



**UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE**  
**FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES**  
**BENI-MELLAL**



N° d'ordre :

CED : Sciences et Techniques

**THESE** *Présentée par*

**Youssef NAJIH**

*Pour obtenir le*

**DOCTORAT NATIONAL**

Spécialité :

**Caractérisation physicochimique des surfaces de  
l'Oxyde de Zinc et de l'Oxyde  
d'Aluminium : investigation de l'énergie de surface**

# Remerciements

*Ce travail a été réalisé conjointement dans les deux laboratoires : Laboratoire de Génie Industriel (LGI) à la FST Béni-Mellal sous la direction de Monsieur le Professeur Mustapha MABROUKI et Laboratoire de Physique des Solides et des Couches Minces (LPSCM) à la Faculté des Sciences Semlalia Marrakech (FSSM) sous la direction de Monsieur le Professeur Abdelkader OUTZOURHIT.*

*Il m'est très agréable d'exprimer aux responsables de ces deux laboratoires toute ma gratitude. D'abord pour la confiance qu'ils m'ont toujours témoignée. Mais aussi pour avoir guidé mes premiers pas dans la recherche et pour avoir été attentifs à toutes mes initiatives dans ce domaine.*

*Je tiens tout d'abord à exprimer mes profonds remerciements à Mr le Professeur Mustapha MABROUKI directeur du laboratoire, mon Co-encadrant et responsable de ma thèse, qui m'a permis par ses perpétuels encouragements de mener à terme un tel sujet de thèse. Elle a su m'orienter et me faire profiter de son expérience et son soutien dans de nombreux moments de découragements et d'avoir toujours trouvé de quoi me remonter le moral quand les manip ne marchaient pas. Je lui suis très reconnaissante pour son esprit critique, pour ses conseils précieux, pour son aide et pour m'avoir permis de travailler dans un esprit de confiance et d'amitié. Ses qualités humaines, ses compétences scientifiques et sa rigueur en font un directeur de thèse au sens propre du terme.*

*J'adresse mes vifs remerciements à Mr Jamaa BENGOURRAM,*

directeur de la thèse, pour les nombreuses discussions sur l'ensemble de mon travail, pour son aide, ses encouragements, ses conseils judicieux et sa très grande disponibilité. Il a suivi avec beaucoup d'intérêts et de sens critique ce travail de thèse. Les discussions que nous avons menées pendant ces années de thèse m'ont énormément apporté tant sur le plan scientifique que personnel.

Je remercie chaleureusement Mr le professeur Abdelkader OUTZOURHIT, pour m'avoir accueillie au sein du Laboratoire de Physique des Solides et des Couches Minces (LPSCM) à la Faculté des Sciences Semlalia Marrakech (FSSM) pendant et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour mener à bien ce travail. Je le remercie pour sa sympathie et pour de nombreuses discussions sur mon sujet.

Mes vifs remerciements s'adressent également à Mr le Professeur Noureddine KOUIDER pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mes meilleurs remerciements et de ma très vive reconnaissance.

Je remercie mes collègues du laboratoire LGI, Mustapha ADAR, Zakaria KHAOUCH, Issam ZIDANE et tous les amis avec lesquels j'ai partagé des moments si agréables et je garderai un bon souvenir de nos discussions amicales.

Je tien a remercié Abdelkader SAMIM pour le bon service et le bon café qui nous offre chaque jour.

## Liste des Figures

### Chapitre 1 :

<b>Figure I.1 :</b> (a) Une molécule dans le liquide en vrac est entourée de tous les côtés par d'autres molécules, ce qui l'attire également dans toutes les directions, ce qui entraîne une force nette nulle. (b) Une molécule dans la surface présente une force d'attraction nette qui pointe vers l'intérieur liquide, car il n'y a pas de molécules du liquide au-dessus de la surface.....	6
<b>Figure I.2:</b> Schéma illustrant la tension de surface. ....	6
<b>Figure I.3:</b> (a) Mouillage total : le liquide s'étale complètement sur le substrat sous forme d'un film. (b) Mouillage partiel : le liquide forme une goutte d'angle de contact $\theta_e$ avec le substrat. ....	7
<b>Figure I.4 :</b> Illustration des angles de contact formés par des liquides sessiles sur une surface solide homogène.....	7
<b>Figure I.5:</b> La tension superficielle est causée par les forces déséquilibrées des molécules liquides à la surface. ....	8
<b>Figure I.6 :</b> Angles d'avancée et de reculée d'un liquide sur une surface.....	9
<b>Figure I.7 :</b> Approche de Zisman testée avec une série d'alcanes et d'autres liquides sur une surface d'un Film de polyéthylène [28]. ....	13
<b>Figure I.8 :</b> Déplacement d'une ligne de contact sur une surface rugueuse dans le cas où le liquide épouse la rugosité. ....	17
<b>Figure I.9 :</b> Déplacement infinitésimal de la ligne de contact sur une surface mixte.....	17
<b>Figure I.10 :</b> Structure cristalline de l'oxyde de zinc.....	22
<b>Figure I.11:</b> Schéma de la structure idéale d'alumine nanoporeuse organisée en nid d'abeilles. ....	28
<b>Figure I.12 :</b> Les différentes étapes de formation des pores .....	29
<b>Figure I.13:</b> Schéma du montage électrochimique.....	31
<b>Figure I.14 :</b> Schéma des réactions électrochimiques lors du processus d'oxydation anodique de l'aluminium en solution acide. ....	31
<b>Figure I.15:</b> Expansion du volume durant l'anodisation de l'aluminium. ....	34

**Figure I.16 :** Structure cristalline de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ : (a) Maille rhomboédrique et maille hexagonale avec mise en évidence : (b) des plus proches voisins (c) de la structure lamellaire [177]. .... 36

## **Chapitre II:**

**Figure II. 1:** Principe de la pulvérisation ..... 49

**Figure II.2 :** Différence de potentiel à la sortie du générateur radiofréquence pendant une alternance (le porte-substrat est relié à la masse). Mouvement des ions et des électrons par rapport à la cible..... 53

**Figure II.3:** Représentation du potentiel moyen entre les électrodes.  $V_p$  est de l'ordre de quelques volts et  $V_b$  de l'ordre de quelques centaines volts..... 54

**Figure II.4:** Phénomènes d'interaction ions–cible..... 55

**Figure II.5 :** Schéma illustrant l'enceinte de pulvérisation. .... 57

**Figure II. 6 :** Photo du dispositif expérimental de la pulvérisation. .... 58

**Figure II.7 :** Schéma du principe de l'anodisation de l'aluminium..... 61

**Figure II.8 :** Représentation schématique du processus de fabrication de membranes nanoporeuses d'alumine par double anodisation. .... 63

**Figure II.9 :** Représentation de la région interphase métal-électrolyte..... 64

**Figure II.10 :** Schéma de principe du dépôt électrochimique par un dispositif classique à trois électrodes. .... 65

**Figure II.11:** Dispositif expérimental de caractérisation des angles de mouillage (GBX France)..... 66

**Figure II.12 :** Schéma représentant le dispositif expérimental lié au DIGIDROP..... 67

**Figure II.13:** Méthode de régression circulaire sur les deux coins de la goutte avec les tangentes respectives pour une goutte. .... 68

**Figure II.14 :** Méthode de régression conique sur l'ensemble de la goutte avec les tangentes respectives pour une goutte..... 69

**Figure II. 15:** Méthode de régression polynomiale à l'ordre 2 au coin droit de la goutte avec la tangente à l'intersection avec le support. .... 69

**Figure II. 16 :** Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices  $h$ ,  $k$  et  $l$ . .... 70

<b>Figure II.17</b> : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayon X. ....	71
<b>Figure II.18</b> : Schémas de principe du microscope électronique à balayage. ....	72
<b>Figure II. 19</b> : Représentation schématique du microscope à force atomique. ....	74
<b>Figure II. 20</b> : Schéma d'un microscope à force atomique en mode « tapping ».....	75
<b>Figure II. 21</b> : Image du microscope à force atomique Nanosurf Easyscan 2 AFM. ....	76

### **Chapitre III :**

<b>Figure III.1:</b> Spectres de diffraction des rayons X de ZnO préparés sous différentes puissances (150, 200, 250 Watt), avec 30% d'oxygène. ....	81
<b>Figure III.2</b> : Evolution de la taille des cristallites des films ZnO avec la puissance RF. ....	82
<b>Figure III. 3</b> : Les spectres de transmission optique des films ZnO déposés sous différents puissances.....	83
<b>Figure III. 4:</b> Gap optique des couches minces de ZnO élaborées sous 150 et 200 Watt. ....	84
<b>Figure III.5</b> : Images AFM 2D et 3D des couches minces d'oxyde de Zinc élaborées sous différentes puissance. ....	85
<b>Figure III.6</b> : Comparaison entre la rugosité Ra et Sa du verre et des films de ZnO.....	86
<b>Figure III.7</b> : caractéristique de l'énergie de surface LW et AB des différents échantillons obtenus sous différentes puissance (150w, 200w et 250w). ....	89
<b>Figure III.8:</b> comparaison entre les composantes de l'énergie de surface des différents échantillons obtenus sous différentes puissance (150w, 200w et 250w). ....	90
<b>Figure III.9:</b> Energie libre d'interaction des différents échantillons. ....	91
<b>Figure III. 10</b> : Spectres de diffraction des rayons X de ZnO préparés sous une puissance 200 Watt, avec (10%, 20%, 30% et 50% d'oxygène). ....	93
<b>Figure III. 11:</b> Image AFM 2D, 3D et le spectre de scan de la surface du film ZnO élaborée sous une puissance 100W, avec 10%. ....	94
<b>Figure III.12:</b> Image AFM 2D, 3D et le spectre de scan de la surface du film ZnO élaborée sous une puissance 100W, avec 20%. . ....	95
<b>Figure III.13</b> : Image AFM 2D, 3D et le spectre de scan de la surface du film ZnO élaborée sous une puissance 100W, avec 30%. ....	96
<b>Figure III.14</b> : Image AFM 2D, 3D et le spectre de scan de la surface du film ZnO élaborée	

<i>sous une puissance 200W, avec 50%.</i> .....	97
<b>Figure III.15:</b> <i>comparaison entre la rugosité Ra et Sa du verre et des films de ZnO obtenus à différents pourcentages d'oxygène.</i> .....	98
<b>Figure III.16 :</b> <i>caractéristique de l'énergie de surface LW et AB des différents échantillons obtenus obtenus à 100w et avec 10%, 20%, 30% et 50% d'O<sub>2</sub>.</i> .....	99
<b>Figure III.17 :</b> <i>comparaison entre les composantes de l'énergie de surface des différents échantillons obtenus à 100w et avec 10%, 20%, 30% et 50% d'O<sub>2</sub>.</i> .....	100
<b>Figure III. 18 :</b> <i>Energie libre d'interaction des différents échantillons.</i> .....	101
<b>Figure III.19 :</b> <i>Energie libre d'adhésion du verre et des films minces de ZnO élaborés sous (150w, 200w et 250w)</i> .....	106
<b>Figure III.20 :</b> <i>Interaction de S. aureus et la surface des films mince de ZnO en présence d'un milieu de PH = 7 et à forces ioniques différentes. (A) : 0.025 M, (B) : 0.05 M, (C) : 0.1 M, (D) : 0.15 M.</i> .....	108
<b>Figure III.21 :</b> <i>Interaction de S. aureus et la surface des films mince de ZnO en présence d'un milieu de PH = 7 et à forces ioniques différentes : 0.025 M, 0.05 M, 0.075M, 0.1 M, 0.125 M, 0.15 M, 0.175 M.</i> .....	109
<b>Figure III. 22 :</b> <i>images AFM de Staphylococcus aureus ATCC 25923 sur la surface du verre, (A): 1 heure; (B): 2 heures.</i> .....	110
<b>Figure III.23 :</b> <i>images AFM de Staphylococcus aureus ATCC 25923 sur la surface du film de ZnO, (A): 1 heure; (B): 2 heures.</i> .....	111
<b>Figure III.24 :</b> <i>Nombre des cellules de S. aureus adhérees sur la surface du verre et sur la surface de ZnO.</i> .....	112

#### **Chapitre IV :**

<b>Figure IV.1 :</b> <i>Images MEB de membrane d'alumine élaborée à 40 V dans l'acide oxalique 0.3 M à 8 °C.</i> .....	120
<b>Figure IV.2 :</b> <i>Images MEB de la membrane d'alumine élaborée à 40 V dans l'acide oxalique 0.3 M à 8 °C.</i> .....	120
<b>Figure IV.3 :</b> <i>Images MEB de la membrane d'alumine élaborée à 40 V dans l'acide oxalique 0.3 M.</i> .....	121

<b>Figure IV. 4 :</b> Images MEB de la membrane d'alumine élaborée dans l'acide oxalique 0.3 M à 8 °C sous différentes tension. ....	122
<b>Figure IV.5 :</b> Variation de la densité de courant en fonction du temps pour différents potentiels d'anodisation. ....	123
<b>Figure IV. 6 :</b> Mesure de l'angle de contact des différents liquides pendant les étapes d'anodisation. ....	123
<b>Figure IV. 7 :</b> cinétique de l'entablement sur la surface de l'alumine poreuse en utilisant l'eau et le DMSO. ....	124
<b>Figure IV. 8 :</b> cinétique de l'entablement sur la surface de l'alumine poreuse en utilisant l'eau et le DMSO. ....	125
<b>Figure IV.9 :</b> Mesure de l'angle de contact à l'équilibre sur la surface de l'alumine poreuse en utilisant l'eau et le DMSO. ....	126
<b>Figure IV. 10 :</b> Composante de l'énergie de surface (LW et AB) de l'alumine pendant les étapes d'anodisation. ....	127
<b>Figure IV. 11:</b> Composante de l'énergie de surface (dispersive, acide et base) de l'alumine pendant les étapes d'anodisation. ....	127
<b>Figure IV.12 :</b> Energie d'interaction de l'alumine pendant les étapes d'anodisation. ....	128
<b>Figure IV.13 :</b> Etapes de fabrication des nanofils sur la membrane d'alumine. ....	130
<b>Figure IV.14 :</b> Chronoampérogramme d'une synthèse de $Bi_2Te_3$ réalisée en milieu acide nitrique 1M (DMSO/Eau 50% v/v), $E = -0.150$ V/ E.C.S. ....	131
<b>Figure IV. 15 :</b> Chronoampérogramme d'une synthèse de $Bi_2Te_3$ réalisée en milieu acide nitrique 1M (DMSO/Eau 50% v/v), $E = -0.150$ V/ E.C.S. ....	131
<b>Figure IV.16:</b> Micrographe de débordement des nanofils de la membrane et formation des îlots. ....	133
<b>Figure IV.17 :</b> Micrographe des nanofils de Bi-Te à l'intérieur de la membrane d'alumine. ....	133



---

## Liste des tableaux

<i>Tableau I.1 : Caractéristiques des membranes d'alumine. ....</i>	30
<i>Tableau I.2 : Liste des différentes réactions entrant en jeu dans le processus d'anodisation de l'aluminium. ....</i>	32
<i>Tableau III.1: Rugosité linéique des films de ZnO .....</i>	86
<i>Tableau III.2 : Rugosité surfacique des films de ZnO .....</i>	86
<i>Tableau III.3 : Les valeurs des tensions de superficielles des liquides utilisés et leurs composantes [5]. ....</i>	88
<i>Tableau III.4 : valeurs d'angle de contact et composantes de l'énergie de surface. ....</i>	88

## Résumé

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne l'étude des propriétés physico-chimiques de surface par mesures d'angles de contact et le calcul de l'énergie de surface. D'un point de vue fondamental, la description des phénomènes de mouillabilité repose essentiellement sur la compréhension de la nature des interactions entre une surface et un liquide.

Deux types de surfaces ont été élaboré : des couches minces d'Oxyde de Zinc et des membranes d'Oxyde d'Aluminium nanoporeuses. L'étude physicochimique consiste à définir les interactions énergétiques misent en jeu, d'établir les facteurs qui peuvent modifier les propriétés de la surface et d'analyser microscopiquement ces caractéristiques topographiques et morphologiques. Cette démarche offre une vision énergétique, globale et structurelle pour la maîtrise des phénomènes interfaciaux.

Une réflexion sur les outils de représentation et de caractérisation a conduit d'établir des applications pour expliquer l'influence de l'énergie de surface : étude de l'adhésion bactérienne sur les couches minces d'oxyde de Zinc et la synthèse des nano fils thermoélectriques sur les membranes d'oxyde d'aluminium.

Mots clés : Oxyde de Zinc, Oxyde d'aluminium, propriétés physicochimiques, énergie de surface, les caractéristiques topographiques et morphologiques.

## Abstract

The work presented in this manuscript concerns the study of surface physico-chemical properties by contact angle measurements and the calculation of surface energy. From a fundamental point of view, the description of wettability phenomena is essentially based on an understanding of the nature of the interactions between a surface and a liquid.

Two types of surfaces have been developed: thin layers of Zinc Oxide and Nanoporous Aluminum Oxide membranes. The physicochemical study consists in defining the energetic interactions at stake, to establish the factors that can modify the properties of the surface and to analyze microscopically the topographical and morphological characteristics. This approach offers an energy vision, global and structural for the control of interfacial phenomena. A reflection on the tools of representation and characterization led to establish applications to explain the influences of the surface energy: study of the bacterial adhesion on thin layers of Zinc oxide and the synthesis of nano-wires thermoelectric on aluminum oxide membranes.

Key words: Zinc oxide, aluminum oxide, physicochemical properties, surface energy, topographic and morphological features.

# Table de Matière

<b>Remerciements .....</b>	<b>i</b>
<b>Liste des Figures .....</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des tableaux .....</b>	<b>viii</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>ix</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>x</b>
<b>Table de Matière.....</b>	<b>xi</b>
<b>Introduction Générale.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I : Généralités .....</b>	<b>4</b>
<b>I- Introduction .....</b>	<b>5</b>
<b>II- Energie de surface. ....</b>	<b>5</b>
1. Définition de la tension superficielle.....	5
2. Mouillage total, mouillage partiel .....	7
3. Tension de surface et angle de contact-équation de Young .....	7
4. Hystérésis d'angle de contact.....	9
<b>III- Surfaces homogènes. ....</b>	<b>11</b>
1. Les interactions mises en jeu.....	11
1.1. Les forces de van der Waals.....	11
1.2. Les interactions acide-base.....	11
2. Les différents modèles.....	12
2.1. Tension critique $\gamma_c$ de Zisman .....	12
2.2. Modèle d'Owens Wendt.....	13
2.3. Modèle de Fowkes.....	14
2.4. La théorie acide-base.....	15
<b>IV- Les surfaces hétérogènes.....</b>	<b>16</b>
1. Le modèle de Wenzel.....	16
2. Le modèle de Cassie-Baxter.....	17
<b>V- Etat de l'art.....</b>	<b>18</b>
1. Les surfaces étudiées.....	18
1.1. Les films de polymères déposés sur substrat.....	18
1.2. Les autres surfaces.....	18

2.	Composantes de la tension de surface des liquides .....	18
3.	Effet de la rugosité .....	20
4.	Rugosité et hydrophobicité : régime de Wenzel ou de Cassie-Baxter ?.....	20
5.	Utilisation et comparaison des différents modèles.....	21
<b>VI-</b>	<b>Matériaux étudiés.....</b>	<b>22</b>
1.	L'oxyde de zinc : propriétés et applications.....	22
1.1.	Propriétés structurales .....	22
1.2.	Propriétés électriques .....	23
1.3.	Propriétés optiques et luminescence.....	23
1.4.	Propriétés chimiques et catalytiques .....	24
1.5.	Utilisation de ZnO en couche mince .....	24
1.6.	Méthodes de dépôt de couches minces d'oxyde de Zinc.....	25
1.6.1.	Dépôts chimiques en phase vapeur.....	26
1.6.2.	Dépôts physiques en phase vapeur .....	26
1.6.3.	L'évaporation sous vide .....	26
1.6.4.	Ablation laser .....	27
2.	Les membranes d'alumine nanoporeuses .....	28
2.1.	Croissance des membranes.....	29
2.1.1.	Formation des pores .....	29
2.1.2.	Tensions d'anodisation et taille des pores.....	30
2.2.	Mécanismes de formation de l'alumine nanoporeuse .....	30
2.3.	La formation de pores.....	32
2.4.	Etat de l'art .....	33
3.	Tellurure de bismuth $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....	35
3.1.	Structure cristalline de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....	36
3.2.	Etat de l'art sur les méthodes de synthèse de Tellurure de bismuth $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....	37
	<b>Références .....</b>	<b>39</b>
	<b>Chapitre II : Techniques et Méthodes expérimentales .....</b>	<b>48</b>
<b>I-</b>	<b>Introduction .....</b>	<b>49</b>
<b>II-</b>	<b>Elaboration des films minces d'oxyde de Zinc. ....</b>	<b>49</b>
1.	La pulvérisation cathodique .....	49
1.2.	Principe.....	49
1.1.	Choix d'une technique de dépôt en couches minces .....	50
1.2.	Les plasmas .....	51
1.3.	Caractéristiques de la pulvérisation magnétron en radiofréquence .....	52
1.4.	Interaction ions-cible .....	54
2.	Dispositif expérimental .....	56
2.1.	Description générale.....	56
2.4.	Générateur radiofréquence (RF).....	58
3.	Mécanisme de Croissance des couches par pulvérisation .....	58

4. Composition chimique .....	59
<b>III- Préparation de l'alumine nanoporeuse .....</b>	<b>60</b>
1. Préparation des substrats d'aluminium.....	60
1.1. Traitement thermique .....	60
1.2. Électropolissage.....	60
2. Dispositif d'anodisation.....	61
3. Substrat.....	61
4. L'électrolyte .....	62
<b>IV- Synthèse des nanofils par voie électrochimique.....</b>	<b>63</b>
1. Principe de l'électrodéposition .....	63
2. Dispositif expérimental .....	64
<b>V- Techniques de caractérisation.....</b>	<b>65</b>
1. Détection et caractérisation des angles de contact .....	66
1.1. Outil de mesure des angles de mouillage : DIGIDROP .....	66
1.2. Méthode de mesure .....	67
2. La diffraction des rayons X .....	69
2.1. Le principe.....	69
2.2. Dispositif expérimental .....	71
3. La microscopie électronique à balayage (MEB) .....	72
3.1. Principe de base de la microscopie électronique à balayage (MEB).....	72
3.2. Préparation de l'échantillon .....	72
4. La microscopie à force atomique (AFM) .....	73
4.1. Principe de fonctionnement.....	73
4.2. Dispositif expérimental .....	75
5. Spectrophotométrie UV – VIS – PIR .....	76
<b>Références .....</b>	<b>78</b>

<b>Chapitre III : Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc,</b>	
<b>Etude de l'adhésion de Staphylococcus aureus .....</b>	<b>79</b>
<b>I- Introduction .....</b>	<b>80</b>
<b>II- Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par la pulvérisation cathodique RF sous différentes puissances. ....</b>	<b>80</b>
1. Mode opératoire .....	80
2. Etude structurale.....	80
3. Propriétés optiques .....	82
4. Propriétés morphologiques.....	84
5. Caractérisation des films minces de ZnO par la mesure de l'énergie de surface .....	87
5.1. Les liquides utilisés .....	87
5.2. Méthode expérimentale .....	87
5.3. Calcul de l'énergie de surface par la théorie acide-base .....	87
5.4. Hydrophobicité.....	88
5.5. Analyse des résultats obtenus.....	88

<b>III- Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par la pulvérisation cathodique RF avec différents pourcentages d'oxygène.....</b>	<b>92</b>
1. Mode opératoire .....	92
2. Analyse par diffraction des rayons X .....	92
3. Propriétés morphologiques .....	93
4. Caractérisation par la mesure de l'énergie de surface .....	98
4.1. Les liquides utilisés .....	98
4.2. Méthode expérimentale .....	98
4.3. Résultats expérimentaux.....	99
<b>IV- Etude de l'adhésion bactérienne sur les films minces d'oxyde de Zinc.....</b>	<b>101</b>
1. Définition de l'adhésion bactérienne.....	101
2. Modèles théoriques prédictifs de l'adhésion .....	102
2.1. Approche thermodynamique .....	102
2.2. La théorie DLVO classique.....	103
2.3. La théorie DLVO étendue (XDLVO) ou approche GVOC.....	104
3. Etude de l'adhésion de Staphylococcus aureus sur les films minces d'oxyde de Zinc .....	104
3.1. La souche bactérienne et les conditions de croissance .....	105
3.2. Prédiction de l'adhésion .....	105
3.3. Analyse des résultats expérimentaux.....	109
<b>V- Conclusion.....</b>	<b>114</b>
<b>Références .....</b>	<b>115</b>

## **Chapitre IV : Elaboration et caractérisation de la membrane d'oxyde d'aluminium et la synthèse de nanofils de Bi-Te par voie électrochimiques ..... 117**

<b>I- Introduction .....</b>	<b>118</b>
<b>II- Elaboration et caractérisation des membranes d'alumine nanoporeuse. ....</b>	<b>118</b>
1. Conditions expérimentales .....	118
1.1. Substrat.....	118
1.1.1. Nature des échantillons.....	118
1.1.2. Polissage.....	118
1.2. Dispositif expérimental .....	119
1.3. L'électrolyte .....	119
1.4. Préparation des membranes d'alumine pour la caractérisation par MEB.....	119
1.5. Anodisation en milieu acide oxalique .....	119
2. Caractérisation par MEB .....	119
3. Influence des conditions d'élaboration sur la morphologie des membranes d'alumine.....	120
3.1. Influence de la température .....	120
3.2. Influence de la tension d'anodisation .....	121
4. Caractérisation par énergie de surface.....	123
4.1. Mesure de l'angle de contact.....	123
4.2. Cinétique de l'étalement.....	124
4.3. Calcul de l'énergie de surface .....	126

---

<b>III- Elaboration et caractérisation des nanofils Bi-Te .....</b>	<b>128</b>
1. Electrodéposition des nanofils Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	128
1.1. Métallisation.....	129
1.2. Dispositif expérimental .....	129
1.4. Electrolyte .....	129
1.5. Etapes de synthèse des nanofils de Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	130
2. Chronopotentiométries .....	130
3. Caractérisation structurale des nanofils de Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> .....	131
4. Caractérisation morphologique et physicochimique .....	132
<b>IV- Conclusion.....</b>	<b>134</b>
<b>Références .....</b>	<b>135</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>136</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>139</b>



## Introduction Générale

Les propriétés physicochimiques notamment le mouillage caractérisé par l'énergie de surface interviennent dans de nombreux procédés aux applications très variées. Par exemple, les insecticides sont formulés de telle sorte que leurs dépôts sur les végétaux ne forment pas de gouttes mais ruissellent sur les feuilles afin que le principe actif pénètre mieux dans la plante. Par contre, les pare-brises et les verres des lunettes sont enduits d'une surface protectrice pour que l'eau ne s'y étale pas et qu'elle puisse s'écouler en laissant la surface sèche derrière elle. De même, les vêtements et les chaussures sont rendus imperméables, les pierres poreuses des bâtiments sont protégées de la pluie et la poêle à frire n'adhère pas, lorsqu'un traitement de surface approprié est appliqué.

Les inhomogénéités d'une surface entraînent une modification des propriétés de l'énergie de surface ; l'angle de contact du liquide avec le substrat varie entre deux angles caractéristiques : l'angle d'avancée et l'angle de reculée. L'écart entre ces angles correspond à l'hystérésis de l'angle de contact. Celle-ci peut être liée aux hétérogénéités physiques et/ou chimiques de la surface. Depuis le travail pionnier de Dettre et Johnson en 1964, bon nombre d'études ont été réalisées sur des surfaces dites superhydrophobes afin de comprendre l'effet des propriétés physicochimiques de ces surfaces sur leurs propriétés de mouillage. Ces surfaces non-mouillantes sont largement étudiées car une multitude de techniques expérimentales permet de préparer des échantillons aux rugosités contrôlées, par lithographie, par traitement laser ou UV...

Les surfaces des oxydes élaborées par les différentes méthodes peu rugueuses, quant à elles, nettement moins étudiées et présentent souvent des propriétés physicochimiques et des énergies de surface plus variées. Il faut souligner que la caractérisation des surfaces des oxydes est plus au moins délicate. Un bon nombre de questions restent ouvertes : comment varie les valeurs de l'angle de contact avec la composition et la répartition des propriétés physiques et chimiques ? Les théories développées pour déterminer l'énergie de surface du solide permettent-elles de caractériser finement les propriétés de mouillage de ces surfaces ? Comment interviennent les interactions spécifiques du liquide avec la surface ?

Notre étude porte sur l'effet des hétérogénéités chimiques et les propriétés topographiques de la surface sur certaines les caractéristiques de l'énergie de surface. Pour cela deux types de surfaces ont été étudiés.

D'une part, les surfaces sont obtenues par la pulvérisation cathodique sous formes des

couches minces d'oxyde de Zinc sur un substrat de verre. En variant quelques paramètres, il est possible d'obtenir des surfaces contrôlées et permettant de corréler leurs propriétés de mouillage à leur morphologie.

D'autre part, les membranes de l'oxyde de l'aluminium offrent une possibilité attrayante pour élaborer des nanostructures par voie électrochimique. Ainsi, leurs propriétés physicochimiques n'ont pas largement étudiées.

Les propriétés de surface de ces deux types de systèmes ont toutefois été peu étudiées dans la littérature.

La démarche utilisée consiste à caractériser et à déterminer les propriétés de l'énergie de surface des systèmes purs, c'est à dire les films minces d'oxyde de Zinc et la matrices d'oxyde d'alumine nano-poreuse synthétisée par la méthode de double anodisation.

Le travail présenté se décompose en quatre parties.

Le premier chapitre présente les propriétés de l'énergie de surface utilisées dans ce manuscrit ainsi que l'état de l'art concernant ces propriétés et pour les surfaces étudiées (films minces d'oxyde de Zinc et les membranes de l'oxyde d'aluminium).

Le deuxième chapitre décrit les méthodes d'élaboration des systèmes étudiés pour la cautérisation de l'énergie de surface : élaboration des couches minces d'oxyde de Zinc par pulvérisation cathodique radiofréquence (RF), anodisation de l'aluminium et électrodéposition des nanofils. Nous présenterons ensuite les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail telles que le Goniomètre de la mesure de l'angle de contact, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et spectrophotométrie UV – VIS – PIR.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés de surface des films mince d'oxyde de Zinc. Au préalable, des couches minces de ZnO ont été élaborées par la pulvérisation cathodique à différentes puissances avec 30% d'oxygène, afin de corréler ces deux propriétés. Puis la même étude a été réalisée sur des couches minces de ZnO en faisant variée le pourcentage d'oxygène sous une puissance fixe de 100 W. Ensuite, une étude de l'adhésion bactérienne a été mise en place pour évaluer l'influence des propriétés de surface sur la formation des biofilms causée par la bactérie *Staphylococcus aureus*.

Le quatrième chapitre et le dernier porte sur la méthode d'élaboration et de caractérisation des membranes d'alumine nano-poreuse ainsi sur la fabrication des nanofils de Bi-Te. Nous présentons en premier lieu les caractéristiques morphologiques de l'oxyde

d'aluminium ainsi obtenu en étudiant les paramètres qui influent sur les propriétés de surface. Ensuite, nous étudions l'étalement de l'angle de contact pour définir le solvant qui remplit bien les pores de la matrice d'alumine nano-poreuse. En fin, nous faisons une caractérisation structurale et morphologique des nanofils de Bi-Te synthétisés par déposition électrochimique sur les membranes d'alumine.

Enfin, une conclusion générale qui englobe les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse est représentée à la fin de ce mémoire, ainsi que les perspectives relatives à la poursuite de cette étude.

# Chapitre I : Généralités

## I- Introduction

Dans ce chapitre, nous nous proposons de faire une définition des phénomènes interfaciaux et des généralités sur les différents modèles utilisés dans le calcul de l'énergie de surface.

Nous présenterons ensuite les résultats des travaux antérieurs réalisés sur les surfaces homogènes et hétérogènes et les modèles utilisés pour le calcul de la tension superficielle pour chaque type de surface (rugueuse ou plane).

La dernière partie sera constituer d'un état de l'art sur les matériaux utilisé dans cette étude : les couches minces d'oxyde de Zinc et les membranes d'alumine poreuses ainsi nous nous effectuons une description sur la synthèse des nano-file thermoélectrique.

## II- Energie de surface.

### 1. Définition de la tension superficielle

Le premier concept que nous devons introduire est l'énergie de surface ou la tension superficielle, c'est une propriété fondamentale des liquides et des solides que nous pouvons observer dans d'innombrables occasions quotidiennes. Une molécule à l'intérieur du liquide est en interaction avec toutes les voisines présentes dans son environnement immédiat, ainsi ces interactions se compensent. Au contraire, une molécule localisée près de l'interface liquide-gaz possède moins de voisines. Cette organisation n'étant pas aussi favorable du point de vue énergétique, les molécules vont avoir tendance à s'entourer d'autant de molécules que possible et donc à minimiser l'aire occupée par l'interface liquide-gaz, d'où l'existence de la tension superficielle  $\gamma$ .

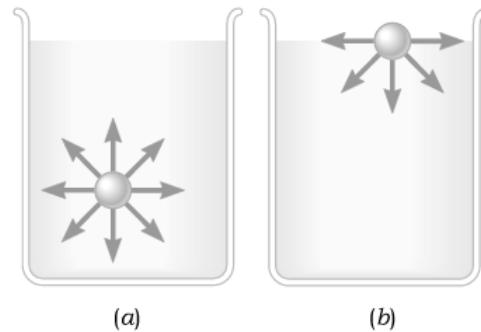
Celle-ci peut être définie comme l'énergie libre  $E$  à fournir pour augmenter la surface  $S$  d'une unité d'aire :

$$\gamma = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{T, n_i} \quad (1)$$

La figure I.1 illustre la base moléculaire de la tension de surface en considérant les forces attractantes que les molécules dans un liquide exercent l'une sur l'autre. La partie 'a' montre une molécule dans le liquide en vrac, de sorte qu'elle est entourée de tous les côtés par d'autres molécules.

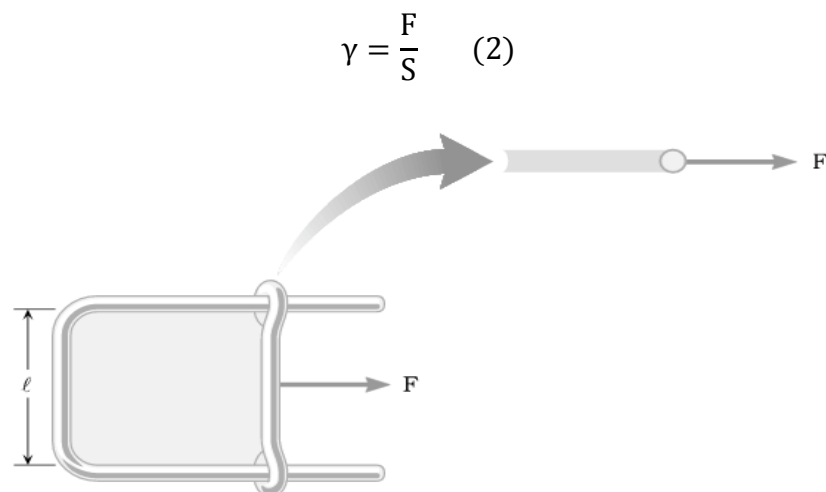
Les molécules environnantes attirent la molécule centrale également dans toutes les directions, ce qui entraîne une force nette nulle. En revanche, la partie b montre une molécule dans la surface. Comme il n'y a pas de molécules du liquide au-dessus de la surface, cette molécule connaît une force d'attraction nette qui pointe vers l'intérieur liquide. Cette force d'attraction nette fait que la surface liquide se contracte vers l'intérieur jusqu'à ce que les forces collisionnelles

répulsives des autres molécules arrêtent la contraction au point où la surface est minimale. Si le liquide n'est pas actionné par des forces externes, un échantillon liquide forme une sphère qui a la surface minimale pour un volume donné. Des gouttes d'eau presque sphériques sont une vue familière, par exemple, lorsque les forces extérieures sont négligeables.



**Figure I.1 :** (a) Une molécule dans le liquide en vrac est entourée de tous les côtés par d'autres molécules, ce qui l'attire également dans toutes les directions, ce qui entraîne une force nette nulle. (b) Une molécule dans la surface présente une force d'attraction nette qui pointe vers l'intérieur liquide, car il n'y a pas de molécules du liquide au-dessus de la surface.

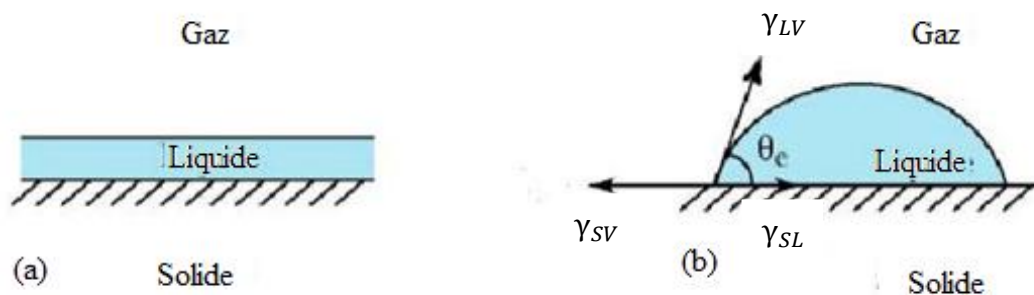
Pour définir la tension superficielle, on utilise l'appareil représenté sur la figure I.2. Il se compose d'un cadre en forme de C, sur lequel est monté un fil pouvant glisser avec friction négligeable. Le cadre et le fil coulissant contiennent un film mince de liquide. Étant donné que la tension de surface entraîne la contraction de la surface du liquide, une force  $F$  est nécessaire pour déplacer le curseur vers la droite et étendre la surface. La tension superficielle  $\gamma$  et, comme l'indique l'équation 2, est la grandeur  $F$  de la force par unité de longueur sur laquelle elle agit.



**Figure I.2:** Schéma illustrant la tension de surface.

## 2. Mouillage total, mouillage partiel

De façon générique, le mouillage décrit les phénomènes physiques lorsque trois phases, dont au moins une phase est liquide, sont mises en contact. Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface solide, deux comportements peuvent apparaître. Soit il existe une ligne de contact qui est la ligne à l'interface des trois phases (aussi appelée ligne triple) (figure I.3b) le mouillage est dit partiel. Soit la goutte s'étale complètement sur le solide (figure I.3a) on dit alors qu'il y a mouillage total.

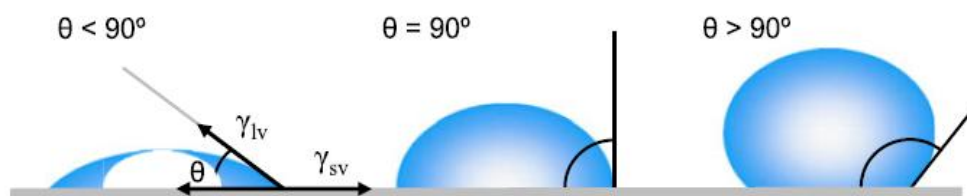


**Figure I.3:** (a) Mouillage total : le liquide s'étale complètement sur le substrat sous forme d'un film. (b) Mouillage partiel : le liquide forme une goutte d'angle de contact  $\theta_e$  avec le substrat.

Dans la suite,  $\gamma_{SV}$  est la tension interfaciale solide/gaz,  $\gamma_{SL}$  la tension interfaciale solide/liquide, et  $\gamma_{LV}$  la tension interfaciale entre le liquide et le gaz.

## 3. Tension de surface et angle de contact-équation de Young

Considérons une goutte de liquide reposant sur une surface plane et horizontale solide (figure I.4). L'angle de contact est défini comme l'angle formé par l'intersection de l'interface liquide-solide et l'interface liquide-vapeur (acquise géométriquement en appliquant une ligne tangente à partir du point de contact le long de l'interface liquide-vapeur dans le profil des gouttelettes).



**Figure I.4 :** Illustration des angles de contact formés par des liquides sessiles sur une surface solide homogène.

L'interface où coexistent solide, liquide et vapeur est appelée « ligne de contact à trois phases ». La figure 1.4 montre qu'un petit angle de contact est observé lorsque le liquide se propage

sur la surface, tandis qu'un grand angle de contact est observé lorsque les perles liquides sur la surface. Plus précisément, un angle de contact inférieur à  $90^\circ$  indique que le mouillage de la surface est favorable et que le fluide s'étend sur une grande surface sur la surface ; Tandis que les angles de contact supérieurs à  $90^\circ$  signifient généralement que le mouillage de la surface est défavorable de sorte que le fluide minimise son contact avec la surface et forme une gouttelette liquide compacte. Par exemple, le mouillage complet se produit lorsque l'angle de contact est de  $0^\circ$  lorsque la gouttelette se transforme en une flaque plate. Pour les surfaces superhydrophobes, les angles de contact de l'eau sont habituellement supérieurs à  $150^\circ$ , ce qui ne montre presque aucun contact entre la goutte de liquide et la surface, ce qui peut rationaliser l'effet "lotus" [1]. En outre, les angles de contact ne sont pas limités à l'interface de vapeur de liquide sur un solide ; Ils s'appliquent également à l'interface liquide-liquide sur un solide.

Idéalement, la forme d'une gouttelette de liquide est déterminée par la tension superficielle du liquide. Dans un liquide pur, chaque molécule dans la masse est tirée équitablement dans toutes les directions par des molécules liquides voisines, ce qui donne une force nette de zéro. Cependant, les molécules exposées à la surface n'ont pas de molécules voisines dans toutes les directions pour fournir une force nette équilibrée. Au lieu de cela, ils sont tirés vers l'intérieur par les molécules voisines (figure I.5), créant une pression interne. En conséquence, le liquide contracte volontairement sa surface Pour maintenir la plus faible énergie libre de surface. De la vie quotidienne, nous savons que les petites gouttelettes et les bulles sont sphériques, ce qui donne une superficie minimale pour un volume fixe. Cette force intermoléculaire pour contracter la surface s'appelle tension superficielle et elle est responsable de la forme des gouttelettes liquides. Dans la pratique, des forces extérieures telles que la gravité déforment les gouttelettes ; Par conséquent, l'angle de contact est déterminé par une combinaison de tension de surface et de forces extérieures (généralement de gravité). Théoriquement, l'angle de contact devrait être caractéristique pour un système solide-liquide donné dans un environnement spécifique.



**Figure I.5:** La tension superficielle est causée par les forces déséquilibrées des molécules liquides à la surface.



Comme l'a décrit tout d'abord Thomas Young [2] en 1805, l'angle de contact d'une chute de liquide sur une surface solide idéale est défini par l'équilibre mécanique de la goutte sous l'action de trois tensions interfaciales (figure I.5) :

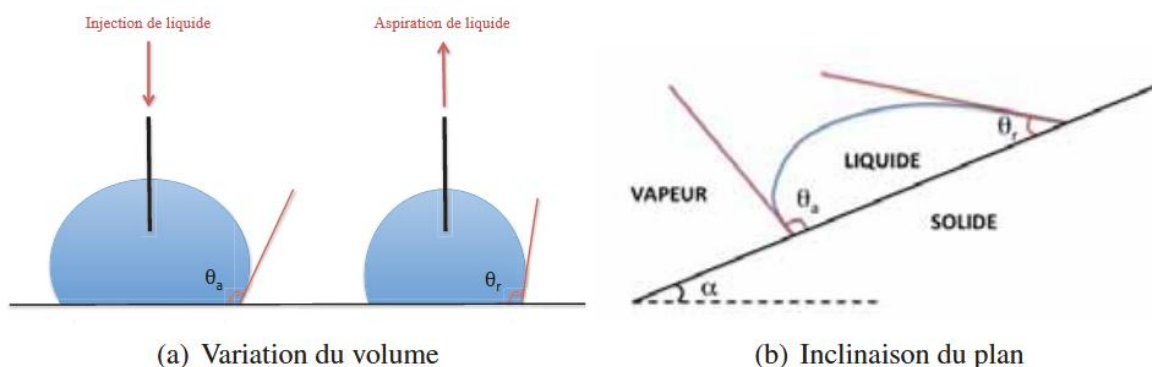
$$\gamma_{LV} \cos \theta_Y = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (3)$$

Où  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{SL}$  représentent respectivement les tensions interfaciales liquide-vapeur, vapeur solide et liquide solide, et  $\theta_Y$  est l'angle de contact. L'équation (3) est habituellement appelée équation de Young, et  $\theta_Y$  est l'angle de contact de Young.

#### 4. Hystérésis d'angle de contact

De l'équation de Young appliquée à un système liquide-solide spécifique, trois paramètres thermodynamiques  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{SL}$  déterminent un angle de contact unique et unique  $\theta_Y$ . En pratique, cependant, il existe de nombreux états métastables d'une gouttelette sur un solide, et les angles de contact observés ne sont généralement pas égaux à  $\theta_Y$ . Le phénomène de mouillage est plus qu'un simple état statique. Le liquide se déplace pour exposer sa surface fraîche et mouiller à fond la surface fraîche du solide. La mesure d'un seul angle de contact statique pour caractériser le comportement de mouillage n'est plus adéquate. Si la ligne de contact triphasée est en mouvement réel, l'angle de contact produit est appelé un angle de contact "dynamique". En particulier, les angles de contact formés en dilatant et en contractant le liquide sont désignés respectivement par l'angle de contact avancé  $\theta_a$  et l'angle de contact reculé  $\theta_r$  (figure I.6). Ces angles sont dans une gamme, les angles avancés approchant une valeur maximale et les angles de recul approchant une valeur minimale. Les angles de contact dynamiques peuvent être mesurés à différentes vitesses. À faible vitesse, il devrait être proche ou égal à un contact statique correctement mesuré. La différence entre l'angle d'avancement et l'angle de recul s'appelle l'hystérésis (H):

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (4)$$



**Figure I.6 :** Angles d'avancée et de reculée d'un liquide sur une surface

La signification de l'hystérésis d'angle de contact a été largement étudiée [3-7], et la conclusion générale est qu'elle provient de la rugosité de la surface et / ou de l'hétérogénéité. Pour les surfaces qui ne sont pas homogènes, il existe des domaines qui présentent des obstacles au mouvement de la ligne de contact. Par exemple, les domaines hydrophobes fixeront le mouvement du front de l'eau à mesure qu'il avancera, provoquant une augmentation de l'angle de contact observé ; Les mêmes domaines bloqueront le mouvement de contraction du front de l'eau lorsque l'eau recule, entraînant ainsi une diminution de l'angle de contact observé. Dans les cas où la rugosité de surface joue le rôle de générer une hystérésis, les variations microscopiques réelles de la pente sur la surface créent des barrières qui épinglent le mouvement de la ligne de contact et modifient les angles de contact macroscopiques. L'interprétation de ces données d'angle de contact en termes d'équation de Young peut être trompeuse car l'équation ne tient pas compte de la topographie de surface.

En raison de la complexité des phénomènes d'angle de contact, l'angle de contact observé expérimentalement pourrait ou non être égal à l'angle de contact de Young  $\theta_Y$  [8, 9]. Cependant, sur des surfaces solides idéales, il n'y a pas d'hystérésis d'angle de contact, et l'angle de contact observé expérimentalement est l'angle de contact Young  $\theta_Y$ . Sur des surfaces solides lisses mais chimiquement hétérogènes, l'angle de contact observé expérimentalement peut ne pas être égal à  $\theta_Y$ . Néanmoins, on peut s'attendre à ce que l'angle de contact de progression expérimental  $\theta_a$  soit une bonne approximation de  $\theta_Y$  [8, 9], tandis que l'angle de recul expérimental  $\theta_r$  est habituellement moins reproductible en raison de la sorption liquide ou de l'enflure solide [10]. Sur les surfaces solides rugueuses, il n'y a habituellement aucune corrélation entre  $\theta_a$  et  $\theta_Y$ . Tous les angles de contact sur les surfaces rugueuses sont largement sans signification en termes d'équation de Young [8, 9]. Les angles de contact d'équilibre thermodynamique sur les surfaces rugueuses et hétérogènes sont appelés Wenzel [11] et Cassie-Baxter angles [12], respectivement. Ils ne correspondent pas à l'angle de contact de Young.

Il n'existe pas encore de directives générales concernant la façon dont une surface solide doit être lisse pour que la rugosité de la surface ne présente pas un impact évident sur l'angle de contact. Il est donc recommandé que la surface solide soit préparée aussi bien que possible, et qu'elle soit aussi inerte que possible pour les liquides d'intérêt. Plusieurs techniques pour la préparation de surfaces solides homogènes ont été développées ; Ceux-ci comprennent : le pressage à chaud [13], la coulée au solvant [14, 15], les monocouches auto-assemblées [16, 17], le revêtement par immersion [18, 19], le dépôt de vapeur [20, 21] et le polissage de surface [22, 23].

### III- Surfaces homogènes.

L'énergie de surfaces homogènes est un paramètre important pour prédire le comportement de mouillabilité d'un liquide sur celles-ci. Tandis que plusieurs méthodes permettent d'accéder à cette grandeur dans le cas de surfaces de haute énergie [24,25], typiquement les surfaces métalliques, seule la mesure des angles de contact peut être utilisée pour les surfaces de basse énergie, par exemple les surfaces polymères. Pour déterminer l'énergie de surface  $\gamma_S$  d'un solide, un paramètre reste inconnu, la tension interfaciale solide-liquide  $\gamma_{SL}$ . Pour la détermination de l'énergie de surface, l'angle de contact utilisé  $\theta$  est le plus souvent l'angle de contact d'une goutte posée  $\theta_e$ , aussi appelé angle de contact statique. Comme presque toutes les surfaces présentent une hystérésis de l'angle de contact, l'angle d'avancée  $\theta_a$  est utilisé dans certaines études d'énergie de surface, afin de limiter la dispersion intrinsèque liée aux mesures de l'angle de contact statique. Il a été montré que c'était une bonne approximation dans le cas de surfaces suffisamment lisses et homogènes [26].

#### 1. Les interactions mises en jeu

##### 1.1. Les forces de van der Waals

Ce sont des forces attractives, d'origine électrostatique. L'énergie potentielle correspondante est de l'ordre de  $kBT$ /molécule et décroît en  $1/r^6$  où  $r$  est la distance moyenne entre les molécules. Trois types d'interactions sont à l'origine de ces forces :

- Les forces de Keesom, forces d'orientation, sont dues à des interactions entre dipôles permanents.
- Les forces de Debye, forces d'induction, sont dues à des interactions entre un dipôle permanent et un dipôle induit.
- Les forces de London, forces de dispersion, résultent des interactions entre les dipôles instantanés des molécules. Ce sont les seules forces de van der Waals existant entre molécules apolaires.

##### 1.2. Les interactions acide-base.

Ces interactions ont deux contributions prédominantes, les forces d'association d'une part et les forces de transfert d'autre part. Les forces d'association sont des interactions attractives conduisant à la formation de liaisons hydrogène entre des atomes électronégatifs et des atomes d'hydrogène ayant par ailleurs une liaison covalente avec des atomes similaires. Ces liaisons impliquent spécifiquement et uniquement des atomes d'hydrogène dont la très petite taille et la

tendance à se polariser positivement permettent une interaction assez intense avec les atomes électronégatifs voisins, créant une liaison efficace entre ces atomes. L'énergie de ces liaisons s'établit entre 4 et 16kBT/molécule, ce qui les rend plus fortes que les liaisons de Van der Waals mais nettement plus faibles que les liaisons covalentes.

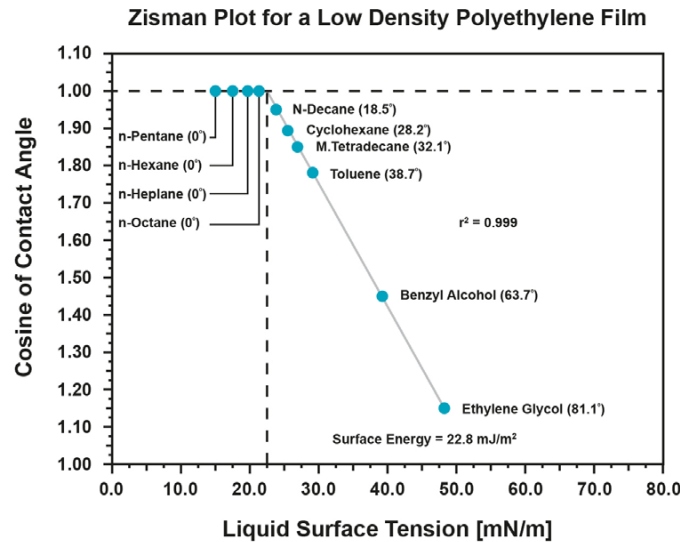
Les effets de transferts de charge, quant à eux, sont dus à la déformation des nuages électroniques par recouvrement, lorsque deux molécules sont en proche contact. Si une molécule du couple possède un faible potentiel d'ionisation et l'autre une forte affinité électronique alors il se forme un complexe de transfert de charge entre la molécule donneur d'électrons du couple et la molécule accepteur. L'existence d'un transfert de charge affecte les distances intra- et intermoléculaires. L'énergie d'interaction qui en résulte est intermédiaire entre celle des forces de van der Waals et celle des liaisons covalentes faibles (entre 4 et 16 kBT/molécule).

## 2. Les différents modèles

### 2.1. Tension critique $\gamma_c$ de Zisman

L'approche proposée par Zisman [27] est une méthode empirique de détermination des propriétés de mouillage des surfaces solides. Cette méthode consiste à obtenir la tension superficielle du matériau repose sur la découverte expérimentale selon laquelle, lorsqu'un liquide se répand librement sur une surface analysée, sa tension superficielle est inférieure ou égale à celle de la surface sur laquelle elle se propage. Zisman a appelé la valeur de la tension superficielle du liquide qui est égale à celle du matériau analysé  $\gamma_c$  (tension superficielle critique).

Pour obtenir la valeur  $\gamma_c$ , une série d'angles de contact est mesurée à l'aide de liquides avec des tensions superficielles progressivement plus petites. La tension superficielle de ces liquides est ensuite tracée contre la valeur du cosinus de l'angle de contact correspondant (figure I.7). La ligne solide de la figure I.7 représente un meilleur ajustement pour les points mesurés et est extrapolée pour se croiser avec la valeur de  $\cos \theta_Y = 1$ . Au point de l'intersection, une ligne (ligne pointillée) est dessinée perpendiculairement à l'axe des x et une valeur de  $\gamma_c$  peut être obtenue. Ce protocole pour obtenir  $\gamma_c$  est généralement répété pour une variété de liquides ; Et qualitativement, au moins, les tensions superficielles critiques pour les liquides homologues, sur la même surface, sont corrélées.



**Figure I.7 :** Approche de Zisman testée avec une série d'alcane et d'autres liquides sur une surface d'un Film de polyéthylène [28].

## 2.2. Modèle d'Owens Wendt

La théorie Owens Wendt [29] (également appelée parfois la méthode "moyenne harmonique") a été développée pour tenir compte des interactions spécifiques (type polaire) entre les surfaces solides et les liquides. Owens et Wendt envisageaient l'énergie de surface d'un solide comme constituée de deux composantes : une composante dispersive et une composante polaire. La composante polaire regroupe théoriquement le dipôle-dipôle, le dipôle induit par dipôle, la liaison hydrogène et d'autres interactions spécifiques du site qu'une surface est capable d'avoir avec des liquides appliqués. Sur la base de cette idée, Owens et Wendt ont développé un modèle à deux paramètres pour décrire les interactions de surface, par opposition au modèle à un seul paramètre de Zisman [27]. Mathématiquement, la théorie repose sur deux équations fondamentales qui décrivent les interactions entre les surfaces solides et les liquides. Les équations sont les suivantes:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2(\gamma_L^D \gamma_S^D)^{1/2} - 2(\gamma_L^P \gamma_S^P)^{1/2} \quad (5)$$

Où :  $\gamma_L$  la tension superficielle globale du liquide,  $\gamma_L^D$  la composante dispersive de la tension superficielle du liquide,  $\gamma_L^P$  la composante polaire de la tension superficielle du liquide,  $\gamma_S$  l'énergie de surface globale du solide,  $\gamma_S^D$  la composante dispersive de l'énergie de surface du solide,  $\gamma_S^P$  la composante polaire de l'énergie de surface du solide,  $\gamma_{SL}$  la tension interfaciale entre le solide et le liquide.

Par conséquent, si l'on a obtenu des données d'angle de contact pour une série de liquides de sonde sur un solide et on connaît les valeurs de tension de surface (globale, polaire et dispersive) pour les liquides utilisés, ils disposent de toutes les informations nécessaires pour tracer ses données d'angle de contact suivant le modèle d'Owens Wendt.

Étant donné que la théorie Owens Wendt est un modèle à deux composants pour l'énergie de surface solide, il est également un modèle à deux composants pour la tension superficielle du liquide. La tension superficielle globale de chaque liquide de sonde doit également être séparée en un composant polaire et dispersif.

### 2.3. Modèle de Fowkes

Bien que la théorie d'Owens Wendt fonctionne très bien pour les surfaces de polarité modérée, il est également habituellement une bonne quantité de travail à utiliser. De nombreux liquides de sonde doivent être testés pour l'angle de contact contre le solide évalué. En outre, Owens et Wendt quittent le choix de liquides de sonde jusqu'à l'expérimentateur. En conséquence, la théorie Owens Wendt n'est pas la théorie de l'énergie de surface à deux composants la plus utilisée dans la littérature. La théorie de l'énergie de surface à deux composants la plus utilisée est la théorie de Fowkes [30]. Comme la théorie Owens Wendt, la théorie de Fowkes décrit l'énergie de surface d'un solide comme ayant deux composantes (une composante dispersive et un composante "non dispersive" (ou polaire)).

En fait, la théorie de Fowkes est mathématiquement équivalente à la théorie Owens Wendt. Cependant, la philosophie derrière elle est un peu différente. La théorie de Fowkes repose sur trois équations fondamentales qui décrivent les interactions entre les surfaces solides et les liquides. Ces équations sont les suivantes :

L'équation de Young :

$$\gamma_{LV} \cos \theta_Y = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (6)$$

Définition de l'énergie d'adhésion selon Dupré :

$$I_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (7)$$

Avec :  $I_{SL}$  l'énergie d'adhésion par unité de surface entre un liquide et une surface solide. La théorie de Fowkes selon laquelle l'énergie adhésive entre un solide et un liquide peut être séparée en interactions entre les composants dispersifs des deux phases et les interactions non dispersifs (Polaire) des deux phases.

$$I_{SL} = 2 \left[ (\gamma_L^D)^{1/2} (\gamma_S^D)^{1/2} + (\gamma_L^P)^{1/2} (\gamma_S^D)^{1/2} \right] \quad (8)$$

Ces trois équations sont combinées pour produire l'équation de la théorie de l'énergie de surface de Fowkes :

$$(\gamma_L^D)^{1/2} (\gamma_S^D)^{1/2} + (\gamma_L^P)^{1/2} (\gamma_S^D)^{1/2} = \frac{\gamma_L (\cos \theta_Y + 1)}{2} \quad (9)$$

## 2.4. La théorie acide-base

Cette approche initiée par Van Oss et coll. [31] prend en compte les interactions moléculaires via des processus donneur/accepteur d'électron qui font intervenir les propriétés complémentaires du liquide et du solide. Ces interactions comprennent en particulier la liaison hydrogène. En phase condensée, les trois interactions interfaciales de Van der Waals (dispersion, dipôle – dipôle et dipôle – dipôle induit) doivent être traitées de la même manière, car elles obéissent aux mêmes relations générales dans le cadre de l'approche macroscopique de Lifshitz [32]. La tension de surface s'écrit alors :

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (10)$$

Où  $\gamma^{LW}$  est la contribution des forces de Lifshitz-Van der Waals (LW) et  $\gamma^{AB}$  celle des interactions acide-base (AB).

### 2.4.1. Travail d'adhésion

Le travail d'adhésion associé aux interactions LW à l'interface solide-liquide se met sous la forme d'une moyenne géométrique :

$$W_{SL}^{LW} = 2(\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW})^{1/2} \quad (11)$$

Contrairement aux interactions LW, celles entre accepteurs et donneurs d'électrons sont asymétriques [33] puisque les accepteurs d'électrons du solide interagissent avec les donneurs d'électrons du liquide et inversement. La contribution au travail d'adhésion des interactions acide-base s'écrit de la manière suivante :

$$W_{SL}^{AB} = 2(\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} + 2(\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2} \quad (12)$$

Où  $\gamma^+$  représente le paramètre accepteur d'électrons et  $\gamma^-$  le paramètre donneur d'électrons de la tension de surface du solide (S) ou du liquide (L).

Ainsi, le travail d'adhésion étant la somme des différentes contributions, il s'écrit :

$$W_{SL} = 2(\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW})^{1/2} + 2(\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} + 2(\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2} \quad (13)$$

### 2.4.2. Energie de surface du solide

En combinant l'équation (1.13) à celle de Young (1.3), on obtient :

$$\gamma_L (\cos \theta_Y + 1) = 2(\gamma_L^{LW} \gamma_S^{LW})^{1/2} + 2(\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} + 2(\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2} \quad (14)$$

Afin de déterminer les trois composantes de l'énergie de surface du solide :  $\gamma_S^{LW}$ ,  $\gamma_S^+$  et  $\gamma_S^-$  trois liquides sont nécessaires. Ceci nécessite le choix d'une référence pour lever l'indétermination. Différentes échelles ayant comme référence l'eau, ont été proposées par Van Oss et coll. [31], Lee

[34], Della Volpe et coll. [35, 36]. Les composantes de l'eau diffèrent ainsi d'une échelle à l'autre et seront précisées par la suite.

Par la mesure de l'angle de contact de trois liquides A, B et C sur la surface d'un substrat (S) on peut calculer l'énergie de surface de la manière suivante :

$$(\cos \theta_A + 1)/2 = (\gamma_s^{LW} \gamma_A^{LW})^{1/2} / \gamma_A + (\gamma_s^+ \gamma_A^-)^{1/2} / \gamma_W + (\gamma_s^- \gamma_A^+)^{1/2} / \gamma_A \quad (15)$$

$$(\cos \theta_B + 1)/2 = (\gamma_s^{LW} \gamma_B^{LW})^{1/2} / \gamma_B + (\gamma_s^+ \gamma_B^-)^{1/2} / \gamma_B + (\gamma_s^- \gamma_B^+)^{1/2} / \gamma_B \quad (16)$$

$$(\cos \theta_C + 1)/2 = (\gamma_s^{LW} \gamma_C^{LW})^{1/2} / \gamma_C + (\gamma_s^+ \gamma_C^-)^{1/2} / \gamma_H + (\gamma_s^- \gamma_C^+)^{1/2} / \gamma_C \quad (17)$$

Nous pouvons exprimer l'ensemble de ces équations sous forme matricielle :

$$\text{Vecteur de coefficient : } A = [(\gamma_s^{LW})^{1/2} \quad (\gamma_s^+)^{1/2} \quad (\gamma_s^-)^{1/2}] \quad (18)$$

$$\text{La matrice X : } B = \begin{bmatrix} \frac{\sqrt{\gamma_A^{LW}}}{\gamma_A} & \frac{\sqrt{\gamma_A^-}}{\gamma_A} & \frac{\sqrt{\gamma_A^+}}{\gamma_A} \\ \frac{\sqrt{\gamma_B^{LW}}}{\gamma_B} & \frac{\sqrt{\gamma_B^-}}{\gamma_B} & \frac{\sqrt{\gamma_B^+}}{\gamma_B} \\ \frac{\sqrt{\gamma_C^{LW}}}{\gamma_C} & \frac{\sqrt{\gamma_C^-}}{\gamma_C} & \frac{\sqrt{\gamma_C^+}}{\gamma_C} \end{bmatrix}$$

$$\text{Le vecteur Y: } C = \begin{bmatrix} (1 + \cos \theta_A)/2 \\ (1 + \cos \theta_B)/2 \\ (1 + \cos \theta_C)/2 \end{bmatrix}$$

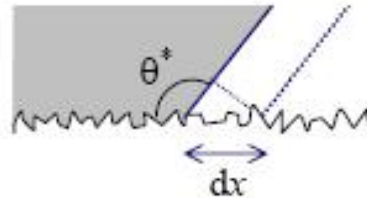
## IV- Les surfaces hétérogènes

Les surfaces hétérogènes, c'est-à-dire rugueuses et/ou comportant des hétérogénéités chimiques, sont caractérisées par la mesure de l'angle de contact selon le modèle de Wenzel ou de Cassie Baxter.

### 1. Le modèle de Wenzel

Soit une goutte de liquide déposée sur une surface rugueuse mais chimiquement homogène. Cette goutte épouse le relief de la surface. On note  $r$  la rugosité de la surface définie comme le rapport de l'aire de la surface réelle sur l'aire de la surface projetée (surface moyenne). Wenzel [11] a proposé en 1936 une relation entre l'angle apparent  $\theta^*$  mesuré sur cette surface et l'angle d'équilibre  $\theta_e$  mesuré sur la surface plane formée du même matériau (figure I.8).





**Figure I.8 :** Déplacement d'une ligne de contact sur une surface rugueuse dans le cas où le liquide épouse la rugosité.

Lors d'un déplacement  $dx$  de la ligne de contact (figure 1-8), la variation d'énergie s'écrit :

$$dE = r(\gamma_{SL} - \gamma_S)Ldx + \gamma_L \cos \theta^* Ldx \quad (19)$$

Où  $L$  est l'extension latérale de la ligne.

A l'équilibre,  $dE = 0$ , d'où :

$$\frac{r(\gamma_S - \gamma_{SL})}{\gamma_L} = \cos \theta^* \quad (20)$$

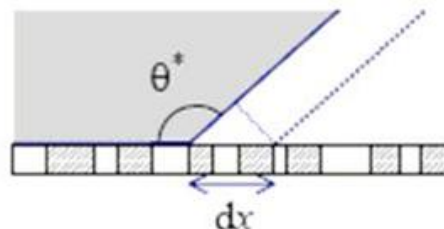
Si on introduit la relation de Young, on obtient alors :

$$\cos \theta^* = r \cos \theta_e \quad (21)$$

Ainsi, la rugosité étant supérieure à 1, elle a pour effet de rendre une surface hydrophobe plus hydrophobe et une surface hydrophile plus hydrophile.

## 2. Le modèle de Cassie-Baxter

Cassie et Baxter [12] se sont intéressés aux propriétés de mouillage d'une surface plane mais chimiquement hétérogène. La surface est ainsi constituée de deux matériaux différents 1 et 2. Une goutte de liquide déposée sur la surface présente un angle de contact apparent  $\theta^*$  qui peut être exprimé en fonction des angles de contact  $\theta_1$  et  $\theta_2$  obtenus sur les matériaux homogènes 1 et 2 respectivement. Pour cela, un déplacement infinitésimal de la ligne de contact est imposé et la variation d'énergie correspondante s'écrit (figure I.9) :



**Figure I.9 :** Déplacement infinitésimal de la ligne de contact sur une surface mixte.

$$dE = f_1(\gamma_{S1L} - \gamma_{S1})Ldx + f_2(\gamma_{S2L} - \gamma_{S2})Ldx + \gamma_L \cos \theta^* Ldx \quad (22)$$

Où  $f_1$  et  $f_2$  sont les fractions surfaciques des deux matériaux. L'introduction de la relation de Young pour chaque solide conduit ainsi à la relation de Cassie-Baxter :

$$\cos \theta^* = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (23)$$

## V- Etat de l'art.

Nous présenterons, dans un premier temps les surfaces étudiées, puis les méthodes utilisées pour déterminer les composantes des liquides. Enfin, les mesures d'énergie de surface obtenues à l'aide de ces différents modèles seront discutées.

### 1. Les surfaces étudiées

#### 1.1. Les films de polymères déposés sur substrat

Les polymères sont déposés sur différents substrats : mica [37,38], lame de verre [39, 40, 41], wafer de silicium [38]. Différents modes de dépôt ont été employés : trempage [37], étalement d'une goutte de solvant contenant le polymère et évaporation du solvant [40], spincoating [37, 41].

#### 1.2. Les autres surfaces

Zisman [42] a utilisé des films d'acides gras adsorbés sur du platine. Les films d'acide gras perfluoré ont été caractérisés par diffraction de rayons X et présentent, pour les molécules les plus longues, un arrangement moléculaire [43].

Des dépôts sous vide de n-hexatriacontane [44,45] ont été souvent utilisés, car une très faible hystérésis de l'angle de contact a été observée.

Les films autoassemblés ont été utilisés plus récemment et souvent caractérisés par AFM et XPS : citons par exemple les films autoassemblés d'alcanethiol sur substrat d'or [46], les films autoassemblés d'organosilane sur des wafers de silicium oxydés [47].

D'autres méthodes telles que la croissance épitaxiale [48] ont été mises en œuvre pour modifier la surface du verre.

Les mesures d'énergie de surface de surfaces des couches minces d'oxyde de Zinc déposées sur le verre et de l'alumine poreux sont peu nombreuses et seront présentées dans les chapitre III et IV.

Afin de pouvoir tester les composantes de l'énergie de surface de ces solides, il est nécessaire de mesurer les composantes des liquides utilisés.

### 2. Composantes de la tension de surface des liquides

La mesure des tensions superficielles totales  $\gamma_L$  des liquides peut se faire par différentes méthodes : goutte pendante, goutte posée, méthode d'arrachement... Pour les liquides apolaires

tels que les alcanes, la tension superficielle se confond avec la composante de dispersion [29,30] ou de Lifshitz van der Waals [33, 36].

Fowkes [30] a testé son modèle (équation 20) en mesurant la tension superficielle entre un liquide polaire (eau, mercure) et une série de liquides apolaires (alcanes). Il a obtenu les parties dispersives de l'eau  $\gamma^d(H_2O) = 21.8 \pm 0.7$  mN/m et du mercure  $\gamma^d(Hg) = 200 \pm 7$  mN/m. Il a calculé la tension superficielle de l'interface eau-mercure à l'aide de son modèle et obtenu 424,8 mN/m. Il a comparé la valeur obtenue à la valeur expérimentale, 426-427 mN/m, validant ainsi son modèle.

Toutes les mesures ultérieures des composantes des tensions superficielles des liquides utilisent les mêmes ingrédients que ceux introduits par Fowkes. Toutes les théories présentées au paragraphe 2 sont utilisées aussi bien à l'interface solide-liquide qu'à l'interface liquide-liquide, bien que le nombre d'inconnues à déterminer aux deux interfaces soit différent [35].

Dans le cadre de la théorie acide-base, Van Oss et coll. ont développé deux méthodes permettant d'obtenir le rapport entre les composantes acide d'un liquide et de l'eau prise comme référence :  $\gamma_{\text{liquide}}^+ / \gamma_{\text{eau}}^+$ . La première méthode [49] utilise des gels gonflés (agarose, polyacryamide) par le liquide à tester ; sur des bandes de gel fraîchement coupées, la mesure de l'angle de contact  $\theta$  d'un autre liquide est réalisée, pour différentes concentrations en gel. En extrapolant à concentration nulle en gel, on obtient la valeur du  $(\cos\theta)_{\text{lim}}$  permettant d'obtenir les composantes en utilisant l'équation 14. Ils ont obtenu ainsi les composantes du glycérol, de l'éthylène glycol, du formamide et du diméthylsulfoxyde. La deuxième méthode [50] consiste à utiliser une surface solide (généralement une surface polymère) et trois liquides dont un est apolaire. Le rapport  $\gamma_{\text{liquide}}^+ / \gamma_{\text{eau}}^+$  est mesuré pour un même liquide sur différentes surfaces ; la valeur retenue de  $\gamma_{\text{liquide}}^+ / \gamma_{\text{eau}}^+$  est la moyenne obtenue. Cette dernière méthode et celle utilisée actuellement pour déterminer les composantes de tension de surface [39,35].

Van Oss, Chaudhury et Good [33] ont choisi que les composante acide-base de l'eau vérifient  $\gamma_{\text{eau}}^+ = \gamma_{\text{eau}}^-$  et pour composante de Lifschitz-van der Waals celle mesurée par Fowkes [6]  $\gamma_{\text{eau}}^{LW} = 21.8$  mN/m. Ce qui donne alors  $\gamma_{\text{eau}}^+ = \gamma_{\text{eau}}^- = 25.5$  mN/m. Cette échelle est notée VCG dans la suite.

En corrélant les composantes acide-base de la tension de surface avec l'approximation linéaire de l'énergie de solvation, Lee [34] a été amené à modifier le rapport des composantes acide et basique de l'eau en prenant :  $\gamma_{\text{eau}}^+ / \gamma_{\text{eau}}^- = 1,8$  (échelle de Lee).

Della Volpe et Siboni [36] ont comparé les différentes valeurs des composantes des tensions superficielles des liquides et ont constaté une dispersion importante des valeurs pour certains

solvants très utilisés, comme le diméthylsulfoxyde ou le diiodométhane. Ce dernier était considéré, il y a quelques années, comme partiellement polaire [41] et maintenant uniquement dispersif [40]. Les auteurs ont alors choisi de déterminer une nouvelle échelle plus cohérente. Ils ont choisi un rapport des composantes acide et basique de l'eau  $\gamma_{eau^+} / \gamma_{eau^-}$  supérieur à un. En utilisant la deuxième méthode décrite ci-dessus, ils ont cherché les valeurs des composantes de l'eau, en considérant un ensemble de solides et de liquides, pour que les résultats obtenus avec les solvants utilisés reflètent leurs propriétés selon « le bon sens chimique » (un solvant acide est acide). Les valeurs des composantes de l'eau ainsi obtenues sont :  $\gamma_{eau}^{LW} = 26.25$  mN/m,  $\gamma_{eau^+} = 48.5$  mN/m et  $\gamma_{eau^-} = 11.16$  mN/m. Cette échelle est notée DS dans la suite.

Della Volpe et Siboni ont référencé les composantes de tensions de surface des liquides les plus utilisés dans les trois échelles VCG, Lee, DS sur un site [Della Volpe et Siboni (2004) <http://devolmac.ing.unitn.it:8080/>].

Les liquides les plus employés sont l'eau [30, 33, 37, 40], le glycérol, l'éthylène glycol, le formamide, le diméthylsulfoxyde, le bromonaphtalène, le diiodométhane et les alcanes [37, 40, 41, 51, 52]. Les quatre premiers sont des liquides polaires et les autres, des liquides apolaires.

### 3. Effet de la rugosité

Une grande majorité de matériaux ont une surface rugueuse. Le plus souvent cette rugosité s'observe à l'échelle du micron du fait principalement des procédés de fabrication et de mise en œuvre. De nombreux travaux [53-59] traitent de l'influence de la rugosité d'un matériau sur ses propriétés de mouillage, et aujourd'hui, il est admis que la rugosité exacerbe le caractère mouillant d'un matériau initialement mouillant [53] et le caractère non mouillant d'un matériau initialement peu mouillant [54, 55]. La rugosité est également le seul moyen d'accéder à des surfaces superhydrophobes et super-hydrophiles [53-56] Les phénomènes de non-adhésion sont alors décrits par deux modèles apparus au début du siècle précédent : les modèles de Wenzel et de Cassie-Baxter qui sont précédemment définis.

### 4. Rugosité et hydrophobicité : régime de Wenzel ou de Cassie-Baxter ?

Les surfaces superhydrophobes concernent des solides sur lesquels des gouttes d'eau forment un angle de contact supérieur ou égal à  $150^\circ$  avec la surface. Cet état ne peut être atteint que lorsqu'une rugosité adaptée est associée à une surface initialement hydrophobe. De nombreux travaux ont abouti à l'élaboration de surfaces superhydrophobes et témoignent de l'importance de la rugosité [58, 65-72]. Les techniques d'élaboration sont diverses et variées allant de la lithographie [60, 61] aux mélanges de polymères [62, 63] aboutissant à des rugosités plus ou moins structurées. Ces matériaux utilisés sont souvent fluorés [64, 65] ou siliconés [66, 67] en raison du

caractère hydrophobe, apolaire de ce type de surfaces. Fresnais et Poncin-Epaillard ont mené de nombreux travaux rapportant l'amplification du caractère hydrophobe d'une surface grâce à la rugosité [68-72]. En outre, ils ont montré qu'en associant le caractère hydrophobe de groupements  $CF_3$ , greffés par plasma, à la rugosité induite par le traitement, il est possible d'obtenir des surfaces de polyéthylène superhydrophobes. Les angles de contact de l'eau, mesurés sur de telles surfaces immédiatement après dépôt, excédaient  $170^\circ$  laissant penser que le régime associé était celui de Cassie-Baxter. Cependant, après dix minutes d'immersion dans l'eau, l'angle de contact mesuré pour le même liquide était de l'ordre de  $140^\circ$ . Il est donc clairement apparu qu'une transition entre les deux régimes était induite par l'immersion de l'échantillon dans l'eau.

### 5. Utilisation et comparaison des différents modèles

La théorie acide base a été testée en décrivant l'interface liquide-liquide par le même modèle que l'interface solide-liquide [73]. Dans ce cas, la tension interfaciale liquide-liquide est mesurée. Cette valeur mesurée ne correspond pas à la valeur calculée pour certains couples de liquides miscibles qui, dans ce cas, devrait être nulle ou négative [50]. A partir de cette constatation, certains auteurs [74] mettent en cause l'approche acide-base, tandis que d'autres [50] expliquent la différence observée par les incertitudes expérimentales liées aux composantes des liquides.

Avec la référence VCG, la théorie acide-base donne un caractère basique à la plupart des surfaces solides étudiées [39]. L'importance du choix du triplet a été soulignée [39], le triplet "idéal" comprenant un liquide apolaire, un liquide basique et un liquide acide. Or, dans la littérature, il n'y a pas de liquide acide répertorié. D'autre part, le traitement mathématique de la théorie acide-base conduit à des incohérences pouvant donner des énergies de surface  $\gamma_s$  négatives [31]. L'échelle DS a été introduite pour corriger un certain nombre de ces défauts [73].

Les autres approches ont également été critiquées, car elle ne peut pas être justifiée à partir de la thermodynamique [35]. Afin de valider cette approche, Spelt et coll. [75] ont mesuré les angles de contact statiques et les angles d'avancée de couples de liquides, de même tension superficielle totale, dont l'un est apolaire et l'autre polaire sur deux surfaces (téflon, verre silanisé).

Peu d'études d'une même surface avec les différentes approches existent dans la littérature [40,41]. Les résultats obtenus avec les différents modèles sont dispersés, néanmoins les barres d'incertitude ne sont généralement pas données. D'où des conclusions très diverses : la méthode acide-base ne fonctionne bien que sur des surfaces apolaires [40] ; cette méthode donne des résultats moins dispersés que les autres approches en ne comparant que quatre triplets utilisant six liquides [51].

Pour conclure, l'énergie de surface est définie pour une surface plane et homogène. Or

certaines surfaces utilisées présentent une hystérésis de l'angle de contact non négligeable [40] liée aux hétérogénéités et la mesure de l'angle de contact statique entraîne une incertitude de mesure importante.

## VI-Matériaux étudiés.

### 1. L'oxyde de zinc : propriétés et applications

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique suscitent un très vif intérêt pour ce matériau car ses propriétés sont multiples : grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau. Il est important de noter que sous sa forme pigmentaire, il diffuse et absorbe fortement les rayonnements ultraviolets.

#### 1.1. Propriétés structurales

L'oxyde de zinc, connu sous le nom de zincite à l'état naturel, cristallise selon la structure hexagonale compacte du type würtzite [77-79], représentée dans la figure 1, avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 3,25 \text{ \AA}, \quad c = 5,12 \text{ \AA}.$$

Les atomes de zinc et d'oxygène sont situés dans les positions de Wyckoff spéciales 2b du groupe d'espace P63mc [80].

$$\text{Zn} : 0,0,0 ; 1/3, 2/3, 1/2$$

$$\text{O} : 0,0,\mu ; 1/3, 2/3, \mu+1/2 \quad \text{avec } \mu = 0,375$$

Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. En fait, l'atome de zinc n'est pas exactement au centre du tétraèdre mais déplacé de 0,11 Å dans une direction parallèle à l'axe c. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique. Ce phénomène est dû à l'homopolaire des liaisons Zn – O [81].

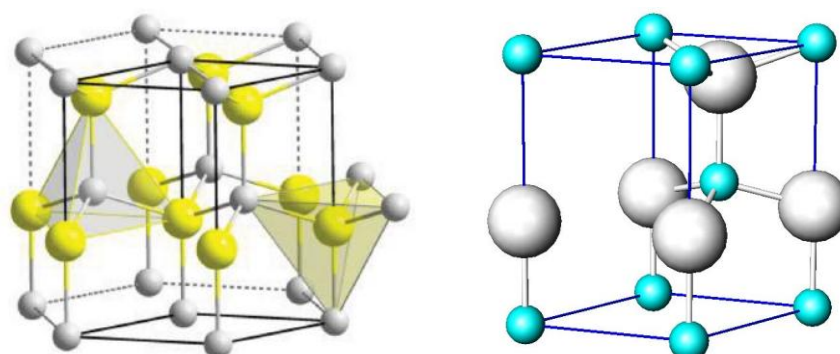


Figure 1.10 : Structure cristalline de l'oxyde de zinc.

## 1.2. Propriétés électriques

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe  $A^{II}B^{IV}$  qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV, ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [82]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage, entre 3,30 eV et 3,39 eV [82,84]. Il est possible de modifier largement les propriétés d'oxyde de zinc par dopage :

- Soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement par l'introduction d'atomes de zinc en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [85] ;
- Soit en substituant des atomes de zinc ou d'oxygène du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>).

Il est intéressant de noter ici que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [86]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent.

En pratique, on obtient uniquement par dopage une semi conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés (de l'ordre de  $10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>), permettant d'atteindre des résistivités très faibles (de l'ordre de  $10^{-4}$  Ω.cm) [87].

## 1.3. Propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2 [88]. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs [89, 90]. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite [83,84]. L'oxyde de zinc dopé entre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dits TCO (*transparent conductive oxide*). Très peu dopé, il peut être utilisé en luminescence.

Sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $E > 3,4$  eV) ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à de la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 550 nm). Dans les couches minces stœchiométriques

de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène [91]. Fons et *al.* [92] ont rapporté que l'étude des propriétés de photoluminescence des couches dans la région du visible peut fournir des informations sur la qualité et la pureté du matériau.

Comme la luminescence dépend du dopage du matériau, on utilise cette propriété dans les dispositifs optoélectroniques comme les écrans à tubes cathodiques, les diodes électroluminescentes pour l'affichage couleur, la signalisation ou l'éclairage. Récemment, l'émission des films de ZnO a été étudiée intensivement en raison de son efficacité lumineuse élevée, de sa propriété non ohmique et de sa grande énergie de liaison d'excitation (60 meV). Celle-ci est plus grande que celle de ZnS (20 meV) et de GaN (21 meV) [93] et de plus, ZnO peut être préparé à une plus basse température que ces deux autres matériaux.

#### 1.4. Propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels, ...) [94].

L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $H_2S$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ) [95,96]. En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [97], ou encore l'oxydation des phénols [98]. Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [99].

Des travaux plus récents étudient de nouvelles mises en forme de ZnO pour les applications comme catalyseurs ou capteurs avec des bonnes propriétés chimiques. Ce nouveau matériau poreux a été obtenu à basse température dans un réacteur à cavitation acoustique à partir de  $Zn(OH)_2$ . Le processus est basé sur le déclenchement de la réaction entre  $NH_3$  et  $Zn(OH)_2$  par activation ultrasonique en milieu aqueux [100].

#### 1.5. Utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques [101], l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques [102], ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements



d'image [103]. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface ; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé [104]. Des couches minces d'oxyde de zinc peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits [105]. Nanto *et al.* [106] montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triéthylamine.

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi d'électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles [107, 108]. D'autres travaux indiquent que les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromés [109] utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen *et al.* [110] ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Récemment, une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques [111].

Des revêtements d'oxyde de zinc peuvent être déposés sur des polymères et permettent ainsi d'augmenter leur durabilité. Les travaux réalisés dans notre laboratoire montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly(éthylène-téréphtalate) (PET) [112] ou le poly(éther éther cétone) (PEEK) [113] contre la photo dégradation. Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD [114]. D'autres polymères, comme le polyester [115] et le poly(éthylène-naphthalate) (PEN) [116], revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l'affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

### **1.6. Méthodes de dépôt de couches minces d'oxyde de Zinc**

Les couches minces d'oxyde de zinc sont réalisées en utilisant une grande variété de techniques dues à la diversité des applications de ce matériau. Elles peuvent être obtenues en opérant en phase liquide ou en phase vapeur, et par des procédés physiques ou chimiques.

Par voie liquide, les techniques les plus fréquentes sont : le dépôt chimique en solution [117], l'électro-dépôt par synthèse électrochimique [118], la voie sol-gel [119]. Par voie vapeur, on distingue les méthodes physiques « PVD » les méthodes chimiques « CVD ».

Dans le cadre de cette thèse, nous présenterons d'abord les quelques techniques utilisant la voie vapeur tout en réservant un développement plus approfondi à la pulvérisation cathodique, technique qui a été choisie pour ce travail.

### *1.6.1. Dépôts chimiques en phase vapeur*

Les méthodes par CVD permettent de réaliser des dépôts à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement pour former un film solide déposé sur un substrat. Les méthodes de synthèse les plus utilisées sont :

- le dépôt par décomposition de composés organométalliques (MOCVD) soit à pression atmosphérique [120] ou à basse pression [121] ;
- le dépôt par pyrolyse d'aérosol, appelée aussi « spray pyrolysis » à partir de solutions aqueuses ou alcooliques d'un sel de zinc ; cette technique est très employée surtout pour les oxydes car les dépôts sont élaborés sous atmosphère normale [122,123] ;
- le dépôt par couche atomique (ALD) [124] ou epitaxiée (ALE) [125] et la photo-ALE [126] ;
- le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) [127], la photo-CVD [128], et récemment le dépôt électrophorèse pour les films « nanofils » de ZnO [129].

Les principaux avantages de ces techniques sont de permettre la cristallisation de films sans avoir recours à un recuit, de pouvoir contrôler la composition durant le dépôt, de réaliser un dépôt d'épaisseur et de composition uniformes possédant en plus une excellente adhérence. Cependant ces techniques ont l'inconvénient de donner des films contaminés par les résidus des précurseurs et celui d'avoir une température de réaction souvent élevée.

### *1.6.2. Dépôts physiques en phase vapeur*

Les procédés par PVD regroupent principalement l'évaporation, l'ablation laser et la pulvérisation sous toutes ses formes. Dans la réalisation d'une couche on peut distinguer les trois étapes suivantes :

- la création de la ou des espèces à déposer, sous forme d'atomes, de molécules ou de clusters (groupes d'atomes ou de molécules) ;
- le transport de ces espèces en phase vapeur de la source vers le substrat ;
- le dépôt sur le substrat et la croissance de la couche.

### *1.6.3. L'évaporation sous vide*

Les vapeurs du matériau à déposer sont obtenues en chauffant celui-ci par différents moyens : effet Joule, induction (couplage d'un générateur haute fréquence), canon à électrons, faisceau laser ou arc électrique.

L'évaporation est effectuée sous un vide poussé (pression de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  Pa) [130] dans le but d'augmenter sa vitesse.

Comme le flux de vapeur est localisé et directionnel, il est souvent nécessaire d'imprimer au substrat un mouvement de rotation ou de translation par rapport à la source d'évaporation, de manière à réaliser un dépôt homogène et d'épaisseur uniforme. Les meilleurs résultats sont obtenus sur des surfaces pratiquement perpendiculaires au flux de vapeur [131]. Lorsque la pression n'est pas suffisamment basse les dépôts sont peu adhérents et souvent amorphes.

D'une manière générale, les principaux problèmes rencontrés lors d'une évaporation sont :

- La dissociation des oxydes;
- La réaction des matériaux à évaporer avec ceux avec lesquels ils sont en contact ;
- Les dégazages, la décomposition, les micro-explosions des matériaux à évaporer ;
- La difficulté d'obtenir des couches d'alliages ayant la même composition que l'alliage de départ.

L'évaporation reste toutefois une méthode particulièrement appréciée car on élabore ainsi des matériaux très purs et d'autant plus purs que la pression est faible, ce qui est le cas pour le procédé d'épitaxie par jets moléculaires [132,133]. Cependant, elle ne convient pas à la fabrication de films hors équilibre thermodynamique.

Différentes couches minces de ZnO dopé ou non, ont été préparées avec succès par évaporation sous vide [134-136].

#### 1.6.4. Ablation laser

L'ablation laser (PLD pour *Pulsed Laser Deposition*) consiste à focaliser un faisceau laser sur un matériau dans le but de le vaporiser puis de condenser les particules ionisées sur un substrat chauffé ou non. Il est à noter que les particules ionisées ont une haute énergie cinétique (quelques dizaines d'électronvolts).

Le dépôt de couches minces de ZnO par PLD a l'avantage de pouvoir utiliser des pressions d'oxygène élevées et celui de réaliser des films cristallins de haute qualité avec une vitesse de croissance élevée même à basse température [137]. La microstructure, la cristallinité, l'orientation et les propriétés optiques des couches de ZnO sont d'autant meilleures que la pression d'oxygène est importante. L'élévation de pression peut réduire les défauts tels que les lacunes d'oxygène [138].

Matsubara *et al.* [139] ont montré que la conductivité et la transmission optique croissent

avec la pression partielle d'oxygène. Ceci est dû à l'augmentation de la réactivité moléculaire du gaz oxygène incorporé dans les couches de ZnO. Les dépôts réalisés par cette technique ont une cristallinité et des propriétés structurales et optiques meilleures. Ceci est dû à la diminution des défauts et à l'augmentation de la taille des grains [140].

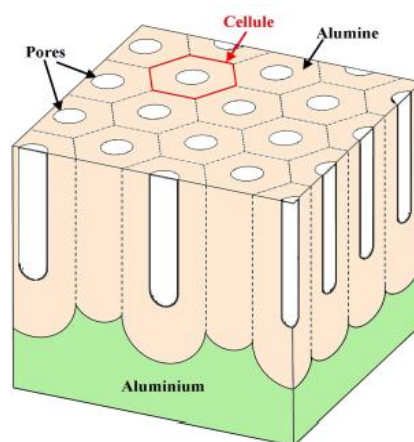
L'ablation laser a toutefois des limitations dues au manque de fiabilité des lasers, et de son coût élevé. Ceci profite à d'autres techniques plus aisées d'utilisation telle que la pulvérisation cathodique que nous allons présenter ci-dessous.

## 2. Les membranes d'alumine nanoporeuses

L'alumine nanoporeuse a été étudiée pour la première fois par Keller *et al.* [141] en 1953 qui ont observé sa structure particulièrement régulière. En effet, lors de la formation d'alumine par oxydation électrochimique de l'aluminium dans des conditions appropriées, on observe la formation de pores parfaitement cylindriques et pouvant être organisés dans le plan perpendiculaire à l'axe de ces pores en un réseau hexagonal de type "nid d'abeilles" (figure I.11).

Les mécanismes d'oxydation de l'aluminium par les différents acides utilisables pour arriver à ce type de structures ont été étudiés et modélisés [142, 143] pour comprendre d'où venait cette structure particulière et comment mieux la contrôler. Plus récemment, l'alumine nanoporeuse a beaucoup attiré l'intérêt pour son utilisation comme "template" dans de nombreuses réalisations surtout à cause de la très petite taille de ses pores combinée à son faible coût de fabrication.

La réalisation de l'alumine est maintenant bien connue et parfaitement contrôlée et Masuda *et al.* ont montré à de nombreuses reprises leur maîtrise de la fabrication de l'alumine ainsi que des exemples d'applications utilisant cette propriété de "template" [144-146].

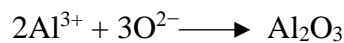


**Figure I.11:** Schéma de la structure idéale d'alumine nanoporeuse organisée en nid d'abeilles.

## 2.1. Croissance des membranes

### 2.1.1. Formation des pores

En 1970, O'Sullivan et Wood [147] présentèrent un modèle pour décrire la croissance auto-organisée de pores dans l'alumine. Ce modèle est basé sur la distribution du champ électrique dans la couche d'oxyde. La croissance des pores, perpendiculairement à la surface, résulte d'un équilibre entre la dissolution de l'oxyde à l'interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{électrolyte}$  et de la croissance de l'oxyde à l'interface  $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [148, 149]. Ce modèle montre que la formation de l'oxyde est due à la migration des ions contenant l'oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ) à partir de l'électrolyte jusqu'au fond des pores (Fig 1.9.d, cercle rouge), à travers la couche d'oxyde. Par contre, les ions  $\text{Al}^{3+}$  traversent simultanément cette couche en sens inverse et sont libérés dans l'électrolyte à l'interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{électrolyte}$ . La croissance de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  s'effectue à l'interface  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  suivant la réaction chimique :



Le fait que les ions  $\text{Al}^{3+}$  sont cédés à l'électrolyte explique la formation de l'oxyde poreux. Cependant, ces ions  $\text{Al}^{3+}$  contribuent à la formation de la couche elle-même. La densité volumique des atomes d'aluminium dans l'alumine est deux fois plus faible que leur densité dans l'aluminium métallique. Les contraintes mécaniques associées à l'expansion de volume qui se produit durant la formation de l'oxyde sont à l'origine des forces entre pores voisins [150]. La dissolution de l'oxyde se faisant au même rythme que sa croissance au niveau du fond de chaque pore, il en résulte la formation de parois verticales. La figure I.12 schématise de façon plus générale les étapes de la croissance de l'oxyde poreux. Durant les premiers stades de l'application de la tension d'anodisation, une couche appelée couche barrière se forme dont l'épaisseur est proportionnelle à la tension d'anodisation (étape a).

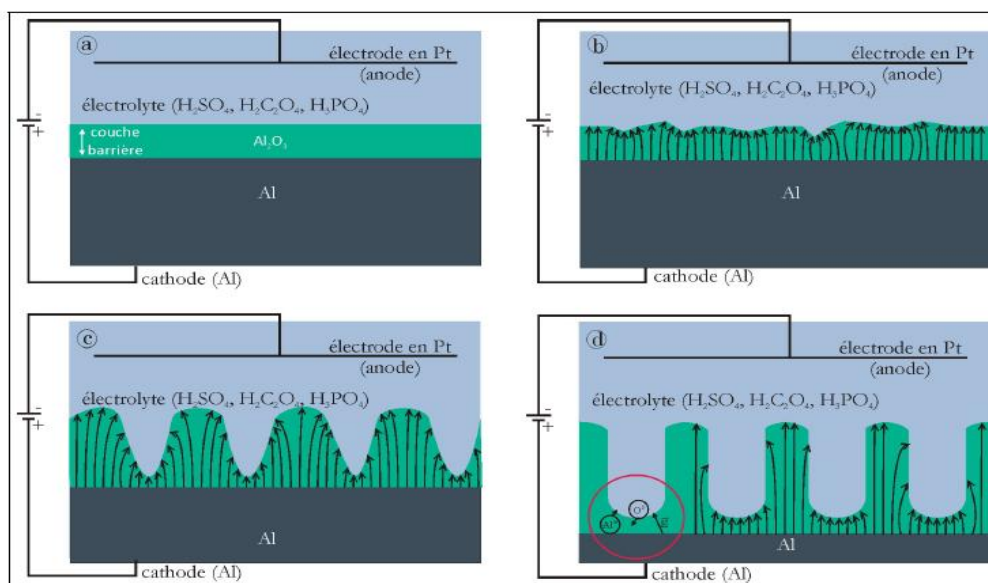


Figure I.12 : Les différentes étapes de formation des pores

De petites variations de topographie de cette couche induisent des inhomogénéités dans le champ électrique appliqué (étape b). Ceci entraîne localement une augmentation de la vitesse de dissolution de l'oxyde. La profondeur des pores augmente alors que la dissolution de l'alumine séparant deux pores ralentit (étape c). Au cours de l'anodisation, les pores s'approfondissent de manière continue (étape d).

### 2.1.2. Tensions d'anodisation et taille des pores

Masuda et Fukuda [151] furent les premiers à trouver les conditions d'anodisation spécifiques à une configuration de pores avec un arrangement ordonné grâce à une technique de double anodisation. En effet, l'élaboration d'alumine ayant un réseau de pores très ordonné n'est possible que dans une gamme de tensions spécifiques pour chaque acide utilisé. La taille des pores évolue linéairement avec la tension appliquée, avec un facteur constant égal à 2,5 nm/V :

$$d_{(\text{int})} \propto 2,5 * V$$

Avec :  $d_{(\text{int})}$  la distance moyenne entre pores en nm et V en volts

De plus, la distance interpore est environ égale à trois fois le diamètre du pore. Le tableau 1 résume les caractéristiques des membranes obtenues à différentes tensions.

Acide	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Tension (V)	25	40	195
D <sub>int</sub> (nm)	60	120	500
D <sub>pore</sub> (nm)	20	40	180
Densité (cm <sup>-2</sup> )	4, 1.10 <sup>10</sup>	1, 1.10 <sup>10</sup>	0, 41.1 <sup>09</sup>

**Tableau I.1** : Caractéristiques des membranes d'alumine.

## 2.2. Mécanismes de formation de l'alumine nanoporeuse

La formation de l'alumine nanoporeuse proprement dite se fait par une oxydation électrochimique de la couche d'aluminium. Dans ce procédé, l'échantillon est utilisé comme anode pour la réaction électrochimique et une contre-électrode en platine immergée dans l'électrolyte constitue la cathode. Une solution d'acide constitue l'électrolyte et le tout est alimenté par un générateur de tension (figure I.13).

Lorsque l'on impose une tension entre l'échantillon et la contre-électrode en solution, une réaction d'oxydation de l'aluminium a lieu sur la surface de l'échantillon, créant ainsi une couche d'oxyde d'aluminium (alumine). Cette couche d'oxyde étant isolante, les réactions d'oxydoréduction et les mouvements d'ions ont lieu aux deux interfaces comme indiqué de manière simplifiée sur la figure I.14 et conduisent à une compétition entre plusieurs réactions.

Principalement, la réaction de dissolution acide de l'alumine qui a lieu à l'interface alumine/électrolyte et seulement pour certains paramètres d'anodisation (c'est pourquoi elle est traitée à part et en italique dans le tableau suivant), et la réaction de formation d'alumine qui a lieu aux deux interfaces de l'alumine avec l'électrolyte et l'aluminium.

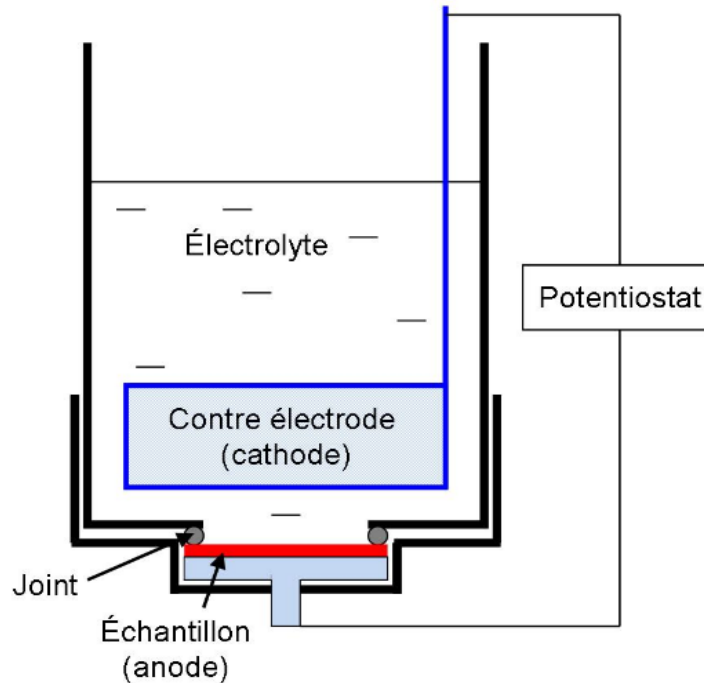


Figure I.14: Schéma du montage électrochimique

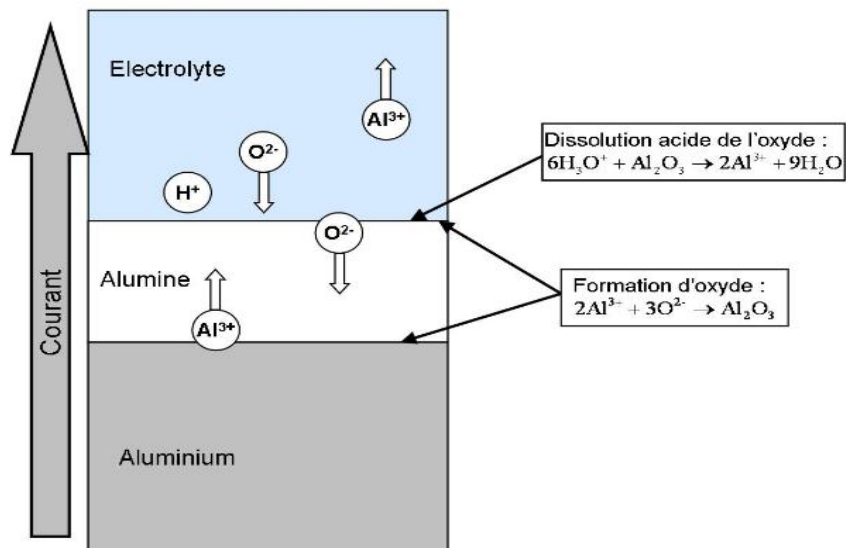


Figure I.13 : Schéma des réactions électrochimiques lors du processus d'oxydation anodique de l'aluminium en solution acide.

Le détail des réactions chimiques ayant lieu est donné dans le tableau 2 :

À l'anode, à l'interface entre l'aluminium et l'oxyde :	
Ionisation d'atomes d'aluminium qui fournissent des électrons pour le courant électrique	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-}$
Création d'alumine à partir des ions aluminium et d'ions Oxygène ayant migré à travers la couche d'oxyde	$2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3$
À l'anode, à l'interface entre l'oxyde et l'électrolyte :	
Création d'alumine à partir des ions aluminium ayant migré à travers la couche d'oxyde et d'ions oxygène	$2Al^{3+} + 3O^{2-} \rightarrow Al_2O_3$
Électrolyse de l'eau	$H_2O \rightarrow O_{(ox)}^{2-} + 2H_{(aq)}^{+}$
Dissolution localisée de l'oxyde d'aluminium	$Al_2O_3 + 6H_3O^{+} \rightarrow 2Al^{3+} + 9H_2O$
À la cathode:	
Dégagement d'hydrogène et consommation d'électrons venant du courant électrique	$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$
Équation bilan de l'oxydation anodique de l'aluminium seulement (sans la dissolution de l'alumine) :	
$4Al + 6H_2O \rightarrow 2Al_2O_3 + 6H_2$	
<b>Équation bilan totale : <math>4Al + 6H_3O^{+} \rightarrow Al_2O_3 + 2Al^{3+} + 6H_2 + 3H_2O</math></b>	

**Tableau I.2 :** Liste des différentes réactions entrant en jeu dans le processus d'anodisation de l'aluminium.

### 2.3. La formation de pores

En faisant varier les paramètres de l'anodisation, on peut séparer deux régimes distincts. Un régime "2D" qui forme une couche d'alumine (dite "couche barrière") dont l'épaisseur augmente avec le temps mais qui tend vers une épaisseur limite déterminée par la tension d'oxydation (dans ce régime, l'oxydation de l'aluminium se fait à l'interface aluminium/oxyde mais aussi à l'interface oxyde/électrolyte et l'alumine n'est presque pas dissoute par l'acide). Et un régime "poreux" qui donne une couche d'alumine nanoporeuse dont l'épaisseur augmente avec le temps à une vitesse constante après stabilisation de la réaction (dans ce régime, l'oxydation ne se



fait qu'à l'interface aluminium/oxyde et l'acide dissout l'alumine). Cette croissance de la couche d'alumine, illustrée sur la figure I.14, vient en réalité de la formation de pores dont la profondeur augmente à vitesse constante, faisant ainsi grandir l'épaisseur de la couche totale d'alumine poreuse tout en maintenant une couche barrière d'épaisseur constante entre le fond de ces pores et l'aluminium sous-jacent [151].

Premièrement, les réactions ayant lieu ici mettent en jeu des transferts de charges et nécessitent donc un déplacement d'ions ou d'électrons, donc un courant électrique. Plus ce courant sera important et plus la réaction en question sera rapide. Deuxièmement, comme la plupart des réactions chimiques, les réactions auxquelles nous avons affaire ici sont activées thermiquement, c'est-à-dire qu'elles sont d'autant plus rapides que la température est élevée.

Partons de la première étape de la figure I.14. Une couche d'alumine d'épaisseur constante se forme entre l'aluminium et l'électrolyte (couche barrière). Supposons qu'il y ait de légères irrégularités dans l'épaisseur de cette couche, ce qui est immanquablement le cas. Les endroits légèrement plus fins seront aussi légèrement moins résistifs étant donné que l'épaisseur d'alumine (isolante) sera légèrement plus faible qu'ailleurs. Le courant passera donc préférentiellement à ces endroits, chauffant localement légèrement plus qu'à côté. Du coup, les réactions de dissolution de l'alumine et de formation de la couche vont être accélérées, creusant un peu plus à cet endroit précis. Le phénomène s'auto-accélère donc. De plus, le courant électrique venant du bas (dans notre cas), les charges vont être épuisées sur les côtés de ce début de pore et il va donc s'étendre naturellement dans la direction des lignes de champ électrique. Un autre pore va croître à côté de celui-ci et à une distance fixée par l'épaisseur de la couche barrière. En effet, l'épaisseur des parois entre deux pores va naturellement tendre vers la valeur de deux fois l'épaisseur de la couche barrière.

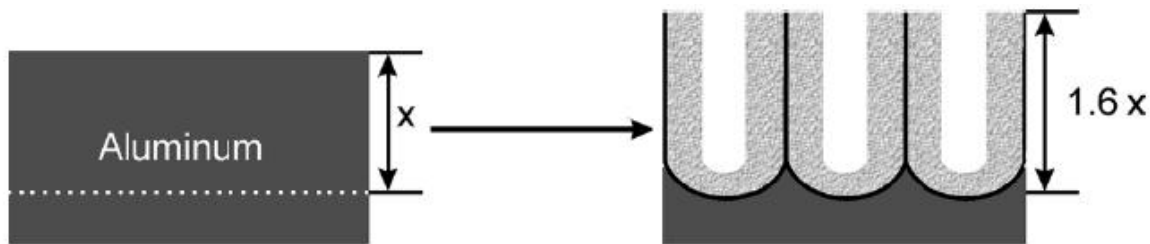
#### **2.4. Etat de l'art**

Depuis plus de 50 ans, un grand nombre de travaux de recherche a été consacré aux mécanismes relatifs à l'initiation, la croissance ainsi qu'à la morphologie des couches anodiques d'alumine. Ce n'est qu'en 1970 qu'O'Sullivan et Wood [152] proposent le premier modèle qui tente d'expliquer la formation et la croissance de la structure poreuse. Ils suggèrent que la formation des pores est initiée au sein de la couche barrière par la concentration locale de lignes de champ électrique. La densité de courant qui en résulte accélère la dissolution de la couche au niveau de l'interface oxyde/électrolyte en initiant ainsi, en surface, les traces des pores.

Parkhutik et Shershulsky [153], ont proposé un modèle théorique, qui prend en compte la conservation des charges ainsi que les phénomènes dynamiques aux interfaces (métal/oxyde et

oxyde/électrolyte) dus aux réactions d'oxydation et de dissolution assistées par le champ électrique. Ce modèle s'applique à la phase de croissance mais n'explique pas les premières étapes de la formation des pores.

D'autres études proposent d'expliquer la formation et l'organisation hexagonale des pores par l'existence de contraintes mécaniques au sein de la couche en croissance [154]. Elles s'appuient sur l'existence de contraintes élastiques, dues à l'expansion volumique qui est associée à la réaction d'oxydation à l'interface métal/oxyde, et qui varie entre 0,9 et 1,6 du volume initial (Figure I.15) du substrat d'aluminium [155,156].



*Figure I.15: Expansion du volume durant l'anodisation de l'aluminium.*

R.C.Furneaux [157] a décrit le mécanisme de croissance des pores auto-organisés lors de l'anodisation de l'aluminium dans des solutions d'acide appropriées; il s'est intéressé plus précisément à l'élimination de la couche barrière par la méthode potentiométrique. Il a été constaté, qu'à la fin du processus d'anodisation, la diminution progressive du potentiel jusqu'à la valeur zéro a pour effet une diminution de la hauteur de la couche barrière, ceci a permis d'isoler partiellement la couche d'oxyde de l'aluminium restant.

W.R. Rigby [158] a suivi le même protocole expérimental que celui proposé par R.C.Furneaux. Il a pu montrer clairement comment réduire et créer des fissures sur la couche barrière en faisant diminuer le potentiel dans le même électrolyte où l'anodisation a eu lieu. Les résultats de l'analyse morphologique ont montré que la diminution progressive du potentiel, entraîne une perforation de la couche barrière. Ce qui a permis d'établir un contact électrique entre la couche d'oxyde formée et l'aluminium restant. Un tel résultat est très intéressant de point de vue électrochimique, car, la membrane d'alumine devient conductrice.

En 1995 Masuda et al. [159] ont montré qu'il est possible d'obtenir une structure parfaitement hexagonale par le procédé de double anodisation. Ces structures très régulières ne s'obtiennent que dans une étroite fenêtre de paramètres (concentration de l'acide, température et tension d'anodisation).

Plusieurs années plus tard, S.Shingubara [160] s'est intéressé à l'anodisation de

l'aluminium dans un électrolyte mixte dont la proportion est de (1:1) en volume d'acide oxalique et acide sulfurique. Les résultats obtenus ont révélé une très bonne régularité au niveau de l'arrangement des nanopores comparativement à l'anodisation effectuée dans chaque électrolyte pris séparément. Il est aussi à noter que le diamètre des pores et la porosité ont des valeurs intermédiaires par rapport à celles obtenues dans chaque acide étudié individuellement. Ainsi le temps d'anodisation est relativement court.

O.Jessensky et al [155] ont étudié l'influence des conditions expérimentales sur le mécanisme de formation de la couche d'oxyde d'aluminium. Il faut noter dans ce cas, que l'aluminium anodisé a subi au préalable un traitement thermique à 500°C pendant 1h. Les résultats obtenus ont montré que l'agitation de la solution, le potentiel d'anodisation et la température du bain influent considérablement sur le processus l'anodisation. Il s'est avéré qu'une meilleure auto organisation des pores est obtenue à 40 V pour des températures assez basses et dans une solution de 0,3 M d'acide oxalique maintenue sous agitation régulière. Par ailleurs, l'agitation favorise la régénération de l'électrolyte à l'interface métal/solution.

Lee et al [162] en 2006 ont rapporté qu'il est possible d'avoir des réseaux de pores très ordonnés dans l'acide oxalique en appliquant des tensions entre 110 V et 150 V. Ils appellent ce procédé l'anodisation à haut champ. Il faut noter qu'avant d'appliquer ces tensions, une couche d'oxyde est obtenue au préalable sous une tension de 40 V durant 10 min dans cet acide. Cette couche joue le rôle de couche protectrice qui permet d'uniformiser le champ électrique élevé. Le diamètre des pores obtenus avec cette méthode est proche de celui obtenu dans le même acide à 40 V mais la taille des cellules ( $D_p$ ) atteint 300 nm, ce qui permet de réduire la porosité par rapport aux membranes obtenues à 40 V.

Récemment, la grande majorité d'auteurs utilise la technique de double anodisation, inventé par Masuda [159], pour l'élaboration des membranes d'alumine nanoporeuses. Cette technique a fait l'objet de plusieurs travaux [161,162] et demeure d'ailleurs jusqu'à présent la plus exploitée car elle donne des résultats très intéressants.

Les membranes d'alumine synthétisées par le procédé de double anodisation trouvent une large application et elles sont activement exploitées dans le domaine des nanomatériaux [163-168].

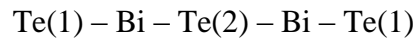
### 3. Tellure de bismuth $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

La famille des chalcogénures  $\text{A}_2^{\text{V}}-\text{B}_3^{\text{VI}}$  est devenue très intéressante par sa contribution majeure en thermoélectricité [169-171]. Parmi ces semi-conducteurs à faible gap, on trouve les alliages binaires comme  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et ternaires comme  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  et  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ . Ils sont les meilleurs matériaux thermoélectriques, à l'heure actuelle, qui ont des applications à température

ambiante [172-175].

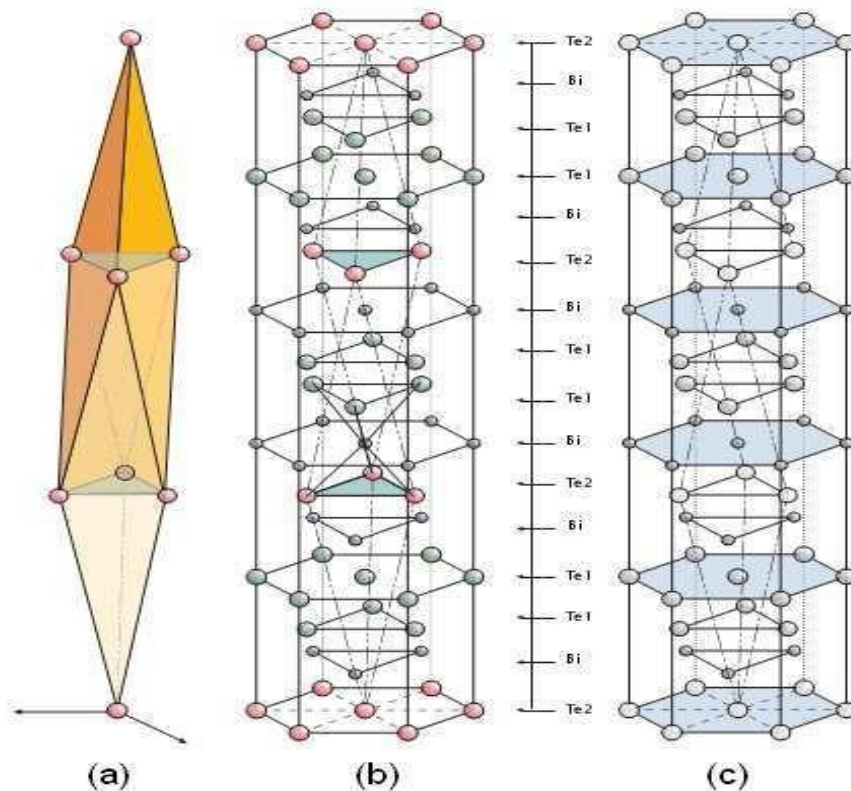
### 3.1. Structure cristalline de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Le tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  possède une structure cristalline de type rhomboédrique appartenant au groupe d'espace  $D_{3d}^5$  (classe R-3m). La structure rhomboédrique peut être intégrée dans une maille hexagonale qui permet de mettre en évidence l'empilement de couches atomiques, correspondant au quintet de base de la structure :



La liaison  $\text{Bi} - \text{Te}(2)$  est plus faible que la liaison  $\text{Bi} - \text{Te}(1)$  et permet ainsi la substitution d'atomes dans le cas de dopages à l'antimoine ou au sélénium. Les liaisons  $\text{Te}(1) - \text{Te}(1)$  sont de type Van der Waals [176] tandis que les liaisons  $\text{Te}(1) - \text{Bi}$  et  $\text{Bi} - \text{Te}(2)$  sont de type covalent avec un faible caractère ionique dû aux électronégativités proches du bismuth (2,02) et du tellure (2,10).

Les différentes couches atomiques de la séquence sont disposées perpendiculairement à l'axe ternaire de la maille rhomboédrique, qui est également l'axe  $c$  de la maille hexagonale (figure I.16).



**Figure I.16 :** Structure cristalline de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ : (a) Maille rhomboédrique et maille hexagonale avec mise en évidence : (b) des plus proches voisins (c) de la structure lamellaire [177].

### 3.2. Etat de l'art sur les méthodes de synthèse de Tellurure de bismuth $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Des films de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ont été obtenus en utilisant la méthode flash évaporation par Volklein et coll. [178] et par Dheepa et coll. [179, 180], Leurs résultats ont montré que la résistivité électrique  $\rho$  et de l'ordre de  $12,9 \mu\Omega\cdot\text{m}$  et le coefficient Seebeck  $S$  et approximativement égal à  $-200 \mu\text{V}/\text{K}$ .

Giani et coll. [181, 182] ainsi que Boulouz et coll. [183, 184] se sont intéressés à la synthèse de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  et de son ternaire à base d'antimoine par MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), qui consiste à envoyer directement un jet gazeux de précurseurs organométalliques.

En utilisant la pulvérisation cathodique, Shing et coll. [185] ont élaborés des films de tellurure de bismuth. Tandis Noro et coll. [186] ont synthétisé les composés ternaires de tellurure de bismuth. Les résultats obtenus ont révélé que  $\rho \approx 20 \mu\Omega\cdot\text{m}$  et  $S \approx 150 \mu\text{V}/\text{K}$ .

L. Scidone [187] s'est intéressée à la synthèse du  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  par voie chimique, ou par précipitation contrôlée sur un substrat de nickel.

En 1994, une équipe japonaise [188] a mis en évidence la possibilité d'obtenir des composés intermétalliques de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ou de sa solution solide  $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$  par électrodéposition en prenant des concentrations en tellure et en bismuth identiques. Les films ont été déposés à potentiel constant ( $-250\text{mV}/\text{Ag, AgCl}$ ).

Magri & al. [189-191] ont montré la possibilité d'une synthèse électrochimique, de semi-conducteurs de composé bismuth-tellure. Les films minces de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  de type n sont obtenus en partant d'une solution stœchiométrique de rapport  $\text{Bi}/\text{Te} = 2/3, 1$  et  $4/3$  en milieu nitrique. Tous les films possèdent un excès de tellure et sont monophasiques avec une structure identique à celle de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

Miyazaki & al. [192] ont montré qu'à partir d'une seule solution et en fonction du potentiel de dépôt il est possible d'obtenir soit un composé de type p ou de type n de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Plus le potentiel est cathodique, plus le pourcentage atomique de bismuth dans le composé électroformé augmente.

Martin Gonzales et al. [193], ont réalisé par électrodéposition du tellurure de bismuth à  $2^\circ\text{C}$  et pH égal à 0, sur électrode de platine à partir d'une solution  $\text{Bi}/\text{Te} = 3/4$ . Ils ont affirmé que la déposition peut s'effectuer suivant deux réactions dépendantes du potentiel appliqué. La première serait la réduction de  $\text{HTeO}_2^+$  en  $\text{Te}^\circ$  suivie d'une réaction de  $\text{Te}^\circ$  avec les ions  $\text{Bi}_3^+$  qui permettrait de former  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  à des potentiels inférieurs à  $-0,5\text{V}/\text{Ag, AgCl}$ . La deuxième réaction à des potentiels supérieurs ou égaux à  $-0,5\text{V}/\text{Ag, AgCl}$  est la réduction de  $\text{HTeO}_2^+$  en  $\text{H}_2\text{Te}$  suivi d'une réaction chimique avec  $\text{Bi}_3^+$ . L'obtention de tellurure de bismuth s'effectue à des potentiels compris entre  $-0,12\text{V}/\text{Ag, AgCl}$  et  $-0,52\text{V}/\text{Ag, AgCl}$ . Il est ainsi possible d'obtenir des composés

présentant un excès ou un déficit en bismuth et ceci à partir d'une seule et même solution.

Depuis 1990, de nombreux auteurs se sont intéressés à l'élaboration de nanofils de la famille du tellure de bismuth. K. Liu et al [194] ont élaboré par voie électrochimique des nanofils de bismuth. Deux années plus tard, une équipe chinoise s'est intéressée à l'étude des propriétés structurales des nanofils de bismuth électrodéposés en mode continu sur des supports en alumine anodisé [195].

Yong X. Gan et al [196] ont électrodéposé des nanoparticules de Bi-Te sur des nanofibres de silicium monocristallin pour étudier leurs propriétés thermoélectriques.

## Références

- [1] Neinhuis, C. & Barthlott, W. (1997): Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces. *Annals of Botany*. 79, 667-677.
- [2] T.Young, *Phil.Trans.Soc. (Lond)* 95, 65 (1805).
- [3] R.E. Johnson Jr., R.H.J. Dettre, *Phys. Chem.* 68, 1744 (1964).
- [4] L.W. Schwartz, S. Garoff, *Langmuir* 1, 219 (1985).
- [5] J.F. Joanny, P.G.J. de Gennes, *Chem. Phys.* 81, 552 (1984).
- [6] J.W. Krumpfer, T.J. McCarthy, *Faraday Discuss.* 146, 103 (2010).
- [7] L. Gao, T.J. McCarthy, *Langmuir* 22, 6234 (2006).
- [8] A.W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.* 4, 105 (1974).
- [9] D. Li, A.W. Neumann, in *Applied Surface Thermodynamics*, ed. by J.K. Spelt, A.W. Neumann (Dekker, New York, 1996), p. 109.
- [10] R.V. Sedev, J.G. Petrov, A.W. Neumann, *J. Colloid Interface Sci.* 180, 36 (1996).
- [11] R.N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.* 28, 988 (1936).
- [12] S. Baxer, A.B.D.J. Cassie, *Tex. Inst.* 36, 67 (1945).
- [13] J.K. Spelt, D.R. Absolom, A.W. Neumann, *Langmuir* 2, 620 (1986).
- [14] B.B. Davidson, G.J. Lei, *Polym. Sci.* 9, 569 (1971).
- [15] T.R. Krishnan, I. Abraham, E.I. Vargha-Butler, *Int. J. Pharm.* 80, 277 (1992).
- [16] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y. Tao, J. Eval, G.M. Whitesides, R.O. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 321 (1989).
- [17] C.D. Bain, G.M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* 28, 506 (1989).
- [18] E.F. Hare, E.G. Shafrin, W.A.J. Zisman, *Phys. Chem.* 58, 236 (1953).
- [19] C.J. Budziak, E.I. Vargha-Butler, A.W.J. Neumann, *Appl. Polym. Sci.* 42, 1991 (1959).
- [20] A. Dilks, B. Kay, *Macromol.* 14, 855 (1981).
- [21] H.J. Yasuda, *Polym. Sci.* 16, 199 (1981).
- [22] E.I. Vargha-Butler, M. Kashi, H.A. Hamza, A.W. Neumann, *Coal Prep.* 3, 53 (1986).
- [23] H.J. Busseher, A.W.J. van Pelt, H.P. De Jong, J. Arends, *J. Colloid Interface Sci.* 95, 23 (1983).
- [24] A.Fogden, L.R. White, *J.Colloid.Int.Sci.* 92, 92 (1983).
- [25] R.M.Pashley, P.M.McGuiggan, R.G.Horn, B.W. Ninham, *J.Colloid.Int.Sci.* 126, 569 (1988).
- [26] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press (1992).
- [27] "Relation of Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution", W. A. Zisman, *ACS Advances in Chemistry Series #43*, 1961, pp. 1.

- [28] W.Zisman, in Contact angle wettability and adhesion, in chemical series 43, Washington (1964).
- [29] Owens, D.K.; Wendt, R.C.; Jour. of Applied Polymer Science, 13, 1741, (1969).
- [30] Fowkes, F.M.; Industrial and Engineering Chemistry 56, 12, 40, (1964).
- [31] van Oss, C.J.; Good, R.J.; Chaudhury, M.K.; J. Coll. Inter. Sci., 376, 111, (1986).
- [32] C. J. Van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury, J. Colloid Interface Sci. 111, 378 (1986).
- [33] C. J. van Oss, M. K. Chaudhury, R. J. Good, Adv. Colloid Interface Sci. 18, 35 (1987).
- [34] L.H.Lee, Langmuir 12, 1681 (1996).
- [35] S. Siboni, C. Della Volpe, D. Maniglio, M. Brugnara, J. Colloid Interface Sci. 271, 454 (2004).
- [36] C. Della Volpe, S. Siboni, J. Colloid Interface Sci. 195, 121 (1997).
- [37] D. Y. Kwok, A. W. Neumann, Adv. Colloid Interface Sci. 81, 167 (1999).
- [38] H.Tavana, C.N.C. Lam, K.Grundke, P.Friedel, D.Y.Kwok, M.L.Hair, A.W.Neumann, J. Colloid Interface Sci. 279, 493 (2004).
- [39] J.K.Spelt, D.Li, A.W.Neumann, in Modern Approach of Wettability: Theory and Application, ed. M.E. Schrader and G. I. Loeb, Plenum Press, New York (1992).
- [40] A.R.Balkenende, H.J.A.P.van de Boogaard, M.Scholten, N.P.Willard, Langmuir 14, 5907 (1998).
- [41] N.T. Correia, J.J. Moura Ramos, B.J. V. Samarango, J.C.G. Calado, J. Colloid Interface Sci. 189, 361 (1997).
- [42] W.A Zisman, Ind. Eng. Chem. 55, 19 (1963).
- [43] C.J Van Oss, L.Ju, R.J Good, M.K Chaudhury, J. Colloid Interface Sci. 128, 2 (1989).
- [44] C. W. Extrand, Langmuir 19, 3793 (2003).
- [45] A.B.D. Cassie, S. Baxter, Trans. Faraday Soc. 40, 546 (1944).
- [46] S. Semal, C. Bauthier, M. Voué, J. J; Vanden Eynde, R. Gouttebaron, J. De Coninck, J. Phys. Chem. B 104, 6225 (2000).
- [47] O. Noel, M. Brogly, G. Castelein, J. Schultz, Langmuir 20, 2707 (2004).
- [48] T. Nishino, M. Meguro, K. Nakamae, M. Matsushita, Y.Ueda, Langmuir 15, 4321 (1999).
- [49] C.J Van Oss, L.Ju, R.J Good, M.K Chaudhury, J. Colloid Interface Sci. 128, 2 (1989).
- [50] R.J. Good, C.J. van Oss in Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications, ed. M.E. Schrader and G.I. Loeb, Plenum Press, New York (1992).
- [51] T.A.Mykhaylyk, S.D.Evans, C.M.Fernyhough, I.W.Hamley, J.R.Henderson, J. Colloid Interface Sci. 260, 234 (2003).
- [52] M.Greiveldinger, M.E.R.Shanahan, J. Colloid Interface Sci. 215, 170 (1999).



- [53] Bico, J.;Tordeux, C.;Quéré, D. Rough wetting. *EUROPHYSICS LETTERS*, 2001, 55, 214-220.
- [54] Bico, J.;Marzolin, C.;Quere, D. Pearl Drops. *EUROPHYSICS LETTERS*, 1999, 47, 220-226.
- [55] Lafuma, A.;Quere, D. Superhydrophobic states. *Nat. Mater.*, 2003, 2, 457-460.
- [56] Quéré, D. Wetting and roughness. *Annual Review of Materials Research*, 2008, 38, 71-99.
- [57] Nosonovsky, M.;Bhushan, B. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2009, 14, 270-280.
- [58] Bhushan, B.;Jung, Y. C. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Prog. Mater. Sci.*, 2011, 56, 1-108.
- [59] Munoz-Bonilla, A.;Bousquet, A.;Ibarboure, E.;Papon, E.;Labrugère, C.;Rodriguez-Hernandez, J. Fabrication and Superhydrophobic Behavior of Fluorinated Microspheres. *Langmuir*, 2010, 26, 16775-16781.
- [60] Yan, Y. Y.;Gao, N.;Barthlott, W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, 169, 80-105.
- [61] Hong, L.;Pan, T. Surface microfluidics fabricated by photopatternable superhydrophobic nanocomposite. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2011, 10, 991-997.
- [62] Luo, Z.;Zhang, Z.;Wang, W.;Liu, W.;Xue, Q. Various curing conditions for controlling PTFE micro/nano-fiber texture of a bionic superhydrophobic coating surface. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 119, 40-47.
- [63] Song, h.-j.;Zhang, z.-z.;Men, x.-h. Superhydrophobic PEEK/PTFE composite coating. *Applied Physics A*, 2008, 91, 73-76.
- [64] Lee, Y.;Yoo, Y.;Kim, J.;Widhiarini, S.;Park, B.;Park, H. C.;Yoon, K. J.;Byun, D. Mimicking a Superhydrophobic Insect Wing by Argon and Oxygen Ion Beam Treatment on Polytetrafluoroethylene Film. *Journal of Bionic Engineering*, 2009, 6, 365-370.
- [65] Jucius, D.;Grigaliunas, V.;Mikolajunas, M.;Guobiene, A.;Kopustinskas, V.;Gudonyte, A.;Narmontas, P. Hot embossing of PTFE: Towards superhydrophobic surfaces. *Applied Surface Science*, 2011, 257, 2353-2360.
- [66] Cortese, B.;D'Amone, S.;Manca, M.;Viola, I.;Cingolani, R.;Gigli, G. Superhydrophobicity Due to the Hierarchical Scale Roughness of PDMS Surfaces. *Langmuir*, 2008, 24, 2712-2718.

- [67] Wohl, C. J.;Belcher, M. A.;Chen, L.;Connell, J. W. Laser Ablative Patterning of Copoly(imide siloxane)s Generating Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 2010, 26, 11469-11478.
- [68] Fresnais, J.;Benyahia, L.;Chapel, J. P.;Poncin-Epaillard, F. Polyethylene ultrahydrophobic surface: synthesis and original properties. *The European Physical Journal Applied Physics*, 2004, 26, 209-214.
- [69] Fresnais, J.;Benyahia, L.;Chapel, J. P.;Poncin-Epaillard, F. Plasma Synthesis of Ultrahydrophobic Polymeric Surfaces, in: *Surface Modification Technologies XVIII*, 2005.
- [70] Fresnais, J.;Benyahia, L.;Poncin-Epaillard, F. Dynamic (de)wetting properties of superhydrophobic plasma-treated polyethylene surfaces. *Surface and interface analysis*, 2006, 38, 144-149.
- [71] Fresnais, J.;Chapel, J. P.;Benyahia, L.;Poncin-Epaillard, F. Plasma-Treated Superhydrophobic Polyethylene Surfaces: Fabrication, Wetting and Dewetting Properties. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2009, 23, 447-467.
- [72] Fresnais, J.;Chapel, J. P.;Poncin-Epaillard, F. Synthesis of transparent superhydrophobic polyethylene surfaces. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200, 5296-5305.
- [73] C.Della Volpe, D.Maniglio, M.Brugnara, S.Siboni, M.Morra, J. *Colloid Interface Sci.* 271, 434 (2004).
- [74] D.Y.Kwok, *Colloids and Surfaces A*, 156, 191 (1999).
- [75] J.K.Spelt, D.R.Absolom, A.W.Newmann, *Langmuir* 2, 620 (1986).
- [76] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) 19.
- [77] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, vol. 1, Inter Science Publishers, INC. New York (1960) 19.
- [78] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semiconducting Transparent Thin Films*. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, (1995).
- [79] N. Ho kim, H. Woo kim, *Materials Letters*, 58 (2004) 938.
- [80] A. Rivaton, B. Mailhot, J. Soulestin, H. Varghese, J.-L. Gardette, *Euro. Polym. J.*, 38 (2002) 1349.
- [81] J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris 1962.
- [82] V. Srikant, D. R. Clarke, *J. App. Phys.*, 83 (1998) 5447.
- [83] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, Ch.-H. Fischer, *App. Phys. Lett.*, 80 (2002) 3518.
- [84] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu. T.Z. Fahidy, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 31 (1998) L71.

- [85] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, C. G. Van de Walle, *Phys. Rev.B.*, 61 (2000) 15019.
- [86] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, I. Nakabayashi, *Thin Solid Films*, 386 (2001) 267.
- [87] T.L.Chu, S.S.Chu, *Solid-State Electronics*, 38 (1995) 533.
- [88] *Handbook of Chemistry and Physics*, 56<sup>th</sup> Edition, 1975, Ed. R.C. Weast, CRS Press.
- [89] E.M. Bachari, G. Baud, S. Ben Amor, M. Jacquet, *Thin Solid Films*, 348 (1999)165.
- [90] T.K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, S. Uthanna. *Cryst. Res. Technol.*, 35 (2000) 1193.
- [91] W. Li, D. Mao, F. Zhang, X. Wang, X. Liu, S. Zou, Q. Li, and J. Xu, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res.*, B169 (2000) 59.
- [92] P. Fons, K. Iwata, S. Niki, A. Yamada, K. Matsubara, *J. Cryst. Growth* 201-202 (1999) 627.
- [93] B. Lin, Z. Fu, Y. Jia, *App. Phys. Lett.*, 79 (2001) 943.
- [94] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford).
- [95] J. M. Davidson, C. H. Lawrie, and K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 (1995) 2981.
- [96] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.*, 70 (1997) 2230.
- [97] T.R. Rubin, J.G.Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J.Am.Chem.*, 57 (1953) 2850.
- [98] M.C.Markham, M.C.Hanan, S.W. Evans., *J.Am.Chem.Soc.*, 76 (1954) 820.
- [99] H.Yoshiki, K.Hashimoto, A.Fujishima, *J.Elctrochem.Soc.*, 142 (1995) 428.
- [100] Yasua Iida, *AIST Today*, 3 (2003) 14.
- [101] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, *Phys.Rev.*, B 50 (1994), 10715.
- [102] T.J. Bukowski, K. Mccarthy, F. Mccarthy, G. Teowee, T.P. Alexandre, D.R. Uhlmann, J.T. Dawley, and B.J.J Zelinski, *Intergrated Ferroelectrics*, 17 (1997) 339.
- [103] C.R. Gorla, N.W. Emanetoglu, S. Liang, W.E. Mayo, Y. Lu, M. Wraback, and H. Shen, *J.App.Phys.*, 85 (1999) 2595.
- [104] H. Kitaboyashi, and P.M. Smith, *IEEE. Trans. Ultrason. Ferroelectr. Feq. Control*, 48 1 (2001) 249.
- [105] J. Muller, S. Weissenrieder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349 (1994) 380.
- [106] H. Nanto, S. Tsubakino, T. Kawai, M. Ikeda, S. Kitagawa, M. Harara, *J. Mater. Sc.*, 29 (1994) 6529.
- [107] F.M. Hossain, J. Nishii, S. Takagi, A. Ohtomo, T. Fukumura, H. Fujioka, H. Ohmo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. *J. App. Phys.*, 94 (2003) 7768.
- [108] J.F. Guillemoles, A. Lussou, P. Cowache, S. Massaccesi, J. Vedel, D. Lincot, *Advanced Material*, 6 (1994) 379.
- [109] F. Ding, Z. Fu, and Q. Qin, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (1999) 418.

- [110] Y. Chen, D.M. Bagnall, and T. Yao, *Mat. Sci. Eng.*, B75 (2000) 190.
- [111] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai and T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 451-452 (2004) 212.
- [112] E.M. Bachari, S. Ben Amor, G. Baud, M. Jacquet, *Mat. Sci. Eng.*, B79 (2001) 165.
- [113] S. Giancaterina, S. Ben Amor, G. Baud, J.L. Gardette, M. Jacquet, C. Perrin, A. Rivaton, *Polymer*, 43 (2002) 6397.
- [114] H. Anma, Y. Yoshimoto, M. Tanaka, H. Takatsuka. Y. Hatanaka, *Jpn. J. App. Phys.*, 40 (2001) 6099.
- [115] E. Fortunato, P. Nunes, D. Costa, D. Brida, I. Ferreira and R. Martins, *Vacuum*, 64 (2002) 233.
- [116] E. Fortunato, A. Gonçalves, V. Assunção, A. Marques, H. Águas, L. Pereira, I. Ferreira, R. Martins, *Thin Solid Films*, 442 (2003) 121.
- [117] T.P. Niesen and M.R. deGrüne, *Solid State Ionics*, 151 (2002) 61.
- [118] S. Peulon, D. Lincot. *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 864.
- [119] Y. Natsume, H. Sakata, *Materials Chemistry & Physics*, 78 (2002) 170.
- [120] X. Wang, S. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang, *J. Cryst. Growth*, 226 (2001) 123.
- [121] J. Ye, S. Gu, S. Zhu, T. Chen, L. Hu, F. Qin, R. Zhang, Y. Shi, Y. Zheng, *J. Cryst. Growth*, 243 (2002) 151.
- [122] B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane, *Mater.Lett.*, 57 (2002) 573.
- [123] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, J.R. Ramos-Barrado, *J. Cryst. Growth*, 247 (2003) 497.
- [124] J.W. Elam, Z.A. Sechrist, S.M. George, *Thin Solid Films*, 414 (2002) 43.
- [125] E.B. Yousfi, J. Fouache, D. Lincot, *App. Surf. Sci.*, 153 (2000) 223.
- [126] K. Saito, Y. Watanabe, K. Takahashi, T. Matsuzawa, B. Sang, M. Konagai, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 49 (1997) 187-193.
- [127] J. Lu, Z. Ye, J. H. huang, L. Wang, B. Zhao, *App. Surf. Sci.*, 207 (2003) 295.
- [128] S.J. Baik, J.H. Jong, C.H. Lee, W.Y. Cho, &K.S. Lim, *App. Phys. Lett.*, 70 (1997) 3516.
- [129] Y.C. Wang, I.C. Leu, M.H. Hon, *J. App. Phys.*, 95 (2004) 1444.
- [130] T. Minami, S. Ida, T. Miyata, Y. Minamino, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 268.
- [131] N. Nakamura, H. Nakagawa, K. Koshida, M. Niiya, *Proceeding of the 5th International Display workshops*, (1998) 511.
- [132] H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kuboto, M. Kawasaki, M. Yoshimto. *App. Surf. Sci.*, 109-110 (1997) 514.
- [133] P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, L. Matsubara, S. Niki, K. Nakahara, T. Tanabe and H. Takasu. *App. Phys. Lett.*, 77 (2000) 1801.

- [134] T. Miyata, S. Ida, T. Minami, *J. Vac. Sci. Technol.*, A 21 (4) (2003) 1404.
- [135] J. Ma, F. Ji, D.H. Zhang, L.L. Ma, S.Y. Li, *Thin Solid Films*, 357 (1999) 98.
- [136] A.A. Dakhel, *Mat. Chem. Phys.*, 81 (2003) 56.
- [137] W.S. Hu, Z.G. Liu, S.N. Zhu, Q.Q. Xu and D. Feng, Z.M. Ji, *J. Phys. Chem. Solids*, 58 (1997) 953.
- [138] S.S. Kim, B.-T. Lee, *Thin Solid Films*, 446 (2004) 307.
- [139] K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Sakurai, H. Tampo, S. Niki, *Thin Solid Films*, 431-432 (2003) 369.
- [140] E.S. Shim, H.S. Kang, J.S. Kang, J.H. Kim and S.Y. Lee. *App. Surf. Sci.*, **196** (2002) 474.
- [141] F. Keller, M. S. Hunter et D. L. Robinson: Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum. *Journal of The Electrochemical Society*, 100(9):411–419, 1953.
- [142] G. E. Thompson : Porous anodic alumina : fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films*, 297(1-2):192–201, avril 1997.
- [143] V. P. Parkhutik et V. I. Shershulsky : Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 25(8):1258–1263, 1992.
- [144] Hideki Masuda et Kenji Fukuda : Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science*, 268:1466–1468, juin 1995.
- [145] Hideki Masuda, Masato Yotsuya et Masaya Ishida : Spatially Selective Metal Deposition into a Hole-Array Structure of Anodic Porous Alumina Using a Microelectrode. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37:L1090–L1092, 1998.
- [146] Atsushi Yokoo, Masashi Nakao, Hiroshi Yoshikawa, Hideki Masuda et Toshiaki Tamamura : 63-nm-Pitch Pit Pattern Fabricated on Polycarbonate Surface by Direct Nanoprinting. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38:7268–7271, 1999.
- [147] Kenji Yasui, Kazuyuki Nishio et Hideki Masuda : Fabrication of Nanocomposites by Filling Nanoholes in Highly Ordered Anodic Porous Alumina by Vacuum Deposition of Metal. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44(37):L1181–L1183, 2005.
- [148] Tomohiro Shimizu, Stephan Senz, Shoso Shingubara et Ulrich Gosele : Synthesis of epitaxial Si(100) nanowires on Si(100) substrate using vapor–liquid–solid growth in anodic aluminum oxide nanopore arrays. *Applied Physics A : Materials Science and Processing*, 87(4):607–610, 2007.
- [149] Tomohiro Shimizu, Jo Nishikawa Tian Xie, Shoso Shingubara, Stephan Senz et Ulrich Gosele : Synthesis of Vertical High-Density Epitaxial Si(100) Nanowire Arrays on a

- Si(100) Substrate Using an Aluminum Oxide Template. *Advanced Materials*, 19:917–920, 2007.
- [150] Kok-Keong Lew et Joan M. Redwing : Growth characteristics of silicon nanowires synthesized by vapor-liquid-solid growth in nanoporous alumina templates. *Journal of Crystal Growth*, 254:14–22, 2003.
- [151] Wei Lu et Charles M. Lieber : Semiconductor nanowires. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(21):R387–R406, 2006.
- [152] O'Sullivan, J.P. and Wood, G.C. (1970) *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 317, 511–543.
- [153] V. P. Parkhutik and V. I. Shershulsky, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1992, 25, 1258-1263.
- [154] Grzegorz D. Sulka *Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing-Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Edited by Ali Eftekhari Copyright -2008 WILEY-VCH.
- [155] Jessensky, O., Müller, F. and Gösele, U. (1998) *Appl. Phys. Lett.*, 72, 1173–1175.
- [156] Shimizu, K., Kobayashi, K., Thompson, G.E. and Wood, G.C. (1992) *Phil. Mag. A*, 66, 643–652.
- [157] R.C.Furneaux, W. R.Rigby, A.P.Davidson, *Nature* 337 (1988) 147.
- [158] W.R.Rigby, D.R. Cowiason, N.C. Davies, *Trans. Metal Finish*, (1990) 95.
- [159] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, Vol. 268, 1466-68, 1995.
- [160] S.Shingubara, K.Morimoto, H. Sakaue, T.Takahagi, *Electrochem.Solid State Lett.*7 (3) (2004) E15-E17.
- [161] G. D. Sulka and K. G. Parkola, *Thin Solid Film*, 2006, 515, 338-345.
- [162] W. Lee, R. Ji, U. Gösele and K. Nielsch, *Nature Materials*, 2006, 5, 741-747.
- [163] Zang KY, Wang YD, Liu HF, Chua SJ, *Appl Phys Lett* 2006, 89:171921.
- [164] Mizeikis V, Mikulskas I Tomasiunas R, Juodkazis S, Matsuo S, Misawa H, *Jpn J Appl Phys* 2004, 43:3643-3647.
- [165] Wang YD, Zang KY, Chua SJ, Tripathy S, Chen P, Fonstad CG, *Appl Phys Lett* 2005, 87:251915.
- [166] Nahar PK, *Sens Actuators B* 2000, 63:49-54.
- [167] Zhang Z, Shimizu T, Senz S, Gosele U, *Adv Mater* 2009, 21:2824-2828.
- [168] Shelimov KB, Davydov DN, Moskovits M, *Appl Phys Lett* 2000, 77:1722-1724.
- [169] B. C. Sales, *Science*, 295(2002) 1248.
- [170] F. J. DiSalvo, *Science* 285(1999) 703.
- [171] S. Youn, A. Freeman, *Phys. Rev. B* 2001, 63, 085112.
- [172] Eds.: D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton (1995).

- [173] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O. Quinn, *Nature*, 413(2001) 597.
- [174] C. Shafai and M. J. Brett, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15(5) (1997) 2798.
- [175] X. B. Zhao, Y. H. Zhang, X. H. Ji, *Inorg. Chem. Commun.* 7(2004) 386.
- [176] J.R. Drabble, C.L Goodman, *J. Phys. Chem. Solids* 5 (1958) 142.
- [177] G. Leimkühler, thèse de l'Université de Hannover (2003).
- [178] F. Volklein, V. Baier, U. Dillner, E. Kesslem, *Thin Solid Films* 187 (1990) 253.
- [179] J. Dheepa, R. Sathyamoorthy, S. Velumani, A. Subbaryan, K. Natarajan, P.J. Sebastian, *Solar En. Mat. Solar Cells* 81 (2004) 305.
- [180] J. Dheepa, R. Sathyamoorthy, S. Velumani, *Mater. Character.* 58 (2007) 782.
- [181] A. Giani, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer, A. Foucaran, M. Gschwind, P. Ancey, *Thin Solid Films* 303 (1997) 1.
- [182] A. Giani, A. Boulouz, B. Aboulfarah, F. Pascal-Delannoy, A. Fouracan, A. Boyer, A Mzerd, *J. Cryst. Growth* 204 (1999) 91.
- [183] A. Boulouz, A. Giani, F. Pascal-Delannoy, M. Boulouz, A. Foucaran, A. Boyer, *J. Cryst. Growth* 194 (1998) 336.
- [184] A. Boulouz, S. Chakraborty, A. Giani, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer, *J. Schumann, J.Appl. Phys.* 89 (2001) 5009.
- [185] Y. Shing, Y. Chang, A. Mirshaffi, L. Hayashi, S. Roberts, J. Josefouriez, N. Tran, *J. Vac. Sci. Technol., A1* (1983) 503.
- [186] H. Noro, K. Sato, H. Kagechika, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3907.
- [187] L. Scidone, These de l'Universite Paul Verlaine-Metz (2006).
- [188] M. Takahashi, Y. Katou, K. Nagata, S. Furuta, *Thin Solid Films*, 240(1994) 70.
- [189] P. Magri, Thèse de l'université de Metz (1995).
- [190] P. Magri, C. Boulanger, J.M. Lecuire, 13th Int. Conf. on Thermoelectrics, Kansas City, 277 (1994).
- [191] P. Magri, C. Boulanger, J.M. Lecuire, *J. Mater. Chem.*, 6(1996) 773.
- [192] Y. Miyasaki, T. Kajitani, *J. Cryst. Growth*, 229 (2001) 542.
- [193] M. Martin-Gonzales, A. M. Pietro, R. Gromsky, T. Sands, A. M. Stacy, *J. Electrochem. Soc.*, 149(2002) 546.
- [194] K.Liu, C.L.Chien, P.C.Searson, K.Yu-Zhang, *Appl.Phys.Lett.*73 (1998) 1436.
- [195] Y. Peng, D.H.Qin,R. J. Zhou, H. L. Li, *Mater.Sci. Eng.B77*(2000) 246.
- [196] YongX. Gan , Michael J.Koludrovichb, LihuaZhang *Materials Letters*111(2013)126–129.

# **Chapitre II : Techniques et Méthodes expérimentales**



## I- Introduction

Nous proposons dans ce chapitre de faire une description sur les différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail de thèse. Tout d'abord nous décrivons les méthodes d'élaboration des couches minces d'oxyde de Zinc par pulvérisation cathodique radiofréquence (RF). Ensuite, nous donnons en détail le processus de l'anodisation de l'aluminium et la formation d'alumine nanoporeuse. Cette matrice sera ensuite utilisée pour la synthèse des nano fils thermoélectriques de Bismuth de Tellure.

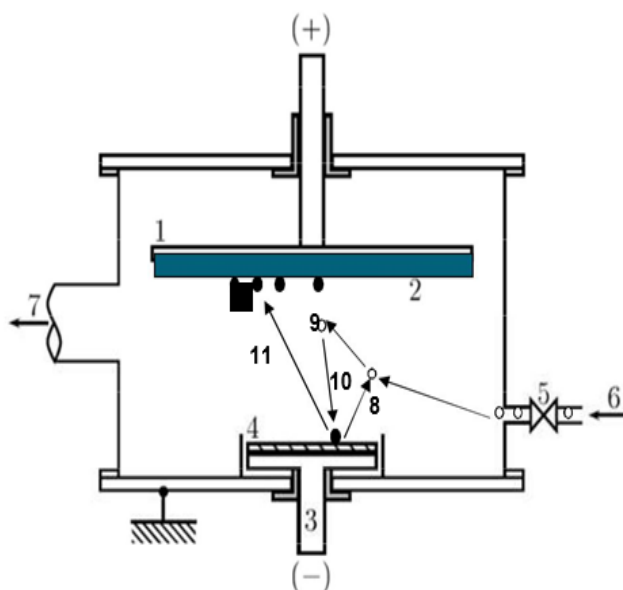
Dans un deuxième temps, Nous présenterons les méthodes de caractérisation utilisées dans le cadre de ce travail telles que le Goniomètre de mesure de l'angle de contact, la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM) et spectrophotométrie UV – VIS – PIR.

## II- Elaboration des films minces d'oxyde de Zinc.

### 1. La pulvérisation cathodique

#### 1.2. Principe

La pulvérisation cathodique est une technique basée sur l'éjection des atomes d'une cible, constituée du matériau solide que l'on souhaite déposer par un transfert d'impulsion. Les particules ainsi pulvérisées de la cible vont former une phase vapeur qui va se condenser sur un substrat, placé en face de la cible à quelques centimètres, et sur lequel se forme la couche mince. Les ions (généralement  $\text{Ar}^+$ ) qui bombardent la surface de la cible, sont issus d'un plasma à basse pression généré par un champ continu (Pulvérisation DC) ou un champ radiofréquence (pulvérisation RF) appliqué à la cible.



- 1 : anode porte-substrat
- 2 : substrat
- 3 : cathode porte-cible
- 4 : cible à pulvériser
- 5 : vanne micro fuite
- 6 : arrivée du gaz de pulvérisation( $\text{Ar}$ )
- 7 : vers le groupe de pompage
- 8 : accélération d'électrons sous l'effet d'un champ RF
- 9 : ionisation des atomes d'argon,
- 10 : accélération des ions ( $\text{Ar}^+$ ) vers la cible sous l'effet d'une tension négative créée par émission d'électrons de la cible
- 11 : éjection des atomes de la cible

Figure II. 1: Principe de la pulvérisation

Les polarités de la cible (cathode) et du substrat (anode) sont tels que les ions  $\text{Ar}^+$  soient accélérés vers la cathode (cible). Les particules pulvérisées par ce bombardement ionique sont en général électriquement neutres. Elles sont diffusées dans toute l'enceinte. Des agrégats d'atomes sont alors formés dans toutes les directions et environ 30 % d'entre eux se retrouvent sur le substrat. La figure II.1 illustre le principe de la pulvérisation cathodique radiofréquence.

La pulvérisation cathodique DC s'applique essentiellement aux matériaux conducteurs. Les matériaux isolants ne peuvent être élaborés par ce procédé. En effet, l'accumulation des charges positives apportées par les ions à la surface de la cible ne peut être neutralisée et interdit toute pulvérisation. Les oxydes, qui sont généralement semi-conducteurs voire isolants sont donc souvent pulvérisés en mode radiofréquence (RF) ou en DC pulsée.

L'application d'une tension alternative (d'une fréquence radio fixée par convention à 13,56 MHz) permet la neutralisation des charges accumulées au cours de chaque cycle à la surface d'un matériau isolant. Alors qu'à cette fréquence les ions sont pratiquement insensibles au champ RF, les électrons oscillent dans ce champ. Ainsi, le nombre d'électrons arrivant sur la cible pendant une alternance positive est supérieur au nombre d'ions qui arrivent pendant une alternance négative. Il y a donc apparition d'une charge statique négative sur la cible créant un potentiel continu négatif appelé potentiel d'auto-polarisation. Ce champ continu permet d'accélérer les ions formés dans le plasma qui acquièrent une énergie suffisante pour pulvériser le matériau cible. L'utilisation de systèmes diodes RF conduit à un bombardement intense de la couche en croissance, dû aux électrons secondaires très énergétiques, et à de faibles vitesses de dépôt.

### **1.1. Choix d'une technique de dépôt en couches minces**

La réalisation de couches minces de ZnO nécessite la maîtrise et le contrôle de leur élaboration. Le choix d'une méthode de dépôt fait intervenir plusieurs critères :

- La nature du matériau à déposer ;
- La vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche souhaitées ;
- Les contraintes imposées par le substrat (dégazage sous vide, température maximale...);
- La stœchiométrie désirée ;
- La qualité cristalline et la densité des couches ;
- L'adhérence du dépôt sur le substrat ;
- Enfin, la reproductibilité et le coût de la réalisation.

Pour notre étude, nous avons retenu une méthode qui permet d'obtenir un dépôt de ZnO sur le verre par la pulvérisation cathodique. Ce procédé présente aussi plusieurs avantages par rapport à ses concurrents [1].

## 1.2. Les plasmas

La pulvérisation cathodique du matériau à déposer est obtenue à l'aide de plasmas dont l'émission lumineuse sera pour nous un moyen de contrôle pendant le dépôt.

Nous allons présenter brièvement les principales caractéristiques des plasmas qui sont des milieux extrêmement complexes car composés de nombreuses espèces chimiques. Ils sont constitués par un gaz ionisé sous l'influence d'un champ électrique. Le système qui est hors équilibre thermodynamique, peut être considéré comme le quatrième état de la matière. Il est constitué de particules neutres et de particules chargées.

- *Les neutres stables*

Ce sont des atomes ou molécules qui, pour des temps de l'ordre du temps de séjour dans la chambre d'ionisation, ne se dissocient pas spontanément, ne réagissent ni entre eux ni avec les parois. En général, ils dominent en nombre toutes les autres espèces de particules.

- *Les électrons*

Les électrons libres représentent le véritable moteur des décharges électriques. Du fait de leur masse très faible, ils se déplacent beaucoup plus vite, à énergie égale, que les autres espèces. Ils répondent, comme nous le verrons par la suite, aux perturbations électromagnétiques sur des échelles de temps beaucoup plus courtes que les ions. Ce sont aussi les électrons qui, du fait de leur grande mobilité, sont responsables de la conductivité des plasmas.

- *Les ions*

Dans une décharge très puissante, les ions sont en général de composition chimique simple mais peuvent être multichargés. Par exemple pour un plasma à base d'argon, on peut avoir des ions  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Ar}^{2+}$ ,  $\text{Ar}^{3+}$ . Par contre, dans les décharges réactives usuelles, les ions sont en général une fois chargés mais peuvent se présenter sous forme d'édifices moléculaires plus complexes à cause des réactions ion-molécule qui conduisent à une polymérisation dans la phase gazeuse.

- *Les fragments moléculaires, ou radicaux libres*

Un plasma réactif contient un grand nombre de fragments moléculaires qui, au bout d'un temps assez court réagissent soit avec une autre molécule, soit avec la paroi.

- *Les photons*

Les photons sont le plus souvent émis par désexcitation des états électroniques : ils sont donc d'énergie bien définie. Les spectres de raies sont caractéristiques des espèces émissives et sont donc porteurs d'informations sur la composition du plasma.

### 1.3. Caractéristiques de la pulvérisation magnétron en radiofréquence

- *La fréquence ionique*

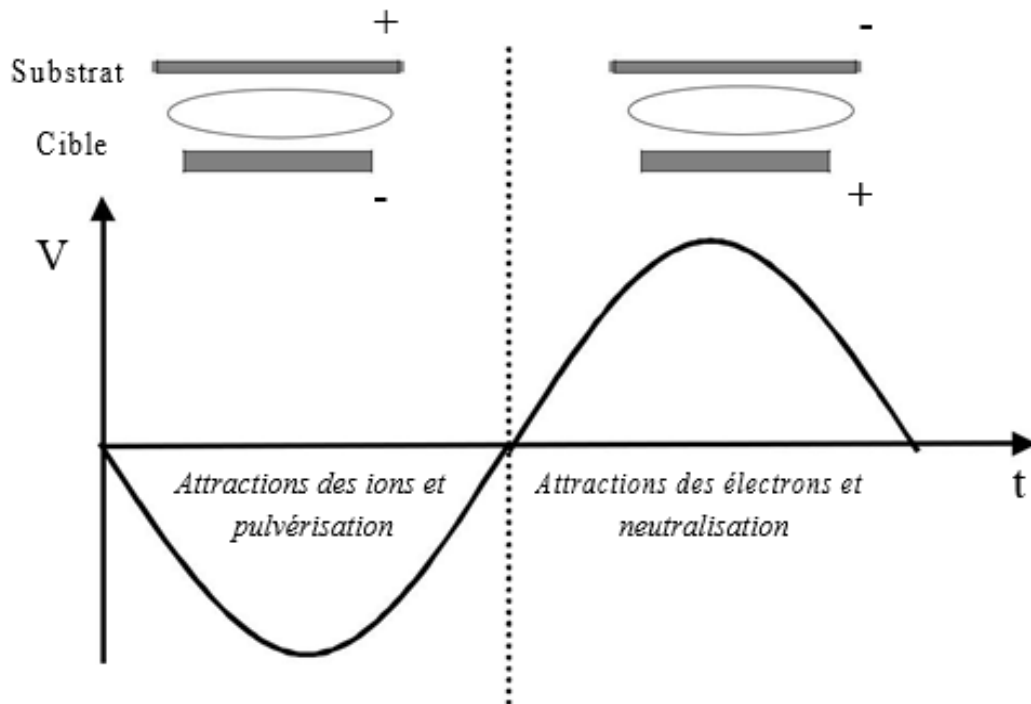
Lorsqu'on applique une différence de potentiel élevée entre deux électrodes situées dans un gaz à pression réduite, il se produit une décharge électrique qui donne naissance à un plasma. Une de ces électrodes porte la cible, c'est-à-dire le matériau à pulvériser, et l'autre le substrat à recouvrir. Nous allons décrire les différents transferts d'énergie électron-atome nécessaires à la production d'espèces participant à la pulvérisation de la cible.

L'excitation électrique est produite par une tension radiofréquence qui contrairement à une tension continue permet de maintenir la décharge lorsqu'on a une cible isolante. Toutefois comme toutes les fréquences ne permettent pas à la décharge de s'instaurer, il convient d'introduire une grandeur physique caractéristique de l'amorçage et du maintien de la décharge.

- *Autopolarisation*

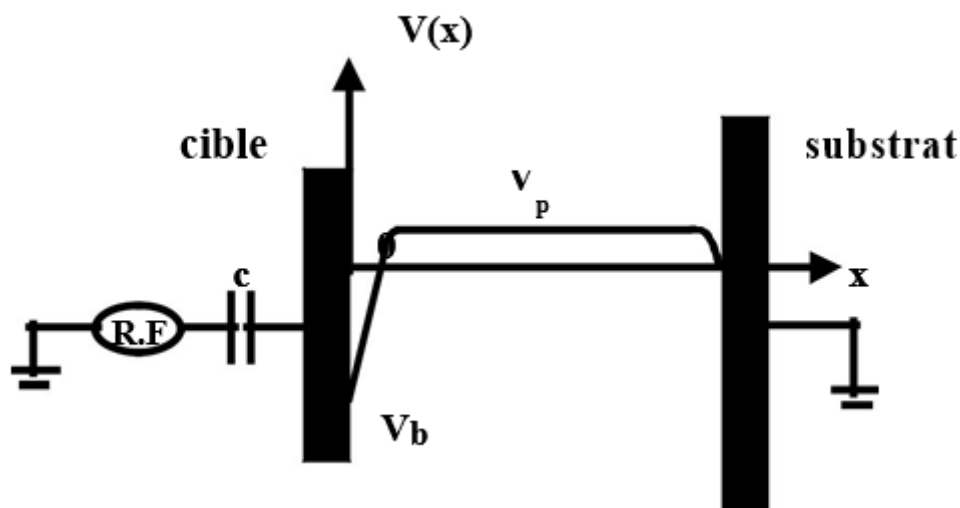
Dans le cas d'une alimentation électrique radiofréquence on établit un couplage capacitif entre le générateur et les électrodes entre lesquelles se produit le plasma en plaçant un condensateur de blocage en série avec l'électrode portant la cible, l'autre électrode portant le substrat étant au potentiel zéro. Lors de l'alternance négative (figure II.2) les ions de charge positive ( $\text{Ar}^+$ , en général) viennent frapper la cible qui se charge positivement si elle est isolante ou s'il y a un condensateur de blocage. Si on restait dans cet état le bombardement de la cible par les ions positifs s'arrêterait. Lors de l'alternance positive, comme les ions sont très peu mobiles, seul le flux électronique change de sens et vient décharger la cible et la capacité de blocage. Il se crée de fait une différence de potentiel moyenne stable et négative par rapport au potentiel du plasma de valeur  $V_p$  (figure II.3).

Le potentiel moyen de la cible de valeur  $V_b$  est connu sous le nom de tension d'auto-polarisation. On peut donc dire que la cible est située sur la cathode du dispositif et le substrat à recouvrir sur l'anode. Cette distinction n'est donc valable que pour les espèces chargées dont le mouvement ne dépend que du champ électrique moyen, c'est-à-dire les ions.



**Figure II.2 :** Différence de potentiel à la sortie du générateur radiofréquence pendant une alternance (le porte-substrat est relié à la masse). Mouvement des ions et des électrons par rapport à la cible.

La chute de potentiel ( $|V_b| + V_p$ ) s'établit entre la gaine cathodique et la cathode c'est-à-dire sur une très courte distance au voisinage la cathode. Le champ électrique intense qui règne dans cet espace communique une grande énergie cinétique aux ions situés à la lisière de la gaine cathodique, le flux ionique en direction de la cible reste pratiquement constant au cours des deux alternances de la tension appliquée (figure II.2). Pendant un très court instant, lors de l'alternance positive, les électrons situés au voisinage de la cible viennent la décharger.



**Figure II.3:** Représentation du potentiel moyen entre les électrodes.  $V_p$  est de l'ordre de quelques volts et  $V_b$  de l'ordre de quelques centaines volts.

Les ions positifs soumis au champ électrique arrivent sur la cible avec une énergie cinétique  $E_i = e(|V_b| + V_p)$ . Au cours d'une interaction élastique (choc élastique), ils transfèrent cette énergie cinétique aux atomes de la cible. Si des atomes de la surface de la cible acquièrent une énergie supérieure à leur énergie de liaison, ils sont éjectés dans l'espace inter-électrodes.

#### 1.4. Interaction ions-cible

Les différents phénomènes d'interaction ions-cible sont schématisés dans la figure II.4 [2]. Les ions incidents peuvent soit s'implanter en créant des défauts interstitiels ou des lacunes soit donner des espèces qui se retrouvent dans la phase gazeuse. Dans cette phase, on peut trouver :

- Des atomes de la cible ;
- Des ions rétrodiffusés ;
- Des atomes rétrodiffusés résultant de la neutralisation des ions incidents ;
- Des ions et des électrons secondaires ;
- Des photons et des rayons X.

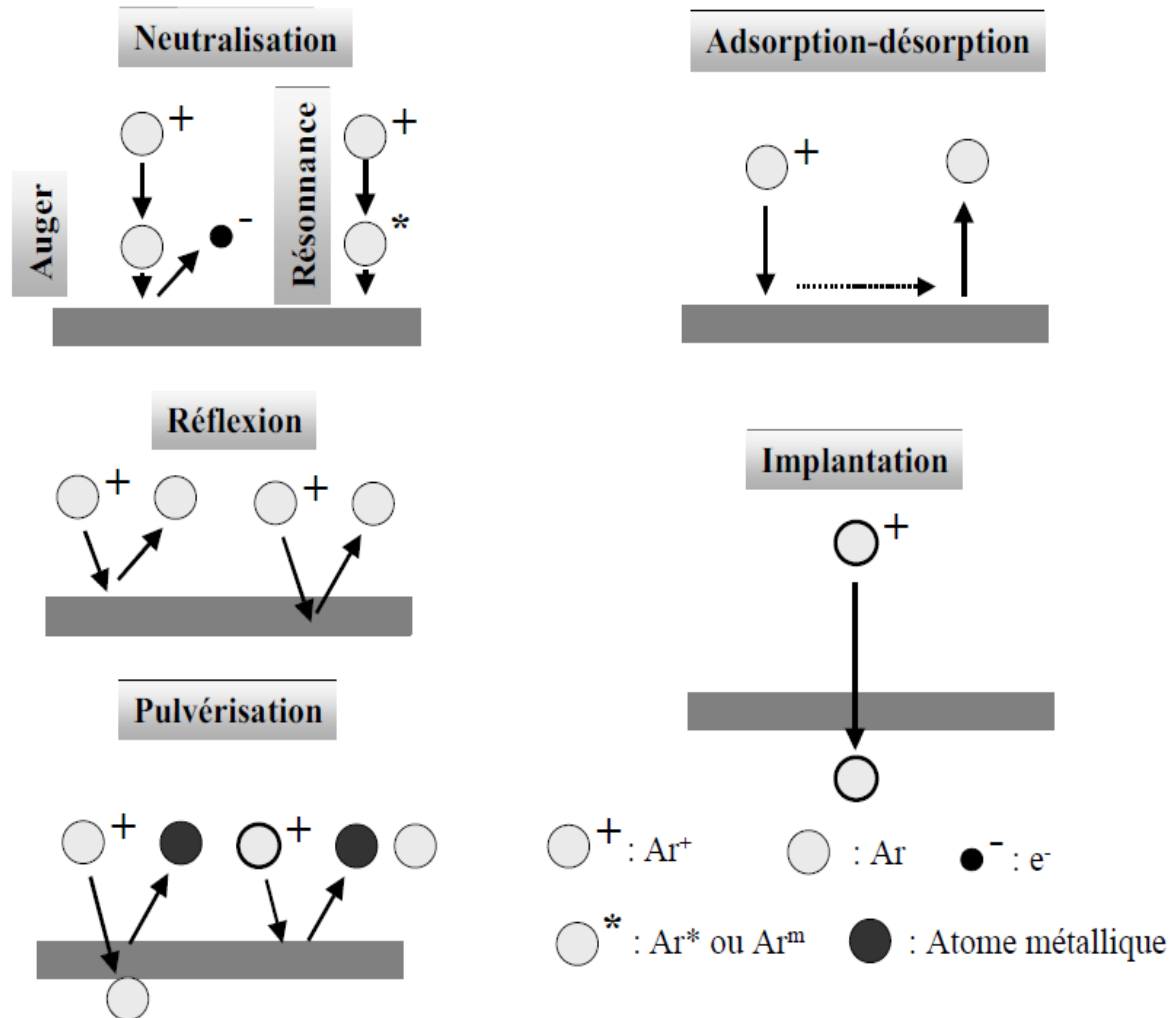


Figure II.4: Phénomènes d'interaction ions-cible.

- *Neutralisation*

La neutralisation d'un ion incident par une surface métallique, peut se produire suivant deux mécanismes majoritaires : la neutralisation résonante et la neutralisation Auger. Dans la neutralisation résonante l'électron migre de la bande de conduction du métal vers un état excité de l'ion incident. La neutralisation Auger est un processus à deux électrons. Un premier électron migre, par effet tunnel, du métal vers le niveau fondamental de l'ion incident.

L'énergie potentielle perdue par cet électron primaire est récupérée sous forme d'énergie cinétique par un deuxième électron du métal, situé sur un autre niveau d'énergie de la bande de conduction. Grâce, à cette énergie cinétique, ce deuxième électron va pouvoir se libérer de la bande de conduction, et même pouvoir être éjecté du solide.

- *Réflexion de particules*

Après neutralisation, les ions incidents peuvent être réfléchis et donc se retrouver dans le plasma sous forme de particules neutres [3,4]. Toutefois, si leur énergie est trop importante, les ions s'implantent dans la cible.

## 2. Dispositif expérimental

### 2.1. Description générale

L'appareil de pulvérisation cathodique radiofréquence (RF), utilisé pour le dépôt de nos échantillons, est de type ALCATEL SCM451. Il est constitué de trois grandes parties : une enceinte de dépôt, un système de pompage partiellement automatisée, et un générateur radio fréquence.

### 2.2. Enceinte de dépôt

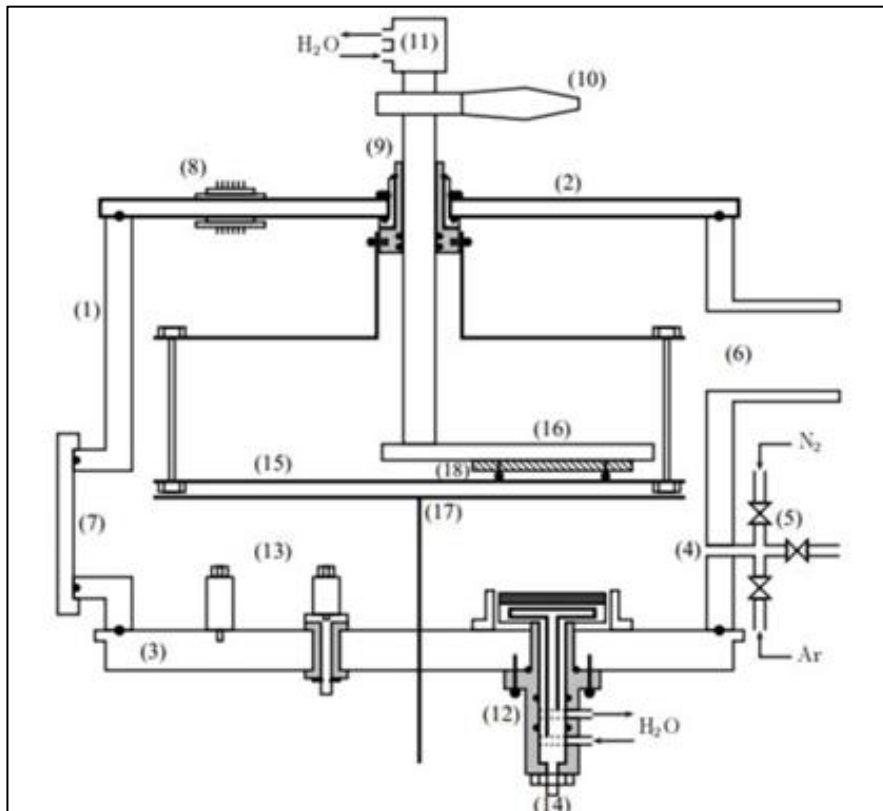
L'enceinte de dépôt de pulvérisation est fabriquée en acier inoxydable, ayant trois portes cibles (cathodes), disposées en bas de l'enceinte, refroidies par une circulation d'eau et reliées au générateur radio fréquence. Un port substrat est fixé sur une deuxième électrode (anode), disposée en regard de l'une des cibles, à une distance réglable, celle-ci est optimisée à 7 cm. Elle peut être chauffée ou refroidie. Un ensemble des micros vannes permet de contrôler l'introduction des gaz (Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ... etc.) durant la pulvérisation.

### 2.3. Groupe de pompage

Le groupe de pompage permet d'obtenir une pression résiduelle dans l'enceinte inférieure ou égale à 10<sup>-6</sup> mbar. Ce groupe est constitué de :

- Une pompe primaire à palettes de type ALCATEL 2033, permet de diminuer la pression de l'enceinte jusqu'à une valeur qui varie entre 10<sup>-2</sup> et 10<sup>-3</sup> mbar, cette valeur permet de déclencher la pompe secondaire.
- Une pompe secondaire à diffusion de type ALCATEL 6250. Cette dernière a une très grande vitesse de pompage, en particulier pour les hydrocarbures et la vapeur d'eau. Ce qui nous a permis de réaliser une pression de base de 10<sup>-6</sup> mbar au bout d'une demi-journée.
- Une jauge de mesure de la pression : la mesure de la pression primaire et secondaire, se fait respectivement à l'aide d'une jauge de PIR ANI API 122 (gamme de 10<sup>-2</sup> à 10<sup>-3</sup> mbar), et d'une jauge de PERRING ACF 101 (gamme de 10<sup>-3</sup> à 10<sup>-7</sup> mbar).





**Nomenclature :**

- |  |  |
|--|--|
| (1) : cylindre en acier inoxydable               | (2) : platine supérieure   |
| (3) : platine inférieure                         | (4) : orifice d'entrée des gaz                                   |
| (5) : vanne micro fuite                          | (6) : liaison de groupe de pompage                               |
| (7) : hublot de control                          | (8) : passages électriques                                       |
| (9) : passage de l'axe de rotation translation   | (10) : manivelle   |
| (11) : circulation d'eau des portes échantillons | (12) : portes cibles   |
| (13) : électrodes pour l'évaporation thermiques  | (14) : liaison des portes cibles au générateur RF                |
| (15) portes caches                               | (16) : porte échantillons  |
| (17) : caches cibles                             | (18) : logement de la résistance chauffante de porte échantillon |

*Figure II.5 : Schéma illustrant l'enceinte de pulvérisation.*



*Figure II. 6 : Photo du dispositif expérimental de la pulvérisation.*

#### **2.4. Générateur radiofréquence (RF)**

La puissance radiofréquence est obtenue par un générateur de type PLASMA THERM HSF-500E. Ce générateur génère un signal radiofréquence de 13.56 MHz, dont la puissance incidente est variable entre 0 et 600 watts. Le générateur est connecté au système des portes cibles par l'intermédiaire d'un commutateur à trois positions permettant de sélectionner la cible à pulvériser, à travers un accord d'impédance LC.

#### **3. Mécanisme de Croissance des couches par pulvérisation**

La formation d'une couche mince s'effectue par une combinaison de processus de nucléation et de croissance, qui peuvent être décomposés de la manière suivante :

substrat et deviennent des adatoms (atomes adsorbés en surface du substrat) faiblement liés. Les adatoms diffusent sur la surface, jusqu'à ce qu'ils soient désorbés par évaporation, éjectés par rétro-pulvérisation, ou bien piégés d'autres sur espèces adsorbées créant ainsi des amas (clusters).

- *Nucléation* : Ces amas, que l'on appelle îlots ou noyaux sont thermodynamiquement instables. Toutefois, si les paramètres de dépôt sont tels que les îlots entrent en collision les uns avec les autres, ils se développent dans les trois dimensions. Pour une certaine taille, les îlots deviennent thermodynamiquement stables, on dit alors que le seuil critique de nucléation a été franchi.
- *Saturation* : Les îlots continuent à croître en nombre et en dimension jusqu'à ce que l'on atteigne une densité de nucléation dite de saturation. Un îlot peut croître parallèlement à la surface du substrat par diffusion superficielle des espèces adsorbées et perpendiculairement par impact direct des espèces incidentes sur l'îlot. En général, la vitesse de croissance latérale est plus grande que la vitesse de croissance perpendiculaire.
- *Coalescence* : Les îlots commencent à s'agglomérer les uns aux autres en réduisant la surface du substrat non recouverte. La coalescence peut être accélérée en augmentant la mobilité de surface des espèces adsorbées. Par exemple en augmentant la température du substrat, selon les conditions de dépôt, la formation de nouveaux îlots sur des surfaces libérées par le rapprochement d'îlots plus anciens peut être observée lors de cette étape. Les îlots continuent alors à croître, ne laissant que des trous ou des canaux de faible dimension entre eux. La structure de la couche passe du type discontinu à un type plus ou moins poreux selon les paramètres de dépôts mis en jeu.

Le mode de croissance du dépôt dépend du flux de matière incident, de la probabilité d'adsorption des atomes, de la densité de sites de surface, et de la mobilité des atomes. Ces paramètres dépendent à leur tour de l'énergie des atomes incidents, de l'angle d'incidence et de la température du substrat qui sont réglés par les conditions de dépôt telles que la pression du gaz de décharge, la puissance RF et la distance cible-substrat.

#### 4. Composition chimique

En pulvérisation cathodique, les paramètres de dépôt, tels que la pression du gaz de décharge et/ou la puissance RF, ont une influence sur la composition chimique des couches minces élaborées. Ces deux paramètres conditionnent en effet le nombre et l'énergie des différentes particules présentes au sein du plasma. Ainsi, quand la pression d'argon diminue, le nombre de collisions entre les atomes pulvérisés et les ions  $Ar^+$  diminue. De cette manière, les différentes espèces du plasma (atomes pulvérisés, ions  $Ar^+$ , électrons secondaires, ...) possèdent une énergie cinétique plus élevée. L'augmentation de la puissance RF engendre le même phénomène puisqu'elle implique l'augmentation de la tension d'auto-polarisation et par conséquent, celle de

l'énergie cinétique des électrons et des ions argon. Le bombardement du substrat par ces particules très énergétiques entraîne alors la repulvérisation des atomes les plus légers du film en croissance. C'est ainsi que les auteurs de la référence [5] ont observé un appauvrissement en oxygène lorsque la pression totale dans l'enceinte diminuait lors des dépôts de ZnO à puissance RF constante.

### **III- Préparation de l'alumine nanoporeuse**

L'anodisation de l'aluminium a été effectuée par la technique de la double anodisation. Les substrats d'aluminium qui sont sous forme de feuilles d'épaisseur 1mm. Le protocole suivi est inspiré des travaux de Masuda et Fukuda [6] et permet d'obtenir une configuration de pores ordonnés.

#### **1. Préparation des substrats d'aluminium**

##### **1.1. Traitement thermique**

Le traitement thermique permet la restauration du métal d'aluminium, par diminution du nombre de dislocations qui sont poussées vers l'extérieur du réseau cristallin (aux joints de grains), et il permet aussi de recristalliser les grains de l'échantillon et de les faire croître selon des orientations préférentielles. La feuille d'aluminium traitée thermiquement est malléable et sa surface est homogène.

Le principe de traitement thermique sous vide consiste à chauffer par effet Joule (passage d'un courant électrique) un creuset réfractaire (en tungstène, ...), sur lequel on a fixé nos substrats. La température de recuit est suivie par un thermocouple.

Le dispositif de traitement thermique, utilisé pour le recuit de nos échantillons est de type ALCATEL SCM451 et il est constitué principalement des éléments suivants :

- Une cloche en verre Pyrex CP 45,
- Un système de pompage primaire et secondaire (pompe à diffusion),
- Une alimentation électrique qui donne une haute intensité électrique pour le chauffage, celle-ci est réglée par un autotransformateur manuel qui permet de régler l'intensité de chauffage par effet joule d'un creuset en Tungstène. La température de recuit a été fixée à 400°C sous un vide de  $10^{-5}$  mbar pendant deux heures.

##### **1.2. Électropolissage**

Le polissage électrochimique est une technique utilisée pour réduire la rugosité d'une surface métallique et la passiver, tout en la rendant plus homogène présentant un aspect miroir. En général l'électrolyte est un acide fort concentré. La cathode est un métal non dégradé dans le

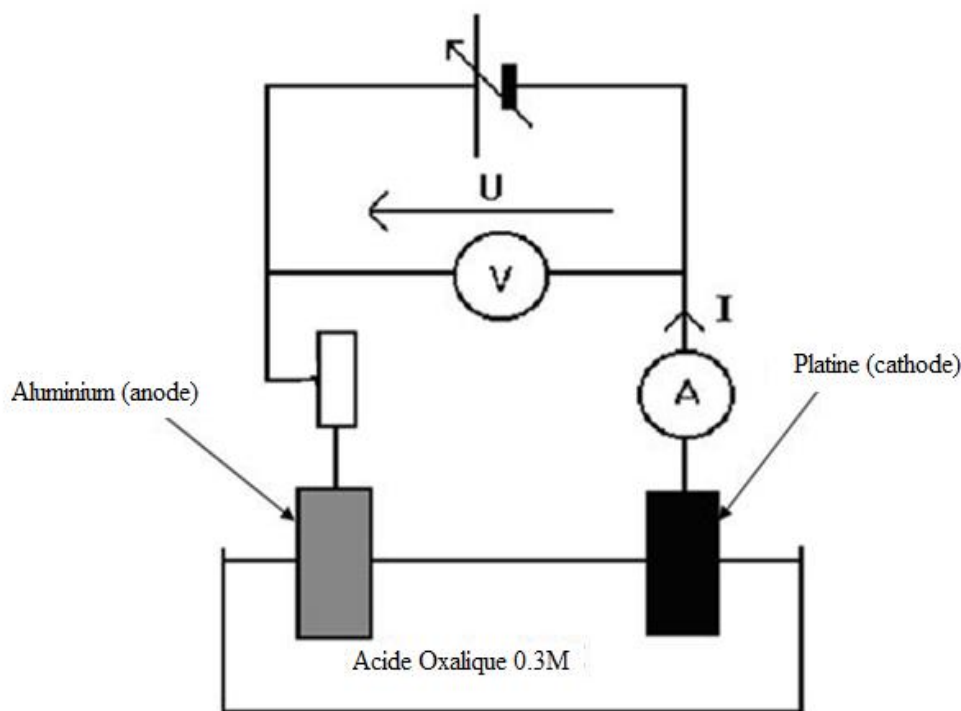
milieu acide utilisé, généralement un métal noble (feuille d'or ou grille de platine) ou encore du graphite. L'aluminium est placé à l'anode, c'est à dire qu'il est relié au pôle positif du générateur.

Le dispositif utilisé pour le polissage électrochimique est identique à celui utilisé pour l'anodisation (figure II.6). Seules les conditions expérimentales, telles que le choix de l'électrolyte, la tension appliquée, la température de l'électrolyte et la durée différencient les deux procédés.

Le bain utilisé pour l'électropolissage est constitué du mélange :  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (4 :4 :2, v/v) à  $40^\circ\text{C}$ , sous une tension continue de 10 V pendant 10 min.

## 2. Dispositif d'anodisation

L'anodisation électrochimique de l'aluminium a été effectuée dans une cellule d'électrolyse simple, constituée d'une contre électrode en platine, inerte chimiquement, et d'une électrode de travail en aluminium. L'application d'un potentiel d'anodisation a été effectuée par l'intermédiaire d'une source d'alimentation stabilisée (figure II.7). Le maintien de la température à  $8 \pm 1^\circ\text{C}$ , durant l'anodisation a été assuré par un refroidisseur.



*Figure II.7 : Schéma du principe de l'anodisation de l'aluminium.*

## 3. Substrat

Les substrats sont des feuilles d'aluminium d'épaisseur 1mm et de pureté 99,9 %. Pour faciliter la manipulation, nous avons coupé les substrats sous forme de petits carrés de  $2\text{ cm}^2$  de surface chacun. Il est nécessaire avant d'entreprendre une anodisation, de diminuer d'une part

les contraintes internes et d'autre part la rugosité du substrat d'aluminium. Dans cette optique, certains de ces substrats ont subi un traitement thermique et un polissage électrochimique.

Comme l'aluminium est particulièrement très réactif avec l'oxygène de l'air, les traitements thermiques sont réalisés dans un four sous un vide de  $10^{-5}$  mbar. L'étude est conduite pour des températures inférieures à  $500^{\circ}\text{C}$ , afin d'éviter la fusion du substrat ( $T_f = 660^{\circ}\text{C}$ ).

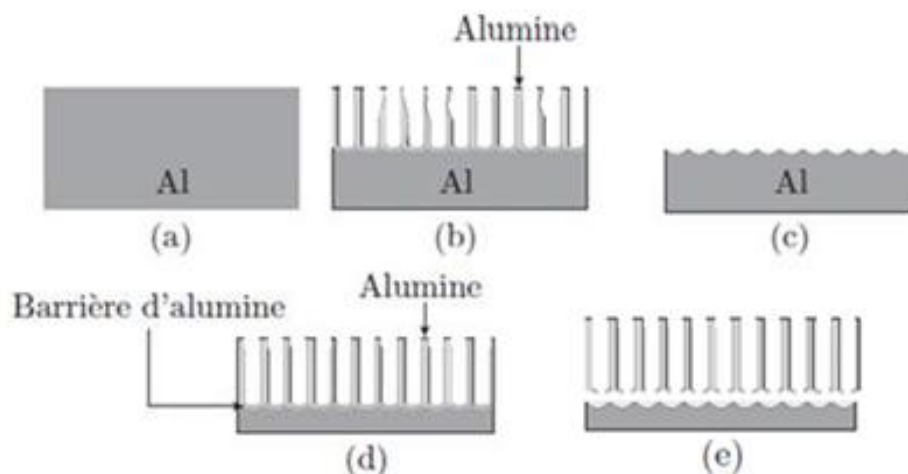
#### 4. L'électrolyte

Les différentes solutions acides proposées dans la littérature (l'acide oxalique, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique) permettent d'obtenir des structures ordonnées de l'alumine. Chaque électrolyte possède une gamme de tension bien définie pour laquelle l'obtention de la structure ordonnée de l'alumine est possible (de 20 V à 80 V pour l'acide oxalique, de 17 V à 27 V pour l'acide sulfurique et de 150 V à 195 V pour l'acide phosphorique) et pour chaque bain l'organisation est optimale pour une tension bien précise (25 V en bain sulfurique, 40 V en bain oxalique et 195 V en bain phosphorique) [7].

#### 5. Les étapes de la double anodisation

Les étapes de la double anodisation sont décrites dans la figure II.8. L'aluminium est dégraissé et électropoli (étape a). Une première longue anodisation ( $8 \text{ h} \leq t \leq 12 \text{ h}$ ) est effectuée. Les pores nucléent de manière aléatoire sur la surface et s'auto-organisent au cours de l'anodisation (étape b). La nature de l'électrolyte, le potentiel et la température d'anodisation sont choisis en fonction de la morphologie souhaitée pour la membrane finale. La membrane obtenue au cours de la première anodisation est dissoute dans une solution de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (6 % en masse) et  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (1.8 % en masse) à une température varie entre  $60\text{--}80^{\circ}\text{C}$  [10, 13, 37, 38, 39, 40], pendant 8 à 12 h. Les empreintes laissées par la couche barrière servent de sites de nucléation aux pores lors de la seconde anodisation (étape c).

L'aluminium est anodisé une seconde fois dans les mêmes conditions de la première anodisation (étape d). La durée de cette seconde anodisation dépend de l'épaisseur de la membrane souhaitée. La dernière étape consiste à élargir les pores et ouvrir la couche barrière en immergeant la membrane dans une solution d'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 5 % en masse), à une température de  $35^{\circ}\text{C}$  (étape e).



**Figure II.8 :** Représentation schématique du processus de fabrication de membranes nanoporeuses d'alumine par double anodisation.

(a) Plaquette d'aluminium. (b) Première étape d'anodisation.

(c) Gravure de l'alumine dans l'acide phospho-chromique. (d) Seconde étape d'anodisation.

(e) Elargissement des pores et perforation de la couche barrière.

#### IV- Synthèse des nanofils par voie électrochimique.

La synthèse des nanofils par réduction électrochimique dans les membranes d'alumine nanoporeuses « méthode template » consiste à réduire les cations métalliques en solution par l'application d'un courant électrique à l'interface électrode/solution. La couche barrière, aux fonds des pores des matrices d'alumine est isolante ce qui rend la déposition électrochimique dans ces pores impossible. A cet effet, un traitement chimique pour dissoudre la couche isolante et une métallisation par une fine couche d'un métal conducteur (Au,Ag,Pt...) de ces membranes est nécessaire pour croître nos matériaux sous forme de nanofils .

Dans le but de reproductibilité, les trois électrodes sont solidarisiées grâce à un dispositif en téflon assurant un maintien de leur position respective au cours des expériences.

##### 1. Principe de l'électrodéposition

Le but de l'électrodéposition est d'appliquer une couche superficielle sur un métal pour conférer à cette surface les différentes propriétés désirées. L'électrodéposition est une réaction d'oxydoréduction qui est déclenchée par une source de courant. Le bain d'électrolyse contient le sel métallique approprié, le substrat (électrode de travail) sur lequel doit s'effectuer le dépôt et l'électrolyte dans lequel il baigne les ions métalliques  $M^{n+}$  de charge positive. La polarisation des électrodes va provoquer une migration de ces ions vers la cathode où l'ion métallique est neutralisé par les électrons fournis par la cathode et se dépose sur celle-ci sous forme de métal M suivant la réaction :



La réduction de l'ion  $M^{n+}$  et l'oxydation de l'atome métallique  $M$  se produisent simultanément. L'équation (II.2) donne le potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \quad (II.2)$$

Où :

- $E_0$  : le potentiel standard du couple ox/red (V),
- $R$  : la constante des gaz parfaits (8.314 J/K.mol),
- $T$  : la température à laquelle s'effectue la réaction en (K),
- $n$  : le nombre d'électrons mis en jeu,
- $F$  : la constante de Faraday (96485,338 C / mole d'électrons),
- $a$  : l'activité du réactif ou du produit (On confond très souvent activité et concentration).

La région interphase métal-électrolyte, définie par la zone qui sépare les deux phases, solide (la cathode) et liquide (l'électrolyte), peut se présenter selon le schéma de la figure II.9. Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel  $E_I$  différent du potentiel  $E_{eq}$ , on favorise la réaction (II.1) soit dans le sens de la réduction ou dans le sens d'oxydation. En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à  $E_{eq}$ , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur l'électrode.

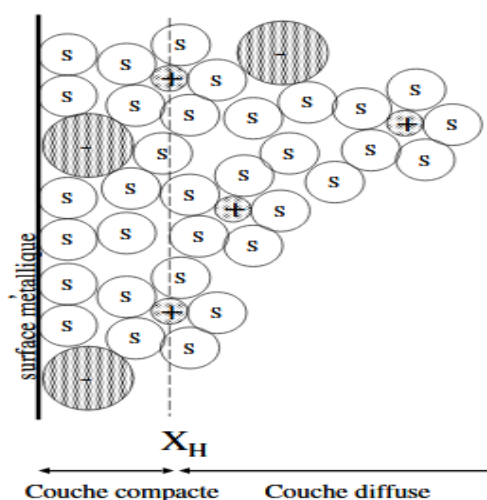


Figure II.9 : Représentation de la région interphase métal-électrolyte.

## 2. Dispositif expérimental

Les nanofils d'alliage Bi-Te ont été réalisés par électrodéposition à l'aide d'un dispositif classique à trois électrodes dont le schéma de principe est représenté sur la figure



(Figure II.10). Il est constitué de :

*L'électrode de travail* : c'est le substrat sur lequel on va réaliser le dépôt de Bi-Te. La nature de l'électrode de travail est importante, elle est choisie en fonction de sa stabilité, de son domaine de polarisation, mais également en fonction des études que l'on souhaite faire ultérieurement pour caractériser le matériau déposé.

*L'électrode de référence* : c'est l'électrode qui nous permet de mesurer les potentiels appliqués à l'électrode de travail. L'électrode de référence en électrochimie est l'électrode normale à hydrogène (ENH), son potentiel est choisi comme l'origine de potentiels thermodynamiques à toutes températures. Ce type d'électrode de référence n'est pas aisé à utiliser, on préfère souvent les électrodes de référence dites secondaires, telles que : L'électrode au calomel saturé (ECS, + 0,245 V/ENH), l'électrode au sulfate mercurieux (ESM, +0,651 V/ENH) ou encore l'électrode Ag/AgCl (+ 0,221 V/ENH). Nous avons utilisé l'électrode au calomel saturé. Cette électrode est à jonctions de type fibre, c'est-à-dire que le contact entre la solution et l'électrode se fait par un capillaire très fin.

*La contre-électrode* : elle est généralement en platine ou en carbone, mais elle peut aussi être constituée du métal que l'on cherche à déposer. Elle doit avoir une surface plus importante que l'électrode de travail pour obtenir une meilleure homogénéité du champ électrique. Elle sert également à la mesure du courant qui traverse la solution. Dans nos expériences, nous avons utilisé une électrode en platine.

Dans le dispositif expérimental d'électrodéposition (figure II.10), les trois électrodes sont positionnées dans une cellule contenant l'électrolyte. L'agitation étant assurée par un agitateur magnétique. Le système est connecté à un potentiostat/galvanostat Princeton Instruments EGG 273 A est contrôlé par un PC.

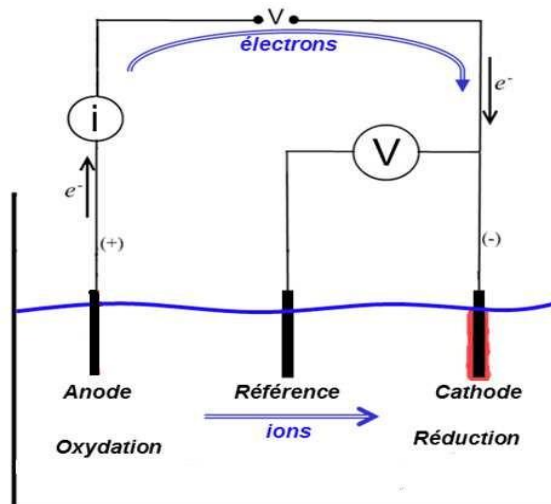


Figure II.10 : Schéma de principe du dépôt électrochimique par un dispositif classique à trois électrodes.

## 1. Détection et caractérisation des angles de contact

Dans cette section, nous allons décrire les différents moyens que nous avons mis en place pour caractériser les angles de contact statiques et dynamiques. Dans un premier temps, l'appareil mesureur d'angle de mouillage est décrit. L'utilisation de l'application *DIGIDROP* pour déterminer les angles de contact de l'image d'une goutte (ou d'une vidéo) sera ensuite présenté.

### 1.1. Outil de mesure des angles de mouillage : *DIGIDROP*

L'outil de mesure des angles de contact est le *DIGIDROP* de *GBX France* (figure II.11). Le principe est très simple et schématisé ci-dessous (figure II.12). L'appareil de mesure est constitué d'un plateau horizontal, d'une caméra qui fait entre 50 et 60 images/s, d'une source de lumière blanche située face à la caméra pour permettre la visualisation en ombroscopie, et bien entendu d'une seringue en verre équipée d'aiguilles soit en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de diamètre extérieur compris entre 0,60 et 0,70 mm soit en acier inox traité avec un dépôt de PTFE de diamètre extérieur 0,29 mm. Pour l'ensemble des résultats présentés dans les chapitres III et IV, nous avons choisi l'aiguille en acier inox car nous voulions les gouttes les plus petites possibles. L'ensemble de l'appareil est piloté par une interface graphique. Cette interface utilisateur permet de contrôler la dépose de la goutte d'un pousse-seringue.



*Figure II.11: Dispositif expérimental de caractérisation des angles de mouillage (GBX France).*

Dans certains tests (notamment pour la mesure d'angles dynamiques) nous avons effectué la dépose manuellement à l'aide d'une vis micrométrique adaptée et fournie avec l'appareil. La première étape du protocole de dépose de goutte consiste à régler la netteté de la caméra en focalisant sur l'aiguille de la seringue dont le diamètre extérieur est connu, ce qui permettra ensuite

d'effectuer la calibration de la résolution de l'image. Une fois la calibration effectuée, on injecte des gouttes sur les supports suivant un volume de liquide déterminé.

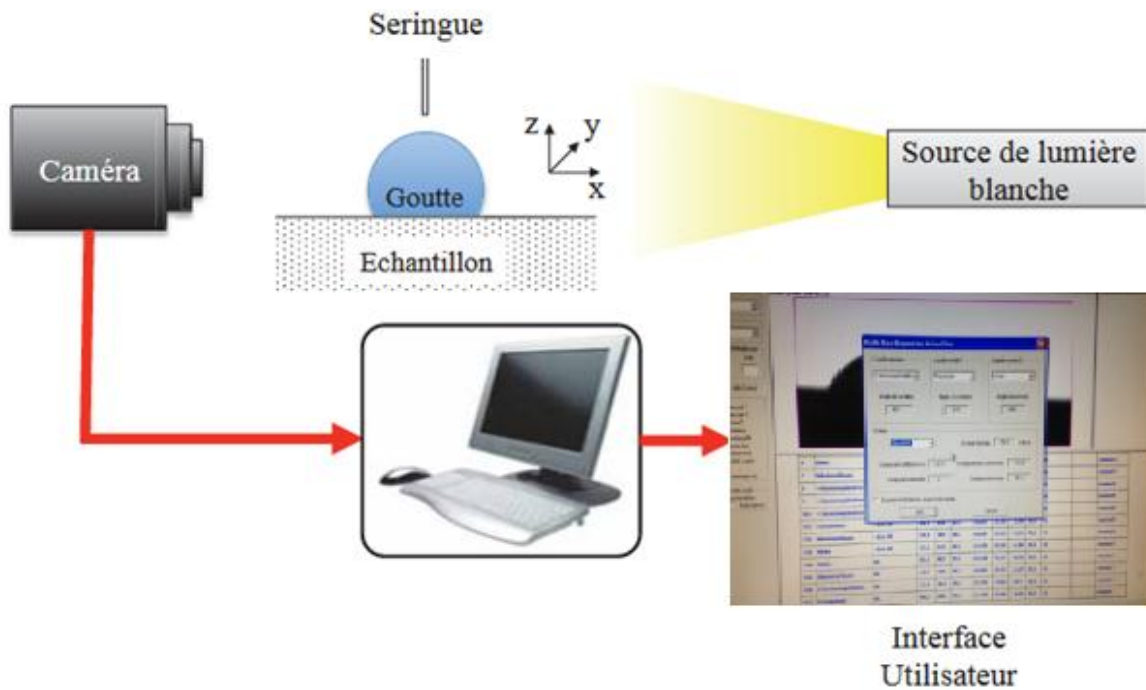


Figure II.12 : Schéma représentant le dispositif expérimental lié au DIGIDROP.

## 1.2. Méthode de mesure

Le DIGIDROP possède ses propres méthodes de mesures d'angles de contact. Parmi ces méthodes, certaines sont manuelles, c'est-à-dire que l'utilisateur repère les positions de la ligne triple et du sommet de la goutte avec la souris (« manuel 1 », « manuel 2 » et « theta/2 »). D'autres sont automatiques (« contour », « contour 90 » et « polynomial »). Enfin, une méthode semi-automatique (« base fixe ») est également disponible qui demande à l'utilisateur de repérer le plan du substrat sur lequel est posé la goutte dont le contour est ensuite détecté automatiquement. L'incertitude est donnée par l'écart-type calculé sur l'ensemble des mesures effectuées avec ces différentes méthodes. Afin de mieux comprendre et quantifier la valeur de ce paramètre clé qu'est l'angle de contact, nous avons développé notre propre technique de mesure et quantifié sa précision absolue.

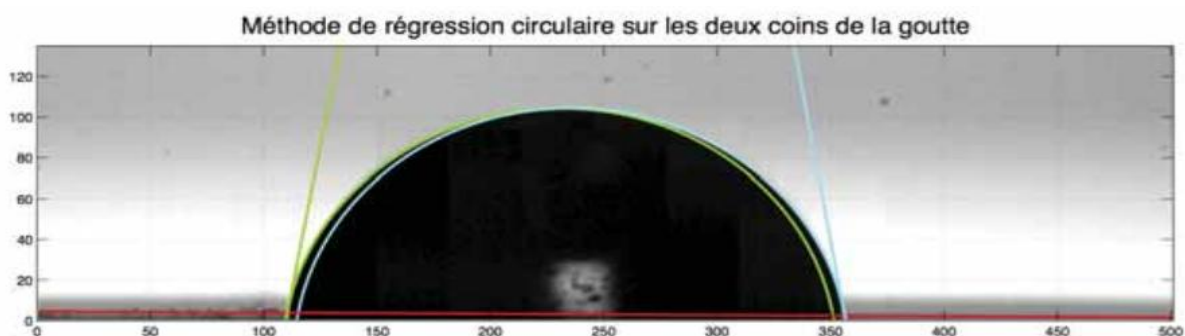
La caractérisation des angles de contact se fait par différentes méthodes. Il n'existe pas une méthode universelle qui permet d'obtenir l'angle que fait une goutte ou une bulle quelle que soit sa taille, son dépôt ou encore sa forme. Le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface, la méthode de dépôt et la symétrie de la goutte sont des critères importants pour choisir la méthode

de mesure la plus appropriée. Les méthodes utilisées dans pour mesurer les angles de mouillage s'appuient sur trois types d'interpolation :

- Circulaire
- Conique
- Polynomiale

Ces différentes méthodes de caractérisation sont détaillées dans la suite. La caractérisation d'angles dynamiques suppose une goutte non symétrique, c'est pourquoi des méthodes comme la régression circulaire, très performante sur des formes symétriques, nécessite d'être modifiée et adaptée.

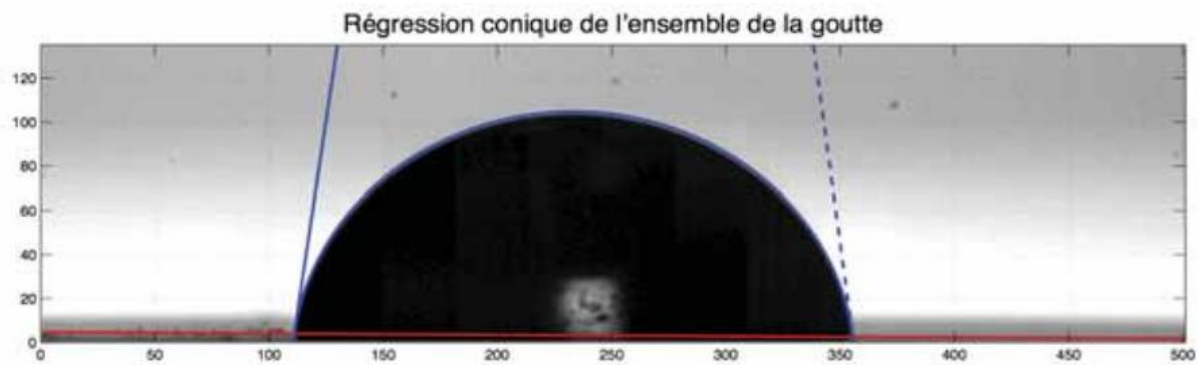
**Méthode de régression circulaire :** L'utilisation de cette méthode sur l'ensemble d'une interface liquide/vapeur suppose que la goutte possède une forme de calotte sphérique, ce qui est vrai pour des angles de contact très petits, autrement dit lorsque le volume de la goutte est très faible. Dans ces conditions, il est possible d'appliquer une régression circulaire sur l'ensemble de la goutte. Dans le cas où le nombre de Bond est proche de l'unité, la force de tension de surface et la force volumique de gravitation sont du même ordre de grandeur. L'interface de la goutte perd sa forme en calotte sphérique et par conséquent on ne peut appliquer une régression circulaire sur toute l'interface liquide/vapeur. Cette méthode ne peut donc plus s'appliquer pour la mesure d'angles dynamiques. Pour pallier à ce problème de forme, deux régressions circulaires, une au coin gauche de la goutte et l'autre au coin droit, sont effectuées sur l'interface liquide/vapeur comme le montre la figure II.13.



*Figure II.13: Méthode de régression circulaire sur les deux coins de la goutte avec les tangentes respectives pour une goutte.*

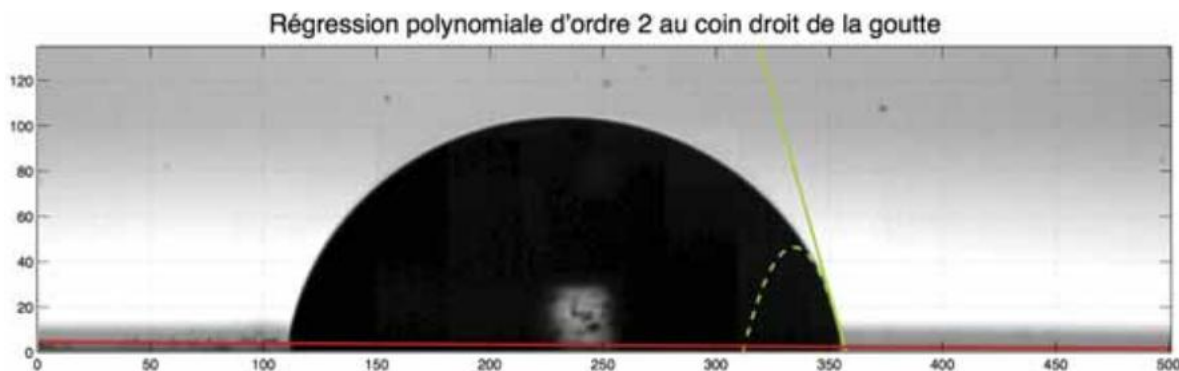
**Méthode de régression conique :** Cette deuxième méthode consiste à faire une régression ellipsoïdale sur l'ensemble des points de l'interface liquide/vapeur (figure II.14). Comme la régression circulaire, elle utilise les moindres carrés pour évaluer la meilleure régression. L'angle de contact est fixé à partir de la tangente passant par le point triple de chaque côté de la goutte (ou

bulle). L'avantage majeur de cette méthode, réside dans le fait d'utiliser toute l'interface pour effectuer la régression.



*Figure II.14 : Méthode de régression conique sur l'ensemble de la goutte avec les tangentes respectives pour une goutte.*

**Méthode de régression polynomiale :** La méthode de régression polynomiale est sans doute la méthode la plus simple à appliquer. Elle consiste à évaluer la tangente au point triple de la régression polynomiale effectuée sur un ensemble de points. Une régression polynomiale à l'ordre 2 permet donc d'obtenir l'angle de contact recherché. L'inconvénient majeur est l'incertitude liée au choix du nombre de points sur lesquels la régression s'effectue. Par contre, cette méthode peut s'appliquer à la mesure des angles dynamiques, autrement dit à des gouttes asymétriques, contrairement aux régressions ellipsoïdale et circulaire sur toute l'interface.



*Figure II. 15: Méthode de régression polynomiale à l'ordre 2 au coin droit de la goutte avec la tangente à l'intersection avec le support.*

## 2. La diffraction des rayons X

### 2.1. Le principe

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse structurale non destructive, elle permet de caractériser la nature cristalline des dépôts et d'en contrôler la qualité cristallographique.

Les informations obtenues par cette analyse sont notamment l'orientation cristalline d'un dépôt réalisé sur un substrat ou obtenu sous forme de poudre.

Le principe repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure II.16). La diffraction a lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II. 3})$$

Où :

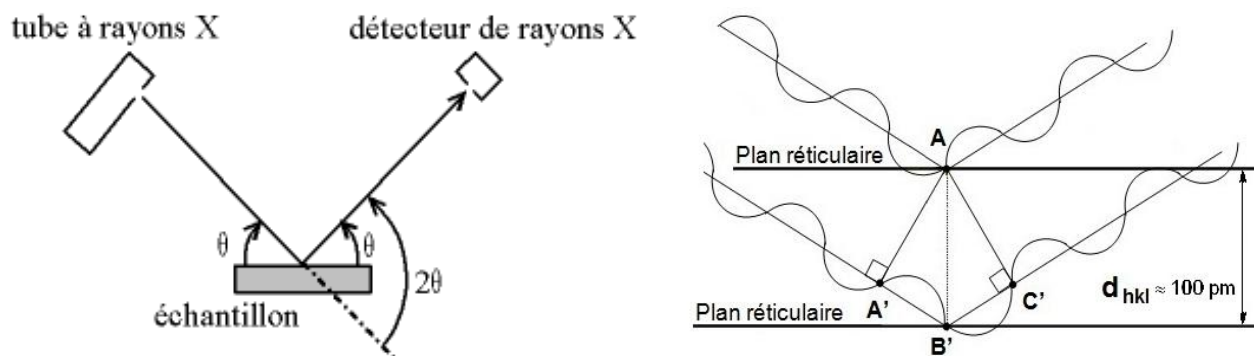
$d_{hkl}$  : Distance inter-réticulaire, c'est la distance séparant les plans d'indice (hkl).

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$  : ordre de la réflexion.

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Pour obtenir la valeur des différentes distances inter-réticulaires, il suffit de déterminer les valeurs de  $\theta$ , pour lesquelles le matériau diffracte.



**Figure II. 16 :** Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices  $h$ ,  $k$  et  $l$ .

Les expériences de diffractions des rayons X fournissent une liste de pics (ou raies) de diffractions ; chaque pic correspond à une famille de plan réticulaire d'indice (hkl). L'identification de la phase et de ses paramètres de maille est ensuite réalisée par comparaison avec les bases de données existantes sur les matériaux (fiches JCPDS [8]).

Le calcul de la taille des cristallites se fait grâce à la méthode de Scherrer [9] basée sur l'élargissement des pics de diffraction dû à la taille des cristallites :



$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_{hkl}} \quad (\text{II. 4})$$

Où :

D: Diamètre moyen des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl).

k : Facteur de forme, vaut 0,9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope.

$\lambda$  : Longueur d'onde des rayons X.

$\beta$  : Représente la largeur à mi-hauteur observée dans le diagramme de diffraction.

$\theta_{hkl}$  : Angle de diffraction de la raie (hkl).

## 2.2. Dispositif expérimental

Les analyses par la diffractions des rayons X ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre de marque Philips X'Pert MPD, du Département de chimie de l'université cadi ayad, lié à un microordinateur. Le faisceau des rayons X est généré par une anticathode de cuivre de longueur d'onde  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ , en utilisant la radiation  $K\alpha$  dans l'intervalle d'angle  $2\theta$  situé entre  $20^\circ$  à  $60^\circ$ .

Les rayons X incidents sont diffractés par l'échantillon et récoltés par le détecteur de photons X, ce détecteur compte le nombre de photons reçus en fonction de l'angle  $2\theta$  formé entre le détecteur et le faisceau de rayons X incident. On obtient ainsi des diagrammes de diffraction nous donnant l'intensité de photons diffractés (nombre coups) en fonction de  $2\theta$ .

A chaque famille de plans (hkl) de l'échantillon correspond un pic de diffraction à l'angle  $\theta$ . La série de pics obtenus constitue ainsi un diffractogramme relatif à la structure cristalline de l'échantillon (figure II.17).

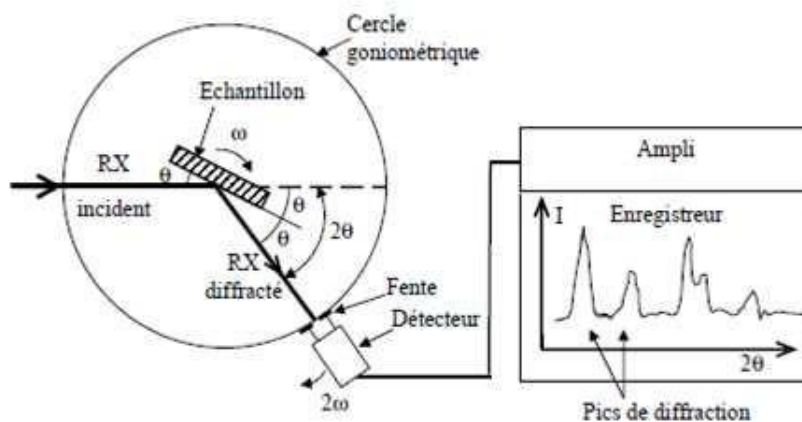


Figure II.17 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayon X.

### 3. La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou scanning electron microscopy (SEM) en anglais, est une technique permettant la cartographie de surfaces à une résolution de l'ordre de quelques nanomètres.

#### 3.1. Principe de base de la microscopie électronique à balayage (MEB)

Un faisceau d'électrons primaires est envoyé sur la surface à analyser, puis l'interaction du faisceau avec la matière résulte, entre autres, en l'émission d'électrons secondaires, la rétrodiffusion des électrons primaires, et l'émission de photons. Chaque type de particule (électrons secondaires, rétrodiffusés ou photons) nécessite un détecteur spécialisé et permet d'obtenir des informations différentes sur l'échantillon. Les électrons secondaires sont émis à moins de quelques nanomètres de la surface de l'échantillon vue leur faible énergie (<50 eV). L'intensité de ces électrons secondaires est sensible à la topographie de la surface de l'échantillon. La figure II.18 présente le principe de fonctionnement général du MEB, avec les différents éléments de la colonne.

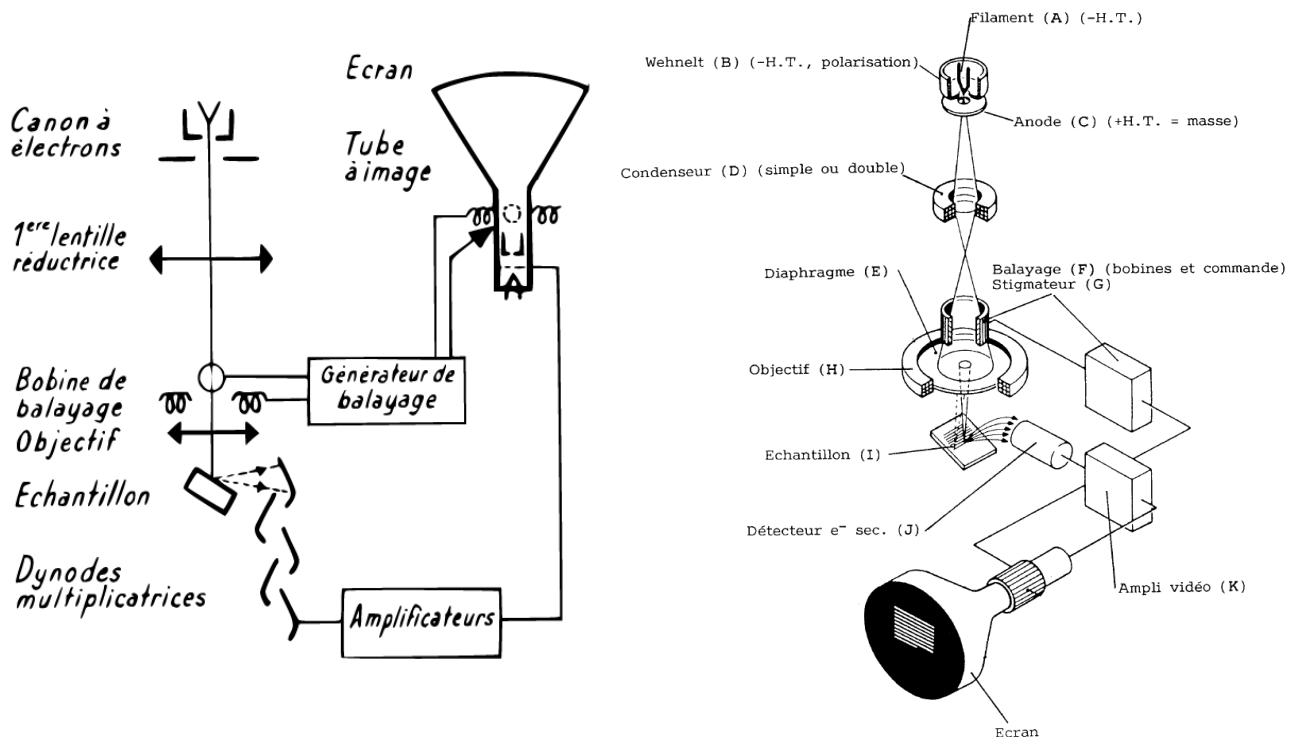


Figure II.18 : Schémas de principe du microscope électronique à balayage.

#### 3.2. Préparation de l'échantillon

L'échantillon participe activement au processus de formation de l'image. Sa nature



chimique et son numéro atomique déterminent le résultat de l'interaction avec le faisceau incident. La microscopie électronique à balayage impose ses conditions préalables, Les échantillons doivent respecter la compatibilité avec le vide, la conductibilité électrique et la tenue au faisceau d'électrons.

Les échantillons que nous utilisons sont à l'état solide, donc la contrainte de la compatibilité avec le vide qui règne à l'intérieure de la chambre à échantillons et la tenue au faisceau d'électrons, dont l'essentiel de l'énergie est dissipé en chaleur dans l'échantillon (risque de fusion ou de recristallisation locale selon la tension d'accélération et/ou le courant), sont contournées.

Pour la conductibilité électrique, elle doit être suffisante pour assurer l'écoulement des charges superficielles. Les métaux ne posent pas de problèmes. Les isolants seront recouverts d'une mince couche conductrice de carbone.

Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé une microscopie électronique à balayage (MEB) JEOL, modèle JSM-5500 pour visualiser la morphologie des membranes d'alumine nanoporeuses et celle des nanofils.

#### **4. La microscopie à force atomique (AFM)**

##### **4.1. Principe de fonctionnement**

Désignant une famille d'instruments utilisés pour imager et mesurer les propriétés de surfaces, les microscopes à champs proche balayent la surface plane d'un matériau avec une sonde effilée tout en suivant l'évolution des interactions entre cette pointe et l'échantillon étudié. Ils permettent ainsi d'obtenir par construction une image d'une grande précision [10].

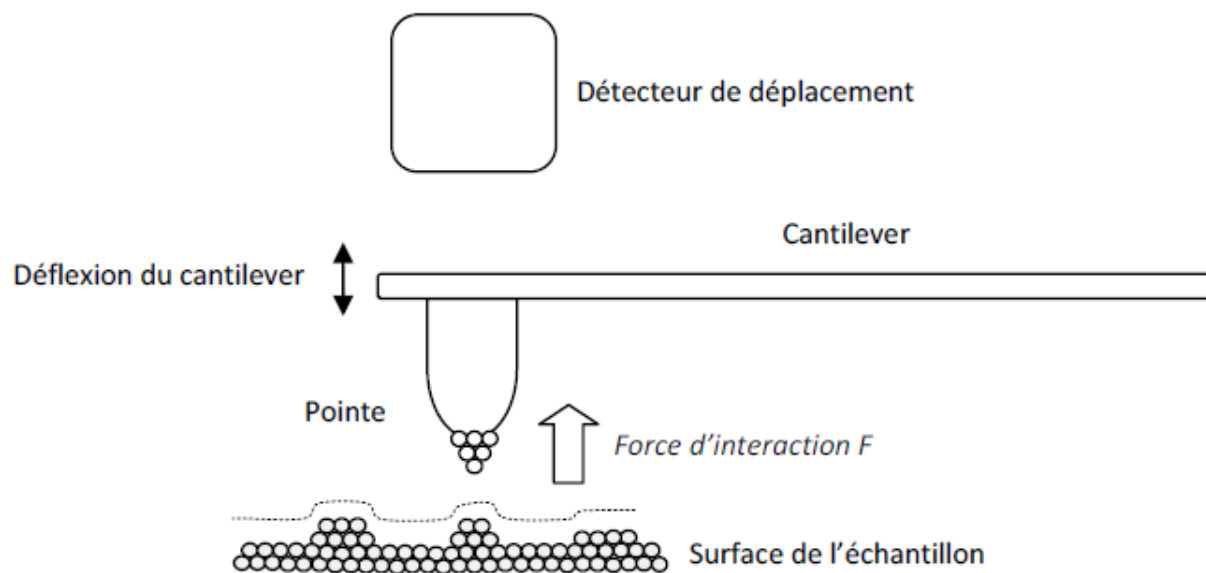
Le premier instrument de ce type fut développé en 1982 au centre IBM de Zurich par Binnig, Rohrer et leur équipe sous le nom de microscope à effet tunnel (STM) [11]. Quatre ans plus tard, ils reçurent le prix Nobel pour leur invention. La même année, ils conçurent un autre instrument en champ proche, le microscope à force atomique (AFM) [12]. Cet appareil va s'affranchir de la restriction aux échantillons conducteurs inhérente au courant tunnel. Cette habilité à sonder tout type de matériau indépendamment de sa conductivité constitue un des bénéfices majeurs de la technique et le distingue nettement du microscope électronique à balayage (SEM) très utilisé dans le domaine des matériaux [13].

Mais ce n'est pas son seul atout, et nous pouvons ainsi citer la capacité de l'AFM à réaliser des mesures précises en trois dimensions (x, y, z). Il est ainsi capable de discerner des variations

topographiques d'une taille de 0.1 à 1.0 nm sur le plan x-y et de 0.01 nm dans la direction z. Enfin, il ne nécessite ni vide, ni préparation d'échantillon fastidieuse et peut être employé aussi bien à l'air ambiant que dans un milieu liquide. Avec ces avantages, l'AFM s'est imposé comme un outil majeur pour les sciences des matériaux, la chimie, la biologie, la physique [14].

Pour accomplir ses mesures, le microscope à force atomique s'appuie sur le suivi des forces d'interaction entre sa pointe effilée et la surface d'un échantillon, comme l'illustre la figure II.19.

Le levier ou « cantilever », (nous utiliserons les deux termes indifféremment), constitue le cœur de l'instrument, car c'est lui qui va affecter de façon déterminante la résolution spatiale de l'AFM. En effet, plus la pointe du cantilever sera effilée, plus la zone d'interaction entre celle-ci et la surface de l'échantillon sera réduite et donc meilleure sera la résolution de l'image. Constitué généralement de silicium monocristallin ou de nitrure de silicium, ces microleviers sont sensibles à la moindre variation de la force d'interaction atomique provoquant ainsi leur déformation. Le système de mesure du déplacement du cantilever est basé sur le suivi d'un spot laser, va suivre cette déflexion en évaluant la pente de la courbe avec une sensibilité de l'ordre du dixième de nanomètre.



**Figure II. 19 :** Représentation schématique du microscope à force atomique.

Ces déformations  $\Delta z$  du cantilever (avec une constante de raideur  $k_c$ ) peuvent se relier si nous nous plaçons en régime élastique à une mesure directe de la force  $F$  exercée sur le microlevier par la loi de Hooke :

$$F = K_c \times \Delta z \quad (\text{II.5})$$

Avec des cantilevers aux constantes de raideur adaptée (typiquement 0.1 à 10 N/m), il est

ainsi possible de mesurer des forces très faibles, d'une fraction de nano Newton.

Trois méthodes d'imagerie AFM sont aujourd'hui utilisées de façon courante : les modes contact, « tapping », et non-contact. En mode contact, la pointe de cantilever est plaquée sur la surface de l'échantillon, et la topographie des structures de surface est obtenue grâce au suivi à force constante de la déflexion du cantilever. Le mode tapping quant à lui, maintient le cantilever en oscillation constante de façon à ce qu'il entre en contact périodique avec la surface de l'échantillon. Dans le mode non-contact, la pointe n'est jamais en contact avec la surface, et la topographie est obtenue à partir des changements dans les valeurs des fréquences de résonances ou dans l'amplitude des vibrations du cantilever en oscillations forcées [15,16]. De façon générale, le mode contact est moins employé en raison des risques importants d'abrasion de la pointe ou de la surface sous l'effet des forces de répulsions agissant sur le cantilever et l'échantillon. Les modes « tapping » ou non-contact sont donc habituellement préférés pour la topographie. Ainsi en employant un système AFM non-contact utilisant à la modulation de fréquence, il est possible d'imager des surfaces avec une résolution atomique sous ultravide [17].

La figure II.20 présente un schéma condensé d'un microscope à force atomique, dans le mode oscillant « tapping ».

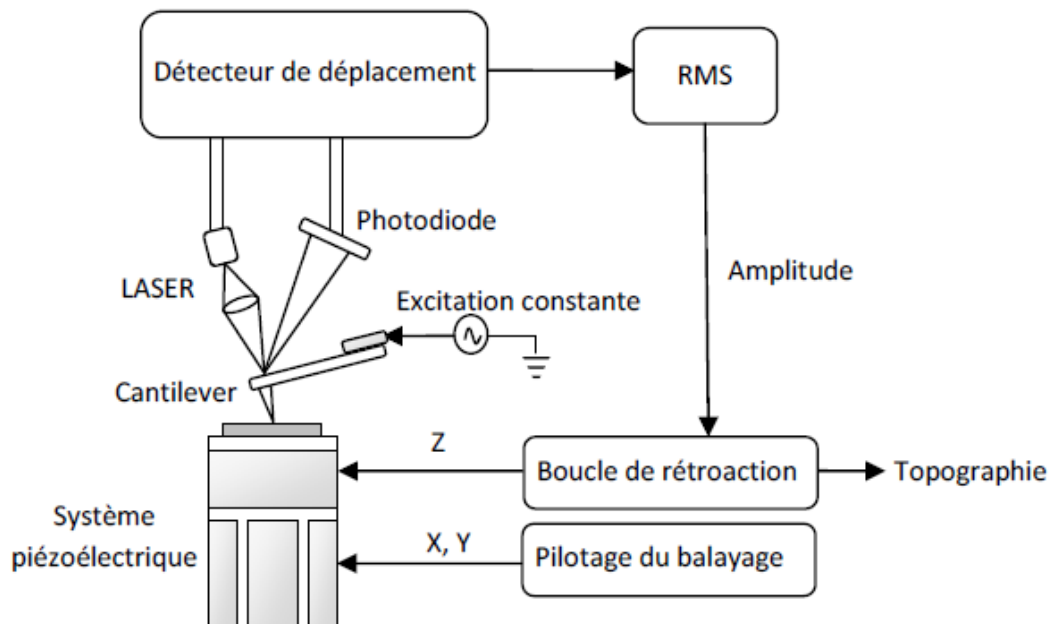


Figure II. 20 : Schéma d'un microscope à force atomique en mode « tapping »

#### 4.2. Dispositif expérimental

Dans ce travail de thèse nous avons utilisé Le Nanosurf Easyscan 2 AFM figure II.21. C'est un système de microscope à force atomique qui peut effectuer des mesures de la résolution de l'échelle nanométrique de la topographie et plusieurs autres propriétés d'un échantillon. Le système

EasyScan 2 AFM est un système de sonde de balayage modulaire qui peut être classé pour obtenir plus de capacités de mesure. Les principales parties du système de base sont la tête de balayage EasyScan 2 AFM, l'étape d'échantillonnage AFM, le contrôleur EasyScan 2 avec le module AFM Basic et le logiciel easyScan 2.



*Figure II. 21 : Image du microscope à force atomique Nanosurf Easyscan 2 AFM.*

### 5. Spectrophotométrie UV – VIS – PIR

La spectrophotométrie renseigne sur les propriétés optiques de l'échantillon à analyser comme la transmission et l'absorption de la lumière, l'estimation du gap optique. Elle peut aussi nous renseigner dans certains cas sur l'épaisseur de l'échantillon et même de remonter à ses constantes optiques [18].

Le principe de cette technique repose sur l'interaction de la lumière émise avec l'échantillon à analyser. Une partie du faisceau incident sera absorbée ou transmise par l'échantillon. Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultraviolet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons absorbent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie.

Le relevé des spectres expérimentaux des échantillons est effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV – VIS – PIR du type Shimadzu UV-3101PC. La description ci-dessous est inspirée de la notice technique de cet appareil [19].

L'appareil fonctionne en double faisceau et couvre la gamme spectrale 190 nm– 3200 nm. Pour cela il utilise une lampe au deutérium de 190 nm à  $\beta_s$  et une lampe au tungstène entre  $\beta_s$  et 3200 nm. Le changement de lampe se fait automatiquement pour la longueur d'onde  $\beta_s$  pouvant être fixée arbitrairement entre 282 nm et 393 nm. Le monochromateur est construit autour d'un ensemble de trois couples de réseaux holographiques.

Chaque couple est constitué d'un réseau concave et d'un réseau plan. Un système de fentes permet de choisir la largeur de la bande spectrale parmi 12 valeurs entre 0,1 nm et 30 nm. Pour la détection, le spectrophotomètre se dispose d'un photomultiplicateur pour la gamme UV – VIS et d'une cellule au sulfure de plomb dans le PIR. Le choix du détecteur se fait automatiquement à une longueur d'onde fixée arbitrairement dans la zone de recouvrement des limites de détection entre 750 nm et 895 nm.

Lors du relevé des spectres de transmission, nous avons pris les précautions habituelles suivantes:

- Le placement de l'échantillon perpendiculairement au faisceau incident ;
- La réduction de la taille du faisceau sur l'échantillon ;
- La fermeture hermétique de la chambre d'analyse ;
- Etc. . . .

D'autre part, tous les spectres relevés ont été normalisés par rapport à celui du substrat seul mesuré dans les mêmes conditions.

Le spectrophotomètre est interfacé à un micro-ordinateur. Un logiciel permet de piloter l'ensemble des opérations : paramétrage et lancement de l'acquisition, opérations arithmétiques sur les spectres (+,-, /) transfert des données sous forme de fichier ASCII, . . .

## Références

- [1] Neinhuis K. Ellmer. *J. App. Phys.*, **33** (2000) R17-R-32.
- [2] I. Revel, Thèse Université de Toulouse III, 1999.
- [3] H. F. Winters, H. Coufal, C.T. Rettner, D.S. Bethune, *Phys. Rev.*, **B 41** (1990) 6240.
- [4] J. W. Cuthbertson, W. D. Langer et R. W. Motley, *J. Nucl. Materials*, **196-198** (1992).
- [5] S.Ben Amor, B. Rogier, G. Baud, M. Jacquet, M.Nardin, *Materials Science and Engineering B* (57) (1998) 28.
- [6] H. Masuda, K. Fukuda, *Science*, 268(1995) 1466-68.
- [7] H.Masuda, K.Yada, A.Osaka, *Japanese J. Appl. Phys.*37 (1998) L1340.
- [8] JCPDS - (ICDD) International Centre for Diffraction Data (2001).
- [9] P. Scherrer, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse* (1918) 98-1918.
- [10] C.R. Blanchard. *Atomic force microscopy. The Chemical Educator*, 1(5):1–8, 1996.
- [11] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. *Surface studies by scanning tunneling microscopy. Physical Review Letters*, 49(1):57–61, 1982.
- [12] G. Binnig, C.F. Quate, and C. Gerber. *Atomic force microscopy. Phys. Rev. Lett.*, 56(9):930–933, 1986.
- [13] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, P. Echlin, C.E. Lyman, and E. Lifshin. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer Us*, 2003.
- [14] C.R. Blanchard. *Atomic force microscopy. The Chemical Educator*, 1(5):1–8, 1996.
- [15] Y. Martin, CC Williams, and HK Wickramasinghe. *Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100 a scale. Journal of Applied Physics*, 61:4723, 1987.
- [16] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, and VB Elings. *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. Surface Science Letters*, 290(1-2):L688–L692, 1993.
- [17] FJ Giessibl. *Atomic resolution of the silicon (111)-(7 times 7) surface by atomic force microscopy. Science*, 267(5194):68–71, 1995.
- [18] Tomlin S.G,Brit, *Journal of Physics D( Appl.Phys.)*, 1(12) (1968) 1667.
- [19] UV-2101/3101PC Instruction Manual (revision 3.0). Shimadzu (1993).

**Chapitre III : Elaboration et caractérisation  
des couches minces d'oxyde de Zinc, Etude de  
l'adhésion de Staphylococcus aureus**

## **I- Introduction**

Nous avons caractérisé les couches minces d'oxyde de zinc par des méthodes variées : la diffraction de rayons X (DRX) pour l'étude structurale, la microscopie à force atomique (AFM) pour l'observation de la microstructure, la spectroscopie UV-visible pour l'étude des propriétés optiques et le Goniomètre pour la mesure de l'angle de contact et le calcul de l'énergie de surface.

Comme l'influence des paramètres de dépôts (puissance, pression, composition du gaz plasmagène, pourcentage de l'oxygène) a déjà fait l'objet de plusieurs travaux du laboratoire, nous avons plus particulièrement porté notre attention sur l'influence de la puissance du dépôt et le pourcentage de l'oxygène. En conséquence, ce chapitre est principalement consacré à l'étude de l'évolution des couches minces. Les principales conclusions sur l'influence des conditions d'élaboration seront rappelées à propos des propriétés physico-chimiques des couches minces de ZnO. La dernière partie de ce chapitre est consacré à l'étude de l'adhésion bactérienne sur les couches minces de ZnO et sur le verre.

## **II- Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par la pulvérisation cathodique RF sous différentes puissances.**

### **1. Mode opératoire**

Les films minces ZnO ont été préparés par pulvérisation RF dans un système de dépôt ALCATEL SC451 équipé d'un générateur ALCATEL ARF 601 RF fonctionnant à 13,56 MHz. Ces films ont été déposés en utilisant une cible métallique Zn de haute pureté avec un diamètre de 10 cm dans un mélange d'oxygène argon gazeux. Avant le dépôt, les substrats en verre ont été nettoyés par ultrasons dans de l'acétone et de l'alcool isopropylique pour éliminer toute impureté puis rincés avec de l'eau distillée. Ensuite, les substrats ont ensuite été montés à une distance de 10 cm au-dessus de la cible Zn (5 N : pureté, diamètre : 10 cm). La chambre à vide a été évacuée jusqu'à une pression finale de  $1,5 \cdot 10^{-6}$  mbar. La cible a été pré-repassée pendant 10 min, et les substrats n'ont pas été chauffés intentionnellement pendant le dépôt. La pulvérisation a été effectuée dans un mélange gazeux Ar / O<sub>2</sub> avec 30% d'oxygène. Les films ont été déposés sous différentes puissances RF (150, 200, 250 watt) pendant 30 min. Ces paramètres ont été obtenus à partir d'une optimisation précédente des conditions de dépôt. L'échantillon a été coupé dans des coupons de 1cmx1cm nettoyés et rincés avec l'eau distillée.

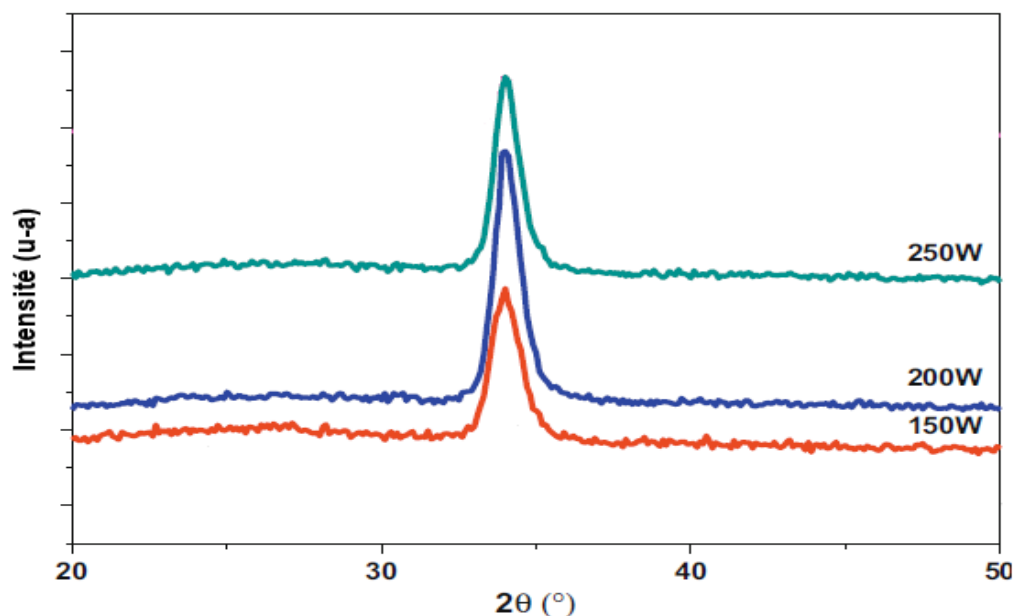
### **2. Etude structurale**

Cette étude a pour but de préciser la structure des couches minces d'oxyde de Zinc, de mesurer les paramètres de maille et la taille des cristallites. Les spectres de diffraction des rayons X ont été relevés en  $\theta/2\theta$ , par le dispositif Philips X'Pert MPD. La radiation utilisée



étant la raie  $\text{CuK}\alpha = 1.541 \text{ \AA}$ . L'ensemble est piloté par un logiciel permettant l'automatisation des mesures, avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 30 mA.

Comme il est présenté dans la figure III.1, les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons ne présentent qu'un seul pic, celui-ci apparaissant à un angle proche de  $34,1^\circ$ . Cette remarque est valable quelle que soit la puissance de dépôt. Ce pic correspond au plan (002) de la maille Wurtzite hexagonale de ZnO. La couche se développe donc, par rapport au plan du substrat, suivant une direction cristallographique préférentielle. Ceci montre que les couches minces de ZnO ont une orientation de croissance préférée dans la direction (002). De plus, on peut constater qu'aucun autre pic de diffraction n'apparaît avec l'augmentation de la puissance de dépôt. L'orientation préférentielle initiale n'est donc pas modifiée lors de l'augmentation de la puissance.



**Figure III.1:** Spectres de diffraction des rayons X de ZnO préparés sous différentes puissances (150, 200, 250 Watt), avec 30% d'oxygène.

L'effet des conditions de dépôt sur la taille des cristaux de ZnO était également étudié. Les tailles de cristallite ont été calculées à partir de la formule Debye-Scherrer [1] :

$$g = \frac{0.94 \times \lambda}{\Delta(2\theta) \times \cos \theta} \quad (1)$$

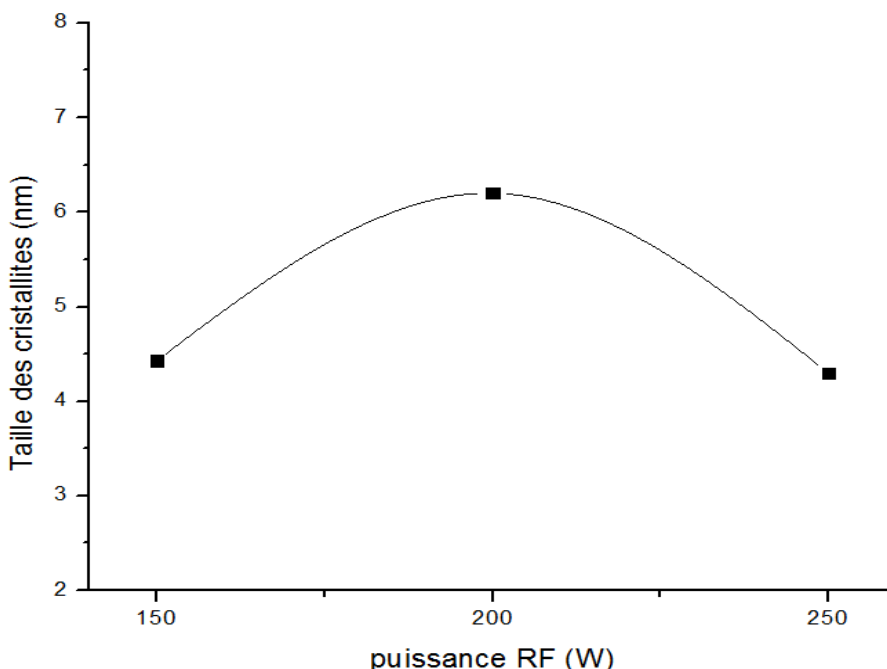
Où :

$\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X,

$\theta$  est l'angle de Bragg,

$g$  est la dimension cristallite moyenne.

Une puissance RF plus élevée a entraîné une plus grande taille de cristallites. Cela signifie que l'augmentation de l'énergie des atomes arrivés à la surface favorise la croissance des grains. La figure III.2 montre l'évolution de taille des cristallites en fonction de la puissance de dépôt, On remarque que la taille de cristallite varie lorsque la puissance RF varie. Les couches minces de ZnO obtenus présentent une taille de cristallite moyenne varie entre 4.3 nm et 6.2 nm. La couche mince élaborée sous 200 watt présente la taille maximale obtenue.



*Figure III.2 : Evolution de la taille des cristallites des films ZnO avec la puissance RF.*

### 3. Propriétés optiques

Comme nous l'avons déjà mentionné dans le premier chapitre, les films minces de ZnO présente des propriétés optiques intéressantes pour plusieurs applications, en particulier pour les revêtements photoprotecteurs.

Dans ce cadre, nous avons effectué des mesures de la transmittance UV-Visible pour déterminer le gap optique des films minces de ZnO. La transmission optique a été mesurée en fonction de la longueur d'onde incidente, d'une valeur allant de 300 nm jusqu'au 2000 nm.

La figure III.3 présente la transmission optique de couches minces de ZnO. On constate que les échantillons présentent une transmission moyenne à l'ordre de 90 % dans le domaine du visible. La chute abrupte de la transmission pour les longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, correspond à l'absorption dans ZnO due à la transition entre la bande de valence et la

bande de conduction.

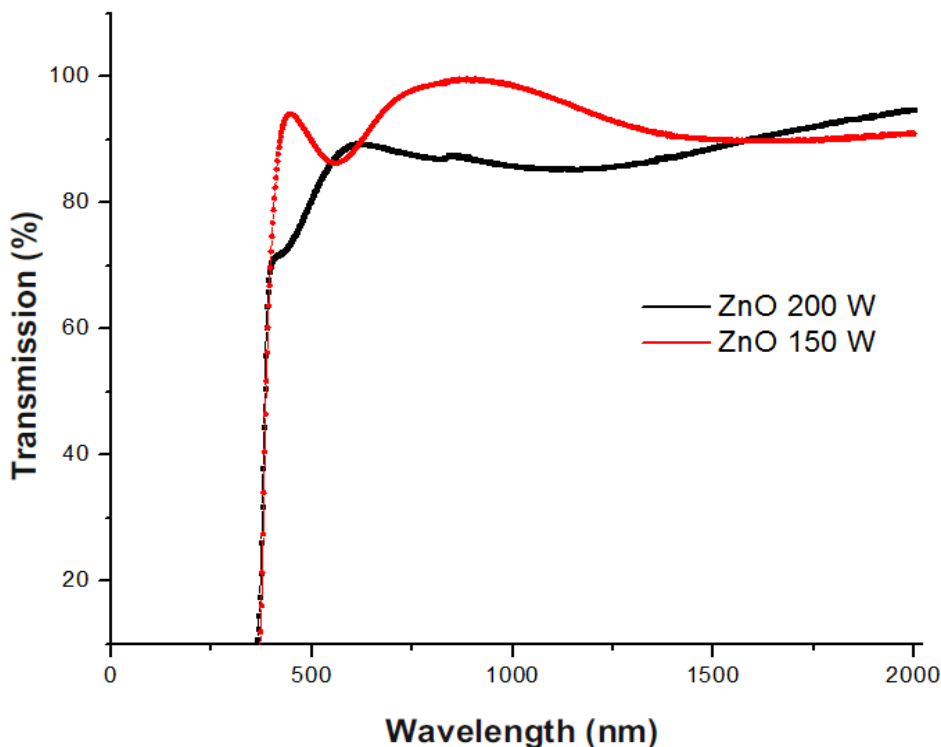


Figure III. 3 : Les spectres de transmission optique des films ZnO déposés sous différentes puissances.

La détermination du gap optique est basée sur le modèle proposé par Tauc [2], où  $E_g$  est relié au coefficient d'absorption  $\alpha$  par :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

$A$  est une constante reflétant le degré de désordre de la structure solide amorphe,  $E_g$  est le gap optique exprimé en eV,  $h\nu$  est l'énergie photonique en eV.

En traçant  $(\alpha h\nu)^2$  en fonction de  $h\nu$ , on peut déterminer par extrapolation jusqu'à  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ , la valeur du gap optique  $E_g$ , comme le montre l'exemple de la figure III.4.

La bande interdite des films mince de ZnO obtenue à 150 et 200 w est respectivement 3.27 et 3.28 eV. Ce qui montre que la valeur du gap optique a été légèrement augmentée avec l'augmentation de la puissance du dépôt. Ces valeurs de l'énergie de la bande interdite sont en accord avec les travaux [3].

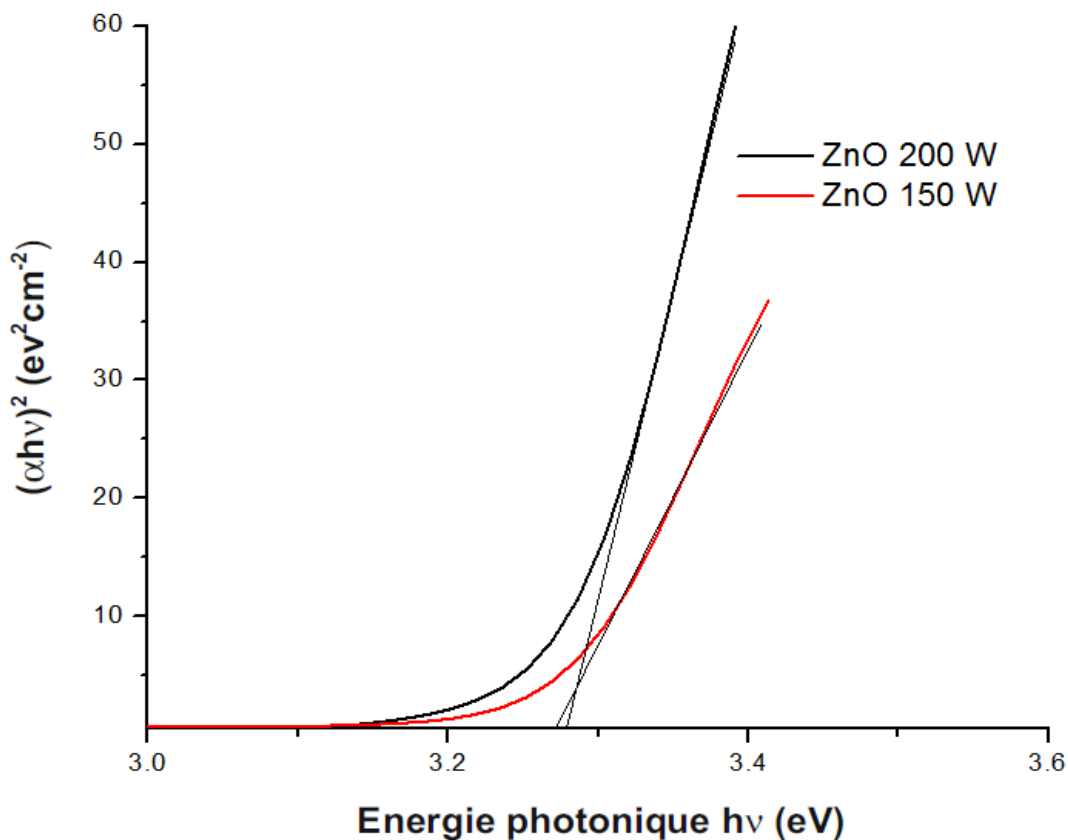
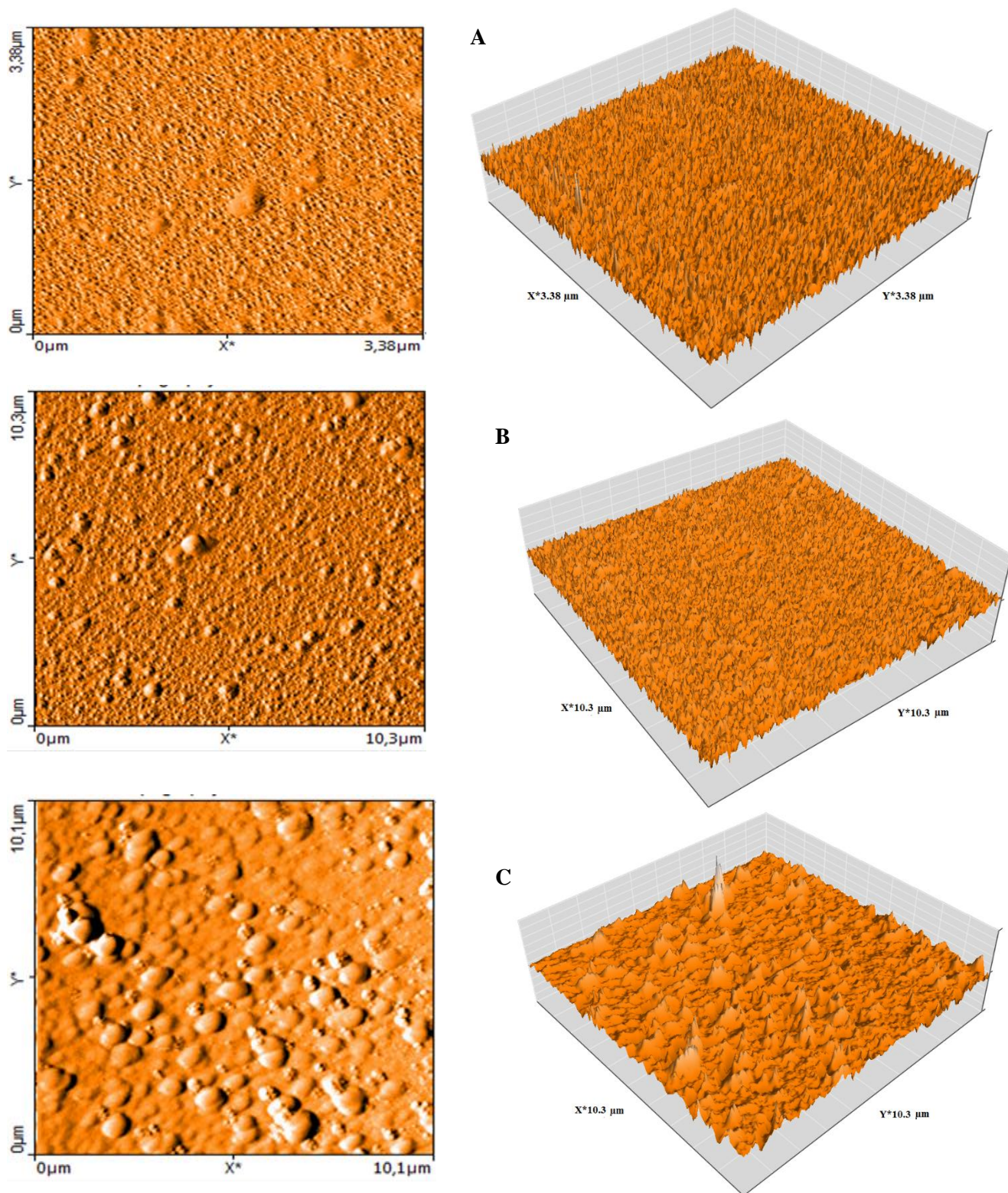


Figure III. 4: Gap optique des couches minces de ZnO élaborées sous 150 et 200 Watt.

#### 4. Propriétés morphologiques

La surface des films minces de l'oxyde de Zinc avec différentes topographies des échantillons utilisés dans cette étude est caractérisée par la microscopie à force atomique. Les images obtenues des trois échantillons sont présentées dans la figure III.5. La variation de la puissance du dépôt de l'oxyde de Zinc donne des topographies différentes. En utilisant une analyse d'image avancée par le logiciel Esayscan 2 du dispositif Nanosurf Flex AFM, les propriétés de surface des différents substrats peuvent être décrites par un ensemble de paramètres de rugosité. Un nombre sélectionné de paramètres de rugosité calculés pour les échantillons sont listés dans les Tableaux III.1 et III.2. La rugosité RMS ( $R_a$  et  $S_a$ ) et la hauteur absolue ( $R_y$  et  $S_y$ ) augmentent suivant l'augmentation de la puissance. La figure III.6 explique cette augmentation, la surface du verre sans dépôt de ZnO possède des valeurs de rugosité les plus faibles par rapport aux surfaces des films de ZnO. De plus, la figure III.6 montre l'influence de la puissance du dépôt des couches minces du ZnO sur les paramètres de la rugosité. La topographie est bien modifiée et les valeurs de la rugosité augmentent suivant l'augmentation de la puissance.



**Figure III.5 :** Images AFM 2D et 3D des couches minces d'oxyde de Zinc élaborées sous différentes puissances. A : 150W, B : 200W et C : 250W.



Ce qui signifie que la puissance de la déposition de l'oxyde de Zinc par la pulvérisation cathodique RF est un paramètre primordial qui influe directement sur la structure et la topographie de la surface des substrats. Ainsi, la taille des grains des échantillons augmente avec l'augmentation de la puissance. Ce qui donne des topographies et des valeurs de la rugosité différentes.

Substrat	Ra	Rq	Ry	Rp	Rv	Rm
ZnO 150	1.3277	1.6936	9.4731	5.0682	-4.4049	0.039171
ZnO 200	2.5322	3.1752	15.087	8.267	-6.8197	0.17348
ZnO 250	5.0135	2.6446	1.3859	7.0664	-6.7923	-0.90649

Tableau III.1: Rugosité linéique des films de ZnO

Substrat	Sa	Sq	Sy	Sp	Sv	Sm
ZnO 150	2.3629	3.07587	29.388	20.652	-8.736	0.019989
ZnO 200	4.8403	6.9602	84.317	63.275	-21.041	0.019989
ZnO 250	7.6511	10.985	121.09	81.928	-39.159	0.01998

Tableau III.2 : Rugosité surfacique des films de ZnO

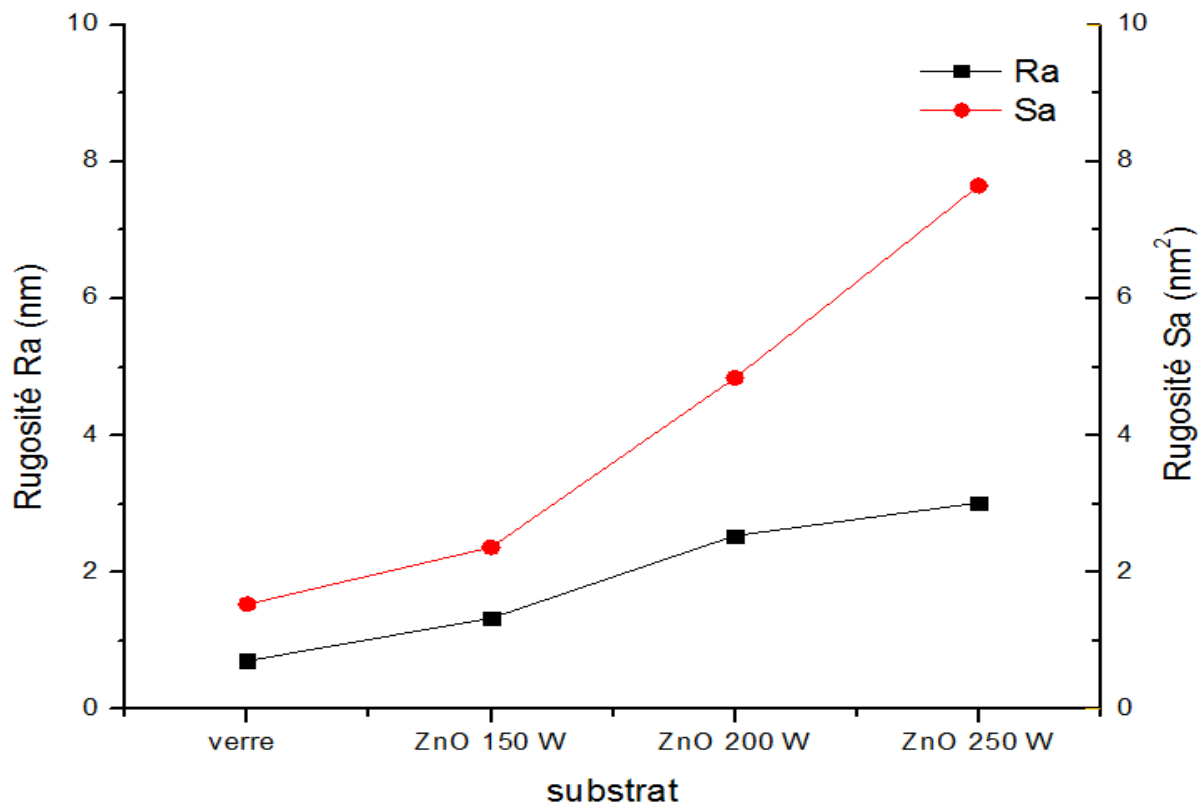


Figure III.6 : Comparaison entre la rugosité Ra et Sa du verre et des films de ZnO.

## 5. Caractérisation des films minces de ZnO par la mesure de l'énergie de surface

L'énergie de surface des films minces de ZnO a été déterminée à partir des mesures d'angle de contact de gouttes de différents liquides sur les surfaces des échantillons utilisés dans cette étude, en utilisant la théorie acide-base.

### 5.1. Les liquides utilisés

Les liquides choisis couvrent une large gamme de tensions superficielles. Certains sont apolaires (le diiodométhane et le 1-bromonaphtalène) et d'autres polaires (l'eau, le formamide et diméthylsulfoxyde (DMSO)). L'eau et le formamide étant les plus polaires.

### 5.2. Méthode expérimentale

Les mesures d'angle de contact ont été effectuées à l'aide d'un goniomètre (instruments GBX, France) selon la méthode de prélèvement goutte sessile. Cet instrument est un goniomètre standard avec des pièces jointes d'analyse d'image (caméra vidéo, ordinateur avec moniteur et logiciel d'analyse d'image). Une goutte de liquide a été déposée sur un substrat. Trois à six mesures de l'angle de contact ont été effectuées sur chaque surface des substrats des films minces de ZnO et de verre.

### 5.3. Calcul de l'énergie de surface par la théorie acide-base

Cette approche [4] prend en compte les interactions moléculaires via des processus donneur/accepteur d'électron qui font intervenir les propriétés complémentaires du liquide et du solide. La tension de surface du solide est décomposée en deux contributions : celle  $\gamma_s^{LW}$  résultant des forces de Lifshitz-van der Waals et celle  $\gamma_s^{AB}$  provenant des interactions acide-base avec  $\gamma_s^{AB} = 2(\gamma_s^- \gamma_s^+)^{1/2}$  où  $\gamma_s^+$  et  $\gamma_s^-$  sont respectivement les composantes accepteur et donneur d'électron du solide. La relation correspondante est :

$$(\cos \theta + 1)/2 = (\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW})^{1/2} / \gamma_L + (\gamma_s^+ \gamma_L^-)^{1/2} / \gamma_L + (\gamma_s^- \gamma_L^+)^{1/2} / \gamma_L \quad (3)$$

L'eau est utilisée comme référence. Van Oss, Chaudhury et Good [5] (VCG) ont choisi comme valeurs  $\gamma_{\text{eau}^+} = \gamma_{\text{eau}^-} = 25.5 \text{ mN/m}$ . Les différentes valeurs des composantes des liquides que nous avons utilisées sont rassemblées dans le tableau III.3.

Liquide	Composante de l'énergie de surface (mJ/m <sup>2</sup> ) Echelle VCG				
	$\gamma_L$	$\gamma_L^{LW}$	$\gamma_L^{AB}$	$\gamma_L^+$	$\gamma_L^-$
Eau	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5
Formamide	58.0	39.0	19.0	2.28	39.6
Diiodomethane	50.8	50.8	≈ 0	≈ 0	≈ 0

Tableau III.3 : Les valeurs des tensions de superficielles des liquides utilisés et leurs composantes [5].

#### 5.4. Hydrophobicité

Selon van Oss [4], l'hydrophobicité d'un ou de plusieurs matériaux donné peut être définie en fonction de la variation de l'énergie libre d'interaction entre deux fragments de cette matière immergée dans l'eau (w). L'énergie libre comprend un polaire (AB) et un composant non-polaire (LW) et la variation de l'énergie libre totale est donnée par:

$$\Delta G_{iwi} = -2[(\gamma_i^{LW})^{1/2} - (\gamma_i^{LW})^{1/2}]^2 + 2[(\gamma_i^+ \gamma_i^-)^{1/2} + (\gamma_w^+ \gamma_w^-)^{1/2} - (\gamma_i^+ \gamma_w^-)^{1/2} - (\gamma_w^+ \gamma_i^-)^{1/2}] \quad (4)$$

Lorsque la valeur de  $\Delta G_{iwi}$  est négative (l'énergie libre d'interaction entre molécules est attrayante), cela signifie que la surface solide a moins d'affinité pour l'eau qu'entre elle, ce qui signifie qu'elle a un caractère hydrophobe. Au contraire, la surface solide est hydrophile lorsque cette valeur est positive ( $\Delta G_{iwi} > 0$ ).

#### 5.5. Analyse des résultats obtenus

Le tableau III.4 montre les différentes composantes de l'énergie de surface des films minces de ZnO calculées par la théorie acide-base en utilisant les composantes de tension de surface des liquides données par VCG.

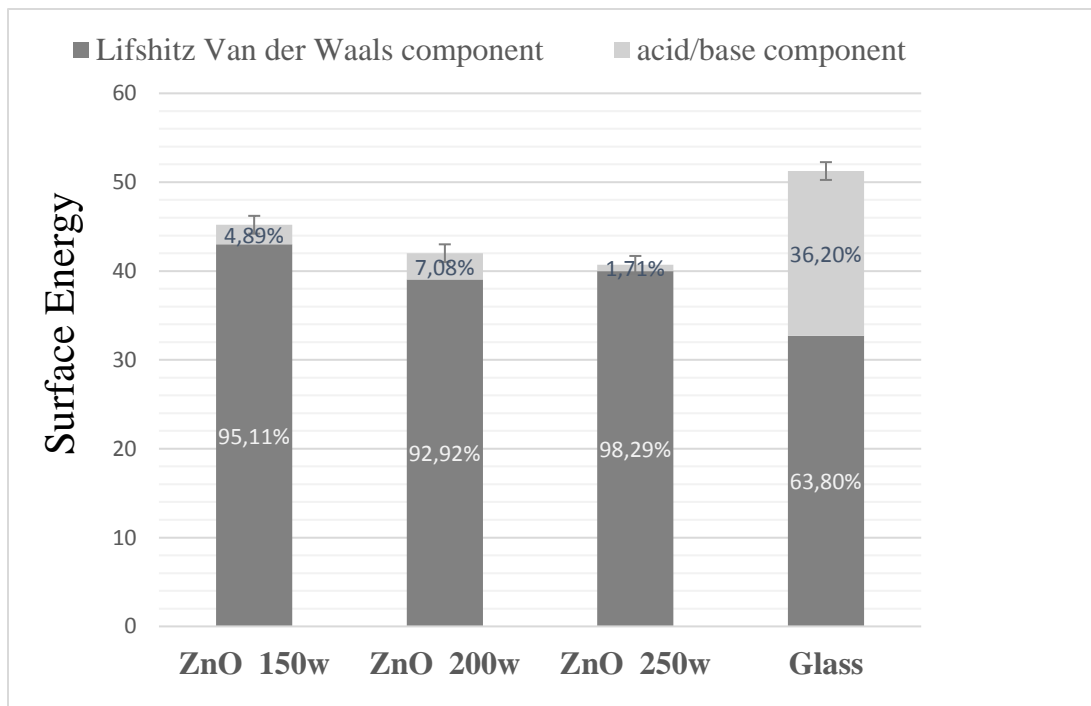
Substrat	Angle de contact			Composante de l'énergie de surface					$\Delta G_{iwi}$
	$\Theta_w$	$\Theta_F$	$\Theta_D$	$\gamma^{LW}$	$\gamma^+$	$\gamma^-$	$\gamma^{AB}$	$\gamma^{Tot}$	
ZnO 150 w	70	51,9	36,3	43	0,1	12,2	2,21	45,21	-36,61
ZnO 200 w	78.4	65	40,5	39,04	0,2	11	3,00	42,40	-37,08
ZnO 250 w	75.8	57,4	39,3	40	0,01	9,3	0,70	40,70	-44,97
Glass	34.2	31	29.3	32.7	1.9	45.3	18.5	50.1	22.48

Tableau III.4 : valeurs d'angle de contact et composantes de l'énergie de surface.



La valeur de l'énergie de surface varie entre  $45.21 \text{ mJ/m}^2$  et  $40.7 \text{ mJ/m}^2$  pour les films du ZnO. Pour la surface du verre la valeur de l'énergie de surface est  $50.1 \text{ mJ/m}^2$ . Les valeurs d'angle de contact de l'eau sur les substrats du film ZnO sont supérieures à  $65^\circ$  ( $\Theta_{\text{water, ZnO 200 w}} = 78.4^\circ$ ) et sur la surface du verre  $\Theta_{\text{water}} = 34.2^\circ$ . Comme expliqué par Van Oss l'énergie libre d'interaction ( $\Delta G_{iwi}$ ) est négative pour les substrats du film de ZnO le degré de l'hydrophobicité varie entre  $\Delta G_{iwi} = -36.61 \text{ mJ/m}^2$  et  $\Delta G_{iwi} = -44.97 \text{ mJ/m}^2$ . La valeur de l'énergie libre d'interaction de la surface du verre est positive  $\Delta G_{iwi} = 22.48 \text{ mJ/m}^2$ .

La différence entre la surface du verre et celle du film ZnO s'observe dans l'interaction acide-base  $\gamma^{AB}$  (accepteur et donneur d'électrons) dite aussi polaire. La valeur de la composante acide-base  $\gamma^{AB} = 3.0 \text{ mJ/m}^2$  calculés pour la surface du film ZnO à 200 watt est faible devant la valeur de cette composante pour la surface du verre ( $\gamma^{AB} = 18.5 \text{ mJ/m}^2$ ). D'autre part, la composante basique de la surface du verre est très importante devant celle de la surface du film ZnO ( $\gamma_{\text{glass}}^- = 45.3 \text{ mJ/m}^2$ ;  $\gamma_{\text{ZnO 150 w}}^- = 12.2 \text{ mJ/m}^2$ ) ce qui signifie cette différence concernant l'interaction donneur/accepteur d'électron entre la surface du verre et du film de ZnO. La composante dispersive de l'énergie de surface pour les différents substrats est très importante devant la composante acide-base. Les valeurs se varient entre  $\gamma^D = 39.04 \text{ mJ/m}^2$  et  $\gamma^D = 43 \text{ mJ/m}^2$  pour les surfaces du film de ZnO, et  $\gamma^D = 32.7 \text{ mJ/m}^2$  pour la surface du verre.



**Figure III.7 :** caractéristique de l'énergie de surface LW et AB des différents échantillons obtenus sous différentes puissance (150w, 200w et 250w).

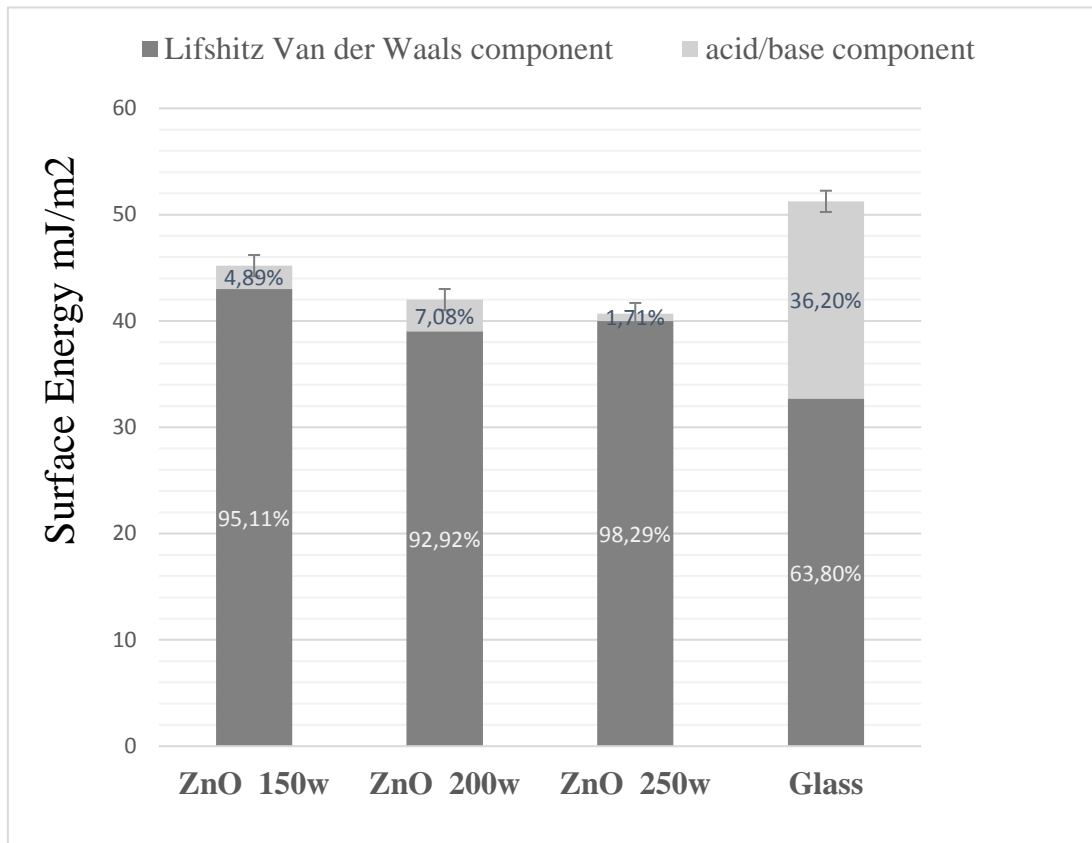


Figure III.7 : caractéristique de l'énergie de surface LW et AB des différents échantillons obtenus sous différentes puissance (150w, 200w et 250w).

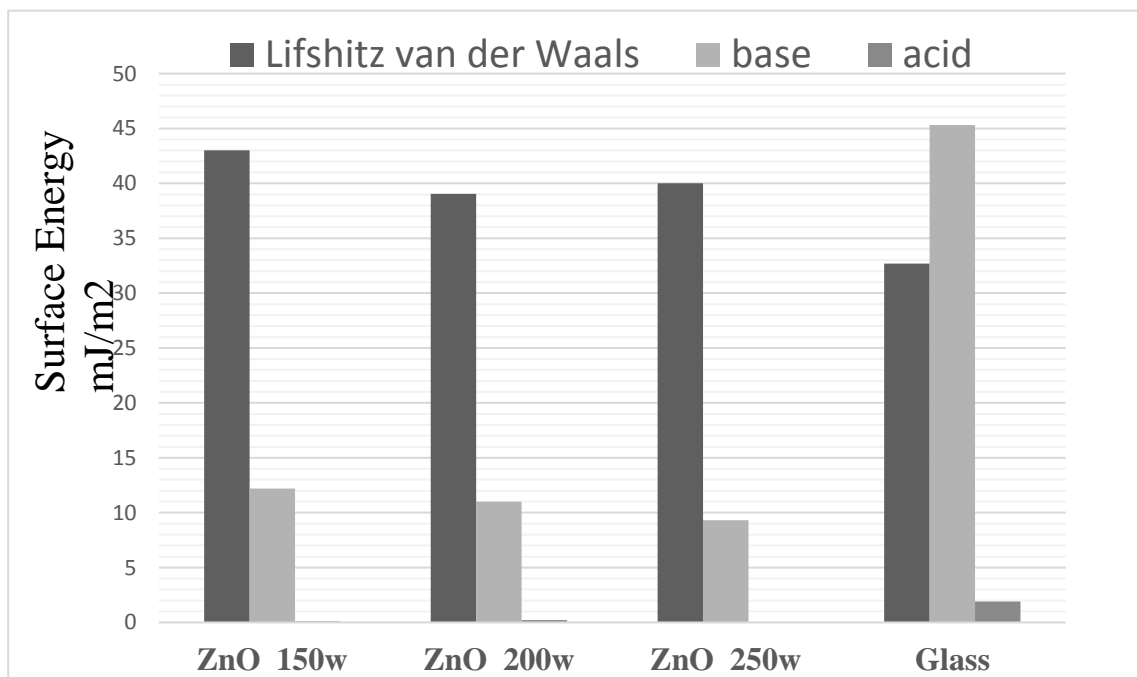


Figure III.8: comparaison entre les composantes de l'énergie de surface des différents échantillons obtenus sous différentes puissance (150w, 200w et 250w).

Les caractéristiques présentées dans les figures III.7 et III.8 résument les résultats obtenus. La différence entre la surface du verre et la surface du film de ZnO est bien observée. Les composante acide-base du verre présente 36.2% de l'énergie de surface. Par contre, la composante acide-base des films de ZnO ne présente que 4.89 %, 7.08% et 1.71% respectivement pour ZnO 150w, ZnO 200w et ZnO 250w de l'énergie de surface.

De plus, la surface du verre possède une valeur de la composante base très importante devant les valeurs de cette composante des films minces de ZnO. On constate aussi que la composante acide des différents échantillons est pratiquement négligeable devant la composante base. On peut dire que les films de ZnO ont réduit le caractère accepteur d'électron de la surface du verre. Les résultats ont montré aussi que la surface du verre est gouvernée par les forces de courtes portées car elle présente une valeur d'énergie de surface acide-base (polaire) très importante. Au contraire, les films minces de ZnO sont gouvernés par les forces de courtes portées car ils possèdent des valeurs d'énergies de surface LW assez importantes.

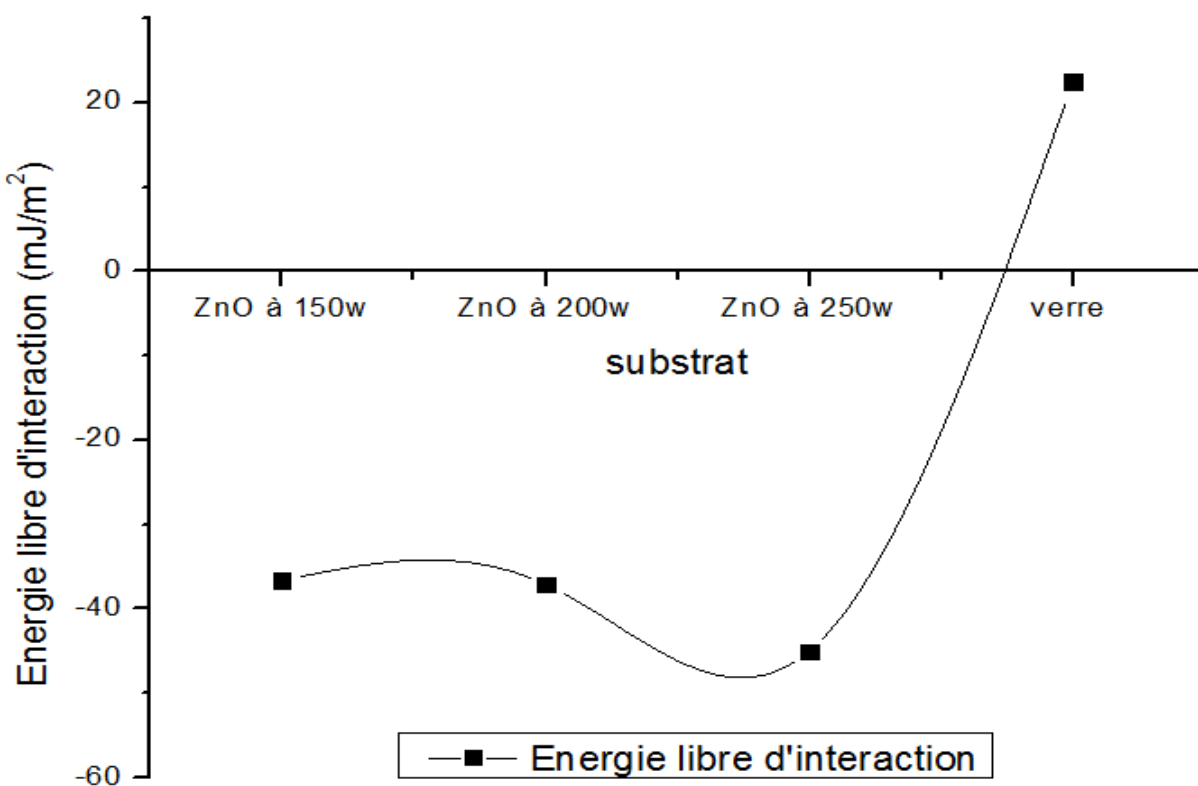


Figure III.9: Energie libre d'interaction des différents échantillons.

La figure III.9 présente le résultat obtenu de l'hydrophobicité des différents échantillons. Le degré de l'hydrophobicité exprimé en termes d'énergie libre d'interaction  $\Delta G_{iwi}$  augmente avec

l'augmentation de la puissance du dépôt des films minces de ZnO. Les résultats montrent aussi que ces films est hydrophobe. La surface du verre présente une valeur  $\Delta G_{iwi}$  positive, ce qui signifie que cette surface est hydrophile. Le revêtement du ZnO a aussi modifié le caractère hydrophobe/hydrophile de la surface du verre.

### **III- Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de Zinc par la pulvérisation cathodique RF avec différents pourcentages d'oxygène.**

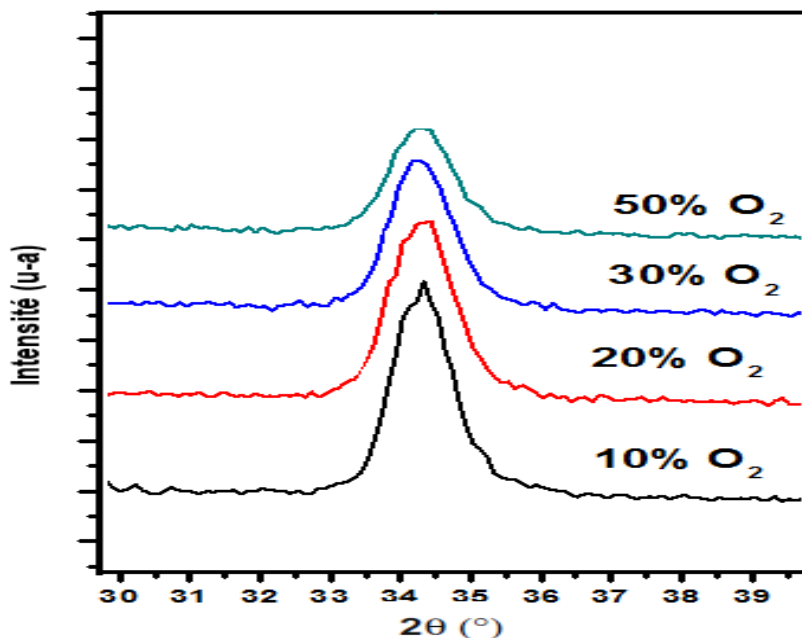
#### **1. Mode opératoire**

Comme il est présenté dans le paragraphe II, Les films minces ZnO ont été préparés par pulvérisation RF dans un système de dépôt ALCATEL SC451 équipé d'un générateur ALCATEL ARF 601 RF fonctionnant à 13,56 MHz. Ces films ont été déposés en utilisant une cible métallique Zn de haute pureté avec un diamètre de 10 cm dans un mélange d'oxygène argon gazeux. Avant le dépôt, les substrats en verre ont été nettoyés par ultrasons dans de l'acétone et de l'alcool isopropylique pour éliminer toute impureté puis rincés avec de l'eau distillée.

Ensuite, les substrats ont ensuite été montés à une distance de 10 cm au-dessus de la cible Zn (5 N : pureté, diamètre : 10 cm). La chambre à vide a été évacuée jusqu'à une pression finale de  $1,5 \cdot 10^6$  mbar. La cible a été pré-repassée pendant 10 min, et les substrats n'ont pas été chauffés intentionnellement pendant le dépôt. La pulvérisation a été effectuée dans un mélange gazeux Ar / O<sub>2</sub> sous une puissance RF de 100W. Les films ont été déposés avec différents pourcentages d'oxygène (10%, 20%, 30% et 50%) pendant 30 min.

#### **2. Analyse par diffraction des rayons X**

La technique de la diffraction des rayons X (DRX) est non destructive et elle permet de caractériser surtout la qualité cristalline, la taille des grains et l'état de contrainte des couches. Les spectres de diffraction des rayons X ont été relevés en  $\theta/2\theta$ , par le dispositif Philips X'Pert MPD. La radiation utilisée étant la raie  $\text{CuK}\alpha = 1.541 \text{ \AA}$ . L'ensemble est piloté par un logiciel permettant l'automatisation des mesures, avec une tension d'accélération de 40 kV et un courant de 30 mA.



**Figure III. 10 :** Spectres de diffraction des rayons X de ZnO préparés sous une puissance 200 Watt, avec (10%, 20%, 30% et 50% d'oxygène).

Les résultats d'analyse par DRX des couches minces d'oxyde de Zinc déposées sur des substrats en verre, avec différents pourcentages d'oxygène sont présentés sur la figure III.10. Nous pouvons observer que toutes les couches minces ZnO déposées présentent une structure polycristalline hexagonale de type Würzite. Les couches possèdent une orientation préférentielle confondue avec l'axe c perpendiculaire à la surface des substrats.

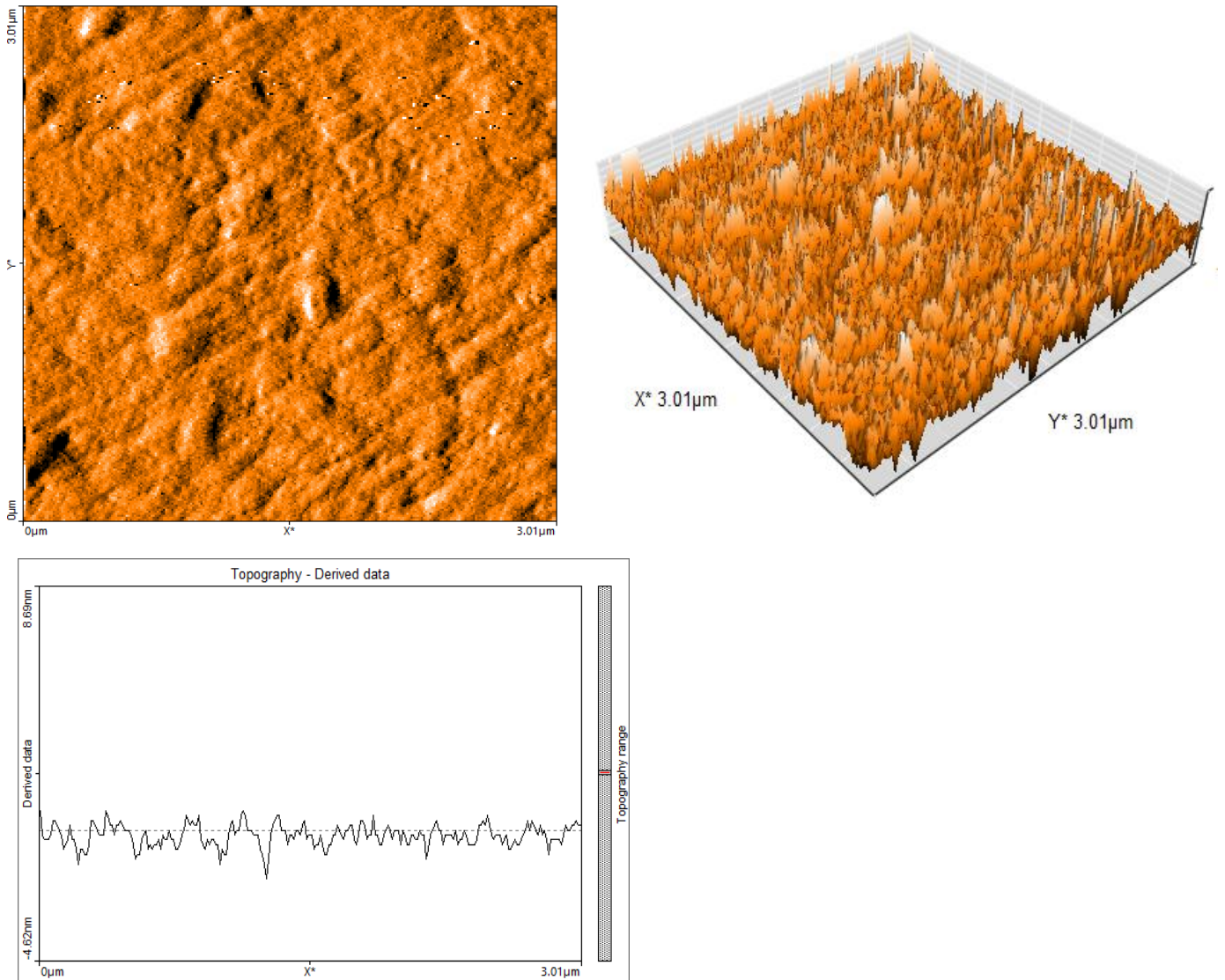
Dans tous les spectres, Les échantillons ne présentent qu'un seul pic, celui-ci apparaissant à un angle proche de  $34.2^\circ$  correspondant aux pics de ZnO (002). Cette remarque est valable quelle que soit le pourcentage d'oxygène utilisé dans la déposition par pulvérisation cathodique RF.

### 3. Propriétés morphologiques

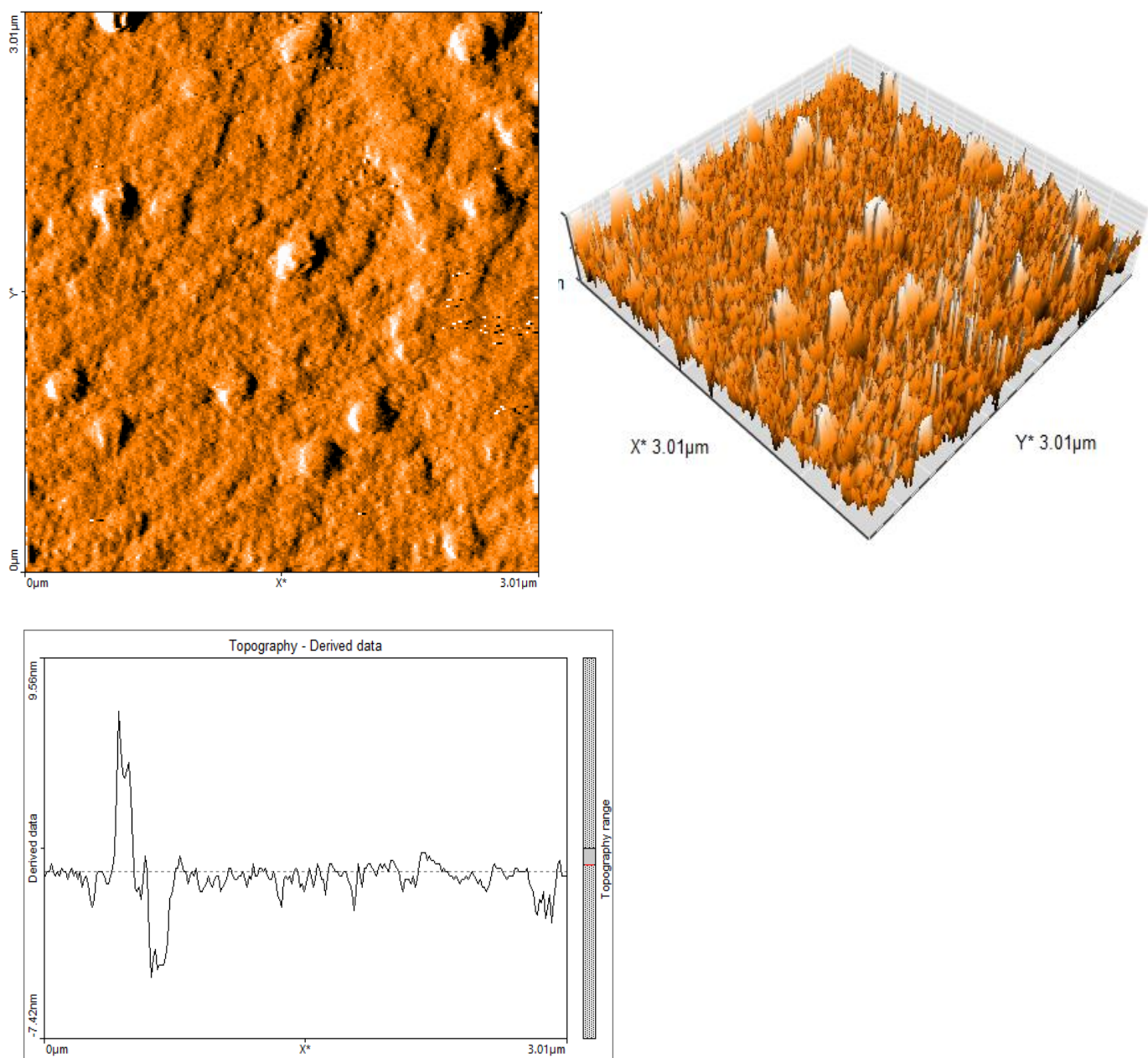
La surface des films minces de l'oxyde de Zinc est caractérisée par la microscopie à force atomique. Les images obtenues des quatre échantillons sont présentées dans les figures III.11, III.12, III.13 et III.14. On observe que le taux de pourcentage influe directement sur la topographie de la surface des couches minces de ZnO. Cette variation du pourcentage d'oxygène a donné des topographies différentes. Le logiciel Esayscan 2 d'analyse d'image du microscope à force atomique Nanosurf Flex AFM a permis d'extraire les paramètres de rugosité.

La figure III.15 présente la variation de la rugosité RMS linéique Ra et surfacique Sa. L'augmentation du pourcentage de l'oxygène lors du dépôt des couches minces du ZnO a provoqué une augmentation de la rugosité et la morphologie des surfaces est modifiée, ce qui

explique l'influence de la variation du pourcentage de l'oxygène influe sur la structure et la topographie de la surface des substrats.

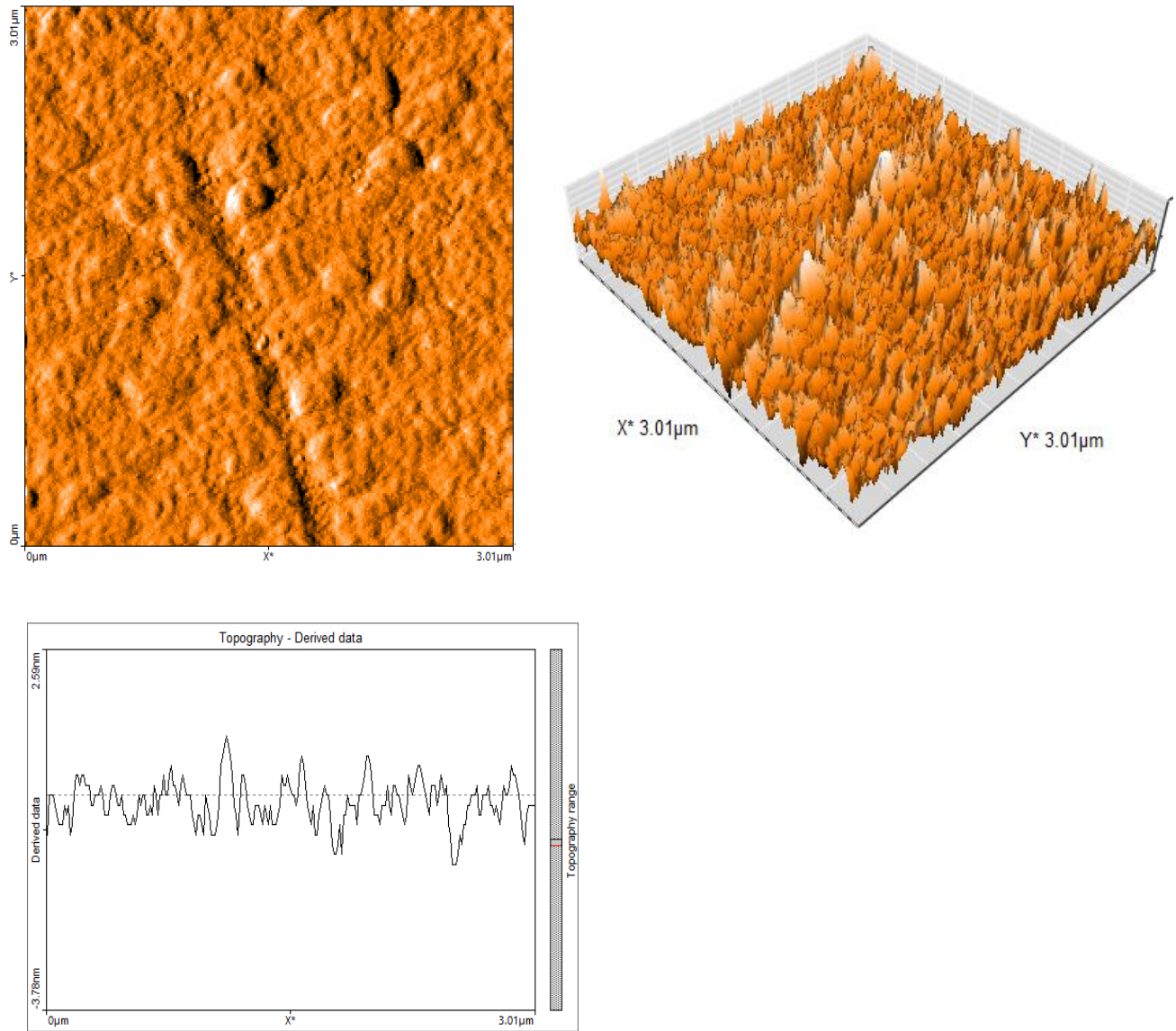


**Figure III. 11:** Image AFM 2D, 3D et le spectre de scan de la surface du film ZnO élaborée sous une puissance 100W, avec 10% de O<sub>2</sub>.



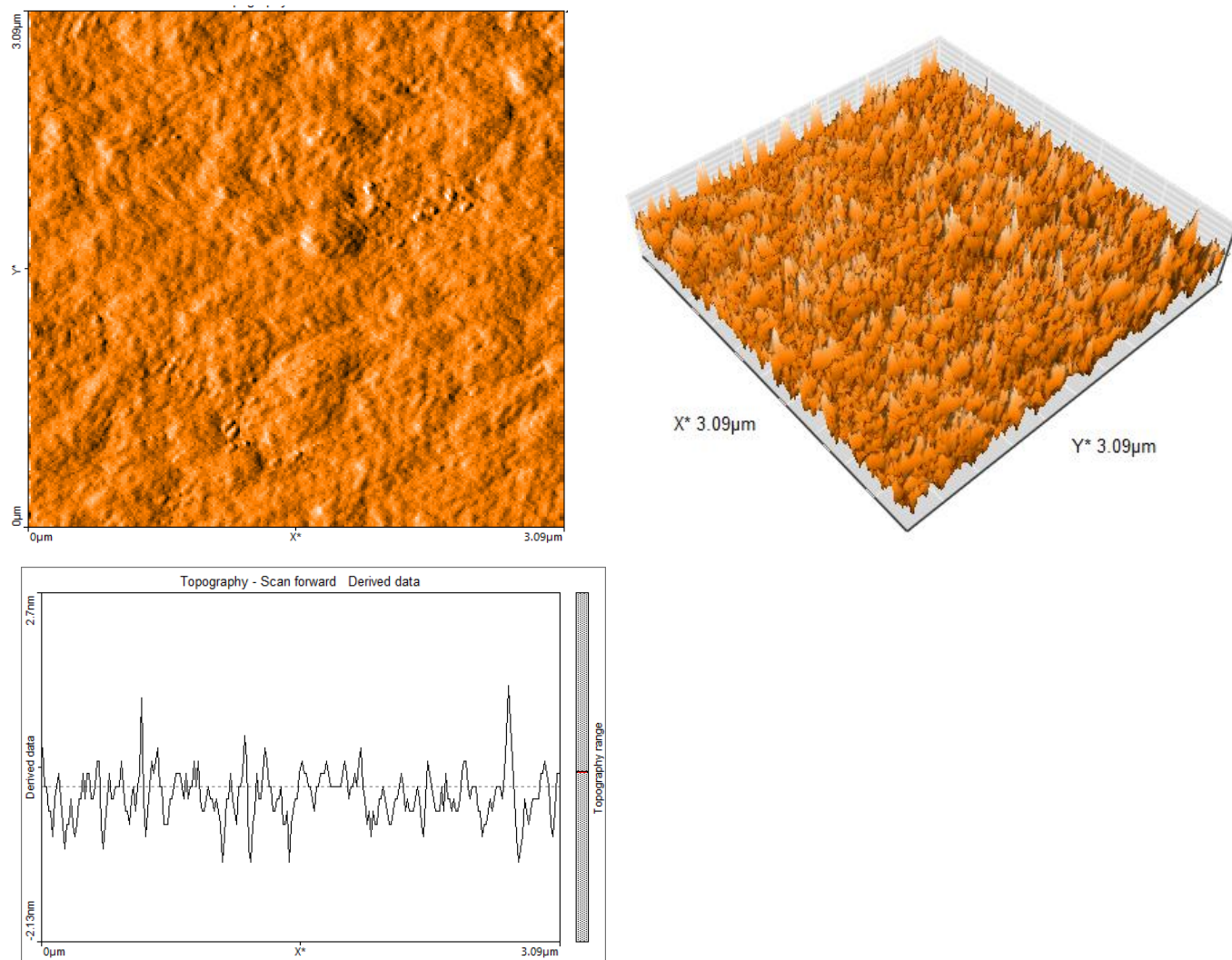
**Figure III.12:** Image AFM 2D, 3D et le spectre de scan de la surface du film ZnO élaborée sous une puissance 100W, avec 20% de de  $O_2$ .



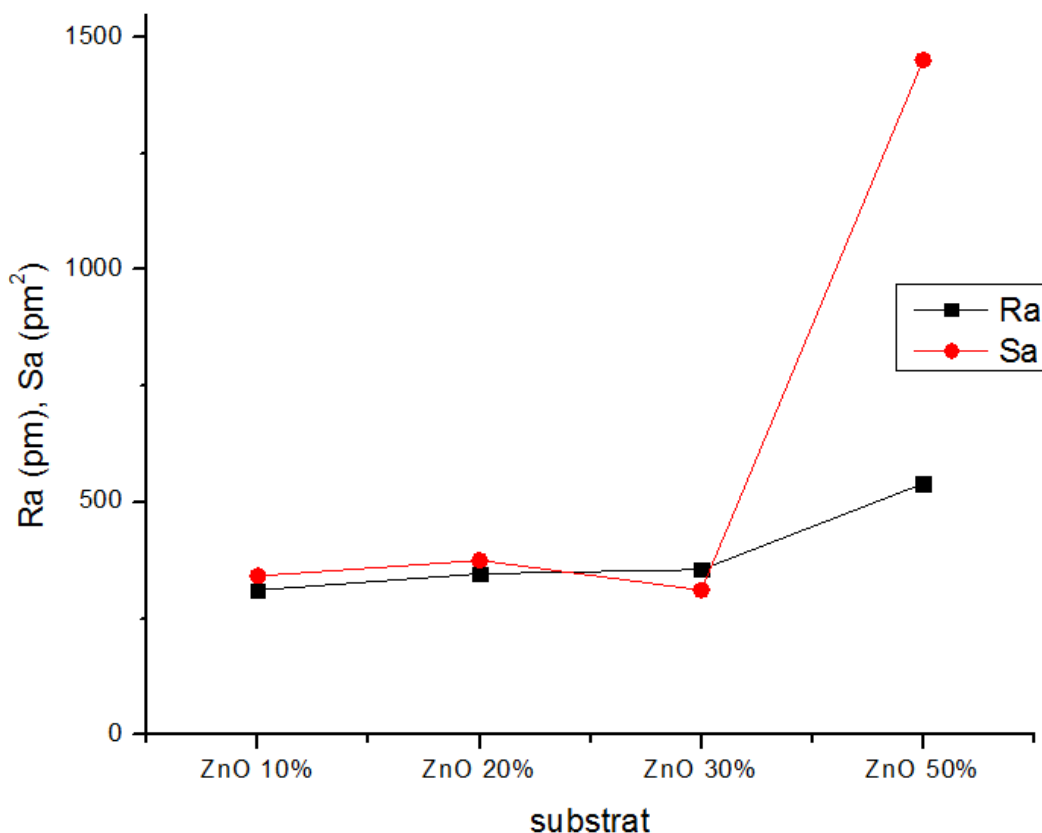


**Figure III.13** : Image AFM 2D, 3D et le spectre de scan de la surface du film ZnO élaborée sous une puissance 100W, avec 30% de O<sub>2</sub>.





**Figure III.14 :** Image AFM 2D, 3D et le spectre de scan de la surface du film ZnO élaborée sous une puissance 200W, avec 50% de O<sub>2</sub>.



*Figure III.15: comparaison entre la rugosité Ra et Sa du verre et des films de ZnO obtenus à différents pourcentages d'oxygène.*

#### 4. Caractérisation par la mesure de l'énergie de surface

L'énergie de surface des films minces de ZnO a été déterminée à partir des mesures d'angle de contact de gouttes de différents liquides sur les surfaces des échantillons utilisés dans cette étude, en utilisant la théorie acide-base. On va utiliser la même démarche décrite dans le paragraphe II.5.

##### 4.1. Les liquides utilisés

Les liquides choisis couvrent une large gamme de tensions superficielles. Certains sont apolaires (le diiodométhane et le 1-bromonaphtalène) et d'autres polaires (l'eau, le formamide et diméthylsulfoxyde (DMSO)). L'eau et le formamide étant les plus polaires.

##### 4.2. Méthode expérimentale

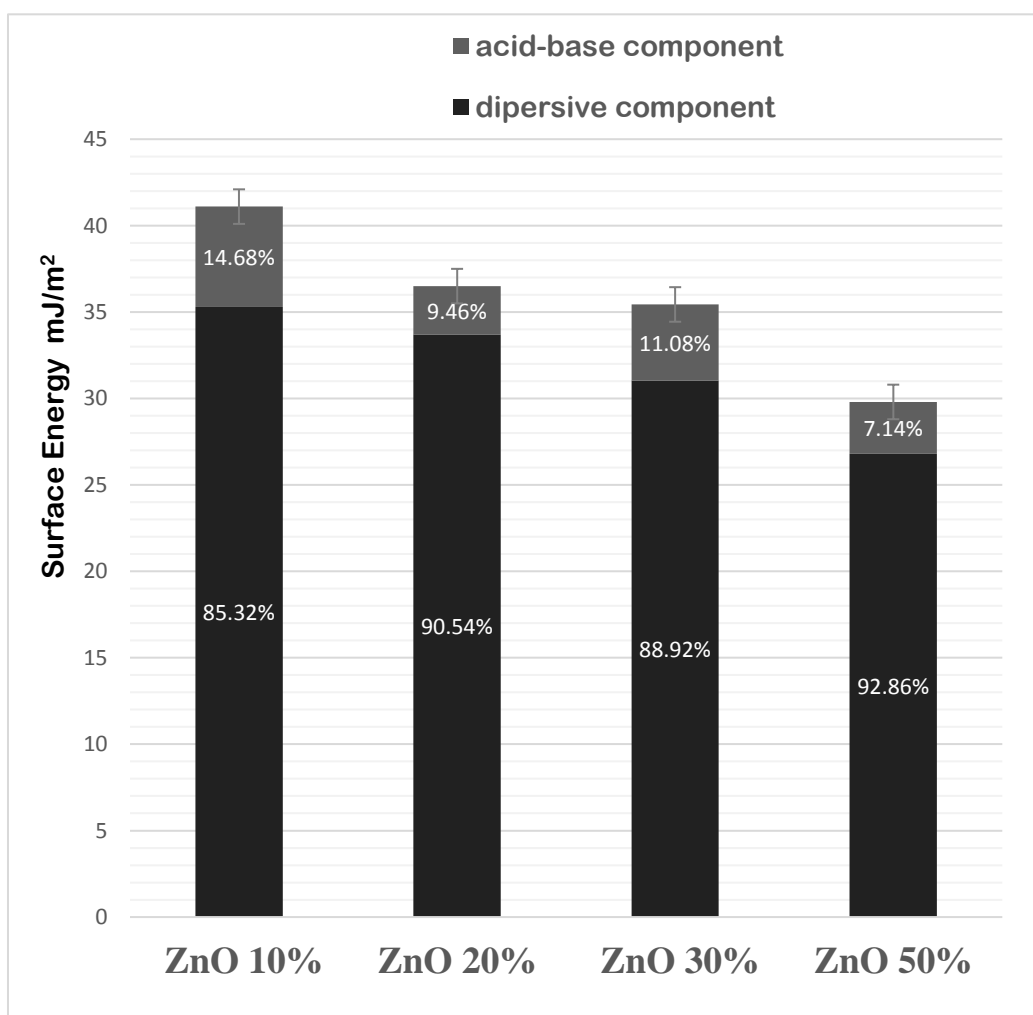
Les mesures d'angle de contact ont été effectuées à l'aide d'un goniomètre (instruments GBX, France) selon la méthode de prélèvement goutte sessile. Trois à six mesures de l'angle de

contact ont été effectuées sur chaque surface des substrats des films minces de ZnO obtenus avec différents pourcentages d'oxygène.

### 4.3. Résultats expérimentaux

La figure III.16 présente les valeurs de l'énergie de surface LW et AB des films minces de ZnO obtenus par pulvérisation cathodique RF sous une puissance 100 w avec différents pourcentages de l'oxygène (10%, 20%, 30% et 50%). L'énergie de surface des films de ZnO est diminuée en fonction de l'augmentation du pourcentage de l'oxygène.

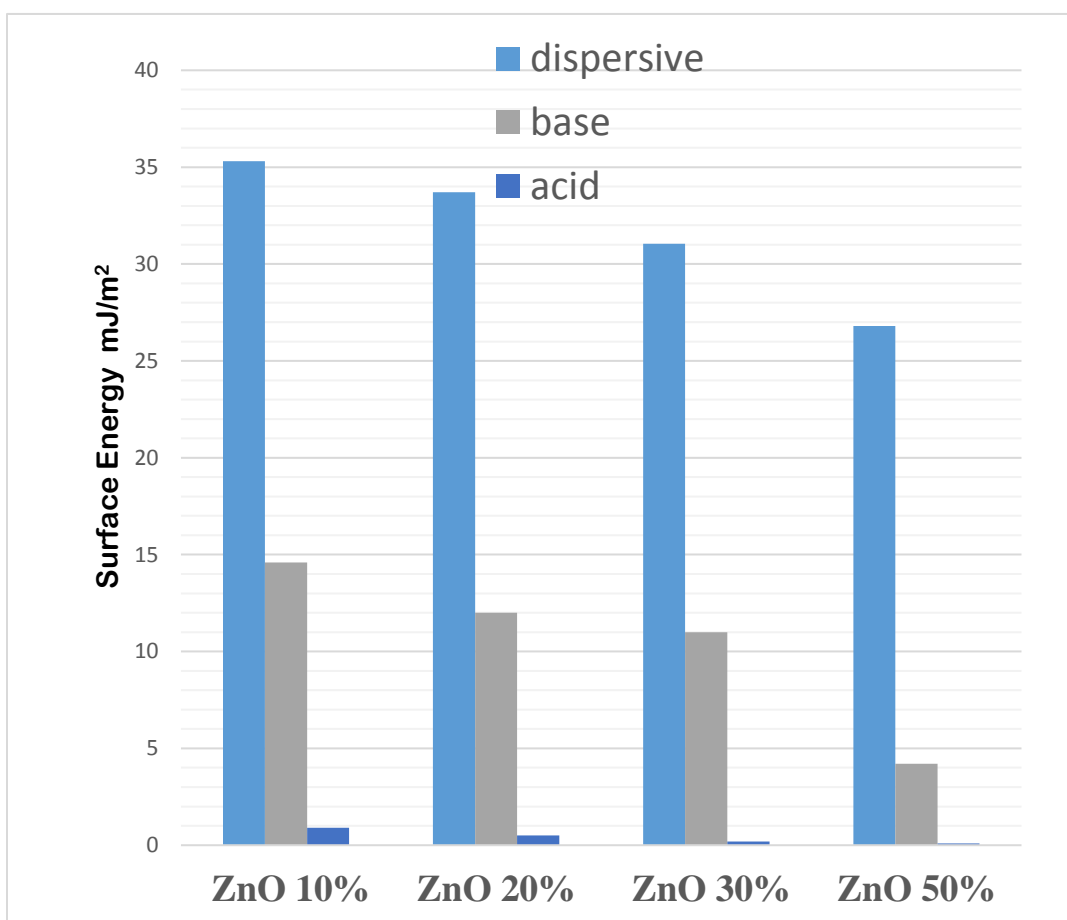
En revanche, La composante dispersive de l'énergie de surface des différents échantillons est plus grande devant la composante acide-base. Par exemple, la surface du film mince ZnO 10%, la composante dispersive (LW) représente 85.32% de l'énergie de surface totale, par contre, la composante polaire (AB) ne représente que 14.68% de l'énergie totale.



**Figure III.16** : caractéristique de l'énergie de surface LW et AB des différents échantillons obtenus à 100w et avec 10%, 20%, 30% et 50% d'O<sub>2</sub>.

Nous constatons aussi que la composante apolaire diminue lorsqu'on augmente le taux de pourcentage de l'oxygène. Ceci explique le caractère polaire de l'oxygène qui tend à minimiser l'énergie de surface lorsque sa concentration augmente. Puisque les films minces de ZnO ont une composante apolaire très importante (figure III.17), on peut dire que leur surface est gouvernée par les forces de courtes portées de type Van der Waals. La composante acide de l'énergie de surface est pratiquement négligeable, tandis que la valeur de partie dispersive est très importante.

La figure III.18 présente le résultat obtenu de l'hydrophobicité des différents échantillons. Le degré de l'hydrophobicité exprimé en termes d'énergie libre d'interaction  $\Delta G_{iwi}$  augmente suivant l'augmentation de la concentration de l'oxygène lors du dépôt des films minces de ZnO. Les résultats montrent que ces films est hydrophobe et la couche obtenue avec 50 % d'oxygène possède une énergie d'interaction très importante qui est égale à environ 50 mJ/m<sup>2</sup>.



**Figure III.17** : comparaison entre les composantes de l'énergie de surface des différents échantillons obtenus à 100w et avec 10%, 20%, 30% et 50% d'O<sub>2</sub>.

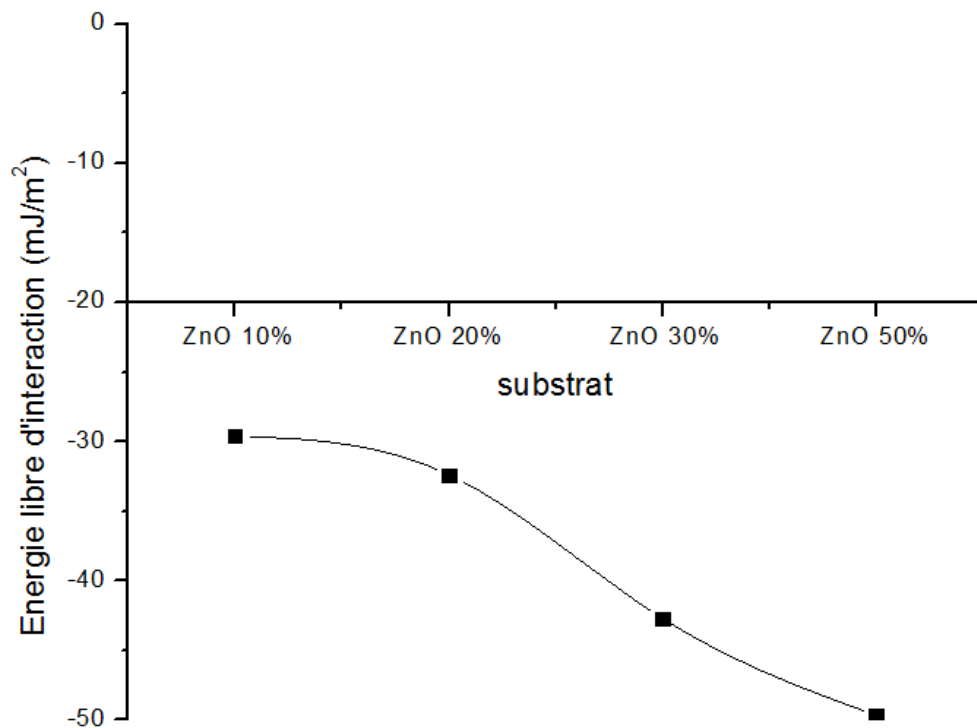


Figure III. 18 : Energie libre d'interaction des différents échantillons.

#### IV- Etude de l'adhésion bactérienne sur les films minces d'oxyde de Zinc.

Nous nous sommes intéressés dans ce sous-chapitre à l'étude de l'influence des propriétés physico-chimiques sur l'adhésion bactérienne. Dans ce contexte, la caractérisation par le calcul de l'énergie libre de surface apparaît comme une technique adaptée à comprendre fondamentalement l'interaction entre les microorganismes et une surface solide.

##### 1. Définition de l'adhésion bactérienne

L'adhésion bactérienne sur une surface peut être décrite comme un processus en deux étapes successives :

- Une première étape physique, instantanée et réversible : c'est l'étape d'attachement des bactéries sur la surface. Les microorganismes vont pouvoir adhérer à la surface par des liaisons physicochimiques (interactions électrostatiques, de van der Waals ou hydrophobes lorsque les interactions sont gouvernées par l'entropie) et par des interactions liées au mouvement brownien (i.e. mouvements incessants et aléatoires en solution) [6].

- Une seconde étape non instantanée liée à la physiologie des bactéries (nécessitant que les liaisons créées entre les bactéries et la surface durant l'étape d'attachement soient maintenues et consolidées), irréversible du point de vue chimique et cellulaire. Elle consiste en une adaptation de la bactérie à la surface.

En résumé, « l'adhésion bactérienne » est une situation dans laquelle la bactérie adhère à une surface par des interactions physico-chimiques, adapte sa physiologie et sa conformation.

L'adhésion bactérienne est influencée par de nombreux autres facteurs [7,8]. Parmi ceux-ci, figurent la nature de la surface du point de vue acido-basique au sens de Lewis et la présence éventuelle de charges, qui si elles existent jouent un rôle important par rapport aux simples forces de van der Waals qui sont plus faibles [9]. Un autre facteur à prendre en compte est la rugosité de la surface : les irrégularités d'une surface, la présence de trous et l'augmentation de la porosité sont trois facteurs augmentant le nombre de bactéries adhérant à la surface [10].

L'environnement au sens large du terme, c'est-à-dire la température, le temps d'exposition, la présence d'antibiotiques, la concentration bactérienne et les conditions de flux sont également des facteurs influençant l'adhésion bactérienne. Le pH et la force ionique, en modifiant l'état de la surface (qui est plus ou moins hydrophobe, et plus ou moins chargée suivant le pH, influent par conséquent sur l'adhésion bactérienne [11].

## 2. Modèles théoriques prédictifs de l'adhésion

L'adhésion microbienne a été ainsi décrite par la théorie du mouillage donnée par la thermodynamique des surfaces [12] ainsi que par la théorie de la stabilité de l'état colloïdal ou DLVO (Derjaguin, Landua, Vervey et Overbeek)

### 2.1. Approche thermodynamique

Lorsque la bactérie se trouve au minimum énergétique primaire, un film d'eau est maintenu entre cette dernière et la surface du solide. D'après l'approche thermodynamique [12], l'énergie d'adhésion ( $\Delta G_{adh}$ ) exercée par un micro-organisme pour supprimer cette couche d'eau, et donc, passer d'un système à deux interfaces (micro-organisme / liquide ( $\gamma_{bl}$ ), liquide / substrat ( $\gamma_{sl}$ )) à un système à une interface (micro-organisme / substrat ( $\gamma_{bs}$ )), correspond à la variation d'énergie libre du système. L'approche thermodynamique utilise l'équation développée par Dupré :

$$\Delta G_{adh} = \gamma_{bs} - \gamma_{bl} - \gamma_{sl} \quad (5)$$

C'est la deuxième approche physico-chimique qui a été utilisée pour décrire l'attachement bactérien aux surfaces. Il prend en compte les différents types d'interactions attractives et répulsives, telles que Van der Waals, électrostatique ou dipolaire et elle les exprime collectivement

en termes d'énergie libre. L'approche nécessite l'estimation des valeurs numériques des paramètres thermodynamiques, de l'énergie libre de surface des surfaces bactériennes et de l'énergie libre de surface de substrat afin de calculer l'énergie d'adhésion de Gibbs pour l'adhésion bactérienne.

L'adhésion est énergiquement Favorisée uniquement si  $\Delta G_{adh}$  est négatif. L'énergie libre d'adhésion est divisée en deux parties : composant Lifshitz van der Waals et composant acide-base :

$$\Delta G_{bls} = \Delta G_{bls}^{LW} + \Delta G_{bls}^{AB} \quad (6)$$

Avec :

$$\Delta G_{BLS}^{LW} = ((\gamma_b^{LW})^{1/2} - (\gamma_s^{LW})^{1/2})^2 - ((\gamma_b^{LW})^{1/2} - (\gamma_l^{LW})^{1/2})^2 - ((\gamma_s^{LW})^{1/2} - (\gamma_l^{LW})^{1/2})^2 \quad (7)$$

$$\Delta G_{BLS}^{AB} = 2[(\gamma_l^+)^{1/2} [(\gamma_b^-)^{1/2} + (\gamma_s^-)^{1/2} - (\gamma_l^-)^{1/2}] + (\gamma_l^-)^{1/2} [(\gamma_b^+)^{1/2} + (\gamma_s^+)^{1/2} - (\gamma_l^+)^{1/2}] - ((\gamma_b^+ \gamma_s^-)^{1/2} \times (\gamma_b^- \gamma_s^+)^{1/2})] \quad (8)$$

## 2.2. La théorie DLVO classique

D'après la théorie DLVO classique [13], une particule qui s'approche à une certaine distance d'une surface donnée va interagir avec cette surface par des forces de type Lifshitz-van der Waals ou électrostatiques répulsives et/ou attractives. Cette théorie fournit une bonne description du comportement des particules colloïdales mais ne prend pas en compte les interactions intermoléculaires à courte distance. Cette modélisation peut toutefois être appliquée pour prévoir l'adhésion des micro-organismes aux surfaces, sachant que ces derniers sont loin d'être des particules idéales. Ils n'ont ni géométrie simple, ni composition moléculaire uniforme, et sont donc difficilement « modélisables ». On peut cependant les assimiler à des colloïdes lorsque leur taille est voisine de quelques micromètres.

Selon la théorie DLVO, l'adhésion microbienne est le résultat d'un équilibre s'établissant entre les forces de Lifshitz-van der Waals et les forces électrostatiques. L'énergie libre d'interaction nette totale entre le micro-organisme et le support, appelée aussi énergie de Gibbs, est donc la résultante de l'énergie d'attraction due aux forces de Lifshitz-van der Waals et de l'énergie électrostatiques provenant de la surface des cellules et du substrat :

$$G^{Totale}(H) = G^{EL}(H) + G^{LW}(H) \quad (9)$$

Avec :

$$G^{EL}(H) = \pi \varepsilon a (\xi_1^2 + \xi_2^2) \left[ \frac{2\xi_1 \xi_2}{\xi_1^2 + \xi_2^2} \ln \left( \frac{1 + e^{-KH}}{1 - e^{-KH}} \right) + \ln(1 - e^{-2KH}) \right] \quad (10)$$

$$G^{LW}(H) = -\frac{A}{12} \left[ \frac{2a(H+a)}{H(H+2a)} - \ln \left( \frac{H+2a}{H} \right) \right] \left( \frac{1}{1 + 1.77 \left( \frac{2\pi H}{\lambda} \right)} \right) \quad (11)$$

$$A = -12\pi d_0^2 \Delta G_{adh}^{LW} \quad (12)$$

Où :

- H : Distance de séparation,
- a : Rayon de particules solides,
- $\xi$  : Potentiel zêta,
- K : Epaisseur double épaisseur ( $K = 0.3281\sqrt{I^{-1}}$ ),
- I : Force ionique,
- A, Constant de Hamaker,
- $d_0$ , Distance minimale de séparation entre deux surfaces (6,57Å),
- L, Longueur de corrélation des molécules dans le liquide (6Å),

On note que les interactions électrostatiques sont généralement répulsives.

### 2.3. La théorie DLVO étendue (XDLVO) ou approche GVOC

Van Oss *et al.* [14] ont étendu l'approche DLVO classique en incluant les interactions acide/base de Lewis. Cette théorie porte le nom de GVOC (Good-van Oss-Chaudhury). Les interactions acide/base de Lewis prennent en compte les forces d'attraction hydrophobes et les forces de répulsion hydrophiles.

L'énergie totale d'adhésion est alors la résultante des interactions de Lifshitz-van der Waals, des interactions électrostatiques et des interactions acide-base de Lewis dont l'influence est plus forte que les deux autres :

$$G^{Totale}(H) = G^{EL}(H) + G^{LW}(H) + G^{AB}(H) \quad (13)$$

$$\text{Avec : } G^{AB}(H) = 2\pi\alpha\lambda\Delta G_{adh}^{AB} e^{[(d_0-H)/\lambda]} \quad (14)$$

### 3. Etude de l'adhésion de *Staphylococcus aureus* sur les films minces d'oxyde de Zinc

L'objectif de cette étude de prédire l'adhésion de *S. aureus* sur des substrats du verre avec un film de ZnO. Cette bactérie a été choisie comme modèle dans cette étude parce qu'elle se trouve dans l'industrie alimentaire et elle a la capacité d'adhérer et de coloniser la surface inerte. Cette colonisation peut causer des problèmes de contamination des aliments conduisant à la détérioration de cette dernière.



### 3.1. La souche bactérienne et les conditions de croissance

La souche utilisée comme modèle pour cette étude était *S. aureus* ATCC 25923. Les bactéries ont été incubées pendant la nuit à 37 ° C dans le milieu de Luria Bertani contenant les (par litre d'eau distillée) : Tryptone 10 g, 5 g d'extrait de levure et 10 g de NaCl. Après 24 h d'incubation, les cellules ont été récoltées par centrifugation pendant 15 minutes à 8400 g et lavées deux fois avec et mises en suspension dans une solution de KNO<sub>3</sub> 0,1 M. Les propriétés physico-chimiques, y compris l'hydrophobicité et les propriétés acide-base de Lewis, ont été évaluées en utilisant la mesure de l'angle de contact avec les solvants suivants : eau, formamide et diiodométhane. D'après le calcul de l'énergie de surface par la théorie acide-base nous avons trouvé que la surface de *S. aureus* est hydrophile ( $\theta_w = 26,45^\circ$  ;  $\gamma^D = 28,7 \text{ mJ/m}^2$ ), donneur d'électrons ( $\gamma^- = 51,3 \text{ mJ/m}^2$ ) et faiblement accepteur d'électrons ( $\gamma^+ = 2,4 \text{ mJ/m}^2$ ).

### 3.2. Prédiction de l'adhésion

L'énergie libre d'adhésion de l'approche thermodynamique (LW-AB) et est présentée dans le tableau III.5 et la figure III.18. Le composant Lifshitz / Van der Waals est attractive pour tous les *S. aureus* sur les différentes surfaces des films minces de ZnO et surface du verre, mais le composant acide / base est très répulsif, en particulier pour le verre. L'énergie libre totale d'adhésion de *S. aureus* sur les différents échantillons est positive ; Par conséquent, l'approche thermodynamique prédit qu'il n'y aura pas d'adhésion de *S. aureus* sur le verre et sur les films minces de ZnO.

L'approche thermodynamique prédit la répulsion des surfaces des différents échantillons les cellules normales préfèrent rester dans la phase aqueuse que de s'attacher à la surface minérale. La surface du verre présente une répulsion acide / de base plus élevée par rapport La surface des films minces de ZnO en raison du fait que ces films possèdent un caractère accepteur d'électrons très faible et le verre possède un caractère d'acceptation d'électrons comparativement plus élevé.

Système	$\Delta G^{LW}$	$\Delta G^{AB}$	$\Delta G^{Tot}$
ZnO 150 - <i>S. aureus</i>	-2,60	9,10	6,50
ZnO 200 - <i>S. aureus</i>	-2,17	7,31	5,14
ZnO 250 - <i>S. aureus</i>	-2,28	6,85	4,57
Verre - <i>S. aureus</i>	-1,44	27,28	25,84

Tableau III.5 : Energie libre d'adhésion du verre et des films minces de ZnO élaborés sous (150w, 200w et 250w)

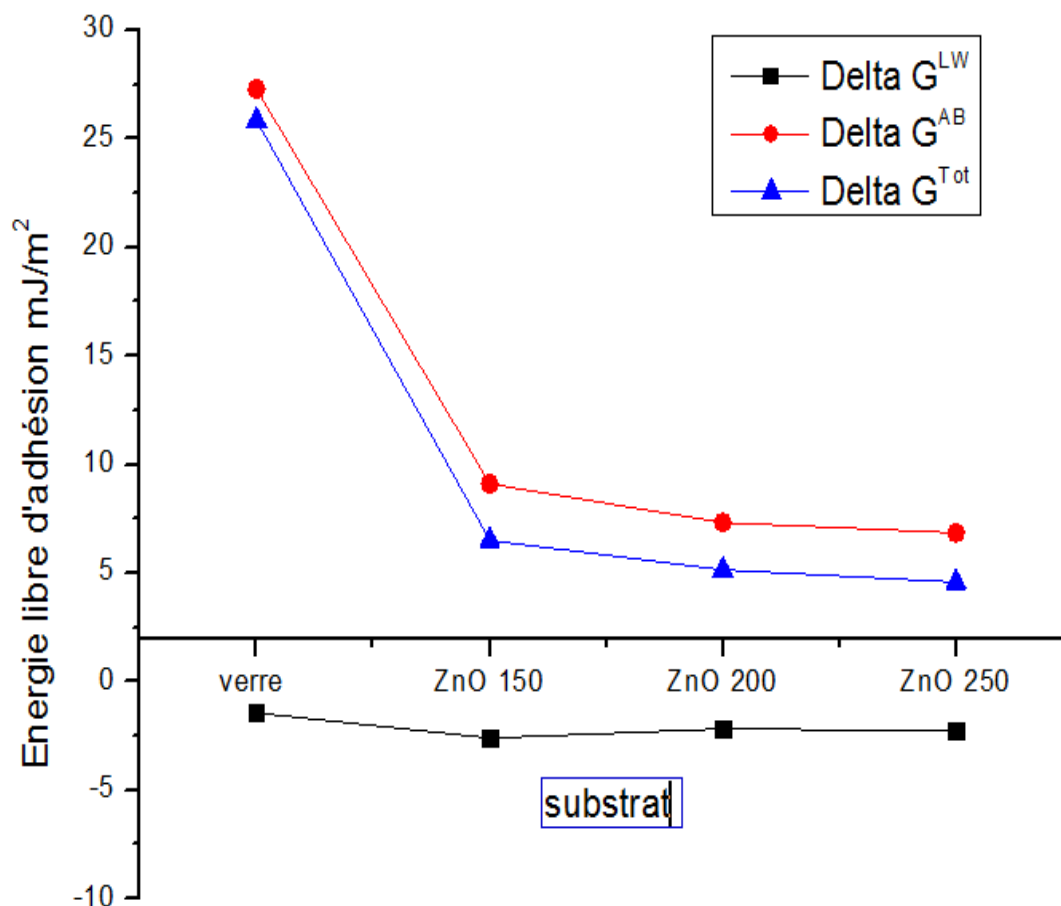


Figure III.19 : Energie libre d'adhésion du verre et des films minces de ZnO élaborés sous (150w, 200w et 250w)

En utilisant XDLVO avec le système bactéries / surfaces solides, certaines hypothèses ont été faites pour les cellules bactériennes par rapport à leur taille, leur forme et leurs potentiels de surface. Bien que les cellules de *S. aureus* soient des bacilles signifiant une forme plus ou moins sphérique, mais pour les calculs, elles sont supposées sphériques. Habituellement, la mobilité est convertie en potentiel zêta, qui tient pour des surfaces solides impénétrables aux ions. Alors que les surfaces de cellules bactériennes sont normalement recouvertes de couches semi-pénétrées composées de polymères chargés [15, 16]. Dans le présent travail, les valeurs de potentiel zêta utilisées dans les calculs sont obtenues à partir [17, 18].

Les courbes de l'interaction totale de l'énergie en fonction de la distance de séparation de l'interaction de ZnO avec *S. aureus* sont présentées à la figure III.20. L'interaction acide / base entre les bactéries et la surface des films minces de ZnO est fortement répulsive, mais cette force n'a fonctionné qu'à des distances proches de 20 Å. Aux différentes valeurs de la force ionique les

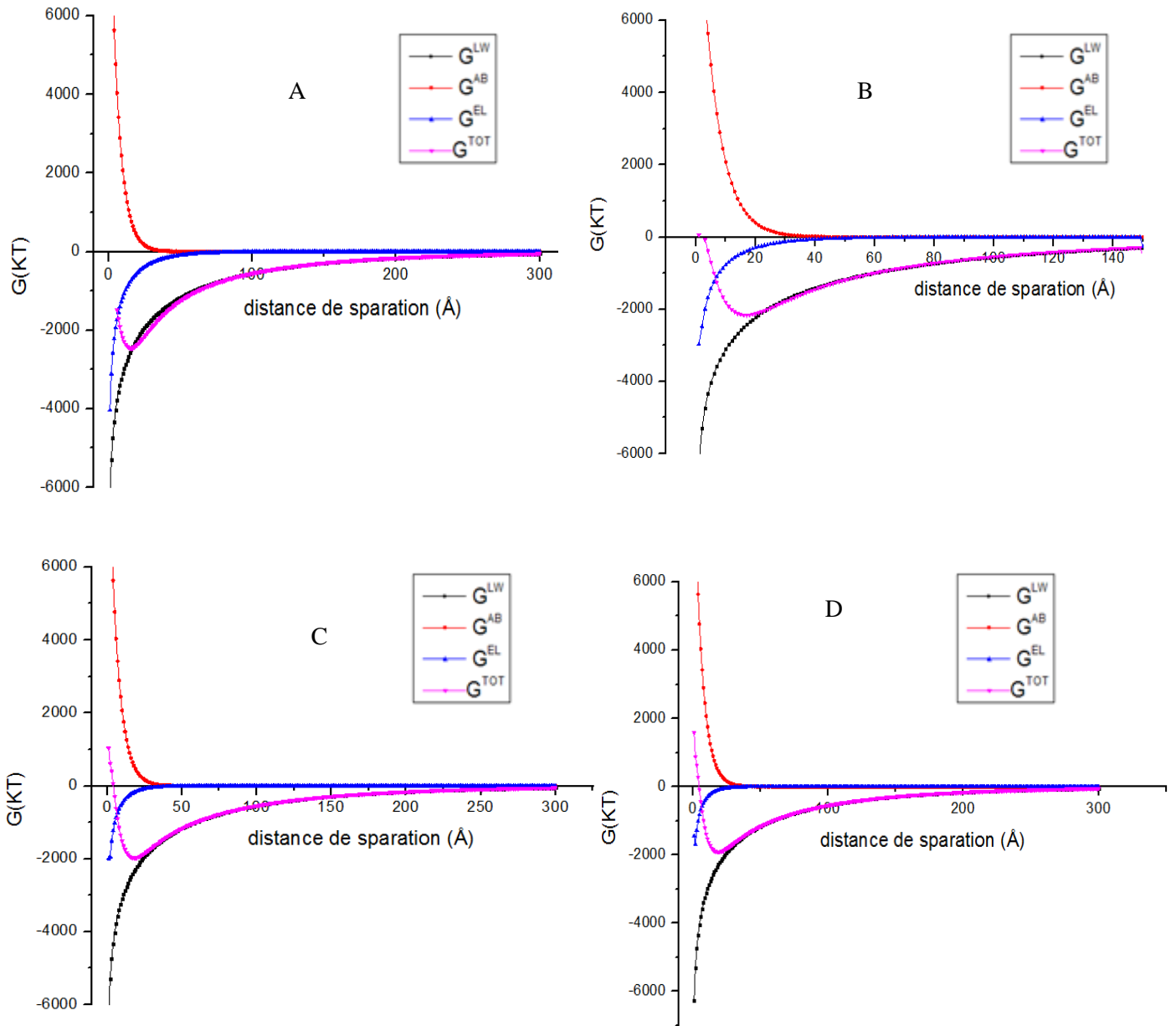
cellules bactériennes et les films de ZnO sont chargées de manière opposée, les interactions électrostatiques attractives provoquent la formation de minimum secondaire où l'adhésion des cellules bactériennes est possible sur la surface du ZnO.

Pour  $I = 0.025$  M et  $I = 0.05$  M (figures III.20-A et III.20-B), les films de ZnO sont chargés positivement et les bactéries sont fortement chargés négativement et donc l'interaction électrostatique est répulsive, ce qui entraîne des minimums secondaires les plus profonds (-2200 kT). Pour  $I = 0.1$  M et  $I = 0.15$  M (figure III.20-C et III.20-D), les films de ZnO sont chargés positivement, mais les cellules bactériennes sont chargées négativement (approximativement à pH 7) et, par conséquent, l'interaction électrostatique est très intéressante, ce qui entraîne des minimums secondaires n'est pas très profond (-2000 kT).

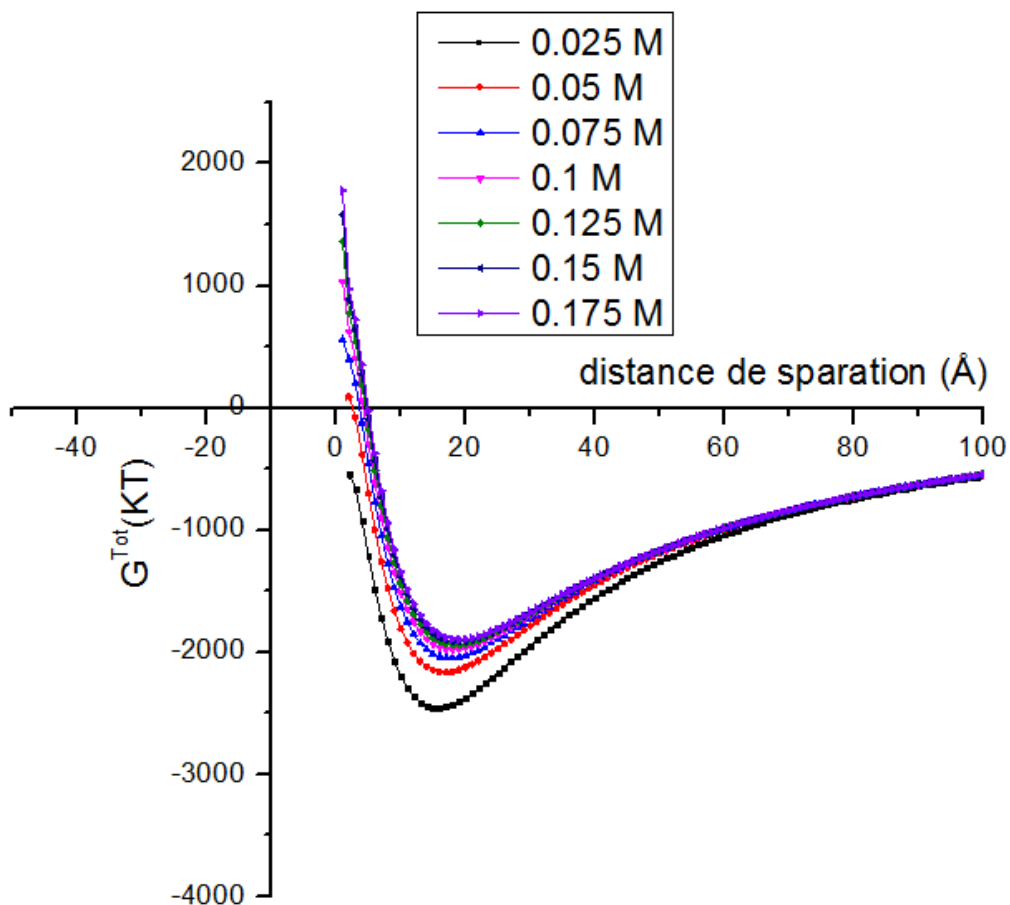
L'approche XDLVO donne une image plus réaliste. Il prédit la répulsion entre les cellules bactériennes et la surface des supports solide, ce qui explique la possibilité de la fixation et l'attachement initiale de cellules bactériennes sur la surface solide.

La figure III.21 présente l'énergie d'adhésion totale fonction de la force ionique du milieu. L'augmentation de la force ionique a provoqué des minimums secondaires moins profonds. Par exemple, la valeur de  $I = 0.025$  M a entraîné un minimum très profond (-2200 kT). On peut dire que la diminution de la force ionique du milieu induit une augmentation des charges électrostatiques. Il y a alors apparition de répulsions électrostatiques ce qui induit une diminution de l'adhésion bactérienne [19].

Cette approche prédit l'adhésion de *S. aureus* sur la surface du film ZnO. En raison d'interactions électrostatiques attractives à plus longue distance et l'interaction acide / base est assez importante qui sont des interactions à courte portée, un minimum secondaire est prévu à 20 Å, et donc la fixation dans ce minimum.



**Figure III.20 :** Interaction de *S. aureus* et la surface des films mince de ZnO en présence d'un milieu de PH = 7 et à forces ioniques différentes. (A) : 0.025 M, (B) : 0.05 M, (C) : 0.1 M, (D) : 0.15 M.



**Figure III.21 :** Interaction de *S. aureus* et la surface des films minces de ZnO en présence d'un milieu de PH = 7 et à forces ioniques différentes : 0.025 M, 0.05 M, 0.075M, 0.1 M, 0.125 M, 0.15 M, 0.175 M.

### 3.3. Analyse des résultats expérimentaux

Le but de cette étude est de caractériser l'adhésion de la bactérie *Staphylococcus aureus* par la microscopie à force atomique et d'étudier l'impact des propriétés physico-chimiques sur l'adhésion bactérienne. L'étude prédictive a confirmé que la surface des films de ZnO peut avoir un effet antiadhésif de la bactérie *S. aureus* grâce à la répulsion électrostatique. En revanche, la théorie acide-base a montré que les forces de courte portée (composante acide-base de l'énergie de surface) des films minces de ZnO sont faibles devant celles obtenues pour le verre. Ce qui explique que la surface du verre peut générer des forces qui favorisent l'attachement initial de la bactérie *S. aureus*.

Dans ce contexte, nous avons utilisé la microscopie à force atomique pour voir et quantifier les cellules adhérentes sur la surface du verre et du film ZnO. L'évaluation du nombre de bactéries adhérentes sur les surfaces de chaque substrat a été analysée en fonction du temps de suspension

dans une solution aqueuse (PH=7 et 0.1 M de  $\text{KNO}_3$ ). Les images obtenues donnent une vision de nombre de cellules adhérentes sur les surfaces du verre du film mince ZnO. Les figures III.22 et III.23 montrent l'évolution des cellules adhérentes sur la surface du verre dans les deux premières heures de suspension afin de caractériser la fixation initiale de la cellule bactérienne de *S. aureus*.

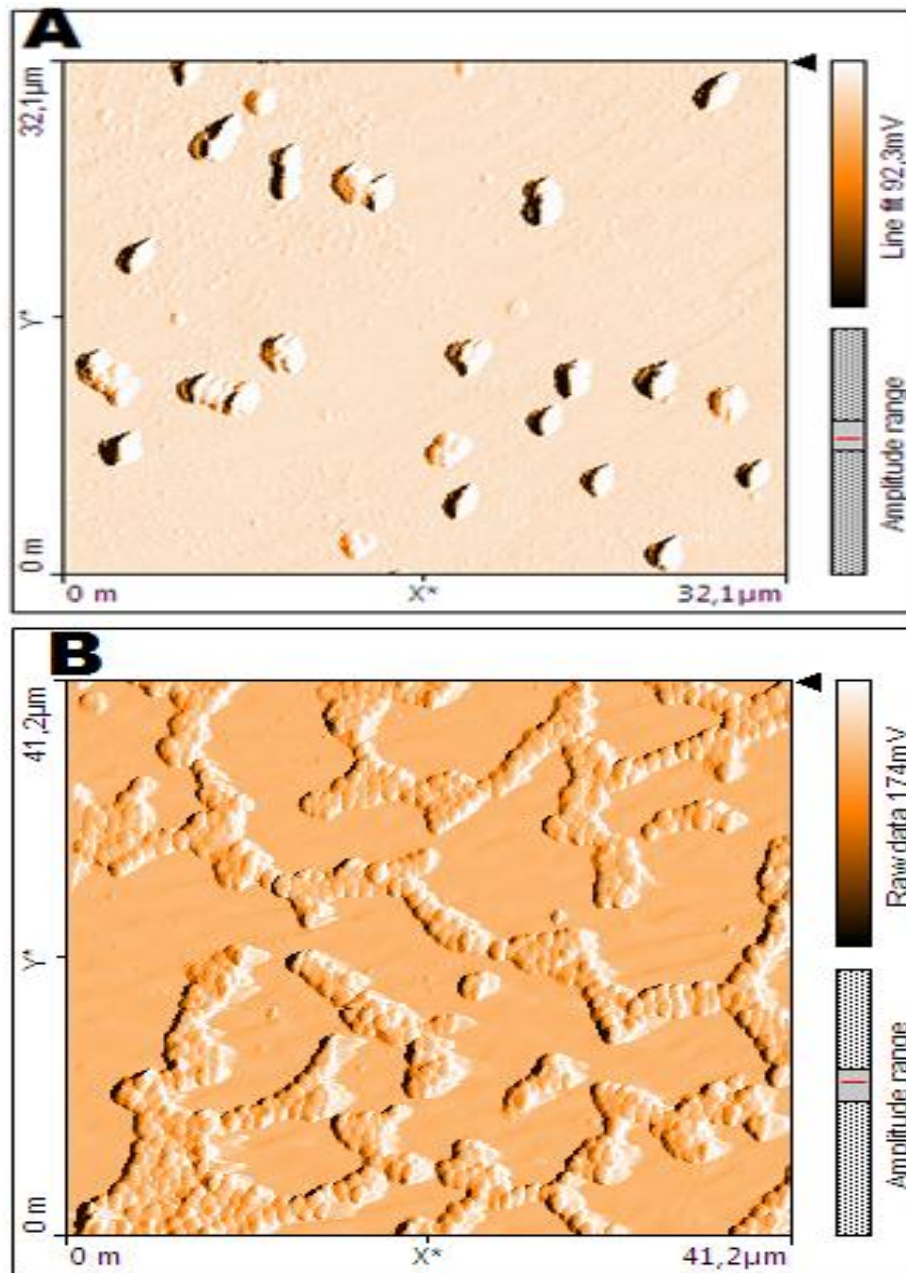


Figure III. 22 : images AFM de *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 sur la surface du verre, (A) : 1 heure ; (B): 2 heures.

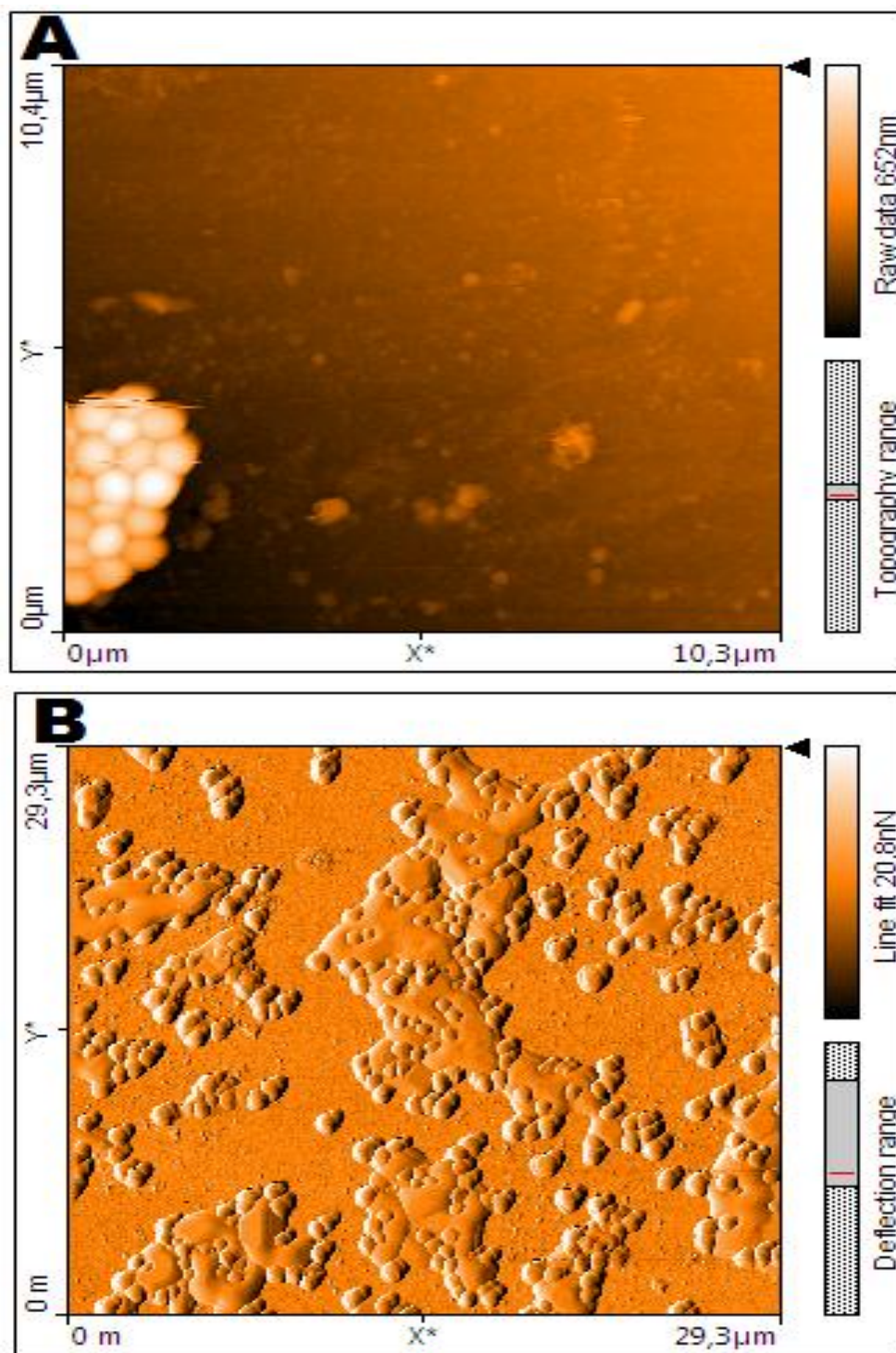
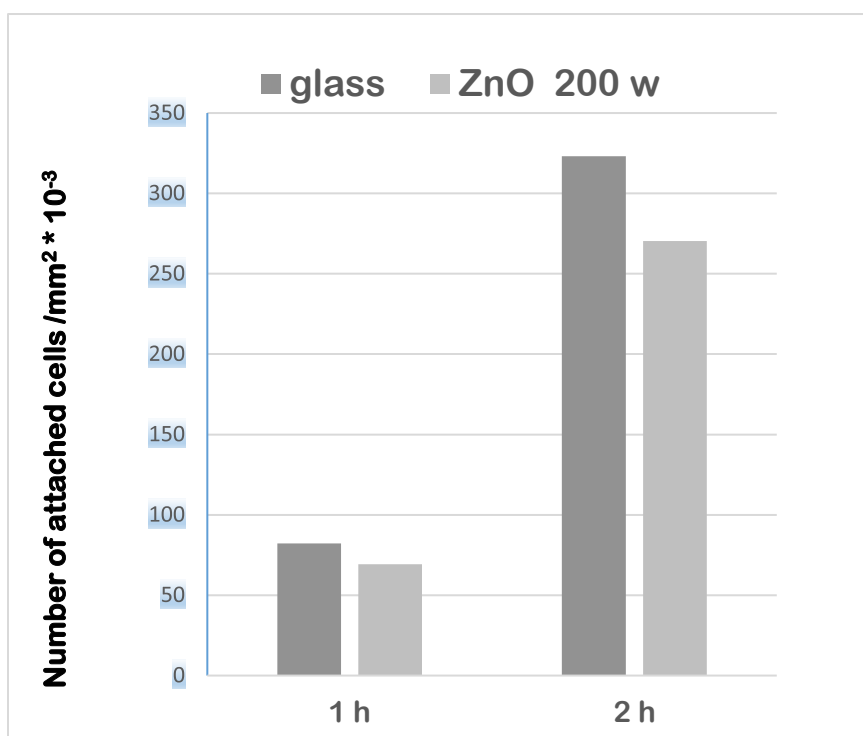


Figure III.23 : images AFM de *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 sur la surface du film de ZnO, (A) : 1 heure ; (B): 2 heures.



Pendant la première heure de suspension, les deux surfaces (verre et film ZnO) ont approximativement le même nombre de cellules adhérentes (figures III.22 A et III.23 A). La différence a été mesurée après la deuxième heure de suspension, la structure des colonies bactériennes est différente, la colonisation sur le verre est bien organisée, les cellules semblent cohérentes les unes avec les autres et elles suivent un chemin spécifique au cours de leur évolution, ce qui est présenté dans la figure III.22 (A et B). Par contre, les cellules ont été réduites à la surface du film ZnO, elles sont incohérentes et elles suivent des directions aléatoires comme il est présenté dans les figures (III.22 A et III.23 B). La figure III.24 résume la différence entre le nombre de cellules adhérentes sur la surface du verre et la surface du film ZnO.



**Figure III.24 :** Nombre des cellules de *S. aureus* adhérents sur la surface du verre et sur la surface de ZnO.

L'adhésion bactérienne est le résultat d'interactions physico-chimiques entre la cellule et la phase solide. De nombreuses études établissent une relation entre les propriétés physico-chimiques de l'énergie libre de surface de l'interaction et le phénomène d'adhésion cellulaire [20, 21]. Dans ce travail, l'effet des propriétés physico-chimiques sur l'adhérence de *S. aureus* a été bien observé. L'approche thermodynamique a été établie pour prédire le phénomène d'adhérence des cellules de *S. aureus*. La quantification des cellules adhérentes effectuée par l'analyse des images



obtenues par microscopie à force atomique a confirmé ce qui a été prédit par l'approche thermodynamique et la théorie de suspension colloïdale (DLVO et XDLVO). Les résultats ont montré que la surface du verre est un environnement favorable à la croissance des colonies de *S. aureus* dans la phase de l'attachement initial des cellules bactériennes.

En outre, les mesures de l'angle de contact de l'eau sur les surfaces des films ZnO obtenus à différentes puissances montrent que ces derniers ont un caractère hydrophobe ( $\Theta_w > 65^\circ$ ). À l'inverse, la surface du verre est hydrophile. Cette interprétation peut aussi expliquer le rôle de l'hydrophobicité sur l'adhésion de *S. aureus*. Si la surface est hydrophile, l'adhérence de cette bactérie est favorisée, et si la surface est hydrophobe, l'adhésion est moins favorisée. Cette différence mesure le côté anti-adhésif des films d'oxyde de zinc car le ZnO endommage la paroi cellulaire bactérienne par interaction électrostatique entre particule à la surface spécifique de films mince de ZnO et les surfaces cellulaires et par la production d'espèces d'oxygène réactives [22]. ZnO en particulier a été très prometteur dans la réduction des infections en raison de ses propriétés antimicrobiennes inhérentes. Ces propriétés ont été prouvées pour être améliorées lorsque les particules sont à l'échelle nanométrique [23]. Le mécanisme de l'activité antibactérienne observée par les particules d'oxyde de Zinc n'est pas complètement compris, plusieurs études ont suggéré deux mécanismes possibles : la production de niveaux accrus Des espèces réactives d'oxygène (ROS) telles que les radicaux hydroxyles et l'oxygène unique, et / ou l'accumulation des nanoparticules de ZnO dans le cytoplasme des cellules bactériennes provoquant une perturbation et une désorganisation des fonctions cellulaires et des membranes [24].

## V- Conclusion

Les films minces d'oxyde Zinc élaboré par la pulvérisation cathodique RF sous différentes puissances et avec différents pourcentages d'oxygène ont été caractérisés des différentes techniques. La diversité des résultats a montré l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés optiques, topographiques, structurales et physico-chimique.

De point de vue physico-chimique, la comparaison entre la surface du verre et la surface des films de ZnO a confirmé que :

- La surface du verre est hydrophile et la surface des films de ZnO est hydrophobe,
- La surface du verre est gouvernée par les force de coute portées (AB) et la surface des films de ZnO est gouvernée par les forces de courte portées (LW).

L'augmentation du pourcentage d'oxygène lors de l'élaboration des films minces d'oxyde de Zinc a provoqué une diminution de l'énergie de surface et une augmentation du degré de l'hydrophobicité.

La prédiction de l'adhésion bactérienne par l'approche thermodynamique et par la théorie de la suspension colloïdale a été bien vérifiée par des résultats expérimentaux. Ces résultats ont montré que les films minces d'oxyde de Zinc ont un pouvoir antiadhésif contre les cellules bactériennes de *S. aureus*.

## Références

- [1] P. Scherrer, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse (1918) 98-1918.
- [2] J. Tauc, A. Menthe, J. Non-Cryst. Sol., 8-10 (1972) 569.
- [3] M. Hezam, N. Tabet, A. Mekki, Thin Solid Films 4, 22 (2010).
- [4] C. J. Van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury, J. Colloid Interface Sci. 111, 378 (1986).
- [5] C. J. van Oss, M. K. Chaudhury, R. J. Good, Adv. Colloid Interface Sci. 18, 35 (1987).
- [6] Van Oss, C.J., Chaudhury, M.K., Good, R.J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. Chem. Rev : 1988, 88. 927-941.
- [7] Katsikogianni, M., Missirlis, Y.F. Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteria-materials interactions. European Cells and Materials : 2004, 8. 37-57.
- [8] An, Y.H., Friedman, R.J. Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterial surfaces. J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.) : 1998, 43. 338-348.
- [9] Speranza, G., Gottardi, G., Pederzoli, C., Lunelli, L., Canteri, R., Pasquardini, L., Carli, E., Lui, A., Maniglio, D., Brugnara, M., Anderle, M. Role of chemical interactions in bacterial adhesion to polymer surfaces. Biomaterials : 2004, 25. 2029-2037.
- [10] Scheuerman, T.R., Camper, A.K., Hamilton, M.A. Effects of substratum topography on bacterial adhesion. Col. Interf. Sci. : 1998, 208. 23-33.
- [11] Bunt, C.R., Jones, D.S., Tucker, I.G. The effects of pH, ionic strength and organic phase on the bacterial adhesion to hydrocarbons (BATH) test. Inter. J. Pharm. 1993, 99. 93-98.
- [12] Morra M, Cassinelli C (1997) Bacterial adhesion to polymer surfaces: A critical review of surface thermodynamic approaches. J Biomater Sci Polymer Edn 9: 55-74.
- [13] B.V. Deryagin, L. Landau, Acta Physicochem. URSS 14(1941) 633\_ 662.
- [14] C.J. van Oss, R.J. Good, M.K. Chaudhury, J. Colloid. Interf. Sci. 111 (1986) 378\_ 390.
- [15] H. Ohshima, T. Kondo, Biophys. Chem. 39 (1991) 191\_ 198.
- [16] H. Ohshima, Colloid. Surf. A 103 (1995) 249\_ 255.

- [17] R. Marsalek, Particle size and Zeta Potential of ZnO, APCBEE Procedia 9 (2014) 13–17.
- [18] Surachate Kalasina, Jeffrey Dabkowskic, Klaus Nüssleinb, Maria M. Santor, Colloids and surfaces B: Biointerfaces 76(2):489-95 · April 2010.
- [19] Satou, J., Fukunaga, A., Satou, N., Shintani, H., Okuda, K., 1988. Streptococcal adherence on various restorative materials. Journal of Dental Research. 67 588-591.
- [20] Taylor E, Webster TJ. Int J Nanomedicine. 6:1463–1473 2011.
- [21] Sawai J, Kawada E, Kanou F. J Chem Eng Jpn. 29(4):627–633 1996.
- [22] Touati D. Arch Biochem Biophys. 373(1):1–6 2000.
- [23] Lipovsky A, Tzitrinovich Z, Friedmann H, Applerot G, Gedanken A, Lubart R. J Phys Chem C.113(36):15997–16001 2009.
- [24] Applerot G, Lipovsky A, Dror R, et al. Adv Funct Mater. 19(6):842–852 2009.

**Chapitre IV : Elaboration et caractérisation  
de la membrane d'oxyde d'aluminium et la  
synthèse de nanofils de Bi-Te par voie  
électrochimiques**

## I- Introduction

Les membranes d'alumine anodique pore fabriquées par l'anodisation électrochimique de l'aluminium sont transformées en un matériau populaire, peu coûteux et très polyvalent pour des applications dans un large éventail de domaines tels que la tribologie de surface [1], la filtration [2], la catalyse [3], la bio Détection [4] et synthèse de modèles de nanostructures unidimensionnelles [5]. L'anodisation de l'aluminium dépend thermodynamiquement de la valeur du pH, qui est déterminée par le type d'électrolyte et la concentration, ainsi que par la température [6].

Dans ce travail nous avons utilisé la technique de double anodisation pour préparer des membranes d'alumine nanoporous afin de les utiliser pour la fabrication des nano fils par la méthode Template. Dans ce cadre, nous avons fait une étude physico-chimique par la mesure de l'angle de contact et le calcul de l'énergie de surface. Ainsi, nous avons utilisé le solvant diméthyle sulfoxide (DMSO) avec différentes concentrations (25%, 50%, 75% et 100%) pour mesurer le pouvoir d'absorption des pores de l'alumine nanoporous. Les propriétés morphologiques ont été étudiées par la microscopie électronique à balayage pour observer l'influence des conditions d'élaboration sur les membranes d'alumine.

## II- Elaboration et caractérisation des membranes d'alumine nanoporeuse.

### 1. Conditions expérimentales

#### 1.1. Substrat

##### 1.1.1. Nature des échantillons

L'aluminium employé est certifié de pureté 99.99%. Acquis sous forme de lingot, nous en avons extrait des plaques de 2 cm par 2 cm et d'épaisseur 2 mm. Les échantillons ont été nettoyés par ultrasons dans de l'acétone, rincés avec de l'eau distillée et ensuite recuits à 400 ° C pendant 3 h sous vide pour réduire le stress mécanique. Il est essentiel de remarquer que les échantillons ne présentent pas d'orientation cristallographique spécifique.

##### 1.1.2. Polissage

Nous avons vu dans la partie bibliographique que les imperfections surfaciques de l'aluminium ont une grande importance dans la phase d'initiation de la croissance de l'alumine. Il est donc primordial de préparer des échantillons dont la surface présente une rugosité minimale. Les feuilles sont électro-poli dans un mélange d'acide perchlorique et d'éthanol (1 : 4 v / v HClO<sub>4</sub>: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) à une tension constante de 15 V pendant environ 3 min à température ambiante.

## 1.2. Dispositif expérimental

Le montage est constitué de l'électrode de travail (aluminium) et d'une contre-électrode de graphite, d'un refroidisseur pour maintenir la température à une valeur donnée et d'un générateur de tension d'une gamme d'utilisation de +0 V jusqu'à +60 V.

## 1.3. L'électrolyte

La préparation des membranes d'alumine nanoporeuse effectuée par la technique de double anodisation a été réalisée dans une solution d'acide oxalique de concentrations 0,3 M.

## 1.4. Préparation des membranes d'alumine pour la cadastration par MEB

L'échantillon, placé dans la chambre de microscope, reçoit un flux important d'électrons qui donne lieu à des phénomènes de charges sur la surface. Ces charges sont dissipées à travers la porte échantillon, constitué généralement d'un métal conducteur, si l'échantillon est conducteur. Pour un échantillon non conducteur, c'est le cas des membranes d'alumine, la surface bombardée par les électrons se charge induisant des artefacts (déplacements d'image, zébrure d'images). L'observation de ce type d'échantillons (isolants d'un point de vue électrique) s'effectue en déposant une fine couche d'or, de platine ou de carbone, transparente aux électrons. Dans notre cas nous avons procédé à une métallisation par du carbone pour observer l'état de surface des couches poreuses.

## 1.5. Anodisation en milieu acide oxalique

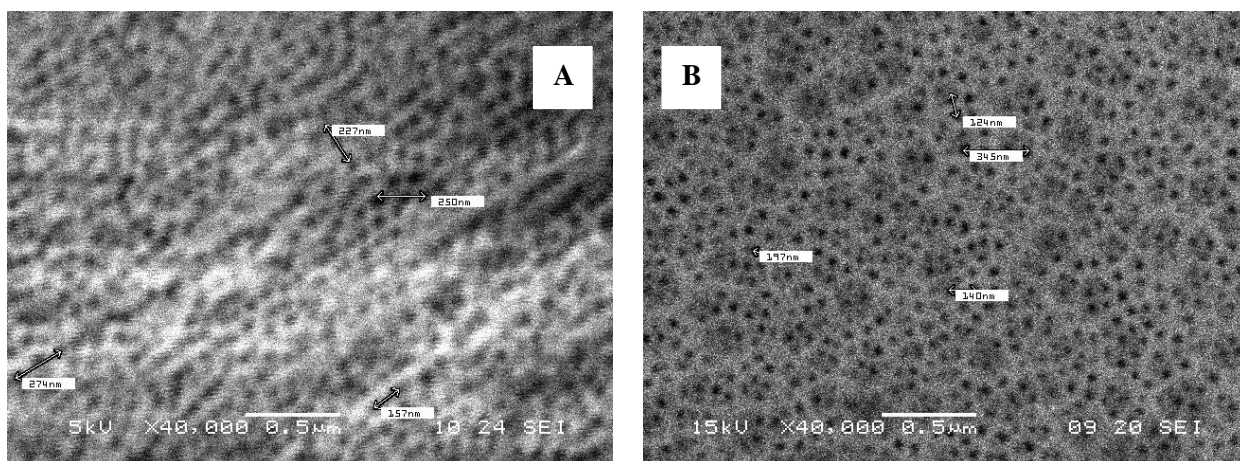
La première anodisation a été effectuée dans de l'acide oxalique 0,3 M à une température de 8 °C et une tension fixe de 40 V. Après la première anodisation, l'échantillon a été trempé dans une solution de mélange (0,4 M  $H_3PO_4$  + 0,2 M  $H_2CrO_4$ ) à 30 °C pendant 5 h pour enlever le film poreux formé. La deuxième anodisation a été portée à une tension de 40 V à 8 °C dans de l'acide oxalique 0,3 M. Les pores ont ensuite été agrandis en utilisant un  $H_3PO_4$  à 5% de concentration en masse à 30 °C pendant 30 min. La première et la deuxième anodisation ont duré respectivement 3 h et 8 h. Les courbes (courant en fonction du temps) de la 2<sup>ème</sup> anodisation ont été enregistrées par un ampèremètre commandé par ordinateur. Ces courbes ont été utilisées pour surveiller le processus d'anodisation ainsi que pour analyser le mécanisme de croissance.

## 2. Caractérisation par MEB

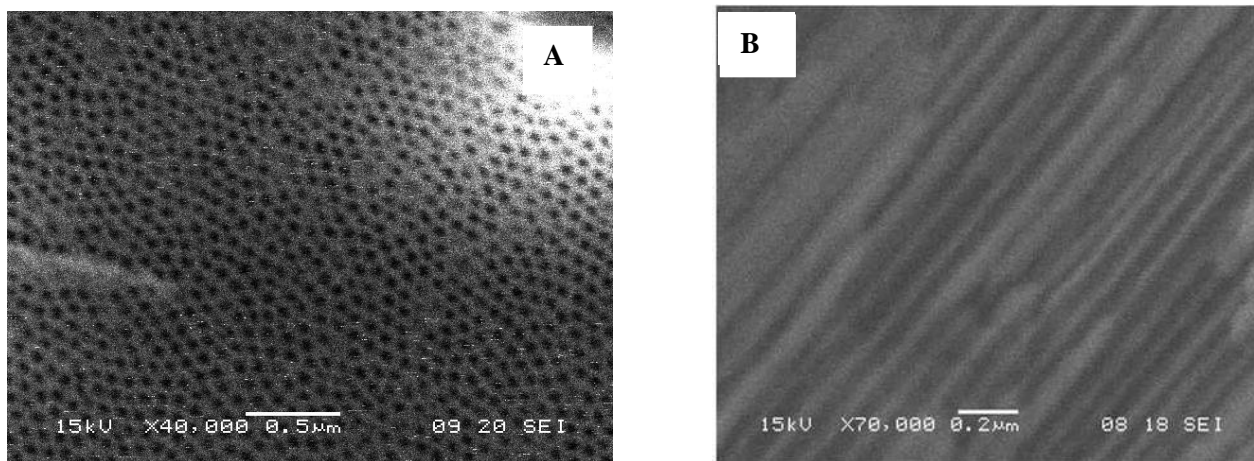
Les figures IV.1 et IV.2 présente les micrographies MEB obtenues les membranes d'alumine nanoporeuse sous une tension 40 V à 8 °C dans l'acide oxalique de concentration 0.3

M. Ces micrographies mettent bien en évidence l'influence des conditions d'anodisation sur la morphologie surfacique et transversale des membranes d'alumine.

Les clichés MEB obtenus (figure IV.1 A) révèlent bien la formation de la structure poreuse d'alumine. Après la dissolution chimique dans une solution de de mélange (0,4 M  $H_3PO_4$  + 0,2 M  $H_2CrO_4$ ) le film poreux formé a été bien enlevé ce qui présenté dans la figure (IV.1 B). Les images MEB présentées dans la figure IV.2 montrent bien que la structure d'alumine obtenue est bien ordonnée et les pores sont distribués dans un arrangement presque hexagonal.



**Figure IV.1 :** Images MEB de membrane d'alumine élaborée à 40 V dans l'acide oxalique 0.3 M à 8 °C. A : 1<sup>ère</sup> anodisation, B : Dissolution chimique.



**Figure IV.2 :** Images MEB de la membrane d'alumine élaborée à 40 V dans l'acide oxalique 0.3 M à 8 °C. A : 2<sup>ème</sup> anodisation, B : coupe transversale.

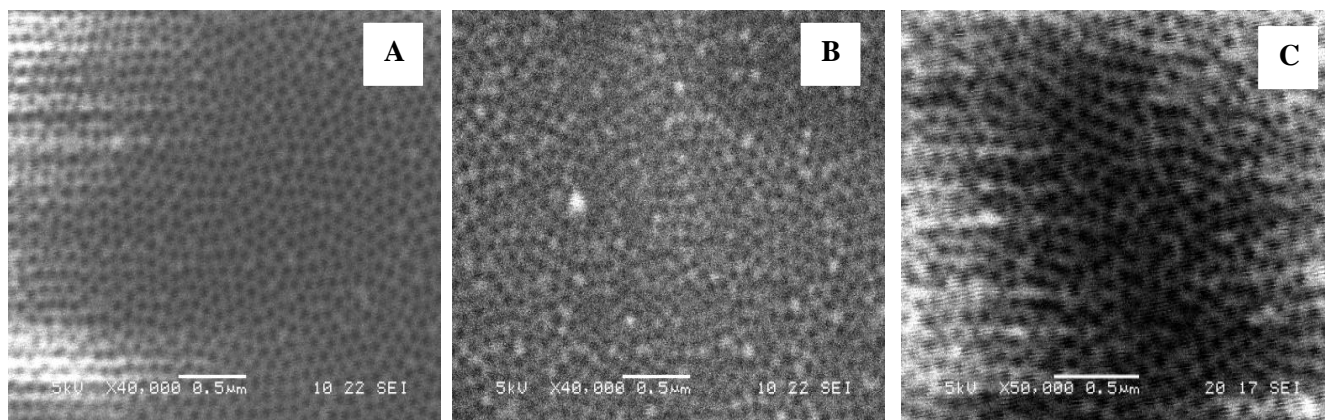
### 3. Influence des conditions d'élaboration sur la morphologie des membranes d'alumine

#### 3.1. Influence de la température

La figure IV.3 présente la morphologie de la membrane d'alumine nanoporeuse élaborée sous une tension 40 V et une concentration de 0.3 M de l'acide oxalique à différentes valeurs de température (8, 16 et 28 °C). La variation de la température à changer la structure morphologique



de la membrane. A une température d'anodisation 8 et 16 °C la structure des pores de la membrane est bien ordonnée, tandis que la température augmente jusqu'à 28 °C les pores sont élargis et la structure a perdu l'arrangement hexagonal. Ce qui signifie que la température présente une influence sur la structure des membranes d'alumine nanoporeuse. Dans la technique de double anodisation de l'aluminium l'augmentation de la température dissout l'alumine trop vite dans l'acide.



**Figure IV.3 :** Images MEB de la membrane d'alumine élaborée à 40 V dans l'acide oxalique 0.3 M. A : 8 °C, B : 16 °C et C : 28 °C.

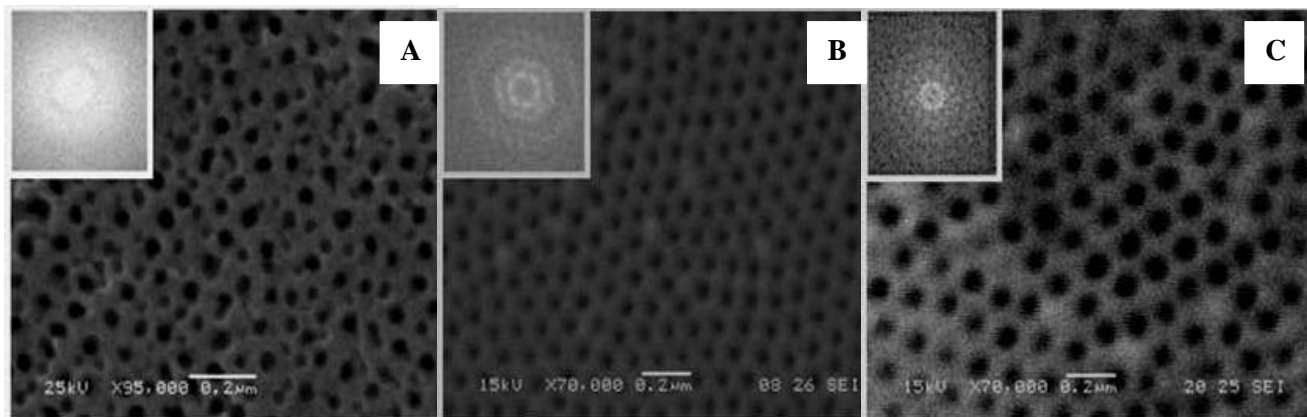
Les images MEB différents échantillons d'aluminium anodisé présentées dans la figure IV.4 révèlent bien la formation de la structure poreuse d'alumine pour les différents potentiels d'anodisation néanmoins l'auto-organisation des pores, leur arrangement hexagonal ainsi que leurs diamètres changent en fonction du potentiel.

Pour une tension de 30V figure IV.4-A, les pores ne semblent pas avoir une bonne distribution. En effet, cette membrane présente des pores plus au moins circulaires et sont distribués d'une manière moins uniforme. Par ailleurs, l'image MEB met bien en évidence le désordre dans les pores ainsi formés. On peut dire dans ce cas que les pores présentent les défauts d'arrangement.

A une tension de 40 V (figure IV.4-B), la structure de la membrane d'alumine obtenue est hautement ordonnée, les pores sont distribués dans un arrangement hexagonal très régulier et une porosité très ordonnée, avec des pores bien circulaires et leurs arrangements ne présentent aucun défaut.

La membrane d'alumine obtenue à 55 V (figure IV.4-C) présente une configuration de pores avec des défauts d'arrangement. Les pores obtenus sont assez larges et sont distribués d'une

manière aléatoire comparativement à ceux de la membrane synthétisée à 40 V. on note également que la géométrie des pores n'est pas systématiquement circulaire.



**Figure IV. 4 :** Images MEB de la membrane d'alumine élaborée dans l'acide oxalique 0.3 M à 8 °C sous différentes tensions. A : 30 V, B : 40 V et C : 55 V.

A l'issue de l'analyse morphologique précédente, on peut dire que la croissance d'une couche d'alumine nanoporeuse est fortement influencée par les paramètres d'anodisation, en l'occurrence le potentiel. En effet, dans l'acide oxalique, la tension de 40 V demeure la valeur optimale pour laquelle l'obtention de la structure d'alumine hautement ordonnée est possible. Au-delà de 40 V, la structure d'alumine a tendance à se désordonner. Les pores s'élargissent et perdent souvent leurs géométries circulaires, ce qui est le cas de l'échantillon anodisé à 55 V. A priori, nos résultats sont en accord avec ceux publiés dans la littérature [6-11].

Les caractéristiques courant en fonction du temps sont présentées dans la figure IV.5. Le courant d'anodisation mesurée pour trois potentiels (30, 40 et 55 V) au cours de la seconde anodisation dans l'acide oxalique 0,3M et 8 °C présente trois régions différentes (A1, A2 et A3).

Dans la région A1, on observe une forte diminution de la densité de courant pour les potentiels appliqués. A ce stade initial, une couche barrière d'oxyde est ainsi formée sur la surface d'aluminium.

Dans la région A2, les formes des courbes courant-temps présentent la même allure pour chaque potentiel. C'est à ce stade que la dissolution de la couche barrière est initiée.

Dans la région A3, la valeur du courant est plus au moins constante pendant la deuxième anodisation sous les potentiels 30 et 40 V et on observe une oscillation pour 55 V.

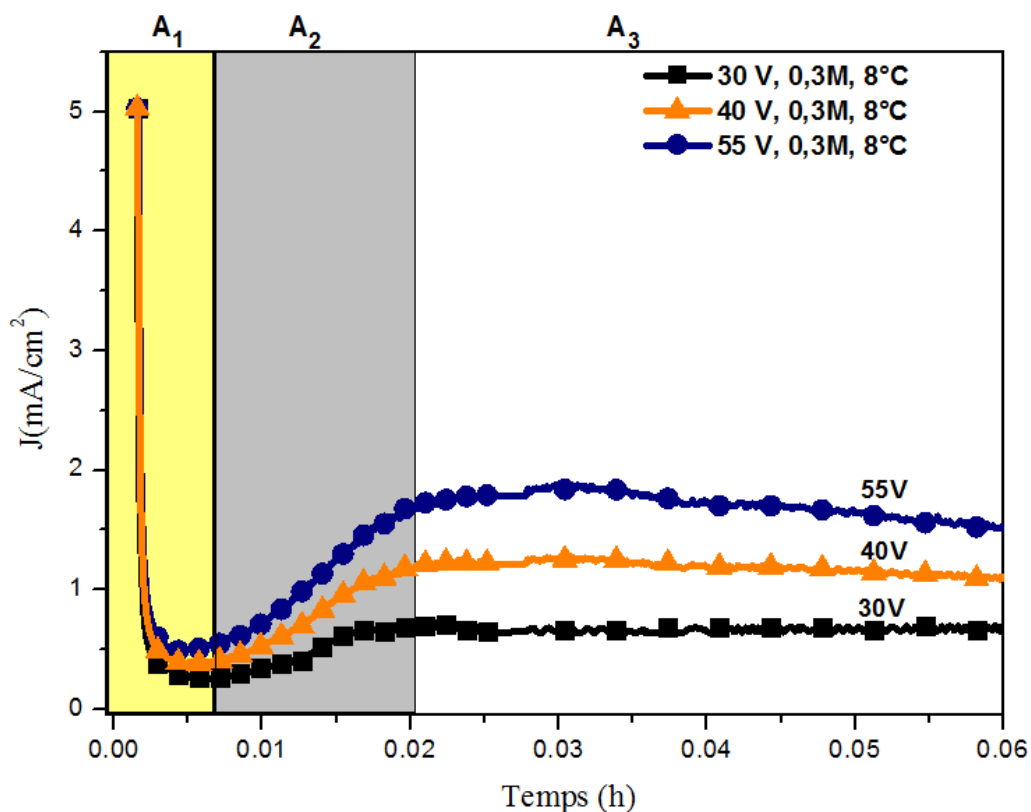


Figure IV.5 : Variation de la densité de courant en fonction du temps pour différents potentiels d'anodisation.

#### 4.1. Mesure de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact permet de calculer l'énergie de surface de la membrane d'alumine. Dans cette étude, nous avons caractérisé par mesure de l'angle de contact la surface de l'aluminium et de l'alumine poreuse obtenue à partir des différentes étapes d'anodisation.

Les liquides choisis couvrent une large gamme de tensions superficielles. Certains sont apolaires (le diiodométhane et le 1-bromonaphtalène) et d'autres polaires (l'eau, le formamide et diméthylsulfoxyde (DMSO)). Nous avons utilisé aussi différentes concentrations de DMSO (25%, 50%, 75% et 100%) pour établir la cinétique de l'angle de contact.

La figure IV.6 montre les caractéristiques de l'angle de contact mesuré dans chaque étape de l'anodisation par les différents liquides (Eau, Formamide, Diiodomethane et DMSO). La surface de l'aluminium électro-poli présente un caractère hydrophobe ( $\theta_{\text{eau}} > 65^\circ$ ), après la première anodisation et la formation de la couche d'alumine la surface de la membrane d'alumine est devenue hydrophile ( $\theta_{\text{eau}} < 65^\circ$ ), cette transition hydrophobe / hydrophone a été mis en évidence grâce au changement de l'état de surface. Après la dissolution chimique la surface de la membrane est devenue hydrophobe, ce résultat peut être expliqué par le changement de l'état

morphologique et de la rugosité de surface, ce qui lui a attribué un caractère répulsif. Après la deuxième anodisation et la formation des pores, l'angle de contact de la goutte d'eau mesurée sur la surface de la membrane est inférieur à  $65^\circ$ , c'est-à-dire que cette surface est devenue hydrophile. L'existence d'une densité importante des pores présentée à la surface de la membrane a changé son pouvoir répulsif.

## 4.2. Cinétique de l'étalement

Les expériences ont été réalisées par la méthode de la goutte posée. Nous avons noté la présence d'une réactivité sensible entre le liquide et le substrat. La cinétique de l'étalement de la goutte a été effectuée sur la membrane d'alumine nanoporeuse anodisée sous un potentiel de 40 V dans une solution de 0.3 M d'acide oxalique.

La figure IV.7 présente la cinétique d'étalement obtenue pour cette membrane en utilisant l'eau et le DMSO. Il est difficile d'identifier clairement sur la courbe (angle de contact en fonction du temps) les différents régimes d'étalement. Ceci est probablement dû aux perturbations survenues au cours de l'expérience (formation de bulles, dissymétrie de la goutte...). On constate tout d'abord que l'angle de contact initial de la goutte d'eau et de DMSO est de  $53^\circ$  tandis que l'angle de contact final à  $t = 4$  seconde de la goutte d'eau et de DMSO est respectivement de  $44^\circ$  et  $35^\circ$ .

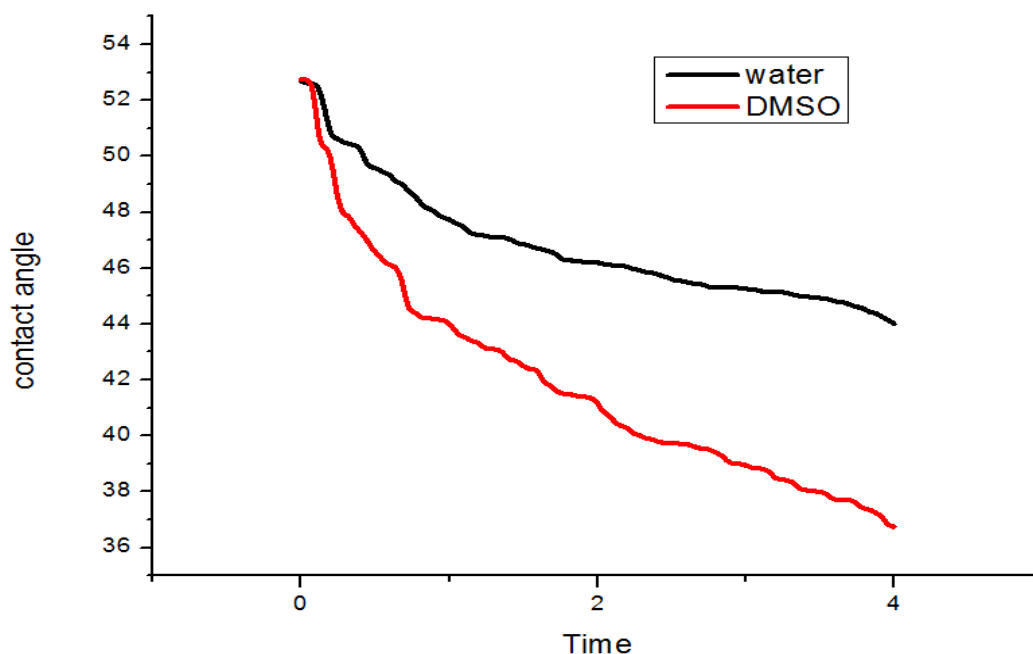
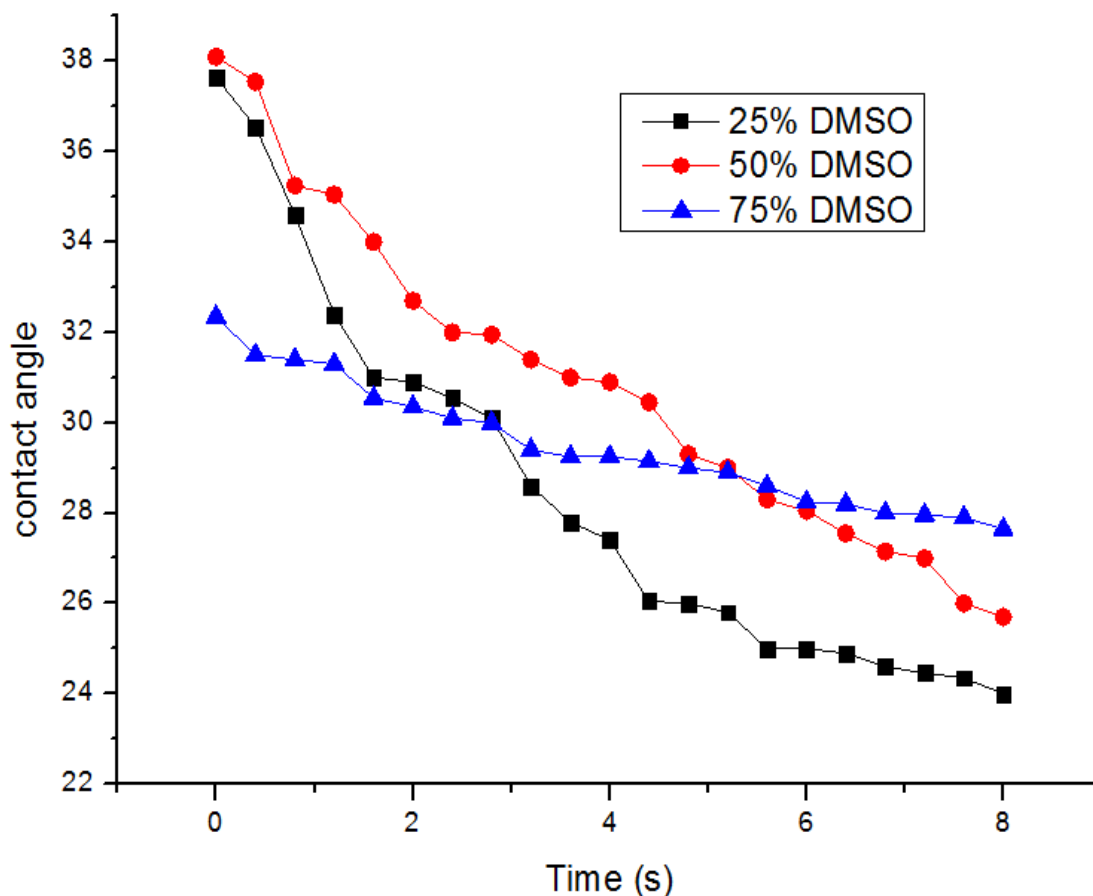


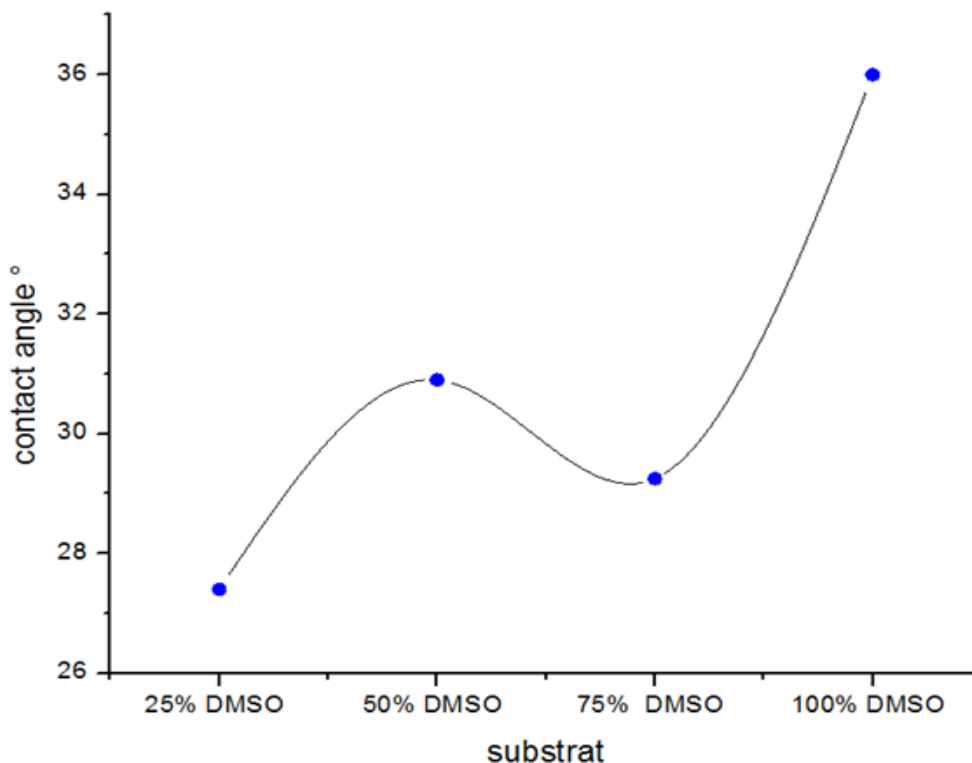
Figure IV. 7 : cinétique de l'étalement sur la surface de l'alumine poreuse en utilisant l'eau et le DMSO.

La figure IV.8 présente la cinétique d'étalement des gouttes de DMSO à différentes concentrations (25%, 50% et 75%). On remarque que l'angle de contact initial des gouttes de DMSO à différentes molarités est respectivement  $37.8^\circ$ ,  $38^\circ$  et  $32.4^\circ$  pour 25%, 50% et 75% de DMSO. Alors que, la valeur de l'angle de contact finale à  $t = 4$  seconde des gouttes de 25 %, 50% et 75% de DMSO est respectivement  $23.7^\circ$ ,  $25.2^\circ$  et  $28^\circ$ . A partir de ces résultats, on peut dire que la concentration 25 % de DMSO possède un pouvoir de remplissage des pores plus que les autres concentrations (50% et 75% de DMSO).



**Figure IV. 8 :** cinétique de l'entablement sur la surface de l'alumine poreuse en utilisant l'eau et le DMSO.

Les valeurs d'angle de contact à l'équilibre des gouttes de DMSO de différentes molarités sont présentées dans la figure IV.9. La concentration 25% de DMSO présente les valeurs minimales de l'angle de contact, tandis que la concentration 100% de DMSO présente la plus grande valeur d'angle de contact. On peut dire les pores ont bien remplie pour une concentration de 25% de DMSO.



*Figure IV.9 : Mesure de l'angle de contact à l'équilibre sur la surface de l'alumine poreuse en utilisant l'eau et le DMSO.*

### 4.3. Calcul de l'énergie de surface

De la même manière que précédemment (chapitre III), Les énergies de surfaces de la membrane d'alumine élaborés sous 40 V dans une solution d'acide oxalique de concentration 0.3 M ont été déterminées à partir des mesures d'angle de contact de gouttes de différents liquides sur la surface de la membrane pendant les étapes d'anodisation, en utilisant la théorie acide-base décrite par Van Oss (cf. chapitre III).

La figure IV.10 présente la différence des valeurs de l'énergie de surface durant les étapes d'anodisation de l'aluminium. La surface de l'aluminium possède une composante dispersive très élevée devant la composante polaire (acide-base), cette composante représente 95.11% de l'énergie totale, tandis que la composante polaire ne représente que 4.89% de l'énergie totale. Alors, la surface de l'aluminium présente un aspect dispersif et elle est gouvernée par les forces de longue portée. Après la première anodisation, l'énergie de surface calculée sur la surface de l'alumine possède une composante polaire assez importante et elle représente 31.53% de l'énergie totale. La composante dispersive représente 68.47% de l'énergie totale, on peut dire qu'après la première anodisation de l'aluminium la surface de l'alumine obtenue est gouvernée par les deux

forces, de longue et de courte portée. La valeur de l'énergie de surface a été diminuée après la deuxième anodisation, la composante dispersive est très importante devant la composante polaire et sa valeur représente 90.24% de l'énergie totale. On peut dire que la surface de l'alumine obtenue après la deuxième anodisation a présenté un comportement dispersif dû à l'influence du changement topographique de la surface et la formation des pores.

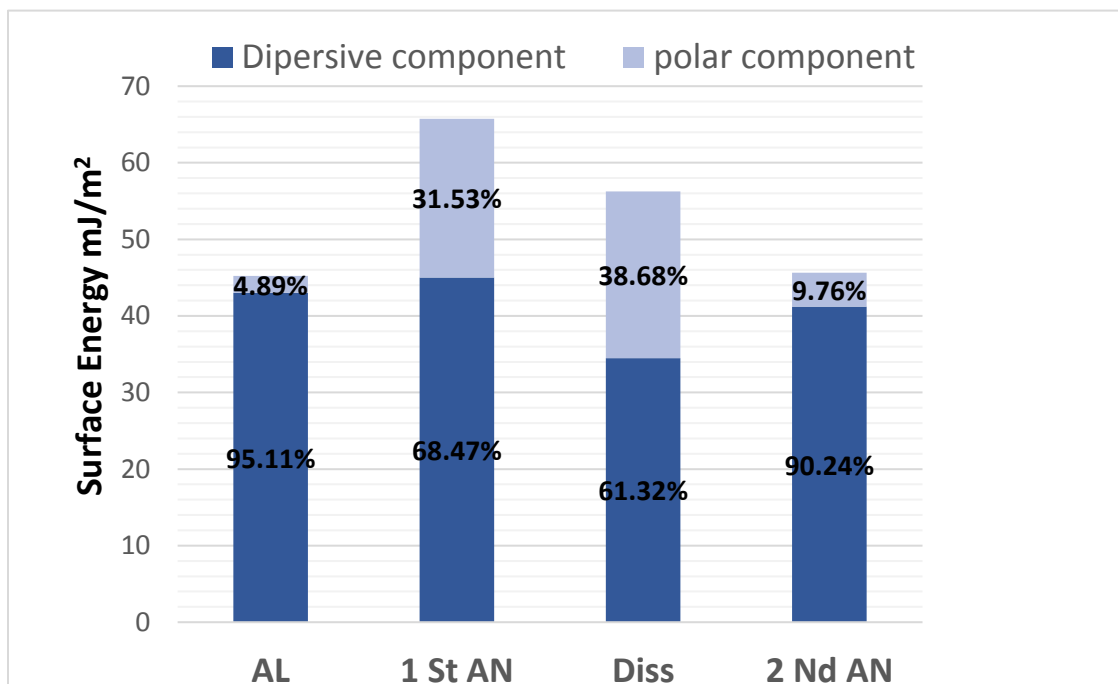


Figure IV. 11 : Composante de l'énergie de surface (LW et AB) de l'alumine pendant les étapes d'anodisation.

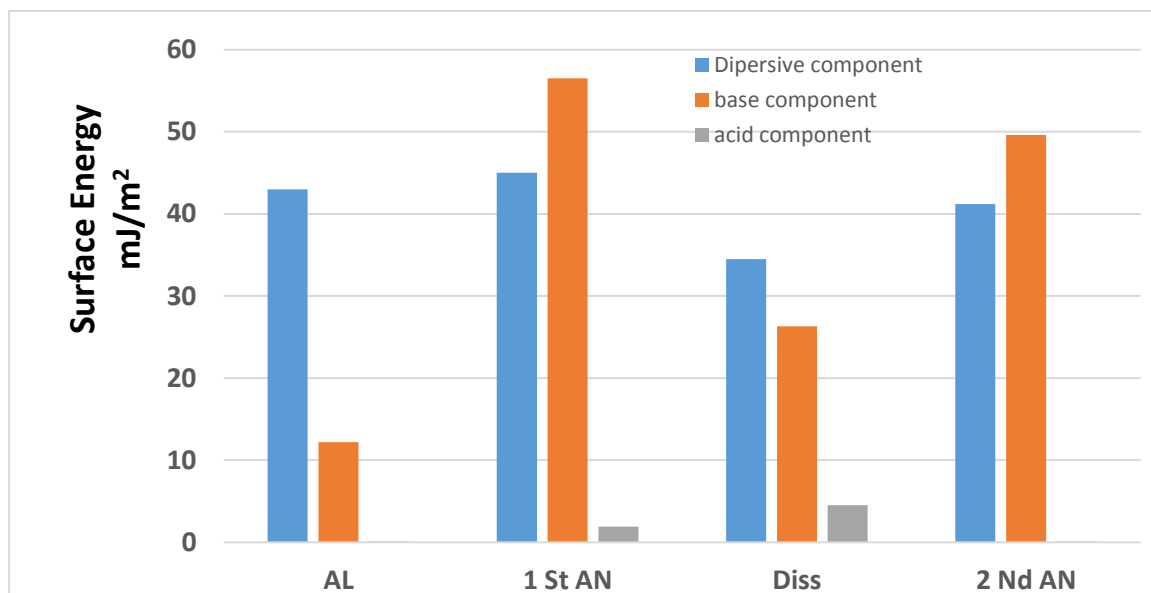
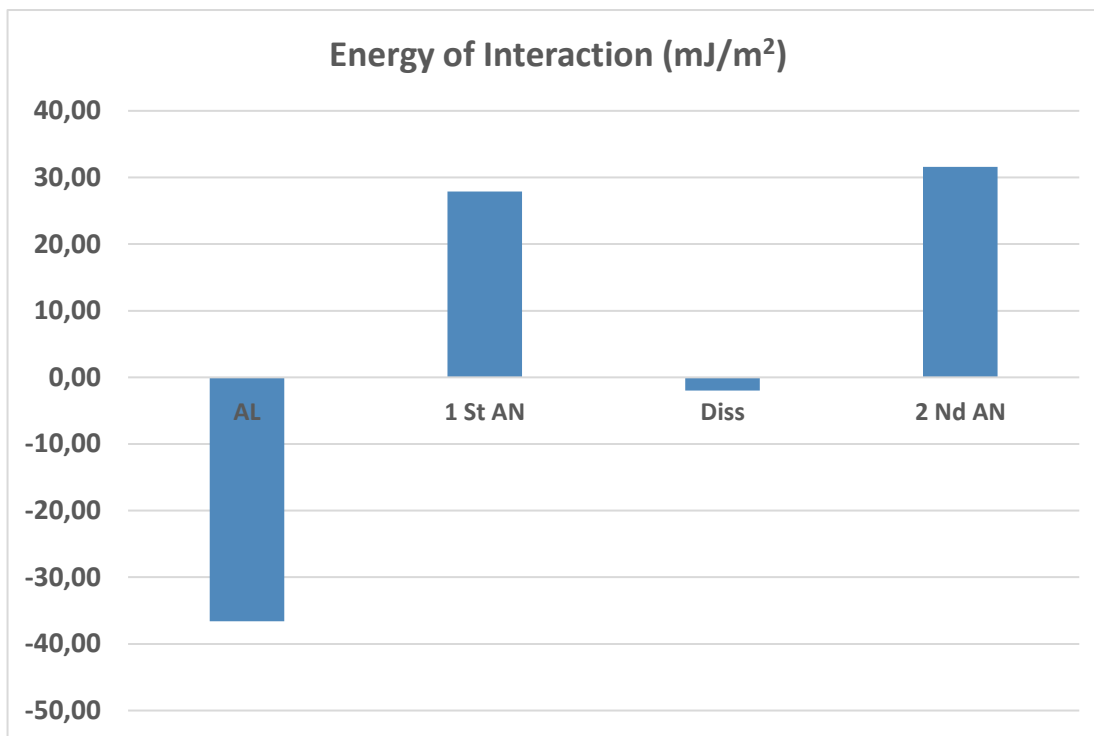


Figure IV. 10: Composante de l'énergie de surface (dispersive, acide et base) de l'alumine pendant les étapes d'anodisation.

De plus, la surface de l'alumine après la première et la deuxième anodisation possède une composante base très élevée par rapport à la composante dispersive et acide (figure IV.11). On peut dire que la membrane d'alumine a présenté un caractère accepteur d'électron tandis que la surface de l'aluminium est toujours dispersive.



*Figure IV.12 : Energie d'interaction de l'alumine pendant les étapes d'anodisation.*

Le calcul de l'énergie d'interaction révèle le caractère hydrophobe/hydrophile de la surface étudiée. La figure IV.12 montre que la surface de l'aluminium est hydrophobe, alors que la surface de l'alumine poreuse est hydrophile. Par conséquent, l'aluminium présente un comportement répulsif et la surface de l'alumine présente un comportement attractif.

### III- Elaboration et caractérisation des nanofils Bi-Te

#### 1. Electrodeposition des nanofils Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Pour réaliser les nanofils Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, nous avons utilisé les membranes d'alumine nanoporeuses. La préparation et la caractérisation de ces membranes ont fait l'objet de la première partie de ce chapitre. Ces membranes constituent alors une matrice nanostructurée, qui joue le rôle d'un moule lors de la fabrication de nanofils. C'est un élément déterminant, qui influence directement les caractéristiques des nanofils, notamment, leurs tailles, leurs morphologies et



également leur organisation. Pour réussir une synthèse d'un dépôt sous forme de nanofils, il est indispensable de réussir la fabrication de supports d'alumine hautement ordonnés.

### 1.1. Métallisation

Les membranes d'alumines nano-poreuses sont isolantes, donc afin de réaliser des dépôts de nanofils par électrodéposition, il est nécessaire de métalliser une des faces de la membrane pour la rendre conductrice. Dans notre cas ceci a été effectué en déposant une fine couche d'or ou d'argent par pulvérisation cathodique. Les faces métallisées de la membrane ont été par la suite collées sur des plaquettes. L'ensemble est ensuite enrobé à l'aide d'un scotch isolant pour délimiter la surface active de la membrane servant comme cathode.

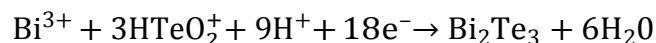
### 1.2. Dispositif expérimental

Pour réaliser le dépôt électrochimique de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sous forme de nanofils sur la membrane d'alumine nano-poreuse par la méthode « template », nous avons opté pour le mode potentiostatique. Le montage du dépôt électrochimique se compose d'une électrode de travail constituée d'une couche d'or pulvérisée sur l'une des faces de la membrane, d'une électrode de référence au calomel saturé (E.C.S.), et d'une contre électrode en platine. L'élaboration des nanofils de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est réalisée sous une tension -150 mV/ECS entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Les étapes de fabrication des nanofils par la méthode template sont résumées dans la figure V.4.

### 1.4. Electrolyte

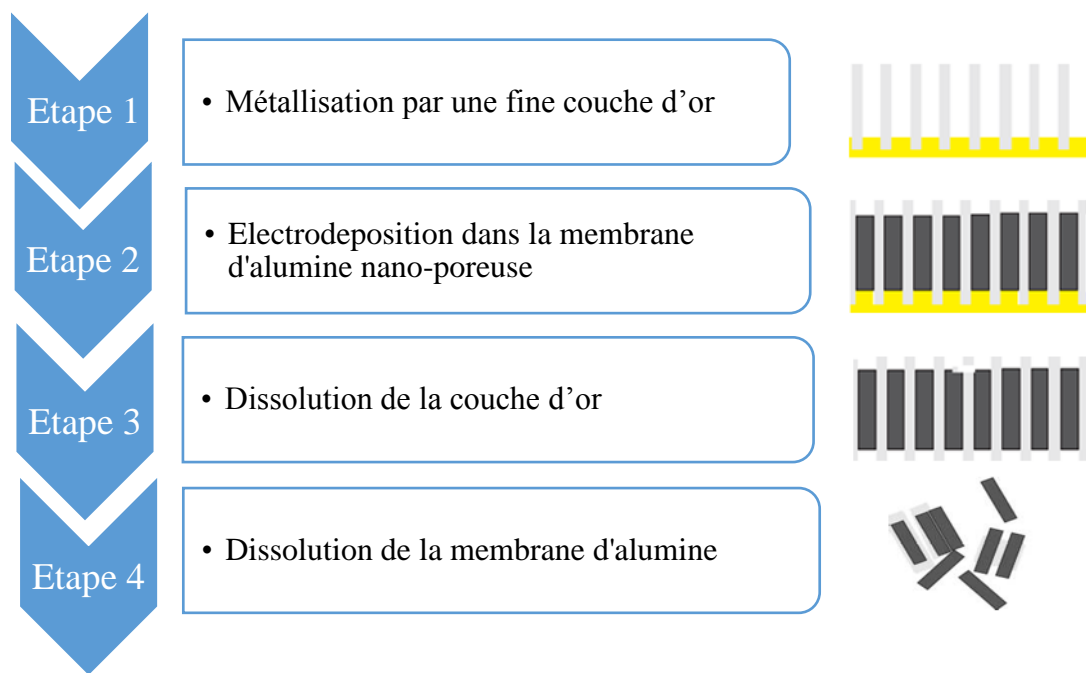
La solution électrolytique était constituée de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et de  $\text{TeO}_2$  dissous dans 1 M de  $\text{HNO}_3$ . D'après la mesure de l'angle de contact et le calcul de l'énergie de surface sur les membranes d'alumine nano-poreuse, l'étude de la cinétique d'étalement a montré le pouvoir de remplissage des pores du diméthylsulfoxyde (DMSO). Dans cette expérience, nous avons ajouté à la solution électrolytique le DMSO. Le pH de la solution a été maintenu à environ  $\text{pH} = 1$ .

La solution électrolytique de tellure de bismuth obtenue est de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{Bi}^{3+}$  et  $5 \cdot 10^{-3}$  M en  $\text{Te}^{4+}$  en milieu acide nitrique de concentration 1 M et DMSO (50% v / v). La formation du dépôt est donnée par la réaction électrochimique suivante :



### 1.5. Etapes de synthèse des nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Les étapes de la fabrication des nanofils de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  sont présentées dans la figure suivante :



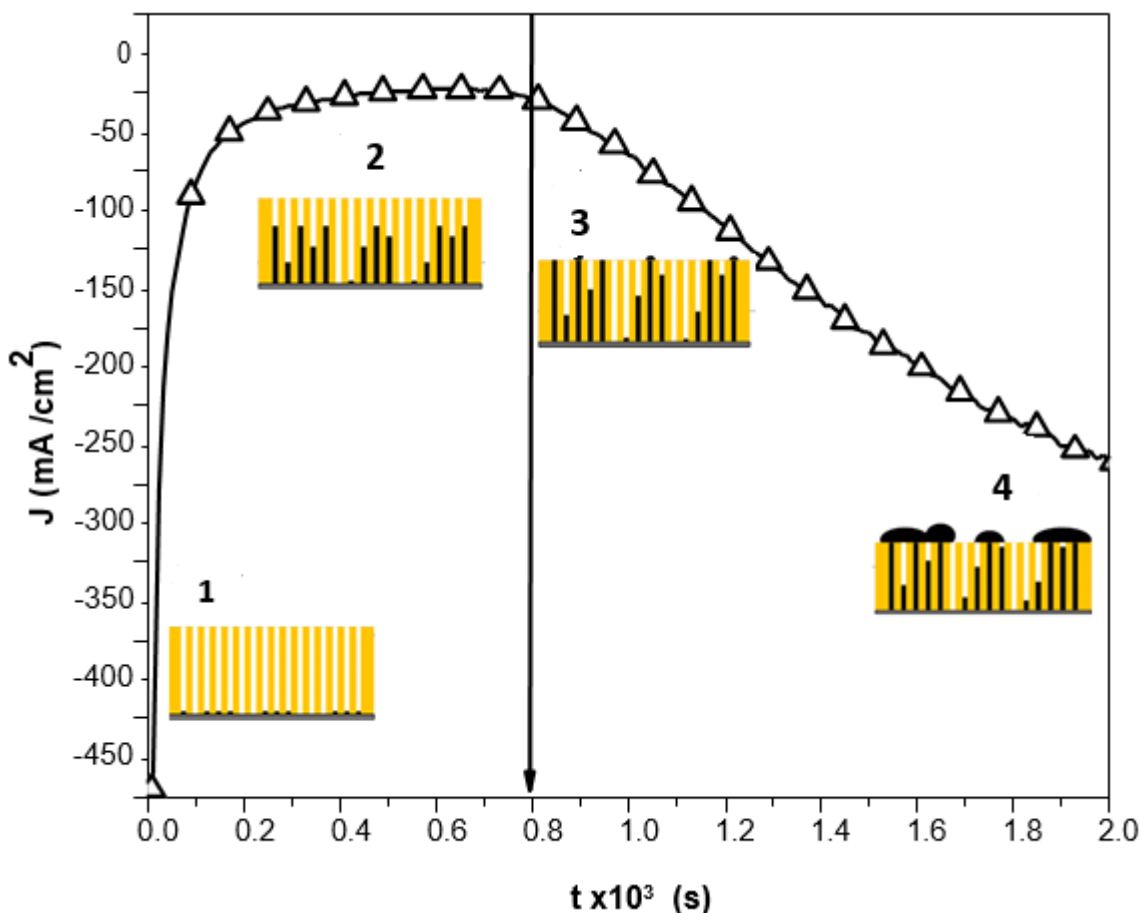
*Figure IV.13 : Etapes de fabrication des nanofils sur la membrane d'alumine.*

## 2. Chronopotentiométries

Afin de compléter notre étude, nous avons effectué Un chronoampérogramme typique de synthèse des nanofils  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dans des membranes d'alumine en milieu acide nitrique de concentration 1 M. Un essai a été effectuée pour un potentiel de dépôt fixe de  $-0.150\text{V}/\text{ECS}$  pour une durée de dépôt estimée à 30 min. Le chronoampérogrammes caractéristique obtenu est représenté sur la figure IV.14.

La description des mécanismes de remplissage observables sur cette figure est la suivante : à l'étape 1, les pores sont vides et la nucléation n'a pas encore débutée. L'imposition d'une surtension va entraîner l'initiation de celle-ci et ainsi la croissance des nanofils.

Ensuite, la concentration des espèces interfaciales diminue entraînant une chute du courant jusqu'à stabilisation à l'intensité imposée par le transport de matière (courant stationnaire), c'est le début de l'étape 2. Durant cette étape, il y a croissance des nanofils à l'intérieur des pores. Lorsque les premiers pores sont complètement remplis, la surface active augmente ce qui entraîne une élévation du courant (Etape 3). L'étape 4 décrit une croissance tridimensionnelle jusqu'à l'obtention d'un film recouvrant la surface de la membrane hôte, avec une surface active stable impliquant un palier en courant.

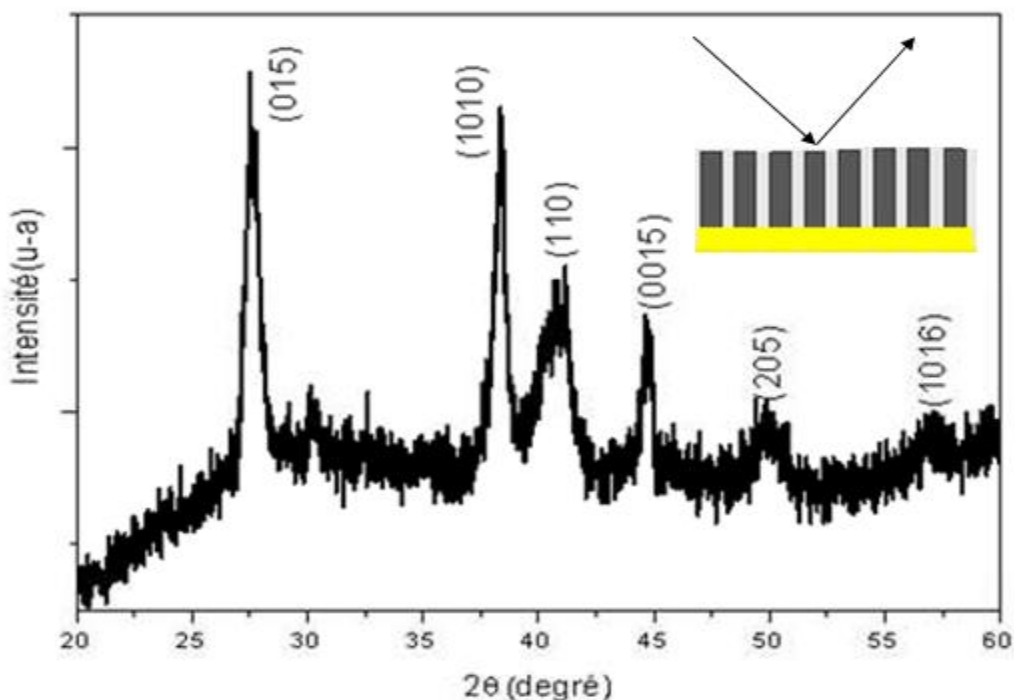


**Figure IV.14 :** Chronoampéromètre d'une synthèse de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  réalisée en milieu acide nitrique 1M (DMSO/Eau 50% v/v),  $E = -0.150 \text{ V/E.C.S.}$

### 3. Caractérisation structurale des nanofils de $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Pour mettre en évidence la structure cristalline des nanofils  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , nous avons effectué une caractérisation structurale par diffraction de rayons X sur les fils encore dans la membrane. Le spectre de diffraction obtenu est schématisé sur la figure IV.15. Le relevé des spectres de diffraction des rayons X a été réalisé en  $\theta/2\theta$  et La radiation utilisée étant la raie  $\text{CuK}\alpha = 1.541$ .

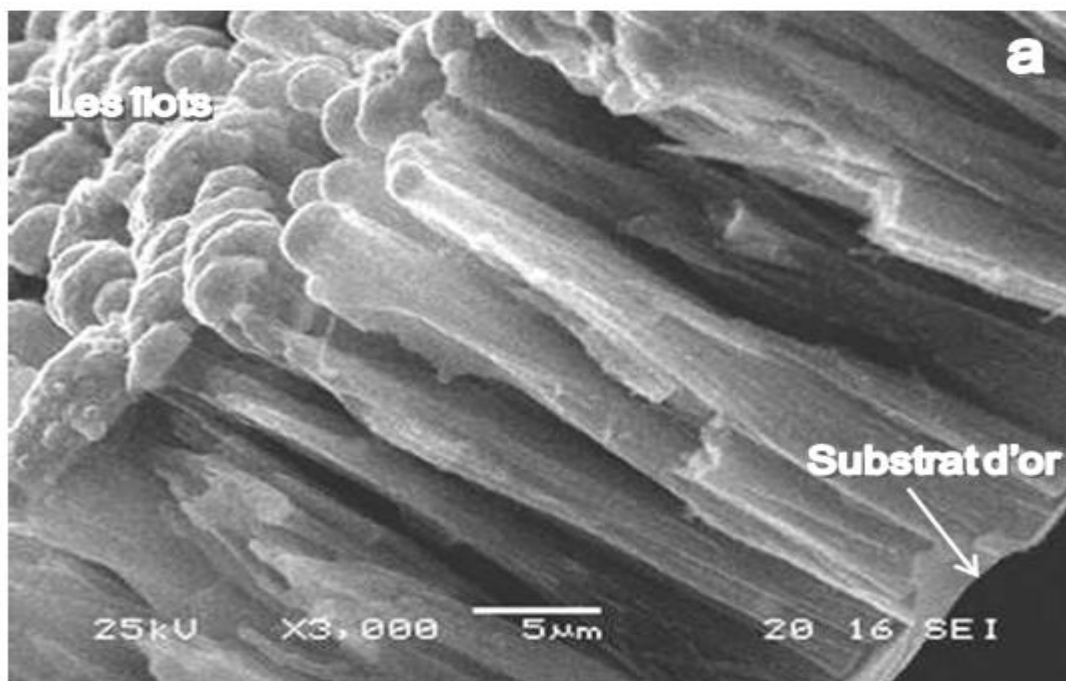
Aucune phase secondaire n'a été observée dans la limite de détection de la méthode DRX., On note que le dépôt se texture préférentiellement selon la direction (015) (le pic le plus intense). Les résultats de notre étude sont largement comparables à ceux évoqués dans la littérature [12-14].



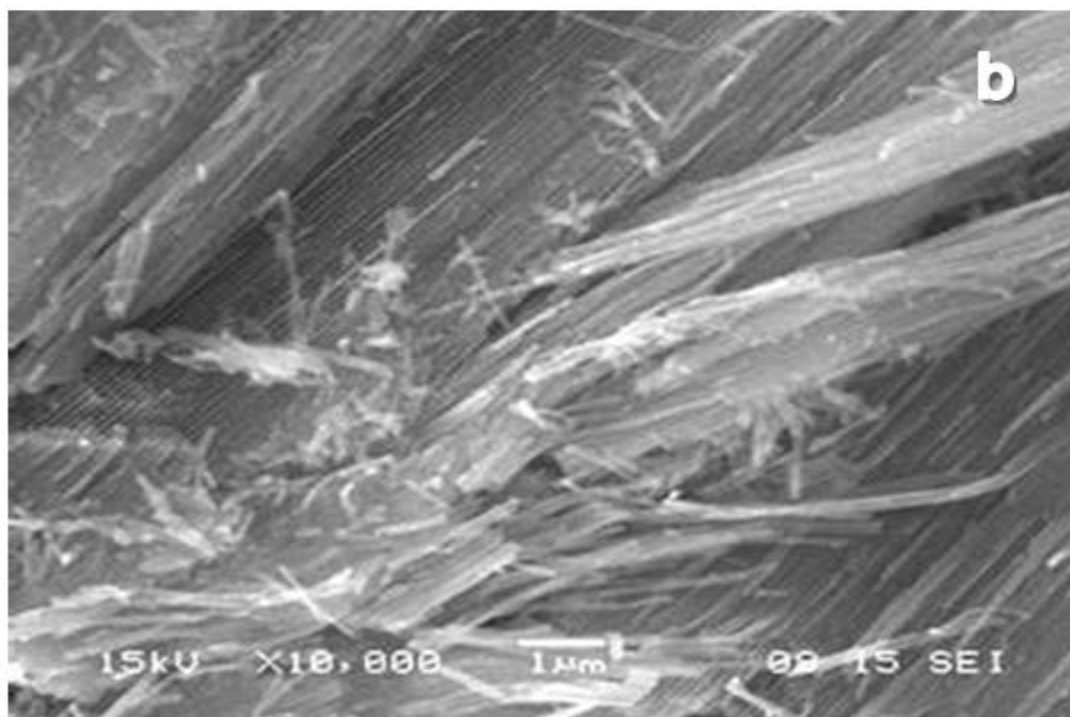
**Figure IV. 16 :** Chronoampérogramme d'une synthèse de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  réalisée en milieu acide nitrique 1M (DMSO/Eau 50% v/v),  $E = -0.150 \text{ V/E.C.S.}$

#### 4. Caractérisation morphologique et physicochimique

Afin de visualiser la qualité des nanofils électrodéposés, nous avons effectué des observations au MEB. Cette analyse a été effectuée sur les nanofils enchevêtrés dans la matrice d'alumine. Les figures IV.16 et IV.17 illustrent les images obtenues en vue transverse. Pour visualiser la morphologie des nanofils à l'intérieur des pores, la membrane d'alumine a été coupée. L'image présentée dans la figure IV.16 montre l'apparition des nanofils de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  enrobés dans la matrice d'alumine. De plus, elle montre clairement le débordement des nanofils de la membrane en formant des îlots à la surface. Sur la figure IV.17, on remarque que les nanofils ont une forme cylindrique et leur est uniforme sur toute la longueur des nanofils.



*Figure IV.18: Micrographe de débordement des nanofils de la membrane et formation des îlots.*



*Figure IV.17 : Micrographe des nanofils de Bi-Te à l'intérieur de la membrane d'alumine.*

## IV- Conclusion

Il ressort de cette étude est consacrée à l'élaboration et la caractérisation de membranes d'alumine nanoporeuses et la croissance des nanofils Bi-Te que :

- La croissance de l'oxyde d'aluminium est fortement influencée par le potentiel d'anodisation,
- Une structure d'alumine hautement ordonnée a été obtenue pour un potentiel de 40 V,
- La caractérisation physico-chimique notamment le calcul de l'énergie de surface a révélé que la membrane d'alumine nano-poreuse est hydrophile et sa surface est gouvernée par les forces de longue portée,
- L'utilisation du DMSO favorise le remplissage des pores de la matrice d'alumine.

## Références

- [1] Vojkuvka L.; Santos, A.; Pallarèse, J.; Ferré-Borrull, J.; Marsal, L. F.; Celis, J. P. Surf. Coat. Technol. 2012, 206, 2115.
- [2] Yang, S. Y.; Ryu, I.; Kim, H. Y.; Kim, J. K.; Jang, S. K.; Russell, T. P. Adv. Mater. 2006, 18, 709.
- [3] Liu, F.; Lee, J. Y.; Zhou, W. J. Small 2006, 2, 121.
- [4] Kumeria, T.; Losic, D. Nanoscale Res. Lett. 2012, 7, 88.
- [5] Lee, J.; Kim, J.; Hyeon, T. Adv. Mater. 2006, 18, 2073.
- [6] H. Masuda, K. Fukuda, Sci.268 (1995) 1466.
- [7] H. Masuda, M. Satoh, japanse J. Appl. Phys. 35, Part 2 , N° 1B (1996) L126.
- [8] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, Appl.Phys. Let. 71 (1997)2770.
- [9] C. Y. Liu, A. Datta, Y. L. Wang, Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 120.
- [10] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T.Tamamura, H. Masuda, J. Electrochem. Soc.(148)(4) (2001) B152.
- [11] S. Ono, M. Saito, H. Asoh, Electrochem. Solid State Lett. 7 (2004) B21.
- [12] Wang, W.L., C.C. Wan, and Y.Y. Wang, J. Phys. Chem. B, 110(26) (2006) 12974-12980.
- [13] Picht, O.,Growth and characterization of bismuth telluride nanowires. 2010, University of Heidelberg, Germany.
- [14] Li, L., et al., Nanotechnology, 17(6) ( 2006) 1706-1712.

## Conclusion générale

Le concept global de ce travail présenté dans ce mémoire est d'étudier l'effet des de la topographie et la composition chimique d'une surface peu rugueuse sur ses propriétés de l'énergie de surface. Les surfaces ont été caractérisées systématiquement par microscopie à force atomique, microscope électronique à balayage et diffraction des rayons X (XDR) avant de réaliser des mesures d'angle de contact.

Un ordre de grandeur de l'énergie de surface des films minces d'oxyde de Zinc et de la membrane d'oxyde d'aluminium a été obtenu en utilisant la théorie acide-base. La dispersion des valeurs obtenues est liée à l'incertitude de certains paramètres, comme par exemple les composantes de tension superficielle des liquides et les paramètres utilisés dans l'élaboration.

Plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées. Structuralement, les couches ont été analysées par DRX, morphologiquement par microscopie électronique et par la microscopie à force atomique et le goniomètre pour la mesure de l'angle de contact et le calcul de l'énergie de surface. Les caractéristiques optiques ont été relevées dans le domaine de longueurs d'ondes UV-Visible.

Au cours de ce travail, nous avons élaboré des couches minces d'oxyde de Zinc par la pulvérisation cathodique RF en faisant varier quelques paramètres dans le but de d'exporter plusieurs variétés topographiques. D'une part, nous avons fixé un taux d'oxygène de 30% en variant la puissance de pulvérisation (150, 200, 250 Watt). D'autre part, nous avons maintenu une puissance fixe de 100 Watt au cours de la pulvérisation cathodique en variant le pourcentage d'oxygène. Avec la caractérisation par la microscopie à force atomique nous avons trouvé que le changement des paramètres de la pulvérisation cathodique ont donné des couches mince de ZnO de topographie différentes.

Les films minces d'oxyde Zinc élaboré par la pulvérisation cathodique RF sous différentes puissances et avec différents pourcentages d'oxygène ont été aussi caractérisés des différentes techniques. La diversité des résultats a montré l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés optiques, topographiques, structurales et physico-chimique.

De point de vue structurale, les spectres de diffraction des rayons X ont présente une orientation préférentielle selon le plan (002) correspondant à  $2\theta \approx 34^\circ$  pour les films minces de ZnO élaborés dans les différentes conditions.

De point de vue physico-chimique, la comparaison entre la surface du verre et la surface des films de ZnO a confirmé que :



- La surface du verre est hydrophile, présente une interaction attractive et un caractère accepteur d'électron,
- La surface du verre est gouvernée par les forces de courte portée (AB),
- Les surfaces des films minces de ZnO sont hydrophobes et présentent une interaction répulsive.
- Les couches minces de ZnO sont gouvernées par les forces de courte portée
- L'augmentation du pourcentage d'oxygène lors de l'élaboration des films minces d'oxyde de Zinc a provoqué une diminution de l'énergie de surface et une augmentation du degré de l'hydrophobicité.

La prédiction de l'adhésion bactérienne par l'approche thermodynamique et par la théorie de la suspension colloïdale a été bien vérifiée par des résultats expérimentaux. Ces résultats ont montré que les films minces d'oxyde de Zinc ont un pouvoir antiadhésif contre les cellules bactériennes de *S. aureus*.

Nous avons élaboré par la suite des membranes d'oxyde d'aluminium nanostructurées, par la méthode de double anodisation. Au préalable, nous avons réalisé un recuit thermique et un électropolissage des substrats d'aluminium. Les membranes ainsi obtenues ont subi un traitement dans une solution d'acide orthophosphorique à 5% massique pour élargir le diamètre des pores. Nous avons aussi étudié les effets des paramètres d'anodisation (la tension appliquée et la température d'anodisation), sur les propriétés géométriques des matrices d'alumine nanoporeuse. La croissance de l'oxyde d'aluminium est fortement influencée par le potentiel d'anodisation et une structure d'alumine hautement ordonnée a été obtenue pour un potentiel de 40 V.

La caractérisation par mesure de l'angle de contact sur la surface des films anodique de l'alumine a révélé que cette surface est hydrophile, contrairement à la surface de l'aluminium qui a présenté un aspect répulsif (hydrophobe), ceci a été expliqué par le changement morphologique et chimique, et aussi par la présence des pores à la surface de la membrane. De plus, le calcul de l'énergie de surface a révélé que la membrane d'alumine nano-poreuse est gouvernée par les forces de longue portée, la cinétique de l'étalement de l'angle de contact a prédit que l'utilisation du DMSO favorise le remplissage des pores de la matrice d'alumine.

Nous avons aussi synthétisé des nanofils par déposition électrochimique dans une matrice d'alumine nanoporeuse. Avant d'entamer l'électroérosion, nous avons effectué une métallisation d'une face de la membrane en déposant une fine couche d'or par pulvérisation

cathodique. Les nanofils de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  dans la membrane ont été déposés à l'aide d'un montage électrochimique à trois électrodes.

La technique de diffraction des rayons (DRX) a montré que les nanofils de Bi-Te obtenus présentent une structure rhomboédrique. Le pic qui correspond aux plans (015) est considéré comme l'axe d'orientation préférentielle de croissance des nanofils de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Le microscope électronique à balayage utilisé pour la caractérisation morphologique a montré que les nanofils de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ont une forme cylindrique et présente section uniforme sur toute la leur longueur.

Des études complémentaires sur des surfaces des oxydes permettraient de répondre à certaines questions posées sur la détermination de l'énergie de surface. Cette étude a montré qu'il est possible d'obtenir des surfaces modulables chimiquement par différentes voies ouvrant ainsi un large champ de perspectives.

---

# **Annexes**

## Program de calcul (langage C) de l'énergie de surface par le modèle de Van OSS :

```

#include<math.h>
#include<stdlib.h>
#include<conio.h>
#include <stdio.h>

main()
{
float matrice[3][4];
float coefficient,x,y,z,a,n;
int i;
int j;
i=0;
j=0;
float *w; float *f; float *d;
FILE *P_FICHIER;
printf (" entrer le nombre des échantillons : ");scanf("%d",&n);
for ( int i=0; i<n;i++)
{
printf("entrer l'angle Eau : ");
scanf("%f",w+i); W= ((w*3.14)/180);
printf("entrer l'angle formamide : ");
scanf("%f",& f); float F= ((f*3.14)/180);
printf("entrer l'angle Diiodomethane ( si vous utilisez le Alpha-
bromonaphtalene tapper a) : ");
scanf("%f",& d ); if (d=='a') {printf("entrer l'angle Alpha-bromonaphtalene :
"); scanf("%f",&a); float D = ((a*3.14)/180);} else D= ((d*3.14)/180);

```

---

```

float T_w=72.8; float D_w=21.8; float Ac_w=25.5; float Ba_w=25.5;
float T_f=58; float D_f=39; float Ac_f=2.28; float Ba_f=39.6;
float T_d=50.8; float D_d=50.8; float Ac_d=0; float Ba_d=0;
float T_B=44; float D_B=44; float Ac_B=0; float Ba_B=0;
matrice[0][0]= sqrt( D_w);
matrice[0][1]=sqrt(Ba_w);matrice[0][2]=sqrt(Ac_w); matrice[0][3]=
((T_w*(1+cos(W)))/2);
    matrice[1][0]= sqrt( D_f); matrice[1][1]=sqrt(Ba_f);matrice[1][2]=sqrt(Ac_f);
matrice[1][3]= ((T_f*(1+cos(F)))/2);
    matrice[2][0]= sqrt( D_d);
matrice[2][1]=sqrt(Ba_d);matrice[2][2]=sqrt(Ac_d); matrice[2][3]=
((T_d*(1+cos(D)))/2);
    coefficient=(-1*matrice[1][0]/matrice[0][0]);

i=0;
for(i;i<=3;i++)
{
matrice[1][i]=(coefficient*matrice[0][i])+matrice[1][i];
}

coefficient=(-1*matrice[2][0]/matrice[0][0]);

i=0;
for(i;i<=3;i++)
{
matrice[2][i]=(coefficient*matrice[0][i])+matrice[2][i];
}

```

```

coefficient=(-1*matrice[2][1]/matrice[1][1]);

i=1;
for(i;i<=3;i++)
{
matrice[2][i]=(coefficient*matrice[1][i])+matrice[2][i];
}

z=matrice[2][3]/matrice[2][2];
y=(matrice[1][3]-(matrice[1][2]*z))/matrice[1][1];
x=(matrice[0][3]-((matrice[0][1]*y)+(matrice[0][2]*z)))/matrice[0][0];
printf (" %f \n %f \n %f ", x*x,y*y,z*z);
float X=x*x, Y=y*y, Z=z*z;
float Hy = -2*(pow((pow(X,0.5)-pow(21.8,0.5)),2)+(2*(pow((Y*Z),0.5)
+25.5-pow(Z*25.5,0.5)-pow((Y*25.5),0.5))));
float Dgd = pow((pow(28.7,0.5)-pow(X,0.5)),2)-pow((pow(28.7,0.5)-
pow(21.8,0.5)),2)-pow((pow(X,0.5)-pow(21.8,0.5)),2);
float Dgab = 2*(pow(25.5,0.5)*(pow(51.3,0.5)+pow(Z,0.5)-
pow(25.5,0.5)))+(pow(25.5,0.5)*(pow(2.4,0.5)+pow(Y,0.5)-pow(25.5,0.5)))-
pow(2.4*Z,0.5)-pow(51.3*Y,0.5));
float Dgt = Dgd + Dgab;
printf(" \n DGIWI= %f\n DGdip = %f\n DGab=%f\n
DGtot=%f\n",Hy,Dgd,Dgab,Dgt);
printf("Entrez le nom du fichier à créer : "); char NOM_FICHIER[30];
scanf("%s", NOM_FICHIER);
P_FICHIER = fopen(NOM_FICHIER, "w");
fprintf(P_FICHIER, "Eau; formamide; diiodomethane \n %f ; %f ; %f\n
DGIWI ; DGdisp ; DGab ; DGTOT \n %f ; %f ; %f ; %f\n ",
X,Y,Z,Hy,Dgd,Dgab,Dgt);

```

```
fclose(P_FICHER);
```

```
  getch(); }
```