films de type  $(HA_{400}/PLL_{M_W(PLL)}_n)$ . Un paragraphe explique brièvement les résultats de diffusion de la PLL obtenus pour les films construits à partir de  $HA_{130}$ . De plus, en raison des difficultés rencontrées pour la construction des films avec  $HA_{1100}$ , aucune expérience de diffusion de PLL n'a été menée sur ce film.

Pour l'observation des comportements diffusifs de chacune des masses de PLL, nous avons employé la microscopie confocale à balayage laser, CLSM. Quelle que soit sa masse, la PLL a été marquée par greffage d'une sonde fluorescente : FITC (fluorescence dans le vert) ou Rhodamine (fluorescant dans le rouge). Pour la caractérisation des propriétés de diffusion des PLL, on peut distinguer deux catégories d'expériences :

- les expériences de diffusion dites “**standard**” pour lesquelles on observe la diffusion d'une PLL de même masse moléculaire en poids que celle utilisée pour la construction du film.
- les expériences de diffusion dites “**croisée**” pour lesquelles on observe la diffusion d'une PLL dans un film construit avec une masse différente de PLL.

#### a) *Expériences de diffusion standard*

Dans la partie 5, nous avons déjà étudié la diffusion d'une PLL de masse 67 kDa (même référence que la  $PLL_{70}$  utilisée dans cette étude mais lot différent) dans un film  $(HA_{400}/PLL_{70})_{80}$  (figure 5.11 page 100). La diffusion dans tout le film est rapide et la fluorescence est homogène sur l'ensemble du film. Dans les mêmes conditions d'expérimentation que celles utilisées pour la  $PLL_{70}$  et décrites §5.3.4 page 100, la diffusion d'une  $PLL_{20}^{Rho}$  dans un film  $(HA_{400}/PLL_{20})_{60}$  est présentée par la figure 6.6. Là encore, on observe une diffusion rapide, moins de 5 minutes pour diffuser dans un film de 8  $\mu m$  d'épaisseur, et une répartition homogène de la fluorescence dans le film.

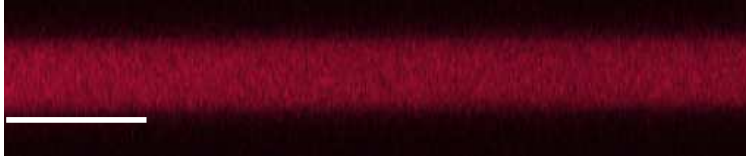
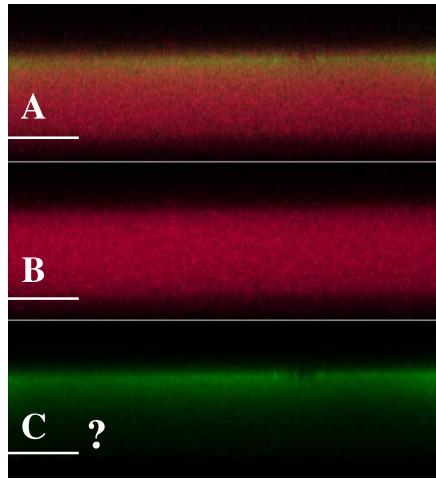
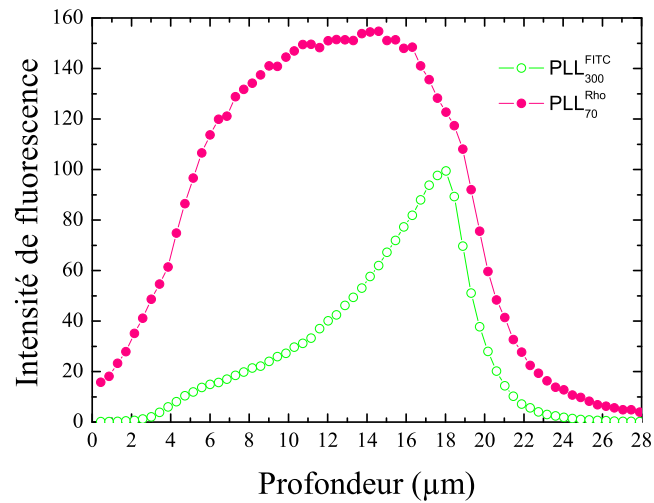


FIG. 6.6 – Image CLSM d’une section d’un film  $(HA_{130}/PLL_{20})_{60}-HA_{130}/PLL_{20}^{Rho}$ . Taille de l’image  $76.8 \mu m \times 15.6 \mu m$ . Le repère blanc indique la position de la lamelle de verre. L’épaisseur du film est d’environ  $8 \mu m$

Le comportement diffusif de la  $PLL_{300}$  requiert un peu plus de travail que les cas précédents pour les petites masses. Nous avons déposé la  $PLL_{300}^{FITC}$  sur un film  $(HA_{400}/PLL_{300})_{60}-HA_{400}$ . Après les cinq minutes nécessaires pour le rinçage et le réglage du microscope, nous avons observé le film. Contrairement aux cas des  $PLL_{20}^{Rho}$  et  $PLL_{70}^{FITC}$ , nous avons constaté la présence d’une bande de fluorescence verte d’une épaisseur plus faible que celle supposée pour le film, figure 6.7 image C (canal FITC). Pour déterminer si cette épaisseur était bien celle du film, nous avons déposé une paire de couches supplémentaire constituée de  $HA_{400}/PLL_{70}^{Rho}$ . Nous espérons, alors, que la  $PLL_{70}^{Rho}$  eût la possibilité de diffuser dans tout le film de  $(HA_{400}/PLL_{300})_{60}$ . La figure 6.7, images A et B, présente l’image confocale totale obtenue pour les deux fluorophores (FITC et Rho) et l’image de la diffusion de la  $PLL_{70}^{Rho}$  dans le film. Un profil d’intensité de fluorescence pour chacune des espèces marquées,  $PLL_{70}^{Rho}$  et  $PLL_{300}^{FITC}$ , est de plus fourni. Comme prévu, la  $PLL_{70}^{Rho}$  diffuse dans l’ensemble du film d’une épaisseur  $15 \mu m$  environ. Par contre, la diffusion de la  $PLL_{300}^{FITC}$  reste confinée dans sa partie supérieure même après plusieurs heures.



(a)

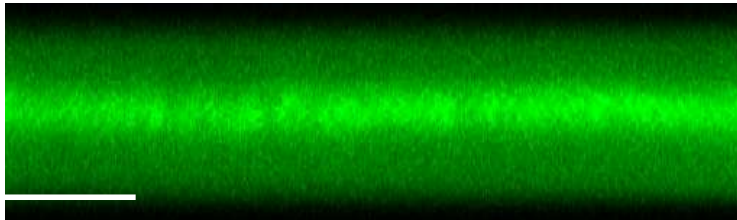


(b)

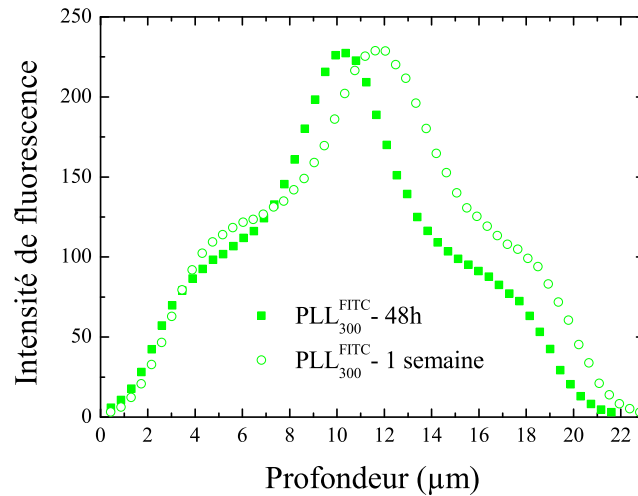
FIG. 6.7 – (a) Images CLSM d’une section d’un film  $(HA_{400}/PLL_{300})_{60}-(HA_{400}/PLL_{300}^{FITC})-(HA_{400}/PLL_{70}^{Rho})$  obtenues 40 minutes après le dépôt de la  $PLL_{300}^{FITC}$ . L’image totale (A) ainsi que les images des 2 canaux pour la fluorescence de la Rhodamine (B) et de la FITC (C) sont données. Taille de l’image  $76.8 \mu m \times 27.9 \mu m$ . Le repère blanc indique la position de la lamelle de verre. (b) Profil d’intensité de fluorescence de chacune des PLL.

Nous avons également procédé à l’insertion de la  $PLL_{300}^{FITC}$  directement lors de la construction du film. Un film  $(HA_{400}/PLL_{300})_{60}-HA_{400}/PLL_{300}^{FITC}-(HA_{400}/PLL_{300})_{60}$  a été réalisé en adsorbant une couche de  $PLL_{300}^{FITC}$  au niveau de la 61<sup>ème</sup> paire de couches. La

figure 6.8 montre l'image confocale de ce film, 48 h après la fin de sa construction, ainsi qu'un profil d'intensité de fluorescence à 48 h et à une semaine. L'ensemble du film est vert. Cependant, on distingue nettement une zone de fluorescence plus intense au centre du film. Cette zone correspond à l'endroit où la PLL<sub>300</sub><sup>FITC</sup> a été introduite. Ce profil de fluorescence non homogène indique qu'une partie de la population de la PLL<sub>300</sub><sup>FITC</sup> est restée localisée au voisinage de sa couche d'adsorption. Ce profil de diffusion inhomogène de la PLL<sub>300</sub><sup>FITC</sup>, qui perdure comme l'indique le profil d'intensité obtenu après une semaine, semble révéler une structuration dans les films multicouches HA<sub>400</sub>/PLL<sub>300</sub>.



(a)



(b)

FIG. 6.8 – (a) Image CLSM d'une section d'un film de  $(HA_{400}/PLL_{300})_{60}-(HA_{400}/PLL_{300}^{FITC})-(HA_{400}/PLL_{300})_{60}$ . Taille de l'image  $76.8 \mu m \times 22.8 \mu m$ . Le repère blanc indique la position de la lamelle de verre. (b) Profil d'intensité de fluorescence en fonction de la profondeur dans le film.

### b) *Expériences de diffusion croisée*

À l'image de la diffusion homogène et uniforme de la PLL<sub>70</sub><sup>FITC</sup> dans un film (HA<sub>400</sub>/PLL<sub>300</sub>)<sub>70</sub> (figure 6.7), la PLL<sub>20</sub> et la PLL<sub>70</sub> diffusent toujours uniformément et très rapidement, en moins de 5 minutes, dans tous les films construits à partir de PLL de masses différentes et dont les épaisseurs peuvent atteindre plusieurs dizaines de micromètres. De même, la PLL<sub>300</sub> reste toujours localisée autour de sa zone de dépôt quelle que soit la masse de la PLL utilisée pour la construction du film. Par conséquent, les comportements diffusifs de chacune des PLL marquées sont indépendants du film sur (ou dans) lequel elles sont déposées, pour le cadre d'observation que nous nous sommes fixé : diffusion totale dans le film ou non.

### c) *Spectroscopie optique par guide d'onde, OWLS*

Le comportement diffusif singulier de la PLL<sub>300</sub> au sein d'un film (HA<sub>400</sub>/PLL<sub>300</sub>)<sub>n</sub> a de plus fait l'objet de la étude par spectroscopie optique par guide d'onde à l'instar du travail réalisé sur la diffusion d'une PLL<sub>70</sub> dans un film (HA<sub>400</sub>/PLL<sub>70</sub>)<sub>n</sub> dans la partie 5. Le but est de suivre les effets de la diffusion de la PLL<sub>300</sub> sur les 10 premières paires de couches déposées (les plus enfouies) lorsque le film atteint le domaine de croissance linéaire. La figure 6.9 présente l'évolution de l'indice de réfraction effectif pour l'onde magnétique transverse,  $N_{TM}$ , en fonction du temps au cours de la construction du film HA<sub>400</sub>/PLL<sub>300</sub>.

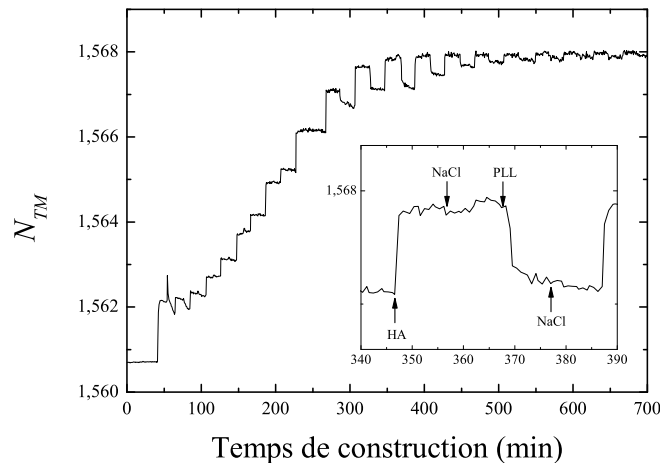


FIG. 6.9 – Évolution de l'indice de réfraction effectif  $N_{TM}$  en fonction du temps de construction d'un film (HA<sub>400</sub>/PLL<sub>300</sub>)<sub>16</sub> par OWLS. Les concentrations sont [HA] = 0.003 mol/L et [PLL] = 0.003 mol/L.

L'épaisseur du film devient supérieure à la profondeur de pénétration de l'onde évanescente pour  $n = 9$  paires de couches. Lorsque cette épaisseur est dépassée, l'indice de réfraction continue à varier lors de chaque nouvelle étape du dépôt, alors même que le film a atteint le régime de croissance linéaire (voir encadré figure 6.9). Ce signal cyclique s'atténue au fur et à mesure de la construction. On peut considérer que ses variations deviennent négligeables à partir de  $n = 14$ . Par conséquent, lorsque  $n \geq 14$ , les étapes de dépôt en surface n'ont plus d'influence sur la structure des couches les plus profondes du film. Cette expérience semble confirmer l'existence d'un domaine dans le film sur lequel la diffusion de la PLL de masse 300 kDa n'a plus aucun effet.

#### ***d) Influence de la masse moléculaire de HA sur la diffusion de la PLL***

Nous avons observé que quelle que soit la masse de HA (400 kDa ou 130 kDa) avec laquelle le film est construit, les propriétés de diffusion des différentes masses de PLL observées par CLSM sont identiques à celles mises en évidence ci-dessus pour le cas du HA de masse 400 kDa.

## **6.4 Discussion**

La discussion présentée ici est essentiellement focalisée sur l'influence des masses moléculaires en poids de HA et de PLL pour le régime de croissance linéaire. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'analyse de la position de la transition exponentielle/linéaire et à l'incrément d'épaisseur par paire de couches,  $\Delta d$ . Le régime de croissance exponentielle n'est donc pas l'objet de notre étude. On peut toutefois rappeler que les résultats obtenus sur l'influence des masses sur sa croissance sont analogues à ceux de Winnik *et al.* [76] pour le système HA/CHI et déjà discutés plus haut dans la partie résultat.

### ***Variations des masses de PLL***

Dans l'étude précédente, partie 5, il avait été impossible de déterminer si la transition entre croissance exponentielle et croissance linéaire était liée à un nombre donné de cycles de dépôts ou au fait que le film atteignait une épaisseur critique. Les expériences de variation des masses moléculaires en poids de PLL et de HA ont permis de répondre à cette question. En effet, nous avons observé que la transition survient pour des nombres de dépôts variables mais en revanche pour une valeur critique de l'épaisseur du film comprise entre 150 nm et 200 nm à sec (autour de 800 nm en milieu hydraté en tenant compte du

facteur de gonflement déterminé précédemment §5.3.3 page 99).

Dans un second temps, analysons les résultats obtenus pour les expériences de diffusion standard. Elles montrent qu'il existe deux types de comportements diffusifs possibles pour les trois masses de la PLL. En effet, alors que les PLL de petites masses, 20 kDa et 70 kDa, peuvent diffuser dans toute l'épaisseur de leurs films respectifs, la PLL de masse plus importante, 300 kDa, ne pénètre que dans une partie limitée du film ( $HA_{400}/PLL_{300}$ )<sub>n</sub>. La PLL<sub>300</sub> diffuse d'abord rapidement, moins de 5 minutes, sur une épaisseur de  $4 \mu m \pm 0.5 \mu m$  à l'état hydraté (soit environ  $1 \mu m$  pour le film sec), puis elle stagne dans cette partie même après plusieurs jours. Une analyse plus fine montre cependant qu'il existe une fraction de la PLL<sub>300</sub> qui diffuse très lentement puisque, en général, après 24 h de la PLL<sub>300</sub><sup>FITC</sup> est présente dans tout le film. Cependant l'intensité de fluorescence dans la zone des  $4 \mu m$  est toujours très importante et supérieure à celle dans le reste du film, témoignant d'une immobilisation d'une partie de la PLL<sub>300</sub><sup>FITC</sup>. Dans l'étude précédente sur les films multicouches HA/PLL réalisés avec une seule masse de PLL et de HA, nous avons montré que l'existence d'une zone de restructuration était compatible avec diffusion de la PLL dans toute l'épaisseur du film, en raison de la présence d'une population diffusant rapidement suivant un processus d'échange/reptation. *A priori*, en augmentant la masse de la PLL, le rapport des vitesses de diffusion entre la PLL *libre* et la PLL *d'échange* a été modifié. L'échange de deux chaînes de masse importante est certainement plus difficile que celui entre petites masses. La PLL *libre* peut correspondre à la population qui diffuse très rapidement dans la zone de  $4 \mu m$  en surface du film alors que la PLL *d'échange* correspondrait à la population qui diffuse lentement dans toute son épaisseur. En raison de la différence de vitesse, il est donc possible d'observer une zone étanche à la diffusion d'une partie de la PLL aux temps courts. Bien que nous ayons franchi une étape importante, un problème demeure. En effet, la zone de diffusion de  $4 \mu m$  de la PLL<sub>300</sub> *libre* est largement supérieure à l'épaisseur à laquelle la transition entre la croissance exponentielle à la croissance linéaire intervient : environ 800 nm (épaisseur à l'état hydraté). Si la transition était due au fait que l'épaisseur du film dépasse celle de la zone de diffusion de la PLL *libre*, les observations confocales devraient montrer une bande de fluorescence pour cette population de  $1 \mu m$  environ (problème de résolution en  $z$ ). Or, ce n'est pas le cas. L'épaisseur de diffusion de la PLL *libre* est donc trop importante pour expliquer la position de la transition par un phénomène de diffusion partielle. Il semblerait que dans le domaine de croissance linéaire, la construction du film soit donc insensible à l'épaisseur de la zone sur laquelle la PLL *libre* diffuse. Cette hypothèse permettrait d'expliquer l'indépendance des pentes dans le domaine linéaire des films multicouches de type HA/PLL vis à vis de la  $M_W(PLL)$ .

Les expériences de diffusion croisée confortent cette analyse. En effet, les PLL de petites



masses, PLL<sub>20</sub> ou PLL<sub>70</sub>, peuvent toujours diffuser rapidement (moins de 5 minutes pour diffuser dans des films de plusieurs microns d'épaisseur) de manière homogène et sur l'ensemble des films quelle que soit la masse de la PLL utilisée pour la construction. De plus, la PLL<sub>300</sub> diffuse toujours partiellement dans tous les films. Le comportement diffusif singulier de la PLL<sub>300</sub> dans l'ensemble des films constitue une preuve expérimentale du caractère général de la présence d'une inhomogénéité de structure au sein des films de type HA/PLL. Plus particulièrement, il indique que la population de PLL<sub>300</sub> *d'échange* conserve une vitesse de diffusion très lente dans tous les films (de l'ordre de plusieurs heures pour diffuser sur une épaisseur de plusieurs microns) indépendamment de la masse utilisée. Cela montre que l'échange entre PLL<sub>300</sub> ↔ PLL<sub>20</sub> et PLL<sub>300</sub> ↔ PLL<sub>70</sub> est un processus qui ne peut pas avoir lieu à l'échelle des temps de construction. Ce résultat est essentiel puisqu'il démontre que les diffusions rapides observées pour les PLL de faibles masses, PLL<sub>20</sub> ou PLL<sub>70</sub>, dans des films de PLL<sub>300</sub> ne mettent en jeu qu'une diffusion de leurs populations de chaînes de PLL *libres*. Par conséquent, il n'existe pas de zone de diffusion partielle pour ces populations à l'échelle des temps de construction dans des films de type HA/PLL<sub>300</sub>. Pourtant, dans les expériences de construction avec changement de masse de PLL, la croissance linéaire n'est pas modifiée lorsqu'une PLL<sub>300</sub> est remplacée par une PLL<sub>70</sub> (figure 6.3 page 118), alors que leurs domaines de diffusion pour leurs populations libres dans un film de (HA<sub>400</sub>/PLL<sub>300</sub>)<sub>n</sub> sont différents. Ces expériences démontrent donc que la croissance linéaire n'est pas liée à un problème de diffusion partielle de la PLL *libre*. Ainsi, le processus de diffusion ne semble plus être le seul moteur de la croissance de l'épaisseur dans ce domaine. La recherche des origines d'une croissance linéaire d'un film exponentiel diffusif se pose à nouveau.

Le modèle en 3 zones précédemment proposé (figure 5.17 page 106) reste encore valide puisque le comportement diffusif de la PLL<sub>300</sub> dans les films a mis en évidence une inhomogénéité de structure. Par contre, l'épaisseur de la zone qui contrôle le processus de construction d'une nouvelle couche, zone (III) du modèle, est inférieure à la profondeur de diffusion de la PLL *libre* dans le film. Seules une fraction de la PLL *libre* se trouvant proche de l'interface film/solution (moins d'un  $\mu m$ ) peut participer à la complexation de chaînes de HA permettant la croissance du film. On peut considérer que lors de son dépôt le HA interagit avec la partie supérieure du film constituée de complexes de HA/PLL peu denses et riches en PLL. Toutefois, de la PLL *libre* est présente sur un domaine qui s'étend au-delà de la zone (III) et continue à diffuser "dans " et "hors " du film. On peut alors supposer que seuls les complexes formés à partir de la diffusion de la PLL *libre* contenue dans cette nouvelle zone (III) de 1  $\mu m$  d'épaisseur participent à la construction du film. Les autres issus de la diffusion de la PLL *libre* présente dans le film mais hors de cette zone n'ont pas la possibilité de s'ancrer à la surface du film. Ils diffusent dans la solution.

L'efficacité de l'ancrage des complexes serait alors la réelle limitation au processus de croissance par diffusion qui entrainerait une adsorption d'une quantité fixe et constante de complexes à chaque étape de dépôt de HA.

### ***Variations des masses de HA***

Les résultats concernant la variation de la masse moléculaire en poids de HA indique que celui-ci a un comportement différent de celui de la PLL. En effet, par nébulisation, la pente dans le domaine linéaire,  $\Delta d$ , est largement influencée par la masse du HA. En revanche, lorsque les films sont construits par trempage, cette variation de  $\Delta d$  n'apparaît plus. Cela indique que l'incrément d'épaisseur par paire de couches dépend du procédé employé pour la construction du film. Une différence possible entre la nébulisation et le trempage provient du drainage que subit la surface pendant toute la durée de la nébulisation de la solution de polyélectrolytes. Ce drainage est inexistant dans le cas du trempage. Le HA, par comparaison à la PLL, est un polyélectrolyte qui a une longueur de persistance importante. Il a donc, à masse égale, un rayon de giration plus important. En raison de son encombrement, il est donc particulièrement sujet à des effets de cisaillement ayant leur origine dans le drainage [57, 105]. Ceci rend son adsorption plus difficile lorsque la masse augmente. Ces considérations permettent d'expliquer en partie pourquoi les films à base de HA de 1 100 kDa ne résiste pas lors des étapes de séchage et de construction par nébulisation.

## **6.5 Conclusions**

Nous avons observé que l'incrément d'épaisseur des films dans la phase de croissance linéaire, pour des films construits par trempage, est indépendante de la masse des polyélectrolytes, PLL ou HA. Cependant, les PLL<sub>20</sub> et PLL<sub>70</sub> diffusent dans l'ensemble des films alors que la PLL<sub>300</sub> est restreinte à une zone de 4  $\mu m$  (état hydraté). Enfin, la transition exponentielle/linéaire est observée pour une épaisseur de film inférieure à 1  $\mu m$  (état hydraté). L'ensemble de ces résultats suggèrent une croissance des films multicouches de type HA/PLL dans le domaine linéaire qui n'est plus compatible avec le modèle de diffusion classique. Il semblerait que seules les chaînes de PLL libres présentes dans une zone du film proche de l'interface, dont l'épaisseur est inférieure au micromètre, puissent créer des complexes de type HA/PLL qui s'ancrent fortement à la multicouche et donc contribuent à la construction du film. Les chaînes de PLL libres plus profondément enfouies dans le film, en diffusant "hors" du film, doivent créer des complexes avec HA qui n'arrivent pas à s'ancrer au film et donc diffusent dans la solution. Ce travail a également

permis de montrer, pour la première fois, qu'un film à croissance exponentielle n'a pas une structure uniforme. Par ailleurs, la présence de gradients de cisaillement s'exerçant sur le film pendant sa construction semble conduire à des effets de masse sur la construction des films par nébulisation. Enfin, le travail proposé pour les films PGA/PAH montre que les observations faites pour la construction de films multicouches HA/PLL dépassent le cadre de ce système et s'appliquent à d'autres couples de polyélectrolytes à croissance "exponentielle" diffusive.

# Conclusion générale

L'ambition de ce travail a été de participer au développement des connaissances dans le domaine des films de polyélectrolytes. Ces nouveaux systèmes présentent un grand intérêt dans la mesure où ils participent à la mise au point de nouveaux matériaux nanoorganisés. Le développement d'un procédé réduisant leur temps de mise en œuvre représentait une voie de recherche primordiale en vue de l'extension de leur domaine d'application. Ce travail de thèse s'est inscrit dans cette problématique. Il a permis le développement d'un nouveau procédé pour la construction de films de polyélectrolytes : la nébulisation.

Ce procédé présente de nombreux avantages par rapport aux procédés précédemment utilisés comme le dépôt par trempage. Grâce à la réalisation d'un dispositif automatique reposant sur l'utilisation de micronébuliseurs, nous avons accru son potentiel en le rendant compétitif en termes de consommation de polyélectrolytes. En outre, nous avons démontré que les qualités des films de polyélectrolytes construits à l'aide de ce procédé sont comparables en termes d'épaisseur et de rugosité aux films obtenus par trempage. Ce résultat a permis de souligner l'importance du flux de matière imposé sur la surface lors de la nébulisation des polyélectrolytes. Ce flux permet de réduire d'un facteur 20 le temps de contact entre le substrat et la solution de polyélectrolytes par rapport au trempage sans pour autant réduire l'épaisseur du dépôt.

Nous avons également exploité les caractéristiques de la nébulisation pour approfondir nos connaissances sur les mécanismes de construction des films de polyélectrolytes. Le procédé de nébulisation ouvre de nouvelles voies de recherche non seulement pour la construction de films originaux mais également pour l'analyse des mécanismes de croissance des films de polyélectrolytes. En effet, ce procédé permet de contrôler un paramètre fondamental pour la réalisation des films : le flux de matière vers la surface du film.

Au-delà, le procédé en lui-même permet le développement de constructions originales de films. Nous avons construit des films par nébulisation simultanée des deux solutions de polyélectrolytes sur le substrat. Nous avons mis en évidence la possibilité de réaliser des films à l'aide de cette approche et démontré que la construction d'un film PGA/PAH par ce procédé dépendait principalement du rapport entre les quantités de matière des deux polyélectrolytes nébulisés sur la surface. Le film se construit d'autant plus rapidement que

les quantités de matière nébulisées sont importantes et qu'elles se situent dans un rapport proche de 1. Cependant, les conditions de construction de tels films sont beaucoup plus contraignantes que pour les films multicouches (recherche des conditions optimales de dépôt pour chaque couple de polyélectrolytes). Il est de plus apparu que certains couples de polyélectrolytes qui ont une croissance exponentielle diffusivo en construction couche par couche semblent se prêter plus facilement à une construction suivant cette approche.

Par la suite, nous avons étudié la construction par nébulisation alternée de films à croissance exponentielle diffusivo. Nous nous sommes intéressés au système HA/PLL dont la croissance par trempage couche par couche était la mieux caractérisée. Jusqu'alors, cette croissance était supposée exponentielle avec le nombre de paires de couches déposées et résultant d'un mécanisme de diffusion de la PLL dans toute l'épaisseur du film, le HA ne présentant pas de comportement diffusivo. La caractérisation de la croissance des films multicouches HA/PLL réalisés par nébulisation a permis de démontrer que cette croissance exponentielle devient linéaire à partir d'un nombre de paires de couches déposées suffisamment grand. Nous avons démontré d'une part que cette transition entre régime exponentiel et régime linéaire n'était pas reliée au procédé de construction et d'autre part qu'elle est présente pour d'autres films multicouches à croissance exponentielle comme HA/PAH ou encore PGA/PAH. L'influence des masses moléculaires en poids de HA et de PLL a permis de déterminer que cette transition intervenait lorsque le film atteint une épaisseur critique comprise entre 150 nm et 200 nm. Nous avons, de plus, démontré que la croissance dans le domaine linéaire n'est pas influencée par la masse moléculaire des polyélectrolytes lors de constructions par trempage. À l'aide de ces considérations et des observations du comportement diffusivo de la PLL en fonction de sa masse moléculaire, nous avons démontré que l'établissement d'un régime de croissance linéaire ne pouvait être expliqué par une diffusion partielle de la PLL dans les films. La présence d'une inhomogénéité de structure a également été mise en évidence. Un mécanisme de construction a donc été proposé pour rendre compte de la croissance de ces films multicouches. Il repose sur l'existence de 3 zones qui apparaissent au cours de la construction du film. Une première zone constituée par l'adsorption des premières paires de couches sur la surface dépend de l'interaction des polyélectrolytes avec le substrat. Une seconde zone dans laquelle le mécanisme de diffusion proposé par Lavalle *et al.* [84] se met en place et donne lieu à une croissance exponentielle du film. Puis, lorsque le film atteint une épaisseur supérieure à 200 nm environ à sec (ou 800 nm à l'état hydraté), seule une partie des complexes de HA/PLL formés par la sortie de la PLL "hors" du film a la possibilité de s'adsorber à la surface de celui-ci pour participer à sa croissance. Celle-ci devient alors linéaire en raison du problème lié à l'ancrage des complexes en surface du film. Nous supposons que les chaînes de PLL qui vont donner ces complexes "efficaces" (du point de vue de la croissance du film) se répartissent dans une

bande de 200 nm au voisinage de l'interface film/solution constituant la dernière zone. Par conséquent, la dénomination de ces films comme films à croissance exponentielle, par opposition aux films à croissance linéaire comme les films PSS/PAH, est devenue *a priori* impropre. Cependant, en raison des épaisseurs très importantes déposées dans le régime de croissance linéaire, de l'ordre de la dizaine de nanomètres par paire de couches, ces films apparaissent différents de ceux obtenus avec les systèmes comme PSS/PAH à croissance linéaire pour qui l'incrément est de l'ordre de quelques nanomètres par paire de couches. Il existe donc bien une différence entre ces deux systèmes, c'est pourquoi une distinction peut être conservée entre eux. Cependant un terme plus approprié pour les décrire serait la désignation "films diffusifs" en raison de la propriété d'un des deux polyélectrolytes à diffuser dans le film qui n'est pas présente pour les films linéaires.

Ce travail sur la croissance des films multicouches de type HA/PLL soulève de nouvelles questions concernant leur mécanisme de dépôt. Bien que nous ayons largement observé les propriétés de croissance de ces films, nous n'avons pas pu déterminer le mécanisme qui contrôle l'adsorption d'une nouvelle couche dans le domaine de croissance linéaire. Nous avons suggéré un mécanisme permettant de rendre compte de l'ensemble des propriétés de croissance et de diffusion de la PLL dans les films de type HA/PLL observés au cours de cette étude. Cependant, pour le moment, ce mécanisme ne demeure qu'une hypothèse plausible. En effet, nous n'avons pas de preuve directe de l'existence d'un tel phénomène à la surface des films. Cette hypothèse pourrait constituer une piste de recherche pour la poursuite de ce travail. De plus, d'autres interrogations subsistent. En particulier, quelle est l'origine de l'ancrage des complexes à la surface du film ? L'ancrage est-il lié à la structure du film en surface ou à la nature de certains complexes formés avec une certaine population de PLL ? L'élucidation de ces problèmes est essentielle pour la poursuite du travail sur la croissance des films multicouches de type diffusif. Par ailleurs, la construction de films par nébulisation simultanée constitue un travail très novateur qui devrait être développé tout d'abord en étendant les résultats obtenus pour le système PGA/PAH à d'autres couples de polyélectrolytes. Une grande patience est nécessaire pour déterminer les conditions qui rendent ces constructions possibles. Toutefois, des couples tels que HA/PLL ou PAA/PAH (pour certaines conditions de pH) sont de bons candidats pour la construction d'un film par nébulisation simultanée. Pour ces systèmes, il a été, en revanche, impossible d'observer une croissance de l'épaisseur en fonction du temps de nébulisation en raison de leur rugosité trop importante. Ce nouveau type de film témoigne pourtant des extraordinaires possibilités des films de polyélectrolytes et des qualités singulières des complexes issus de certains couples de polyélectrolytes rejoignant ainsi la problématique liée à la construction des films multicouches

Nous avons donc démontré que la nébulisation représente une avancée majeure pour la

construction et l'étude des films de polyélectrolytes. Ce travail constitue un premier socle pour l'exploitation de ce procédé. Il séduit les industriels puisque sa mise en œuvre est rapide et plus simple que le trempage. De plus, au regard de ses qualités, il est en train de se répandre dans les laboratoires qui l'utilisent pour la fabrication de leurs films mais aussi pour le développement de nouvelles structures comme dans le domaine de l'ingénierie tissulaire pour la construction de films reproduisant le cartilage humain.

# ANNEXES



## A Résultats de construction par nébulisation simultanée de films de PAA/PAH

### A.1 Introduction

D'autres systèmes que le couple PGA/PAH ont été testés dans le cadre de l'étude concernant la construction de films par nébulisation simultanée. En particulier, nous avons essayé de construire par cette approche des films à partir du couple PAA/PAH. Shiratori *et al.* [114] ont montré que la croissance de films multicouches construits par trempage avec ce couple de polyélectrolytes dépend fortement des pH respectifs de chacune des solutions de polyélectrolytes. Les  $pK_a$  de chacun des polyélectrolytes en solution sont :  $pK_a(PAA) = 5$  et  $pK_a(PAH) = 10$ . En effet, le pH permet de faire varier le taux d'ionisation de chacun de ces polyélectrolytes et donc de moduler leur interaction. Nous avons de plus varié la force ionique des solutions ainsi que les concentrations des polyélectrolytes. Nous avons donc essayé, dans un premier temps, d'utiliser ces paramètres afin de déterminer pour quelles conditions la construction d'un film par nébulisation simultanée était possible. Dans un second temps, nous avons essayé de détailler les propriétés d'un film obtenu pour un jeu de conditions permettant l'obtention d'un film par nébulisation simultanée. Le but de cette seconde partie était d'observer la morphologie de la construction et si possible de généraliser les résultats obtenus pour le couple PGA/PAH. En raison des difficultés rencontrées (rugosité importante des films) et des résultats obtenus pour la construction des films multicouches de type HA/PLL, cette étude n'a pas pu dépasser le stade exploratoire.

### A.2 Matériels et méthodes

#### *Polyélectrolytes*

La poly(éthylène imine), PEI, de référence Lupasol WF et de masse moléculaire en poids de  $M_W = 25\ 000$  g/mol, a été fournie par BASF. Elle a été dissoute à 0.06 mol/L en unités monomères dans l'eau Milli-Q. Le poly(allylamine hydrochlorée), PAH, de référence 283215-25G, Batch # 24903CB,  $M_W = 15\ 000$  g/mol, a été achetée à Sigma Aldrich. Le poly(acrylique acide) dissous à 35% wt. dans l'eau, de référence 523925, batch # 13524LA,  $M_W = 100\ 000$  g/mol, a également été acheté à Sigma Aldrich.

Les solutions de polyélectrolytes ont été préparées en dissolvant les quantités adéquates de polyélectrolytes dans une solution de NaCl de concentration variable.

### ***Dispositif de nébulisation***

Le dispositif non automatique de nébulisation a été utilisé pour cette étude. La séquence de construction d'une couche est celle qui est associée à ce dispositif pour la construction de films par nébulisation simultanée figure 4.2 page 80. La solution de rinçage est ici la solution de NaCl utilisée pour la dissolution des polyélectrolytes.

### ***Techniques de caractérisation***

La rugosité des films était si importante que la mesure de l'épaisseur par ellipsométrie a été impossible. Nous avons donc observé la qualité du dépôt par microscope par réflexion (Leica DMRX) et par AFM dans certains cas.

## **A.3 Résultats**

### ***Matrice de construction***

La matrice ci-dessous présente pour l'ensemble des conditions de pH balayées pour chacune des solutions de polyélectrolytes de concentration de 0.01 mol/L s'il a été possible d'observer par microscopie optique la formation ou non d'un film recouvrant uniformément toute la surface du substrat à cette échelle pour un temps minimum de nébulisation de 60s. Les lignes correspondent au pH des solutions de PAH et les colonnes à celui des solutions de PAA.

<i>pH</i>	3	4	5	6	7	8	9	10
3	×	×				×	×	×
4	×	×				×	×	×
5	×	×	×			×	×	×
6	×	×		×		×	×	✓
7	×	×			×	×	✓	✓
8	×	×				×	✓	✓
9	×	×				×	✓	✓
10	×	×				×	✓	✓

Les images de microscopie présentées ci-dessous illustrent la différence entre les dépôts notés par le symbole × et ceux notés par le symbole ✓. La figure 1 montre une image caractéristique d'une construction d'un film correspondant au couple de pH (3,9) pour les solutions de PAA et PAH ayant échoué. La présence d'agrégats est nettement visible. Un film n'est donc pas obtenu.

- $t_{spray} = 60s$
- $pH(PAH) = 9$
- $pH(PAA) = 3$

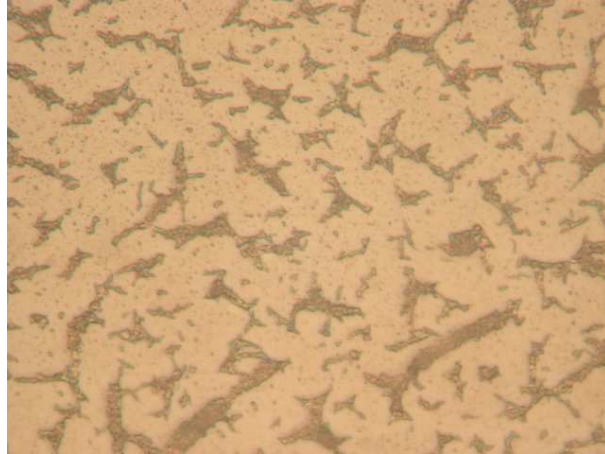


FIG. 1 – Observation microscopique du dépôt de (PAA/PAH) pour un temps de nébulisation simultanée de 60 s,  $210 \times 280 \mu m^2$

La figure 2 présente l'observation sous microscope du film correspondant au couple de pH (9/8). La structure du dépôt est différente de celle observée pour le film précédent. Même si des structures plus importantes apparaissent en surface, il apparaît qu'un film recouvrant la surface a été obtenu .

- $t_{spray} = 60s$
- $pH(PAH) = 8$
- $pH(PAA) = 9$

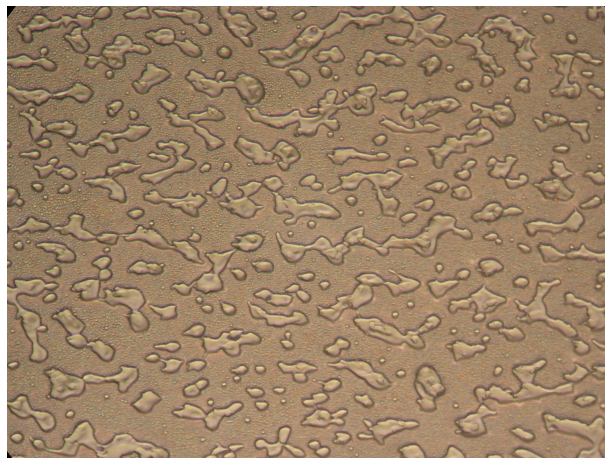


FIG. 2 – Observation microscopique du dépôt de PAA-PAH en fonction du temps de spray,  $210 \times 280 \mu m^2$

Les résultats observés pour l'ensemble des combinaisons de pH explorées montrent que les conditions de réalisation des films correspondent au cas d'un PAA considéré comme totalement ionisé alors que PAH l'est faiblement. Par contre, la situation symétrique, PAA faiblement ionisé et PAH totalement ionisé, ne présente pas le même résultat. Les deux polyélectrolytes ne jouent donc pas des rôles symétriques. Cependant, les expériences présentées ici ne sont pas suffisantes pour déterminer le rôle du pH des solutions sur la formation des films.

### ***Cas particulier de films de type $\checkmark$***

Nous avons concentré notre étude sur une combinaison permettant la construction d'un film. De plus, nous avons augmenté les concentrations des solutions de polyélectrolytes pour accroître la vitesse de construction du film et réduire les temps de nébulisation. Enfin, la concentration en NaCl a été augmentée, la force ionique jouant un rôle important quant à la qualité et la tenue du film. Nous avons utilisé les conditions suivantes :

- $[PAA]_{U.R.} = [PAH]_{U.R.} = 0.05 \text{ mol/L}$
- $[NaCl] = 0.5 \text{ mol/L}$
- $pH(PAH) = 10$
- $pH(PAA) = 8$

Des films correspondant aux temps de nébulisation 10 s, 20 s, 30 s, 40 s, 60 s et 90 s ont été construits et observés sous microscope à réflexion et AFM. La rugosité importante des films a interdit l'utilisation de l'ellipsométrie comme technique de caractérisation. Les images obtenues sont présentées ici.

#### **Film $t_{spray} = 10 \text{ s}$**

- épaisseur : 43,5 nm
- rugosité : 57.6 nm

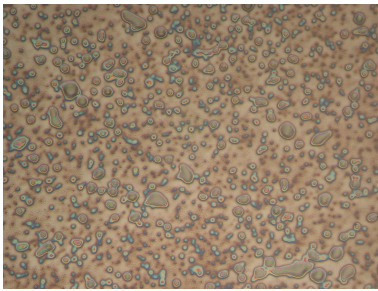


FIG. 3 -  $t_{spray} = 10 \text{ s}$ ,  $210 \times 280 \mu\text{m}^2$

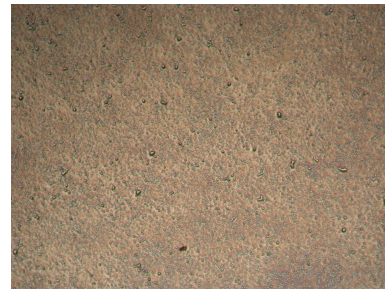
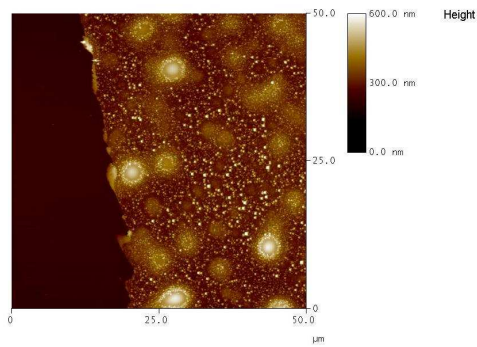
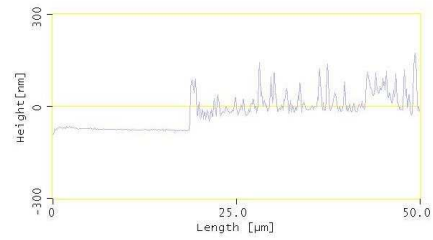


FIG. 4 -  $t_{spray} = 10 \text{ s}$ ,  $1100 \times 1470 \mu\text{m}^2$



(a) Image AFM



(b) Section

FIG. 5 – (a) Image AFM ( $50 \times 50 \mu m^2$ ) d'une partie déchirée du film pour  $t_{spray} = 10$  s. (b) profil d'une section de l'image AFM

**Film**  $t_{\text{spray}} = 20 \text{ s}$

- épaisseur : 191.5 nm
- rugosité : 84.8 nm

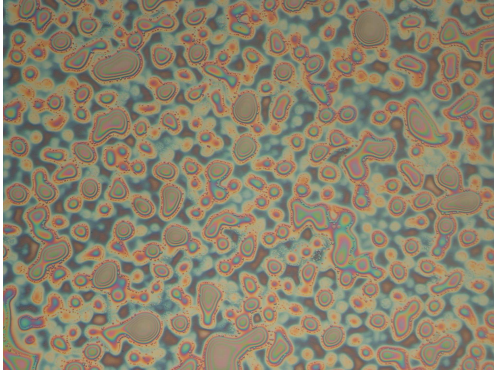


FIG. 6 –  $t_{\text{spray}} = 20 \text{ s}$ ,  $210 \times 280 \mu\text{m}^2$ .

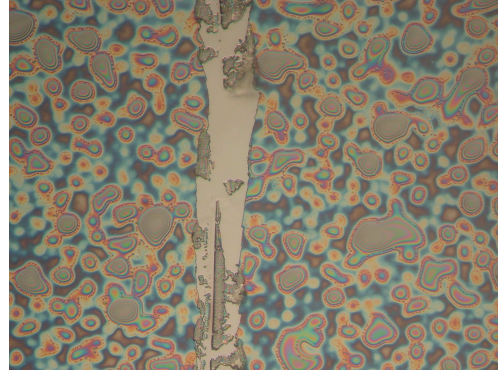
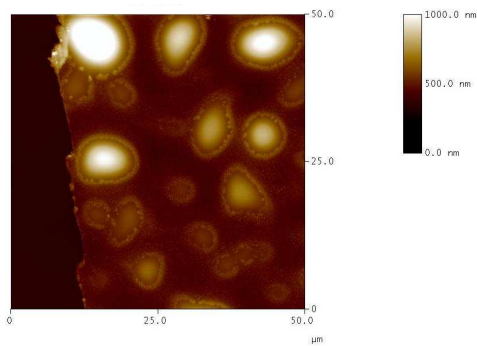
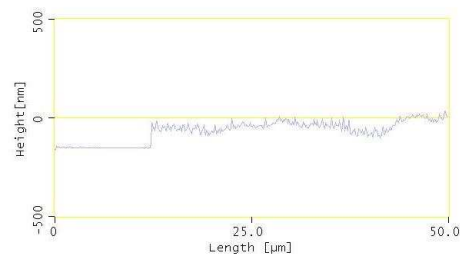


FIG. 7 –  $t_{\text{spray}} = 20 \text{ s}$ ,  $210 \times 280 \mu\text{m}^2$



(a) Image AFM



(b) Section

FIG. 8 – (a) Image AFM ( $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ) d'une partie déchirée du film pour  $t_{\text{spray}} = 20 \text{ s}$ .  
(b) profil d'une section de l'image AFM

**Film**  $t_{\text{spray}} = 30 \text{ s}$

- épaisseur : 480.9 nm
- rugosité : 157.9 nm

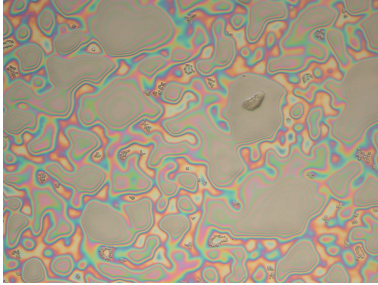


FIG. 9 –  $t_{\text{spray}} = 30 \text{ s}$ ,  $210 \times 280 \mu\text{m}^2$ .

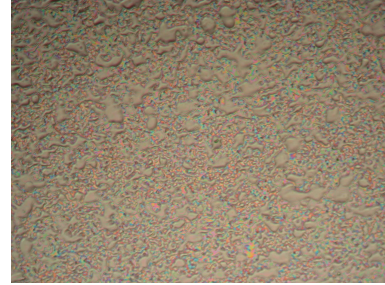
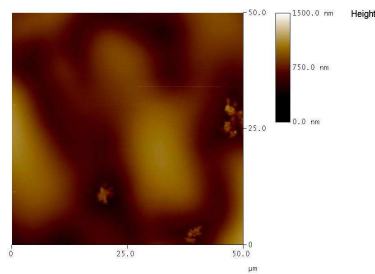
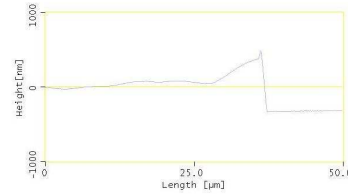


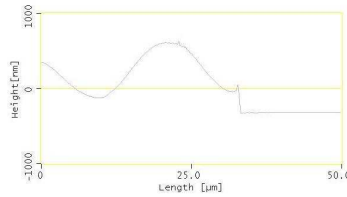
FIG. 10 –  $t_{\text{spray}} = 30 \text{ s}$ ,  $1100 \times 1470 \mu\text{m}^2$ .



(a) Height image ( $50\mu\text{m}^2$ )



(b) Image AFM



(c) Section

FIG. 11 – (a) Image AFM ( $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ) d'une partie déchirée du film pour  $t_{\text{spray}} = 30 \text{ s}$ .  
(b) profil d'une section de l'image AFM

**Film**  $t_{\text{spray}} = 40 \text{ s}$

- épaisseur : 458.3 nm
- rugosité : 85.0 nm



FIG. 12 -  $t_{\text{spray}} = 40 \text{ s}$ ,  $210 \times 280 \mu\text{m}^2$ .

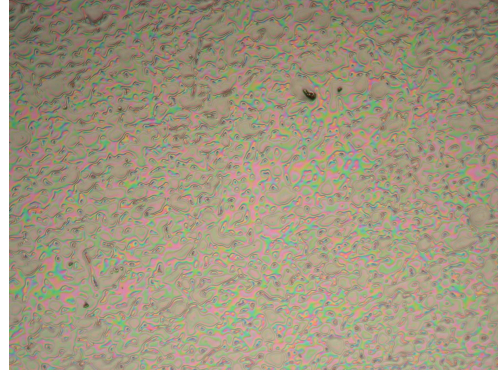
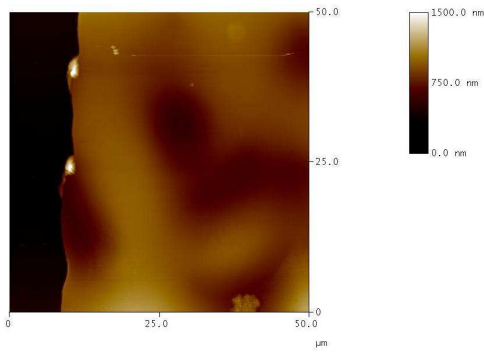
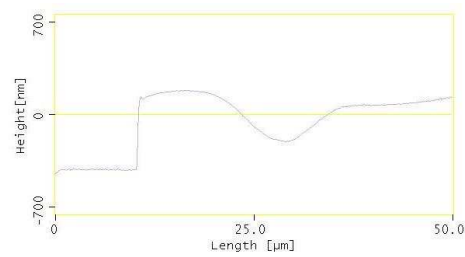


FIG. 13 -  $t_{\text{spray}} = 40 \text{ s}$ ,  $1100 \times 1470 \mu\text{m}^2$ .



(a) Image AFM



(b) Section

FIG. 14 - (a) Image AFM ( $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ) d'une partie déchirée du film pour  $t_{\text{spray}} = 40 \text{ s}$ .  
(b) profil d'une section de l'image AFM



**Film**  $t_{spray} = 60$  s

- épaisseur : 568.2 nm
- rugosité : 137.1 nm

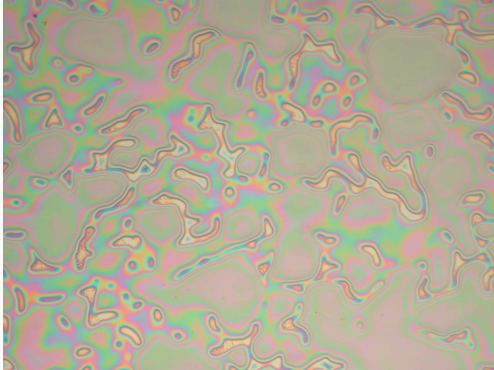
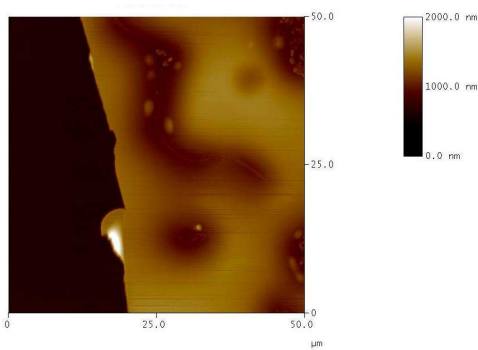


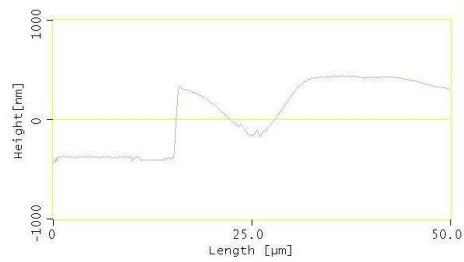
FIG. 15 -  $t_{spray} = 60$  s,  $210 \times 280 \mu m^2$



FIG. 16 -  $t_{spray} = 60$  s,  $1100 \times 1470 \mu m^2$ .



(a) Image AFM



(b) Section

FIG. 17 - (a) Image AFM ( $50 \times 50 \mu m^2$ ) d'une partie déchirée du film pour  $t_{spray} = 60$  s. (b) profil d'une section de l'image AFM

**Film**  $t_{\text{spray}} = 90 \text{ s}$

- épaisseur : 956.3 nm
- rugosité : 49.1 nm

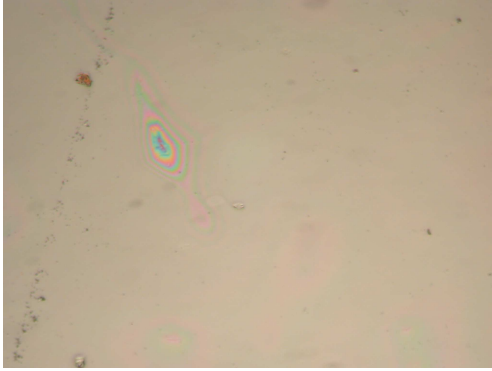


FIG. 18 -  $t_{\text{spray}} = 90 \text{ s}$ ,  $210 \times 280 \mu\text{m}^2$ .

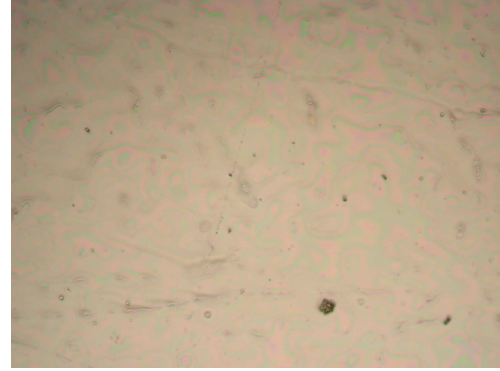
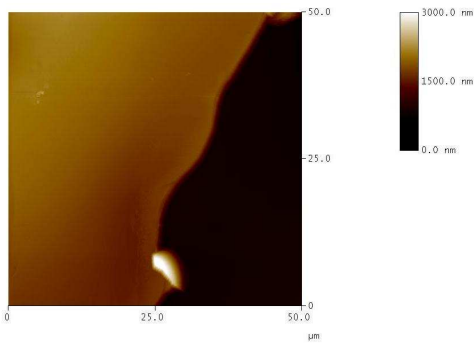
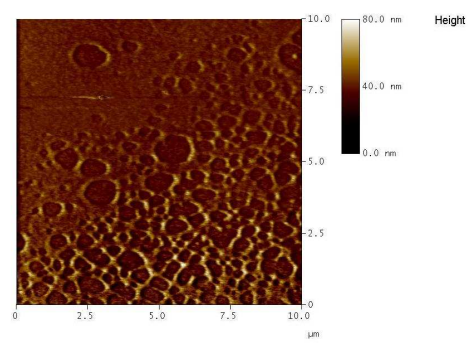


FIG. 19 -  $t_{\text{spray}} = 90 \text{ s}$ ,  $1100 \times 1470 \mu\text{m}^2$ .



(a) Image AFM



(b) Image AFM

FIG. 20 - (a) Image AFM ( $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ) d'une partie déchirée du film pour  $t_{\text{spray}} = 90 \text{ s}$ .  
 (b) Image AFM ( $10 \mu\text{m}^2$ ) d'une partie déchirée du film pour  $t_{\text{spray}} = 90 \text{ s}$ .

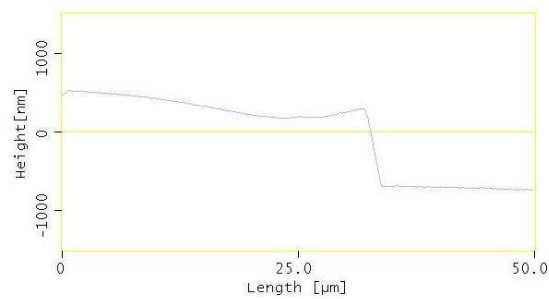


FIG. 21 - Profil d'une section de l'image AFM  $t_{\text{spray}} = 90 \text{ s}$

Les observations AFM montrent qu'un film est obtenu dès 10s de nébulisation simultanée. De plus, on remarque que l'épaisseur des films augmente en fonction du temps de nébulisation simultanée. Nous avons reporté les mesures d'épaisseur en fonction du temps de nébulisation sur la figure 22. Les épaisseurs déterminées à partir des images de hauteurs des zones déchirées des différents films ont été reportées en fonction du temps de nébulisation sur la figure suivante :

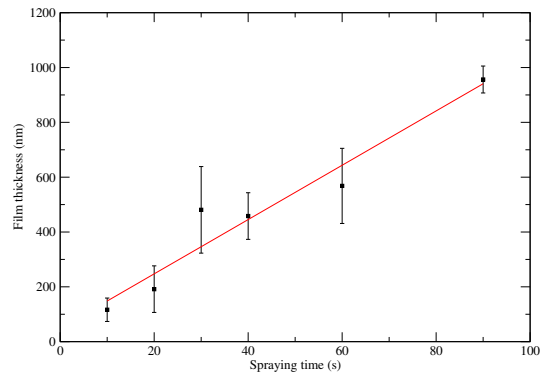


FIG. 22 – Évolution des épaisseurs mesurées par AFM en fonction du temps de nébulisation simultanée.

## A.4 Conclusion

Les résultats de cette étude démontrent que la construction d'un film par nébulisation simultanée peut être obtenue avec un autre système que le PGA/PAH dans certaines conditions. En outre, l'épaisseur de ce film semble croître avec le temps de nébulisation. Ces observations sont donc particulièrement encourageantes quant à l'utilisation de la nébulisation simultanée pour la construction de films de polyélectrolytes même si les conditions de travail sont délicates à déterminer.

## **B Influence des masses moléculaires sur la croissance des films PGA/PAH**

Nous avons observé l'influence des masses moléculaires en poids des polyélectrolytes sur la construction d'un second type de film multicouche de type exponentiel diffusif : PGA/PAH.

### **B.1 Matériels et méthodes**

#### *Polyélectrolytes et solutions*

##### *Polyanion : acide hyaluronique*

Deux masses moléculaires en poids de poly(L-glutamique acide), PGA, ont été achetées à Sigma Aldrich et utilisées, il s'agit de :

- P-4761, lot #104K5110,  $M_W(\text{vis}) = 44.4 \text{ kDa}$ , notée  $\text{PGA}_{44}$
- P-4886, lot #083K5120,  $M_W(\text{vis}) = 97.8 \text{ kDa}$ , notée  $\text{PGA}_{100}$

##### *Polycations*

La poly(éthylène imine), PEI, de référence Lupasol WF et de  $M_W$  25 kDa a été fournie par BASF. Deux masses moléculaires en poids de poly(allylamine hydrochlorée), PAH, ont également été achetées à Sigma Aldrich et utilisées, il s'agit de :

- 283215-5G, lot # 13413HB,  $M_W(\text{MALLS}) = 15 \text{ kDa}$  (GPC vs. PEG std.), notée  $\text{PAH}_{15}$
- 28322-3, lot # 05212MO-083,  $M_W(\text{MALLS}) = 70 \text{ kDa}$  (GPC vs. PEG std.), notée  $\text{PAH}_{70}$

##### *Les solutions*

La solution de PEI a été obtenue par dissolution de la quantité adéquate de polymère dans l'eau Milli-Q pour obtenir une concentration de 0.06 mol/L. Les solutions de PGA et PAH ont été réalisées par dissolution des quantités appropriées de polyélectrolytes pour obtenir des concentrations de 0.0015 mol/L dans une solution de NaCl à 0.15 M. La solution de rinçage est la solution de NaCl de concentration 0,15 M.

##### *Construction des films*

Le dispositif de nébulisation utilisé pour cette étude est le **dispositif automatique de nébulisation** décrit §3.4 page 62. Les conditions de pression et de débit sont :

- $P=1$  bar
- $Q_{PE} = 1200 \mu\text{L}/\text{min}$

La séquence de nébulisation est celle qui a été définie pour la construction de films multicouches pour le dispositif automatique de nébulisation avec des temps de nébulisation des polyélectrolytes fixés à 20 s chacun (voir figure 23)

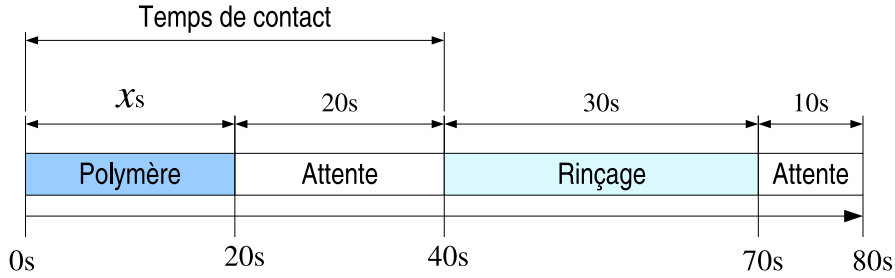


FIG. 23 – Séquence de dépôt d'une couche pour la construction de films multicouches par le dispositif automatique de nébulisation

### *Notations des films*

$$(\text{PGA}_{M_W(\text{PGA})}/\text{PAH}_{M_W(\text{PAH})})_n.$$

### *Techniques de caractérisation*

Pour cette étude seule l'ellipsométrie a été utilisée.

## **B.2 Résultat**

Nous avons utilisé deux masses différentes pour chacun des polyélectrolytes. Seules 3 combinaisons sur les 4 possibles ont été réalisées et corresponde aux films :

- $(\text{PGA}_{44}/\text{PAH}_{70})_{20}$ ,
- $(\text{PGA}_{100}/\text{PAH}_{70})_{20}$ ,
- et  $(\text{PGA}_{100}/\text{PAH}_{15})_{20}$ .

Les figures 24 et 25 présentent les comparaisons de la construction de ces films suivant une masse donnée en PAH,  $\text{PAH}_{70}$  ou en PGA,  $\text{PGA}_{100}$ .

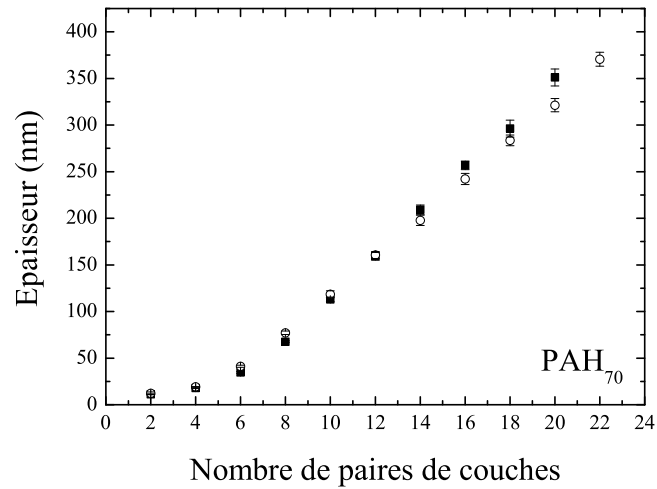


FIG. 24 – Influence de la masse moléculaire en poids du PGA sur la croissance de  $(PGA_{M_W(PGA)}/PAH_{70})_{20}$  construit par nébulisation automatique. (■)  $M_W(PGA) = 44$  kDa, (○)  $M_W(PGA) = 100$  kDa. Les concentrations sont  $[PGA]=0.0015$  mol/L et  $[PAH]=0.0015$  mol/L.

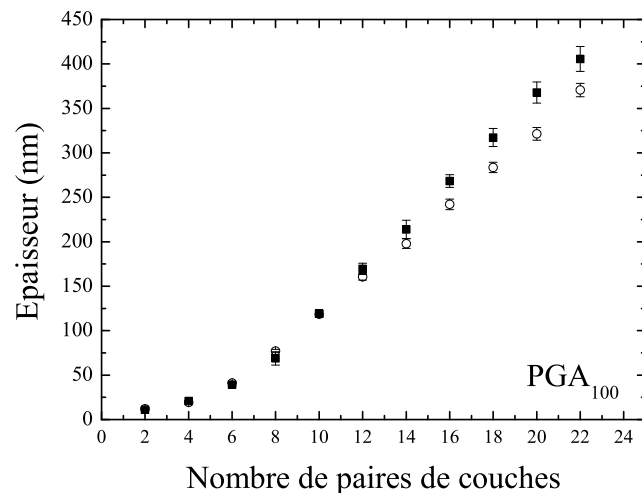


FIG. 25 – Influence de la masse moléculaire en poids du PAH sur la croissance de  $(PGA_{100}/PAH_{M_W(PAH)})_{20}$  construit par nébulisation automatique. (■)  $M_W(PAH) = 15$  kDa, (○)  $M_W(PAH) = 70$  kDa. Les concentrations sont  $[PGA]=0.0015$  mol/L et  $[PAH]=0.0015$  mol/L.

Les résultats de ces expériences de nébulisation montrent que pour les différentes masses de PGA et de PAH utilisées, les constructions sont toutes identiques. Ici le système est indépendant des variations de masses des deux polyélectrolytes pour une construction par nébulisation. Ces expériences permettent de montrer que l'indépendance de la croissance dans le domaine linéaire d'un film de type HA/PLL vis à vis de la variation de masse des polyélectrolytes est une propriété qui peut être étendue à d'autres systèmes.

# Bibliographie

- [1] *Confocal microscopy*. 1990. pages 49
- [2] *Objective lenses for confocal microscopy. Handbook of Biological Confocal Microscopy*. 1995. pages 50
- [3] *Visualisation systems for multidimensional confocal microscopy data. Handbook of Biological Confocal Microscopy*. 1995. pages 49
- [4] Heiko AHRENS, Thomas Rosleff BAEKMARK, Rudolf MERKEL, Johannes SCHMITT, Karlheinz GRAF, Roberto RAITERI et Christiane A. HELM : Hydrophilic/hydrophobic nanostripes in lipopolymer monolayers. *Chemphyschem*, 1(2):101–106, Sep 2000. pages 33
- [5] D.J. ARNDT-JOVIN, M. ROBERT-NICOUD et T.M. JOVIN : Probing dna structures and function with a multi-wavelength fluorescence confocal laser microscope. *J. Microsc.*, 157:61–72, 1990. pages 50
- [6] D. E. ASPNES et A. A. STUDNA : High precision scanning ellipsometer. *Appl. Opt.*, 14(1):220–228, 1975. pages 41
- [7] J. W. BAUR, M. F. RUBNER, J. R. REYNOLDS et S. KIM : Forster energy transfer studies of polyelectrolyte heterostructures containing conjugated polymers : A means to estimate layer interpenetration. *Langmuir*, 15(19):6460–6469, Sep 1999. pages 25
- [8] M. C. BERG, J. CHOI, P. T. HAMMOND et M. F. RUBNER : Tailored micropatterns through weak polyelectrolyte stamping. *Langmuir*, 19(6):2231–2237, 2003. pages 20
- [9] G. BINNIG et C. F. QUATE : Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56(9):930–933, Mar 1986. pages 43
- [10] G. BINNING, Ch. GERBER, H. ROHRER et E. WEIBEL : Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49(1):57–61, Jul 1982. pages 11, 43
- [11] Katharine B. BLODGETT : Monomolecular films of fatty acids on glass. *J. Am. Chem. Soc.*, 56(2):495, 1934. pages 8, 13
- [12] Katharine B. BLODGETT et Irving LANGMUIR : Built-up films of barium stearate and their optical properties. *Phys. Rev.*, 51(11):964–982, Jun 1937. pages 8, 13



- [13] F. BOULMEDAIS, V. BALL, P. SCHWINTE, B. FRISCH, P. SCHAAF et J.-C. VOEGEL : Buildup of exponentially growing multilayer polypeptide films with internal secondary structure. *Langmuir*, 19(2):440–445, Dec 2003. pages 9, 42, 89
- [14] F. BOULMEDAIS, M. BOZONNET, P. SCHWINTE, J.-C. VOEGEL et P. SCHAAF : Multilayered polypeptide films : Secondary structures and effect of various stresses. *Langmuir*, 19(23):9873–9882, 2003. pages 107
- [15] G.J. BRAKENHOFF, P. BLOM et P. BARENDS : Confocal scanning light microscopy with high aperture immersion lenses. *J. Microsc.*, 117:219–232, 1979. pages 48
- [16] G.J. BRAKENHOFF, H.T.M. Van der VOORT, E.A. VAN SPRONSEN et N. NANINGA : Three-dimensional imaging in fluorescence by confocal scanning microscopy. *J. Microsc.*, 153:151–159, 1989. pages 48
- [17] F. CARUSO : Hollow capsule processing through colloidal templating and self-assembly. *Chem. Eur. J.*, 6:413–419, Feb 2000. pages 20
- [18] F. CARUSO, E. DONATH et H. MOHWALD : Influence of polyelectrolyte multilayer coatings on forster resonance energy transfer between 6-carboxyfluorescein and rhodamine b-labeled particles in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B.*, 102(11):2011–2016, 1998. pages 20
- [19] F. CARUSO, H. LICHTENFELD, E. DONATH et H. MOHWALD : Investigation of electrostatic interactions in polyelectrolyte multilayer films : Binding of anionic fluorescent probes to layers assembled onto colloids. *Macromolecules*, 32(7):2317–2328, Apr 1999. pages 24, 25
- [20] F. CARUSO et H. MOHWALD : Preparation and characterization of ordered nanoparticle and polymer composite multilayers on colloids. *Langmuir*, 15(23):8276–8281, 1999. pages 21
- [21] F. CARUSO et H. MOHWALD : Protein multilayer formation on colloids through a stepwise self-assembly technique. *J. Am. Chem. Soc.*, 121(25):6039–6046, 1999. pages 20, 21
- [22] F. CARUSO, K. NIIKURA, D. N. FURLONG et Y. OKAHATA : 1. ultrathin multilayer polyelectrolyte films on gold : Construction and thickness determination. *Langmuir*, 13(13):3422–3426, 1997. pages 20
- [23] F. CARUSO, D. TRAU, H. MOHWALD et R. RENNEBERG : Enzyme encapsulation in layer-by-layer engineered polymer multilayer capsules. *Langmuir*, 16(25):1485–1488, 2000. pages 20, 21

- [24] K. M. CHEN, X. JIANG, L. C. KIMERLING et P. T. HAMMOND : Selective self-organization of colloids on patterned polyelectrolyte templates. *Langmuir*, 16(20): 7825–7834, 2000. pages 20
- [25] W. CHEN et T. J. MCCARTHY : Layer-by-layer deposition : A tool for polymer surface modification. *Macromolecules*, 30(1):78–86, 1997. pages 20
- [26] Y. CHENG et R. M. CORN : Ultrathin polypeptide multilayer films for the fabrication of model liquid/liquid electrochemical interfaces. *J. Phys. Chem. B*, 103:8726–8731, Oct 1999. pages 34
- [27] Haynes C.L. et Van Duyne R.P. : Nanosphere lithography : A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics. *J. Phys. Chem. B*, 105(24):5599–5611, Jun 2001. pages 12
- [28] D.A. COCHIN et A. LASCHEWSKY : Layer-by-layer self-assembly of hydrophobically modified polyelectrolytes. *Macro. Chem. Phys.*, 200(3):609–615, 1999. pages 19
- [29] Kim DAI KYU, Han SANG WOO, Kim CHANG HWAN, Hong JONG DAL et Kim KWAN : Morphology of multilayers assembled by electrostatic attraction of oppositely charged model polyelectrolytes. *Thin Solid Films*, 350(1-2):152–160, Aug 1999. pages 20
- [30] Kima DAI KYU, Hana SANG WOO, Kima CHANG HWAN, Hongb JONG DAL et Kim KWAN : Morphology of multilayers assembled by electrostatic attraction of oppositely charged model polyelectrolytes. *Thin Solid Films*, 350:153–160, Aug 1999. pages 26
- [31] G. DECHER et J. D. HONG : *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 46:321, 1991. pages 14
- [32] G. DECHER, J. D. HONG et J. SCHMITT : Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process : III. consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin Solid Films*, 210–211:831–835, Apr 1992. pages 8, 14, 21
- [33] Gero DECHER : Fuzzy nanoassemblies : Toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 277:1232–1237, Aug 1997. pages 8, 14
- [34] Gero DECHER, Yuri LVOV et Johannes SCHMITT : Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films. *Thin solid film*, 244:772–777, May 1994. pages 24
- [35] A. DELCORTE, P. BERTRAND, X. ARYS, A. JONAS, E. WISCHERHOFF, A. LASCHEWSKY et B. MAYER : Tof-sims study of alternate polyelectrolyte thin films :

- Chemical surface characterization and molecular secondary ions sampling depth. *Surface Science*, 366(1):149–165, 1996. pages 19
- [36] A. DELCORTE, P. BERTRAND, E. WISCHERHOFF et A. LASCHEWSKY : Adsorption of polyelectrolyte multilayers on polymer surfaces. *Langmuir*, 13(19):5125–5136, Sep 1997. pages 19, 20
- [37] E. DONATH, S. MOYA, B. NEU, G.B. SUKHORUKOV, R. GEORGIEVA, A. VOIGT, H. BAUMLER, H. KIESEWETTER et H. MOHWALD : Hollow polymer shells from biological templates : Fabrication and potential applications. *Chem-Eur J*, 8(23): 5481–5485, Dec 2002. pages 15
- [38] E. DONATH, D. WALTHER, V. N. SHILOV, E. KNIPPEL, A. BUDDE, K. LOWACK, C. A. HELM et H. MOHWALD : Nonlinear hairy layer theory of electrophoretic fingerprinting applied to consecutive layer by layer polyelectrolyte adsorption onto charged polystyrene latex particles. *Langmuir*, 13(20):5294–5305, 1997. pages 20
- [39] S. T. DUBAS et J. B. SCHLENOFF : Factors controlling the growth of polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules*, 32(24):8153–8160, Nov 1999. pages 24
- [40] A.K. DUTTA, T.T. HO, L.Q. ZHANG et P. STROEVE : In-situ nucleation and growth of gamma-feooh nanocrystallites in polymeric supramolecular assemblies. *Chem. Mater.*, 12:176–181, 2000. pages 15
- [41] A.K. DUTTA, T.T. HO, L.Q. ZHANG et P. STROEVE : Nucleation and growth of lead sulfide nanocrystallites and microcrystallites in supramolecular polymer assemblies. *Chem. Mater.*, 12:1042–1048, 2000. pages 15
- [42] D.M. EIGLER et E.K. SCHWEIZER : Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope. *Nature*, 344:524–526, 1990. pages 11
- [43] D. L. ELBERT, C. B. HERBERT et J. A. HUBBELL : Thin polymer layers formed by polyelectrolyte multilayer techniques on biological surfaces. *Langmuir*, 15(16):5355–5362, Aug 1999. pages 8, 15, 26
- [44] Tarek R. FARHAT et Joseph B. SCHLENOFF : Corrosion control using polyelectrolyte multilayers. *Electrochem. Solid State Lett.*, 5:B13–B15, 2002. pages 15
- [45] T.R. FARHAT et J.B. SCHLENOFF : Ion transport and equilibria in polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 17(4):1184–1192, Feb 2001. pages 19
- [46] M. FERREIRA, M.F. RUBNER et B.R. HSIEH : Luminescence behavior of self-assembled multilayer heterostructures of poly(phenylene-vinylene). *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 328:119–124, 1994. pages 8, 15
- [47] Richard P. FEYNMAN : There is plenty of room at the bottom. 1960. pages 11

- [48] A.C. FOU, O. ONITSUKA, M. FERREIRA, M.F. RUBNER et B.R. HSIEH : Interlayer interactions in self-assembled poly(phenylene vinylene) multilayer heterostructures, implications for light emitting and photorectifying diodes. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 369:575–580, 1995. pages 8, 15
- [49] A.C. FOU, O. ONITSUKA, M. FERREIRA, M.F. RUBNER et B.R. HSIEH : Fabrication and properties of light emitting diodes based on self-assembled multilayers of poly(phenylene vinylene). *J. Appl. Phys.*, 79:7501–7509, 1996. pages 8, 15
- [50] M.Y. GAO, C. LESSER, S. KIRSTEIN, H. MOHWALD, A.L. ROGACH et H. WELLER : Electroluminescence of different colors from polycation/cdte nanocrystal self-assembled films. *J. Appl. Phys.*, 87:2297–2302, 2000. pages 8, 15
- [51] J. M. GARZA, N. JESSEL, G. LADAM, V. DUPRAY, S. MULLER, J.-F. STOLTZ, P. SCHAAF, J.-C. VOEGEL et P. LAVALLE : Polyelectrolyte multilayers and degradable polymer layers as multicompartment films. *Langmuir*, 21(26):12372–12377, Dec 2003. pages 8, 9
- [52] C.-G. GOLANDER, H. ARWIN, J.C. ERICKSSON, I. LUNDSTROM et R. LARSSON : Heparin surface film formation through adsorption of colloidal particles studied by ellipsometry and scanning electron microscopy. *Colloids and Surfaces*, 5:1–16, Mar 1982. pages 14
- [53] Timothy. W. GRAUL et Joseph B. SCHLENOFF : Capillaries modified by polyelectrolyte multilayers for electrophoretic separations. *Anal. Chem.*, 71:4007–4013, Jul 1999. pages 15
- [54] Paula T. HAMMOND : Recent explorations in electrostatic multilayer thin film assembly. *Curr; Opin. Colloid. Interface Sci.*, 4(6):430–442, Jul 2000. pages 20
- [55] J.J. HARRIS et M.L. BRUENING : Electrochemical and in-situ ellipsometric investigation of the permeability and stability of layered polyelectrolyte films. *Langmuir*, 16:2006–2013, 2000. pages 15
- [56] H. HATTORI : Anti-reflection surface with particle coating deposited by electrostatic attraction. *Adv. Mater.*, 13:51–54, Jan 2001. pages 15
- [57] K. HAXAIRE, I. BRACCINI, M. MILAS, M. RINAUDO et S. PEREZ : Conformational behavior of hyaluronan in relation to its physical properties as probed by molecular modeling. *Glycobiology*, 10(6):587–594, 2000. pages 129
- [58] P.K.H. HO, J.S. KIM, J.H. BURROUGHES, H. BECKER, S.F.Y. LI, T.M. BROWN, F. CACIALLI et R.H. FRIEND : Molecular-scale interface engineering for polymer light-emitting diodes. *Nature*, 404:481–484, 2000. pages 8, 15

- [59] H. HONG, D. DAVIDOV, Y. AVNY, H. CHAYET, E.Z. FARAGGI et R. NEUMANN : Electroluminescence, photoluminescence and x-ray reflectivity studies of self-assembled ultra-thin films. *Adv. Mater.*, 7:846–849, 1995. pages 8, 15
- [60] M. C. HSIEH, R. J. FARRIS et T. J. MCCARTHY : Surface priming for layer-by-layer deposition : Polyelectrolyte multilayer formation on allylamine plasma-modified poly(tetrafluoroethylene). *Macromolecules*, 30(26):8453–8458, 1997. pages 20
- [61] E. HUBSCH, V. BALL, B. SENGER, G. DECHER, J.-C. VOEGEL et P. SCHAAF : Controlling the growth regime of polyelectrolyte multilayer films : Changing from exponential to linear growth by adjusting the composition of polyelectrolyte mixtures. *Langmuir*, 20(5):1980–1985, Jan 2004. pages 92, 105
- [62] Julia J. HWANG, Kevin JAEGER, James HANCOCK et Samuel I. STUPP : Organopapitate growth on an orthopedic alloy surface. *J. Biomed. Mater. Res.*, 47:504–515, Sep 1999. pages 8, 15
- [63] R.K. ILER : Multilayers of colloidal particles. *J. Colloid Interface Sci.*, 21:569–594, 1966. pages 14
- [64] A. IZQUIERDO, S. S. ONO, J.-C. VOEGEL, P. SCHAAF et G. DECHER : Dipping versus spraying : Exploring the deposition conditions for speeding up layer-by-layer assembly. *Langmuir*, 21(16):7558–7567, Jun 2005. pages 9, 20, 23, 58
- [65] N. JESSEL, Atalar F., P. LAVALLE, J. MUTTERER, G. DECHER, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL et J. OGIER : Bioactive coatings based on a polyelectrolyte multilayer architecture functionalized by embedded proteins. *Adv. Mater.*, 15(9):692–695, May 2003. pages 15
- [66] X. JIANG et P. T. HAMMOND : Selective deposition in layer-by-layer assembly : Functional graft copolymers as molecular templates. *Langmuir*, 16(22):8501–8509, 2000. pages 20
- [67] X.P. JIANG, S. L. CLARK et P. T. HAMMOND : Side-by-side directed multilayer patterning using surface templates. *Adv. Mater*, 13:1669–1673, Oct 2001. pages 20
- [68] K.E. KADLER, D.F. HOLMES, J.A. TROTTER et J.A. CHAPMAN : Collagen fibril formation. *Biochemical J.*, 316:1–11, 1996. pages 19
- [69] E. KHARLAMPIEVA et S. A. SUKHISHVILI : Polyelectrolyte multilayers of weak polyacid and cationic copolymer : Competition of hydrogen-bonding and electrostatic interactions. *Macromolecules*, 36(26):9950–9956, Dec 2003. pages 20

- [70] R. KOENE et M. MANDEL : Scaling relations for aqueous polyelectrolyte-salt solutions. 1. quasi-elastic light scattering as a function of polyelectrolyte concentration and molar mass. *Macromolecules*, 16(2):220–227, Mar 1983. pages 17, 19
- [71] D. KORNEEV, Y. LVOV, G. DECHER, J. SCHMITT et S. YARADAIKIN : Neutron reflectivity analysis of self-assembled film superlattices with alternate layers of deuterated and hydrogenated polystyrenesulfonate and polyallylamine. *Physica B*, 213-214:954–956, Aug 1995. pages 24
- [72] N.A. KOTOV : *Nanostructured Materials*, 12:789, 1999. pages 19
- [73] L KRASEMANN et B. TIEKE : Selective ion-transport across self-assembled alternating multilayers of cationic and anionic polyelectrolytes. *Langmuir*, 16:287–290, 2000. pages 15
- [74] H.W. KROTO, J.R. HEATH, S.C. O'BRIEN, R.F. CURL et R.E. SMALLEY : C60 : Buchminsterfullerene. *Nature*, 318:162–163, Nov 1985. pages 11
- [75] H. KUHN et D. MOBIUS : Systeme aus monomolekularen schichten - zusammenbau und chemisches verhalten. *Angew. Chem.*, 83:672–690, 1971. pages 14
- [76] P. KUJAWA, P. MORAILLE, J. SANCHEZ, A. BADIA et F. M. WINNIK : Effect of molecular weight on the exponential growth and morphology of hyaluronan/chitosan multilayers : A surface plasmon resonance spectroscopy and atomic force microscopy investigation. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(25):9224–9234, Jun 2005. pages 30, 116, 126
- [77] A. KUMAR et G.M. WHITESIDES : Features of gold having micrometer to centimeter dimensions can be formed through a combination of stamping with an elastomeric stamp and an alkanethiol ink followed by chemical etching. *App. Phys. Lett*, 63:2002–2004, 1997. pages 12
- [78] D. G. KURTH et R. OSTERHOUT : In situ analysis of metallosupramolecular coordination polyelectrolyte films by surface plasmon resonance spectroscopy. *Langmuir*, 15(14):4842–4846, 1999. pages 20
- [79] J. KYTE : *Structure in Protein Chemistry*. Garland publishing, Inc, 1995. pages 34
- [80] G. LADAM, P. SCHAAD, J.-C. VOEGEL, P. SCHAAF, G. DECHER et F. CUISINIER : In situ determination of the structural properties of initially deposited polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 16(3):1249–1255, Nov 2000. pages 16, 18, 19, 25
- [81] Jr. LAPCIK, L., L. LAPCIK, S. DE SMEDT, J. DEMEESTER et P. CHABRECEK : Hyaluronan : Preparation, structure, properties, and applications. *Chem. Rev.*, 98(8):2663–2684, Dec 1998. pages 32
- [82] D. LAURENT et J. B. SCHLENOFF : Multilayer assemblies of redox polyelectrolytes. *Langmuir*, 13(6):1552–1557, Mar 1997. pages 25

- [83] P. LAVALLE, V. VIVET, N. JESSEL, G. DECHER, J.-C. VOEGEL, P. J. MESINI et P. SCHAAF : Direct evidence for vertical diffusion and exchange processes of polyanions and polycations in polyelectrolyte multilayer films. *Macromolecules*, 37(3):1159–1162, Dec 2004. pages 9, 26, 30
- [84] Ph. LAVALLE, C. GERGELY, F. J. G. CUISINIER, G. DECHER, P. SCHAAF, J. C. VOEGEL et C. PICART : Comparison of the structure of polyelectrolyte multilayer films exhibiting a linear and an exponential growth regime : An in situ atomic force microscopy study. *Macromolecules*, 35(11):4458–4465, Mar 2002. pages 9, 15, 26, 27, 88, 100, 101, 132
- [85] S.-S. LEE, J.-D. HONG, C. H. KIM, K. KIM, J. P. KOO et K.-B. LEE : Layer-by-layer deposited multilayer assemblies of ionene-type polyelectrolytes based on the spin-coating method. *Macromolecules*, 34(16):5358–5360, 2001. pages 9, 22
- [86] Yuri LVOV, Gero DECHER et Helmuth MOEHWALD : Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine). *Appl Phys Lett*, 9(2):481–486, Oct 1997. pages 20
- [87] Yuri LVOVA, Sunao YAMADAB et Toyoki KUNITAKEA : Non-linear optical effects in layer-by-layer alternate films of polycations and an azobenzene-containing polyanion. *Thin Solid Films*, 300(1-2):107–112, May 1997. pages 20
- [88] Gerald S. MANNING : Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions i. colligative properties. *J. Chem. Phys.*, 51:924, 1969. pages 18
- [89] Gerald S. MANNING : Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions ii. an analysis based on the mayer ionic solution theory. *J. Chem. Phys.*, 51:3249, 1969. pages 18
- [90] Gerald S. MANNING : Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions ii. self-diffusion of small ions. *J. Chem. Phys.*, 51:934, 1969. pages 18
- [91] M. MCALONEY, R. A. and Sinyor et M. C. DUDNIK, V. and Goh : Atomic force microscopy studies of salt effects on polyelectrolyte multilayer film morphology. *Langmuir*, 17(21):6655–6663, Oct 2001. pages 26
- [92] J. MEIERHAACK, W. LENK, D. LEHMANN et K. LUNKWITZ : Pervaporation separation of water/alcohol mixtures using composite membranes based on polyelectrolyte multilayers assemblies. *J. Membr. Sci.*, 184:233–243, 2001. pages 15
- [93] J.D. MENDELSON, C.J. BARRETT, V.V. CHAN, A.J. PAL, A.M. MAYES et M.F. RUBNER : Fabrication of microporous thin films from polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 16(11):5017–5023, May 2000. pages 19

- [94] J.D. MENDELSON, C.J. BARRETT, V.V. CHAN, A.J. PAL, A.M. MAYES et M.F. RUBNER : Fabrication of microporous thin films from polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 16(11):5017–5023, May 2000. pages 19
- [95] M. MICHEL, A. IZQUIERDO, G. DECHER, J.-C. VOEGEL, P. SCHAAF et V. BALL : Layer by layer self-assembled polyelectrolyte multilayers with embedded phospholipid vesicles obtained by spraying : Integrity of the vesicles. *Langmuir*, 21(17):7854–7859, Aug 2005. pages 23, 86, 89, 92, 109
- [96] M. MINSKY : Confocal scanning microscope. Rapport technique, Patent 3,013,467, 1955. pages 48
- [97] K. MOSSBERG, U. ARVIDSSON et B. ULFHAKE : Computerized quantification of immunofluorescence-labeled axon terminals and analysis of colocalization of neurochemicals in axon terminals with a confocal scanning laser microscope. *J. Histochem. Cytochem.*, 38:179–190, 1990. pages 50
- [98] K. MOSSBERG et M. ERICSSON : Detection of doubly stained fluorescent specimens using confocal microscopy. *J. Microsc.*, 158:215–224, 1990. pages 50
- [99] P.A. NGANKAL, P. LAVALLE, J.-C. VOEGEL, L. SZYK, G. DECHER, P. SCHAAF et F.J.G. CUISINIER : Influence of polyelectrolyte multilayer films on calcium phosphate nucleation. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:8998–9004, 2000. pages 15
- [100] O. ONITSUKA, A.C. FOU, M. FERREIRA, B.R. HSIEH et M.F. RUBNER : Enhancement of light-emitting diodes based on self-assembled heterostructures of poly(phenylene vinylene). *J. Appl. Phys.*, 80:4067–4071, 1996. pages 8, 15
- [101] C. PICART, Ph. LAVALLE, P. HUBERT, F. J. G. CUISINIER, G. DECHER, P. SCHAAF et J.-C. VOEGEL : Buildup mechanism for poly(l-lysine)/hyaluronic acid films onto a solid surface. *Langmuir*, 17(23):7414–7424, Oct 2001. pages 9, 27, 45, 55, 88, 97, 98
- [102] C. PICART, J. MUTTERER, L. RICHERT, Y. LUO, G. D. PRESTWICH, P. SCHAAF, J.-C. VOEGEL et P. LAVALLE : Molecular basis for the explanation of the exponential growth of polyelectrolyte multilayers. *PNAS*, 99(20):12531–12535, Oct 2002. pages 9, 15, 27, 29, 30, 88, 95, 100, 107
- [103] R. D. PINER, J. ZHU, F. XU, S. HONG et C. A. MIRKIN : Dip pen nanolithography. *Science*, 283:661–663, Jun 1999. pages 12
- [104] Jeremy J. RAMSDEN : Optical biosensors. *Journal of Molecular Recognition*, 10:109–120, 1997. pages 50, 55
- [105] M. RENAUD, M.N. BELGACEM et M. RINAUDO : Rheological behaviour of polysaccharide aqueous solutions. *Polymer*, 46(26):12348–12358, DEC 2005. pages 129



- [106] Mikko SALOMAKI, Igor A. VINOKUROV et Jouko KANKARE : Effect of temperature on the buildup of polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 21(24):11232–11240, Oct 2005. pages 92, 105, 111
- [107] J. B. SCHLENOFF et M. LY, H. and Li : Charge and mass balance in polyelectrolyte multilayers. *J. Am. Chem. Soc.*, 120(30):7626–7634, Aug 1998. pages 25
- [108] Joseph B. SCHLENOFF, Stephan T. DUBAS et Tarek FARHAT : Sprayed polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 16(26):9968–9969, Nov 2000. pages 9, 23, 58
- [109] Johannes SCHMITT, Torsten GRUENEWALD, Gero DECHER, Peter S. PERSHAN, Kristian KJAER et Mathias LOESCHE : Internal structure of layer-by-layer adsorbed polyelectrolyte films : a neutron and x-ray reflectivity study. *Macromolecules*, 26(25):7058–7063, Dec 1993. pages 9, 20, 24
- [110] Peter SCHUETZ et Franck. CARUSO : Multilayer thin films based on polyelectrolyte-complex nanoparticles. *Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects*, 207(1-3):33–40, Jul 2002. pages 77, 87
- [111] P. SCHULTZ, L. VAUTIER, D. Richert, N. JESSEL, Y. HAIKEL, P. SCHAAF, J.C. VOEGEL, Ogier J. et Debry C. : Polyelectrolyte multilayers functionalized by a synthetic analogue of an anti-inflammatory peptide, alpha-msh, for coating a tracheal prosthesis. *Biomaterials*, 26(15):2621–2630, May 2005. pages 15
- [112] C.J.R. SHEPPARD : Axial resolution of confocal fluorescence microscopy. *J. Microsc.*, 154:237–242, 1989. pages 49
- [113] C.J.R. SHEPPARD et C.J. COGSWELL : Three-dimensional image-formation in confocal microscopy. *J. Microsc.*, 159:179–194, 1990. pages 49
- [114] S.S. SHIRATORI et M.F. RUBNER : ph-dependant thickness behavior of sequentially adsorbed layers of weak polyelectrolytes. *Macromolecules*, 33(11):4213–4219, May 2000. pages 19, 24, 136
- [115] D.M. SHOTTON : Confocal scanning optical microscopy and its applications for biological specimens. *J. Cell Sci.*, 94:175–06, 1989. pages 48
- [116] P. STROEVE, V. VASQUES, M.A.N. COELHO et J.F. RABOLT : Gas transfer in supported films made by molecular self-assembly of ionic polymers. *Thin Solid Films*, 284/285:708–712, 1996. pages 15
- [117] S.I. STUPP, V. LEBONHEUR, K. WLAKER, L.S. LI, K.E. HUGGINS, M. KESER et A. ARMSTUTZ : Supramolecular materials : Self-organized nanostructures. *Science*, 276:384–389, 1997. pages 13

- [118] S. A. SUKHISHVILI et S. GRANICK : Layered, erasable polymer multilayers formed by hydrogen-bonded sequential self-assembly. *Macromolecules*, 31(1):301–310, Jan 2002. pages 20
- [119] Iijima SUMIO : Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, Nov 1991. pages 12
- [120] K. TIEFENTHALER et W. LUKOSZ : Sensitivity of grating couplers as integrated-optical chemical sensors. *Journal of the Optical Society of America B : Optical Physics*, 6(2):209–220, 1989. pages 55
- [121] H.T.M. Van der VOORT, G.J. BRAKENHOFF et M.W. BAARSLAG : Three-dimensional visualization methods for confocal microscopy. *J. Microsc.*, 153:123–132, 1989. pages 49
- [122] H.T.M. Van der VOORT, J.M. MESSERLI et H.J. NOORDMANS : Volume visualisation for interactive microscopical image analysis. *Bioimaging*, 1:20–29, 1993. pages 49
- [123] J. VÖRÖS, J. J. RAMSDEN, Csúcs G., Szendrő I., De Paul S. M., M. TEXTOR et N. D. SPENCER : Optical grating coupler biosensors. *Biomaterials*, 23(17):3699–3710, 2002. pages 55
- [124] Liyan WANG, Zhiqiang WANG, Xi ZHANG, Jiacong SHEN, Lifeng CHI et Harald FUCHS : A new approach for the fabrication of an alternating multilayer film of poly(4-vinylpyridine) and poly(acrylic acid) based on hydrogen bonding. *Macromolecular Rapid Communications*, 18(6):509–514, Jun 1997. pages 20
- [125] J.G. WHITE, W.B. AMOS et M. FORDHAM : An evaluation of confocal versus conventional imaging of biological structures by fluorescence light microscopy. *J. Cell Biol.*, 105:41–48, 1987. pages 48
- [126] R.W. Wijnaendts-van RESANDT, H.J.B. MARSMAN, R. KAPLAN, J. DAVOUST, E.H.K. STELZER et R. STRICKER : Optical fluorescence microscopy in three dimensions : microtomoscopy. *J. Microsc.*, 138:29–34, 1985. pages 48
- [127] A.F. XIE et S. GRANICK : Weak versus strong : A weak polyacid embedded within a multilayer of strong polyelectrolytes. *J. Am. Chem. Soc.*, 123(13):3175–3176, Apr 2001. pages 19
- [128] Liu YANJING, Wang ANBO et Claus O. RICHARD : Layer-by-layer electrostatic self-assembly of nanoscale fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub> particles and polyimide precursor on silicon and silica surfaces. *Appl Phys Lett*, 71(16):2265–2267, Oct 1997. pages 20

- [129] D. YOO, S.S. SHIRATORI et M.F. RUBNER : Controlling bilayer composition and surface wettability of sequentially adsorbed multilayers of weak polyelectrolytes. *Macromolecules*, 31(13):4309–4318, Jun 1998. pages 19, 24, 33
- [130] H. ZHENG, I. LEE, M. F. RUBNER et P. T. HAMMOND : Two component particle arrays on patterned polyelectrolyte multilayer templates. *Adv. Mater*, 14:569–572, Apr 2002. pages 20
- [131] H. ZHENG, M. F. RUBNER et P. T. HAMMOND : Particle assembly on patterned plus/minus polyelectrolyte surfaces via polymer-on-polymer stamping. *Langmuir*, 18(11):4505–4510, 2002. pages 20