

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'Hamed Bougara –Boumerdès



Faculté des Sciences

Département de Chimie

Spécialité chimie des matériaux

Mémoire de projet de fin d'études

En vue de l'obtention du Diplôme de

MASTER

Réalisé par :

AIT DJOUDI Souhila

DEKKICHE Ghania

Le : 08 /11/2020

Thème :

Étude de la modification de la surface des oxydes conducteurs transparents (ITO) par des couches de siloxane de type PDMS

Devant les jurys composé de :

Mr. IREKTI Amar	M.C.A	UMBB	Président
Mme. HAMDANI Souad	M.C.B	UMBB	Examineur
Mr. MOUGARI Ahmed	M.A.A	ENST	Co-Promoteur
Mr. ZABAT Mokhtar	Professeur	UMBB	Promoteur

Année universitaire 2019/2020

Résumé

Dans ce travail nous avons étudié la modification de la surface d'ITO (In_2O_3 90% SnO_2 10%) qui appartient à la famille des oxydes conducteurs transparents (TCO), par des couches organiques de siloxane PDMS (Polydiméthylsiloxane) dont le groupe fonctionnel est le CH_3 . Cette procédure nous permet selon le besoin, d'utiliser ces surfaces modifiées comme lieu d'ancrage de nouvelles molécules, entre autres des anticorps, ou comme surface passive avec de nouvelles propriétés physico-chimiques. En plus de l'étude bibliographique faite sur les propriétés des matériaux investis, quelques résultats obtenus par différentes méthodes de caractérisation telles que la voltammétrie cyclique (CV), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), l'UV-visible et les mesures de mouillabilité ont été présentés. Une confrontation des résultats obtenus par les différentes techniques nous permet de conclure que la modification ait bien lieu.

Mots de clé : Oxyde d'indium dopé d'étain (ITO), Polydiméthylsiloxane (PDMS), dépôt organique, monocouche auto assemblée (SAMs).

Abstract

In this work we have studied the modification of the ITO surface (In_2O_3 90% SnO_2 10%) which belongs to the family of transparent conductive oxides (TCO) by organic layers of siloxane PDMS (Polydimethylsiloxane) whose functional group is CH_3 . This procedure allows us, depending how to use these modified surfaces, as an anchoring site for new molecules including antibodies, or as a passive surface with new physicochemical properties. In addition to the bibliographical study carried out on the properties of the materials invested, some results obtained by different characterization methods such as cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), UV-visible and measurements wettability have been presented. A comparison of the results obtained by the different techniques allows us to conclude that the modification has indeed taken place.

Keywords : Tin-doped indium oxide (ITO), Polydimethylsiloxane (PDMS), organic deposition, self-assembled monolayer (SAMs)

ملخص

لقد درسنا في هذا العمل تعديل سطح ITO (In_2O_3 90% SnO_2 10%) الذي ينتمي إلى عائلة الأكاسيد الموصلة الشفافة (TCO)، بواسطة الطبقات العضوية من ثنائي ميثيل بولي سيلوكسين (PDMS) التي تكون مجموعتها الوظيفية هي CH_3 . يسمح لنا هذا الإجراء، حسب الحاجة، باستخدام هذه الأسطح المعدلة كموقع تثبيت لجزيئات جديدة، بما في ذلك الأجسام المضادة، أو كسطح خامل بخصائص فيزيائية كيميائية جديدة. بالإضافة إلى الدراسة الببليوغرافية التي تم إجراؤها على خصائص المواد المستثمرة، تم الحصول على بعض النتائج بطرق توصيف مختلفة مثل قياس الفولتميتر الدوري (CV) مطيافية المعاوقة الممناعة الكهروكيميائية (EIS)، المرئية فوق البنفسجية وقياسات البلل. تسمح لنا مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها من خلال التقنيات المختلفة باستنتاج أن التعديل قد حدث بالفعل.

الكلمات المفتاحية: أكسيد قصدير الإنديوم (ITO)، ثنائي ميثيل بولي سيلوكسين (PDMS)، الترسيب العضوي، أحادي الطبقة ذاتية التجميع (SAMs)

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

REMERCIEMENTS

*ElhamdouliAllah, merci à **ALLAH** de m'avoir guidé dans le chemin droit, de m'avoir aidé à achever ce travail. De plus je le remercie de m'avoir octroyé la capacité physique et morale de mener à terme ce modeste projet.*

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire revêtement des matériaux électrochimique (LRME) à l'université de Boumerdes sous la direction de

Mr MOUGARI Ahmed.

Ce travail a été réalisé dans la période (covid-19).

*On commence par notre promoteur **Mr ZABAT Mokhtar** pour nous avoir proposé ce sujet et pour nous avoir fait confiance et nous a guidés de ses précieux conseils et suggestions le long de ce travail, il s'agit plus particulièrement à*

***Mr MOUGARI Ahmed** pour sa disponibilité, sa rigueur scientifique et son sens d'écoute et d'échange. Son encouragement permanent et son dynamisme organisateur n'ont énormément facilité la tâche. Nous lui remercions vivement pour tout.*

*J'ai un grand plaisir à remercier **Mr IREKTI Amar** pour avoir accepté de présider mon jury.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à **Mme HAMDANI Souad** qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury et examiner mon travail.*

Mes remerciements vont également à toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

À mes parents,

Ma très chère mère Fatma KACHER,

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les efforts et les sacrifices que tu n'as cessé de me donner dès mon jeune âge.

Tu représentes pour moi l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Chère mère, c'est grâce à toi que je dois toute ma réussite. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

Mon très cher père Menad DEKKICHE,

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi.

Merci et j'espère que vous trouvez dans ce travail l'expression de ma gratitude et mon respect.

Aux mes chères sœurs Amel et Ibtissem et Nour el imane,

Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

À mes familles,

À tous mes amis et mes collègues,

À tous ceux que j'aime.

Ghania



Dédicace

A ma chère mère ;

A celle qui m'as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir.

*A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, je t'offre ce
modeste travail pour lui remercier pour ces sacrifices et pour
l'affection dont tu m'as toujours entourée.*

A mon cher père ;

*A celui qui m'as toujours accordé en témoignage envers sa
confiance, ces sacrifices et sa tendresse.*

Que dieu te préserve et te procure santé et longue vie.

A mes chers frères ;

TAHAR et MASSI pour l'amour qu'ils me réservent.

Je leurs souhaite une vie pleine de bonheur et de succès.

A mon cher fiancé ;

Tu es toujours là pour moi

Que dieu te protège de tout mal et vous te donne une longue vie.

A mes amies ;

*AMINA , NAWAL pour leurs amours et leur encouragement , et
sans oublier mon binôme GHANIA.*

SOUHILA

Sommaire

Liste des figures.....	i
Liste des abréviations.....	iii
Introduction générale.....	01

CHAPITRE I : Étude Bibliographique sur les Matériaux Utilisés

I.1. Notions de l'Electrochimie.....	04
I.1.1.Introduction.....	04
I.1.2.Objet de l'électrochimie.....	04
I.2.Monocoche auto-assemblée.....	04
I.2.1. Principe de formation et organisation des molécules sur une surface.....	05
I.2.1.1.Modification de surface.....	06
I.2.2.Caractérisation des monocouches auto-assemblées.....	06
I.2.2.1.Défauts.....	07
I.2.2.2.Propriétés nanoparticulaires.....	07
I.3.Les oxydes transparents conducteurs (TCO).....	07
I.3.1.Propriété des oxydes transparents conducteurs(TCO).....	08
I.3.1.1.Propriétés optiques	08
I.3.1.2.Propriétés électriques.....	09
I.3.2.Critères de choix des oxydes transparents conducteurs.....	11
I.3.3.Application TCO	11
a) Capteurs à gaz.....	11
b) Revêtements couches protectrices ou intelligentes	12
c) Systèmes optoélectroniques	12
d) Cellules solaires.....	12
I.4.Oxyde d'étain d'indium (ITO).....	13
I.4.1.Présentation de l'ITO	13
I.4.2.Propriétés de l'ITO	14
I.4.2.1.Propriétés électriques	14
I.4.2.2.Propriétés optiques.....	15
I.4.2.3.Propriétés structurales	15

I.4.3.Applications de l'ITO	16
I.5.Couche en siloxane PDMS	17
I.5.1.Généralités sur le Polydiméthylsiloxane (PDMS)	17
I.5.1.1.Chimie	17
I.5.1.2.Propriétés de mouillage	18
I.5.2.Utilisation le PDMS	19
I.5.2.1.Utilisé dans de nombreux domaines	19
I.5.2.2.Utilité de cette étude	19

CHAPITRE II : Techniques d'Elaboration et de Caractérisation

II.1.Électrodéposition.....	21
II.1.1.Définition	21
II.1.2.Principe d'électrodéposition.....	21
II.1.3.Mécanisme d'électrodéposition.....	23
II.1.3.1.Transfert de masse	23
II.1.3.2.Transfert de charge	23
II.1.4.Avantages d'électrodéposition	23
II.1.5.Facteurs et paramètres d'un dépôt électrolytique.....	24
II.1.6.Électrodes.....	24
II.2.Voltammétrie cyclique	25
II.2.1.Composants et principes des techniques voltamétriques.....	25
II.2.1.1.Composants	25
II.2.1.2.Principes des techniques voltamétriques.....	26
II.3.Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	27
II.3.1.Principe de spectroscopie d'impédance électrochimique	27
II.3.2.Notion d' spectroscopie d'impédance électrochimique.....	29
II.3.3.Modèles des circuits	31
II.3.4.spectre d'impédance.....	32
II.3.5.Applications de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	32
II.4.Ultraviolet-visible (UV-VIS)	32
II.4.1.Principe de la spectroscopie UV – Visible	32
a.Loi de Beer-Lambert.....	32
b.Choix de la longueur d'onde.....	33

SOMMAIRE

II.4.2.Appareillage	34
II.4.3.Transition électroniques	35
II.5.Mouillabilité.....	36
II.5.1.Principe.....	36
II.5.2.Dispositif expérimental.....	36

CHAPITRE III : Partie Expérimentale

III.1. Préparation des solutions.....	39
III.1.1.Chlorure de Potassium (KCl).....	39
III.1.2.Méthode de préparation	39
III.1.2.1. Préparation la Solution (KCl).....	39
a. Calcul	39
b. Protocole	40
III.2. Préparation des substrats	41
III.2.1.Matériel et produits	41
III.2.2. Méthodes de préparation.....	42
III.3. Cellule électrochimique.....	43
III.3.1. Électrodes.....	43
III.3.2. Montage	45
III.4.Dépôt de couche organique (PDMS).....	46
III.5. Spectroscopie D'impédance Electrochimique (EIS).....	46
III.5.1.Introduction.....	46
III.5.2. Montage impédance électrochimique.....	46
III.5.3. Lissage des valeurs d'impédance avec le logiciel Z-EIS.....	47
III.6.Spectroscopie UV – Visible	48

CHAPITRE IV : Résultats et discussions

IV. Introduction	50
IV.1. Voltamogrammes cycliques d'ITO, ITO-PDMS	50
IV.2.Spectres d'impédance de Nyquist de l'ITO et de l'ITO-PDMS.....	51
IV.3. Spectres de transmittance optique (UV-Visible) d'ITO, ITO-PDMS.....	55
IV.4. Angles de contact d'ITO,ITO-PDMS	56
Conclusion Générale	59
Références bibliographiques	60

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I.1 : Schématisation des trois groupements distincts du surfactant actif d'une SAM.

Figure I. 2 : Schéma illustre la formation de dépôt par SAMs.

Figure I.3 : Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 à 2008.

Figure I.4 : dépendance spectrale d'un conducteur transparent typique avec λ_{gap} et λ_{pl} indiquant la longueur d'onde d'absorption du gap et l'absorption de plasma d'électron libre, respectivement.

Figure I.5 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO₂ : F de 1 μ m d'épaisseur.

Figure I.6 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO₂.

Figure I.7 : Substrat en ITO

Figure I.8 : Maille élémentaire de Bixbyite d'In₂O₃.

Figure I.9 : Représentation schématique des sites In1 et In2 dans la structure bixbyite de l'oxyde d'indium dopé à l'étain.

Figure I.10 : Structure chimique du PDMS.

Figure I.11 : Angle de contact naturel du PDMS.

CHAPITRE II

Figure II.1 : Principe d'électrodéposition

Figure II.2 : La distinction entre les deux types de systèmes

Figure II.3 : Montage d'une cellule électrochimique

Figure II.4 : Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat

Figure II.5 : Voltagramme cyclique d'un couple Redox

Figure II.6 : Différentes allures des voltamgrammes cycliques selon la rapidité du système

Figure II.7 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

Figure II.8 : Différentes représentations de spectroscopie d'impédance électrochimique, (a) circuit équivalent, (b) diagramme de Nyquist, ou de Bode (c)

Figure II.9 : Spectre des ondes électromagnétique

Figure II.10 : Principe de la spectroscopie UV-Visible

Figure II.11 : lampe UV au deutérium

Figure II.12 : Monochromateur à réseau

Figure II.13 : les trois types des transitions électroniques dans l'ultraviolet et le visible.

Figure II.14 : Appareil Digit Drop et principe de mesure de l'angle de contact

Figure II.15 : Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide

CHAPITRE III

Figure III.1 : Mesurer la résistance de substrat ITO

Figure III.2 : Les étapes de mesurer la conductivité de l'eau distillé.

Figure III.3 : Les étapes de nettoyage des substrats ITO.

Figure III.4 : Cellule à trois électrodes.

Figure III.5 : Dispositif expérimental de l'électrodéposition

Figure III.6 : Formation d'un dépôt organique de PDMS

Figure III.7 : Montage expérimental de la mesure d'EIS.

Figure III.8 : Circuit équivalent d'un revêtement parfait

Figure III.9 : Circuit équivalent d'un revêtement avec défauts (ITO-PDMS)

Figure III.10 : Circuit incluant un phénomène de transfert de charge et de matière (diffusion) ITO ou ITO fonctionnalisé avec des défauts

Figure III.11 : Spectrophotomètre type 6715 UV/VIS de marque JENWAY

CHAPITRE IV :

Figure IV.1 : Voltamogramme d'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO (0,2V).

Figure IV.2 : Voltamogramme cyclique d'ITO (0,05V/S)

Figure IV.3 : Spectres de Nyquist obtenus pour ITO nu 1.00V.

Figure IV.4 : Spectres de Nyquist obtenus pour ITO nu, ITO-PDMS 1.00V.

Figure IV.5 : Spectres de transmittance optique d'ITO, ITO-PDMS déposées à différentes temps de dépôt (30 min, 90min)

Figure IV.6 : Angle de contact du PDMS a) ITO-nu b) ITO-PDMS 30min,c) ITO-PDMS 90min

Liste des abréviations

A : Absorbance

Co : Monoxyde de carbone

C.E : Électrode de auxiliaire (contre électrode)

CV : Voltamétrie cyclique

Cdc : Capacité de la double couche

E : Potentiel

E.R : Électrode de référence

E.T : Électrode de travail

FPD : Écrans plats (flat-panel displays)

I : Intensité

IR : Infrarouge

In : Indium

ITO : Oxyde d'étain d'indium (Indium Tin Oxyde)

In₂O₃ : Oxyde d'indium

LCD : Afficheurs à cristaux liquides (Liquid Crystal Display)

OPV : Photovoltaïques organiques

PDMS : Polydiméthylsiloxane

Q : Facteur de mérite

Rs : Résistance surfacique

R₂SiO : Siloxanes

Rs : Résistance de la solution

Rct : Résistance de transfert de charge

SAMs : Self assembled monolayers (Monocouches auto-assemblées)

Si-OH : Silanol

STM : Microscopie à effet tunnel

TCO : Oxydes transparents conducteurs

T : Transmission

UV-VIS : Ultraviolet-visible

Z(ω) : Impédance électrochimique

σ : Conductivité

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'évaluation des dépôts sur des surfaces conductrices ainsi que la détection des espèces chimiques présentes dans l'environnement nécessitent l'intervention des moyens d'analyse et d'identification très performants et assez coûteux. Une alternative consiste à utiliser des dispositifs simples avec des critères équivalents en termes de fiabilité avec un coût faible.

Des techniques basées sur l'étude des phénomènes de dépôts en surface comme les biocapteurs permettent d'obtenir rapidement des informations cruciales sur les mécanismes intervenant dans les interactions substrat-adsorbat. Leur principe se base sur l'utilisation de surface modifiée biocaptrice, ou l'interaction entre les molécules ou atomes fixées à la surface du substrat et ceux se trouvant en solution est quantifiée. A partir de là, des capteurs et des biocapteurs élaborés par voies électrochimiques ont connu un développement considérable en raison de leur simplicité et leur fiabilité. Ils peuvent constituer une alternative prometteuse. Parmi les matériaux candidats pour jouer ce rôle on trouve les oxydes conducteurs transparents (TCO) qui sont transparents dans le domaine du visible et ils possèdent une bonne conductivité électrique. Leurs domaines d'applications sont vastes. On plus de leurs usage comme biocapteurs dans l'immuno-détection, ils sont utilisables dans la passivation des surfaces par des dépôts organiques, aussi dans la dépollution des solutions par la détection des métaux lourds, et également dans le domaine du photovoltaïque.

Ces oxydes sont spontanément fonctionnalisables dans des électrolytes, ce qui leurs confère de nouvelles propriétés de surface. Cette méthode facile et fiable est couramment utilisée dans la fonctionnalisation des surfaces conductrices et dans l'élaboration des hétéro-structures à deux dimensions. Une autre technique qui permet à la fois l'élaboration et la caractérisation in situ des propriétés électriques des surfaces modifiées est la Voltammétrie cyclique (CV). La spectroscopie d'impédance chimique (EIS) est une autre technique complémentaire puissante dans la quantification des propriétés de transport des charges et de masse à travers la surface modifiée. En plus de la CV et l'EIS, d'autres techniques complémentaires comme les différentes microscopies à hautes résolution, telles que la microscopie électronique (TEM) ou la microscopie à force atomique (AFM) sont souvent utilisées pour la visualisation des changements structuraux en surface. Les techniques spectroscopiques comme l'UV-visible, l'infrarouge en mode réflectif (ATR), la diffraction des RX et les mesures de mouillabilité sont aussi indispensables pour étudier les propriétés chimiques et physicochimiques de la surface modifiée.

Dans ce travail nous avons utilisé des couches en siloxane (PDMS : Polydiméthylsiloxane) comme adsorbat pour modifier la surface d'électrode en oxyde d'indium dopé d'Etain (ITO : In_2O_3 90% SnO_2 10 %) qui fait partie d'oxydes conducteurs transparents (TCO). Les surfaces modifiées sont caractérisées par plusieurs techniques telles que la Voltammétrie cyclique (CV), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), l'UV-visible et les mesures de mouillabilité.

Ce manuscrit est subdivisé en trois chapitres.

Le chapitre I résume l'étude bibliographique faite sur les matériaux étudiés dans ce travail. Nous avons d'abord présenté des généralités sur l'électrochimie, ensuite des notions sur les monocouches auto-assemblées (SAM) en général sont données avec l'exemple des siloxanes PDMS. Les oxydes transparents conducteurs (TCO) et en particulier l'Oxyde d'étain d'indium (ITO) sont décrits

Dans le deuxième chapitre nous avons donné des aperçus sur les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail.

Le troisième chapitre est consacré au dépouillement et la discussion des résultats expérimentaux.

En fin, nous terminons ce mémoire par une conclusion générale.

Chapitre I :

Étude Bibliographique

I.1. Notions de l'Electrochimie

I.1.1.Introduction :

L'électrochimie est l'étude des phénomènes et des transformations qui ont lieu à l'interface lorsque l'on met en contact deux milieux, l'un solide (métal, semi-conducteur...) et l'autre liquide (électrolyte). Le solide, qu'il soit métal ou semi-conducteur est caractérisé par des Électrons relativement libres, l'électrolyte, lui, dispose d'ions moins mobiles.

Lorsqu'ils sont en contact, ces deux milieux subissent des transformations à l'interface par rapport à leurs propriétés lorsqu'ils sont pris séparément. Ceci conduit à un équilibre thermodynamique. L'interface peut être le lieu de passage d'un courant lorsqu'elle est polarisée (soumise à un champ électrique extérieur). On a alors dissociation des substances ioniques dans le solvant, des processus de corrosion et des transferts de charges à travers l'interface [1].

I.1.2. Objet de l'électrochimie

L'électrochimie est une partie très importante de la physico-chimie moderne. Son objet est l'étude des transformations chimiques sous l'influence d'un champ électrique à l'interface liquide-solide. On peut définir l'électrochimie comme l'étude de transports de charges électriques entre l'électrolyte et le solide à l'interface et les transformations chimiques qui les accompagnent. Son domaine d'étude s'étend de la corrosion, aux dépôts anodiques, à la détermination des états énergétiques de surface en s'intéressant aux flux du courant ou de la capacité en fonction du potentiel de polarisation. Ceci peut être fait en absence ou sous éclaircissement. L'étude théorique de cette interface fait appel à la thermodynamique et à la physique des solides. Du point de vue industriel, l'électrochimie représente une subdivision importante du génie chimique moderne [2].

I.2. Monocouches Auto-assemblées (SAMs) :

Les SAMs sont définies comme étant un assemblage moléculaire ordonné, en deux dimensions, formé par l'adsorption d'un surfactant actif sur une surface solide. [3]

Ce Surfactant actif, correspondant à une molécule ou un ligand, qui forme la SAM, est constitué de trois groupements distincts (FigureI.1) :

- 1) Un groupement d'ancrage : Ce groupement a une très grande affinité spécifique pour la surface solide. En plus, ce groupement permet de déplacer les composés organiques indésirables sur la surface.
- 2) Un groupement espaceur : Ce groupement, habituellement constitué de chaînes alcanes, permet de déterminer l'épaisseur de la monocouche, habituellement de 1 à 3 nm. Celui-ci est essentiel pour l'organisation moléculaire de la SAM grâce aux interactions de type van der Waals.
- 3) Un groupement terminal : Ce groupement chimique fonctionnel détermine les propriétés physico-chimiques de la surface et détermine l'organisation moléculaire de la SAM.

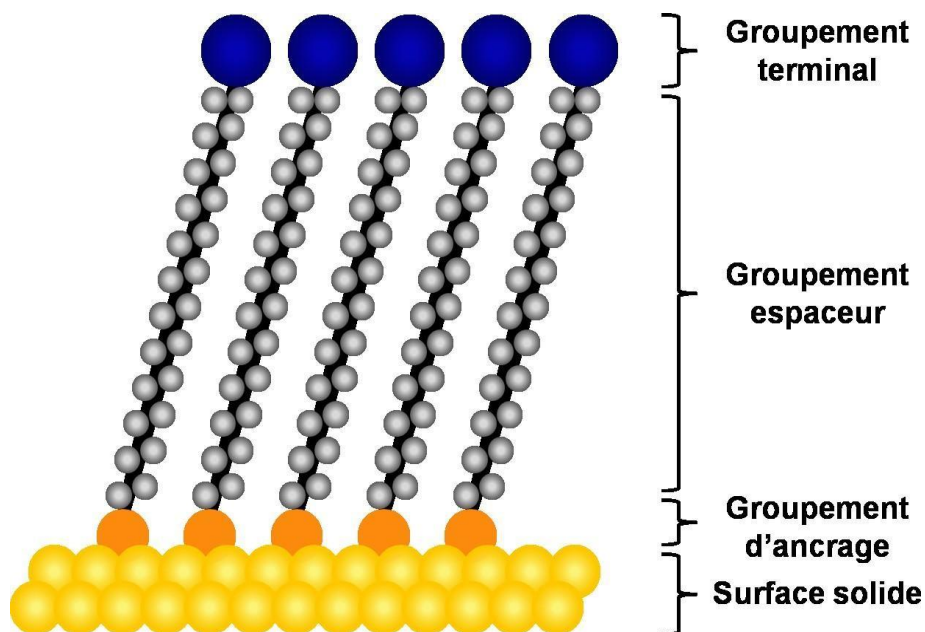


Figure I.1 : Schématisation des trois groupements distincts du surfactant actif d'une SAM.

I.2.1. Principe de formation et organisation des molécules sur une surface

Les monocouches auto-assemblées (SAM) sont des couches mono-moléculaires qui se forment spontanément lors de l'immersion d'un substrat solide dans une solution contenant des Molécules fonctionnelles. La caractéristique la plus attrayante des SAMs est le contrôle au niveau moléculaire de la modification des surfaces et l'incorporation des multicouches moléculaires sur la monocouche conduisent à diverses propriétés fonctionnelles. Les SAMs peuvent être préparées en utilisant différents types de molécules et différents substrats.

La formation de SAM assure la fonctionnalisation de surface par des molécules organiques contenant des groupes fonctionnels appropriés. Tels que -SH, -CN, -COOH, -NH₂, -CH₃ et silanes [4].

Ces surfaces peuvent être utilisées efficacement pour construire d'intéressantes architectures à l'échelle nanométrique.

Le type de liaison qui se forme en fonction de la nature du groupe fonctionnel (group d'ancrage) cités ci-dessus, le degré de stabilité de la liaison formée par ancrage de la molécule. D'autre part il faut discuter la polarité des groupements terminaux et leurs conséquences sur d'autres propriétés tel que la mouillabilité « l'hydrophobicité ou l'hydrophibicité des surfaces » (angle de contact) et l'énergie de surface (tension de surface).

Les premiers types de monocouches chimisorbées fortement liées utilisant des composés de silane ont été rapportés par Sagiv, où des surfaces de verre ou de silicium oxydé ont été attaquées pour les nettoyer et les recouvrir des groupes silanol (Si-OH) actifs [5].

Récemment, des efforts croissants ont été dirigés vers des applications potentielles des SAMs silane, en particulier des groupes chloro (Cl) et amine terminaux capables de fixer des molécules plus grosses [6–7].

La Flexibilité vis-à-vis des fonctionnalités terminales des molécules organiques permet de contrôler l'hydrophobicité ou l'hydrophilicité des surfaces. Tels que $-SH$, $-CN$, $-COOH$, $-NH_2$, CH_3 et Silanes.

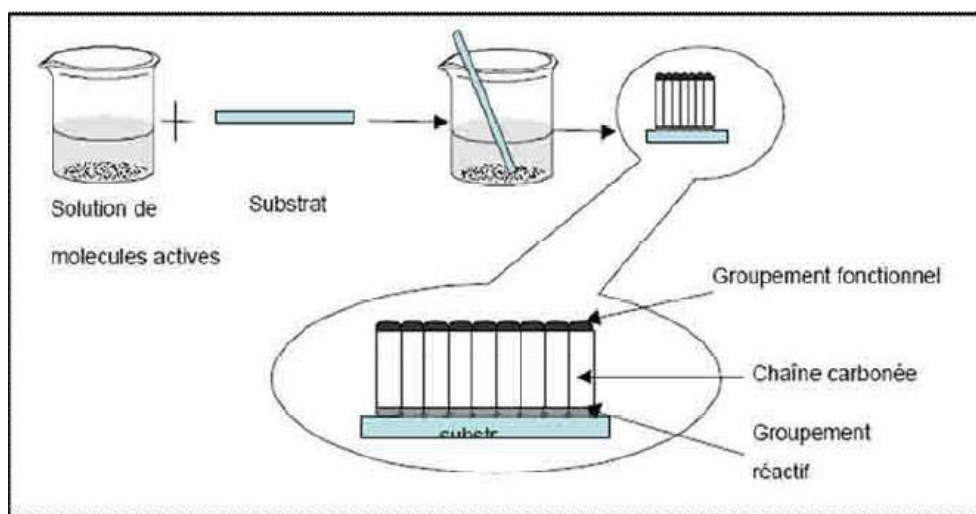


Figure I.2 : Schéma illustre la formation de dépôt par SAMs

I.2.1.1.Modification de surface :

La modification de surface ou la fonctionnalisation pour les applications de bio-capteurs est de localiser les récepteurs à proximité de la surface du transducteur afin d'obtenir une sensibilité élevée. Le succès de la stratégie de fonctionnalisation est essentiel pour la performance du capteur. L'objectif principal est d'attacher de manière fiable les récepteurs pour obtenir un capteur avec une couche de capture stable tout en préservant la fonction des récepteurs.

I.2.2.Caractérisation des monocouches auto-assemblées :

Les structures SAMs sont principalement déterminées en utilisant des techniques de microscopie à sonde de balayage tel que microscopie à force atomique (AFM, Atomic Force Microscopy) Et la microscopie à effet tunnel (STM, Microscopie à effet tunnel).

La STM a pu aider à comprendre les mécanismes de formation du SAM, afin de déterminer les caractéristiques de structure importantes qui donne leur intégrité en tant qu'entités de surfaces stables. En particulier, la STM peut représenter la forme, la répartition spatiale, les groupes terminaux et leur garnissage de structure. L'AFM est un outil tout aussi puissant qui ne se limite pas à l'étude des SAMs conductrices ou semi-conductrices.

L'AFM est utilisée pour déterminer la fonctionnalité chimique, la conductance, les propriétés magnétiques, la charge superficielle et les forces de frottement de la SAM [8]. Plus récemment, des méthodes de diffraction ont été utilisées.[9] La structure Peut être utilisée pour caractériser la cinétique et les défauts présents sur la surface de la Monocouche.

I.2.2.1.Défauts :

Bien que la lenteur dans la formation du SAM supprime souvent les défauts du Film, ils sont de toute fois inclus dans le SAM de la structure finale. Les défauts peuvent être causés par des facteurs externes autres qu'inhérente. Les facteurs externes comprennent le nettoyage du substrat, le procédé de préparation et de la pureté des adsorbats. [9] [10].

I.2.2.2.Propriétés nanoparticulaires :

La structure SAM dépend également de la courbure du substrat. Le SAM à base de nanoparticules, comprenant les colloïdes et les nano cristaux, « stabiliser la surface réactive de la particule et comporte des groupes fonctionnels organiques dans un solvant de particules » [9] Ces groupes fonctionnels organiques sont utiles pour des applications telles que des analyses immunologiques, qui dépendent de la composition chimique de la surface [9].

I.3.Les oxydes transparents conducteurs (TCO) :

Les oxydes transparents et conducteurs (Transparent Conductive Oxides : TCO) sont des matériaux prometteurs. Depuis la découverte au début du siècle de la double propriété de conductivité électrique et transparence dans le domaine du visible [13], la recherche s'est vraiment intensifiée à partir des années 80. L'avènement de nouvelles technologies avec la démocratisation des écrans plats ou des panneaux solaires a contribué à cette émergence.

La figure I.3 montre l'évolution des publications concernant l'oxyde de zinc, d'indium et d'étain depuis les années 70 jusqu'en 2008. Ces trois oxydes métalliques sont les plus étudiés car ils ont des meilleures propriétés. Nous remarquons que l'oxyde de zinc est le plus étudié récemment. Les deux autres oxydes sont principalement étudiés comme électrodes transparentes

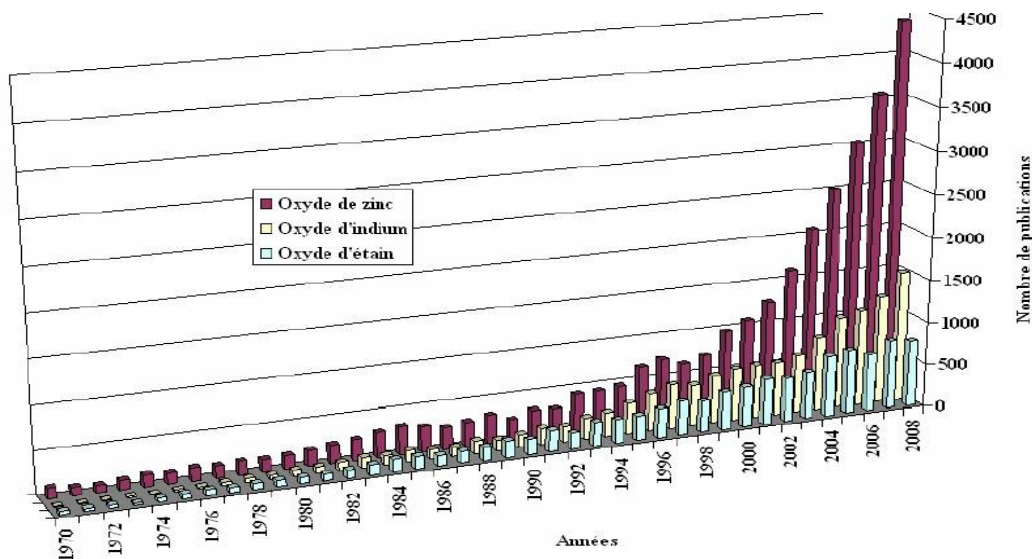


Figure I.3 : Evolution du nombre de publications traitant de ZnO, In₂O₃ et SnO₂ depuis 1970 à 2008 [11].

I.3.1. Propriété des oxydes transparents conducteurs(TCO) :

I.3.1.1. Propriétés optiques :

Les propriétés optiques sont étudiées sur une large gamme de longueur d'onde

(UV- IR) afin d'observer la dépendance de ces propriétés en fonction de la fréquence. Le spectre typique de la transmittance d'un film de TCO est représenté sur la figure ci- dessous, qui montre trois régions distinctes : absorption, transmission et réflexion [12].

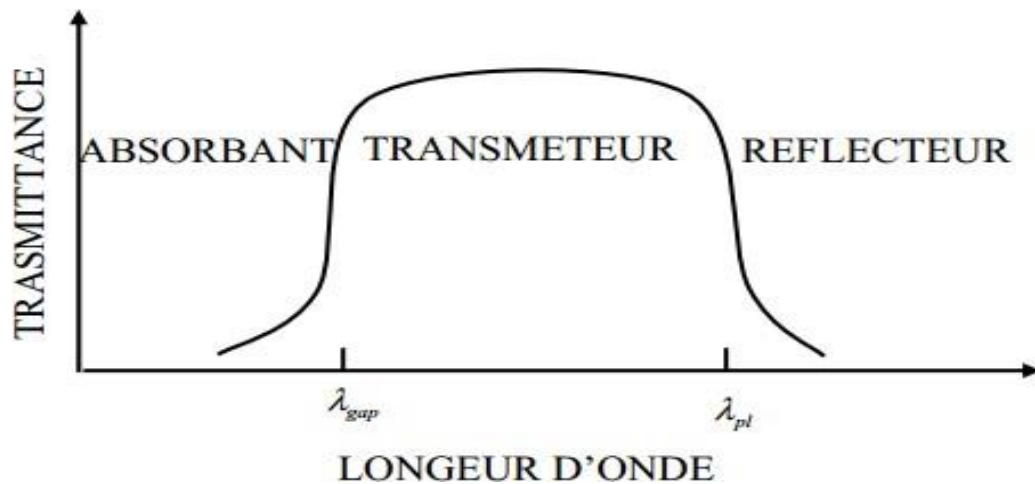


Figure I.4 : Dépendance spectrale d'un conducteur transparent typique avec λ_{gap} et λ_{pl} indiquant la longueur d'onde d'absorption du gap et l'absorption de plasma d'électron libre, respectivement.

La transmission optique est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière incidente et l'intensité de la lumière transmise à travers le matériau considéré. Un exemple de spectre de transmission d'un TCO, ici une couche de SnO_2F , est représenté à la figure I.5 par une courbe noire. Le spectre d'absorption a été déduit des spectres de transmission

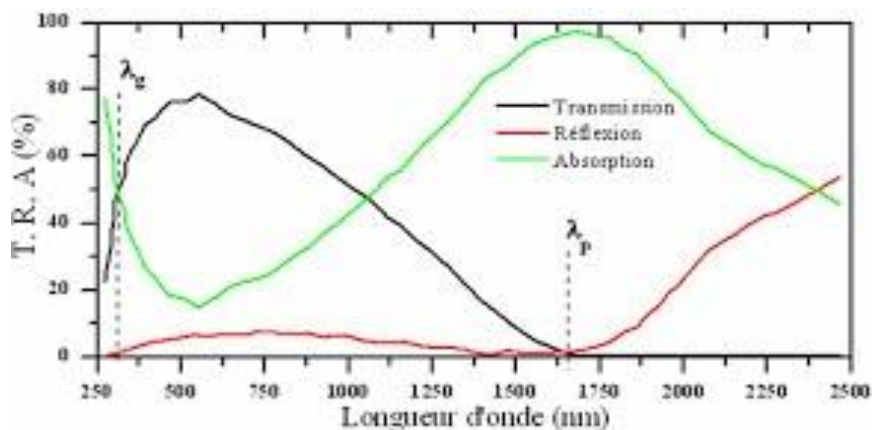


Figure I.5 : Spectres de transmission, réflexion et absorption d'un échantillon de SnO_2F de 1 μm d'épaisseur [12]

✓ A faible longueur d'onde dans le domaine de l'UV proche ($\lambda < \lambda_g$), l'absorption est Dominée par les transitions bande à bande. Les photons incidents avec une énergie égale à celle du gap ou supérieure seront absorbés par des électrons de la bande de valence ce qui leur permettront d'aller dans la bande de conduction.

✓ A haute longueur d'onde dans le domaine de proche l'infrarouge ($\lambda > \lambda_p$), la

Lumière incidente est réfléchi par le matériau. λ_p est appelée longueur d'onde de plasma. Ce phénomène peut être décrit par la théorie classique des électrons libres de Drude [13]. Dans le modèle des électrons libres, les électrons peuvent être vus comme un plasma où la mise en mouvement est réalisée par la composante électrique du champ électromagnétique incident. Le plasma oscille à une fréquence naturelle de résonance ω_p , correspondant à la longueur d'onde λ_p selon la relation suivante :

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega_p} \quad (I.1)$$

Où : c : célérité de la lumière

A cette longueur d'onde caractéristique, la couche mince absorbe une partie du rayonnement incident. Ce pic d'absorption dû à la présence d'électrons libres dans le matériau dépend de leur concentration et de leur mobilité [14].

La transmission des TCO peut s'exprimer :

$$T = (1-R) e^{-\alpha \cdot e} \quad (I.2)$$

Où : T : le coefficient de transmission R : le coefficient de réflexion e : l'épaisseur du film considéré α : le coefficient d'absorption dépendant de la longueur d'onde λ .

I.3.1.2. Propriétés électriques :

Conductivité :

La physique des semi-conducteurs à grand gap décrit les propriétés électriques des TCO. La conductivité σ s'exprimant en S.cm-1 ou $\Omega^{-1}.cm^{-1}$ est le produit de la densité de porteurs de charges n en cm^{-3} , de la mobilité μ de ces charges en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ et de la charge électrique élémentaire de l'électron q (formule I.4). La résistivité ρ , définie comme l'inverse de la conductivité, s'exprime en $\Omega.cm$.

$$\sigma = (q n \mu) = 1/\rho \quad (I.3)$$

Une propriété électrique de surface importante dans le domaine des TCO est la résistance surfacique R_s définie comme le rapport de la résistivité par l'épaisseur de la couche suivant la relation :

$$R_s = \rho / e \quad (I.4)$$

Dopage n :

Afin d'améliorer la conductivité des matériaux, le nombre de porteurs de charges est augmenté par le dopage. Le dopage par substitution peut se faire sur le cation (le métal) ou l'anion (l'oxygène). Il existe de nombreux dopages par substitution du cation. L'oxyde d'indium peut être dopé par du molybdène le dopage à l'étain donnant l'oxyde d'indium dopé étain : ITO. La littérature relate peu de travaux concernant des études de dopage autre qu'avec l'étain. Le dopage de l'oxyde de zinc ZnO est possible avec de nombreux éléments tels que l'aluminium(Al) [15], le gallium (Ga) et l'indium(In) [16], etc. Il en est de même pour le SnO₂ avec des éléments tels qu'Antimoine (Sb), ou des métaux de transitions Cu, Fe, Co et Ni [17].

Les dopages par substitution de l'anion oxygène sont plus rares. Or, le dopage au fluor est l'un des meilleurs dopants pour SnO₂. Pour ZnO, des recherches sont menées sur des dopages au fluor mais aussi au bore.

Tous les dopages évoqués ci-dessus renforcent le type n des TCO semi-conducteurs. En effet, un niveau de dopant est créé sous BC et l'augmentation de dopage développe une bande d'énergie chevauchant la bande de conduction. Ainsi, un grand nombre d'électrons participent à la conduction, d'où l'augmentation de la conduction par dopage.

Dopage p :

Le dopage de type p reste, quant à lui, encore controversé. Comme vu précédemment, les TCO tels que le SnO₂ ou le ZnO sont intrinsèquement de type n. Un calcul théorique Confirme cette tendance. Néanmoins, depuis quelques années, de plus en plus de travaux expérimentaux portent sur les couches minces de TCO de type p grâce à différents dopages : ZnO : N, ZnO : AlN, SnO₂ : Sb etc.

Mobilité :

Concernant les propriétés électriques, une autre possibilité d'augmenter la conductivité est d'accroître la mobilité. Cependant, la mobilité est dépendante intrinsèquement des mécanismes de diffusion et par conséquent, ne peut être contrôlée directement. En général, ces mécanismes limitent la mobilité quand la concentration des porteurs augmente. La mobilité est donc un facteur important comme paramètre influençant la conductivité.

Pour qu'un matériau soit conducteur, il a besoin d'une certaine densité de porteurs appelée concentration critique, notée n_c . En dessous de n_c , le matériau est considéré comme isolant et au-dessus comme conducteur. Le critère pour définir n_c , est appelé critère de Mott [18] défini selon la relation suivante :

$$n^{1/3} \cdot a_0^* \approx 0.25 \quad (I.5)$$

Où : a_0^* : rayon de Bohr effectif du matériau

I.3.2.Critères de choix des oxydes transparents conducteurs :

G. Haacke a suggéré en 1976 un facteur de mérite (Q) qui est une corrélation entre les propriétés optiques et électriques des oxydes transparent et conducteurs. Il a défini ce facteur comme étant le rapport entre la transmission moyenne (T) dans le domaine du visible et la résistance carrée (r). Ce facteur s'exprimant en Ω^{-1} et il donne par l'équation (I.6) [19] :

$$Q = T/r \quad (1.6)$$

Pour chaque application, le TCO le plus approprié est celui qui présente une bonne conductivité électrique avec une bonne transparence optique c.-à-d. un bon facteur de mérite [20].

Le critère de choix d'un TCO ne dépend pas uniquement du facteur de qualité, mais il y a autres paramètres qui jouent un rôle clé dans le choix des TCO, tels que les stabilités thermique, chimique et mécanique, la préparation peu coûteux, la toxicité, ... etc. [20]

I.3.3.Application TCO :

Les propriétés des TCO démontrées précédemment permettent d'envisager leur emploi dans de nombreuses applications. Dans cette partie, nous allons présenter les principales utilisations de ces matériaux.

a) Capteurs à gaz : En présence de certains gaz, les propriétés électriques des TCO peuvent changer.

Le gaz considéré s'adsorbe à la surface de la couche mince ou des joints de grains de celui-ci. La molécule adsorbée peut capturer un électron libre. Il en résulte donc une réduction de la conductivité électrique. Le rapport entre les résistivités avant et après la mise en présence du gaz est appelé sensibilité du capteur. Le gaz à détecter ne doit pas nécessairement être adsorbé à la surface du capteur, il peut venir perturber les espèces oxygénées déjà présentes à la surface et perturber indirectement la résistivité. Un exemple de capteur à gaz à base de SnO_2 est présenté à la Figure I.6 pour la détection du monoxyde de carbone CO.

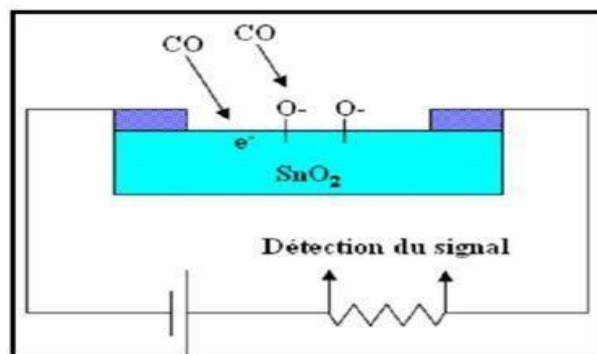


Figure I.6 : Exemple de capteur à CO basé sur une couche mince de SnO_2

Parmi les différentes performances exigées des capteurs de gaz (coûts, facilité d'emploi, reproductibilité, ...), on insiste généralement sur la nécessité d'obtenir le meilleur compromis

entre sensibilité, sélectivité et stabilité dans le temps. La recherche actuelle focalise ses efforts sur l'obtention du meilleur compromis.

b) Revêtements couches protectrices ou intelligentes :

Les TCO sont aussi utilisés en tant que revêtements de surface.

En effet, les TCO réfléchissent les proches et lointains infrarouges à cause des charges libres. Cette réflexion peut être mise à profit pour réaliser des couches laissant passer la lumière visible mais réfléchissant les infrarouges. Ces matériaux sont utilisables pour réaliser des dispositifs tels que des miroirs chauffants.

Les applications décrites ci-dessus sont des couches dites passives car elles utilisent les propriétés intrinsèques des couches minces de TCO. Les applications dites actives sont enclenchées principalement par un courant électrique. Par exemple, l'ITO est aussi utilisé dans le monde de l'automobile comme revêtement chauffant de rétroviseurs extérieurs par l'effet Joule.

c) Systèmes optoélectroniques :

Des diodes électroluminescentes sont réalisées avec, entre autres, des couches de TCO [21]. Grâce à l'émergence de TCO de type p, des systèmes basés sur des jonctions PN réalisées tout en TCO ont vu le jour. Ils ne sont qu'au stade expérimental mais la porte est ouverte pour l'électronique transparente. Des jonctions PN ont été réalisées avec les OTC de type n communs tels que la jonction p-SrCu₂O₂/n-ZnO pour construire une LED.

d) Cellules solaires :

Les TCO dans les cellules solaires sont employés comme électrodes transparentes (anode). Ils doivent nécessairement avoir une haute transmission optique afin de permettre un transport efficace des photons jusqu'à la couche active et également une bonne conductivité électrique qui est requise pour obtenir le moins de pertes de transport des charges photogénérées. Les TCO se trouvent dans les types des cellules solaires [22].

I.4.Oxyde d'étain d'indium (ITO) :



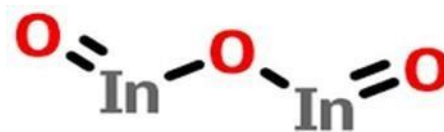
Figure I.7 : Substrat en ITO

I.4.1.Présentation de l'ITO :

L'ITO est l'un des oxydes transparents conducteurs "TCO" le plus utilisé dans les applications technologiques en raison de ces propriétés optiques et électriques remarquable : la transparence élevée, la bonne conductivité électrique, la bonne résistance mécanique, l'excellente adhérence au substrat en plus de la stabilité chimique [23-28].

L'ITO se forme à partir d'oxyde d'indium (In_2O_3 90%) et d'étain (SnO_2 10%) qui vont se substituer aux positions des atomes d'indium dans le cristal et si la concentration d'étain augmente, la conductivité électrique s'améliore mais la transparence sera altérée.

- **In_2O_3** : L'oxyde d'indium (In_2O_3) massif (solide cristallin) est de couleur jaune et son point de fusion est de 1913°C . La densité de l' In_2O_3 est de 7.12 g/cm^3



L'indium a été utilisé pour la réalisation de roulements à billes en aéronautique à partir de la seconde guerre mondiale. Il a ensuite servi en électronique pour la réalisation de transistor.

Étant transparent en couche mince, depuis les années 1990, sa principale application, sous forme d'oxyde à l'étain (ITO, Indium Tin Oxyde), concerne les écrans plats à cristaux liquides (écrans LCD, Liquid Crystal Display), où il constitue les électrodes transparentes.

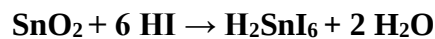
➤ **SnO₂ :**

Définition : Le dioxyde d'étain est un solide diamagnétique incolore, semi-conducteur et amphotère, prenant l'apparence d'une poudre cristallisée blanche. C'est la forme la plus fréquente de la chimie de l'étain.

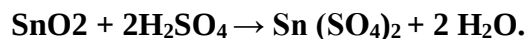
Il cristallise avec la maille du rutile, dans laquelle les atomes d'étain ont une coordinence égale à 6 et les atomes d'oxygène ont une coordinence égale à 3. SnO₂ est généralement considéré comme un semi-conducteur de type n à déficit d'oxygène.



Réaction chimique : Les oxydes d'étain se dissolvent dans les acides. Les acides halogénohydriques attaquent SnO₂ pour donner des hexahalostannates tels que [SnI₆]²⁻. La réaction d'un échantillon attaqué par de l'acide iodhydrique HI pendant plusieurs heures a été décrite :



De la même façon, SnO₂ se dissout dans l'acide sulfurique H₂SO₄ pour donner le sulfate d'étain(IV) Sn(SO₄)₂ :



Application : Le dioxyde d'étain est très utilisé dans l'industrie des céramiques comme opacifiant des vernis ou des émaux, et aussi Des films très minces (100 nm), transparents, de dioxyde d'étain sont déposés sur des récipients en verre afin d'accroître leur résistance mécanique de surface, des films plus épais (1 µm) fournissent des couches électriquement conductrices.

I.4.2. Propriétés de l'ITO :

I.4.2.1. Propriétés électriques :

L'ITO est un semi-conducteur de type n généralement dégénéré. Le niveau de fermi est situé au-dessous de la bande de conduction et le dopage d'oxyde d'indium par l'étain élève le niveau d'énergie à l'intérieure de la bande de condition, donc le comportement de l'ITO est quasi métallique.

La conductivité élevée de l'ITO résulte de la formation de lacunes d'oxygène présente dans la structure d'oxyde d'indium, en effet la structure non-stœchiométrique est à l'origine de l'existence d'électrons libres qui sont les porteurs permanant de la conductivité électrique.

I.4.2.2. Propriétés optiques :

L'ITO est caractérisé par une large bande interdite, directe, qui varie entre 3,5- 4,3eV [24,28, 31, 39, 41], possédant une absorption élevée dans le domaine de l'ultraviolet, une bonne transmission dans le visible, généralement supérieur à 85%, et une réflexion importante dans le domaine infrarouge [42].

La valeur de l'indice de réfraction de l'ITO se situe entre 1,66 et 2,48 [43]. La transmission du film ITO est influencée par certains facteurs tels que la microstructure, la rugosité et l'homogénéité de la surface. Par ailleurs, les couches minces de l'oxyde d'indium dopé à l'étain sont chimiquement inertes, et caractérisées par une bonne adhésion au substrat et par une dureté élevée. En générale les propriétés physiques de l'ITO ne dépendent pas de sa composition chimique mais de la méthode et les conditions d'élaboration, en plus de la nature, la température du substrat pendant le dépôt et sa structure et les traitements thermiques [23,32, 38, 39, 41]. Les propriétés optiques et électriques sont aussi liées à la structure et la morphologie des couches minces ITO [39].

I.4.2.3. Propriétés structurales :

L'ITO possède une structure très proche de celle de l'oxyde d'indium, In_2O_3 , avec l'existence des lacunes d'oxygène. Suivant les conditions d'élaboration, l'ITO peut se présenter sous deux formes : la première est cubique et la deuxième est hexagonale.

➤ Structure cubique :

La maille élémentaire de l'ITO est composée de 16 mailles d'oxyde d'indium " In_2O_3 ", qui contient 80 nœuds dans la maille ($\text{In}_{32}\text{O}_{48}$) [27,52], figure I.8, les atomes d'oxygène se situent aux coins des cubes secondaires tandis que le sommet est occupé par les atomes d'indium avec l'existence de 16 lacunes d'oxygène qui déforme le cube. Les atomes d'indium occupent deux positions non équivalentes [52-53] qui sont présentées sur la figure I.9.

Le site In1 : les atomes d'indium entourés par un octaèdre des atomes d'oxygène, leur coordination est 2,18Å, les lacunes sont sur la direction $\langle 111 \rangle$.

Le site In2 : où les atomes d'indium sont situés au centre d'un octaèdre moins symétrique que le premier car l'absence de deux atomes d'oxygène de la face du cube, c'est-à-dire, les lacunes d'oxygène sont suivant la direction $\langle 1 \bar{0} 1 \rangle$.

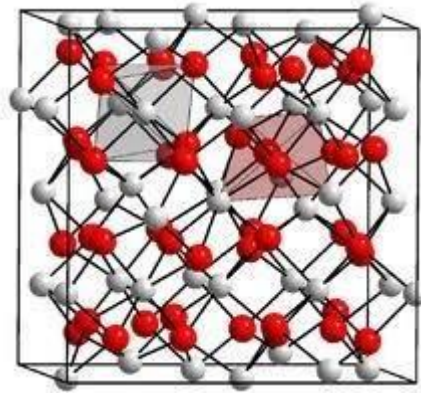


Figure I.8 : Maille élémentaire de Bixbyite d' In_2O_3

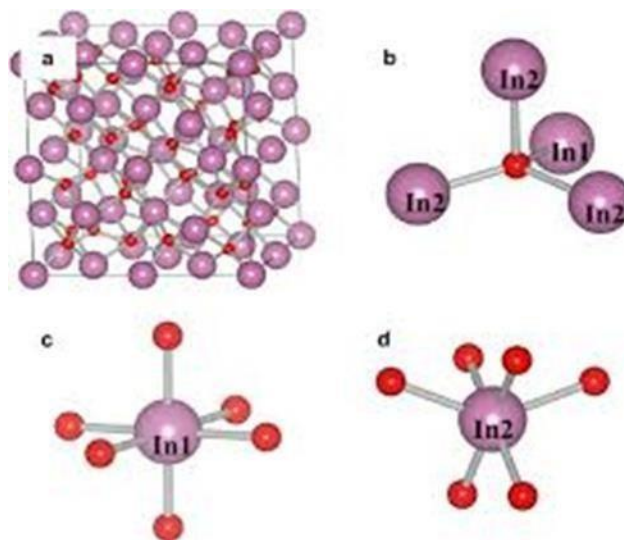


Figure I.9 : Représentation schématique des sites In1 et In2 dans la structure bixbyite de l'oxyde d'indium dopé à l'étain.

Si le dopage est élevé, les atomes d'étain peuvent prendre des positions interstitielles dans la maille de l'ITO et déforment la maille cubique qui permet l'apparence de la structure hexagonale.

➤ **Structure hexagonale :**

L'ITO possède une autre structure cristallographique de type hexagonale. Cette structure est obtenue pour des conditions d'élaboration exceptionnelles de pression et de température ou dans le cas de fort dopant [53].

I.4.3.Applications de l'ITO :

Les caractéristiques principales de l'ITO sont sa bonne conductivité électrique et sa bonne transparence optique qui permettent de l'utiliser dans plusieurs domaines technologiques : optique, électronique, optoélectronique, mécanique, énergétique...etc.

Les couches minces ITO sont utilisées comme enrobage transparent conducteur pour les dispositifs optoélectroniques tels que :

- ✓ les dispositifs électroluminescents des écrans plats FPD (flat-panel displays) [23,28, 33, 44, 45], des écrans à plasma, des écrans tactiles et les afficheurs des écrans à cristaux liquides LCD [37,38, 46].
- ✓ les cellules photovoltaïques organiques (OPV) [23,40, 46].

L'ITO est employé comme un revêtement optique, spécialement dans les recouvrements réflecteurs pour l'IR "miroir chauds" et en particulier pour les verres architecteurs automobiles. Il est utilisé comme dégivrage dans l'application parebrise en verre feuilleté, les fenêtres d'avion et des lampes à vapeur de sodium. Il est aussi utilisé comme un revêtement isolant dans l'industrie verrière "vitrage à isolation thermique renforcée"[25]. Il est en particulier utilisé pour :

- ✓ les détecteurs de gaz en raison de sa stabilité [35, 40, 44,46, 47].
- ✓ l'enrobage antireflet (couche antireflet) et antistatique [45].
- ✓ protection contre les champs électromagnétiques (blindage contre les interférences électromagnétiques) dans les écrans contre les radiations électromagnétiques mais transparents à la lumière visible.
- ✓ les vitrages électrochromes (miroir et fenêtres électrochromiques) [24,48].
- ✓ les réflecteurs de Bragg pour laser VCSEL [49].
- ✓ les systèmes biologiques [25,26]

Ils sont utilisés aussi comme un revêtement de barrière entre deux couches pour empêcher la diffusion des atomes [50,51].

I.5. Couche en siloxane PDMS :

I.5.1. Généralités sur le Polydiméthylsiloxane (PDMS) :

I.5.1.1.Chimie :

Le Polydiméthylsiloxane (PDMS), aussi appelé diméthicone est un polymère organo- minéral appartenant aux siloxanes (R_2SiO), mot dérivé de : Silicium, Oxygène et Alkane.

Les Siloxanes ont été découverts au début du vingtième siècle par F. S. Kipping. Le PDMS fait donc partie de la famille des silicones qui sont des siloxanes polymérisés. La formule brute du PDMS est $(C_2H_6OSi)_n$ et sa formule éclatée est $CH_3[Si(CH_3)_2O]_nSi(CH_3)_3$, n étant le nombre de répétition du monomère. Son unité de répétition possède donc une masse molaire de 74 g.

Sa structure est simple et basée sur L'alternance entre atomes de silicium et d'oxygène (figure I.10) :

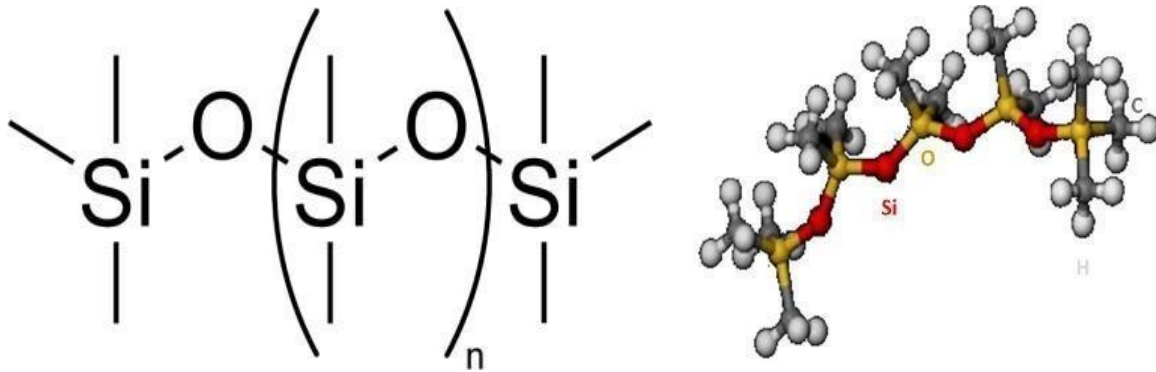


Figure I.10 : Structure chimique du PDMS

Sa conformation la plus stable est la conformation dans laquelle tous les groupements méthyles sont en position Trans (figure I.10 à droite).

Les liaisons covalentes que le silicium crée avec l'oxygène pour former le squelette des macromolécules sont très stables. Ceci permet au PDMS d'avoir des bonnes propriétés de résistance à haute température.

I.5.1.2. Propriétés de mouillage :

Généralement, le PDMS a un caractère hydrophobe à cause des groupes méthyles présents en surface. Ainsi les solvants polaires comme l'eau ont du mal à mouiller le PDMS (l'eau forme des gouttes et ne s'étale pas) alors que des contaminants hydrophiles peuvent facilement s'adsorber à la surface. (Figure I.12).

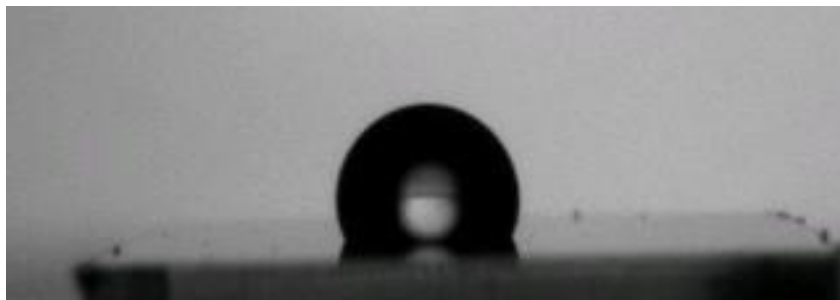


Figure I.11 : Angle de contact naturel du PDMS

I.5.2. Utilisation le PDMS :

I.5.2.1.Utilisé dans de nombreux domaines :

Le PDMS est la silicone la plus utilisée :

- En cosmétique jusqu'à 15% V notamment dans les shampoings, il y est ajouté pour augmenter le volume des cheveux ou pour aller boucher les pores du cuir chevelu afin de rendre les cheveux plus brillants et doux (lubrifiant) ou encore dans les lotions hydratantes pour la peau;
- Dans les additifs alimentaires où il est utilisé comme anti-moussant, antiagglomérant et émulsifiant par exemple pour éviter que les huiles de fritures ne moussent trop ou dans les boissons ;
- Dans l'industrie des textiles où il est utilisé comme agent hydrophobe ;
- Dans les adhésifs comme par exemple pour la résine de timbre-poste ;
- En micro-fluidique [54] pour de nombreuses raisons, en particulier pour son caractère biocompatible, facile à déposer/déformer/mouler sur différentes structures et perméable au gaz ce qui permet d'effectuer des cultures cellulaires en contrôlant la quantité de gaz à travers le PDMS ;
- Et dans une multitude d'applications dans la micro-optique, l'électronique, la bio-ingénierie, la chimie des capteurs [55], la nano fabrication...etc.

I.5.2.2.Utilité de cette étude :

L'idée est ici de former des surfaces structurées modulables pour des applications optiques et/ou de mouillage.

Le PDMS étant un matériau caoutchouteux, sa surface est très facilement structurable par flambage. De plus sa structuration peut être réversible.

Afin d'envisager des propriétés optiques et/ou de mouillage, il est alors important d'avoir un substrat optiquement transparent, inerte, peu couteux et non toxique. Le PDMS répond à ces critères : il est transparent aux fréquences optiques entre 240nm et 1100 nm, inerte, peu couteux et non toxique [56].

Chapitre II :

***Techniques d'élaboration et
de caractérisation***

II.1. Électrodéposition :

II.1.1. Définition :

C'est une réaction électrochimique qui résulte d'un déplacement d'équilibre entre une l'électrode et l'électrolyte dans lequel elle se trouve immergée. L'immersion peut être totale ou bien ne concerne qu'une partie du matériau (ruissellement ou contact avec des gouttes. [57]

II.1.2. Principe d'électrodéposition :

Les dépôts électrolytiques sont relativement simples à analyser : la pièce à revêtir est placée en position cathodique au contact d'une solution électrolytique contenant des ions Mn^{+} du métal à déposer ou sous d'autres formes (Figure II.1), en particulier de complexes cyanurés.

Ceux-ci subissent à la surface de la pièce, une réaction de réduction :



La consommation en ions Mn^{+} est compensée par une dissolution symétrique des anodes en métal M. Pour quelques dépôts, en particulier ceux de Chrome, de Nickel et de Zinc, le métal M est introduit sous forme de sels qui se décomposent au contact de l'anode. [58]

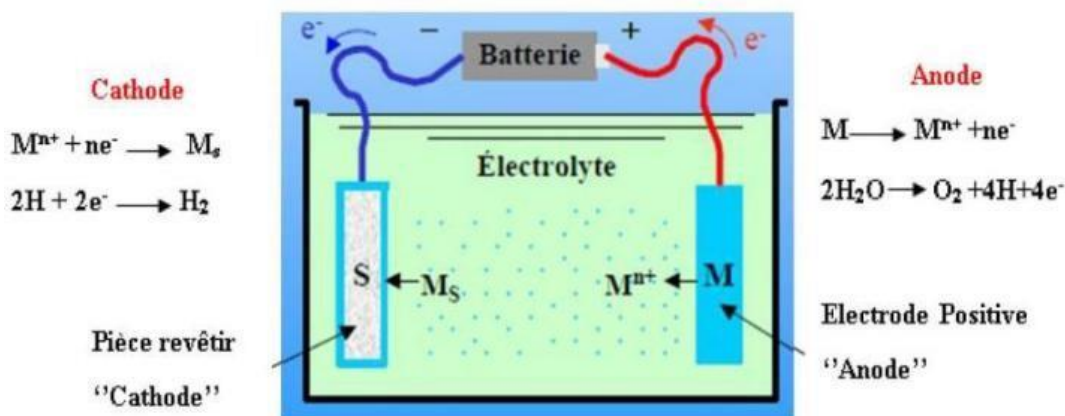


Figure II.1 : Principe d'électrodéposition [59].

La réduction de l'ion Mn^{+} et l'oxydation de l'atome métallique M se produisent Simultanément. L'équation susmentionnée est associée un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{ox}}{a_{red}} \right) \quad (II.2)$$

Où

E^0 : le potentiel standard du couple ox/red (V) ;

R : la constante des gaz parfaits (8.314 J.K⁻¹.mol⁻¹) ;

T : la température à laquelle s'effectue la réaction (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 ($a = \gamma \cdot \text{concentration [mol. l}^{-1}]$), où γ n'est que très rarement égal à un.

Lorsque l'électrode est polarisée de manière à engendrer une réaction elle prend alors le potentiel E_l différents de son potentiel d'équilibre E_{eq} . On définit ainsi une surtension d'électrode η [60] :

$$\eta = E_l - E_{eq} \quad (\text{II.3})$$

➤ Notion de surtension électrochimique :

Par définition, la surtension électrochimique est la différence entre la valeur expérimentale du potentiel à appliquer à l'électrode pour obtenir cette intensité (donc une réaction électrochimique) mesurable et celle de la potentielle thermodynamique d'oxydoréduction (potentiel donné par la relation de Nernst).

- ✓ Système rapide : en appliquant en petite surtension, le courant est déjà très fort.
- ✓ Système lent : il faut appliquer une grande surtension pour avoir un courant non nul.

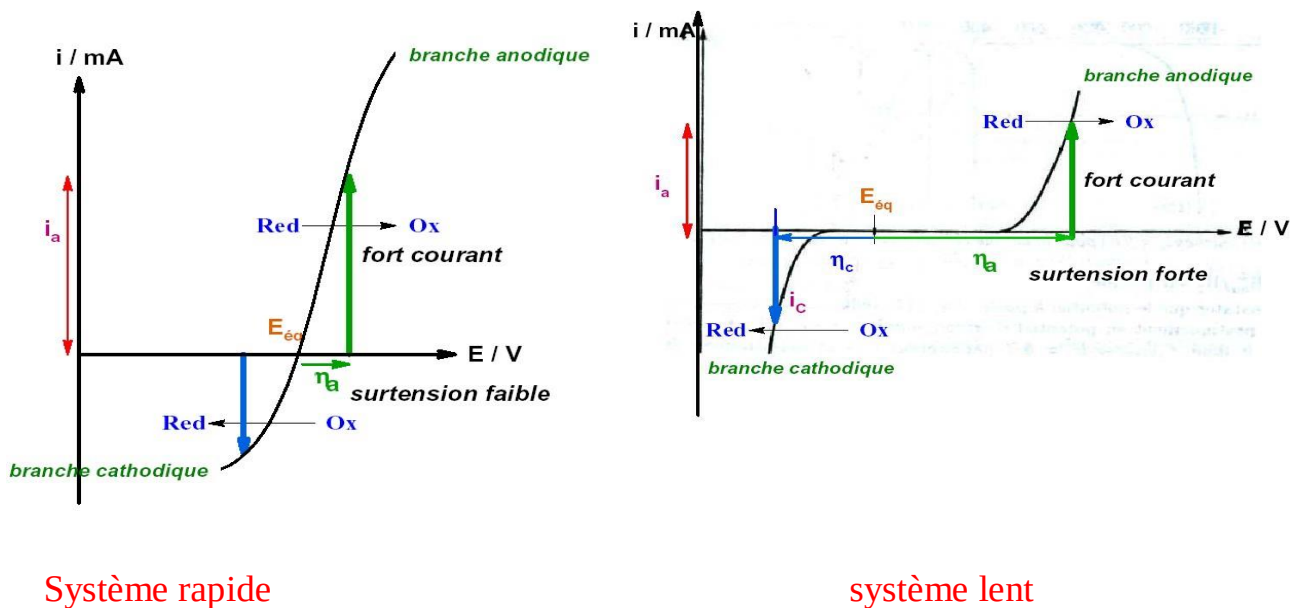


Figure II.2 : La distinction entre les deux types de systèmes

II.1.3. Mécanisme d'électrodéposition :

Dès lors que l'on modifie l'équilibre établi par la relation (II.1) dans le sens 1, soit en polarisant l'électrode soit en appliquant un courant d'électrolyse, les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électro cristallisation, se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation.

II.1.3.1. Transfert de masse :

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : C'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent : [61]

a)-La migration : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

b)-La diffusion : les ions se déplacent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électro active, à la cathode.

c)-La convection : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique...etc.

II.1.3.2. Transfert de charge :

C'est le transfert des électrons à la surface de l'électrode et plus précisément dans la double couche (la zone d'interface contenant la séparation de charges) [62]. La vitesse d'une réaction électrochimique dépend donc de la vitesse des étapes réactionnelles.

II.1.4. Avantages d'électrodéposition :

La technique de dépôt par voie électrochimique offre plusieurs avantages par rapport à d'autres techniques de dépôt

- ✓ La voie électrolytique est de plus en plus, à cause de sa grande souplesse ainsi elle est moins coûteuse, moins destructive et présente l'avantage de pouvoir contrôler la structure et l'épaisseur des dépôts en modifiant plusieurs paramètres tels que la densité de courant, le potentiel, le temps de dépôt, la composition du bain, de plus elle permet de travailler à des températures ordinaires [63] ;
- ✓ Pour la réalisation de certaines nano- structures, l'électrodéposition s'avère plus adéquate et moins onéreuse que les techniques physico-chimiques faisant appel à des vides Poussés ;
- ✓ Elle peut être pilotée par ordinateur rendant le contrôle du temps de dépôt et du potentiel appliqué plus facile ;
- ✓ Elle peut aussi permettre de préparer des multicouches de bonne qualité structurale [64].

II.1.5. Facteurs et paramètres d'un dépôt électrolytique :

La réaction de déposition électrolytique et la qualité du dépôt engendré (propriétés physicochimiques et mécaniques) dépendent essentiellement de l'action exercée par la modification des divers paramètres, tels que :

- ✓ Le potentiel ou la densité de courant imposé à la cathode,
- ✓ La température d'électrolyse,
- ✓ Les conditions hydrodynamiques (agitation de la solution),
- ✓ La nature du métal à déposer,
- ✓ La nature de substrat et son état de surface,
- ✓ La nature et la composition du bain,
- ✓ Les additifs organiques ou minéraux,
- ✓ La surtension de dégagement d'hydrogène à la cathode au cours de l'électrolyse.

II.1.6. Électrodes :

Les trois électrodes utilisées pendant ce travail sont les suivantes :

- a) Électrode de travail : substrat de l'ITO.
- b) Électrode auxiliaire (contre électrode) : est un fil de platine.
- c) Électrode de référence : (ER) est au calomel saturé (ECS : $\text{Hg} / \text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{KCl}$). Le potentiel standard de cette électrode de référence par rapport à l'électrode normale à hydrogène et à température 25°C est égal à 0.244 V/ENH .

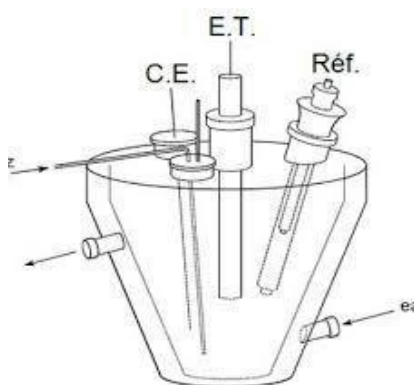


Figure II.3 : Montage d'une cellule électrochimique [65]

II.2. La Voltammétrie cyclique :

La voltammétrie cyclique fait partie des méthodes électrochimiques les plus couramment utilisées. C'est une technique expérimentale permettant l'étude de systèmes électrochimiques en régime de diffusion pure [66].

Elle constitue une méthode de choix pour acquérir simplement et rapidement des informations sur les processus redox [67,68], la cinétique des réactions de transfert de charge ou la réversibilité du système électrochimique étudié [69]. Elle permet également d'approfondir les mécanismes des réactions, notamment en mettant en évidence la présence d'une espèce adsorbée ou en étudiant l'effet d'une réaction chimique couplée.

II.2.1 Composants et principes des techniques voltammétriques :

II.2.1.1 Composants :

Un analyseur voltammétriques est constitué de plusieurs unités de base (Figure II.4) :

* Une cellule composée d'un système à trois électrodes immergées dans la solution à analyser. Les trois électrodes sont :

- a) une électrode de travail,
- b) une électrode de référence,
- c) une électrode auxiliaire,

* Un potentiostat, est un équipement qui permet de varier le potentiel et d'enregistrer le courant simultanément.

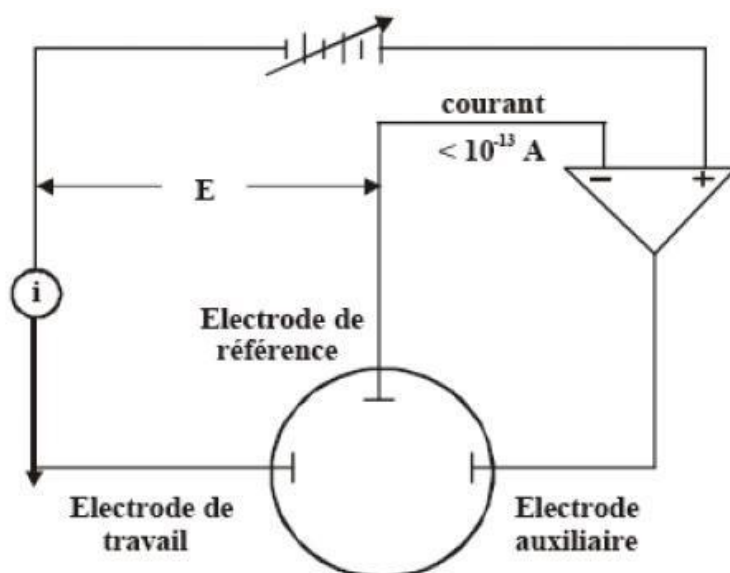


Figure II.4 : Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat

II.2.1.2 Principes des techniques voltammétriques :

En Voltammétrie cyclique, le potentiel d'électrode suit un potentiel modifié linéairement avec le temps.

Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Ces données sont ensuite tracées comme l'intensité (I) en fonction du potentiel (E). Le balayage qui s'ensuit produit un pic de courant pour tous les électrolytes qui peuvent être réduites dans l'intervalle de potentiel de balayage.

Le courant s'accroît lorsque le potentiel atteint le potentiel de réduction de l'électrolyte, Puis chute lorsque la concentration de l'électrolyte est en baisse autour de la surface de l'électrode.

Lorsque le potentiel appliqué est inversé, il atteindra le potentiel qui oxydera le produit formé lors de la première réaction de réduction, et produit un courant de polarité inversée lors du balayage suivant. Le pic d'oxydation aura de manière usuelle une forme similaire au pic de réduction. Par conséquent, l'information sur le potentiel redox et les proportions de composés obtenus lors de la réaction électrochimique. [70]

Les principales grandeurs caractéristiques d'un voltamogramme sont données sur la Figure II.6.

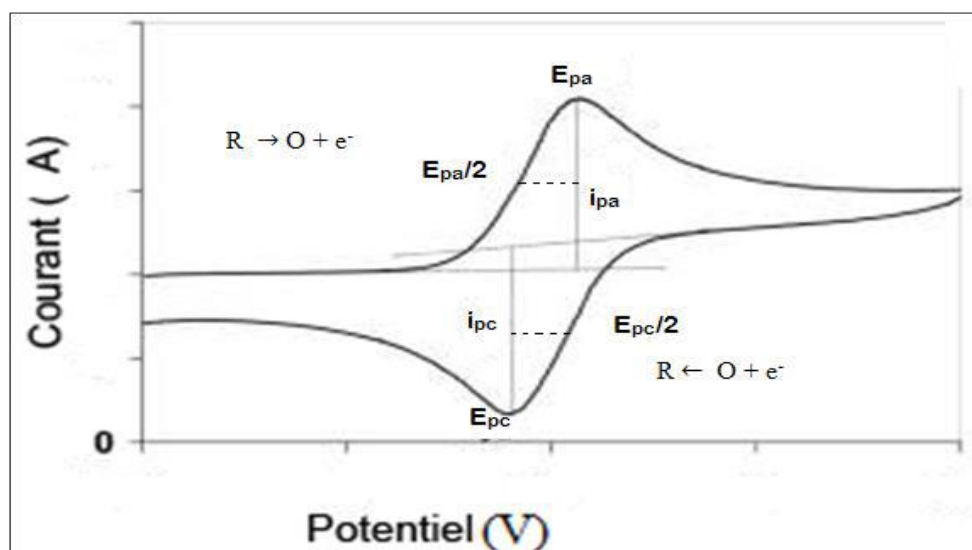


Figure II.5 : Voltamogramme cyclique d'un couple Redox

i_{pa} , i_{pc} : courant de pic anodique et cathodique

E_{pa} , E_{pc} : Potentiels de pic anodique et cathodique

$E_{pa}/2$, $E_{pc}/2$: Les potentiels à mi- hauteur des pics anodiques et cathodiques

ΔE_p : Différence de potentiel entre E_{pa} et E_{pc}

- Afin d'analyser des voltamogrammes en fonction des potentiels de pics (hauteurs et espacements), des courants en fonction du temps et de la vitesse de balayage, nous permettrons ainsi de distinguer les différents systèmes (lent, rapide et quasi-rapide) comme il est schématisé dans la figure (II.6).

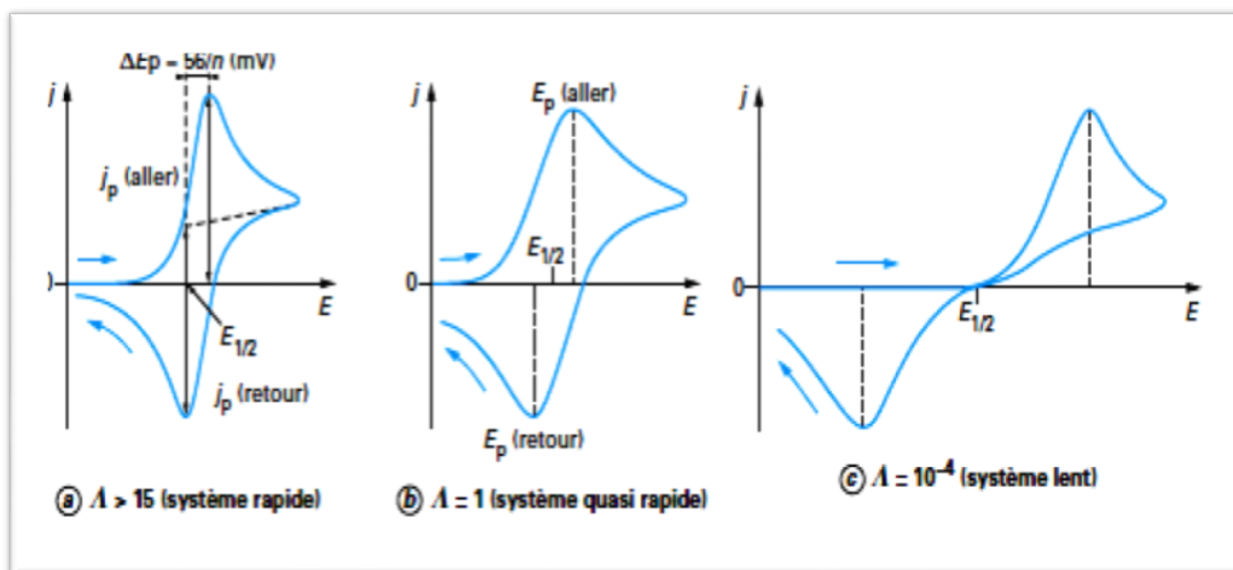


Figure II.6 : Différentes allures des voltamogrammes cycliques selon la rapidité du système. [71]

II.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) est une méthode non stationnaire qui permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global [72], la EIS est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface électrode/électrolyse [73].

Avant d'accéder à la définition de la spectroscopie d'impédance électrochimique, en premier lieu, on donne un aperçu de l'impédance électrique ; sa notion, sa représentation ainsi que les différents types de circuits électriques qui peuvent être rencontrés selon le cas étudié.

II.3.1. Principe de spectroscopie d'impédance électrochimique :

La EIS est basée sur le principe suivant : un signal électrique alternatif sinusoïdal (tension ou courant) est superposé à un potentiel électrique ou électrochimique (imposé ou libre) de l'électrode de travail (échantillon métallique revêtu ou non). Si un système est perturbé par une tension électrique alternative sinusoïdale, la réponse est donc un courant alternatif Sinusoïdale qui sera analysé en fonction de ses caractéristiques, fréquence (la fréquence est toujours du même de la fréquence du signal électrique imposé), amplitude, (Figure II.7) [74].

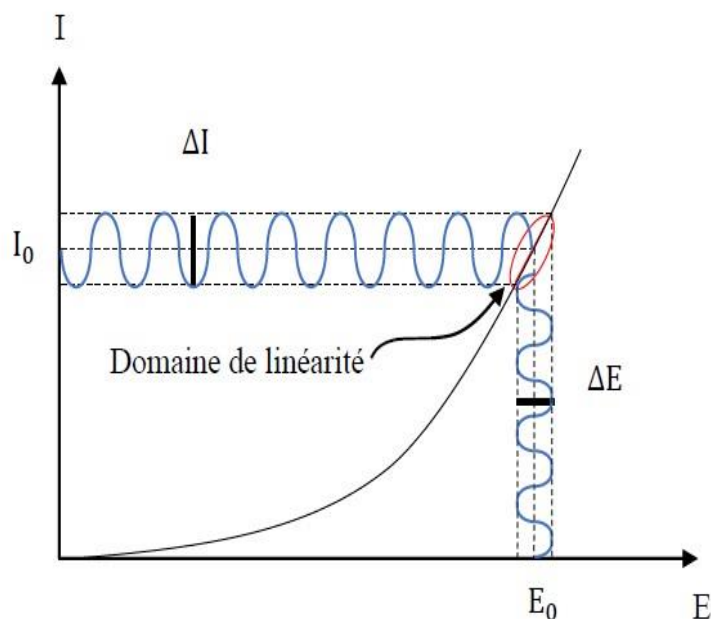


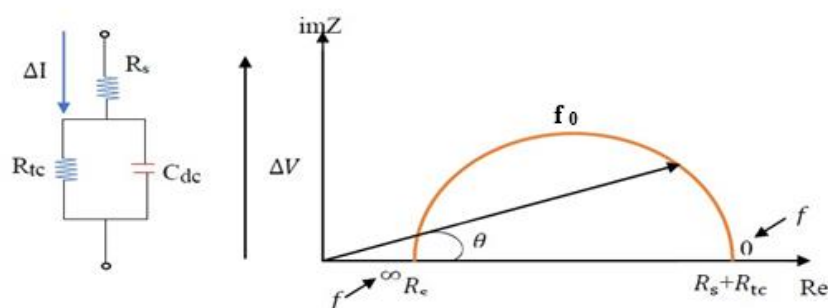
Figure II.7 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique

La représentation graphique d'une impédance dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist (figure II.8), dans ce cas, la fréquence apparaît indirectement sur le diagramme. Les diagrammes de Nyquist permettant de déterminer les paramètres R_s (résistance de la solution) et R_{CT} (résistance de transfert de charge), et de calculer la valeur de capacité de la double couche.

Le diagramme de Bode par contre, consiste à porter le logarithme du module et l'angle de déphasage de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (figure II.8) [72].

(a) : Circuit équivalent

(b) : Tracé dans le plan complexe
(Plan de Nyquist)



(c) : Tracé dans le plan de Bode

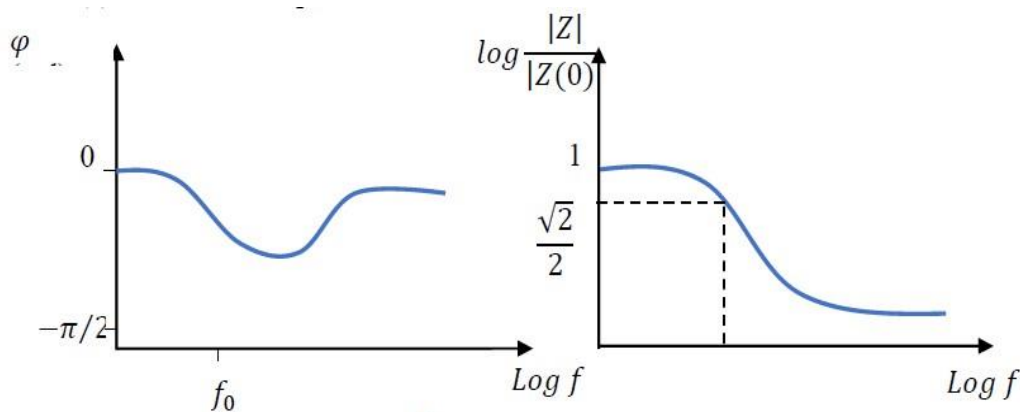


Figure II.8 : Différentes représentations de la spectroscopie d'impédance électrochimique: (a) circuit équivalent, (b) diagramme de Nyquist et de Bode (c)

$$f_0 = \frac{1}{2\pi R_{CT} C_{dl}} \quad (\text{II.4})$$

C_{dl} : Capacité de double couche

R_s : Résistance de l'électrolyte

R_{CT} : Résistance de transfert

II.3.2. Modèles des circuits :

Une impédance $Z(w)$ peut se présenter soit sous forme polaire soit en coordonnée cartésienne, plusieurs circuits sont utilisés pour caractériser les différents processus à travers l'interface de l'électrode étudiée.

L'impédance Z d'un circuit est définie par l'équation suivante :

$$Z(w) = \frac{E(w)}{I(w)} \quad (\text{II.13})$$

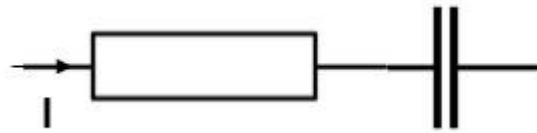
$E(w)$: potentiel (v)

$I(w)$: courant (A)

Avec :

$$Z = Z_r + j Z'' \quad (\text{II.14})$$

- **Pour circuit RC** : est composé d'une résistance, d'un condensateur et d'un générateur. Le générateur est le plus souvent à un courant continu, mais on peut aussi étudier le cas où il est à courant alternatif.



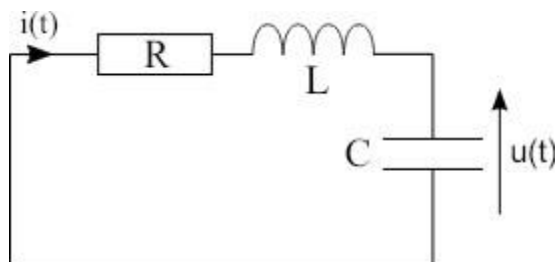
Parti réel	Parti imaginaire	Parti complexe
$\bar{Z}'_{\text{réel}} = R$	$\bar{Z}''_{\text{img}} = -\frac{J}{C\omega}$	$z \equiv \bar{z}' + \bar{z}''$ $\bar{Z} = R - \frac{J}{C\omega}$ $Z = \bar{Z} = \left R - \frac{j}{c\omega} \right $

- **Pour circuits RL :** sont similaires aux circuits RC, si ce n'est que le condensateur est remplacé par une bobine. Ils sont composés d'une résistance placée en série ou en parallèle d'une bobine. Le circuit avec la bobine en parallèle de la résistance n'est pas intéressant en courant continu. La bobine n'étant pas autre chose qu'un fil électrique en courant continu, la résistance est simplement court-circuitée.



Parti réel	Parti imaginaire	Parti complexe
$\bar{Z}_{\text{réel}} = R$	$\bar{Z}_{\text{Im}} = j L \omega$	$\bar{z} = R + j L \omega$ $Z = \bar{Z} = R + jL\omega $

- **Pour circuit RLC :** combinent une résistance, un condensateur et une bobine, qui sont placées soit en série soit en parallèle.

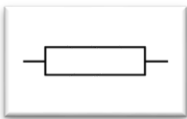
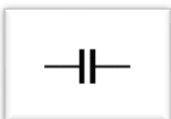
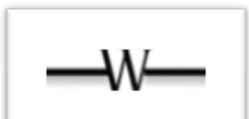
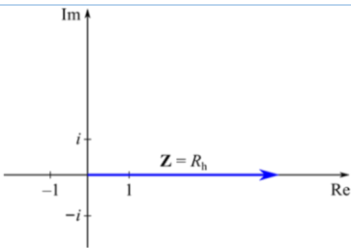
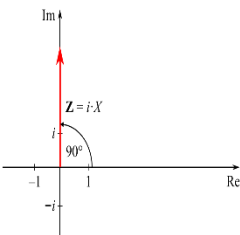
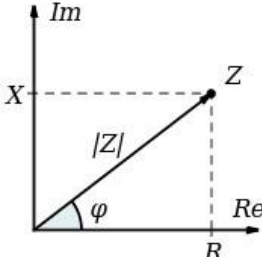


Parti réel	Parti imaginaire	Parti complexe
$\bar{Z}_{\text{réel}} = R$	$\bar{Z}_{\text{imag}} = j L \omega$ $\bar{Z}_c = -\frac{j}{\omega C}$	$\bar{Z} = \bar{Z} = \left R + j \left(L\omega - \frac{1}{\omega C} \right) \right $

II.3.3. spectre d'impédance :

L'étude électrochimique par impédance nécessitera toujours d'associer le spectre observé avec un circuit électrique équivalent afin de pouvoir modéliser le comportement du système.

Cette partie vise à présenter les éléments électriques et leurs associations utilisés pour les interprétations spectrales de ce rapport [75].

	a) La résistance ohmique	b) Le condensateur électrique	c) Impédance de Warburg
Symbole			
Spectre			
Description	La résistance ohmique est un composant électrique dipolaire passif, c'est-à-dire qu'il ne comporte pas de sinusoïdale potentiostatique sera un signal galvanostatique sinusoïdale impacté par la résistance de l'élément (loi d'ohm) sans variation de phase [76].	Les charges électriques vont alors être stockées sur chacune des armatures et pourront être restituées à la demande	Electrode de travail est composé d'un substrat (ITO) c'est un phénomène de diffusion.

II.3.4. Applications de la spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est généralement utilisée pour déterminer les paramètres d'interface (la vitesse de réaction, les constantes de vitesse, la capacité, les capacités de stockage de charge, coefficient de diffusion, constantes de vitesse d'adsorption et mécanismes des réactions) et des matériaux (conductivité, constante diélectrique, mobilités de charge, concentration de l'espèce chargées à l'équilibre, l'épaisseur des films et la présence des pores et des fissures) [73].

La spectroscopie électrochimique d'impédance (EIS) est une méthode d'analyse employée pour des études des surfaces, des batteries, des systèmes photovoltaïques, et de quelques applications des sciences de la vie.

II.4. Ultraviolet-visible (UV-VIS) :

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine d'ultraviolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm).

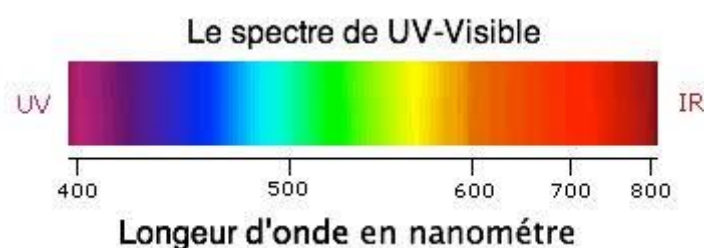


Figure II.9 : Le Spectre des ondes électromagnétique

La spectroscopie UV-Visible permet de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbées dans ce domaine spectral, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique [77].

II.4.1. Principe de la spectroscopie UV – Visible :

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorbance d'une solution, pour différentes longueurs d'ondes. Pour cela, il fait passer un rayon d'une longueur d'onde choisie à travers une cuve contenant la solution à étudier (figure II.10).

Les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux, on définit alors l'absorbance pour cette longueur d'onde [78].

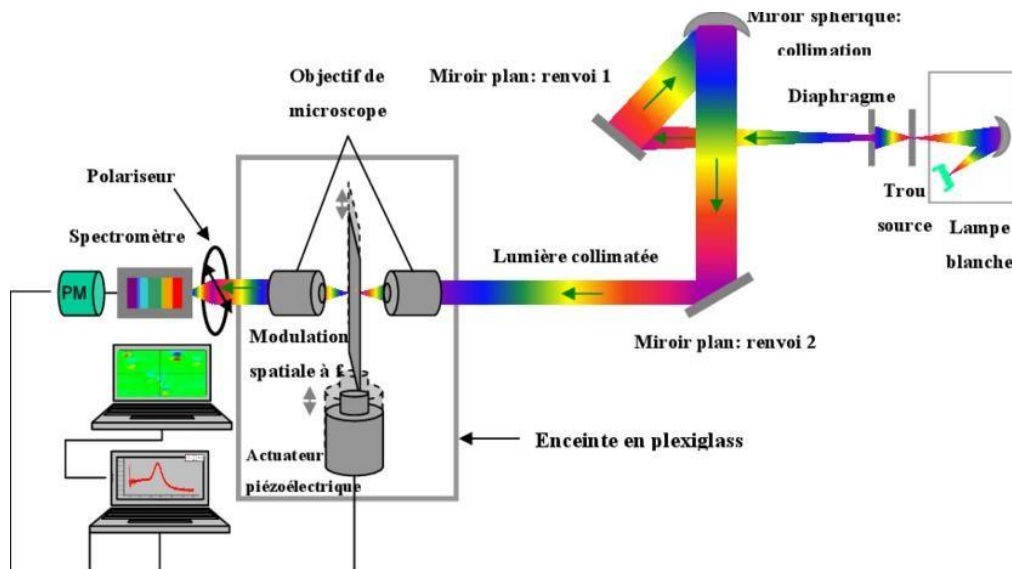


Figure II.10 : Principe de la spectroscopie UV-Visible

a) loi de Beer-Lambert :

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. La loi de Beer- Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre [79].

La loi de Beer-Lambert sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit : $\text{Log } 10 (I_0/I) = \epsilon C l$ (II.15)

Ou bien sous sa forme actuelle est :

$$A : \epsilon C l \quad (\text{II.16})$$

Avec :

A : absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$).

C : Concentration (mol/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm).

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente)

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

La loi de Beer et Lambert est une loi additive, l'absorbance totale s'écrit : [80]

$$A_{\lambda} = C l \epsilon_{\lambda} \quad (\text{II.17})$$

b. Choix de la longueur d'onde :

Lors d'une mesure d'absorbance, il est préférable de se placer à la longueur d'onde ($\lambda_{\max}$) correspondant au maximum d'absorption du composé ($A_{\max}$). Ce choix de longueur d'onde permet :

- D'augmenter la sensibilité : définie comme $\frac{d_{a\lambda}}{d_c}$ elle vaut $\epsilon_{\lambda} l$ d'après la loi de Beer-Lambert la sensibilité est maximale à $\lambda_{\max}$.
- De minimiser l'incertitude sur A : dont l'incertitude sur l'absorbance est minimale au maximum d'absorption. [81]

II.4.2. Appareillage :

Un spectrophotomètre UV-Visible est constitué schématiquement :

- d'une source lumineuse ;
- d'une cellule de mesure ;
- d'un sélecteur de longueur d'onde ou monochromateur ;
- d'un système de mesure de l'intensité lumineuse ou détecteur ;
- d'un dispositif d'affichage et de traitement du signal * Sources lumineuses :

Beaucoup de spectromètres comportent deux lampes à usage de sources :

- une lampe à arc au deutérium sous moyenne pression pour la partie UV (<350 nm).
- une lampe à incandescence avec un filament de tungstène et une enveloppe de verre de silice (Quartz) pour la partie visible du spectre (à partir de 350 nm). La lampe à arc xénon qui couvre tout le domaine de 200 à 1100nm, est utilisé pour les appareils de routine. Cette source plus énergétique est souvent utilisée. Elle est choisie comme source unique par les constructeurs lorsqu'il s'agit d'un appareil de routine allant de 300 à 1100nm.



Figure II .11 : Lampe UV au deutérium Sélecteur de longueurs d'onde

* Le monochromateur :

Le monochromateur, est un système qui permet d'extraire de la lumière émise par la source, Un domaine étroit de son spectre d'émission et de sélectionner les longueurs d'onde du spectre. Il est constitué d'une fente d'entrée, d'un système de dispersion et d'une fente de Sortie (figure II.12).

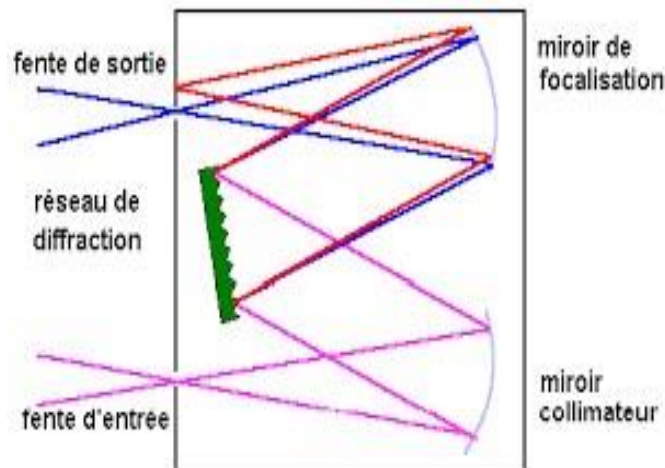


Figure II.12 : Monochromateur à réseau

*Détecteurs

Le signal lumineux est converti en signal électrique à l'aide d'un détecteur photo électrique. On utilise soit un tube photomultiplicateur, soit un semi-conducteur (détecteur à transfert de charge ou photodiode au silicium). [82]

II.4.3.Transition électroniques :

Lorsqu'un photon passe au voisinage d'une particule, il peut être absorbé si l'énergie du photon est exactement égale à la différence d'énergie entre l'état fondamental et un état D'énergie plus élevé de la particule. [83]

La spectroscopie UV visible est une technique très sensible. Elle est notamment utilisée comme Principe de détection dans des appareillages traitant de très faibles quantités de produit.

Les transitions électroniques impliquées, sont représentées dans la figure suivante :

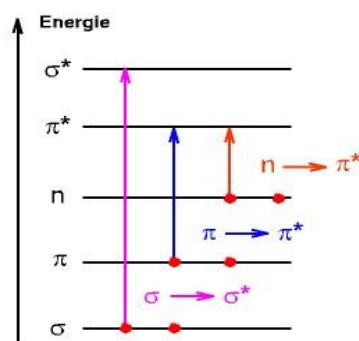


Figure II.13 : Les trois types des transitions électroniques dans l’ultraviolet et le visible.

Il apparaît donc clairement que les transitions induites par une onde électromagnétique nécessiteront :

- plus d'énergie pour les transitions des électrons participant aux liaisons σ (Notées $\sigma \rightarrow \sigma^*$), transitions considérées comme autorisées (même type d'orbitales)
- moins d'énergie pour les transitions des électrons participant aux liaisons π (Notées $\pi \rightarrow \pi^*$), transitions également considérées comme autorisées (même type d'orbitales)
- moins d'énergie encore pour les transitions des électrons non liants n vers des orbitales anti-liantes π^* (notées $n \rightarrow \pi^*$), transitions considérées comme interdites et donc moins probables et moins intenses ; (il existe aussi des transitions $n \rightarrow \sigma^*$) [84].

II.5. Mouillabilité :

II.5.1. Principe :

L'étude de la mouillabilité d'une surface permet une l'évaluation directe des propriétés hydrophobes/hydrophiles, cette technique permet de déterminer plusieurs paramètres importants à savoir l'angle de contact et l'énergie de surface ...etc.

La mesure de l'angle de contact est effectuée en utilisant une goutte de liquide sonde (Eau distillée, Éthanol, Glycérine ...), la goutte est déposée sur la surface du substrat à étudier, un dispositif expérimental sert à mesurer l'angle tangente de cette goutte avec la surface du substrat.

II.5.2. Dispositif expérimental :

En pratique, une goutte de 2 μL de liquide sonde, en général de l'eau ultra-pure, est déposée à l'aide d'une micro-seringue sur la surface de l'échantillon à analyser (Figure II.14).

La mesure de l'angle se fait via une caméra digitale Digit Drop. Un logiciel permet de numériser le contour de la goutte par traitement de l'image. L'angle de contact θ est déterminé à partir de l'enregistrement de la cinétique d'étalement de la goutte après le premier contact durant environ 15 secondes.

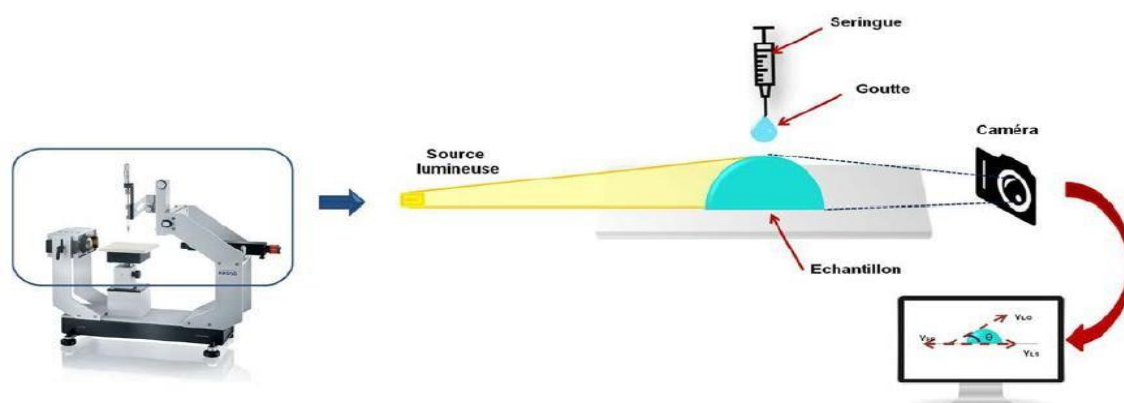


Figure II.14 : Appareil Digit Drop et principe de mesure de l'angle de contact

Le caractère hydrophile d'une surface est généralement décrit en termes de mouillabilité avec l'eau. La mouillabilité est caractérisée par l'angle de contact (θ) du liquide sur le solide qui dépend de trois tensions superficielles : Liquide-Solide, Solide-Gaz et Liquide-Gaz représentées respectivement par γ_{LS} , γ_{SG} , γ_{LG} (Figure II.15).

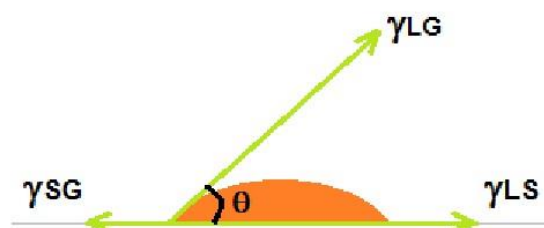


Figure II.15 : Forces appliquées sur une goutte d'eau posée sur un support solide

A l'équilibre, la somme des trois forces appliquées à la surface est nulle. Ce qui conduit à la relation de Young-Dupré :

$$\gamma_{LG} \cos \theta_E = \gamma_{SG} - \gamma_{LS} \quad (\text{II.18})$$

Cette relation n'est vraie que dans le cas où la goutte est en équilibre avec le support, sur lequel elle est posée, la surface doit être lisse, homogène et plane. L'angle d'équilibre avec le support est noté : θ_E

Dans notre étude, une goutte d'eau ultra-pure est déposée sur la surface de notre électrode ITO, avant et après fonctionnalisation. [85].

Chapitre III :

Partie expérimentale

III.1.Préparation des solutions :

III.1.1. Chlorure de potassium (KCl) :

Le chlorure de potassium est un composé chimique minéral de formule KCl. Sous sa forme solide, ce sel neutre équivaut au minéral tendre nommé sylvine, [86]



Propriétés chimiques		Propriétés physiques	
Formule brute	KCl	T° fusion	770 à 773°C
Masse molaire	74,551g/mol	T° ébullition	1500 °C
PKa	13,5	Solubilité	dans l'eau insoluble dans l'acétone 0,340 g·cm ⁻³
Moment dipolaire	10,269 ± 0,001 D	Masse volumique	1,98 g·cm ⁻³

III.1.2. Méthode de préparation (KCl) :

a. Calcul :

➤ Préparation la solution de 0.1M (KCl) :

La masse de KCl = 1,49g

La masse molaire de KCl= 74,551 g/mol

La concentration $C = n / V$

Le nombre de mol $n = m / M \longrightarrow V = m / C \cdot M$

Calculer le volume : $V = 1,49 / 0,1 \cdot 74,551 \longrightarrow V = 200\text{ml.}$

➤ Préparation la solution de 0,2M (KCl) :

Calculer le volume : $C_f \cdot V_f = C_i \cdot V_i$

$V_f = C_i \cdot V_i / C_f \longrightarrow V_f = 80 \cdot 0,1 / 0,2 \longrightarrow V_f = 40 \text{ ml}$

➤ Préparation de ferrocyanure de potassium $K_3Fe(CN)_6$ de 20mM de $V=100ml$:

$M=422.39g/mol$

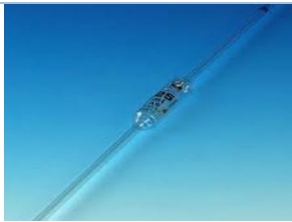
$$V = m / C \cdot M \longrightarrow m = V \cdot C \cdot M \longrightarrow m = 0.1 \cdot 0.02 \cdot 422.39 \quad m = 0.84478g$$

b. Protocole :

Par dissolution :

1. A l'aide d'une balance, peser la quantité d' Hydroxyde de potassium (KCl).	
2. Transvaser le soluté dans une fiole jaugée de volume approprié puis Ajouter de l'eau distillée jusqu'au 3/4 de la fiole jugée.	
3. Boucher et agiter de façon à dissoudre la totalité du soluté puis compléter la fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.	

Par dilution :

1. Prélever, à l'aide d'une pipette jaugée, 40 ml de solution mère et transvaser ce prélèvement dans un bécher	
2. Ajouter de l'eau distillée jusqu'au 80ml pour favoriser la dilution	

III.2. Préparation des substrats :

III.2.1. Matériel et produit :

1.	Becher	
2.	Boîte de Pétri	
3.	Pince à épiler	
4.	Substrats	
5.	L'eau distillée	
6.	Acétone et éthanol	
7.	Marker noir	
8.	Multimètre	

9. Conductimètre



III.2.2. Méthode de préparation :

➤ 1er étape : Vérification des propriétés électriques de la surface du semi-conducteur :

Nous procédons à la mesure de la résistance des substrats ITO, en utilisant un multimètre digitale, afin d'identifier la surface conductrice et la marquer avec un marqueur noir, car où chaque substrat contient deux (2) faces (une complètement isolante (verre) et l'autre conductrice (la couche de l'ITO)).

Les mesures effectuées pour les surfaces conductrices donnent des valeurs finies (petites de quelques Ohms) par contre pour la face isolante, on obtient une valeur infinie, comme il est indiqué sur la figure III.1.



Figure III.1. Mesure de résistance de substrat ITO

➤ 2ème étape : Vérification de conductivité de l'eau distillée :

Pour l'eau déminéralisée : $2 \cdot 10^{-6} \leq \sigma \leq 6,7 \cdot 10^{-6}$

Nous avons pris comme valeur moyenne une valeur proche de la conductivité :

$$\sigma = 4 \cdot 10^{-6} \text{ S/Cm} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ S/Cm}$$

Donc : l'eau utilisée dans cette expérience n'est pas contaminée (conductimètre).



Figure III.2 : Les étapes de mesure la conductivité de l'eau

➤ **3ème étape : Nettoyage de substrat ITO**

Toutes les expériences électrochimiques étaient faites sur le substrat ITO, afin d'améliorer la qualité des films électrodéposés l'électrode de travail (ITO) passe par une série de nettoyage, tout d'abord 5 min dans l'acétone, puis 5 min dans l'éthanol et enfin 5 min dans l'eau distillée, entre les différents étapes un rinçage à l'eau distillée est effectué dans un bain-ultrason comme indiqué dans la Figure III.3.



Figure III.3 : Les étapes de nettoyage des substrats ITO.

III.3. Cellule électrochimique :

La cellule électrochimique utilisée est en verre PYREX à double paroi d'une capacité de 75 ml, munie d'un couvercle de quatre orifices.

- 1: Electrode de référence
- 2: Electrode de travail
- 3: Electrode auxiliaire
- 4: Barbotage de l'azote
- 5: Cellule électrochimique

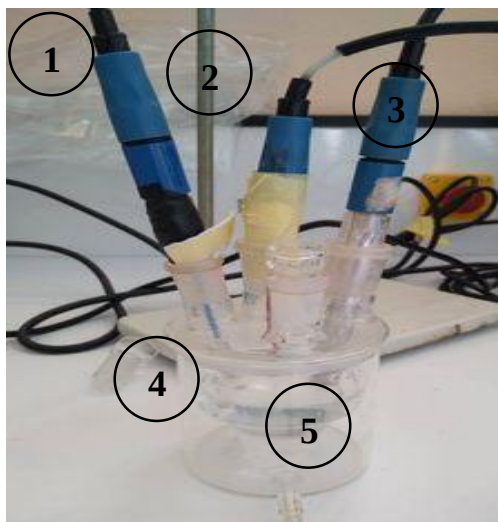
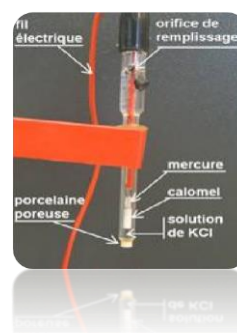


Figure III.4 : Cellule à trois électrodes.

III.3.1. Electrodes :

a) électrode de référence (ER) : électrode de calomel saturée



b) contre électrode(CE) : électrode de platine



c)électrode de travail (ET) : Substrat ITO (après nettoyage ultrasons)



III.3.2. Le montage :

Le montage expérimental utilisé pour effectuer l'électrodéposition de nos films est constitué de trois électrodes (Electrode de référence, Electrode de travail, Electrode auxiliaire) reliées avec la cellule électrochimique avec une solution (KCl : 0.1M ,0.2M) et une autre solution de ferrocyanure de potassium est utilisé comme sonde ($K_3[Fe(CN)_6]$: 20 mM) le système est contrôlé par un potentiostat de type Voltalab (PGP201) piloté par un ordinateur qui enregistre les données (figure III.5).



Figure III.5 : Dispositif expérimental de l'électrodéposition

- 1. : Ordinateur
- 2. : Voltalab (PGP201)
- 3. : Cellule électrochimique

III.4. Dépôt de couche organique (PDMS) :

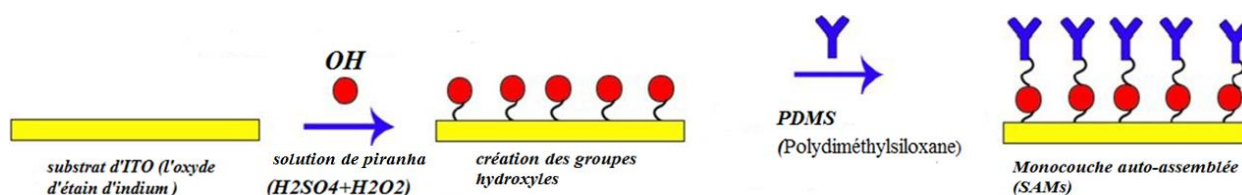


Figure III.6 : Formation d'un dépôt organique de PDMS

a) Préparation des groupes hydroxyles :

Immersion dans une solution de piranha ($H_2SO_4+H_2O_2$) afin de créer les groupes hydroxyles,

b) Préparation de dépôt spontanément de PDMS :

Par le mélange de la concentration (1à2%) des PDMS avec la solution de toluène de temps d'immersion 30min et 90min, à température ambiante, ce qui permet la formation des SAMs sur la surface de l'électrode d'une façon covalente.

Cette étape est suivie d'un nettoyage des électrodes par un toluène pour enlever l'excès des molécules de PDMS, ensuite séchage au four.

III.5.Spectroscopie D'impédance Electrochimique :

III.5.1. Introduction :

Tous systèmes physiques ou chimiques peuvent être modélisés par des circuits électriques constitués de résistances, condensateurs, inductances, sources de courant, sources de tension, ...etc. Ainsi une cellule électrochimique peut être considérée comme un dipôle électrique d'impédance Z . Elle consiste à analyser la réponse du système en fonction de la fréquence du signal alternatif d'excitation.

Le signal fréquentiel de faible amplitude est superposé à une tension continue de polarisation.

III.5.2.Montage impédance électrochimique :

Les analyses par spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées avec un Potentiostat Autolab® Versastat 3F (Princeton) équipé d'un module pour mesure d'impédance FRA (Frequency Response Analyser), capable de fonctionner dans la gamme de fréquence $10^5\text{Hz} - 10^6\text{Hz}$ et de délivrer une tension sinusoïdale d'amplitude ajustable, il est piloté par le logiciel

Le montage expérimental pour les mesures d'impédance se compose d'une cellule classique à trois électrodes, comprenant une électrode de travail (ET) (carbone vitreux), une

contreélectrode (CE) (en platine) et une électrode de référence (ER) au calomel saturée en KCl ($E = 0,248V / ENH$)[89]

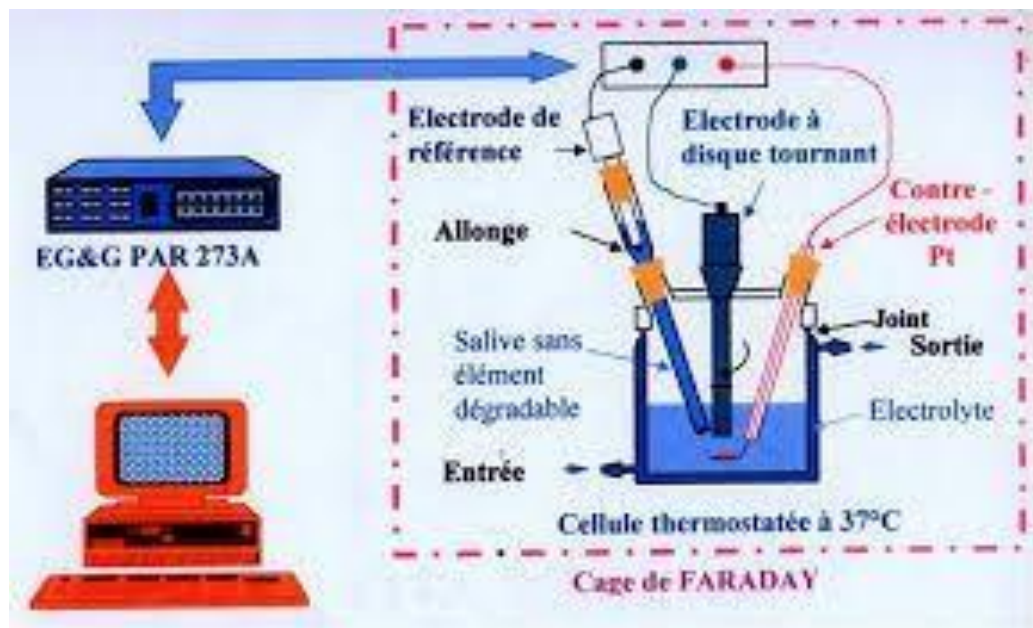


Figure III.7 : montage expérimental de la mesure d'EIS.

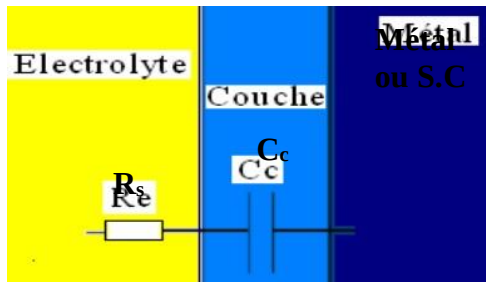
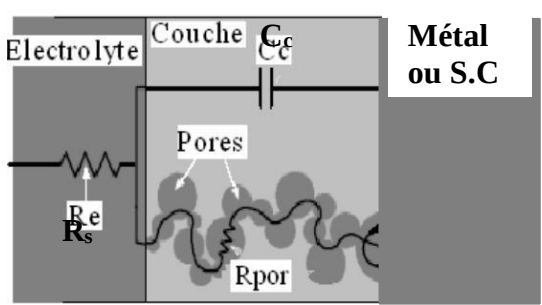
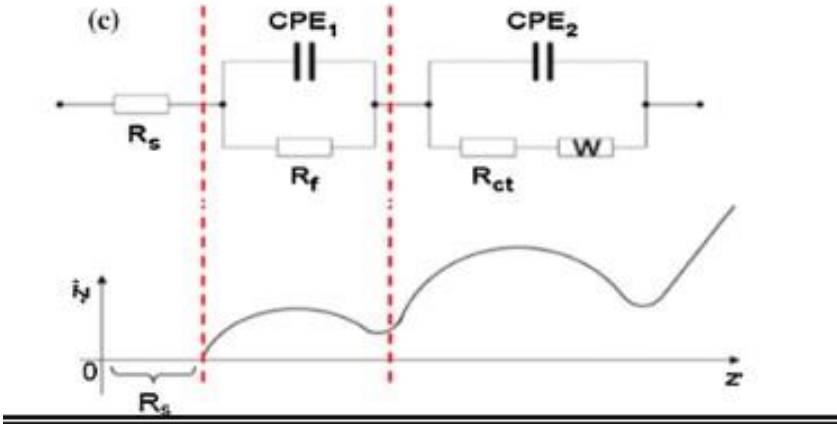
III.5.3. Lissage des valeurs d'impédance avec le logiciel Z-EIS :

L'interprétation des résultats de l'SIE (EIS), nécessite un lissage des données de l'impédance obtenues au niveau de l'interface électrolyte-électrode, la technique consiste à modéliser cette interface par un circuit électrique équivalent formé d'éléments élémentaires (résistances, capacités, inductances ainsi que des éléments à phase constante [CPE] et éléments de Warburg), décrivant chacun un comportement électrique donné. [87]

Pour la simplicité ; nous avons opté pour le logiciel Z-EIS. Le choix préalable d'un circuit équivalent adéquat est nécessaire pour aboutir rapidement à un lissage convenable.

Pour un revêtement parfait, le circuit équivalent utilisé est représenté sur la figure (Fig III.13), Dans le cas où les ou les revêtements présentent des défauts ; le circuit précédent n'est plus valable ; une résistance R_p en parallèle, caractérisant les défauts est ajoutée au circuit. [88]

Ci-bas une schématisation de deux interfaces avec leurs circuits correspondants.

	
Figure (III.8) Circuit équivalent d'un revêtement parfait	Figure (III.9) Circuit équivalent d'un revêtement avec défauts (ITO-PDMS)
	
Figure (III.10) Circuit incluant un phénomène de transfert de charge et de matière (diffusion) ITO ou ITO fonctionnalisé avec des défauts	

III.6. Spectroscopie UV-Visible :

Dans cette partie nous étudions la caractérisation optique par spectroscopie optique UV-Visible.

La caractérisation optique a été réalisée avec un spectrophotomètre type 6715 UV/VIS de marque JENWAY comme il est observé dans la figure III.11.



Figure III.11 : spectrophotomètre type 6715 UV/VIS de marque JENWAY

Chapitre IV :
Résultats et discussions

IV. Introduction :

Dans ce chapitre nous allons présenter les interprétations nos résultats expérimentaux, concernant l'élaboration et caractérisation des dépôts de PDMS sur un substrat de verre conducteur d'ITO. Utilisées au cours de ce travail les différentes techniques de caractérisation électrochimiques, optiques, électriques des dépôts.

Ces techniques sont :

- ✓ Les techniques électrochimiques, nous citerons la voltamétrie cyclique (CV), Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) qui sont utilisées pour étudier le processus de l'électrodéposition des films minces.
- ✓ Les techniques optiques, nous avons utilisé la spectroscopie UV-Visible (UV-Vis).
- ✓ la mouillabilité pour étudier surface de substrat.

IV.1. Voltamogrammes cycliques :

La première étape d'élaboration des dépôts est la voltammétrie cyclique. Cette expérience consiste à balayer dans une plage de potentiel avec une vitesse e balayage imposée (V/second), ensuite on mesure le courant qui traverse le système en fonction du potentiel pour examiner le comportement électrochimique du substrat ITO.

Les résultats de l'analyse voltammétriques sont représentés sur des voltamogrammes qui désignent l'évolution de l'intensité du courant I en fonction du potentiel E appliqué.

La figure IV.1 désigne la voltammétrie cyclique d'oxyde d'indium dopé l'étain pour deux cycles.

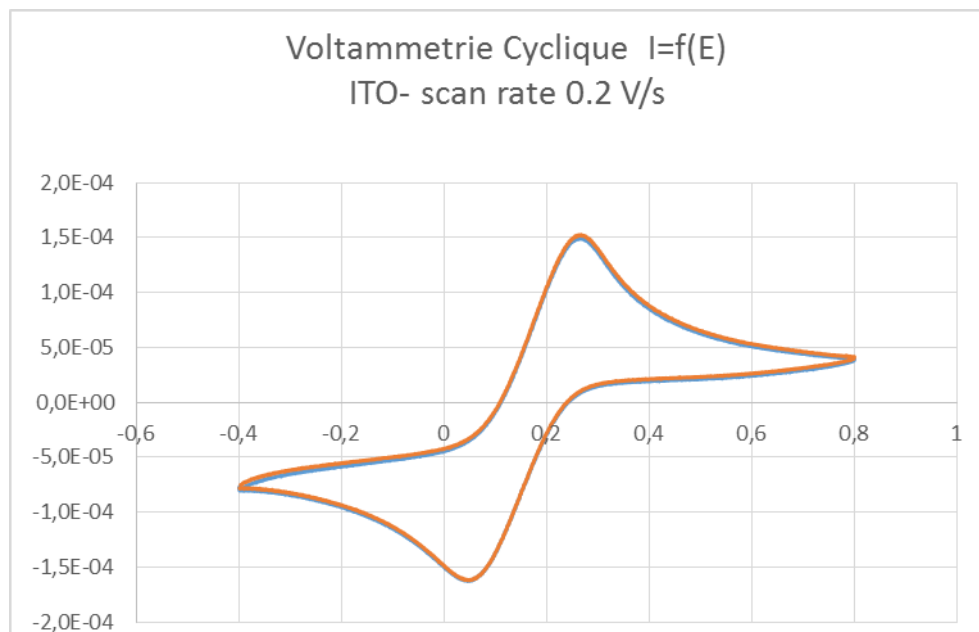


Figure IV.1: Voltamogramme d'oxyde d'indium dopé à l'étain ITO (0,2V/S)

La superposition des pics les uns sur les autres explique le bon nettoyage du substrat et l'absence des agents contaminants à la surface d'oxyde, ainsi que le rapprochement des valeurs de potentiels anodiques et cathodiques, et lorsque la différence (Epox-Epred) est faible veut dire le Protocol de nettoyage est bien respecté.

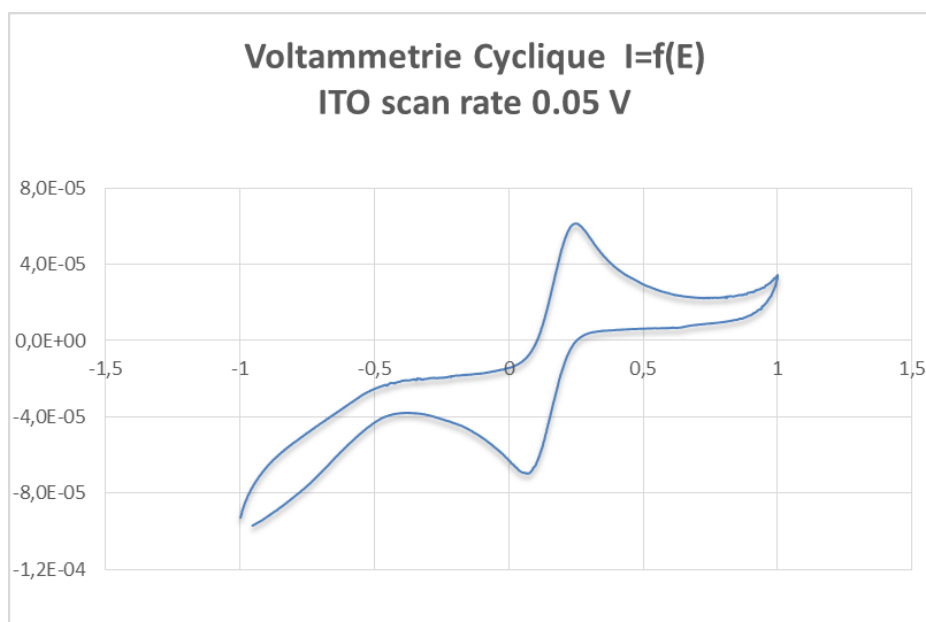


Figure IV.2 : Voltamogrammes cycliques d'ITO (0,05V/S)

- lorsque on déborde la zone de balayage appropriée (la tension de balayage) dans notre cas comprise entre -1V et +1V en commence à avoir un dégazage soit d'oxygène O_2 d'un cote ou de hydrogène H_2 et d'autre coté c'est un phénomène d'électrolyse.
- On remarque que l'effet de la vitesse de balayage, pour les deux graphes n'influe pas sensiblement sur les phénomènes d'oxydoréduction (allure de courbes), uniquement les pics sont aplatis (quantité de matière)

IV.2. les spectres d'impédance de Nyquist de l'ITO, ITO-PDMS :

Afin de suivre les différentes étapes de modification des surfaces d'ITO, nous avons utilisé la méthode de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Des mesures électrochimiques ont été réalisées pour caractériser les surfaces d'ITO nu et de l'ITO modifié avec les couches PDMS. Pour se faire nous avons utilisé une tension de polarisation $V = 1,0$ V et un intervalle de fréquence de $f = 0.1$ Hz --> 10^4 Hz

Les diagrammes de Nyquist des substrats ITO et ITO-PDMS, sont représentés dans les figures (IV.3, IV.4) respectivement :

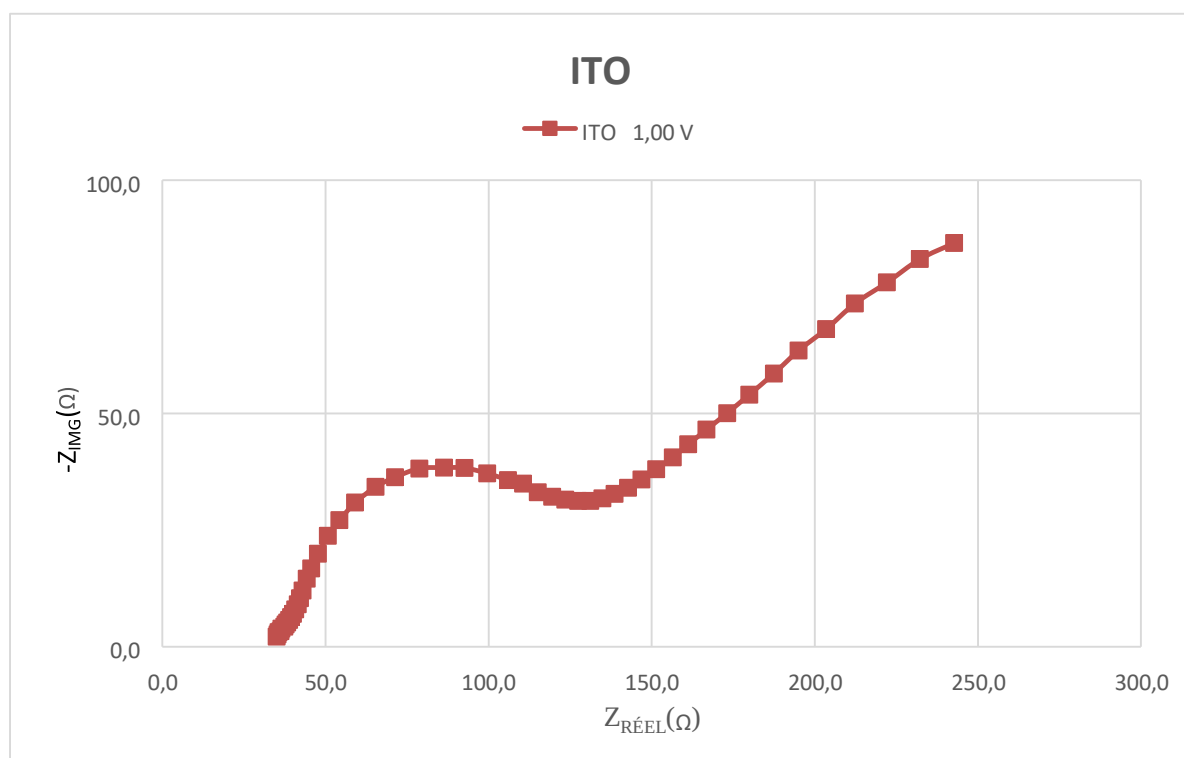


Figure IV.3 : Spectres de Nyquist obtenus pour ITO nu 1.00V.

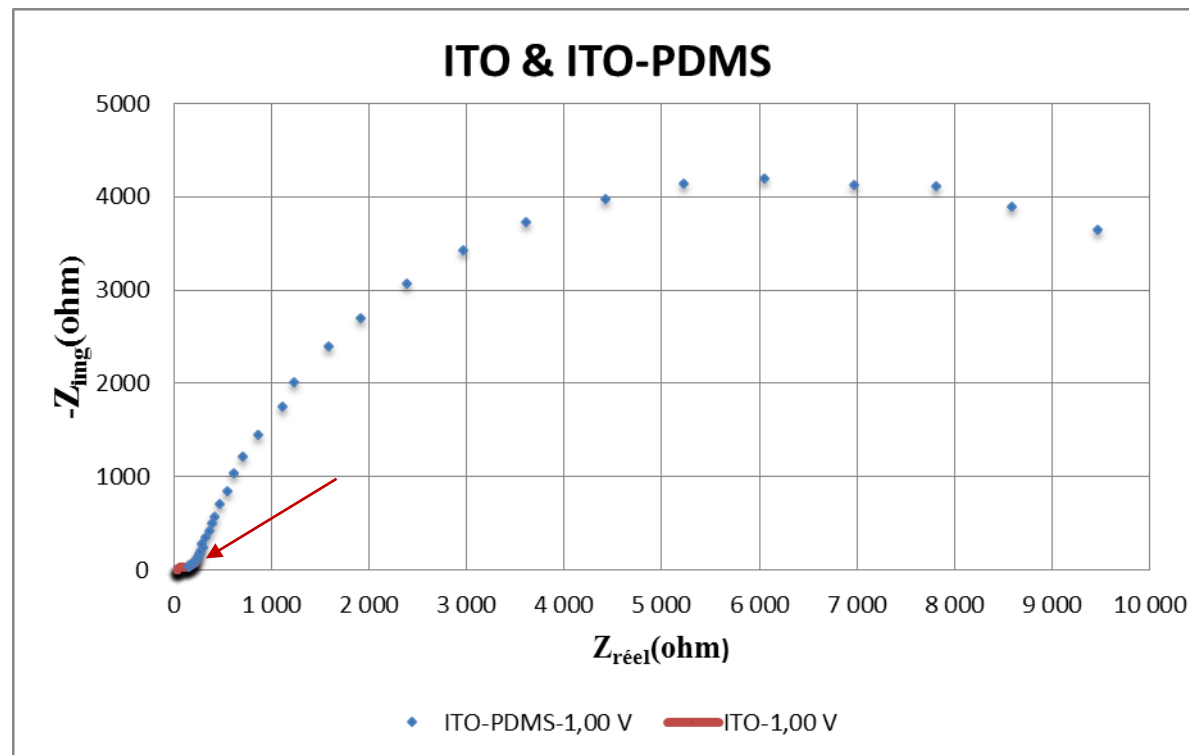


Figure IV.4 : Spectres de Nyquist obtenus pour ITO nu, ITO-PDMS 1.00V.

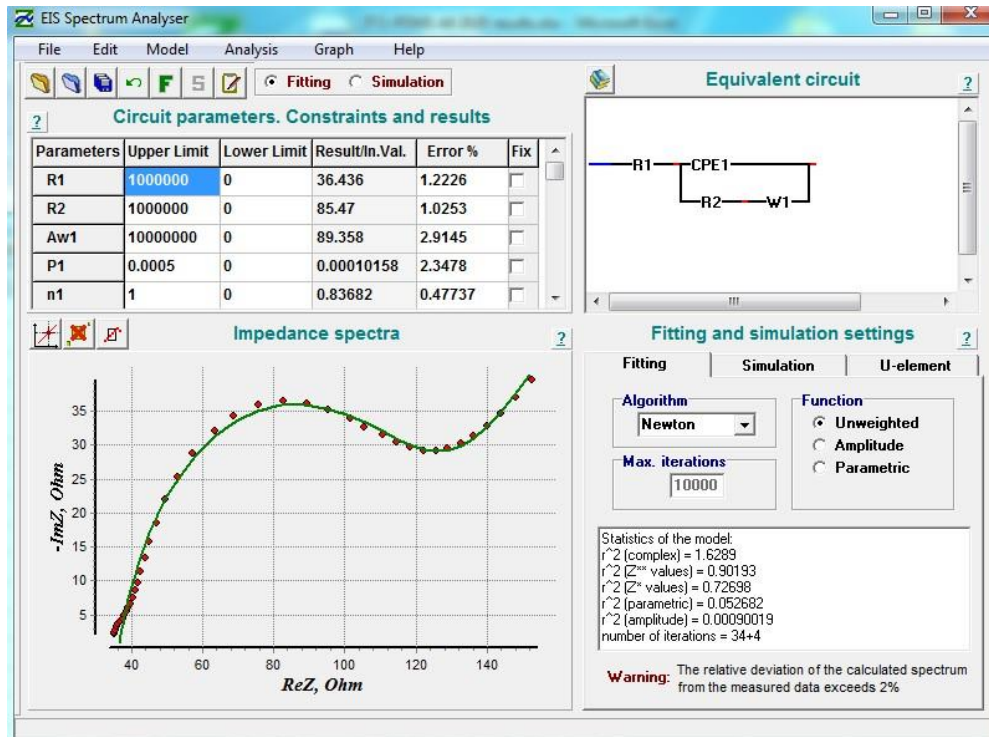
Pour le premier diagramme (ITO) figure IV.3, aux hautes fréquences, nous avons un demi-cercle correspondant à un phénomène de transfert de charge, caractérisé par une faible impédance de l'ordre de quelques Ohms, le premier point de ce demi-cercle représente la résistance de la solution R_s qui correspond toujours à des faibles valeurs $R_s \approx 35 \Omega$. le rayon du demi-cercle représente la résistance de transfert de charge de faible valeur $R_{CT} \approx 100 \Omega$, ce qui explique que les ions de la solution peuvent atteindre facilement l'électrode conductrice en ITO, ainsi une grande mobilité des charges à travers l'interface électrode-électrolyte, ce qui permet de dire que notre substrat (ITO) est un bon conducteur.

Pour les basses fréquences, nous avons une droite qui caractérise un phénomène de diffusion des ions de l'électrolyte vers l'électrode de travail (ITO), on remarque que cette diffusion est rapidement atteinte à des fréquences relativement élevées pour le phénomène de diffusion ($f = 10\text{Hz}$) due à la bonne conductivité de l'ITO.

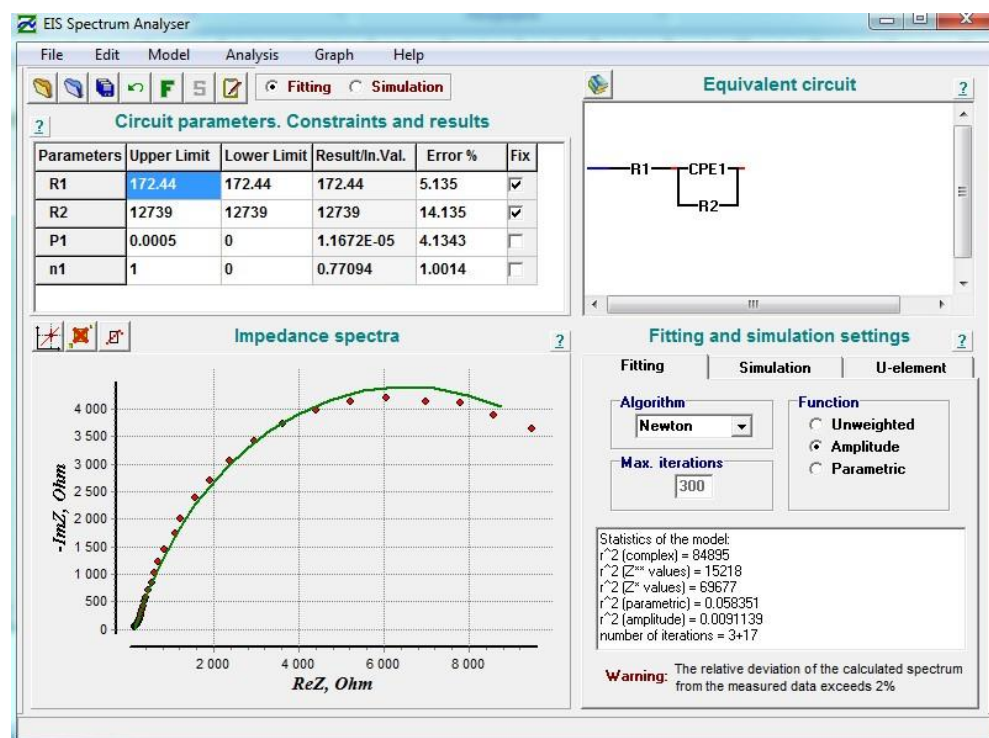
- En revanche, d'après le diagramme de Nyquist de l'ITO modifiée par PDMS nous remarquons que , le graphe est composé uniquement d'un grand demi-cercle , dont le rayon est cent (100) fois plus grand que celui de l'ITO-nu, c'est une modification remarquable des propriétés électriques du matériau, notamment la résistance qui atteint des valeurs considérables grâce à la présence de la couche organique déposée, elle représente également une propriété de protection (couche isolante). On constate aussi l'absence du phénomène de diffusion jusqu'à une fréquence assez basse ($f = 0,1 \text{ Hz}$). Cette couche organique constitue un revêtement fortement bloquant vis-à-vis des ions de l'électrolyte.

Les lissages par le logiciel *EIS Spectrum Analyser* sont représentées avec les circuits équivalents de modélisations correspondants sur les figures ci-dessous:

a) ITO :



b) pour l'ITO-PDMS :



IV.3. Spectres de transmittance optique (UV-Visible) d'ITO, ITO-PDMS:

Les spectres de transmission, dans la gamme de 250 à 800 nm, ont été réalisés pour caractériser les surfaces d'ITO nue, et l'ITO-PDMS avec les différents temps de dépôt (temps de séjour du substrat dans l'électrolyte) sont présentés dans la figure IV.5.

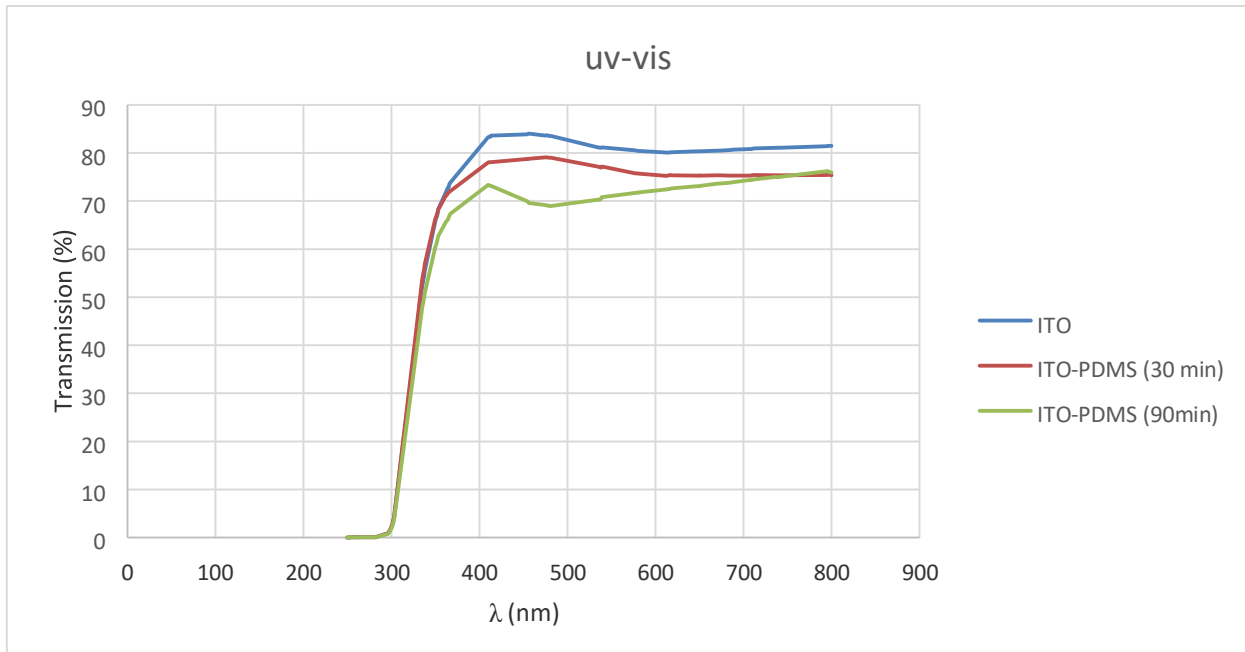


Figure IV.5 : Spectres de transmittance optique d'ITO, ITO-PDMS déposées à différentes temps de dépôt (30 min, 90min)

La Figure IV.5, regroupe les spectres de transmission, dans la gamme de 250 à 800 nm, d'ITO nue, ITO-PDMS avec les différents temps de dépôt (30 min ,90 min).

- On remarque dans la Figure IV.5 des seuils d'absorption différents selon le gap du matériau. Le gap de l'ITO-nu est supérieur à celui de l'ITO-PDMS.

Les spectres présentent deux régions : la première dans le domaine du visible où les couches ont une transparence moyenne supérieure à 80%. La transmittance moyenne des couches augmente suivant le temps de dépôt, elle est remarquable surtout dans la plage visible entre 450 nm à 600 nm, une diminution est constatée vers le proche infrarouge.

La deuxième région de fortes absorptions correspond à l'absorption fondamentale ($\lambda < 400$ nm) dans ITO et ITO-PDMS. Cette absorption est due à la transition électronique inter bande (bande de valence-bande de conduction). Le bord d'absorption d'ITO de dépôt se déplace vers les plus hautes longueurs d'onde, cependant, les bords d'absorption d'ITO-PDMS de 30 min et 90 min de dépôts sont décalées.

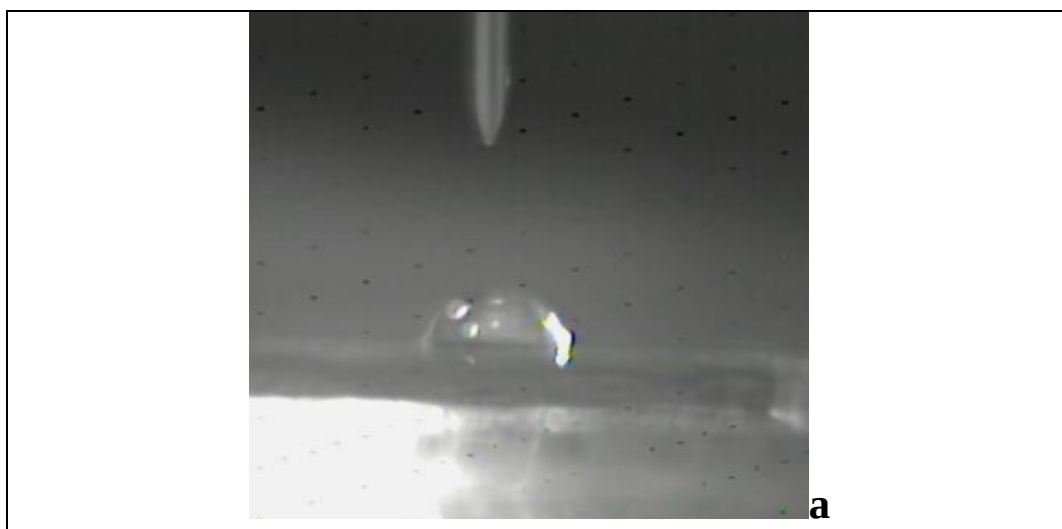
IV.4. Mesure de l'angle de contact :

La technique de l'angle de contact est largement utilisée dans l'étude de la mouillabilité des surfaces, les valeurs de l'angle de contact peuvent être utilisées pour la détermination de l'énergie de surface de substrats à étudier.

Dans notre travail, on se limite à mesurer l'angle de contact, afin d'étudier la mouillabilité de la surface et connaître le caractère hydrophile ou hydrophobe des substrats étudiés les valeurs de mesures obtenus sont résumé dans le tableau 1.

Tableau 1 : Angles de contact des surfaces d'ITO étudiées après modification de surface par PDMS

Surfaces	Angle de contact °
ITO	88
ITO-OH	40 ± 1 [90]
ITO-PDMS 30min	101
ITO- PDMS 90min	106



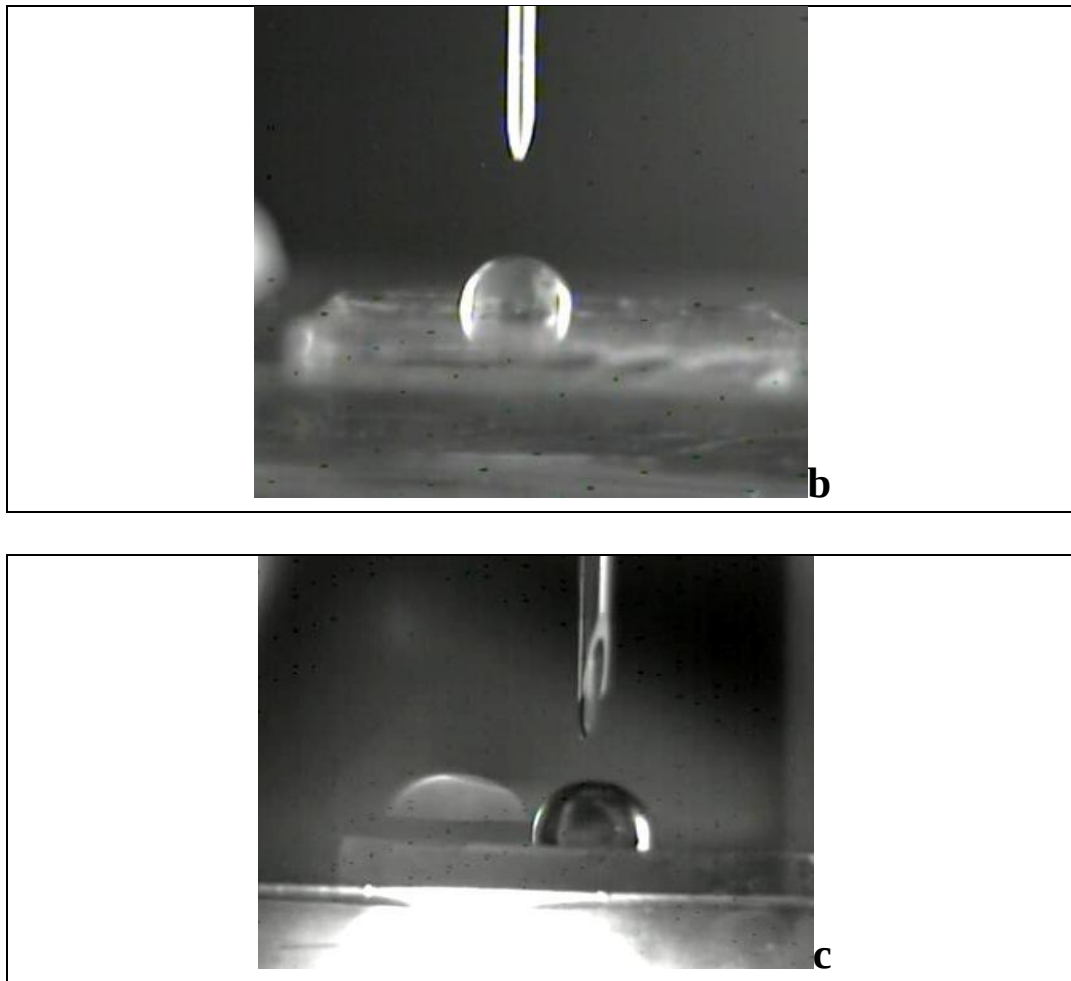


Figure IV.6 : Angle de contact du PDMS : a)ITO-nu, b) ITO-PDMS 30min et c)ITO-PDMS 90min

- Pour le cas de l'ITO nu on voit que l'angle de contact θ est inférieur à 90° ce qui explique la relative mouillabilité de l'ITO
- Tandis que pour l'ITO-PDMS l'angle de contact est supérieur à 100° , cela exprime clairement le caractère non-mouillant ou hydrophobe des ITO modifiés, et confirme par la même l'existence de la couche organique de PDMS. Le petit changement constaté dans la valeur de l'angle de contact entre 30min et 90min de temps de séjour explique le fait que la couche PDMS est relativement stable au bout d'une demi-heure de dépôt.

CONCLUSION GÉNÉRALE

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans ce présent travail, nous avons étudié la modification de la surface de l'ITO par des couches de siloxane de type PDMS. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées pour accomplir ce travail.

- La technique de voltammétrie cyclique (CV) a été utilisée pour la vérification de l'état de la surface et du nettoyage électrochimique.
- La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), nous a permis d'étudier les propriétés électriques de l'ITO-nu et de l'ITO- PDMS. La comparaison entre les diagrammes de Nyquist, nous a montré que la résistance de transfert de charge est au moins 100 fois plus grande pour le cas ITO-PDMS, ceci est attribué au fait que la couche PDMS qui est isolante et bien déposée. L'absence de la partie linéaire à basses fréquences sur le graphe de Nyquist, nous permet d'affirmer que cette couche ne contient pas de défauts.
- A partir des courbes (UV-Visible), nous constatons la faible diminution de la transmittance après la déposition de la couche PDMS sur la surface d'ITO, cette diminution faible (8%) à tendance à se stabiliser pour les longueurs d'onde supérieures à 600nm. Ainsi les propriétés optiques ne sont que faiblement altérées. Le temps de séjour du substrat dans l'électrolyte n'a pas eu une grande influence sur la transmittance.
- Les mesures de mouillabilité confirment les résultats obtenus par les autres techniques. L'angle de contact qui était de 88° pour l'ITO seul, a augmenté pour atteindre 106° pour le cas de l'ITO-PDMS obtenu après 90 min de temps d'immersion dans la solution de dépôt (électrolyte), ceci est dû au caractère hydrophobe de la couche PDMS. Par la même il constate la bonne qualité du dépôt
- En conclusion, les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation confirment la réussite de l'opération de dépôt du PDMS sur les substrats ITO, en conservant sa propriété de transparence.

Références bibliographie :

- [1] M.T. Bordjiba, Thèse de Magister., Université de Constantine, (2000).
- [2] G. Milazzo. "Electrolyte et Electrolyse". Electrochimie, Tome I. Paris, (1969).
- [3] Ulman, A., Chem. Rev. 1996, 96 (4), 1533-1554.
- [4] N.K. Chaki, M. Aslam, J. Sharma and K. Vijayamohanan, Indian Acad. Sci. (Chem. Sci), 113, 659-670 (2001).
- [5] J. Sagiv, J. Am. Chem. Soc. 102, 92 (1980).
- [6] J.B. Brzoska, I.B. Azouz and F. Rondelez, Langmuir 10, 4367-4373 (1994).
- [7] A. Katz, P. Da Costa, A.C.P. Lam and J.M. Notestein, J. M.; Chem. Mater. 14, 3364-3368 (2002).
- [8] Smith et al. Monocouches auto motifs-assemblé, en Les progrès dans la science des surfaces, vol. 75, 2004, pp. 1-68, DOI : 10.1016 / j.progsurf.2003.12.001.
- [9] L'amour et al. A. Lara Estroff, Jennah K. Kriebel, Ralph G. Nuzzo et George M. Whitesides, Monocouches auto-assemblées de thiolates sur les métaux comme une forme de nanotechnologie, en Chem. Rev., vol. 105, 2005, pp. 1103-1170, DOI : 10.1021 / cr0300789.
- [10] G. Johannes. Vos, Robert J. Forster ; Tia E. Keyes, Interfaciale Assemblées supramoléculaires, Wiley, 2003, pp. 88-94.
- [11] K. Badeker, Electrical Conductivity and Thermo-Electromotive Force of Some Metallic Compounds, Ann. Phys. 22, 749 (1907)
- [12] E. Elangovan, K. Ramamurthi, A study on low cost-high conducting fluorine and antimonydoped tin oxide thin films, Applied Surface Science, 2005, 249, p. 183–196.
- [13] P. Drude, Ann. Phys., 1900, 3, p. 369.
- [14] T.J. Coutts, D.L. Young, and X. Li, Characterization of transparent conducting oxides, MRS Bulletin, 2000, 25(8), p. 58-65.
- [15] C.G. Fonstad, R.H. Rediker, Electrical properties of high-quality stannic oxide crystals. Journal of Applied Physics, 1971, 42(7), p. 2911-2918.
- [16] E. Savarimuthu, K.C. Lalithambika, A. Moses Ezhil Raj, L.C. Nehru, S. Ramamurthy, AThayumanavan, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, Synthesis and materials properties of transparent conducting In₂O₃ films prepared by sol-gel-spin coating technique, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2007, 68(7), p. 1380-1389.
- [17] G. Korotcenkov, S.D. Hana, (Cu, Fe, Co, or Ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis : Doping influence on thermal stability of the film structure, Materials Chemistry and Physics, 2009, 113, p. 756–763.
- [18] N.F. Mott, on the transition to metallic conduction in semiconductors, Can. J. Phys., 34, 1356 (1956)
- [19] N. Boubrik, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2013.
- [20] F. Ynineb, Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine, 2010

- [21] J. Y. Lee, J. H. Lee, H. Seung Kim, C. H. Lee, H. S. Ahn, H. K. Cho, Y. Y. Kim, B. H. Kong, E. T. H. S. Lee, "A study on the origin of emission of the annealed n-ZnO/p-GaN Heterostructure LED", *Thin Solid Films*, 517(17) (2009) 5157-5160.
- [22] H. Ohta, K. I. Kawamura, M. Orita, M. Hirano, N. Sarukura, et H. Hosono, "Current injection emission from a transparent p-n junction composed of p-SrCu₂O₂/n-ZnO", *Applied Physics Letters*, 77(4) (2000) 475-477.4.
- [23] N. Manavizadeh, F. A. Boroumand, E. Asl-Soleimani, F. Raissi, S. Bagherzadeh, A. Khodayari, M. A. Rasouli, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2324–2327.
- [24] X. Zhang, W. Wu, T. Tian, Y. Man, J. Wang, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 1016–1022.
- [25] A. El Hichou, A. Kachouane, J. L. Bubendorff, M. Addou, J. Ebothe, M. Troyon, A. Bougrine, *Thin Solid Films* 458 (2004) 263–268.
- [26] M. H. Habibi, N. Talebian. *Acta Chim. Slov.* 52 (2005) 53–59
- [27] I. Saadeddin, Thèse de doctorat, Université Bordeaux I (2007).
- [28] A. Khodorov, M. Piechowiak, M.J.M. Gomes, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7829-7833.
- [29] Tania Konry, Robert S. Marks, *Thin Solid Films* 492 (2005) 313 – 321.
- [30] G. Giusti, L. Tian, I.P. Jones, J.S. Abell, J. Bowen, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1140–1144.
- [31] K. Daoudi, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon1 (2003).
- [32] L. Kerkache, Thèse de doctorat d'état, UFAS (2006).
- [33] Erie H. Morales, Ulrike Diebold, *Applied physics letters* 95 (2009) 253105.
- [34] C. Viespe, I. Nicolas, C. Sima, C. Grigoriu, R. Medianu, *Thin Solid Films* 515 (2007) 87718775.
- [35] M.T. Bhatti, A.M. Rana, A.F. Khan, M.I. Ansari, *Pakistan Journal of Applied Sciences* 2(5) (2002) 570-573.
- [36] Y.F. LAN, W.C. Peng, Y.H. Lo, J.L. He, *Organic Electronics* 11 (2010) 670–676.
- [37] H. H. Yu, S.-J. Hwang, M.-C. Tseng, C.-C. Tseng, *Optics Communications* 259 (2006) 187– 193.
- [38] K.-H. Kim, K. Choi, E.-S. Choi, J.-H. Hwang, J.-T Hwang, *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 4, No. 2 (2003) 96-100.
- [39] V. Malathy, S. Sivaranjani, V.S. Vidhya, J. Joseph Prince, T. Balasubramanian,
- [40] C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 1508–1516. [41] J. Liu, D. Wu, S. Zeng, *journal of materials processing technology* 209 (2009) 3943–3948.
- [42] G.H. Dobrikov, M.M. Rassovska, S. I. Boiadjiev, K.A. Gesheva, P.S. Sharlandjiev, A.S. Koserkova, *Electronics* (2007), Sozopol, BULGARIA.
- [43] M. C. Radhakrishna, M. R. Rao, *Pramāna*, Vol. 9, No. 1 (1977) 1-6.

- [44] J.-C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, NI. Percin, R. Stuck, *Mat. Res. Bull.* 14 (1979) 163-175.
- [45] Z. Jiao, M. Wu, Z. Qin, M. Lu, J. Gu. *Sensors* 3 (2003) 285-289.
- [46] A.-C. Dippel, T. Schneller, P. Gerber, R. Waser, *Thin Solid Films*. 515 (2007) 3797- 3801.
- [47] M. D. Benoy, E. M. Mohammed, Suresh Babu M., Binu P. J, B. Pradeep. *Brazilian Journal of Physics*, Vol. 39, No. 4 (2009) 629-632.
- [48] V.S. Vaishnav, P.D. Patel, N.G. Patel. *Thin Solid Films* 487 (2005) 277– 282.
- [49] C. Trejo-Cruz, A. Mendoza-Galván, A.M. López-Beltrán, M. Gracia-Jiménez. *Thin Solid Films* 517 (2009) 4615–4620.
- [50] F.-I. Lai, Y.-H. Chang, T.H. Hsueh, H.W. Huang, L.H. Lai, H.C. Kuo, S.C. Wang, T.-C. Guung, *Materials Science and Engineering B* 113 (2004) 203–206.
- [51] Y.-g. Han, J. H. Lee, U.-J. Yeo, S.-K. Song, J.-W. Sung, J.-S. Cho, S.-K. Koh, H. Kim, *Current Applied Physics* 7 (2007) 561-573.
- [52] O. Malik, V. Grimalsky, J. De la Hidalga-W, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 1461–1465.
- [53] G. Giusti, L. Tian, I.P. Jones, J.S. Abell, J. Bowen, *Thin Solid Films* 518 (2009) 1140–1144.
- [54] Développement de nouveaux substrats compliant pour l'hétéroépitaxie de semi-conducteurs, D. Bordel, Thèse de docteur de l'Ecole Doctorale de Lyon, 2007, France N° 2007-45
- [55] Fabrication des systèmes microfluidiques dans poly (diméthylsiloxane), J.C. McDonald et al. *Électrophorèse*, 2000, 21 (1), 27-40
- [56] Les propriétés mécaniques du polydiméthylsiloxane élastique en caoutchouc de polymère pour des applications de sonde, J.C. Lotters et al. *J Micromech Microeng*, 1997, 7 (3), 145- 147
- [57]. D. Quantin, *Traitements de surface des métaux Galvanisation à chaud*, M 1 534, p5.
- [58]. A.M. Alfantazi, G. Brehaut, U. Erb, *The effects of substrate material on the microstructure of pulse-plated Zn-Ni alloys*, 1995.
- [59]. A. Nurhaswani, A. Azmin Mohammad, *Morphology study of electrodeposited zinc from zinc sulfate solutions as anode for zinc-air and zinc-carbon batteries*, 2013.
- [60]. S. TJONG ET all, *Materials Science and Engineering a* 45 (2004) 1-88.
- [61]. S .Derbal "Électrodéposition et Caractérisation de couches minces métalliques ternaires CuZnSn", Mémoire de magister, université Ferhat Abbas –Sétif (2014).
- [62]. S. Menakh, « contribution à l'étude des propriétés des films ZNO » mémoire de Magister, Université de Constantine, 2010.
- [63]. H. Wendt, G. Kreysa, « Génie électrochimie. Principe et procédés »T1, Ed. Dunod, Paris, (2001).

- [64]. M. BENAICHA, « Elaboration de couches minces ternaires par voie électrochimique. Caractérisation Physico- chimique et électrique », Thèse de doctorat, Université Ferhat AbbasSétif, (2010).
- [65] S. Andreia J. Popescu, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [66] M.V. Reddy, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 409-415.
- [67] Guilong Feng, Yun Xiong, HongWang, Yajiang Yang *Electrochimica Acta* 53 (2008) 8253-8257.
- [68] A. Tallec, *Electrochimie organique : Synthèse et mécanismes*, Edit. Masson, (1985).
- [69] B. Le Gorrec *Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale* Janvier (2005).
- [70] K. Arzki, B. Athmane, mémoire de master. Université de Bejaia (2011-2012).
- [71] R. Brito, V.A. Rodríguez, J. Figueroa, C.R. Cabrera, J. *Electroanal. Chem*, 520 (2002) 47.
- [72] N. BOUDIEB, «Evaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques», Mémoire de magister en chimie, université de Boumerdes, 2008.
- [73] A. BELAID, « Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique l'épaisseur d'un film de sulfate de métaux au niveau des installations industriels et des puits pétroliers de la région Ourhoud », Mémoire de master en génie chimique, Université d'El OUED, 2013.
- [74] S. GASTAUD, «influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risque de corrosion des canalisations enterrées de transport de gaz», Thèse de Doctorat, l'institut national des sciences appliquées de LYON, 2002, p72.
- [75] J. Muller «Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate »Thèse de Doctorat, Université de Paris Est - Créteil, France, (2010).
- [76] C. Gabrielli «Méthodes électrochimiques – Mesures d'impédances» Edition, Techniques de l'Ingénierie, P2210, Paris, France, (1994)
- [77] A. Dib « Etude des Phénomènes de Transfert par la Méthode Electrochimique »Habilitation à Dirigé des Recherches, Université de Bejaia, Algérie, (2012).
- [78] G. Gianangelo, utilisation de la spectrométrie d'impédance électrochimique pour l'étude des mécanismes biochimique de la (peroxydase de raifort) hrp en solution, revue ,volume 16,p3,07-10-2016.
- [79] Yahiaoui N., Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif », Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou, 2012
- [80] BERNARD A, CLEDE S, EMOND M, MONIN-SOYER H, QUERRAD J. *Technique expérimentales en chimie*. Paris: DUNOD. 2012

- [81] CAMUS A. Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux Injectables par spectrométrie UV-visible-IRTF, Multispec ® à l'Unité de pharmacie Clinique Et Cancérologique de l'Hôpital Bon Secours de Metz : Aspects analytiques et Organisationnels. Thèse de doctorat : pharmacie : Université Henri Poincaré-Nancy I, France. 2009.
- [82] Chebil L., thèse « acylation des flavonoïdes par les lipases de candida antarctica et de Pseudomonascepacia: études cinétique, structurale et conformationnelle », institut national Polytechnique de lorraine, 2006.
- [83] Skoog, West et Holler. Chimie Analytique. De Boek, 1997.
- [84] ROUESSAC F, ROUESSAC A. Analyse chimique, méthodes et techniques Instrumentales modernes. 6eme édition. Paris: DUNOD, 2016.
- [85] Li, F., Chen, W., & Zhang, S. (2008). Development of DNA electrochemical biosensor based on covalent immobilization of probe DNA by direct coupling of sol-gel and self-assembly technologies. Biosensors and Bioelectronics, 24, 787-92.
- [86] David R. Lide, Handbook of chemistry and physics, Boca Raton, CRC, 16 juin 2008, 89e éd., 2736 p. (ISBN 978-1-4200-6679-1 et 1-4200-6679-X), p. 9-50
- [87] Okba Belahssen, Doctorat en Science , Etude comparative du comportement chimique et tribologique des aciers nitrurés université de biskra 2013 p-52-55]
- [88] F. Zou, D. Thiery. Application of localised electrochemical impedance spectroscopy to the study of the degradation of organic coating. ACS Symposium series 689.washington 1998, 23-30
- [89] Fletcher, S., "Tables of Degenerate Electrical Networks for Use in the Equivalent-Circuit Analysis of Electrochemical Systems", J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 1823.
- [90] Immobilization of Uricase Enzyme on Self-Assembled Gold Nanoparticles for Application in Uric Acid Biosensor DOI: 10.1166/jnn.2011.4158 • Source: PubMedJournal of Nanoscience and Nanotechnology Vol. 11, 1–10, 2011 T. Ahuja, V. K. Tanwar, S. K. Mishra, D. Kumar, A. M. Biradar, and Rajesh1.