UNIVERSITE PIERRE & MARIE CURIE
LA SCIENCE A PARIS

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6

Spécialité : ÉLECTROCHIMIE

Présentée par Adrien FUCHS

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ PARIS 6

Sujet de la thèse :

Développements de la microscopie électrochimique pour la microfabrication
Application à l'élaboration de surfaces à contraste de mouillage sur des supports fluorés

Soutenue le 25 avril 2006

Devant le jury composé de :

MM. Martin Shanahan et Eric Vieil, rapporteurs ;

MM. Michel Delamar et Pierre Turq, examinateurs.

Mme Catherine Combellas, directrice de thèse ;
M. Frédéric Kanoufi, codirecteur de thèse ;

à Ryma,
à mes parents,
à mes amis,

J'ai réalisé cette thèse au sein du laboratoire d'environnement et chimie analytique de l'ESPCI. Je remercie sa directrice Mme Marie-Claire Hennion de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je suis reconnaissant à M. Christian Amatore de m'avoir dirigé vers le groupe Activation électrochimique de ce laboratoire et proposé cette thèse.

J'ai pris beaucoup de plaisir à travailler dans cette équipe qui, avec les moyens qu'elle a, conduit des recherches de qualité en faisant preuve d'astuce et de créativité. Travailler dans une bonne ambiance n'est pas si fréquent. Je remercie à ce sujet Catherine Combellas qui dirige cette équipe comme elle a dirigé ma thèse, avec gentillesse et parfois fermeté, mais en étant surtout toujours disponible et sincère. Je remercie Frédéric Kanoufi qui, comme Catherine, attache de l'importance à la formation et passe un temps incalculable auprès des stagiaires et des thésards. Une telle gentillesse chez quelqu'un d'aussi brillant mérite d'être soulignée. Je pense avoir appris de l'un comme de l'autre sur le métier de chercheur et n'oublie pas le rôle qu'ils ont joué dans l'élaboration de cette thèse.

Bien sur la bonne humeur et la qualité de cette thèse sont également dues à Sandra Nunige et Michel Petit. Sandra est arrivée presque en même temps que moi et j'ai bon souvenir de la découverte des activités du laboratoire en sa compagnie. Je remercie au passage Driss Mazzouzi qui nous a initié tous les deux, avec Frédéric, aux plaisirs de la microélectrochimie.

Je n'oublie pas les nouvelles : Cyrine Slim qui a su égayer la décoration de mon bureau et mes journées de travail, et à qui je souhaite le succès pour sa future thèse ; et enfin Nadia Ktari qui, je l'espère, obtiendra sa bourse de thèse.

Enfin, je remercie les stagiaires de l'école qui ont participé au travail réalisé : Solène Lager et Vincent Rocher.

Je remercie M. Yann Auriac qui nous a accueillis à l'École des Mines de Paris et aidés dans l'élaboration du dispositif de condensation, M. Martin Shanahan pour les quelques conseils sur la déformation de la ligne triple. Je suis également reconnaissant des conseils sur la fluidique et sur les simulations numériques, prodigués par M. Marc Fermigier. Je remercie également M. Daniel Beysens d'avoir pris le temps de répondre à mes questions sur la condensation ainsi que M. Ramchandra Narhe qui m'a initié à la partie expérimentale de la condensation.

Je remercie Saint Gobain et particulièrement A. Huignard et M. Thierry Crétin pour les mesures de ToF-SIMS et M. Michel Delamar, M^{e} Claire Mangeney et M^{e} Carole Bilem pour les mesures XPS. Enfin je remercie M. Patrick Tabeling de nous avoir ouvert les portes de son laboratoire pour utiliser un microscope inversé.

Un petit mot pour tous mes amis, en particulier Romain Fonck. Tout thésard a besoin d'un matheux auprès de lui !

Enfin, je remercie mes parents. C'est grâce à eux que j'ai pu réaliser ces études longues et difficiles.

Mes derniers mots vont à Ryma. Après 8 ans de bonheur sous sa direction, elle a bien voulu m'accorder le titre d'époux. Continue à me poser d'étranges questions de science le soir en t'endormant et je promets d'y répondre encore et encore…

SOMMAIRE

Remerciements **5**

Sommaire **5**

Listes des principaux symboles et abréviations **13**

Liste des principales abréviations **13**

Liste des principaux symboles **14**

Introduction **25**

Chapitre 1 - Rappels théoriques et bibliographie **29**

I Interactions liquide/surface **29**

I.1 Introduction *29*

I.2 Tension de surface et surfaces minimales *29*
I.2.1 Tension de surface 29
I.2.2 Mesure des tensions interfaciales entre fluides 31
I.2.3 Surface minimum 32
I.2.3.1 Equation de Laplace 32
I.2.3.2 Méthode d'Euler-Lagrange 33

I.3 Mouillage *34*
I.3.1 Angle de contact et paramètre d'étalement 34
I.3.2 Méthodes de mesure 36
I.3.3 Angle apparent sur surface hétérogène et/ou rugueuse 37
I.3.3.1 Rugosité : modèle de Wenzel 37
I.3.3.2 Hétérogénéité : modèle de Cassie 38
I.3.3.3 Surface composite : modèle de Cassie-Baxter 39
I.3.4 Hystérésis 40
I.3.4.1 Déformation de la ligne de contact 42
I.3.4.2 Hystérésis dans le cas d'un défaut localisé unique 43
I.3.4.2.1 Force liée au défaut 43
I.3.4.2.2 Bilan des forces 44
I.3.4.2.3 Dissipation d'énergie 46
I.3.4.3 Hystérésis dans le cas d'un système dilué de défauts forts 47
I.3.4.4 Conclusion 48
I.3.5 Calcul d'énergie de surface 49
I.3.5.1 Travail d'adhésion 49
I.3.5.2 Décomposition en interactions 50
I.3.5.3 Équation d'état 51

I.4 Conclusion *52*

II Méthodes de modification des matériaux fluorés **54**

II.1 Présentation *54*

II.2 Traitements chimiques des surfaces fluorées *55*
II.2.1 Electrons solvatés 55
II.2.2 Solution de radicaux anions 56
II.2.3 Contact direct 58
II.2.4 Amalgames de métaux alcalins 59
II.2.5 Réduction photo-assistée 60
II.2.6 Autres traitements chimiques 61

II.3 Traitements physiques des surfaces *61*
II.3.1 Traitements plasma 61
II.3.1.1 Principe 61
II.3.1.2 Modification de surface du PTFE par plasma 62
II.3.2 Traitements d'irradiation 63
II.3.3 Autres traitements physiques 63
II.3.4 Conclusion et comparaison des traitements de surface 63

II.4 Microscopie électrochimique à balayage (SECM) *64*
II.4.1 Introduction 64
II.4.2 Les micro-électrodes 65
II.4.2.1 Courant en régime de diffusion plane ou sphérique 66
II.4.2.2 Courant stationnaire ou quasi stationnaire à une UME 68
II.4.2.3 Autres propriétés des UME 70
II.4.2.4 Conclusion 71
II.4.3 Microscopie électrochimique à balayage (SECM) 72
II.4.3.1 Microscopie en champ proche 72
II.4.3.2 Principe du SECM 73
II.4.3.3 Courbes d'approche et effet de la géométrie de l'électrode. 74
II.4.3.4 Cinétique finie au substrat 77
II.4.3.5 Mode collecteur/générateur 77
II.4.3.6 Applications 77
II.4.3.6.1 Modification localisée de surface et formation de motifs 77
a) Mode direct 78
b) Mode de régénération 79
c) Performances des méthodes de microfabrication par SECM 82
II.4.3.6.2 Autres applications 83

III Polymères fluorés et microsystèmes 84

III.1 Introduction *84*

III.2 Propriétés des polymères fluorés *85*

III.3 Applications des polymères fluorés *86*
III.3.1 Généralités sur le PTFE et ses applications 86
III.3.2 Intérêt du traitement de surface des polymères fluorés 87
III.3.3 Microsystèmes 87
III.3.3.1 Introduction 87
III.3.3.2 Techniques de fabrication et applications 87

III.4 Conclusions et perspectives *88*

IV Conclusion 89

Chapitre 2 - Théorie et simulation de différentes géométries de microelectrode 91

I Introduction 91

II Electrode en mouvement 91

II.1 Introduction. *91*

II.2 Théorie *93*

II.3 Résultats théoriques *96*
II.3.1 Configuration SECM : écoulement généré par le mouvement de l'électrode 96
II.3.1.1 Configuration de la cellule et conditions aux limites 96
II.3.1.2 Validité du modèle 99
II.3.1.3 Champ de vitesse pour une expérience de type SECM. 99
II.3.2 Configuration TLC : effet du mouvement sur le courant mesuré 101
II.3.2.1 Introduction 101
II.3.2.2 Configuration de la cellule et condition aux limites 102
II.3.2.3 Résultats numériques 102

II.3.2.3.1 Effet d'un écoulement de cisaillement sur une micro-électrode disque isolée 103
II.3.2.3.2 Influence du substrat 105
II.3.2.3.3 Conséquences pratiques 106
II.3.3 Configuration SECM : effet du mouvement sur le courant mesuré 107
II.3.3.1 Introduction 107
II.3.3.2 Configuration de la cellule et conditions aux limites 107
II.3.3.3 Influence de la distance électrode-substrat et du rayon du verre isolant sur le courant à l'électrode 107

II.4 Mesures expérimentales (SECM) *110*
II.4.1 Mouvement de particules fluorescentes 110
II.4.2 Mesures électrochimiques avec une électrode en mouvement 112

II.5 Résultats expérimentaux et interprétations (SECM) *113*
II.5.1 Mouvement de particules fluorescentes 113
II.5.2 Mesure du courant à une électrode en mouvement 115

II.6 Conclusion *118*

III Electrode bande 120

III.1 Introduction. *120*

III.2 Analyse numérique *121*
III.2.1 Modélisation 121
III.2.2 Résultats et discussion 123
a) Cas isolant 127
b) Cas conducteur 128

III.3 Mesures expérimentales *130*
III.3.1 Solvant et produits 130
III.3.2 Mesures transitoires à distance infinie 131
III.3.3 Courbes d'approche 132

III.4 Conclusion *134*

Chapitre 3 - Différentes modifications expérimentales 137

I Introduction 137

II Échantillons 137

II.1 PTFE *137*

II.2 Verres silanisés *138*

III Méthodes de modification 140

III.1 Modification par les électrons solvatés dans l'ammoniac liquide *140*
III.1.1 Introduction 140
III.1.2 Angle de contact 141
III.1.2.1 Introduction 141
III.1.2.2 Mesures expérimentales 142
III.1.2.2.1 Liquides 142
III.1.2.2.2 Dispositif expérimental 142
III.1.2.2.3 PTFE 143
a) Introduction 143
b) Surface non traitée 143
c) Surface traitée 150
III.1.2.2.4 Echantillon de verre greffé 151
a) Introduction 151
b) Surface non traitée 151
c) Surface traitée 156
III.1.2.3 Conclusion 162

III.2 Modification par microscopie électrochimique *163*
III.2.1 Introduction 163
III.2.2 Dispositif expérimental 163
III.2.2.1 Les électrodes 163
III.2.2.2 Solvant et produits 166
III.2.2.3 Cellule électrochimique 167
III.2.3 Le SECM 167
III.2.3.1 Dispositif 167
III.2.3.2 Méthodes expérimentales 168
III.2.3.3 Autres méthodes 170
III.2.4 Résultats 171
III.2.4.1 Introduction 171
III.2.4.2 PTFE 172
III.2.4.3 Verres greffés 174
III.2.4.3.1 Condensation 174
III.2.4.3.2 ToF-SIMS 176
III.2.4.3.3 XPS 178

IV Conclusion 185

Chapitre 4 - Méthodes de caractérisation des modifications de surface 189

I Introduction 189

II Déformation de la ligne triple 189

II.1 Introduction *189*

II.2 Ligne triple *190*
II.2.1 Description théorique de la ligne triple déformée 190
II.2.1.1 Introduction 190
II.2.1.2 Les modèles 192
II.2.1.2.1 Le modèle de Shanahan[274-276] 192
a) Cas général 192
b) Résolution de cas particuliers 194
II.2.1.2.2 Autres modèles 200
II.2.2 Partie expérimentale 203
II.2.2.1 Dispositif expérimental 203
II.2.3 Résultats 204

II.3 Conclusion *215*

III Condensation : « breath figure » 216

III.1 Introduction *216*

III.2 Condensation d'un liquide sur une surface : théorie *216*
III.2.1 Introduction 216
III.2.2 Surface homogène 217
III.2.2.1 Mouillage total 217
III.2.2.2 Angle proche de 90° 217
III.2.2.3 Effet de la température, de la supersaturation et du flux 219
III.2.2.4 Effet de dimensionnalité 219
III.2.3 Surface hétérogène 219
III.2.3.1 Effet de l'angle de contact 220
III.2.3.2 Effet d'un gradient 221
III.2.3.3 Défauts de tailles finies 221

III.3 Expériences *222*
III.3.1 Echantillons 222
III.3.2 Dispositif expérimental 222
III.3.3 Traitement des données 223

III.4 Condensation sur une surface homogène *224*

III.5 Condensation au niveau d'une interface *227*
III.5.1 Observation qualitative 227
III.5.2 Evaluation quantitative de la taille de la zone de déplétion 228
III.5.2.1 Définition des variables mesurées 228
III.5.2.2 Modèle 229
III.5.2.2.1 Définition des variables 229
III.5.2.2.2 Description du modèle 230
III.5.2.3 Comparaison entre mesures expérimentales et modèle théorique 231
III.5.2.4 Conclusion et interprétation 234
III.5.3 Coalescence et déplacement à travers l'interface 235
III.5.3.1 Coalescence de gouttes à travers l'interface 235
III.5.3.2 Déplacement d'une goutte à travers l'interface 236
III.5.3.2.1 Observation 236
III.5.3.2.2 Interface diffuse : évaluation de la largeur de l'interface 237

III.6 Condensation au niveau d'un trait *239*

III.7 Conclusion *244*

Conclusion **249**

Annexe 253
Principe détaillé de la méthode ADIFM appliquée à la bande 253
I Exposé du problème 253
II Méthode de résolution 255
III Résolution numérique 258

Résumé **263**

Summary **264**

Bibliographie **253**

Liste des principales abréviations

Abréviation	**Signification**
ADIFDM	Alternating-Direction Implicite Finite-Difference Method
AFM	Atomic Force Microscopy
ADSA-P	Automated Axisymetric Drop Shape Analysis
BEM	Boundary Element Method
bioMEMS	Micro electromechanical biological system
CU	Curcumine
DMF	Diméthyformamide
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
FEM	Finite Element Method
FEP	Poly(tétrafluoroéthylène-co-hexafluoropropène)
MEB	Microscope électronique à balayage
NBu_4BF_4	Tétrafluoroborate de tétrabutylammonium
Napht	Naphtalène
NSOM	Near field Scanning Optical Microscopy
PCTFE	Polychlorotrifluoréthylène
PDMS	Polydimethylsiloxane
PTFE	Polytetrafluoroéthylène
PEM	Photoelectrochemical microscopy
PFPE	Photocurable perfluoropolyethers
PVDF	Polyvinylidene fluoride
RB	Rhodamine B

SECM	Microscope électrochimique à balayage (Scanning electrochemical microscope)
SF	facteur de sensibilité d'un élément pour un spectre XPS
SG/TC	Substrate Generator/Electrode Collector
SPM	Scanning Probe Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscope
TCP	Tricrésylphosphate
TG/SC	Tip Generator/Substrate Collector
TLC	Thin Layer Cell
ToF-SIMS	Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry
UME	Ultramicroélectrode
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

Liste des principaux symboles

Symbole	**Signification**
α	paramètre intervenant dans l'expression du courant quasi-stationnaire d'une microélectrode bande
β	paramètre de l'équation d'état introduite par D. Y. Kwok *et al*[31] ; $\beta = 10.57\ 10^{-5}$
γ_{LV} ou γ	tension superficielle d'un liquide en équilibre avec sa propre vapeur
γ_c	tension critique de Fox et Zisman définie par $\gamma_c = \lim_{\theta \to 0} \gamma$
$\gamma^{D/P}$	tension superficielle d'un liquide : (*D*) composante diffusive ; (*P*) composante polaire
γ_S	tension superficielle du solide dans le vide
γ_{SV}	tension superficielle du solide en équilibre avec la vapeur du liquide
$\gamma_{SV}^{D/P}$ ou $\gamma_S^{D/P}$	tension superficielle solide/vapeur : (*D*) composante diffusive ; (*P*) composante polaire
γ_{SL}	tension superficielle solide/liquide.
$\tilde{\gamma}_{SV}$	tension superficielle du solide en équilibre avec la vapeur du liquide sur une surface modifiée ou sur une hétérogénéité
$\tilde{\gamma}_{SV}(x, y)$	tension superficielle locale du solide en équilibre avec la vapeur du liquide sur une surface chimiquement hétérogène ou rugueuse

$\tilde{\gamma}_{SL}$	tension superficielle locale solide/liquide sur une surface modifiée ou sur une hétérogénéité
$\tilde{\gamma}_{SL}(x,y)$	tension superficielle solide/liquide mesurée localement sur une surface hétérogène ou rugueuse
Δ	valeur normalisée de l'amplitude de déformation de la ligne triple dans le modèle de Shanahan ; $\Delta = \frac{2\pi\gamma\theta_0^2\delta}{w\varepsilon_0}$
$\Delta\theta$	différence d'angle de contact, $\theta_{HB} - \theta_{HL}$, de chaque côté d'une interface entre une surface hydrophile et une surface hydrophobe
Δp	différence de pression de Laplace ; différence entre les pressions de part et d'autre d'une interface
ΔT	pas en temps utilisé pour les simulations de courant de l'électrode bande
$\delta\theta_{HB}$	évaluation de l'hystérésis sur une surface hydrophobe par la formule : $\delta\theta_{HB} = \theta_a^{HB} - \theta_r^{HB}$
$\delta\theta_{HB}$	évaluation de l'hystérésis sur une surface hydrophile par la formule : $\delta\theta_{HL} = \theta_a^{HL} - \theta_r^{HL}$
$\delta(x)$ ou $\delta(\varphi)$	amplitude de la déformation de la ligne triple par rapport à sa position d'équilibre dans le cas horizontal et statique
$\delta_{NB}(y)$	amplitude de la déformation de la ligne triple par rapport à sa position d'équilibre dans le cas vertical et dynamique (modèle de Nikolayev et Beysens)
ϵ	taux d'occupation de la surface par les gouttes de condensation
$\varepsilon(x,y)$	variation locale du travail d'adhésion d'un liquide sur une surface solide définie par : $\varepsilon(x,y) = (\tilde{\gamma}_{SV}(x,y) - \tilde{\gamma}_{SL}(x,y)) - [\gamma_{SV} - \gamma_{SL}]_0 = \gamma(\cos\tilde{\theta}_0(x,y) - \cos[\theta_0]_0)$ les données entre $[\ldots]_0$ correspondent aux valeurs non perturbées
ε_c	valeur critique du travail d'adhésion pour laquelle l'hystérésis apparaît dans le modèle de Joanny et de Gennes
ε^L	variation du travail d'adhésion calculée à partir des valeurs d'angles de la littérature et un angle nul sur surface traitée : $\varepsilon^L = \gamma(1 - \cos\theta_L)$
ε^{th}	variation du travail d'adhésion calculée à partir des valeurs d'angle mesurées expérimentalement : $\varepsilon^{\exp} = \gamma(\cos\tilde{\theta} - \cos\theta)$
$\varepsilon_0^{\text{prof}}$	variation du travail d'adhésion déterminé à partir des profils expérimentaux de la ligne triple et de l'expression théorique du modèle de Shanahan

$\varepsilon_{\max}^{th}$	variation maximale du travail d'adhésion calculée à partir des valeurs d'angle mesurée expérimentalement sur une surface non traitée : $\varepsilon_{\max}^{\exp} = \gamma(1-\cos\theta) + \Delta\varepsilon^{\exp}$
ε_0	valeur de la variation du travail d'adhésion sur un défaut discontinu ou valeur maximale sur défaut linéaire/gaussien
ε_{0ap}	valeur de la variation du travail d'adhésion pour laquelle, on a équivalence entre un défaut diffus de paramètre (ε_0 , w) et un défaut discontinu de paramètre (ε_{0ap} , w_{ap})
ζ	gain d'énergie libre lié à la présence du liquide sur le défaut ; $\zeta = \tilde{\gamma}_{SL} - \tilde{\gamma}_{SV}$
η	viscosité dynamique du liquide
θ	angle de contact mesuré expérimentalement
$\tilde{\theta}$	angle de contact mesuré expérimentalement sur une surface modifiée ou sur une hétérogénéité
θ^*	angle d'équilibre sur une surface rugueuse ou chimiquement hétérogène correspondant respectivement au modèle de Wenzel et de Cassie-Baxter
θ_0	angle de Young
$\tilde{\theta}_0(x,y)$	angle de Young local sur une surface hétérogène ou rugueuse
θ_a	angle métastable maximal correspondant à une avancée de la ligne triple
θ_r	angle métastable minimal correspondant à un recul de la ligne triple
θ_c	angle critique dans le modèle de Cassie-Baxter pour une surface hydrophile ($\theta_0 < 90°$) défini par $\cos\theta_c = \dfrac{1-\Phi_S}{r-\Phi_S}$
θ_c'	angle critique dans le modèle de Cassie-Baxter pour une surface hydrophobe ($\theta_0 > 90°$) défini par $\cos\theta_c' = \dfrac{\Phi_S - 1}{r-\Phi_S}$
θ_E	angle moyen d'équilibre dans le modèle d'hystérésis
θ_L	angle de contact d'un liquide sur du PTFE de faible rugosité, donné dans la littérature
θ_{HB}	moyenne entre l'angle avançant et l'angle reculant sur une surface hydrophobe
θ_{HL}	moyenne entre l'angle avançant et l'angle reculant sur une surface hydrophile
Λ	longueur de convection-diffusion
Λ_{conv}	longueur de convection
Λ_{xy}	longueur de convection-diffusion selon le plan *x*-*y*

Λ_z	longueur de convection-diffusion selon l'axe *z*
λ	longueur de diffusion ou largeur de la partie diffuse d'un défaut dans le modèle de Shanahan
λ^*	largeur normalisée de la partie diffuse d'un défaut linéaire dans le modèle de Shanahan $\lambda^* = \frac{2\lambda}{w}$
π_e	pression d'étalement à l'équilibre définie par $\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV}$
ρ	densité du liquide
Φ_1	fraction de surface occupée par la phase 1
Φ_2	fraction de surface occupée par la phase 2
Φ_S	fraction de surface occupée par le solide dans le modèle de Cassie-Baxter
φ	paramètre d'interaction de Good et Garifalco.
ξ	coefficient de dissipation d'un liquide en mouvement sur une surface
A	surface de l'électrode
$A_m(r)$	coefficient de la série de Fourier définissant $\varepsilon(r,\varphi)$
a	taille caractéristique d'une microélectrode ou rayon d'une électrode disque
a_n	coefficient de la série de Fourier définissant $h(y)$
$B_m(r)$	coefficient de la série de Fourier définissant $\varepsilon(r,\varphi)$
b_n	coefficient de la série de Fourier définissant $h(y)$
C	concentration locale normalisée $C = c/c^*$
c^*	concentration en solution d'une espèce électroactive, ou concentration initiale
c	concentration locale d'une espèce donnée
D	coefficient de diffusion ou distance entre les centres de gravité de deux gouttes de condensation
D_1	distance entre gouttes la plus courte de la configuration I de la figure II-19. $D_1 = \frac{\langle D_{HB} \rangle + \langle D_{HB} \rangle}{2}$
D_2	distance entre gouttes la plus grande de la configuration I de la figure II-19. $D_2 = \sqrt{\frac{2\langle D_{HL} \rangle + \langle D_{HB} \rangle + 2\langle D_{HB} \rangle \langle D_{HL} \rangle}{4}}$

$\langle D_I \rangle$ estimation théorique de la valeur moyenne de la distance moyenne entre gouttes au niveau de l'interface dans la configuration I de la figure II-19 du chapitre 4.

$$\langle D_I \rangle = \frac{(D_1 + 2D_2)}{3}$$

$\langle D_{II} \rangle$ estimation théorique de la valeur moyenne de la distance moyenne entre gouttes au niveau de l'interface dans la configuration I de la figure II-19 du chapitre 4.

$$\langle D_{II} \rangle = \frac{\langle D_{HB} \rangle + \langle D_{HB} \rangle}{2}$$

$D_i^{\exp 2}$ mesure de la distance entre le centre d'une goutte de la surface hydrophile située sur l'interface et le centre de l'une de ses plus proches voisines de la surface hydrophobe

$\langle D^{\exp 1} \rangle$ valeur de la distance moyenne entre gouttes au niveau de l'interface estimée à partir de la mesure $\langle Z^{\exp 1} \rangle$ par l'expression :

$$\langle D^{\exp 1} \rangle = \langle Z^{\exp 1} \rangle + \langle R_{HB} \rangle + \langle R_{HL} \rangle$$

$\langle D^{\exp 2} \rangle$ mesure de la distance moyenne entre le centre d'une goutte de la surface hydrophile située sur l'interface et les centres de ses plus proches voisines de la surface hydrophobe

$\langle D_{HB} \rangle$ distance moyenne entre les centres de gravité des gouttes de la surface hydrophobe

$\langle D_{HL} \rangle$ distance moyenne entre les centres de gravité des gouttes de la surface hydrophile

d distance de séparation électrode substrat

d_p dimension d'espace d'une goutte de condensation

d_s dimension d'espace de la surface de condensation

$E(Y^-)$ énergie dissipée lorsque la déformation de la ligne triple passe de la position y'_m à y''_m dans le modèle de Joanny et De Gennes

$E(Y^+)$ énergie dissipée lorsque la déformation de la ligne triple passe de la position y''_m à y'_m dans le modèle de Joanny et De Gennes

e épaisseur de la couche de liquide dans une expérience de condensation sur une surface totalement mouillante

F ou { constante de Faraday ; flux du gaz dans une expérience de condensation

f_1 force extérieure qui déforme la ligne triple ; force liée à la présence d'un défaut de surface

f_2 force liée à l'élasticité de la ligne triple définie par $f_2 = k\delta$

g polydispersité de la taille des gouttes de condensation

h_0 1er coefficient de la série de Fourier représentant $h(y)$

$h(y)$ coordonnée de la ligne triple dans le modèle de Nikolayev et Beysens

i	courant d'une microélectrode
$i(t)$	courant d'une microélectrode en fonction du temps
$i(d)$	courant stationnaire en fonction de la distance de séparation électrode-substrat pour une microélectrode
i_∞	courant stationnaire à distance infinie
$I(T)$	courant normalisé $I(T) = i(T)/i_\infty$
$I(L)$	courant normalisé mesuré lors d'une approche : $I(L) = i(L)/i_\infty$
$i_{QS}(T)$	courant quasistationnaire d'une microbande
i_F	courant faradique
i_C	courant capacitif
J	énergie libre à volume constant d'une goutte déposée sur un solide
J'	forme différentielle de l'énergie libre à volume constant d'une goutte déposée sur un solide
k	constante de raideur associée à l'élasticité de la ligne triple
L	distance de séparation électrode substrat normalisée par la taille de l'électrode a (disque) ou par $w/2$ (bande)
L_d	longueur sur laquelle s'étend une déformation de la ligne triple avant de revenir à sa position moyenne
l	longueur d'une électrode bande
l_c	longueur capillaire : $l_c = \left(\frac{\gamma}{\rho g}\right)^{\frac{1}{2}}$
l_c^*	longueur capillaire effective pour le cas d'un plan incliné d'un angle α : $l_c^* = l_c(\sin\alpha)^{-1/2}$
l_d	longueur sur laquelle s'étend une déformation de la ligne triple avant de revenir à sa position moyenne pour un système de défauts de faibles amplitudes
Δp	différence de pression de Laplace ou supersaturation
p_G	pression à la température du gaz inerte qui transporte la vapeur dans une expérience de condensation
p_S	pression à la température du substrat dans une expérience de condensation
n	nombre d'électrons transférés à une électrode
Nu	nombre de Nusselt ou nombre de Sherwood : $Nu = i / nFC_0Da = 4\,I$
NZ, NE, NG	nombre de points utilisés pour la grille des simulations de courant de l'électrode bande pour respectivement la direction z, la partie active de l'électrode et la partie isolante

O	oxydant
Pe	nombre de Péclet, $Pe = v_0 d/D$
P_s	nombre de Péclet de cisaillement $P_s = Pe/L^2 = v_0 a^2/dD$
q	variable conjuguée de x dans l'espace de Fourier ; nombre d'onde
R	réducteur ou constante des gaz parfaits ou rayon d'une goutte de condensation
$\langle R \rangle$	valeur moyenne surfacique de la taille des gouttes de condensation calculée par la formule : $\langle R \rangle = \frac{\sum R^3}{\sum R^2}$
R_{HL} et $\langle R_{HL} \rangle$	rayon (moyen surfacique) des gouttes de condensation sur la surface hydrophile
R_{HB} et $\langle R_{HB} \rangle$	rayon (moyen surfacique) des gouttes de condensation sur la surface hydrophobe
r_g	rayon de la partie isolante d'une électrode disque
r_0	rayon de la goutte non déformée dans le modèle de Shanahan
RG	rayon de la partie isolante d'une électrode disque normalisé par le rayon de l'électrode : $RG = \frac{r_g}{a}$
S	paramètre d'étalement défini par $S = E_{\text{sec}}^{\text{substrat}} - E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}}$ $S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma)$
s	pourcentage de saturation
T	temps normalisé $T = \frac{4Dt}{w^2}$
T_G	température du gaz qui transporte la vapeur du liquide dans une expérience de condensation
T_S	température à la surface d'un substrat lors d'une expérience de condensation
t	temps
T_{max}	temps normalisé maximal utilisé pour les simulations de l'électrode bande
U_1	somme de l'énergie de surface liquide/gaz et de l'énergie potentielle de gravité d'un liquide le long d'une paroi verticale par unité de longueur de la ligne triple (modèle de Nikolayev et Beysens)
U_2	énergie d'adhésion d'un liquide le long d'une paroi verticale par unité de longueur de la ligne triple (modèle de Nikolayev et Beysens)
U_{cap}	énergie capillaire liée à l'augmentation de surface de l'interface liquide-air
U_d	énergie associée à la présence d'un défaut

$\vec{v}_0$	vitesse de déplacement de l'électrode dans le référentiel lié au substrat
$\vec{\overline{v}}_0$	vitesse de déplacement du substrat dans le référentiel lié à l'électrode : $\vec{\overline{v}}_0 = -\vec{v}_0$
$\vec{v}\,(v_x, v_y, v_z)$	vitesse du fluide à chaque point M(*x,y,z*) de la solution dans le référentiel du substrat
$\vec{\overline{v}}\,(\overline{v}_x, \overline{v}_y, \overline{v}_z)$	vitesse du fluide à chaque point M(*x,y,z*) de la solution dans le référentiel de l'électrode ; sous l'électrode, on a $\vec{\overline{v}} = \overline{v}_x(z)\vec{i}$
V_x	vitesse du liquide selon *x* normalisée par rapport à la vitesse de l'électrode : $V_x = (v_0 - \overline{v}_x) / v_0 = 1 - \overline{V}_x$
v_n	composante normale de la vitesse la ligne de contact
WG	taille normalisée de la partie isolante d'une électrode bande : $WG = \frac{w_g}{w}$
W_a	travail d'adhésion, c'est-à-dire le travail nécessaire pour séparer deux matériaux de leurs positions d'équilibre à l'infini
W_c	travail d'adhésion pour un matériau unique que l'on séparerait le long d'une ligne imaginaire
w	taille caractéristique d'un défaut (chapitre 1) ; largeur de la partie métallique d'une microbande (chapitre 2) ; largeur d'un défaut (chapitre 3 et 4)
w_{ap}	largeur d'un défaut pour lequel on a équivalence entre un défaut diffus de paramètre (ε_0, w) et un défaut discontinu de paramètre (ε_{0ap}, w_{ap})
w_{exp}	largeur d'un trait carboné sur du PTFE mesurée expérimentalement par microscopie optique
w_g	largeur de la partie isolante d'une électrode bande
X^L_{HB}	Distance maximale entre le bord d'une goutte hydrophobe et le bord d'une interface diffuse (côté hydrophobe), au-delà de laquelle la goutte se met à se déplacer.
X^L_{HL}	Distance minimale entre le bord d'une goutte hydrophile et le bord d'une interface diffuse (côté hydrophile), en dessous de laquelle la goutte cesse de se déplacer
x_d et y_d	coordonnées d'un défaut
Y^-	position de la ligne triple pour laquelle la déformation saute de la valeur y'_m à y''_m
Y^+	position de la ligne triple pour laquelle la déformation saute de la valeur y''_m à y'_m
y_m	valeur maximale de la déformation
y''_m	plus grande valeur maximale que puisse prendre la déformation
y'_m	plus petite valeur maximale que puisse prendre la déformation
y_L	position de la ligne triple au repos

Z, X, Y	coordonnées normalisées par a ou $w/2$
$\langle Z \rangle$	taille moyenne de la zone de déplétion, c'est-à-dire la distance moyenne entre le bord d'une goutte hydrophobe et l'interface
$\langle Z_I \rangle$	estimation théorique de la valeur de la taille de la zone de déplétion correspondant à la configuration I de la figure II-19 du chapitre 4 $\langle Z_I \rangle = \frac{\langle D_{HL} \rangle + \langle D_{HB} \rangle}{2} - \langle R_{HL} \rangle - \langle R_{HB} \rangle$
$\langle Z_{II} \rangle$	estimation théorique de la valeur de la taille de la zone de déplétion correspondant à la configuration II de la figure II-19 du chapitre 4 $\langle Z_{II} \rangle = \sqrt{\frac{\langle D_{HL} \rangle^2 + 2\langle D_{HB} \rangle \langle D_{HL} \rangle}{4}} - \langle R_{HL} \rangle - \langle R_{HB} \rangle$
$\langle Z^{\exp 1} \rangle$	taille moyenne de la zone de déplétion mesurée à partir de l'aire entre l'interface et la ligne joignant les gouttes hydrophobes proches de l'interface
$\langle Z^{\exp 2} \rangle$	valeur de la taille de la zone de déplétion déduite de la mesure de $\langle D^{\exp 2} \rangle$ et de l'expression : $\langle Z^{\exp 2} \rangle = \langle D^{\exp 2} \rangle - \langle R_{HB} \rangle - \langle R_{HL} \rangle$
z	direction perpendiculaire au substrat
$z(x,y)$	définit la forme de l'interface liquide-gaz
z_s	nombre de voisins d'une molécule située à la surface d'un matériau
z_v	nombre de voisins d'une molécule située dans le volume d'un matériau

Depuis la fabrication du premier microprocesseur en 1976, la microélectronique a connu un essor exponentiel rendu possible par le développement d'un savoir-faire technologique qui permet aujourd'hui de réaliser des objets à l'échelle du nanomètre. Qu'il s'agisse de faisceaux d'électrons, de lumière ou d'ions, les techniques utilisées sont presque toutes gourmandes en énergie, nécessitent de travailler dans une salle blanche et avec des appareillages coûteux. La plupart du temps, ces techniques consistent à fournir une énergie sous forme cinétique ou électromagnétique suffisante pour casser des liaisons atomiques et il est très rare que l'on fasse appelle à la chimie en solution.

Alors qu'initialement la miniaturisation s'est cantonnée à des applications physiques, elle fait de nos jours de nombreux adeptes dans le domaine de la chimie et de la biologie. Les technologies utilisées pour ces applications se sont largement inspirées de celles de la microélectronique. Les premiers systèmes microfluidiques miniaturisés ont été réalisés à l'aide de silicium ou de verre. Actuellement, le silicium est utilisé aussi bien directement que comme masque ou moule pour fabriquer des dispositifs à l'aide de polymère (principalement en polydiméthylsiloxane, PDMS). Même si les techniques se sont perfectionnées et que certaines d'entre elles ne nécessitent plus de salle blanche, les principes de fabrication restent majoritairement fondés sur des principes physiques ou photochimiques.

A l'opposé, le microscope électrochimique à balayage (Scanning Electrochemical Microscope, SECM) offre des possibilités de microfabrication fondées sur des réactions chimiques en solution. C'est une technique peu coûteuse, aussi bien en terme d'appareillage qu'en terme de besoin énergétique. Dans notre cas, il s'agit de l'utiliser comme outil de gravure ou de modification chimique localisée de surfaces polymères. *A priori*, le SECM offre un bon contrôle des mécanismes réactionnels (chimique et électrochimique) au niveau de la surface et permet d'atteindre de bonnes résolutions (essentiellement lié à la taille de l'électrode). Il peut en revanche s'avérer lent en comparaison d'autres techniques lithographiques physiques.

Il nous a également paru intéressant d'explorer d'autres matériaux que le silicium, le verre et le PDMS, en l'occurrence les matériaux fluorés qui n'ont jusqu'à présent été que peu exploités dans le domaine de la microfabrication. Les polymères fluorés ainsi que les monocouches perfluorées, sont inertes chimiquement, biocompatibles et résistent à des températures élevées. De plus, à la différence du PDMS, ces matériaux résistent à la

plupart des solvants organiques. Le PDMS offre néanmoins un avantage non négligeable : il est possible de mouler facilement le système que l'on souhaite réaliser.

Nous savons que le SECM permet de réduire localement la surface du PTFE pour produire un matériau carboné de plus haute énergie de surface qui peut être fonctionnalisé par des entités organiques, des métaux et des polymères, ou simplement dissous pour former un canal. *A priori*, cette méthode peut être élargie à d'autres matériaux fluorés.

A la vue de ces éléments, on peut penser que la modification localisée par le SECM de matériaux fluorés ouvre potentiellement de nouvelles perspectives d'applications dans le domaine des microsystèmes. Avant d'envisager ce type d'applications, nous avons exploré, dans cette thèse, les possibilités du SECM comme outil de modification de surfaces fluorées et étudié la nature chimique et physique des modifications réalisées.

Le chapitre 1 est consacré à des rappels théoriques sur le mouillage et la microscopie électrochimique et présente plusieurs études bibliographiques : la première sur les différentes méthodes physiques et chimiques de modification de surface de matériaux fluorés, la seconde sur le microscope électrochimique comme outil permettant la réalisation de motifs de petites tailles, et enfin, la dernière sur les matériaux fluorés et leurs applications dans des microsystèmes.

Dans le chapitre 2, nous avons cherché à évaluer si le SECM offrait des avantages par rapport à d'autres techniques physiques de modification de surface et notamment si la vitesse de gravure était ou non un obstacle rédhibitoire. Pour cela, nous avons évalué l'effet de la vitesse de balayage d'une microélectrode disque au-dessus de la surface d'un échantillon sur le courant mesuré. Ceci permet de fixer les régimes de fonctionnement du SECM aussi bien comme outil d'imagerie que comme outil de lithographie. Dans un second temps, nous avons cherché à élaborer une autre approche permettant de résoudre le problème de vitesse de gravure en évaluant la possibilité d'utiliser une électrode dont la forme bidimensionnelle reproduit le motif que l'on souhaite réaliser. Pour cela, nous avons procédé à une étude théorique et expérimentale de la microélectrode bande dans la configuration SECM.

Dans le chapitre 3, nous avons cherché à savoir s'il était possible d'élargir l'utilisation de cette technique à d'autres matériaux fluorés que le PTFE et particulièrement à des monocouches silanisées de molécules perfluorés sur du verre ou du silicium. Ces monocouches ont l'avantage de présenter un meilleur état de surface que celui qu'il est possible d'obtenir avec du PTFE et offrent la possibilité d'être combinées à des techniques optiques. Nous avons également cherché à déterminer la nature chimique et physique des

modifications réalisées par le SECM. Nous avons pour cela étudié, par Tof SIMS (*Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry*) et XPS (*X-ray Photoelecron Spectroscopy*), les modifications chimiques des surfaces dans le cas des monocouches, puis essayé d'évaluer la variation de l'énergie de surface liée à la modification. Nous avons également mesuré les angles de contact de différents liquides sur une surface entièrement traitée chimiquement par une méthode dont le mécanisme est proche, *a priori*, de celui qui a lieu lors d'une modification par SECM.

Dans le chapitre 4, nous avons abordé un technique indirecte permettant d'évaluer la variation locale du travail d'adhésion d'un liquide au niveau d'une modification. Cette technique consiste à étudier la déformation de la ligne triple (c'est-à-dire l'interface entre le liquide, le solide et l'atmosphère environnante) d'un liquide donné. L'étude par des méthodes de mouillage de ces surfaces permet d'explorer les effets de la grande hétérogénéité chimique ou physique des matériaux que nous avons utilisés, ce qui présente un intérêt d'un point de vue fondamental. A la fin du chapitre 4, nous avons exploré une possibilité d'utiliser les motifs réalisés sur ces surfaces comme canaux non fermés d'un dispositif microfluidique. L'idée est de condenser un film liquide continu spécifiquement sur le motif. Pour cela, nous avons étudié la condensation sur la surface de nos échantillons et particulièrement au niveau des interfaces entre zone modifiée et zone non modifiée.

Chapitre 1

RAPPELS THEORIQUES ET BIBLIOGRAPHIE

I Interactions liquide/surface

I.1 Introduction[1]

L'étude des interfaces entre solide, liquide et gaz d'un point de vue statique et dynamique est un domaine large[2-4]. L'imperméabilité de nos vêtements, l'adhérence des peintures, l'impression des imprimantes à jet d'encre, l'écoulement de la pluie sur les pare-brise de voiture, l'infiltration d'eau dans nos murs de maison sont autant de domaines de la vie de tous les jours où intervient le mouillage. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons essentiellement au cas du mouillage partiel d'un liquide sur une surface non poreuse. Dans ce cas, le liquide forme un angle de contact à l'échelle macroscopique qui dépend de la nature chimique du liquide et du solide, mais également de la nature physique du solide (rugosité). Nous n'étudierons pas la structure fine de l'interface entre le solide, le liquide et le gaz qui est sensible aux effets de l'interaction de Van der Waals à des échelles inférieures à 300 Å. Nous nous limiterons au cas des gouttes statiques à une échelle supérieure au micron.

I.2 Tension de surface et surfaces minimales

I.2.1 Tension de surface

Dans l'état solide comme dans l'état liquide, les molécules s'attirent les unes les autres. A l'intérieur d'un volume donné de solide ou de liquide, chaque molécule est entourée de ses voisines. Si on note z_v le nombre de voisins d'une molécule dans le volume, et W_{AA} l'énergie d'interaction entre deux molécules, une molécule du solide se trouve dans un état d'énergie dite de cohésion, que l'on écrit $U = z_v W_{AA}$.

Si une molécule est à la surface du solide ou du liquide, son nombre de voisins directs diminue. On note z_s le nombre de voisins d'une molécule à la surface. La tension superficielle mesure le défaut d'énergie par unité de surface. Le défaut d'énergie pour une

molécule peut être grossièrement évalué par $E = (z_v - z_s)W_{AA} \approx \frac{1}{2}U$. Si on pose a le rayon de surface occupée par une molécule, la tension de surface s'écrit : $\gamma \approx \frac{U}{2a^2}$.

Finalement, la tension de surface est directement reliée à l'énergie de cohésion. Les molécules en surface vont compenser l'absence de voisin « au-dessus » d'elles en renforçant les liaisons cohésives entre elles. La tension de surface dépend du type de force de cohésion. On peut classer les forces de cohésion en deux catégories. La première concerne les forces les plus fortes qui s'exercent entre atomes, c'est la liaison covalente de nature purement quantique et la liaison ionique de nature électrostatique qui intervient dans des cristaux solides comme NaCl. La seconde catégorie, particulièrement importante aux interfaces, concerne les interactions entre molécules (Van der Waals). On les sépare en deux groupes, les interactions polaires (dipôle/dipôle, dipôle induit/dipôle, liaison hydrogène) et les interactions non polaires dites dispersives ou de London entre molécules sans dipôle permanent. Les liaisons hydrogènes sont essentiellement de nature dipôle-dipôle, mais prennent une composante covalente à courte distance. Chapitre d'équation 1 Section 1

Des liquides, comme une huile dont les interactions sont de type Van der Waals, aux solides comme les métaux dont la cohésion est due aux interactions électrostatiques, la tension de surface varie d'une vingtaine à plusieurs centaines de milli Newton par mètre. L'eau, à cause des liaisons hydrogène, a une tension de surface de 72 mN m^{-1}.

On définit souvent la tension superficielle comme l'énergie qu'il faut fournir pour créer une surface unité ou plus exactement une interface unité (si on coupe un solide en deux dans l'air, on tiendra compte de la tension interfaciale entre le solide et l'air). Pour créer cette interface, il faudra fournir un travail correspondant à l'énergie de la surface créée. Si la surface A augmente de dA, on peut définir le travail élémentaire à fournir δW par :

$$\delta W = \gamma dA \qquad (1.1)$$

Où γ est l'énergie interfaciale. En thermodynamique, γ est la variable conjuguée de A. On peut la définir par :

$$\gamma = \left[\frac{\partial E}{\partial A}\right]_{a,b,c} \qquad (1.2)$$

Où E est le potentiel thermodynamique à utiliser selon les conditions dans lesquelles la surface varie. On utilise : *U*, l'énergie interne lorsque $a = S$, l'entropie, $b = P$, la pression et

$c = N$, le nombre de molécules sont constants ; *F*, l'énergie libre lorsque *T*, la température, *V*, le volume et *N* sont constants ; *G*, l'enthalpie libre lorsque *T*, *P* et *N* sont constants ou encore, Ω, le grand potentiel lorsque *T*, μ, le potentiel chimique et *N* sont constants. Par exemple, dans le cas d'une goutte qui prend une forme sphérique dans un autre liquide, la tension interfaciale liquide/liquide correspond à une variation d'énergie libre.

Avec cette définition, γ est considéré comme une énergie par unité de surface et s'exprime en m Jm^{-2} mais, il est également possible de considérer la tension de surface comme une force par unité de longueur en mN m^{-1}. Les forces mises en jeu par les tensions superficielles sont appelées forces capillaires.

I.2.2 Mesure des tensions interfaciales entre fluides

On peut citer de nombreuses méthodes de mesure des tensions interfaciales entre fluides (voir chapitre 2 de « Gouttes, bulles, perles et ondes »[2]). Nous ne décrivons ici que la méthode de Wilhelmy qui permet de mesurer la tension interfaciale du liquide en équilibre avec sa propre vapeur, γ_{LV} notée généralement γ. Si on amène au contact perpendiculairement à la surface d'un liquide une lame mince rectangulaire, il se forme un ménisque. Le bilan des forces équilibre poids du ménisque et force capillaire. Cette dernière est égale à $p\gamma\cos(\theta)$ où *p* est le périmètre de l'interface liquide/solide/gaz et θ l'angle que fait le ménisque avec la lame (voir Figure I-1). Il existe deux manières de s'affranchir de cet angle. La première est de choisir une lame constituée d'un solide de haute énergie comme le platine. L'angle est alors nul. La seconde est de retirer la lame de façon quasi-statique. La force passe alors par un maximum qui correspond à la situation où elle s'applique verticalement et donc parallèlement à la lame. On mesure à l'aide d'une balance précise la valeur de cette force *F* et on peut ainsi déterminer la tension superficielle du liquide par la relation $\gamma = \frac{F}{p}$.

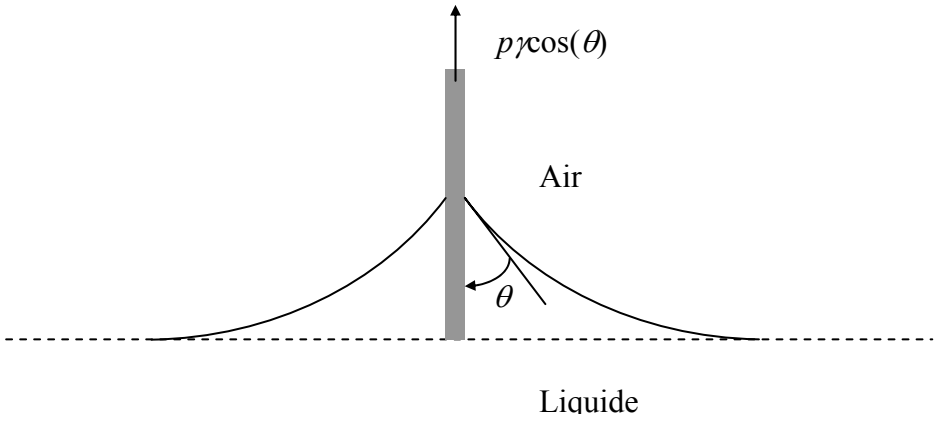


Figure I-1 : méthode de Wilhelmy. Lame mince vue de côté. Lorsque l'on tire sur la lame, la force passe par un maximum pour $\theta = 0$. La mesure de cette force permet de déterminer la tension interfaciale liquide/gaz.

I.2.3 Surface minimum

Nous avons vu à travers la définition de la tension de surface que la création d'une interface avait un coût énergétique. Un liquide étant déformable, il a la possibilité de modifier sa forme afin de minimiser cette énergie. Une goutte d'huile dans de l'eau par exemple prend naturellement une forme sphérique qui minimise l'interface huile/eau. De la même manière qu'il faut exercer une force pour pincer une corde de guitare soumise à une certaine tension (et donc la courber), courber une interface de tension de surface donnée n'est possible que s'il existe une certaine différence de pression de chaque côté de l'interface.

I.2.3.1 Equation de Laplace

Prenons le cas d'une sphère d'huile dans de l'eau et augmentons son rayon R d'une quantité dR. Le travail des forces de pression et capillaire s'écrit alors :

$$\delta W = -p_h dV_h - p_e dV_e + \gamma_{he} dA \qquad (1.3)$$

Où $dV_h = 4\pi R^2 dR = -dV_e$ et $dA = 8\pi R dR$, sont respectivement les augmentations de volume de l'huile, de l'eau et de l'aire de l'interface. p_h et p_e sont respectivement les pressions à l'intérieur de l'huile et de l'eau et γ_{eh} est la tension interfaciale eau/huile. A l'équilibre, on obtient :

$$\Delta p = p_h - p_e = \frac{2\gamma_{he}}{R} \qquad (1.4)$$

Plus généralement, le théorème de Laplace s'énonce de la manière suivante :

L'accroissement de la pression hydrostatique Δp qui se produit quand on traverse la surface de séparation de deux fluides, est égal au produit de la tension interfaciale entre les deux fluides γ par la courbure de la surface $C = \frac{1}{R} + \frac{1}{R'}$:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right) = \gamma C \qquad (1.5)$$

R et *R'* sont les rayons de courbure de la surface.

I.2.3.2 Méthode d'Euler-Lagrange

Si on considère un volume *V* donné d'un liquide et que l'on cherche à déterminer la surface minimale que va adopter le liquide, *V* restant constant, on peut utiliser les équations d'Euler-Lagrange. La méthode consiste à utiliser la technique des multiplicateurs de Lagrange qui permet de minimiser une fonction sous une contrainte donnée, ici *V* = cte. Pour cela, on introduit la fonctionnelle suivante $G = \gamma A - \lambda V$ qu'il faut minimiser où *A* et *V* sont respectivement la surface et le volume et λ est un multiplicateur de Lagrange qui a la dimension d'une pression. Dans le cas d'une surface définie en coordonnées cartésiennes par la fonction *z*(*x*, *y*) dans le plan *z* > 0, *G* s'exprime sous forme intégrale :

$$G = \gamma \iint \sqrt{1 + z_x^2 + z_y^2}\, dxdy - \lambda \iiint z dxdy \qquad (1.6)$$

Avec $z_x = \frac{\partial z}{\partial x}$ et $z_y = \frac{\partial z}{\partial y}$.

On peut définir une fonction $f(z, z_x, z_y)$ telle que :

$$G = \iint f(z, z_x, z_y) dxdy \qquad (1.7)$$

L'équation d'Euler-Lagrange fournit une condition sur *f* pour que *G* soit minimale :

$$\frac{\partial f}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial z_x} \right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial z_y} \right) = 0 \qquad (1.8)$$

La combinaison des équations (1.7) et (1.8) donne :

$$-\frac{\lambda}{\gamma} = \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{z_x}{\sqrt{\left(1 + z_x^2 + z_y^2\right)}} \right] + \frac{\partial}{\partial y}\left[\frac{z_y}{\sqrt{\left(1 + z_x^2 + z_y^2\right)}} \right] \qquad (1.9)$$

La solution de cette équation est une demi-sphère dont l'équation est $z = \sqrt{\frac{4\gamma^2}{\lambda^2} - x^2 - y^2}$.

Si *R* est le rayon de cette demi-sphère, alors $\lambda = \frac{2\gamma}{R}$. On retrouve le théorème de Laplace avec comme multiplicateur de Lagrange $\lambda = \Delta p$.

I.3 Mouillage

I.3.1 Angle de contact et paramètre d'étalement

Si on place une goutte de liquide sur la surface d'un solide homogène, en présence d'un second fluide, ce dernier pouvant être un liquide ou un gaz, on rencontre deux situations différentes : soit le liquide s'étale complètement, on parle alors de mouillage total ; soit le liquide forme une goutte, c'est le mouillage partiel. On caractérise ces deux situations par le paramètre d'étalement, *S*, défini de la manière suivante :

$$\begin{aligned} S &= E_{\text{sec}}^{\text{substrat}} - E_{\text{mouillé}}^{\text{substrat}} \\ S &= \gamma_S - (\gamma_{SL} + \gamma) \end{aligned} \qquad (1.10)$$

Où les trois tensions sont respectivement la tension superficielle solide/air, solide/liquide, liquide/air. La tension de surface solide/vapeur est la tension de surface du solide en équilibre avec la vapeur du liquide.

D'après la définition, $S \geq 0$ correspond à la situation de mouillage total :

L'angle de contact est alors nul. Le solide est recouvert d'une couche liquide dont l'épaisseur nanométrique est fixée par l'équilibre entre forces moléculaires et capillaires. Dans le cas où le solide est en équilibre avec la tension de vapeur du liquide (situation humide), $S = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma) = 0$, où γ_{SV} est la tension de surface du solide en équilibre avec la valeur du liquide. En effet l'énergie du substrat en équilibre avec la vapeur du liquide ne peut pas être plus grande que celle du liquide lui-même sur le substrat. Si au contraire, le solide n'est pas à l'équilibre avec la vapeur du liquide, on parle de cas « sec », $S > 0$.

$S < 0$ correspond au mouillage partiel :

Il existe une interface entre le liquide, le solide et la vapeur que l'on appelle ligne triple ou ligne de contact.

On définit alors un angle de contact (Figure I-2) qui résulte de l'équilibre des forces par unité de longueur (tensions superficielles). On obtient la relation de Young :

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma \cos\theta_0 \qquad (1.11)$$

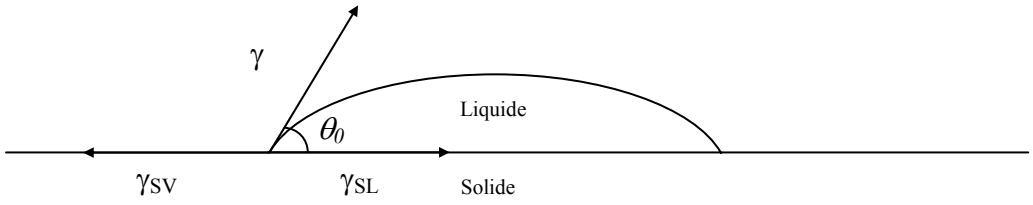


Figure I-2 : représentation d'une goutte sur un solide pour un angle de contact non nul. Le bilan des forces de tension superficielle donne la loi de Young.

L'angle θ_0 représente un angle à l'équilibre qui n'a de sens que si le solide a une surface idéalement lisse, homogène, plane et non déformable. Dans le cas contraire, le système est dans un état métastable (minimum local d'énergie) lié à l'apparition d'une rugosité ou d'une certaine hétérogénéité de la surface. Le système choisit un angle de contact métastable en fonction du volume de la goutte, des vibrations extérieures mais surtout selon la manière dont la goutte a été déposée. On appelle angle avançant, θ_a, l'angle obtenu en gonflant une goutte et reculant, θ_r, celui en l'aspirant (voir Figure I-3). L'avançant est plus grand que l'angle de Young et le reculant plus petit. La différence entre ces deux angles est appelée hystérésis.

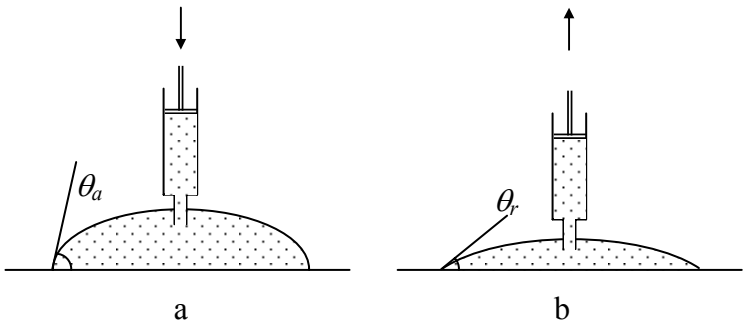


Figure I-3 : (a), on gonfle la goutte, on mesure l'angle avançant. (b), on aspire la goutte, on mesure l'angle reculant.

On définit la pression d'étalement à l'équilibre par $\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV}$ où γ_S est la tension de surface du solide dans le vide. La pression d'étalement à l'équilibre est due à l'adsorption de la vapeur du liquide déposé sur le solide. Cette adsorption relaxe la surface et diminue sa tension superficielle. Dans le cas sec et pour un angle de contact nul, $S = \pi_e = \gamma_S - \gamma - \gamma_{SL}$. La pression d'étalement apparaît généralement lorsque le liquide est suffisamment mouillant pour que sa vapeur s'adsorbe, c'est-à-dire pour un angle de contact inférieur à 10°.

I.3.2 Méthodes de mesure

Il existe de nombreuses méthodes de mesure de l'angle de contact. Pour de petits angles, la microscopie à contraste interférentiel permet de déduire à partir des franges d'interférences la forme de la goutte. L'angle de contact peut également être déduit à partir de la déformation d'un quadrillage dessiné sur un substrat. Mais le plus simple est encore une observation optique directe. Pour cela, on interpose la goutte que l'on souhaite caractériser entre une source lumineuse et une lentille convergente (*d* distance lentille-goutte). On place ensuite un écran à grande distance (*L* distance écran-goutte). L'image de la goutte est reproduite sur l'écran et grossie dans un rapport $\frac{L-d}{d}$ (Figure I-4). Si la surface solide est réfléchissante, on obtient une figure symétrique.

On distingue plusieurs méthodes pour déposer la goutte et mesurer les angles avançant et reculant. Soit on dépose la goutte avec une seringue et on incline doucement le support à l'aide d'un goniomètre jusqu'à obtenir des angles constants (avant déplacement de la goutte). On visualise alors directement les angles avançant et reculant sur l'écran. On peut également garder la seringue en place et mesurer les angles avançant et reculant en gonflant ou aspirant la goutte (Figure I-3). On trouve des méthodes plus élaborées qui consistent à déposer la goutte par le haut puis à la gonfler par le dessous à travers un trou réalisé dans le solide à analyser. Cette technique appelée ADSA-P (Automated Axisymetric Drop Shape Analysis) consiste à mesurer l'angle de contact et la tension de surface du liquide en analysant en temps réel *via* un logiciel une goutte axisymétrique. Le logiciel détermine le profil théorique qui s'ajuste le mieux à celui de la goutte en tenant compte du fait que celle–ci doit respecter l'équation de Laplace.

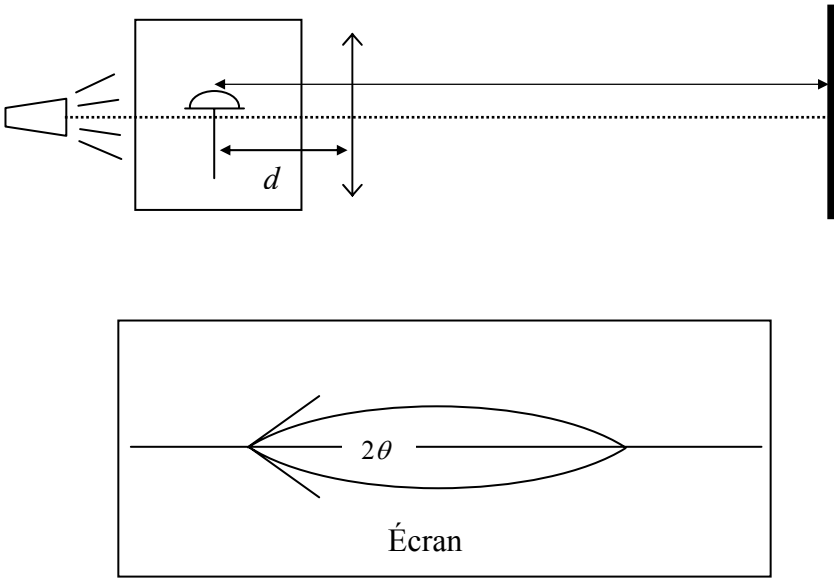


Figure I-4 : projection de l'image d'une goutte déposée sur un solide réfléchissant sur un écran.

I.3.3 Angle apparent sur surface hétérogène et/ou rugueuse

La rugosité comme les hétérogénéités de surface non seulement créent une hystérésis de mouillage, mais ont aussi un effet sur l'angle apparent à l'équilibre, θ^*, qui correspond à l'état de plus basse énergie.

I.3.3.1 Rugosité : modèle de Wenzel[5,6]

On considère une surface rugueuse à une échelle petite devant la taille d'une goutte. L'angle θ_0 de la relation de Young est toujours vérifié localement, mais la goutte fait un angle θ^* avec la surface horizontale apparente (Figure I-5). On définit la rugosité comme le rapport ente la surface réelle A et la surface apparente A', $r = A/A'$.

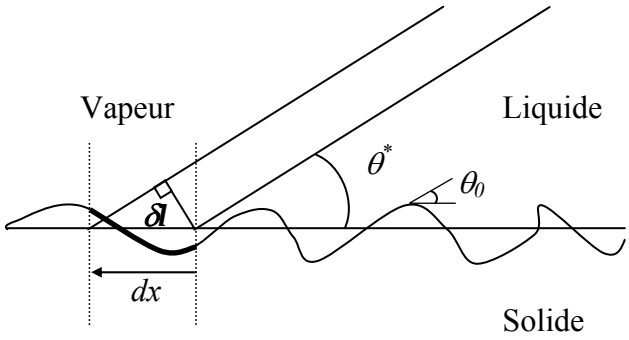


Figure I-5 : déplacement d'une distance *dx* d'une goutte sur une surface rugueuse correspondant à un déplacement δl sur la surface réelle. θ_0 est l'angle de Young valable localement. θ^* est l'angle apparent.

On considère un petit déplacement *dx* de la goutte parallèlement à cette surface rugueuse qui correspond à une longueur δl sur la surface réelle. On peut alors écrire la variation d'énergie *dE* :

$$\begin{aligned} dE &= (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})\delta l + \gamma \cos\theta^* dx \\ &= r(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})dx + \gamma \cos\theta^* dx \end{aligned} \qquad (1.12)$$

En cherchant le minimum de *E* et en insérant la relation de Young dans l'équation, on obtient la relation de Wenzel (dans le schéma à deux dimensions de la Figure I-5, la rugosité locale, $r = \frac{\delta l}{dx}$) s'écrit :

$$\cos\theta^* = r\cos\theta_0 \qquad (1.13)$$

On observe que pour $\theta_0 < 90°$, on a $\theta^* < \theta_0$ car la rugosité est par définition plus grande que 1, en revanche pour $\theta_0 > 90°$, $\theta^* > \theta_0$. Ce modèle simple montre que la rugosité amplifie les propriétés de mouillage. Une surface mouillante l'est d'autant plus et une non mouillante d'autant moins que la rugosité est importante.

I.3.3.2 Hétérogénéité : modèle de Cassie[7]

On peut réaliser un raisonnement analogue mais, avec cette fois-ci, une surface chimiquement hétérogène, c'est-à-dire soit un matériau qui présente une variation spatiale des groupements chimiques présents en surface, soit une surface polluée par un matériau extérieur (poussière, huile, etc.). Prenons une surface constituée de deux espèces d'angles de contact respectifs θ_1 et θ_2, réparties selon des domaines de tailles petites devant la taille de la goutte (Figure I-6). On note Φ_1 et Φ_2 les fractions de surface occupées par ces deux espèces avec $\Phi_1 + \Phi_2 = 1$. On peut là encore écrire la variation de l'énergie lorsque la goutte se déplace d'une distance *dx*.

$$dE = \Phi_1(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})_1 dx + \Phi_2(\gamma_{SL} - \gamma_{SV})_2 dx + \gamma \cos\theta^* dx$$

Où les indices 1 et 2 renvoient au solide exploré pendant ce déplacement, le solide 1 avec une probabilité Φ_1 et le solide 2 avec une probabilité Φ_2. On minimise à nouveau cette énergie et on utilise la relation de Young, pour obtenir la relation de Cassie :

$$\cos\theta^* = \Phi_1 \cos\theta_1 + \Phi_2 \cos\theta_2$$

L'angle apparent sur ce type de surface est donc une moyenne à travers les cosinus des deux angles de contact. θ^* est donc toujours compris entre les angles θ_1 et θ_2.

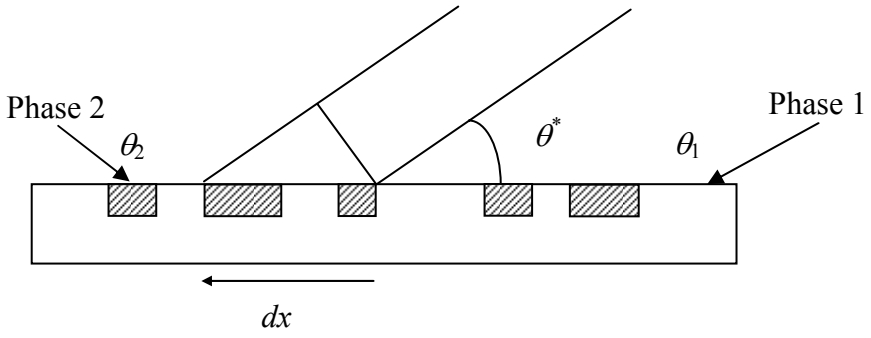


Figure I-6 : déplacement d'une distance *dx* d'une goutte sur une surface hétérogène. θ^* est l'angle apparent. θ_1 et θ_2 sont les angles de contact des phases 1 ou 2. La phase 2 peut être un matériau solide différent, le liquide lui-même ou de l'air.

I.3.3.3 Surface composite : modèle de Cassie-Baxter

L'effet d'une forte rugosité sur l'angle de contact est en fait plus compliqué que ce que prédit l'équation de Wenzel. Dans le cas mouillant ($\theta_0 < 90°$), le liquide est susceptible d'imprégner les anfractuosités du solide, si bien que la goutte peut alors être considérée comme posée sur une surface parfaitement lisse mais hétérogène avec une fraction composée du solide et une du liquide lui-même. La situation peut être alors modélisée par un modèle de Cassie où la phase 2 de la Figure I-6 serait composée du liquide lui-même. Si on définit Φ_S comme la fraction de cette surface occupée par le solide, on peut, par un raisonnement analogue aux précédents, exprimer l'angle de contact apparent en tenant compte du fait qu'un liquide est parfaitement mouillant sur lui-même :

$$\cos\theta^* = 1 - \Phi_S + \Phi_S \cos\theta_0 \qquad (1.14)$$

On peut montrer que ce régime intervient pour des angles $\theta_0 < \theta_c$ où θ_c est un angle critique défini par :

$$\cos\theta_0 > \frac{1-\Phi_S}{r-\Phi_S} = \cos\theta_c \qquad (1.15)$$

Ce régime montre que la rugosité peut augmenter le mouillage, mais pas autant que ce qui est prévu par la relation de Wenzel. Néanmoins, une surface d'angle de contact inférieur à 90° peut devenir presque totalement mouillante si on modifie sa rugosité.

De la même manière, dans le cas non mouillant ($\theta_0 > 90°$), de l'air peut rester piégé dans le matériau (la phase 2 de la Figure I-6 est alors constituée d'air piégé) et on peut définir un nouveau régime en considérant que l'angle de contact du liquide sur l'air est de 180°. Le nouvel angle de contact s'exprime par :

$$\cos\theta^* = -1 + \Phi_S + \Phi_S \cos\theta_0 \qquad (1.16)$$

Ce régime apparaît pour des angles de contact $\theta_0 > \theta_c$. On définit un nouvel angle critique θ_c' par :

$$\cos\theta_0 < \frac{\Phi_S - 1}{r-\Phi_S} = \cos\theta_c' \qquad (1.17)$$

Ce phénomène de poches d'air explique l'observation de gouttes quasi sphériques sur des échantillons texturés définis comme superhydrophobes.[8]

I.3.4 Hystérésis

Nous avons vu que lorsque qu'une surface n'est pas parfaite, c'est-à-dire lisse et homogène, la rugosité et les hétérogénéités de la surface sont à l'origine d'une hystérésis de l'angle de contact. Chaque hétérogénéité peut potentiellement déformer la ligne triple[9-18] et former un point d'accroche. L'effet d'ensemble est de créer des états métastables différents de l'état d'équilibre caractérisé par l'équation de Young.

Localement, on peut décrire l'hétérogénéité de surface par la variation du travail d'adhésion $\varepsilon(x,y)$:

$$\varepsilon(x,y) = (\tilde{\gamma}_{SV}(x,y) - \tilde{\gamma}_{SL}(x,y)) - [\gamma_{SV} - \gamma_{SL}]_0 = \gamma(\cos\tilde{\theta}_0(x,y) - \cos[\theta_0]_0) \qquad (1.18)$$

Où $\tilde{\gamma}_{SV}$, $\tilde{\gamma}_{SL}$ et $\tilde{\theta}_0$ sont respectivement les tensions interfaciales et l'angle de contact définis localement. Les valeurs entre crochets ($[\quad]_0$) correspondent aux valeurs non perturbées de ces paramètres. Nous appelons valeurs non perturbées, les valeurs de ces paramètres si la surface était lisse et homogène.

Les sources d'irrégularité d'une surface sont multiples :

- la rugosité qui dépend de la préparation de la surface et de sa structure. On peut montrer que la rugosité peut s'exprimer sous forme d'une variation locale du travail d'adhésion ;
- le matériau solide n'est pas forcément homogène et des variations de composition chimique locales induisent des variations du travail d'adhésion ;
- le matériau peut être contaminé par l'adsorption de liquide ou de gaz à sa surface. Ainsi, si le solide a déjà été en contact avec le liquide, la mesure de l'angle de contact est modifiée.

Les modèles théoriques essaient de relier la variation locale du travail d'adhésion à l'amplitude globale de l'hystérésis, c'est-à-dire l'écart entre l'angle avançant et reculant. Historiquement, les premiers travaux théoriques sur les surfaces hétérogènes portent sur des surfaces périodiques. Le cas le plus simple est celui des bandes infinies alternées[19-22] qui est l'extension à deux dimensions de la structure de la Figure I-6. L'effet sur l'hystérésis de telles structures a été étudié[23] et étendu à des structures doublement périodiques.[24,21] La configuration des bandes alternées correspond à très peu de cas réels (on peut néanmoins citer le disque vinyle), il est donc plus intéressant d'étudier des surfaces qui présentent une répartition aléatoire de défauts. Par ailleurs, l'effet sur l'hystérésis de ce type de surfaces varie selon l'orientation de la ligne de contact par rapport aux bandes.

Joanny et de Gennes[9] ainsi que Pomeau et Vannimenus[10] ont proposé deux approches de l'étude de surfaces hétérogènes non-périodiques. On distingue deux cas. Si les défauts résultent d'une variation locale brutale du travail d'adhésion (défaut carré par exemple), l'hystérésis existe même pour une petite amplitude du travail d'adhésion. Dans le cas où le gradient dans l'espace du travail d'adhésion est faible, on caractérise la déformation de la ligne triple qui en résulte par une longueur caractéristique, l_d,[25] d'autant plus grande que la variation du travail d'adhésion est petite. En l'absence de gravité, l'hystérésis apparaît pour des hétérogénéités arbitrairement faibles. En revanche, l'hystérésis disparaît lorsque l_d devient grand devant la longueur capillaire, $l_c = \left(\frac{\gamma}{\rho g} \right)$ (ρ masse volumique du liquide et g constante de gravité) et au contraire augmente pour des systèmes de tailles caractéristiques inférieures. Par la suite, nous présenterons le modèle de Joanny et de Gennes qui donne une bonne compréhension des mécanismes de base de l'hystérésis.

I.3.4.1 Déformation de la ligne de contact

On commence par étudier l'élasticité de la ligne, c'est-à-dire l'effet de forces extérieures de faible amplitude sur la déformation de la ligne de contact. On considère une surface plane homogène sur laquelle est déposé un liquide. On fait l'hypothèse que l'angle de contact, θ_0, est petit. La position moyenne de la ligne triple est en $y = 0$; la déformation de la ligne est définie par la fonction $\delta(x)$; la forme de l'interface liquide/gaz est définie par la fonction $z(x,y)$ (Figure I-7) :

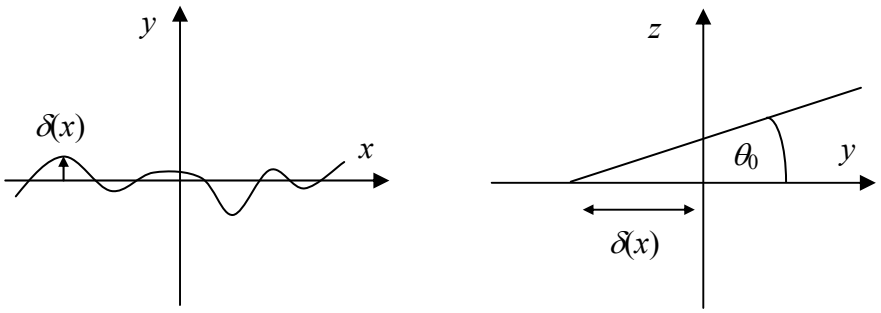


Figure I-7 : déformation locale de la ligne triple.

Lorsqu'on déforme la ligne triple, l'interface liquide/gaz s'adapte afin de minimiser sa surface. On écrit la fonction $z(x,y)$ comme solution de l'équation de Laplace sous forme d'une intégrale de Fourier, c'est-à-dire comme la somme de perturbations périodiques de longueur d'onde $\frac{2\pi}{q}$ (q variable conjuguée de x). La condition aux limites, $z(x,\delta(x)) = 0$, permet d'exprimer $z(x,y)$ au premier ordre en fonction des coefficients de Fourier de la déformation de la ligne triple. On obtient finalement :

$$z(x,y) = \theta_0 y - \frac{\theta_0}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\delta}(q) e^{iqx} e^{-|q|y} dq \qquad (1.19)$$

Où $\tilde{\delta}(q)$ est la transformée de Fourier de $\delta(x)$. Le premier terme correspond à la situation sans perturbation et le second terme représente les perturbations. On fait l'hypothèse que les perturbations de la ligne triple s'étendent sur une longueur inférieure à $\left|q^{-1}\right|$. Modifier l'interface liquide/gaz pour s'adapter à la déformation de la ligne triple a un certain coût énergétique. Cette énergie de nature capillaire s'écrit :

$$U_{cap} = \frac{1}{2}\int \gamma \left[(\nabla z)^2 - \theta_0^2 \right] dxdy \qquad (1.20)$$

avec γ l'énergie interfaciale liquide/gaz. En remplaçant z par son expression (1.19) dans l'équation (1.20), et en repassant dans l'espace réel, l'énergie capillaire peut s'écrire sous forme d'un produit de convolution :

$$U_{cap} = \frac{\gamma\theta_0^2}{2\pi}\int \frac{\delta(x)\delta(x')}{(x-x')^2}dxdx' \qquad (1.21)$$

La minimisation de cette énergie en fonction de $\delta(x)$ permet de déterminer l'expression de la force, f_1, nécessaire pour déformer la ligne de contact. A l'équilibre, la force f_1 qui a créé la déformation est compensée par une force de rappel élastique, f_2, égale et opposée. Si cette force f_1 s'exerce sur une zone limitée de taille w, elle s'exprime de la façon suivante en fonction de la déformation :

$$\delta(w) = \frac{f_1}{\pi\gamma\theta_0^2}\ln\frac{L_d}{w} = \frac{f_1}{k} \qquad (1.22)$$

où L_d est une longueur de coupure liée aux dimensions du système (taille de la goutte ou du substrat) ou à la gravité. On appelle k, la constante de rappel de la force f_2 telle que $f_2 = k\delta$. L'énergie associée à cette déformation peut s'écrire :

$$U_{cap} = \int f_1 d\delta(w) = \frac{1}{2}k\delta^2(w) \qquad (1.23)$$

Nous avons montré comment une force extérieure déforme la ligne triple. Celle-ci est rappelée vers sa position d'équilibre par une force élastique dont nous avons exprimé la raideur.

I.3.4.2 Hystérésis dans le cas d'un défaut localisé unique

I.3.4.2.1 Force liée au défaut

La déformation de la ligne triple est directement induite par la variation locale du travail d'adhésion. Supposons que le défaut soit localisé sur une surface donnée et qu'il soit plus favorable énergétiquement pour le liquide de s'étaler sur ce défaut plutôt que sur le reste de la surface. On vient de montrer que si le liquide s'étale, la surface de l'interface liquide/gaz augmente ce qui a un coup, U_{cap}, en énergie. Pour déterminer la force liée au travail d'adhésion, f_1, il faut intégrer ce dernier sur toute la surface limitée par la ligne triple. La difficulté réside dans la dépendance de cette intégrale avec $\delta(x)$. Joanny et de Gennes proposent de considérer une force localisée au centre du défaut de coordonnées x_d et y_d et qui ne dépend que de la valeur maximale de la déformation y_m. On obtient la forme très simple suivante pour f_1 :

$$f_1 = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon(x, y_m) dx \qquad (1.24)$$

Où ε est défini dans l'équation (1.18). Dans le cas d'un défaut de forme gaussienne :

$$\varepsilon(x - x_d, y - y_d) = \varepsilon_0 e^{\frac{-\left[(x-x_d)^2 + (y-y_d)^2\right]}{2w^2}} \qquad (1.25)$$

la force peut s'exprimer par :

$$f_1 = \sqrt{2\pi}\varepsilon_0 e^{\frac{-(y_m - y_d)^2}{2w^2}} \qquad (1.26)$$

I.3.4.2.2 Bilan des forces

On considère la situation qui consiste à déplacer la ligne triple vers un défaut ou au contraire à l'éloigner. Lorsque la ligne triple rencontre le défaut, elle est déformée localement selon *y*. En l'absence de défaut, la ligne triple serait une ligne droite de coordonnée y_L. (Si on se place dans le cas d'une goutte déposée sur un substrat, cela revient à se placer à une échelle où le rayon de la goutte est très grand devant la taille du défaut. Dans ce cas, la coordonnée y_L est fixée par la position de la goutte.) La ligne de contact est déformée par la variation locale du travail d'adhésion. La variation est telle que le liquide s'étale plus facilement sur le défaut et l'interface liquide/gaz augmente, ce qui correspond à une amplitude y_m-$y_L > 0$. Le défaut centré sur le point de coordonnés (x_d, y_d) compense la perte d'énergie liée à l'augmentation de l'interface liquide/gaz en exerçant une force liée au travail d'adhésion. Lorsque le système est à l'équilibre, la force liée à la variation du travail d'adhésion compense exactement la force capillaire. Finalement le bilan des forces s'écrit :

$$k \times (y_m - y_L) = f_1 (y_m - y_d) \qquad (1.27)$$

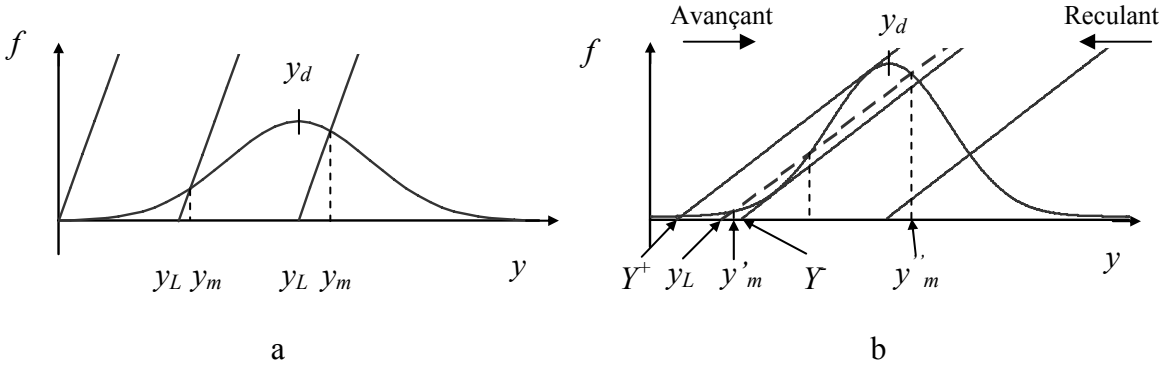


Figure I-8 : résolution graphique des positions d'équilibre d'un défaut unique gaussien. (a), la constante de raideur liée à la déformation de la ligne de contact est grande devant la force f_1 du défaut. On a une seule racine (y_m) et pas d'hystérésis. (b), le défaut est fort, on a trois positions d'équilibre, deux stables (y'_m, y''_m) et une instable. La ligne de contact passe des minima y'_m à y''_m en $y_L = Y^-$ lorsque le liquide recouvre progressivement le défaut (cas avançant) et de y''_m à y'_m en $y_L = Y^+$ lorsque le liquide se retire du défaut (cas reculant).

Nous avons représenté sur la Figure I-8 pour différentes positions y_L de la ligne de base, la force de rappel (demi-droites parallèles). Le défaut gaussien est représenté avec son centre en y_d. La situation d'équilibre correspond au point d'intersection entre les demi-droites et la gaussienne. Sur le schéma (a), le défaut est faible, le rapport $\frac{f_1}{k}$ est petit. Si on approche graduellement la ligne de contact du défaut, l'amplitude de la déformation y_m, n'a qu'une seule position d'équilibre, il n'y a pas d'hystérésis. Dans ce cas y_m suit une loi gaussienne en fonction de y_L. Sur le schéma (b), le rapport $\frac{f_1}{k}$ est tel que la tangente au niveau du point d'inflexion de f_1 a une pente égale ou supérieure à k. Lorsque la ligne de base est en y_L, la ligne de contact a trois positions d'équilibre. La plus petite (y'_m) et la plus grande (y''_m) sont stables, alors que la position intermédiaire est instable. Faisons une mesure avançante, c'est-à-dire, partons d'une position où le liquide ne recouvre pas le défaut et faisons avancer le front. Dès que la ligne de contact interagit avec le défaut, elle se place à la position d'équilibre y'_m jusqu'à ce que la ligne de base arrive à la position $y_L = Y^-$ où le système saute vers le point d'équilibre y''_m. Inversement, pour une mesure reculante, c'est-à-dire où le liquide recouvre le défaut, le système est initialement dans la position d'équilibre y''_m jusqu'à ce que la ligne de base atteigne la position $y_L = Y^+$ où le système passe alors brutalement à la position d'équilibre y'_m qui correspond à une faible déformation. Nous avons vu, dans le cas du défaut gaussien, la condition entre la force du

défaut et la force élastique qui fixe l'apparition d'une hystérésis. Cette dernière permet de définir un travail d'adhésion critique ε_c :

$$\varepsilon_0 > \varepsilon_c = \left(\frac{e}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} k = \left(\frac{e}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{\pi\gamma\theta_0^2}{\ln\frac{L_d}{w}} \tag{1.28}$$

avec $e = \exp(1)$.

Dans un cas plus général, cette valeur seuil ε_c dépend de la variation de la force lorsqu'on approche la ligne de contact du défaut. Plus précisément, la valeur seuil est atteinte lorsque la dérivée maximale de la force par rapport à y est égale ou supérieure à la constante de rappel : $\left.\frac{\partial f_1}{\partial y}\right|_{\max} = k$. Dans le cas d'un défaut qui correspond à une variation abrupte du travail d'adhésion, ε_c devient très petit. Ainsi, un défaut modélisé par une fonction en escalier provoque une hystérésis quel que soit ε_0. On parle de « défaut fort » dans le cas où ε_0 est plus grand que ε_c, situation qui se produit soit pour une différence d'énergie de surface importante, soit si cette dernière varie très fortement dans l'espace.

I.3.4.2.3 Dissipation d'énergie

Examinons une mesure avançante. Juste avant que la ligne de base arrive en $y_L = Y^-$, le système est dans un état d'énergie qui dépend de la déformation y'_m. Ecrivons d'abord l'énergie élastique :

$$U_{cap} = \frac{1}{2} k (y'_m - Y^-)^2 \tag{1.29}$$

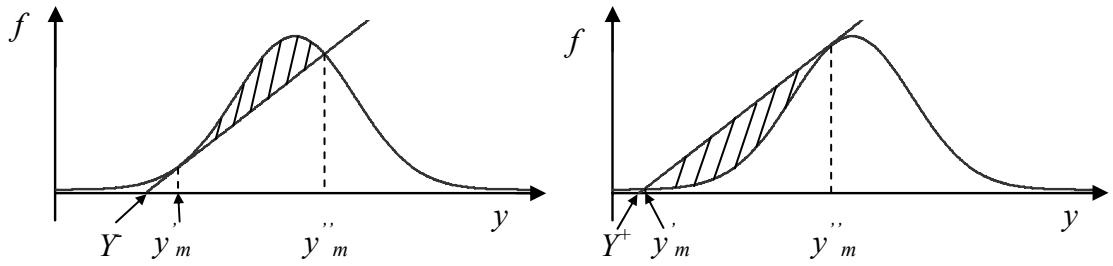
et ensuite l'énergie du défaut :

$$U_d = -\int_{-\infty}^{y'_m} f_1(y - y_d)\,dy \tag{1.30}$$

L'énergie totale est la somme de ces deux termes. Le système bascule ensuite brutalement à la position d'équilibre y''_m et pour cela il doit dissiper une énergie égale à la différence entre l'énergie qu'il a en y''_m et celle qu'il avait en y'_m que l'on note $E(Y^-)$:

$$\begin{aligned} E(Y^-) = {} & \frac{1}{2} k (y''_m - Y^-)^2 - \frac{1}{2} k (y'_m - Y^-)^2 \\ & - \int_{-\infty}^{y''_m} f_1(y - y_d)\,dy + \int_{-\infty}^{y'_m} f_1(y - y_d)\,dy \end{aligned} \tag{1.31}$$

On peut, de la même manière, exprimer l'énergie $E(Y^+)$ qui est dissipée dans la situation reculante. Les aires hachurées de la Figure I-9 représentent l'énergie de dissipation $E(Y^-)$ pour le cas avançant (a) et $E(Y^+)$ pour le cas reculant (b).



a b

Figure I-9 : énergie de dissipation (partie hachurée) d'un défaut unique gaussien. (a) ligne avançante, (b) ligne reculante.

La position de la ligne Y^E pour laquelle $E(Y^E) = 0$ correspond à la situation où les deux conformations de la ligne triple de déformations y'_m et y''_m ont la même énergie. Cette situation ne se rencontre pas expérimentalement car la ligne saute d'une position à l'autre lorsqu'elle atteint Y^+ ou Y^-.

I.3.4.3 Hystérésis dans le cas d'un système dilué de défauts forts

On considère maintenant une surface recouverte d'une distribution de défauts diluée. On définit *n* comme le nombre de défauts par unité de surface. Les défauts n'interagissent pas entre eux et sont bien séparés dans l'espace ($nw^2 \gg 1$). Dans ces conditions, l'écart entre l'angle de contact mesuré et l'angle de Young de la surface sans défaut correspond à la somme des forces des défauts :

$$n\int f_1(y_m - y_d)dy_d = \gamma(\cos\theta - \cos\theta_0) \qquad (1.32)$$

Si on considère la surface et ses défauts comme une surface d'énergie moyenne, on peut définir un angle de contact d'équilibre θ_E similaire à l'angle de Cassie par :

$$\gamma(\cos\theta_E - \cos\theta_0) = \int \varepsilon(x - x_d, y - y_d)dxdy \qquad (1.33)$$

Cette situation correspond à $E(Y^E) = 0$.

L'angle avançant (θ_a) est défini par rapport à cet angle moyen en fonction de l'énergie de dissipation de l'ensemble des défauts :

$$\gamma(\cos\theta_a - \cos\theta_E) = -nE(Y^-) \qquad (1.34)$$

Une équation similaire à (1.34), peut s'écrire pour l'angle reculant :

$$\gamma(\cos\theta_r - \cos\theta_E) = nE(Y^+) \qquad (1.35)$$

On en déduit l'écart entre ces deux angles :

$$\gamma(\cos\theta_r - \cos\theta_a) = n\left(E(Y^+) + E(Y^-)\right) \qquad (1.36)$$

A titre d'exemple, le cas d'une distribution diluée de défauts carrés de côté w et de travail d'adhésion ε_0 donne le résultat suivant :

$$\begin{cases} \gamma(\cos\theta_E - \cos\theta_0) = n\varepsilon_0 w^2 \\ \gamma(\cos\theta_a - \cos\theta_0) = n\dfrac{\pi\gamma\theta_0^2}{2\ln\dfrac{L_d}{w}}w^2 \\ \gamma(\cos\theta_r - \cos\theta_0) = \dfrac{n}{2}\dfrac{(\varepsilon_0 w)^2}{\pi\gamma\theta_0^2}\ln\dfrac{L_d}{w} + n\varepsilon_0 w^2 \end{cases} \qquad (1.37)$$

I.3.4.4 Conclusion

Le modèle qui vient d'être présenté a certaines limitations :

- l'agitation thermique ou mécanique a été négligée. Pour de très petits défauts (de l'ordre du micron) la température peut fournir une énergie suffisante pour faire passer le système d'un état métastable à l'autre ;
- ce modèle peut être raffiné, notamment en considérant une distribution de défauts de formes et de forces différentes ;
- la distance L_d définie dans le cas du défaut unique par la taille du système n'a plus de sens pour une distribution de défauts forts. Dans ce cas, L_d représente la distance moyenne entre défauts ;
- dans le cas d'une variation lente du travail d'adhésion, les défauts sont susceptibles d'agir de façon collective et générer une hystérésis pour des $\varepsilon_0 < \varepsilon_c$;[25,26]
- le cas d'une surface totalement mouillante recouverte de défauts non mouillants nécessite un traitement différent dans la mesure où l'élasticité de la ligne n'est plus la même ;[17,18]
- dans la limite où $\varepsilon_0 \approx \pi\gamma\theta_0^2$, c'est-à-dire pour des défauts très forts, de nouveaux phénomènes peuvent apparaître ;
- L'angle de contact est considéré comme petit. Les angles importants correspondent à des liquides qui ne mouillent pas une surface et seront *a priori* moins sujets à l'hystérésis.[27]

Ce modèle donne néanmoins une bonne idée des mécanismes régissant l'hystérésis. L'étude de l'hystérésis est un sujet de recherche actif. On trouve ainsi des publications récentes permettant d'établir la valeur de l'angle de Young en fonction des angles avançant et reculant[27] ou encore permettant de mesurer expérimentalement cet angle pour des surfaces hétérogènes.[28]

I.3.5 Calcul d'énergie de surface

La tension de surface solide/vapeur est une donnée thermodynamique qui ne dépend que du solide lui-même alors que tension de surface solide/liquide dépend du liquide. Il est donc utile de l'extraire.

L'équation de Young peut s'écrire :

$$\gamma \cos\theta_0 = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \qquad (1.38)$$

Le membre de gauche comporte deux paramètres, l'angle de contact et la tension superficielle du liquide qui sont deux données mesurables expérimentalement. Une fois ces deux quantités mesurées, on connaît seulement la différence entre la tension de surface solide/vapeur et la tension de surface solide/liquide. Pour déterminer spécifiquement la tension de surface du solide et la tension solide/liquide, il faut introduire une relation supplémentaire. Il existe deux approches :

- la première consiste à décomposer les tensions superficielles du liquide et du solide en fonction de la nature des interactions entre molécules.[29,4] La tension surface solide/liquide s'écrit alors :

$$\gamma_{SL} = G(\gamma^{\text{dipôle-dipôle}}, \gamma_{SV}^{\text{dipôle-dipôle}}, \gamma^{\text{liaison hydrogène}}, \gamma_{SV}^{\text{liaison hydrogène}}, \gamma^{\text{diffusive}}, \gamma_{SV}^{\text{diffusive}}, \text{ etc.}) \qquad (1.39)$$

- la seconde postule que l'énergie solide/liquide ne dépend pas de la nature des interactions et qu'il existe une équation d'état qui permet de l'exprimer en fonction des tensions superficielles du solide et du liquide :[30,31]

$$\gamma_{SL} = F(\gamma, \gamma_{SV}) \qquad (1.40)$$

L'une comme l'autre de ces relations permettent de déterminer la tension de surface du solide en équilibre avec la vapeur du liquide, γ_{SV}.

I.3.5.1 Travail d'adhésion

On appelle travail d'adhésion, W_a, l'énergie nécessaire pour séparer deux matériaux de leurs positions d'équilibre et les amener à l'infini. On appelle travail de cohésion, W_c, le travail d'adhésion pour un matériau unique que l'on séparerait le long d'une ligne

imaginaire. On peut définir le travail d'adhésion entre un solide et un liquide en fonction des tensions interfaciales :

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma - \gamma_{SL} \tag{1.41}$$

Dans ce cas, le travail d'adhésion revient à créer une interface solide/vapeur et une interface liquide/vapeur et à supprimer l'interface solide/liquide.

Good et Garifalco ont défini un paramètre d'interaction, $\varphi = \frac{W_a}{\sqrt{W_c^S W_c^L}}$, qui compare le travail d'adhésion du solide avec une moyenne géométrique des travaux de cohésion du solide et du liquide (W_c^S et W_c^L). Pour des matériaux très proches, φ = 1, le travail d'adhésion est égal au travail de cohésion. Le travail de cohésion d'un matériau est simplement égal au double de la tension superficielle, d'où : $\varphi = \frac{W_a}{2\sqrt{\gamma_{SV}\gamma}}$. On écrit alors l'équation de Good et Garifalco :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma - 2\varphi\sqrt{\gamma_{SV}\gamma} \tag{1.42}$$

La moyenne géométrique est une bonne estimation du travail d'adhésion pour des matériaux d'énergies de cohésions très différentes. C'est cette moyenne qu'on utilise pour définir le paramètre d'interaction dans ce cas. Pour des matériaux de faibles énergies, le travail d'adhésion est plus proche d'une moyenne harmonique des travaux de cohésion. Dans ce cas, on définit plutôt le paramètre d'interaction de la manière suivante : $\varphi = \frac{W_c^S + W_c^L}{2W_c^S W_c^L} W_a$.

I.3.5.2 Décomposition en interactions

On peut développer les tensions superficielles selon le type d'interactions qui existe entre les molécules. Si on se restreint au cas des polymères et des liquides simples, on peut les séparer en deux types d'interactions, les interactions diffusives dites de London et les interactions polaires (liaisons hydrogène comprises) On écrit alors la tension de surface d'un liquide polaire ou d'un solide polaire selon les deux expressions suivantes :

$$\begin{aligned} \gamma &= \gamma^D + \gamma^P \\ \gamma_{SV} &= \gamma_{SV}^D + \gamma_{SV}^P \end{aligned} \tag{1.43}$$

les exposants *D* et *P* désignant respectivement les interactions de type dispersives et de type liaisons polaires. On notera dans cette partie de manière simplifiée : $\gamma_{SV}^{D/P} = \gamma_S^{D/P}$

En tenant compte des composantes dispersives et polaires, on peut écrire une expression similaire à (1.42) :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma - 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma^D} - 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma^P} \tag{1.44}$$

pour laquelle le paramètre de Good est égal à :

$$\varphi = \frac{\sqrt{\gamma_S^D \gamma^D} + \sqrt{\gamma_S^P \gamma^P}}{\sqrt{\gamma_S \gamma}} \tag{1.45}$$

Dans le cas d'un solide et d'un liquide non polaire, on trouve $\varphi = 1$.

Cette expression donne de bons résultats pour des surfaces de hautes énergies. Dans le cas d'un solide et un liquide de basse énergie l'expression harmonique suivante est plus appropriée :

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma - \frac{4\gamma_S^D \gamma^D}{\gamma_S^D + \gamma^D} - \frac{4\gamma_S^P \gamma^P}{\gamma_S^P + \gamma^P} \tag{1.46}$$

En combinant (1.44) et (1.46) avec la relation de Young, on obtient respectivement :

$$\cos\theta_0 + 1 = \frac{2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D}}{\gamma} + \frac{2\sqrt{\gamma_S^P \gamma^P}}{\gamma} \tag{1.47}$$

$$\cos\theta_0 + 1 = \frac{4\gamma^D \gamma_S^D}{\left(\gamma^D + \gamma_S^D\right)\gamma} + \frac{4\gamma^P \gamma_S^P}{\left(\gamma^P + \gamma_S^P\right)\gamma} \tag{1.48}$$

L'angle de contact et la tension superficielle du liquide se mesurent expérimentalement. A l'aide des expressions (1.47), (1.48) et des mesures expérimentales adéquates, on peut déterminer la décomposition en interactions polaires et dispersives du liquide comme du solide. Plus précisément, avec une mesure expérimentale des angles de contact de deux liquides différents de γ^D et γ^P connus, on peut trouver γ_S^D et γ_S^P. On peut procéder de manière identique à l'aide de deux solides différents pour traiter la situation inverse où ce sont les liquides dont les paramètres sont inconnus.

I.3.5.3 Équation d'état

Historiquement, Fox et Zisman ont proposé une relation empirique linéaire entre $\cos\theta$ et γ et ont défini la notion de tension de surface critique comme la tension de surface liquide pour laquelle l'angle de contact devient nul.

$$\gamma_c = \lim_{\theta \to 0} \gamma \tag{1.49}$$

L'équation de Good et Garifalco (1.42) dans le cas de φ = 1 s'appelle équation de Berthelot :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma - 2\sqrt{\gamma_{SV}\gamma} \qquad (1.50)$$

Cette expression s'adapte mal aux situations où les interactions du solide et du liquide sont très différentes. D. Y. Kwok *et al*[31] proposent une expression modifiée qui atténue le travail d'adhésion pour les grandes différences entre les tensions superficielles du liquide et du solide :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma - 2(1 - \beta(\gamma - \gamma_{SV})^2)\sqrt{\gamma_{SV}\gamma} \qquad (1.51)$$

Dans cette situation le paramètre de Good, ne dépend que de γ et γ_{SV} et donc plus du type d'interaction, $\varphi = (1 - \beta(\gamma - \gamma_{SV})^2)$. En combinant (1.51) avec l'équation de Young, on obtient :

$$\cos\theta_0 + 1 = +2(1 - \beta(\gamma - \gamma_{SV})^2)\frac{\sqrt{\gamma_{SV}}}{\sqrt{\gamma}} \qquad (1.52)$$

A partir de la tension superficielle d'une série de liquides et de la mesure de leurs angles de contact sur un solide donné, on peut, par une méthode de moindre carré à deux variables, obtenir une valeur de la tension superficielle du solide et du paramètre β. D. Y. Kwok *et al* montrent que β change peu d'un solide à l'autre. En calculant l'énergie de surface d'un solide à partir d'un β moyen (β = 10,57 10^{-5}) calculé à partir de plusieurs solides, on obtient des résultats très proches de ceux obtenus lorsque β est optimisé pour chaque solide.

I.4 Conclusion

Quelle que soit l'approche employée pour déterminer l'énergie de surface, un certain nombre de précautions doivent être prises afin de s'assurer de la validité des résultats.

- la détermination de l'énergie de surface repose sur la validité de l'équation de Young. Idéalement, l'angle de Young n'a de sens que sur une surface parfaitement lisse et chimiquement homogène ;
- la connaissance de l'angle de Cassie (voir 1.3.3.2) d'une surface chimiquement hétérogène permet de calculer une tension de surface solide/vapeur moyenne. Néanmoins, on mesure généralement sur ce type de surface un angle lié à un état d'énergie métastable. Cet angle peut être avançant ou reculant selon la procédure employée pour déposer la goutte. Dans le cas d'une surface de faible énergie composée d'une quantité limitée de matériau de haute énergie, l'angle de contact

avançant est plus reproductible et moins perturbé par l'hétérogénéité de la surface et sera donc plus proche de l'angle de Cassie. C'est l'angle avançant[32,4] qui sera donc le choix le plus approprié pour estimer la tension de surface dans ce cas. Dans le cas inverse, on préférera l'angle reculant ;

- l'angle de Wenzel (voir 1.3.3.1) ne donne pas d'information sur la tension solide/vapeur d'une surface car on ne connaît pas la rugosité. Dans le cas d'une surface non composite, l'angle de Wenzel permet, si on connaît l'angle de contact sur surface lisse (l'angle de Young), de mesurer la rugosité. Dans le cas d'une surface composite, l'angle de Cassie-Baxter (voir 1.3.3.3), permet, si on connaît l'angle de contact sur surface lisse, de mesurer la fraction de surface occupée par le liquide ($\theta_0 < 90°$) ou par des poches d'air ($\theta_0 > 90°$). De la même manière que pour une surface chimiquement hétérogène, on ne mesure expérimentalement que des angles métastables avançant ou reculant. L'angle mesuré (avançant ou reculant) sur une surface rugueuse non composite est bien plus éloigné de l'angle de Wenzel que ne l'est l'angle mesuré sur une surface composite de l'angle de Cassie-Baxter. Dans le cas des surfaces rugueuses non composites, il est donc délicat d'évaluer l'angle de Wenzel à partir d'une mesure expérimentale ;
- plus l'hystérésis est forte et plus l'interprétation de l'angle de contact est délicate. L'hystérésis peut être liée à des phénomènes d'adsorption ou de sorption[33] du liquide dans le solide. Dans ce cas, c'est l'angle reculant qui est perturbé car pour ce type de mesure, le liquide est d'abord mis en contact avec le solide avant d'être lentement retiré. On considèrera donc, de préférence, l'angle avançant pour déterminer l'énergie de surface ;
- il est préférable d'utiliser des liquides purs pour éviter des complications liées au liquide lui-même : variation de la composition, interactions spécifiques d'un des composants ;
- les valeurs des tensions de surface γ_{SV} et γ doivent être constantes durant l'expérience. Le liquide comme le solide peuvent être contaminés par des impuretés. Entre la valeur dans les tables d'une tension de surface d'un liquide et la valeur au cours de l'expérience, des différences peuvent apparaître du fait de ces contaminations. Ces différences sont source d'une grande part des erreurs expérimentales. Il est également possible qu'il y ait des réactions chimiques entre le liquide et le solide. Dans ce cas, le calcul de l'énergie de surface n'a aucun sens ;

- un liquide dont la tension de surface est plus petite que l'énergie de surface supposée d'un solide doit normalement complètement mouiller le solide. Dans ce cas, on ne tire aucune information de la mesure pour déterminer l'énergie du solide si ce n'est qu'elle est plus grande que celle du liquide. Au contact de ces liquides, la tension de surface du solide γ_{SV} peut diminuer, du fait de l'adsorption de la vapeur du liquide (voir pression d'étalement π_e) qui s'intercale entre les molécules du solide. Certains liquides forment des gouttes d'angles de contact finis sur des monocouches formées de leurs propres molécules. On parle de liquide autophobique. Ces liquides sont constitués de molécules amphiphiles dont la tête polaire interagit avec la surface du solide. La monocouche ainsi adsorbée expose les parties non polaires du liquide. La nouvelle surface ainsi créée présente une énergie de surface inférieure à celle du liquide lui même.

II Méthodes de modification des matériaux fluorés

II.1 Présentation[34]

Le PDMS, le verre et le nylon sont les matériaux les plus couramment utilisés dans les applications de type microfluidique ou puce à ADN. Les polymères fluorés et plus généralement les matériaux fluorés sont employés moins fréquemment dans ces domaines du fait de certaines de leurs propriétés de surface. En raison de l'inertie chimique des supports fluorés, il est en effet impossible de mettre en jeu des interactions avec ces matériaux ni de les assembler ou de les coller. L'eau, très polaire, ne s'étale pas sur les supports fluorés et forme au contraire des gouttes. L'injection de liquide devient délicate dans cette situation, la pression d'injection étant directement proportionnelle à l'angle de contact du liquide sur le solide. Pourtant, les propriétés anti-adhésives mais aussi la grande inertie chimique, la stabilité en température (>200°C), les propriétés diélectriques et mécaniques font du PTFE (polytétrafluoroéthylène, $(-CF_2-)_n$) le polymère fluoré le plus employé comme matériau de base pour de nombreuses applications industrielles. Section d'équation (suivante)

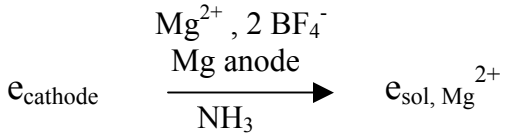
La modification en surface du PTFE et des matériaux fluorés est une étape nécessaire avant toute utilisation. Il existe plusieurs méthodes de modification des polymères fluorés. On peut les classer en deux catégories selon qu'elles mettent en jeu des traitements chimiques ou physiques. Nous allons les présenter dans ce qui suit. Elles permettent de changer

l'énergie de surface de ces matériaux et ainsi de circonvenir au problème de collage ou d'injection de liquide évoqués précédemment. Les analyses par spectrométrie de photoélectrons X (ESCA ou XPS), les mesures d'angles de contact ou encore l'AFM permettent d'étudier les modifications de la surface aussi bien chimiques que physiques.
La micro-électrochimie et plus particulièrement la microscopie électrochimique sont utilisées au laboratoire comme moyen de modification localisée de surface de polymères fluorés et de monocouches greffées sur du verre. Nous présenterons dans cette partie les principes généraux de cette technique.

II.2 Traitements chimiques des surfaces fluorées

II.2.1 Electrons solvatés

Lorsque l'on introduit des métaux alcalins comme le lithium, le sodium ou le potassium dans une solution d'ammoniac liquide, le métal se dissout sous forme d'un cation associé à un électron solvaté. La solution fortement réductrice obtenue est d'usage courant en chimie et électrochimie organiques.[35] La modification de surface du PTFE par des électrons solvatés est utilisée depuis 1957-58 par Purvis et Du Pont de Nemours.[36] Ce traitement est le plus efficace et le plus économique des traitements de surface des polymères fluorés. L'efficacité est due au potentiel électrochimique très élevé des électrons solvatés en présence de métaux alcalins (si M=Li, Na, K, $E_{M/NH_3} \approx -3$ V/ECS[37]).
Les solutions d'électrons solvatés réagissent fortement avec les polymères fluorés et également avec les surfaces de verre greffées par des chaînes fluorées que nous décrirons dans le chapitre 3. Dans le cas d'un polymère massif comme le PTFE, l'effet de la réaction se visualise directement par le noircissement rapide de la surface lié à sa carbonisation. Le polymère est attaqué en profondeur et devient poreux.[38] A titre d'exemple, dans le cas d'une solution de sodium dans l'ammoniac liquide (Na/NH_3), l'épaisseur de la couche réduite est estimée à 0,3 μm après une minute pour le PTFE.[39]
Afin de maîtriser le traitement, une technique a été mise au point au laboratoire pour obtenir un agent réducteur plus doux.[40] Il s'agit du magnésium dissous dans l'ammoniac liquide.[38,41-44] Bien que celui-ci soit insoluble dans NH_3, un procédé électrochimique[45] indirect permet en effet de le dissoudre et de générer des solutions bleues qui correspondent formellement à des solutions d'électrons solvatés en présence de cations Mg^{2+} selon le mécanisme suivant :



Un échantillon de PTFE traité par une solution de magnésium présente des caractéristiques différentes[38] de celles obtenues après un traitement en présence d'un métal alcalin. La plus évidente est la coloration du polymère traité qui reste blanche même après des temps de traitement de plusieurs heures. L'hydrophobie de la surface de PTFE modifiée diminue moins qu'avec les traitements alcalins, l'épaisseur de la couche traitée a été estimée par des mesures de MEB et d'ESCA à au moins une dizaine de nanomètres et moins d'un micron avec une défluoration importante (près de 80 %) sur l'épaisseur analysée par ESCA (environ 10 nm).

Cette différence de réactivité des solutions d'électrons solvatés vis-à-vis de la surface du PTFE a été corrélée à la nature du contre-ion et à son pouvoir de pénétration. Ainsi, l'ion magnésium est à peu près 10^3 fois moins pénétrant que l'ion sodium,[15] et on observe l'ordre suivant des pouvoirs de pénétration : $Mg^{2+} << Li^+ < K^+ \leq Na^+$.

Quel que soit le métal, la défluoration est incomplète, elle conduit majoritairement à des liaisons C-H, C=C et à des carbones oxygénés, qui ont été mis en évidence par ESCA.

II.2.2 Solution de radicaux anions

Les radicaux anions des composés aromatiques sont également des donneurs d'électron permettant de modifier les surfaces de polymères fluorés dans des solvants aprotiques. On peut citer le réactif obtenu par action du sodium métallique sur le naphtalène dans le tétrahydrofurane (THF)[46] dont la manipulation est plus facile à température ambiante que celle de l'ammoniac liquide. Ce produit est commercialisé sous le nom Tetra-Etch et permet de conditionner les surfaces de PTFE avant collage.[47,48] Cette méthode est décrite pour d'autres radicaux-anions, métaux alcalins et d'autres solvants aprotiques.[49] L'inconvénient majeur de ce procédé est lié au danger de manipulation du métal alcalin lorsque le milieu n'est pas anhydre.

Une variante de cette méthode consiste à générer électrochimiquement le radical anion.[50] Ainsi, l'électrolyse à potentiel contrôlé (entre -2,45 et -2,6 V vs ECS) d'une solution de naphtalène dans le diméthyformamide (DMF) en présence de tétrafluoroborate de

tétrabutylammonium (NBu_4BF_4) donne une solution vert foncé correspondant au radical anion du naphtalène. Au contact de cette solution, le polymère noircit en quelques minutes. Ces résultats s'interprètent par la formation aux temps courts d'un polymère conducteur de composition $(-CF=CF-)_x$ correspondant à un polyacétylène fluoré.[51,52]

$$(-CF_2-CF_2-) + 2\ Napht^{\cdot -} \rightarrow (-CF=CF-) + 2\ Napht + 2\ F^-$$

et aux temps longs à la conversion du polyacétylène fluoré en carbone.[46,53]

$$(-CF_2-CF_2-) + 4\ Napht^{\cdot -} \rightarrow (-C\equiv C-) + 4\ Napht + 4\ F^-$$

Ces traitements ont été appliqués à d'autres polymères fluorés comme le poly(tétrafluoroéthylène-co-hexafluoropropène) (FEP),[54] le polychlorotrifluoréthylène (PCTFE),[55] qui perdent leur caractère hydrophobe et deviennent ainsi métallisables[56].
Amatore *et coll* ont proposé un montage original pour étudier l'action de radicaux anions générés électrochimiquement sur le PTFE[57] (Figure II-1). L'électrode est une bande d'or séparée du PTFE par une couche mince de polyester inerte (Mylar). La réduction du polymère a lieu seulement si le potentiel de réduction du précurseur de l'anion radical est inférieur à -2,15V vs ECS, comme c'est par exemple le cas pour le benzonitrile (-2,27 V vs ECS) ou le naphtalène (-2,47 V vs ECS).

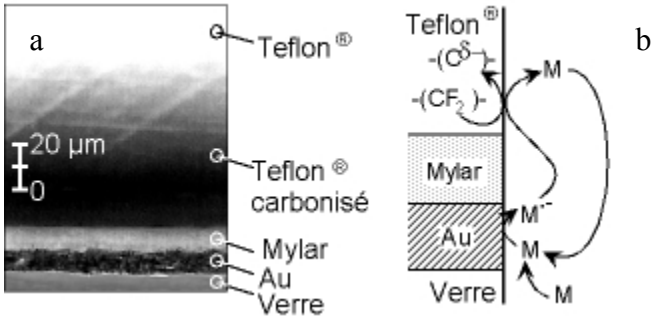


Figure II-1 : (a) schéma de l'assemblage à bandes, ultramicroélectrode (Au)/isolant (mylar)/PTFE, (b) Mécanisme de réduction du PTFE par l'anion radical ($M^{\cdot -}$) généré à l'ultramicroélectrode[57].

La carbonisation a lieu selon deux voies :

- le transfert d'électron au PTFE par la diffusion dans la solution des radicaux-anions directement vers l'emplacement de la réduction et qui résulte principalement dans la croissance latérale de la couche carbonée :

$$\text{-}(CF_2)_n\text{-} + (2+\delta)n\text{Napht}^{\bullet -} + (2+\delta)n\text{Cat}^+ \rightarrow [\text{-}(C^{\delta-})_n\text{-},\ \delta n\text{Cat}^+] + 2n[\text{Cat}^+, F^-] + (2+\delta)n\ \text{Napht}$$

où Napht désigne le naphtalène, $\text{Napht}^{\bullet -}$ son radical anion, $[\text{-}(C^{\delta-})_n\text{-},\ \delta n\text{Cat}^+]$ la couche carbonée réduite (ou dopée n) et, Cat^+, le cation de l'électrolyte ;

- le transfert d'électron (voir Figure II-2) au film carbonisé (conducteur électronique et ionique). L'électron provient de la décharge du radical-anion à la surface du film carboné. Il s'ensuit la réduction du PTFE à l'interface carbone-PTFE ayant pour effet principal la croissance en profondeur du film carbonisé :

$$(2+\delta)n\ \text{Napht}^{\bullet -}_{sol} \xrightarrow{\text{Surface carbonée}} (2+\delta)n\ \text{Napht}_{sol} + (2+\delta)ne^-_c$$

$$2ne^-_c + \text{-}(CF_2)_n\text{-} + 2n\text{Cat}^+ \rightarrow \text{-}(C)_n\text{-} + 2n[\text{Cat}^+, F^-] \qquad \text{rapide}$$

$$\delta ne^-_c + \text{-}(C)_n\text{-} + \delta n\text{Cat}^+ \rightarrow [\text{-}(C^{\delta-})_n\text{-}, n\text{Cat}^+] \qquad \text{lent}$$

Ces résultats corroborent ceux obtenus par contact direct d'une électrode et qui seront détaillés dans le paragraphe suivant. La dernière réaction correspond au dopage de la couche carbonée, observé également avec les autres méthodes[58].

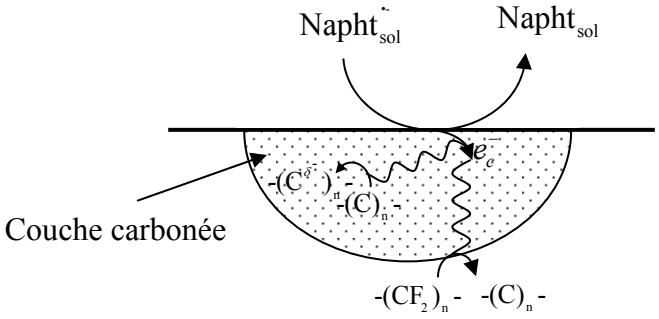


Figure II-2 : croissance en profondeur de la couche carbonée.

II.2.3 Contact direct

La méthode la plus directe pour réduire en solution une surface fluorée est de la mettre directement en contact avec une électrode polarisée à un potentiel suffisamment réducteur

(Figure II-3).[59-63] On place cette électrode dans une solution contenant du DMF et un électrolyte support comme le tétrafluoroborate de tétrabutylammonium. Cette technique développée par Brewis et Dahm permet d'étudier facilement le processus de carbonisation en fonction du potentiel et du cation de l'électrolyte support et de préciser les mécanismes de propagation.

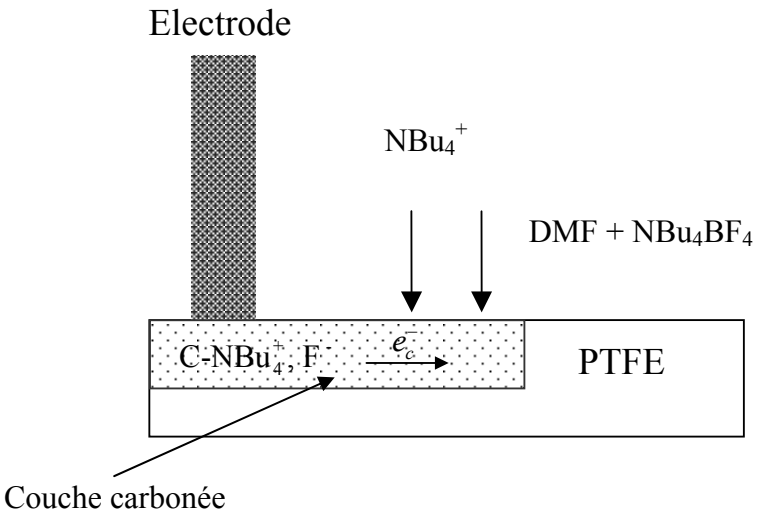


Figure II-3 : croissance du film carboné sur du PTFE par réduction directe dans le DMF/NBu_4BF_4.[50,59]

La défluoration de la surface d'un film de PTFE commence autour de -1,5V vs ECS. En maintenant la tension de l'électrode à -2,5V vs ECS, le matériau carbonise rapidement en surface et plus lentement en profondeur (quelques µm en une heure). La réduction du polymère résulte de l'injection directe d'électrons. En dehors de la zone de contact, la couche carbonée se développe car elle forme un conducteur électronique et ionique dans lequel s'intercalent les cations de l'électrolyte. La diffusion latérale de ces derniers dans la solution est rapide, en revanche la diffusion en profondeur dans le matériau est plus lente.

II.2.4 Amalgames de métaux alcalins

Jansta et Dousek ont étudié la carbonisation du PTFE par les amalgames de métaux alcalins.[64-68] Ils ont montré que le PTFE n'interagit avec l'amalgame que dans la phase d'initiation du processus. Ensuite, l'amalgame agit comme cathode et la carbonisation du PTFE résulte de la décharge de la cellule galvanique M(Hg)/C-MF/PTFE (Figure II-4) dans laquelle la couche mince carbonée C-MF (M représente le cation alcalin) se comporte à la fois comme un conducteur ionique (MF) et électronique (C)[69-71] comme dans le cas du

contact direct. Cette interface, imperméable à la pénétration de l'amalgame, joue le rôle de transporteur de charge et de cathode.

Les amalgames de métaux alcalins permettent également de modifier les propriétés de surface de polymères fluorés. Ces traitements présentent l'avantage d'agir à l'interface amalgame/PTFE, sans solvant et à l'abri de l'air. Ceci exclut la protonation, l'hydrogénation ou l'oxygénation du produit de réaction.

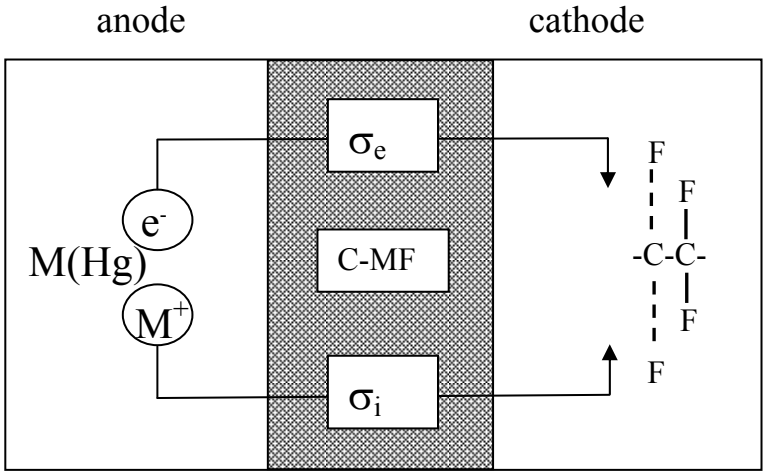


Figure II-4 : schéma de la cellule galvanique équivalente de corrosion du PTFE par les amalgames alcalins[65-71].

La défluoration est indépendante de la température, de la concentration de l'amalgame de métal alcalin et du temps de traitement.[67] Le produit de carbonisation est comparable à celui obtenu par réduction du PTFE dans un électrolyte liquide, la vitesse de défluoration croît dans le sens inverse de la taille du cation K < Na <Li.[71]

II.2.5 Réduction photo-assistée

Les matériaux fluorés peuvent être également défluorés par réduction photo-assistée à l'aide de donneurs d'électrons tels que la benzophénone, l'ammoniac ou l'hydrazine. Si on utilise des anions soufrés comme donneurs d'électrons, la réduction du PTFE est plus quantitative. La fixation du nucléophile sur la matrice est mise en évidence par ESCA. La source lumineuse est nécessaire pour défluorer la surface, l'utilisation d'un masque permet la modification sélective des zones irradiées.[72]

II.2.6 Autres traitements chimiques

Les polymères fluorés peuvent également être modifiés par évaporation des métaux alcalins[73] et de leurs hydroxydes.[74,75] La défluoration de films de PTFE peut aussi être réalisée par l'action de tétrahalogénures de silane (SiF_4, $SiCl_4$, $SiBr_4$) qui génère des fonctions acides sur la surface traitée après hydrolyse[76].

II.3 Traitements physiques des surfaces

II.3.1 Traitements plasma

II.3.1.1 Principe

Les plasmas froids qui sont des gaz raréfiés à température ambiante, globalement neutres et composés d'électrons, d'atomes, d'ions et de radicaux libres ainsi que de molécules dans des états métastables, sont bien adaptés aux traitements de surface des polymères.[4,77,78] Cet état de la matière qu'est le plasma résulte du passage d'un courant entre deux électrodes séparées par un gaz raréfié, le passage du courant ayant pour effet de ioniser le gaz raréfié. Le plasma est généré soit par décharge électrique, soit par des oscillations électromagnétiques radio fréquence ou micro-ondes.

Les réactions des plasmas avec les polymères résultent de la réactivité des radicaux ou des molécules excitées ou des radiations UV que ces espèces peuvent libérer et sont donc de type radicalaire. L'effet des ions et des électrons du gaz fait encore l'objet de discussions.[79]

Les modifications obtenues dépendent de différents paramètres tels que la puissance de la source plasma, la distance qui sépare l'échantillon de la source, la température d'expérience, le flux et la nature du gaz initial du plasma.[80,81] L'analyse par ESCA des surfaces traitées montre que les plasmas permettent d'introduire diverses fonctions selon la nature du gaz du plasma. Des fonctions hydroxyles, carbonyles, carboxyliques et peroxydes (-OH, -COOH, C=O, -OOH) peuvent ainsi être introduites après traitement par un plasma de gaz inerte (argon ou hélium) par exposition de l'échantillon traité à l'oxygène de l'air ou plus efficacement par un plasma d'oxygène ou de vapeur d'eau. Avec un plasma d'azote, on peut introduire des fonctions amines, amides et imines ($-NH_2$, $-CONH_2$, -C=NH).[77,78]

II.3.1.2 Modification de surface du PTFE par plasma

Les traitements plasma du PTFE ont été intensivement étudiés et le sont encore aujourd'hui.[82,83,79] La profondeur d'action de tels traitements dépasse rarement quelques centaines d'angstrœms, ce qui ne produit par conséquent aucun changement des propriétés massiques. [84,85] Les plasmas de gaz inertes provoquent la réticulation des chaînes résultant de la réaction entre radicaux libres, la formation de carbones insaturés C=C[86,87] et l'oxygénation de la surface traitée par exposition du matériau à l'air. Une fois réticulée, la surface est stabilisée.

Dans le cas des traitements effectués en présence d'oxygène, la défluoration du matériau est faible (< 20%).[80,88-90] Pour les traitements prolongés, l'ablation de matière est invoquée pour expliquer la porosité (en forme d'éponge) de la surface.[88,90] Pour cette modification chimique faible mais avec création d'une forte rugosité, on mesure un angle de contact de l'eau très important (surface surperhydrophobe).[79]

Les traitements effectués en présence d'azote permettent de défluorer les surfaces, fortement[91] ou pas[80,89,92] selon les conditions opératoires et la qualité des matériaux.[91] Dans tous les cas, l'oxygénation reste faible et l'incorporation d'azote à la surface varie de quelques pourcents (< 2%)[89] à 20% environ[79] selon les auteurs.

Pour s'assurer d'une défluoration significative du PTFE par les traitements plasmas, il faut utiliser des gaz susceptibles de piéger les atomes de fluor intermédiaires créés au cours du traitement. Les atomes d'hydrogène générés dans les plasmas hydrogène ou ammoniac peuvent jouer ce rôle :

$$RF + H^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + HF$$

Les traitements plasmas en présence de H_2,[80,89,93] NH_3,[80,93,94] CH_4[95] ou de mélanges N_2/H_2 entraînent la défluoration du PTFE (jusqu'à 70%) ainsi que l'introduction d'oxygène et d'azote (jusqu'à 10%). Les mesures d'angles de contact permettent de déterminer les conditions optimales de traitement. Leur évolution au cours du temps ou la spectrométrie de masse d'ions secondaires, rende compte de l'importance des réticulations de la surface[80,94].

Les traitements plasma par divers gaz tels que He,[89] Ne,[89] O_2,[96] H_2,[81] N_2,[97] Ar,[86] H_2O,[98] CO_2[99], SO_2,[100] NH_3,[101] CF_4,[89] CH_4[102] ou par des mélanges de gaz ont été généralisés à

d'autres polymères fluorés. On obtient également par ce type de traitement une défluoration et une augmentation de l'énergie de surface.

II.3.2 Traitements d'irradiation

Les techniques classiques d'irradiation par rayons X,[103] rayons γ,[104] UV,[105] laser,[106] faisceau d'électrons[107] et faisceau d'ions[108] ou même par rayonnement synchrotron[109] permettent de modifier superficiellement les polymères fluorés. Elles génèrent des radicaux à la surface du polymère, d'où la réticulation des chaînes en surface et la diminution de l'hydrophobie du matériau. Les analyses par ESCA mettent en évidence la formation d'insaturations (-CF=CF-, -CF=CF_2, >C=C<) et de fonctions oxygénées après contact de l'oxygène de l'air (C=O, -CF_2C(O)F, -CF_2COOH). L'irradiation du polymère sous atmosphère d'oxygène conduit majoritairement à la formation de groupements carboxyliques sur la surface traitée.

II.3.3 Autres traitements physiques

Citons quelques exemples de traitements moins courants des surfaces fluorées :

- les décharges couronnes[110] qui consistent à appliquer un champ électrique haute tension à travers un espace d'air situé entre deux électrodes distantes de quelques millimètres et qui a pour effet l'apparition d'un plasma d'électrons de forte énergie. Ce traitement entraîne la formation de fonction peroxydes (-OOH) ;
- le traitement flamme[111] dans lequel un plasma d'électrons de faible énergie est obtenu par une réaction exothermique entre deux gaz. Ce traitement revient en fait à une forme accélérée d'oxydation thermique de la surface du matériau. Il permet de créer à la surface du polymère des fonctions chimiques telles que des hydroxyles, des éthers et des carbonyles ainsi que des fonctions aminées ;
- l'exposition à l'ozone[112]. Les fonctions créées sont essentiellement des fonctions peroxydes (-OOH). Le traitement n'est efficace que pour les polymères partiellement fluorés comme le PVDF (-(CH_2-CF_2)$_n$-).

II.3.4 Conclusion et comparaison des traitements de surface

Les diverses méthodes chimiques et physiques que nous venons d'exposer ont toutes en commun de permettre la défluoration de la surface de matériaux fluorés, de casser les chaînes et de les réticuler, et également de faire apparaître des insaturations et différentes

fonctions selon le type de traitement. Examinons plus précisément les différences entre techniques physiques et chimiques :

- la profondeur de la zone modifiée est de quelques microns avec les traitements chimiques et dépasse rarement quelques centaines d'angstroem avec les traitements physiques au bout de plusieurs minutes. On parle ici aussi bien de modifications chimiques que physique comme l'augmentation de la rugosité.
- les surfaces ne changent pas de couleur après les traitements physiques,[80,81,113] sauf cas extrêmes, où un léger jaunissement a été observé.[114,115]
- l'adhésion est meilleure après traitement chimique[93]. Les mesures d'angle de contact de l'eau montrent que les techniques chimiques sont globalement plus efficaces pour augmenter l'énergie de surface.
- les traitements chimiques induisent l'apparition de liaisons (-CF=CF-) et de liaisons acétyléniques (-C≡C-) qui rendent la surface traitée conductrice (dopage de type n).

Pour simplifier, les traitements chimiques ont un effet important, difficile à contrôler et susceptible de changer les propriétés massives du matériaux. Ils ont l'avantage d'être relativement moins coûteux. Les traitements physiques apparaissent plus contrôlables et moins invasifs. Néanmoins cette image est un peu trop binaire. La réduction par le magnésium dans l'ammoniac liquide permet de réaliser des traitements qui se développent sur quelques dizaines de nanomètres. Certains traitements plasma modifient l'énergie de surface de façon significative.[79]

II.4 Microscopie électrochimique à balayage (SECM)

II.4.1 Introduction

Nous avons présenté précédemment différentes techniques qui permettent de modifier la surface de matériaux fluorés. Dans cette partie nous allons introduire la microscopie électrochimique à balayage qui offre la possibilité de modifier, non plus toute la surface d'un échantillon, mais seulement une partie. Nous avons vu dans la partie II.2.2 qu'il était possible de modifier le PTFE par des radicaux anions générés électrochimiquement. Si on place une électrode suffisamment près d'une surface fluorée et que l'on génère des radicaux anions, ils vont diffuser dans la solution et, s'ils sont suffisamment réducteurs, modifier une zone limitée de la surface en regard de l'électrode.

La technique du SECM (Scanning Electrochemical Microscope) consiste à mesurer le courant passant à travers une micro-électrode ou ultra-microélectrode (électrode dont au moins une des dimensions, de taille caractéristique *a*, est de l'ordre de quelques nanomètres à la dizaine de micromètres) lorsque celle-ci est tenue immobile ou déplacée dans une solution à proximité d'un substrat. Cette technique permet, entre autres, de réaliser des modifications de la surface du substrat qui sont de petites tailles (de l'ordre de celle de l'électrode), relativement homogènes et de formes bien contrôlées. Le chapitre 3 décrira différents exemples développés au laboratoire de l'utilisation du SECM comme outil de modification localisée de la surface de différents matériaux fluorés.

Nous allons dans ce chapitre présenter les principes généraux de la microscopie électrochimique à balayage. Engstrom *et coll* ont été les premiers à utiliser cette technique en 1986 pour étudier la nature de la couche de diffusion près de la surface d'une macroélectrode par détermination de la réponse ampérométrique d'une ultramicroélectrode placée au voisinage de la surface de celle-ci.[116] La dénomination Scanning Electrochemical Microscopy, SECM,[117-119] a été proposée en 1989 par Bard *et coll* qui ont exploré la théorie de la méthode et ont traité de nombreux exemples. Depuis son introduction, cette technique a été utilisée pour étudier des substrats biologiques, polymères ou minéraux aussi bien isolants que conducteurs. Des processus de transfert d'ion et d'électron ont également été étudiés à l'interface solide/liquide, liquide/liquide et liquide/gaz.

Avant d'aborder la microscopie en elle-même, nous allons présenter les microélectrodes.

II.4.2 Les micro-électrodes

Les ultramicroélectrodes (UME) sont largement utilisées depuis leur invention au cours des années 70-80,[120,121] quand le développement technologique de la microélectronique a permis de mesurer des courants très faibles. D'une manière générale, elles recouvrent par convention l'ensemble des électrodes dont au moins une des dimensions caractéristiques (diamètre pour un disque) est au maximum de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. La Figure II-5 rassemble différentes géométries que l'on peut trouver dans la littérature. Outre l'avantage évident de pouvoir sonder des espaces toujours plus petits, la taille réduite de ces électrodes induit un certain nombre de propriétés qui sont à l'origine de l'intérêt qui leur est porté.

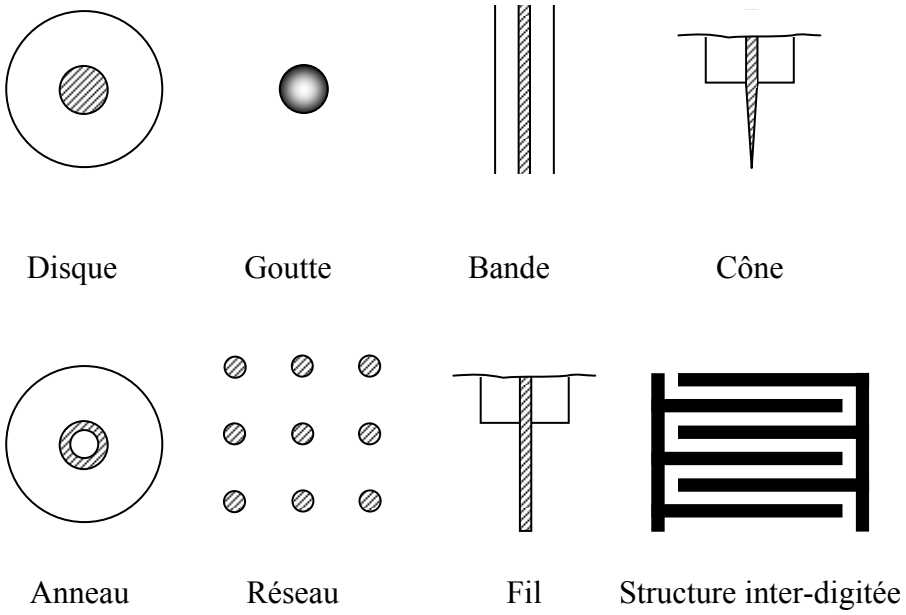


Figure II-5 : configurations typiques d'ultramicroélectrodes. Les parties hachurées ou noires sont les parties actives des électrodes.

II.4.2.1 Courant en régime de diffusion plane ou sphérique

Une expérience électrochimique classique avec une UME se présente de la même manière qu'avec une électrode conventionnelle. L'électrode est maintenue immobile dans une solution électrolytique au repos. Deux techniques sont le plus couramment employées : la chronoampérométrie où on applique un potentiel constant au cours du temps et la voltampérométrie où on fait varier linéairement le potentiel avec le temps. Si la solution contient une espèce électroactive qui, par exemple, est réduite à l'électrode, un transfert de charge a lieu à l'interface solide/liquide. La concentration de cette espèce diminue alors au niveau de l'interface et le transport par diffusion se met en place. Si la réaction électrochimique est rapide, le courant mesuré à l'électrode est fixé par le transport de masse. Si le solvant est immobile et qu'un électrolyte support assure la conduction ionique partout dans la solution, l'espèce électroactive ne se déplace ni par convection ni par migration et seule la diffusion joue un rôle. Dans ces conditions, le flux de matière, $\vec{j}$, qui passe à travers une surface S est directement proportionnel au gradient de concentration, $\vec{\nabla} c$, et obéit à la première loi de Fick :

$$\vec{j}(t) = -nFD\vec{\nabla} c \qquad (2.1)$$

Où *n* est le nombre d'électrons échangés, *F* la constante de Faraday et *D* le coefficient de diffusion de l'espèce. On en déduit le courant à l'électrode par la formule :

$$i(t) = \vec{j}.\vec{S} \qquad (2.2)$$

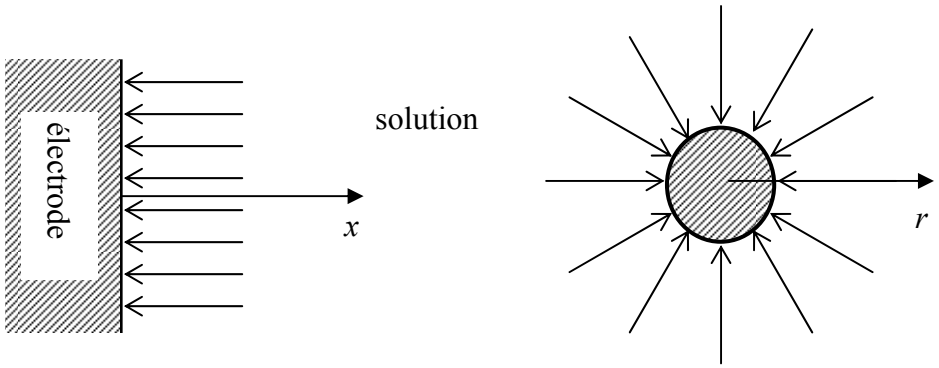
Dans le cas d'une diffusion perpendiculaire à l'électrode (2.2) peut s'écrire :

$$i(t) = -nFDA\frac{\partial c}{\partial x} \qquad (2.3)$$

Le courant mesuré dépend alors de la géométrie de l'électrode à travers la forme de l'équation de diffusion appelée 2^{e} loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c \qquad (2.4)$$

Examinons le courant pour une électrode soumise à un potentiel constant (chronoampérométrie) et tel que l'espèce en solution est entièrement réduite (ou oxydée) à l'électrode.



Electrode plane

(a)

Electrode sphérique
(vue en coupe)
(b)

Figure II-6 : diffusion vers la surface d'une électrode : (a) diffusion plane ; (b) diffusion sphérique dans le plan passant par le centre de l'électrode.

Dans le cas particulier d'une diffusion plane unidimensionnelle (Figure II-6 (a)) c'est-à-dire d'une électrode qui serait un plan infini, l'équation de diffusion devient :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Où *x* est la distance perpendiculaire à l'électrode. Le courant suit alors la loi de Cottrell :

$$i(t) = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}c^*}{\pi^{\frac{1}{2}}}\frac{1}{\sqrt{t}} \qquad (2.5)$$

Ou c^* est la concentration dans le cœur de la solution.

En revanche si l'électrode est une sphère (Figure II-6 (b)), l'équation de diffusion prend la forme suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right) \qquad (2.6)$$

Où r est la distance au centre de l'électrode. L'expression du courant devient :

$$i(t) = \frac{nFAD^{\frac{1}{2}}c^*}{\pi^{\frac{1}{2}}}\left(\frac{1}{\sqrt{t}} + \pi^{\frac{1}{2}}\frac{D}{a^2}\right) \qquad (2.7)$$

Où a est le rayon de la sphère. Si on examine l'expression du courant dans ces deux géométries, on se rend compte que pour la diffusion plane, le courant décroît selon l'inverse de la racine carrée du temps jusqu'à devenir nul alors que pour la diffusion sphérique le courant suit cette même loi, mais pour atteindre un courant stationnaire non nul aux temps longs.

II.4.2.2 Courant stationnaire ou quasi stationnaire à une UME

De la même manière que pour une électrode sphérique et quelles que soient leurs géométries, le courant des UME mesuré aux temps longs est stationnaire ou quasistationnaire (décroît de façon logarithmique).

L'exemple de la géométrie disque permet de comprendre l'effet de la taille de l'électrode sur la nature de la diffusion. Supposons qu'une expérience dure 10 s, une espèce diffuse dans ce temps sur une distance $\lambda = \sqrt{Dt} = \sqrt{10D}$ soit pour une espèce en milieu aqueux de coefficient de diffusion D = 5 10^{-6} cm^2 s^{-1}, une distance d'à peu près 0,07 mm. Cette distance est relativement négligeable devant la taille d'une électrode de quelques millimètres. Ceci explique pourquoi dans le cas d'une macro-électrode, la diffusion est quasi-plane alors qu'elle est hémisphérique dans le cas d'une UME (Figure II-7). Si on se limite à deux dimensions comme sur la Figure II-7, les espèces ne peuvent diffuser que perpendiculairement à la surface et parallèlement à la surface. Sur le temps de l'expérience, la contribution au courant de la diffusion parallèle est négligeable pour la macro-électrode alors qu'elle est équivalente dans les deux directions pour l'UME. En fait, toutes les électrodes sont susceptibles d'atteindre un état stationnaire mais dans un temps plus ou moins long. Une électrode de 1 µm, par exemple, met 0,01 s pour atteindre son état stationnaire alors que le même processus pour une macro-électrode de 1 cm prendra environ 360 h. Dans une expérience réelle, le courant stationnaire d'une macro-électrode

n'est jamais atteint. La convection naturelle homogénéise la solution et limite la taille de l'espace (couche de diffusion) dans lequel les espèces sont susceptibles de diffuser en un temps aussi long. La convection assure alors un courant stationnaire mais pas de la même origine physique.

Il est possible de déterminer de façon exacte ou approchée le courant stationnaire, i_{lim}, obtenu pour différentes géométries d'UME (cf. Tableau II-1). Ces courants stationnaires peuvent également être obtenus par des mesures de voltampérométrie puisque le voltamogramme d'oxydation ou de réduction d'une espèce a une forme sigmoïdale pour des vitesses de balayage $\leq 0{,}01 \mathrm{Vs}^{-1}$ pour une électrode de 6 µm de rayon. La valeur de i_{lim} (cf. Tableau II-1) est alors donnée par le courant du plateau d'oxydation ou de réduction.

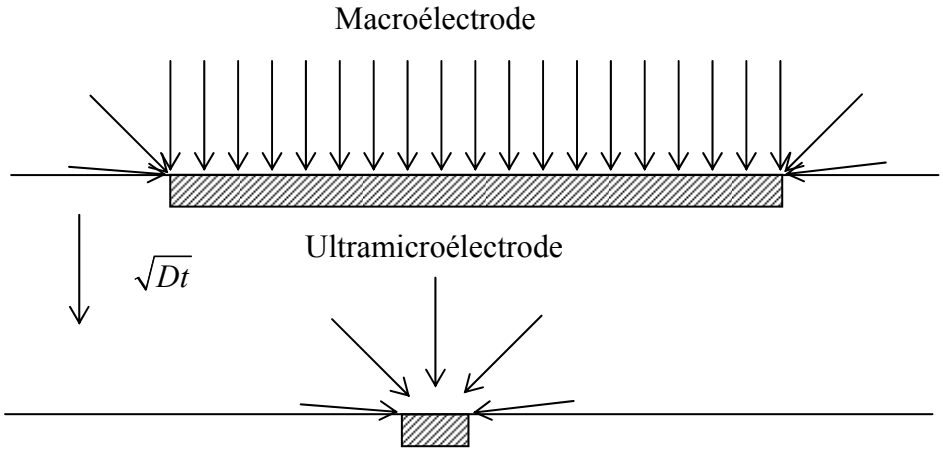


Figure II-7 : représentation schématique de la diffusion d'une espèce au niveau d'une macroélectrode (en haut) et d'une UME (en bas).

Géométrie	Courant limite, $i_{\lim}$	Commentaires
Sphère	$4\pi nFDac^*$	a rayon de la sphère
Hémisphère	$2\pi nFDac^*$	a rayon de la sphère [122]
Disque	$4nFDac^*$	a rayon du disque. Equivalent d'une hémisphère de rayon $\frac{\pi a}{2}$ [123]
Cylindre	$2nFADc^* \frac{1}{\ln(\frac{4Dt}{a^2})}$	approximation. $A = 2\pi al$, surface et l longueur du cylindre.[256,261]
Bande	$2n\pi FDc^* l \frac{1}{\ln(\alpha \frac{4Dt}{w^2})}$	approximation. $A = wl$, surface et l longueur de la bande. $\alpha = (\pi^2)$[256], $(5{,}04)$[257], (16)[57,260,261], $(5{,}02)$[258]
Anneau	$nFDc^* \frac{\pi^2(a+b)}{\ln(16(a+b)/(b-a))}$	a, rayon extérieur ; b rayon intérieur. $a-b \approx a$ [124]

Tableau II-1 : courants limites de différentes géométries d'ultramicroélectrode.

II.4.2.3 Autres propriétés des UME

L'existence d'un courant stationnaire n'est pas la seule propriété intéressante des UME. Lors d'une expérience d'électrochimie, le courant, qui passe à travers la solution, provoque une chute de tension proportionnelle à sa valeur, qu'on appelle chute ohmique (iR_{sol}). Cette difficulté est en général contournée en ajoutant une troisième électrode. La troisième électrode assure la passage de la majeure partie du courant et permet ainsi de réduire le courant qui passe à travers la référence et donc la chute ohmique.

Pour une UME la chute ohmique devient négligeable. Prenons le cas d'une microélectrode disque de rayon a. On peut montrer que la majeure partie de la résistance de la solution est localisée dans une sphère de rayon a. Dans ce cas la résistance est inversement proportionnelle à a et peut s'écrire $R_{sol} = \frac{\rho}{4\pi a}$ où ρ est la résistivité de la solution. Dans le régime transitoire, le courant est proportionnel à la surface de l'électrode, $i \propto \pi a^2$. On obtient finalement que la chute ohmique est proportionnelle à la taille de l'électrode et

qu'elle est donc d'autant plus faible que l'électrode est petite. Le montage à trois électrodes n'est plus indispensable avec des UME.

De la même manière, l'interface électrode/solution se comporte comme un condensateur dont la capacité, directement proportionnelle à la surface de l'électrode, peut s'écrire ($C_{el} \approx 2\pi a^2 C_d$) où C_d dépend de la solution et du matériau de l'électrode mais pas de sa taille. C_d est typiquement de l'ordre de quelques µF cm^{-2}. On peut modéliser la cellule électrochimique sous forme d'un circuit (RC) série. Le courant de charge du circuit RC lors d'une chronoampérométrie est caractérisé par une constante de temps $\tau = R_{sol} C_{cel} \propto a$. Plus l'électrode est petite et plus τ est petit et plus on peut explorer des cinétiques rapides. Dans le cas d'une voltamétrie cyclique, le courant de charge a une composante stationnaire du fait de la variation du potentiel avec le temps. Le rapport entre courant faradique et courant capacitif peut s'écrire : $\frac{i_F}{i_C} = \frac{1}{aC_d v}$, où v est la vitesse de balayage du potentiel. Cette formule montre qu'avec une électrode de petite taille, il est possible de garder un rapport signal sur bruit important même pour des vitesses de balayage très grandes. On peut, avec certaines UME, travailler à des vitesses de balayage en potentiel de l'ordre de 10^6 V s^{-1}.

Du fait de leur forte sensibilité (courant faradique sur courant capacitif inversement proportionnel à a), on peut étudier, grâce aux UME, des espèces de faibles concentrations, par exemple inférieures à 10^{-5} mol l^{-1} (détection limite pour des macro-électrodes).

II.4.2.4 Conclusion

Ces propriétés remarquables des micro et ultramicroélectrodes ont permis la réalisation d'expériences dans des conditions de volume de solution extrêmement faibles (applications biologiques *in vivo*, capteurs…),[125] des études cinétiques dans la gamme de la nanoseconde, l'étude de solutions très concentrées, ou de milieux fortement résistants (sans électrolyte support, alcanes, gels, polymères).[126,127]

Actuellement, on tente de diminuer encore la taille des électrodes pour atteindre l'échelle nanométrique ou inférieure[128]. Toutefois, la fabrication et la manipulation de telles électrodes est délicate. Du point de vue fondamental, la taille de l'électrode étant voisine des tailles moléculaires, les notions classiques comme la couche de diffusion deviennent approximatives car la taille de l'électrode devient comparable aux distances sur lesquelles les électrons peuvent être transférés par effet tunnel. Ainsi, d'autres phénomènes

interviennent, par exemple l'épaisseur de la double couche devient comparable ou plus grande que la dimension de l'électrode, et sa capacité devient proportionnelle au rayon de l'électrode et non plus à sa surface (ce qui diminue le rapport signal sur bruit, et augmente la constante de temps).[129,121]

II.4.3 Microscopie électrochimique à balayage (SECM)

II.4.3.1 Microscopie en champ proche

La miniaturisation conduit à la fabrication et à la caractérisation de matériaux sur des échelles de plus en plus petites, comme en attestent les nombreux microscopes développés ces dernières années. Le microscope à effet tunnel, STM (Scanning Tunneling Microscope), est le premier outil de haute résolution permettant un examen de surface à l'échelle atomique. Le principe de cet appareil consiste à approcher une pointe de taille atomique à une distance atomique d'une surface. L'image est obtenue lorsqu'une interaction apparaît, ici un courant par effet tunnel, entre la pointe et les atomes de la surface conductrice. Cet outil fondé sur la mesure d'interactions entre une sonde et un substrat lorsque ceux-ci sont suffisamment proches, a donné naissance à de nombreuses techniques de microscopies en champ proche (Scanning Probe Microscopy, SPM).

Le STM permet la caractérisation de matériaux conducteurs, mais se trouve inadapté pour la caractérisation de matériaux isolants. En revanche, le microscope à force atomique, AFM (Atomic Force Microscopy), qui repose sur l'interaction de Van der Waals entre une pointe atomique et un atome du substrat étudié, permet l'étude de tels matériaux.

La microscopie électrochimique à balayage, SECM (Scanning Electrochemical Microscopy), est une technique apparentée aux microscopies en champ proche[130] (SPM). Elle permet de caractériser des matériaux en réalisant des réactions électrochimiques extrêmement localisées sur un substrat à partir d'une sonde ("tip"). Le substrat et la sonde sont immergés dans une solution, qui outre l'électrolyte support, contient une ou plusieurs espèces électroactives responsables d'un courant faradique. On observe l'évolution du courant qui traverse la sonde lorsque celle-ci balaie le substrat. La sonde est une microélectrode de forme disque, sphère ou micropipette, dont la taille varie du micron au nanomètre (UME). Son déplacement selon les trois axes est réalisé au moyen de platines micrométriques asservies par des piézos. Le potentiel de la sonde et éventuellement celui du substrat sont imposés par un bipotentiostat. La perturbation du courant permet de tirer des informations sur la nature et les propriétés redox ou électrochimiques du substrat.

II.4.3.2 Principe du SECM

La théorie du SECM est fondée sur la résolution analytique ou numérique des équations de la diffusion (équations différentielles et intégrales multidimensionnelles). Les résultats théoriques obtenus sont ensuite confrontés aux données expérimentales[131-133] afin de déterminer les paramètres que l'on recherche. Des modèles ont ainsi été développés pour une grande variété de systèmes impliquant des processus hétérogènes et homogènes et différentes géométries de pointe et de substrat. Ces modèles théoriques ont été appliqués à la cinétique de réactions électrochimiques ou à d'autres processus comme l'adsorption/désorption,[134] le transfert de charge à l'interface solide/liquide,[135] liquide/liquide,[136] et liquide/gaz.[137]

Examinons ce qui se passe lorsqu'une UME, constituée d'un fil conducteur de rayon a et entourée d'un isolant (comme du verre par exemple) de diamètre r_g, approche la surface d'un substrat isolant ou conducteur. Loin de la surface du substrat, l'expression du courant stationnaire de l'électrode, i_∞, est donnée par la formule : $4nFDc^*a$.

Lorsqu'on approche l'électrode d'une surface non conductrice (aucun transfert de charge possible entre les espèces en solution et le substrat), le courant, $i(d)$, où d est la distance entre la pointe de l'UME et le substrat, diminue en raison de la gêne occasionnée sur la diffusion des espèces ($i(d) < i_\infty$). Finalement, le courant $i(d)$ s'annule quand d tend vers zéro. On parle de régénération négative.

En revanche, si la surface est conductrice, le courant augmente même si la diffusion est également gênée, car l'espèce consommée à l'électrode est régénérée au substrat ($i(d) > i$) et $i(d) \rightarrow \infty$ lorsque $d \rightarrow 0$. Dans ce cas, on parle de régénération positive. Le courant dépend donc à la fois de la distance entre la sonde et le substrat et de la conductivité du substrat. La Figure II-8 présente les trois modes de diffusion qui sont à la base de la microscopie électrochimique lors d'une réaction redox[138] :

$$O + ne^- \rightarrow R$$

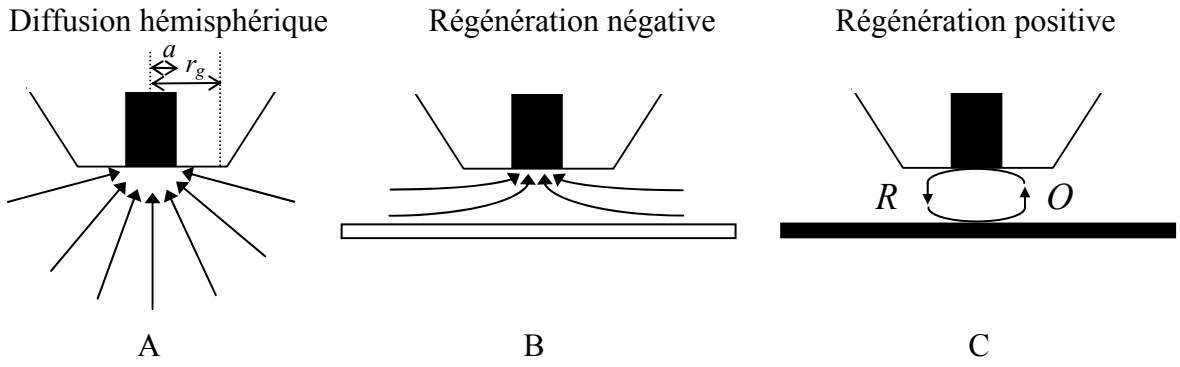


Figure II-8 : principe de base du SECM avec une UME : A) loin du substrat, B) proche d'un substrat isolant, C) proche d'un substrat conducteur.

II.4.3.3 Courbes d'approche et effet de la géométrie de l'électrode.

Les courbes d'approche traduisent l'évolution du courant de l'ultramicroélectrode, $i(d)$, en fonction de la distance d, qui la sépare du substrat dans le cas d'un isolant ou d'un conducteur. On les représente sous forme adimensionnelle c'est-à-dire avec un courant normalisé $I = i(d) / i_\infty$ et une distance normalisée $L = d/a$ (a étant la taille caractéristique de l'électrode).

La première étude théorique de l'expression du courant de régénération à l'approche d'un substrat a été établie pour le cas d'une électrode disque par un calcul numérique en différence finie (FEM : Finite Element Method).[139] Plus tard, des approximations analytiques de ces courbes d'approche ont été obtenues.[144] Dans les deux cas, les courbes d'approche sont valables si le rapport entre le rayon de la partie active de l'électrode (partie conductrice) et le rayon total de l'électrode (partie isolante) $RG = \frac{r_g}{a} \geq 10$ (voir Figure II-8). Des travaux plus récents ont permis d'obtenir les expressions pour des valeurs de RG plus petites ($1{,}1 < RG < 1000$).[143, 140] Nous donnons ci dessous les expressions des courbes d'approche obtenues pour $RG = 10$ [143] (nous n'avons gardé ici que trois chiffres significatifs pour chacun des paramètres, pour plus de précision voir 143) :

Substrat conducteur :

$$I_{cond}(L) = 0{,}744 + \frac{0{,}758}{L} + 0{,}235e^{-\frac{1{,}62}{L}} \qquad (2.8)$$

Substrat isolant :

$$I_{isol}(L) = \frac{1}{0{,}457 + \frac{1{,}460}{\mathrm{L}} + 0{,}431\mathrm{e}^{-2{,}350L}} - \frac{0{,}145}{5{,}576 + L} \quad (2.9)$$

Il est possible de déterminer des expressions analytiques correctes à mieux de 1% tant que *RG* est compris entre 1,1 et 10 et que la distance normalisée $L > 0{,}04$. Quand *R*G << 10, l'arrivée des espèces des bords de l'électrode est plus significative et les expressions des courbes d'approche ne sont plus correctes. Ceci est d'autant plus important dans le cas d'approche de substrats isolants[140].

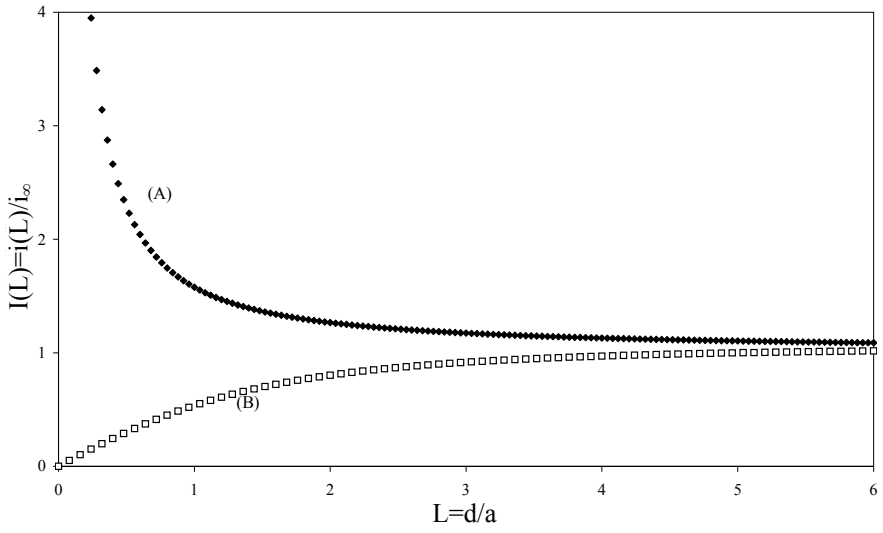


Figure II-9 : courbes d'approche : (A) substrat conducteur, (B) substrat isolant.

Même si la géométrie disque a ses avantages (géométrie de type couche mince et fort courant de régénération à petite distance) d'autres géométries d'électrodes ont été utilisées pour le microscope électrochimique. D'abord parce que l'électrode disque n'est pas la plus facile à fabriquer surtout pour les petites tailles d'électrode, ensuite, parce que chaque géométrie a ses avantages respectifs. L'électrode conique permet de pénétrer plus facilement les couches minces de polymères. Les électrodes en forme d'anneau permettent de coupler le SECM à d'autres techniques comme la microscopie photoélectrochimique (PEM)[141] ou la microscopie optique à balayage en champ proche[142] (NSOM).

Mise à part l'électrode disque, le microscope électrochimique a été étudié dans le cas d'une micropipette,[143] d'un cône,[144,145] d'une hémisphère,[144-147] d'une sphère,[146-148] d'un

anneau,[149] d'un ensemble d'anneaux concentriques,[150] mais jamais encore dans le cas de la microbande qui sera étudiée dans le chapitre 2.

Dans le cas du cône et d'une sphère, Mirkin *et coll*[144] ont obtenu des expressions analytiques en décomposant ces géométries en tranches circulaires très fines parallèles au substrat et en utilisant les expressions approchées obtenues dans le cas des électrodes disques. Mais généralement, les courbes d'approche pour différentes géométries sont établies par résolution numérique.

Nous avons vu que le cas du disque avait initialement été résolu par une méthode FEM ; nous pouvons également citer la méthode BEM[145,146] (Boundary Element Method) et l'ADIFM (Alternating Direction Implicite Finite Method).[147] C'est cette dernière méthode que nous avons employée pour résoudre le cas de la bande dans le chapitre 2. Les détails de son utilisation sont fournis en annexe.

Dans le cas de la sphère ou de l'anneau, les régénérations positive et négative sont plus faibles que dans le cas du disque. C'est-à-dire qu'à une distance L donnée du substrat, le courant sera :

- plus faible que pour l'électrode disque dans le cas conducteur ;
- plus fort que pour l'électrode disque dans le cas isolant.

Pour le cône, la régénération est d'autant plus faible que le rapport hauteur sur taille du rayon de la base est important. Pour le cas de l'anneau, la régénération est d'autant plus faible que le rapport rayon interne sur rayon externe de l'anneau est grand. En fait, lorsque la surface d'une électrode est plane et qu'elle se trouve proche de la surface de l'isolant ou du conducteur, le parcourt que doit suivre une espèce donnée pour aller de l'électrode au substrat est minimale. Si la surface de l'électrode est courbée, la régénération positive ou négative est plus faible.

L'établissement théorique des courbes d'approche est fondamental pour utiliser le SECM comme moyen d'imagerie, mais également pour réaliser des mesures de cinétique chimique.

En ajustant une courbe expérimentale courant-distance à la courbe théorique correspondante, on peut déterminer le point de contact entre la pointe de l'électrode et le substrat, ce qui permet réciproquement la détermination de L pour n'importe quelle mesure du courant.

II.4.3.4 Cinétique finie au substrat

Lorsque la cinétique est limitée par le transfert d'électron au substrat, l'étude de la cinétique hétérogène de transfert de charge au substrat, appelée aussi la cinétique finie au substrat, permet de calculer, par exemple, la constante de ce transfert de charge hétérogène, k_{het}, en utilisant des courbes d'approche théoriques (obtenues à partir de la résolution des équations de diffusion) et expérimentales (enregistrées à la pointe de l'électrode). Comme nous l'avons vu, les difficultés que l'on peut rencontrer dans la résolution des équations de diffusion dépendent de la géométrie des électrodes. On peut alors étudier des matériaux comme les polymères conducteurs[151-153] ou bien encore mesurer la cinétique de transfert de charge à l'interface liquide/liquide.[154]

II.4.3.5 Mode collecteur/générateur

On peut distinguer deux modes de fonctionnement du SECM lorsque le substrat n'est pas isolant. Dans le premier régime, l'électrode est placée à un potentiel tel qu'une réaction électrochimique a lieu, tandis que le substrat se trouve à un potentiel où le produit de la réaction à l'électrode peut réagir, c'est-à-dire être collecté. On parle de mode TG/SC pour Tip Generator/Substrate Collector. En général, le substrat est beaucoup plus grand que l'électrode, de sorte que l'efficacité du collecteur, donnée par i_S / i_T (i_S est le courant du substrat) est essentiellement 1 (100%) pour une espèce stable produite par l'électrode. Si l'espèce produite réagit entre l'électrode et le substrat, i_S / i_T devient plus petit, et le rendement de collection change quand d varie. Ceci permet la détermination de la constante de vitesse pour une réaction homogène.

Dans le second mode SG/TC pour Substrate Generator/Electrode Collector, la micro-électrode est le collecteur et le substrat le générateur. L'électrode détecte ce qui est produit au niveau du substrat. On peut par exemple déterminer le champ de concentration dans la direction z perpendiculaire au substrat en éloignant progressivement l'électrode, tandis qu'un balayage horizontal de l'électrode permet de déterminer quelles sont les zones sur la surface où l'espèce sondée est générée en plus grande quantité (surface d'une cellule et canaux ioniques, ou encore pores de membrane).[133]

II.4.3.6 Applications

II.4.3.6.1 Modification localisée de surface et formation de motifs

On distingue deux méthodes d'utilisation du SECM comme outil de modification localisée. La première est dite en mode direct (Figure II-10 (a)) et la seconde en mode de

régénération (positive) (Figure II-10 (b)). Dans le mode direct, le substrat est utilisé comme contre électrode et est donc polarisé. Ce mode n'est exploitable que pour des substrats conducteurs. Dans le mode de régénération, le substrat n'est pas polarisé (la plupart du temps) et on utilise un médiateur qui circule entre le substrat et l'électrode pour contrôler la modification.

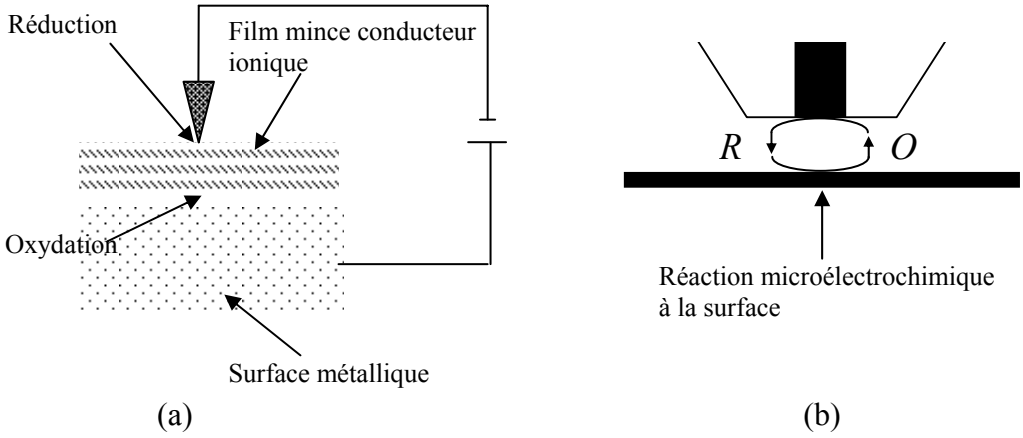


Figure II-10 : représentation schématique des deux modes possibles de modification localisée de surface : (a) mode direct ; (b) mode de régénération.

a) Mode direct

Dans ce mode de fonctionnement, le substrat est polarisé. Si une réduction a lieu au niveau de l'électrode, une oxydation doit avoir lieu au niveau du substrat. La résolution est fixée par le champ électrique local au niveau de l'électrode et dépend fortement de la distance électrode-substrat. La principale difficulté dans ce mode est donc de se positionner par rapport au substrat conducteur. Une solution développée par Bard *et al*[155] est de déposer un film fin ionique conducteur sur le substrat. Lorsque l'électrode pénètre le film, un courant peut passer entre l'électrode et le substrat. Ce courant permet de contrôler la distance électrode-substrat. Une autre possibilité est de remplacer le conducteur ionique par un film humide (d'environ 10 à 15 Å d'épaisseur) sur un isolant et de placer sur ce dernier un contact conducteur.

Le mode direct a été utilisé pour graver des surfaces métalliques,[156157] déposer des métaux dans des films polymères conducteurs[155,156] ou sur des surfaces isolantes.[158] Il permet également de déposer localement des polymères conducteurs[159] comme de la polyaniline ou du polypyrrole.[160-163] Enfin, le mode direct a également permis la modification localisée de molécules organiques[164,165]ou biologiques[166167] déposées sur des substrats.

b) Mode de régénération

Le principe dans ce mode de fonctionnement est de maintenir une ultramicroélectrode au-dessus de la surface d'un substrat dans une solution contenant une espèce électroactive susceptible d'être réduite ou oxydée à l'électrode. Cette espèce électroactive joue plusieurs rôles. Elle sert à contrôler la distance entre le substrat et participe au mécanisme microélectrochimique au niveau de la surface. Le système doit être configuré de manière à ce que l'espèce électroactive générée à l'électrode ne réagisse qu'avec la surface. Le couple redox correspondant doit être chimiquement et électrochimiquement réversible, ainsi l'espèce consommée à l'électrode est régénérée au niveau du substrat. La connaissance de la courbe d'approche du courant de régénération permet de connaître la position de l'électrode par rapport au substrat. On peut utiliser préalablement le SECM en mode de régénération négative pour positionner initialement l'UME avant de commencer la modification. Pour cela, on rajoute dans la solution un médiateur redox qui n'est pas suffisamment oxydant/réducteur pour réagir avec la surface. Pour assurer une modification efficace, on choisit les médiateurs de manière à optimiser la cinétique et la thermodynamique de la réaction au niveau de la surface.

Le mode en régénération permet de déposer des métaux sur des conducteurs.[168-170] comme sur des isolants,[169] mais également de graver des surfaces métalliques.[171-173] Il est également possible, en mode de régénération, de graver des semi-conducteurs,[174,175] de déposer ou dissoudre des matériaux inorganiques[176,177] et de déposer des couches de polymères conducteurs.[169,178] Le SECM a aussi été utilisé sur des matériaux organiques et biologiques.[179,180]

Toujours dans le mode de régénération, Shiku, Uchida et Matsue ont développé[181] une technique qui permet de modifier chimiquement des monocouches auto-assemblées de silanes sur des substrats de verre et d'y créer des motifs ayant des propriétés enzymatiques (par adsorption ou greffage d'une enzyme). Les auteurs présentent trois méthodes différentes pour réaliser ces motifs (voir Figure II-11). Dans tous les cas, il s'agit d'utiliser le SECM pour générer électrochimiquement des radicaux hydroxyles par la réaction de Fenton en réduisant électrochimiquement des ions Fe^{3+} à l'électrode en présence d'eau oxygénée, H_2O_2 :

$$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} \qquad (2.10)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\square} + HO^- \qquad (2.11)$$

Les deux premières méthodes consistent à créer des zones sur lesquels l'enzyme ne s'accroche pas.

Méthode I : la surface est recouverte de chaînes hydrophobes d'octadécylsilyle qui rendent possible l'adsorption de l'enzyme. Le radical hydroxyle est utilisé pour dégrader ces chaînes. Les zones modifiées par le SECM présentent alors une surface recouverte de groupements hydroxyles. Le résultat est que ces zones modifiées sont plus hydrophiles ce qui empêche l'adsorption de l'enzyme.

Méthode II : le radical hydroxyle est utilisé pour dégrader des chaînes du dérivé du (3-amino-propyl)triméthoxysilane. L'enzyme peut se lier de manière covalente aux molécules non dégradées par l'intermédiaire d'un agent réticulant le glutardialdéhyde.

La troisième méthode consiste à créer des zones sur lesquelles l'enzyme est sélectivement attaché.

Méthode III : la surface est recouverte de chaînes terminées par des groupements SH qui sont dégradées par le radical hydroxyle pour former une surface recouverte de groupements hydroxyles. Parallèlement, les groupements SH sont oxydés par l'eau oxygénée dans la solution de H_2O_2/Fe^{3+} pour former des groupements sulfonyles, SO^{3-}. L'enzyme est ensuite greffé à la surface par l'intermédiaire du glutardialdéhyde.

La taille des modifications est fixée par la taille de l'électrode et la diffusion du radical hydroxyle. Ce dernier réagit avec la surface, mais peut également réagir avec Fe^{2+} et H_2O_2. Sa diffusion est donc limitée par la faible concentration de ces espèces dans la solution et permet de focaliser l'action des $HO^{\bullet}$ sur une zone de faible dimension. On appelle ce processus lentille chimique. Dans l'exemple décrit ici, l'électrode utilisée fait 7,5 µm de diamètre pour sa partie métallique et 30 µm de diamètre pour sa partie en verre. Les modifications réalisées sont des disques dont le diamètre dépend de la distance entre l'électrode et l'échantillon, et du temps d'exposition. (Tailles allant de 15-17µm à 50 µm.)

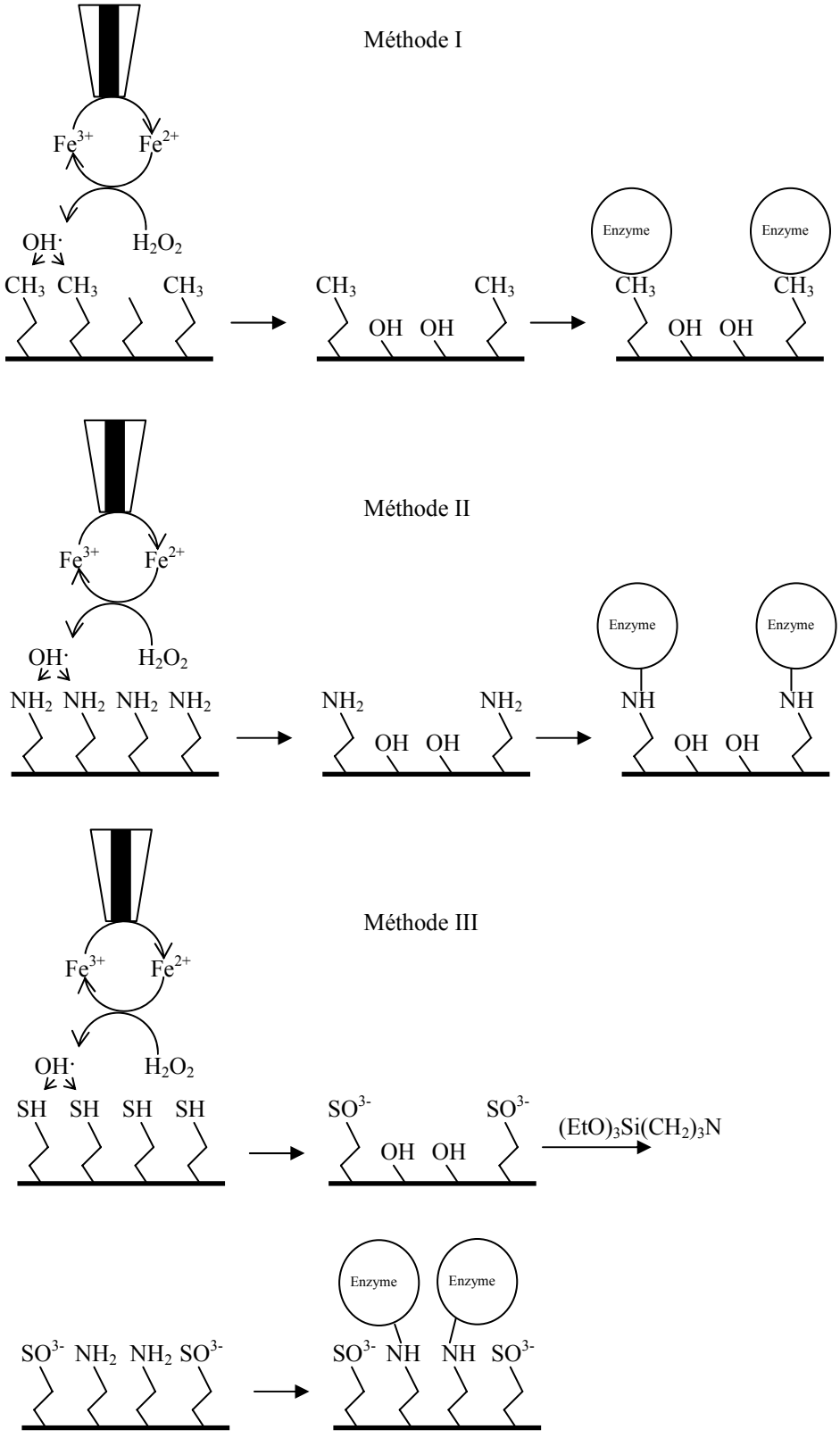


Figure II-11 : préparation de motifs micrométriques par SECM par adsorption ou greffage d'un enzyme sur des monocouches silanisées, modifiées par un radical hydroxyle électrogénéré : (I) l'enzyme est absorbée physiquement sur la partie hydrophobe de la surface ; (II) l'enzyme est liée chimiquement à la zone non modifiée par le radical hydroxyle ; (III) l'enzyme est liée chimiquement à la zone modifiée par le radical hydroxyle.

Pour conclure sur ces modifications de surface par SECM en mode de régénération, nous revenons sur les polymères fluorés. Les mécanismes de réduction des polymères fluorés par des radicaux anions décrits précédemment peuvent être utilisés pour modifier localement la surface du PTFE par SECM.[182,183] La réduction du PTFE n'est possible que si le potentiel standard de réduction du médiateur est inférieur ou égale à 1,9 V *vs* ECS (anthracène). Elle est rapide et efficace pour des potentiels plus négatifs (< -2,1 V *vs* ECS, 2,2'-bypiridyne, benzonitrile). Nous avons vu que la réduction menait à la formation d'un polymère carboné présentant une conductivité électronique et ionique qui permet à la carbonisation de se propager.

On peut utiliser le dopage de type *n* de la couche pour greffer des groupes organiques par réduction de sels de diazonium en radicaux aryles qui s'additionnent au carbone par liaison covalente.[184] De la même façon, on peut métalliser localement la surface du PTFE avec de l'or, de l'argent ou du cuivre.[185] La couche carbonée présente, après exposition à l'air libre, des insaturations que l'on peut mettre à profit pour copolymériser localement le PTFE par un échangeur de cations, l'acide polyacrylique et ainsi former un film greffé d'environ 100 nm.[186]

c) Performances des méthodes de microfabrication par SECM

Lorsque l'on veut évaluer les capacités d'une technique de modification de surface, on cherche à déterminer la vitesse à laquelle il est possible de fabriquer des motifs, avec quelle résolution et sur quels matériaux. Examinons ces trois aspects pour le cas de SECM :

- Vitesse de réalisation des motifs

La vitesse de fabrication des motifs est fixée par la vitesse de réaction à la surface et celle à laquelle il est possible de déplacer la sonde dans l'environnement du substrat. La vitesse de réaction peut être contrôlée par la diffusion ou par la réaction chimique. Si elle est contrôlée par la diffusion, il est possible d'atteindre de grandes vitesses de balayage de l'électrode. Lorsque la vitesse augmente, la taille de la couche de diffusion diminue permettant ainsi à des électrodes de très petite taille de réaliser des motifs avec un bon rapport d'aspect. Nous verrons néanmoins dans le chapitre 2 les limitations que la convection apporte lorsque l'électrode se déplace trop vite. Une électrode de très petite taille est fragile et une vitesse de balayage très rapide demande un bon contrôle de la distance électrode surface pour éviter toute casse.

Si c'est la réaction chimique qui limite la vitesse de fabrication des motifs, la seule solution est d'envisager de fabriquer des électrodes ayant la forme du motif que l'on souhaite réaliser, le déplacement n'étant alors plus nécessaire. La vitesse de fabrication de motif par SECM est finalement très variable.

- Résolution

De manière générale, la résolution dépend de la taille de l'électrode et de la distance électrode/échantillon. Dans la méthode par régénération, les approches comme la lentille chimique permettent également de contrôler la taille des motifs par la durée de vie du réactif électrogénéré. Par conséquent, on peut réaliser des tailles de motif très différentes en utilisant la même électrode.

Dans le mode direct, la résolution est liée au champ électrique local et dépend essentiellement de la distance électrode/substrat et de la taille de l'électrode. Dans ce mode, il n'est pas nécessaire que l'électrode soit un disque entouré d'un isolant. Réaliser des motifs de très petites tailles dans le mode direct revient à maîtriser la technique STM. Dans le mode en régénération, la difficulté est de fabriquer des électrodes de petites tailles de formes bien contrôlées. A l'heure actuelle la fabrication d'électrodes submicrométriques semble bien maîtrisée.[187]

Finalement, le SECM permet d'obtenir des résolutions compétitives par rapports aux autres techniques de modification de surface existantes.

- Matériaux

Le SECM a l'avantage sur d'autres techniques de pouvoir être utilisé sur une gamme très large de matériaux aussi bien conducteurs qu'isolants, aussi bien organiques et biologiques qu'inorganiques. Contrairement à la plupart des techniques SPM, les mécanismes de modification d'une surface par le SECM mettent en jeu des réactions chimiques et électrochimiques généralement connues et maîtrisées. L'électrode est faiblement polarisée, ce qui implique une faible consommation énergétique et une plus grande maîtrise du processus de transformation de la surface. Le SECM peut être utilisé pour contrôler des réactions oxido-réductrice, acide-base et de précipitation, ce qui ouvre un large spectre de possibilités de modifications.

II.4.3.6.2 Autres applications

En plus des modifications de surface, le microscope électrochimique est couramment utilisé dans des domaines variés.[133] Nous en citons ici quelques exemples.

Si on balaye la pointe d'une électrode dans le plan *x-y* parallèle au substrat à distance constante et en mesurant le courant (ou bien plus rarement en mesurant les changements de distance à courant constant), on peut obtenir une image topographique d'un substrat isolant ou conducteur. Le plus intéressant est de sonder l'activité électrochimique dans les trois dimensions pour des structures telles que des polymères conducteurs, membranes, molécules macrobiologiques. La résolution de ces images est de l'ordre de la taille de l'électrode.

Le SECM est également utilisé pour mesurer des constantes de vitesse de réaction. On peut étudier la cinétique de réactions homogène ou hétérogène à l'interface liquide/solide ou liquide/liquide. On peut également étudier le transfert d'ion ou d'électron dans des solutions électrolytiques immiscibles. En raison de la facilité de positionnement de la microélectrode avec une grande résolution dans les trois directions de l'espace, l'adsorption d'une monocouche sur une surface a pu être étudiée[188].

Le SECM est bien adapté pour étudier le flux des espèces produites par une surface d'électrode modifiée. Dans le cas d'une électrode modifiée par un film polymère, le potentiel de l'électrode est réglé pour détecter un ion électroactif libéré par le film polymère durant un processus redox.

Un certain nombre d'applications du SECM concernent l'étude de systèmes biologiques : formation d'images de cellules, réactions enzymatiques, transport de matière à travers des tissus biologiques (peau, dentine...).

Actuellement, on couple le SECM à d'autres techniques comme la microscopie à force atomique (AFM),[189] la microscopie optique à balayage en champ proche[142] (NSOM), la microbalance à quartz électrochimique.[190]

III Polymères fluorés et microsystèmes

III.1 Introduction

Nous avons présenté les méthodes chimiques et physiques permettant de réduire la surface du PTFE et introduit le SECM, qui, nous le montrerons dans le chapitre 3, permet de réduire localement la surface du PTFE ou de verres fluorés. Nous présentons, dans cette partie, les propriétés physiques et chimiques du PTFE (ou plus généralement de polymères fluorés) qui sont à l'origine de nombreuses applications. Nous évoquerons également les

applications microfluidiques et l'intérêt d'une réduction (localisée ou non) de la surface de ces polymères.

III.2 Propriétés des polymères fluorés

Le fluor est l'élément le plus électronégatif de la classification périodique avec une électronégativité de Pauling égale à 3,98 à comparer avec celles de l'hydrogène égale à 2,20 et du carbone égale à 2,55. Malgré la nature polaire de la liaison C-F, des chaînes linéaires perfluorées comme le PTFE ne présentent idéalement aucun dipôle du fait de la symétrie de la distribution de charge dans ces molécules. De plus, les forces intermoléculaires dans les polymères organiques à forte teneur en fluor sont faibles.
Le caractère non polaire et la faiblesse des liaisons intermoléculaires expliquent la plupart des propriétés des polymères fluorés.

- Propriétés physiques

L'énergie de surface des polymères fluorés est faible. La surface est donc très peu sensible à la pollution (adsorption, absorption, etc.). Associée au caractère non polaire, la faible énergie de surface rend ces matériaux très hydrophobes. Le PTFE n'absorbe que 0,01% d'eau en 24 h. De même, ces matériaux limitent les frictions (coefficient de 0,04 par rapport à l'acier), sont résistants aux contraintes mécaniques et à l'usure et montrent une grande résistance thermique. Le PTFE peut être utilisé de façon permanente à une température aussi élevée que 260 °C et fond à 327 °C. Il est également résistant aux basses températures et peut être exploité de façon permanente à -260 °C. Il noircit sous la flamme, mais ne s'enflamme pas. Sous forme de membranes, ils montrent une bonne perméabilité à l'oxygène. Du fait de leur caractère non polaire, les polymères fluorés ont de faibles constantes diélectriques (2,0-2,1 à 1 MHz pour le PTFE). Les polymères fluorés présentent également une grande résistivité électrique (résistance volumique pour le PTFE, 10^{18}-10^{19} Ohm cm) et la possibilité de piéger des charges. Enfin, les films minces montrent une bonne transmission optique.

- Propriétés chimiques

Les polymères fluorés ont une grande inertie chimique aux acides (même très forts comme HF), bases, agents réducteurs et oxydants et à la plupart des solvants.

- Propriétés biologiques

Les polymères fluorés sont biocompatibles. Ils présentent une faible adsorption des protéines et sont peu sensibles à la dégradation enzymatique. Ils ont une interaction faible avec les organismes cellulaires et sont non cytotoxiques.

III.3 Applications des polymères fluorés

III.3.1 Généralités sur le PTFE et ses applications

Le PTFE a été découvert par Roy Plukett de DuPont en 1938. La découverte a été brevetée par DuPont en 1941 et la marque Teflon© est enregistrée depuis 1944. Le produit est rapidement devenu un grand succès. Tout le monde connaît les casseroles et les poêles antiadhésives recouvertes d'un traitement Teflon©.

On peut présenter un nombre illimité d'applications du PTFE, nous nous contenterons d'en introduire quelques unes dans ce qui suit.

- Les propriétés isolantes et diélectriques du PTFE en font un excellent candidat comme isolant pour les câbles et connecteurs électriques ou électroniques (notamment aux fréquences radio élevées). Sa résistance thermique est un atout supplémentaire dans ce domaine. Il est également utilisé comme couche de séparation entre différents circuits électroniques.[191]
- Le taux de diffusion élevé de l'oxygène ($\approx 3.2\ 10^{-13}\ s^{-1}\ Pa^{-1}$) et l'inertie chimique vis à vis des solutions alcalines fortes font du PTFE un matériau idéal pour la fabrication de piles à combustible.[192] Dans le même registre, le PTFE est un bon matériau pour produire des détecteurs d'oxygène ou d'eau oxygénée (H_20_2) en solution aqueuse.[193,194] On l'utilise également comme détecteur d'humidité.[195]
- Certains polymères fluorés comme le PTFE sont utilisés dans des batteries au lithium comme matériau liant dans l'électrode positive (en carbone) pour augmenter la capacité de la batterie à la première décharge.[39,196-198]
- La possibilité de piéger indéfiniment des charges[199] dans le PTFE permet de réaliser des microphones électret.
- Les fluoropolymères, et le PTFE en particulier, conviennent très bien pour des applications médicales telles que les prothèses vasculaires, les conduits et les récipients sanguins.[200,201]

III.3.2 Intérêt du traitement de surface des polymères fluorés

Le traitement de surface des polymères fluorés rend possible leur collage à d'autres pièces en PTFE ou à d'autres matériaux, par exemple par une résine époxy.

La métallisation de surfaces réduites de PTFE par des métaux comme l'aluminium, le nickel, le cuivre et l'or, etc. donne un matériau qui possède une bonne résistance mécanique et chimique et présente un intérêt considérable dans l'industrie de la microélectronique (réalisation de circuits).[202,203]

Le carbone produit lors de la défluoration du PTFE par les traitements chimiques est un matériau intéressant en raison de sa stabilité, ses propriétés mécaniques et des possibilités de modification chimique qu'il offre. Ces propriétés en font un support pour la chromatographie, notamment pour la séparation des hydrocarbures et des alcools.[204]

Les polymères fluorés sont encore plus efficaces s'ils sont greffés par des polymères spécifiques. Par exemple, l'acide polyacrylique permet une immobilisation covalente avec les enzymes, et offre une grande stabilité au cours du temps.[205,206]

On reporte également la fabrication de nanotubes de carbone obtenus à partir du PTFE modifié.[207]

III.3.3 Microsystèmes

III.3.3.1 Introduction

La miniaturisation de systèmes chimiques ou biologiques à l'échelle du micron est un des axes importants de la recherche actuelle. Outre le gain de place, la miniaturisation présente de nombreux intérêts : meilleur rendement, quantité de réactif réduite, meilleure séparation, possibilité de manipuler des objets uniques de tailles micrométriques comme des cellules, etc.

Nous présentons dans ce qui suit les différentes méthodes de micro-fabrication des polymères fluorés, et nous montrons les avantages que les matériaux fluorés peuvent apporter dans le domaine de la microfluidique et des microsystèmes.

III.3.3.2 Techniques de fabrication et applications

Malgré de nombreuses qualités, les matériaux fluorés ont jusqu'à présent été peu utilisés pour la fabrication de systèmes fluidiques.[208,215-217] Les difficultés pour assembler ou graver de tels matériaux expliquent en partie ce manque d'intérêt.

Nous présentons dans ce qui suit les seules techniques, à notre connaissance, de microfabrication à partir de fluoropolymères :

- gravure optique par de la lumière synchrotron.[209,210] Celle-ci permet notamment de réaliser des gravures tridimensionnelles et fabriquer ainsi des pièces mécaniques hélicoïdales à l'aide d'un tour ;
- gravure par un faisceau d'ions de basse énergie à l'aide d'un masque[211] ou en combinaison avec de la lithographie optique ;[212]
- gravure par des ions réactifs contrôlée magnétiquement ;[213]
- forge à froid.[214]

Ces techniques élaborées pour certaines dans l'idée de fabriquer des bioMEMS (biological Micro-Electro-Mechanical System) n'ont, à notre connaissance, jamais été utilisées pour la fabrication de systèmes microfluidiques.

On peut citer en revanche deux autres techniques qui ont permis l'élaboration de prototypes microfluidiques :

- E. Sahlin *et coll*[215] ont introduit une technique qui permet de réaliser des canaux cylindriques dans du FEP (copolymère de l'hexafluoropropylène et du tétrafluoroéthylène avec environ 15-20 % d'hexafluoropropylène). Pour cela, les auteurs utilisent une structure tubulaire constituée d'une couche extérieure de PTFE et d'une couche intérieure de FEP. Ils introduisent ensuite dans le tube un fil de tungstène qui résiste à la chaleur et chauffe l'ensemble. A une température supérieure à 350 °C, le PTFE rétrécit alors que le FEP fond. Le résultat est que le FEP remplit tout l'espace libre à l'intérieur du tube.

Cette technique a été utilisée pour fabriquer des cellules électrochimiques miniaturisées[216] et réaliser des électrophorèses capillaires.[217] Un dispositif microfluidique complet a été fabriqué, incluant un microréacteur couplé à une cellule électrochimique.[215]

- J. P. Rolland *et coll*[218] ont récemment mis au point une technique de fabrication à partir d'un polymère fluoré liquide photoréticulable, le PFPE (photocurable perfluoropolyethers).

Cette méthode a permis la fabrication d'une microvanne à air comprimé au niveau d'un canal.

III.4 Conclusions et perspectives

Les polymères fluorés sont utilisés dans de nombreuses applications mais rarement dans le domaine des microsystèmes d'intérêt chimique ou biologique.

Les principaux matériaux utilisés pour la fabrication de microsystèmes sont le silicium, le verre, le quartz, et des polymères comme le PDMS (polydiméthylsiloxane) et le PMMA (polyméthylméthacrylate). Les techniques ont été au départ largement inspirées de la microélectronique, ce qui explique le choix de matériaux comme le silicium ou le PMMA. Le PDMS est plus facile à utiliser et moins coûteux que le verre ou le silicium pour fabriquer des systèmes contenant des valves, des pompes ou des mélangeurs. Néanmoins, son principal défaut est que, contrairement aux polymères fluorés, il se dissout dans les solvants organiques.

Nous avons déjà vu que des systèmes microfluidiques peuvent être fabriqués par des méthodes de moulage[215] comme pour le PDMS, ou par d'autres méthodes peu coûteuses.[218] Les polymères fluorés peuvent finalement être utilisés en microfluidique de la même manière que le PDMS à condition que l'on soit capable de les modifier, mais avec l'avantage de pouvoir envisager des applications avec des solvants organiques.

IV Conclusion

Nous avons introduit, dans ce chapitre, des notions de mouillage et de microélectrochimie. Nous avons présenté les propriétés générales des polymères fluorés et leurs potentiels applicatifs notamment en microfluidique et introduit les différentes techniques physiques et chimiques de modification de leurs surfaces. Nous utiliserons dans la suite le microscope élecrochimique comme moyen de modification locale de la surface de polymères fluorés. L'objet des chapitres suivant est de détailler les procédures utilisant le SECM pour réaliser différentes formes de modifications localisées sur différents types de matériaux fluorés et par la suite d'étudier les propriétés des surfaces obtenues. L'objectif est d'évaluer les différentes perspectives d'applications de matériaux fluorés modifiés localement par microscopie électrochimique.

Chapitre 2

THEORIE ET SIMULATION DE DIFFERENTES GEOMETRIES DE MICROELECTRODE

I Introduction

Nous avons vu que les microélectrodes offrent la possibilité de modifier localement des polymères fluorés[182]. Les applications potentielles de telles modifications dépendent des motifs que l'on est capable de créer. Nous allons explorer deux méthodes différentes permettant de réaliser des motifs bidimensionnels. Chapitre d'équation 2 Section 1

La première possibilité est de simplement utiliser l'électrode disque classique (voir chapitre 1) comme un « stylo » en la déplaçant à distance constante du substrat. On bénéficie alors des avantages d'une géométrie simple, mais on doit tenir compte de la convection liée au mouvement de l'électrode. L'étude de l'effet de la convection sur le courant mesuré à l'électrode devrait, en outre, permettre de mieux comprendre le fonctionnement de l'imagerie par SECM.

La seconde méthode consiste à utiliser le principe d'un « tampon » et de mettre au point des électrodes dont la partie active forme le motif bidimensionnel que l'on souhaite « imprimer » sur le substrat. L'électrode bande est le prototype le plus simple pour les applications (tracé de traits) et la compréhension des phénomènes.[219] L'existence d'une dimension non micrométrique remet en cause l'apparition d'un courant stationnaire. Nous allons voir que l'utilisation de la bande comme outil de modification reste néanmoins possible. Le principe tampon permet un gain de temps et propose une alternative chimique aux habituelles techniques physiques.

II Electrode en mouvement

II.1 Introduction.

L'électrode disque qui est le type de micro-électrode le plus employé est couramment utilisée dans le cadre de la microscopie électrochimique à balayage (SECM). Le principe en est simple. Il consiste à balayer la pointe d'une électrode disque à vitesse constante au

dessus de l'échantillon à analyser et d'enregistrer la variation de la réponse électrochimique. Cette dernière dépend de la géométrie ou de la nature chimique de la surface. L'interprétation de la mesure est fondée sur l'hypothèse que le transfert de masse au niveau d'une ultramicro-électrode est insensible, dans une certaine mesure, au flux de convection généré par le mouvement de la pointe. Ceci est valable, tant que la vitesse de l'électrode est limitée à quelques microns par seconde. Cette condition très restrictive limite la taille des surfaces à analyser, ainsi que l'utilisation du SECM comme méthode de micro-lithographie, dans la mesure où, à cette échelle, des vitesses de l'ordre de 100 µm/s seraient plus souhaitables. A de telles vitesses, le flux convectif ne peut plus être négligé. L'influence du mouvement de l'électrode sur la réponse électrochimique peut être étudiée en prenant en compte le régime hydrodynamique généré par le mouvement.

Au premier ordre, le mouvement de la pointe génère un écoulement de cisaillement ou écoulement de type Couette. Dans cet écoulement, la vitesse du fluide varie linéairement de 0, à la surface du substrat, jusqu'à la vitesse de l'électrode à la surface de la pointe. Le couplage entre hydrodynamique de type Couette et électrochimie a déjà fait l'objet d'études théoriques[220 -229] et expérimentales.[227-230] On peut citer comme applications justifiant l'intérêt scientifique de ce type d'étude, des détecteurs électrochimiques de vitesse à la surface d'une paroi[231], ou bien encore des détecteurs insérés dans des systèmes analytiques. Ces systèmes font l'objet d'un intérêt croissant dans la communauté scientifique (voir chapitre 1) avec le développement de la micro-fluidique.[232- 237] Néanmoins, tous les articles cités concernent des géométries 2D avec des électrodes de type bande immobilisées sur une surface[220,226,228,229] ou des disques insérés dans des cylindres.[238- 243] Que ce soit pour la situation symétrique des électrodes disques disposées perpendiculairement à l'axe d'un cylindre tournant comme pour celle plus compliquée d'une géométrie 3D quelconque, dans la plupart des travaux de la littérature, le transfert de masse s'effectue sur une fine couche limite, petite devant la distance de séparation entre l'électrode et le substrat. Par conséquent, la réaction à l'électrode n'est pas affectée par la présence du substrat[221,222,224,225,227] contrairement à ce qui se produit dans le cas de la microscopie électrochimique. Dans cette partie, nous allons donc examiner le cas d'une électrode disque en mouvement dans la configuration SECM.

II.2 Théorie

En premier lieu, nous allons décrire le transport de masse stationnaire généré par une pointe d'électrode disque en mouvement dans la configuration SECM. Il s'agit, comme décrit dans le chapitre 1, d'une électrode disque métallique de rayon *a*, entourée d'un cylindre de verre isolant de rayon *rg*, défini sous forme adimensionelle par *RG* = *rg* / *a*. La pointe est maintenue à une distance constante, *d*, d'une surface considérée comme infinie et immobile. Elle est ensuite déplacée horizontalement à une vitesse constante, $\vec{v}_0 = v_0\vec{i}$. On peut considérer que la situation inverse dans laquelle la pointe serait immobile et le substrat en mouvement, tel que sa vitesse relative soit $\vec{\bar{v}}_0 = -\vec{v}_0 = -v_0\vec{i}$ est physiquement équivalente.

Dans les deux situations, il est préférable de réaliser les calculs dans le référentiel de l'électrode de manière à obtenir une solution stationnaire du transfert de masse par rapport à l'électrode.[240]

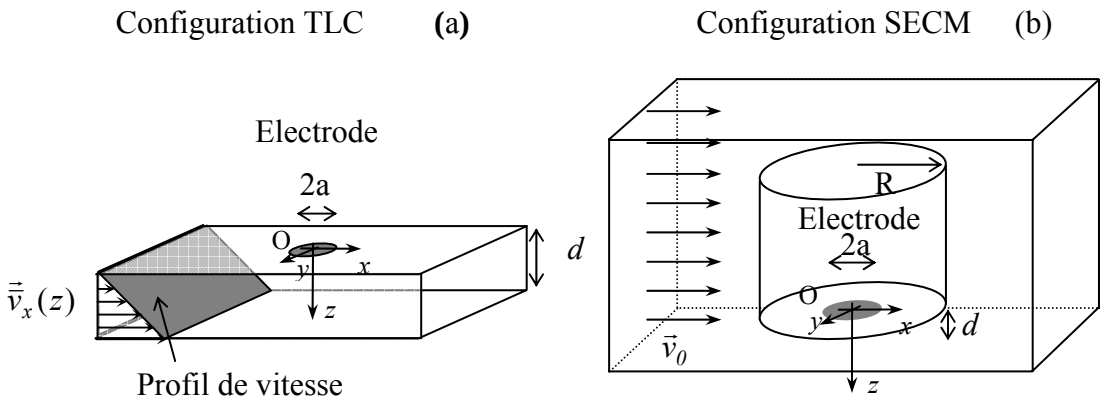


Figure II-1 : schéma de la configuration adoptée pour les calculs numériques de : (a) un écoulement de type Couette dans la configuration TLC ; (b) une expérience de type SECM avec une pointe (cylindre) immobile au dessus d'un substrat (fond de la cellule parallélépipédique). La cellule se déplace à la vitesse $\vec{v}_0$ dans le référentiel de l'électrode O,*x*,*y*,*z*.

Dans la suite de cette partie, les vitesses surlignées, comme $\bar{v}$, correspondent aux vitesses établies dans le référentiel de l'électrode (O,*x*,*y*,*z*) où O est le centre de l'électrode, voir Figure **II-1**. Elle sont simplement obtenues à partir des vitesses dans le référentiel de la cellule, *v*, par : Section d'équation (suivante)

$$\bar{v} = v_0 - v \qquad (2.1)$$

Le mouvement relatif entre la surface de l'électrode et le substrat entraîne l'établissement d'un écoulement de la solution électrolytique. La vitesse du fluide à chaque point M(*x,y,z*) de la solution est notée $\vec{v}\,(\bar{v}_x, \bar{v}_y, \bar{v}_z)$. Dans la région où a lieu la diffusion, située entre la surface du substrat et celle de l'électrode, nos simulations numériques montrent que seule la composante selon *x* de la vitesse n'est pas nulle. Cette dernière ne dépend de plus pratiquement que de *z*. On peut poser $\vec{v} = \bar{v}_x(z)\vec{i}$.

Dans le cas particulier de grandes valeurs de *RG* (*RG* >> *L*, avec *L* = *d* / *a*), le mouvement de l'électrode conduit au développement d'un écoulement de type Couette entre la surface de la pointe et le substrat. En tout point on obtient :

$$\bar{v}_x(z) = v_0\, z / d \qquad (2.2)$$

Où v_0/d est le taux de cisaillement du fluide. On peut alors considérer que le système correspond à un écoulement Couette dans une cellule de type couche mince (TLC : Thin Layer Cell en anglais, voir Figure II-1a). Pour des RG plus petits (Figure II-1b), on n'observe pas forcément une variation linéaire entre $\bar{v}_x$ et *z* car on ne peut plus considérer la surface de l'électrode comme infinie. C'est particulièrement vrai sur les bords de l'électrode, mais une non linéarité peut s'observer aussi au centre pour les valeurs du rapport *L/RG* (*L* = *d* / *a*) les plus grandes.

L'un des objectifs de ce travail est de déterminer numériquement le profil de vitesse sous l'électrode dans la configuration SECM. Le champ de vitesse de l'écoulement, $\vec{v}$, est calculé en résolvant l'équation de Navier-Stokes pour un fluide laminaire, incompressible, isotherme et newtonien dans l'état stationnaire. L'équation de conservation de la masse s'écrit :

$$\vec{\nabla}.\vec{v} = 0 \qquad (2.3)$$

où $\vec{\nabla}$ est l'opérateur vectoriel nabla qui peut s'écrire en coordonnées cartésiennes $(\partial / \partial \mathrm{x}, \partial / \partial \mathrm{y}, \partial / \partial \mathrm{z})$. L'équation de conservation de la quantité de mouvement s'écrit :

$$\rho(\vec{v}.\vec{\nabla})\vec{v} = \eta\nabla^2\vec{v} - \vec{\nabla}P \qquad (2.4)$$

où ρ et η sont respectivement la densité et la viscosité dynamique du fluide et *P* la pression statique du fluide. La résolution des équations (2.3) et (2.4) en 3D permet d'obtenir le champ de vitesse de l'écoulement généré par le déplacement de l'électrode dans le fluide. On utilise ensuite ce champ de vitesse pour évaluer la distribution en concentration dans la cellule SECM. Décomposer ainsi le calcul de l'état stationnaire en

deux étapes, l'une pour l'écoulement et l'autre pour le champ de concentration, est possible car le champ de vitesse du liquide ne dépend pas de la concentration.

Le fluide est composé d'une solution électrolytique contenant une espèce électroactive *O* à la concentration c^* et d'un électrolyte en concentration suffisante pour assurer localement l'électroneutralité et ainsi se dégager des effets de migration. L'électrode est maintenue à un potentiel tel qu'il y ait échange de n électrons pour chaque *O* :

$$O \pm \mathrm{n}\ \mathrm{e}^- \rightarrow R$$

L'échange d'électrons à l'électrode est contrôlé par le transfert de masse. On considère que la concentration de *O* est nulle à la surface de l'électrode et tend vers c^* au sein de la solution.

Dans le référentiel de l'électrode l'équation du transport stationnaire de l'espèce *O* de concentration *c* est :

$$D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - (\vec{v}.\vec{\nabla})c = 0 \qquad (2.5)$$

où *D* est le coefficient de diffusion de *O*. Le courant stationnaire de l'électrode disque, *i*, est donné par le gradient de concentration à la surface de l'électrode :

$$i = nFD \iint_{x^2+y^2<a^2} \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0} dxdy \qquad (2.6)$$

La plupart des solutions analytiques et numériques de (2.5) traitent du cas particulier d'une géométrie 2D où l'électrode est une bande infinie (sans variation selon l'axe *y*). Les seuls travaux[222,224,225,227] traitant de la résolution de l'équation de la diffusion soit de chaleur , soit d'une espèce en 3D ne sont pas applicables au cas SECM dans la mesure où ils font tous l'hypothèse que l'essentiel du transfert de masse se fait dans une couche mince par rapport à la séparation électrode-substrat, *d*.

On peut néanmoins se retrouver dans un régime asymptotique similaire dans les configurations SECM et TLC, si l'on se place dans des conditions appropriées. Ces dernières peuvent s'exprimer en fonction de deux paramètres adimensionels : le nombre de Péclet, $Pe = v_0 d/D$, qui caractérise le rapport entre transport convectif et transport diffusif, et la distance normalisée entre électrode et substrat $L = d / a$.

Dans notre cas, il est en fait plus utile de définir un nombre de Péclet de cisaillement, $P_s = Pe/L^2$, qui lui aussi caractérise le rapport entre transport convectif et diffusif, mais dans le

cas d'une couche mince de transport de masse. En fonction de ce nouveau paramètre et sous forme adimensionelle, l'équation (2.5) devient :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial X^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}=P_S\left(\frac{\overline{v}_x}{v_0}\frac{\partial C}{\partial X}+\frac{\overline{v}_y}{v_0}\frac{\partial C}{\partial Y}+\frac{\overline{v}_z}{v_0}\frac{\partial C}{\partial Z}\right) \quad (2.7)$$

où $C = c/c^*$, $X = x/a$, $Y = y/a$ et $Z = z/a$ sont les différentes variables adimensionelles.

Expérimentalement, on mesure le courant à l'électrode, i. Pour les calculs, il est plus pratique de normaliser ce courant. Plusieurs choix sont possibles, soit la normalisation par le courant à l'infini[244], i_∞, c'est-à-dire pour $L >> 1$, comme on l'a présenté dans le chapitre 1, on a $i_\infty = 4nFDc^*a$ et on pose :

$$I = i / i_\infty \quad (2.8)$$

C'est ce dernier que l'on utilise dans la littérature sur le SECM.

Dans la littérature concernant le transport de chaleur ou de masse, on préfère utiliser le nombre de Nusselt (ou Sherwood), Nu :

$$Nu = i / nFDc^*a = 4\,I \quad (2.9)$$

Par la suite, nous n'utiliserons que I.

II.3 Résultats théoriques

Pour les raisons évoquées plus haut, le champ de vitesse et le champ de concentration sont calculés dans le référentiel de l'électrode. Les géométries des configurations couche mince (TLC) et SECM sont présentées sur la Figure II-1 en (a) et (b) respectivement. Pour comparer les résultats avec l'expérience, nous les avons tous présentés dans le référentiel de la cellule.

II.3.1 Configuration SECM : écoulement généré par le mouvement de l'électrode

Dans la configuration SECM, on s'attend à des déviations par rapport aux approximations de Couette du fait de la taille limite de la partie en verre isolante. La résolution numérique des équation de Navier-Stokes (2.3) et (2.4) permet d'estimer ces déviations et, par la suite, d'évaluer leur influence sur le courant.

II.3.1.1 Configuration de la cellule et conditions aux limites

Nous avons utilisé, pour les simulations numériques, une méthode de résolution par éléments finis (Femblab 3.0, Comsol Fance, Grenoble, France). L'espace de calcul est

limité à une cellule parallélépipédique de base carrée 1×1 mm^2 et de 1,5 mm de hauteur. L'électrode est un cylindre de diamètre et de hauteur variables (voir la Figure II-1b) pour une représentation schématique de la cellule + l'électrode). La distance entre le fond de la cellule et l'électrode est toujours *d*. Nous avons utilisé quatre valeurs de *d* correspondant aux valeurs utilisées expérimentalement afin de pouvoir comparer simulation et expérience : *d* = 17, 68, 125 et 260 μm. La partie active de l'électrode est un disque de 50 μm de diamètre qui est défini dans le cadre de la simulation par l'intersection entre le cylindre de l'électrode (disque métallique + verre) et un cylindre de diamètre 50 μm situé exactement sous le fil métallique. Afin d'affiner le maillage automatique du logiciel dans les zones nécessitant plus de précision, nous avons ajouté différents cylindres situés essentiellement autour et sous l'électrode (voir Figure II-2). Pour la résolution hydrodynamique (non linéaire), un minimum de 9 000 cellules de maillage est nécessaire pour un calcul suffisamment précis.

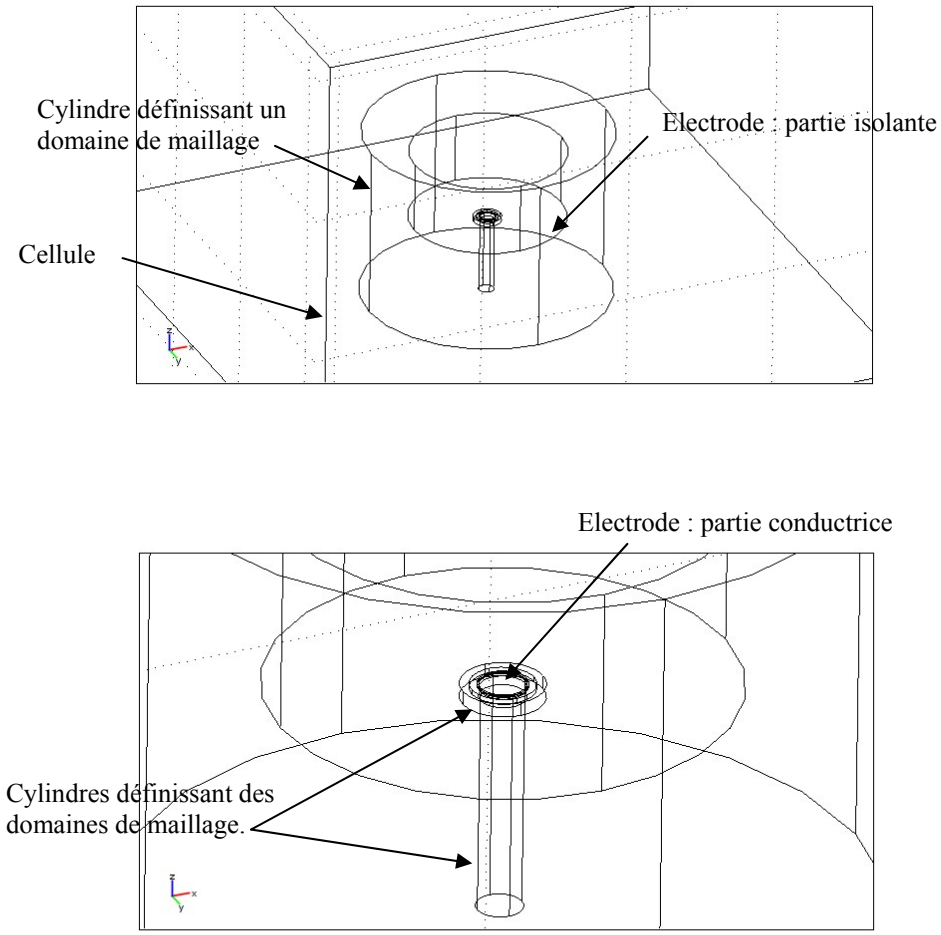


Figure II-2 : exemple de définition de géométrie sous Femlab pour le cas du calcul du courant pour le SECM. Les cylindres ne faisant pas partie de la géométrie « réelle » servent à affiner le maillage.

Pour la simulation des équations de Navier-Stokes, nous avons pris comme valeurs de la densité et de la viscosité dynamique du solvant (l'eau) respectivement = 1000 kg m^{-3} et η = 0,001 kg m^{-1} s^{-1}. Nous avons imposé les conditions aux limites suivantes :

- $\bar{v}(x,y,z) = 0$ (sans glissement) pour l'ensemble de l'électrode ;
- $\bar{v} = v_0$, pour les parois de la cellule mis à part pour la paroi opposée au mouvement pour laquelle nous avons imposé une condition de flux sortant à pression nulle (p = 0), afin d'éviter des contraintes visqueuses à la sortie.

Les calculs sont effectués pour de faibles nombres de Reynolds, $Re = \rho v_0 d/\eta$. Le nombre de Reynolds maximal est atteint lorsque d = 260 µm et v_0 □ 200 µm s^{-1}. Il vaut pour ces paramètres 1,56 10^{-1} et est donc bien inférieur à 1.

II.3.1.2 Validité du modèle

Pour une distance électrode-substrat donnée, d, le champ de vitesse, $\vec{\bar{v}}$, à l'intérieur de la cellule est susceptible de dépendre à la fois de la taille de la cellule et de la hauteur de l'électrode. Néanmoins, ce qui nous intéresse avant tout est l'effet du champ de vitesse sur le courant à l'électrode, qui, *a priori*, ne devrait dépendre que du champ de vitesse sous l'électrode. Nous avons fait l'hypothèse que la variation de la taille de la cellule et de la hauteur de l'électrode n'avait que peu d'effet sur le champ de vitesse sous l'électrode. Nous avons testé cette hypothèse pour quelques valeurs extrêmes de ces paramètres. Pour les plus petites cellules (ou les plus grandes hauteurs de l'électrode), la vitesse du fluide autour et au-dessus de l'électrode est plus grande du fait de la conservation du débit. Néanmoins, le champ de vitesse sous l'électrode et la valeur finale du courant ne sont pas affectés.

Nous avons ensuite vérifié que le champ de vitesse, $\vec{\bar{v}}$, obtenu par simulation pour un d donné était indépendant du choix initial de v_0. Lorsque l'on compare deux champs de vitesse normalisés pour des valeurs très différentes, on obtient des différences au maximum égales à 0,01 %. Physiquement, ceci est toujours vrai pour les faibles nombres de Reynolds. Pour $Re << 1$, les lignes de courant demeurent inchangées en fonction du module de la vitesse quelle que soit la géométrie du système. Les différences obtenues pour la simulation sont dues aux imperfections du calcul numérique.

II.3.1.3 Champ de vitesse pour une expérience de type SECM.

La résolution numérique de Navier Stokes nous donne $\vec{\bar{v}}$ en tout point de la cellule. Les simulations montrent que dans la zone d'intérêt pour l'électrochimie, c'est-à-dire entre le fond de la cellule et l'électrode, seule la composante selon x de la vitesse a une valeur qui n'est pas proche de 0. Nous avons donc présenté nos résultats sur le champ de vitesse en ne tenant compte que de la composante $\bar{v}_x$, mais aussi en l'exprimant dans le référentiel de la cellule afin de pouvoir plus facilement le comparer avec celui de l'expérience. La Figure II-3 montre la vitesse normalisée, $V_x = (v_0 - \bar{v}_x) / v_0 = 1 - \bar{V}_x$ à la verticale du centre de l'électrode en fonction de la distance normalisée, $z/d = Z/L$ (dans le référentiel du

laboratoire $z = 0$ au niveau du substrat), pour d = 17, 68, 125 et 260 μm (c'est-à-dire L/RG = 0,068 ; 0,272 ; 0,5 et 1,04 respectivement). Les lignes continues représentent le cas linéaire d'un écoulement de Couette. Lorsque d augmente, le profil, qui est quasi linéaire pour d = 17 μm, dévie progressivement de la linéarité.

Des comportements similaires sont observés dans toute la région sous l'électrode et la déviation à la linéarité est d'autant plus importante que l'on se trouve près des bords de l'électrode.

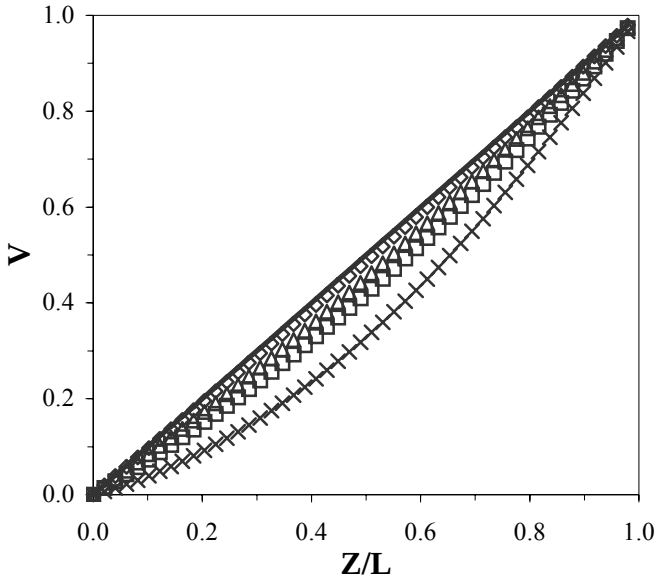


Figure II-3 : simulation des profils de vitesse le long de l'axe z, v_0 = 500μm s^{-1}. d = 17μm (◊) , 68 μm (Δ) 125 μm (□), 260μm (×) (L/RG = 0,068 ; 0,272 ; 0,5 et 1,04 respectivement). Ligne continue : écoulement de Couette.

La variation du profil de vitesse dans le plan X-Y à la cote Z = 0,5 est représentée pour d = 100 μm sur la Figure II-4. Dans les deux directions, lorsque l'on quitte la région sous l'électrode, les seules contraintes qui restent sont celles des parois de la cellule et de la surface du liquide. Dans les deux directions, le champ de vitesse se développe en dehors de la zone de l'électrode. En fait, dans un plan horizontal coupant l'électrode, le mouvement du fluide se développe bien au-delà de l'électrode sur une couche limite qui devrait être de l'ordre de[245] :

$(\eta\, r_g\, /\rho\, v_0)^{1/2} \sim 0{,}3\ (a/v_0)^{1/2}$ en cm. Pour $v_0/a \approx 100\ s^{-1}$ la couche limite dans laquelle se développe l'écoulement devrait être à peu près égale à 300 µm, ce qui est confirmé par le calcul numérique.

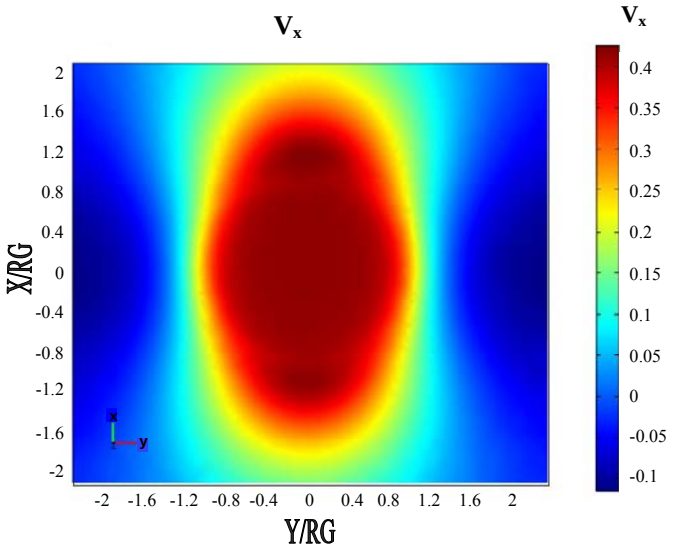


Figure II-4 : simulation des profils de vitesse dans le plan (*x,y*) d'équation : $Z = 0{,}5$ pour $d = 100$ µm.

Nous concluons que le fluide est en mouvement dans une région bien plus grande que la distance électrode-substrat comme on peut le voir sur la Figure II-4. Bien entendu, le mouvement du fluide se développe sur une plus grande distance dans l'axe du mouvement de l'électrode (axe *x*) que dans la direction perpendiculaire (axe *y*). La vitesse est à peu près constante pour des valeurs de $|Y/RG| < 0{,}8$, et décroît ensuite pour atteindre 0 en $|Y/RG| = 1{,}4$. Pour de plus grandes valeurs de $|Y/RG|$, les vitesses négatives observées sont liées à la petite taille de la cellule utilisée et donc à la proximité des parois.
Le long de l'axe *x*, qui est l'axe du mouvement, la vitesse s'atténue moins rapidement et près des bords de la partie isolante en verre ($|X/RG| \sim 1$), un point d'inflexion est observé qui correspond à un extremum de pression.

II.3.2 Configuration TLC : effet du mouvement sur le courant mesuré

II.3.2.1 Introduction

L'étude de l'hydrodynamique dans la configuration TLC est plus simple que dans celle du SECM car l'écoulement est linéaire et obéit à l'équation (2.2). Nous avons donc commencé

l'étude de l'effet du mouvement du liquide sur le courant mesuré à l'électrode pour le cas d'une cellule de type couche mince.

II.3.2.2 Configuration de la cellule et condition aux limites

Le logiciel Femlab permet également de résoudre des problèmes électrochimiques.[246,247] Pour la configuration TLC, nous avons utilisé une cellule parallélépipédique, représentée sur la Figure II-1 (a), de base carrée ($1\times1 mm^2$), dont on fait ensuite varier la hauteur, d. L'électrode est un disque de rayon a = 25 µm placé au centre de la face carrée supérieure. La géométrie choisie correspond à RG = 20. Pour plus de précision dans le maillage tri-dimensionel, nous avons utilisé une expansion géométrique le long de l'axe z. Le nombre final de cellules de maillage excède toujours 100 000.

Dans ce type de cellule, comme nous l'avons expliqué plus haut, l'écoulement est considéré de type Couette. La vitesse est alors donné par l'équation (2.2). L'état stationnaire de l'équation de diffusion résultant de (2.2) et (2.7) devient :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial X^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial Y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial Z^2}=P_S Z\frac{\partial C}{\partial X} \qquad (2.10)$$

Nous avons utilisé les conditions aux limites suivantes :

C = 1 sur chacune des parois verticales de la cellule,

plan Z = 0 : C = 0 sur le disque métallique de l'électrode et $\frac{\partial C}{\partial Z}=0$ en dehors (partie isolante en verre),

plan $Z = L$: C = 1 pour un substrat conducteur, $\frac{\partial C}{\partial Z}=0$ pour un isolant.

On calcule ensuite le courant à l'électrode à partir du champ de concentration selon :

$$I=\iint_{X^2+Y^2\le 1}\left.\frac{\partial C}{\partial Z}\right|_{Z=0} dXdY \qquad (2.11)$$

II.3.2.3 Résultats numériques

La Figure II-5 représente les résultats numériques obtenus pour différentes valeurs de la vitesse, $10^{-5} < v_0$ (cm s^{-1}) < 2, différentes séparations électrode-substrat, 0,28 < L < 14, pour le cas d'un substrat isolant ou conducteur. Nous avons représenté le logarithme du courant adimensionel, I, en fonction du logarithme du nombre de Péclet, P_s. Ce faisceau de courbes montre des comportements similaires à celui observé dans le cas de l'établissement avec le temps d'un état stationnaire en microscopie électrochimique,[248-250]

c'est-à-dire une même variation linéaire indépendante de L aux temps courts et l'obtention de valeurs constantes aux temps plus longs. En effet, les courbes montrent différents régimes cinétiques en fonction de P_s et L et se rejoignent sur une seule et même courbe (g) pour les grandes valeurs de P_s. On peut grossièrement distinguer ces régimes à l'aide de longueurs caractéristiques du problème, similaires aux temps caractéristiques (T_c) déjà employés dans la littérature sur les réponses transitoires du SECM.[249,250]

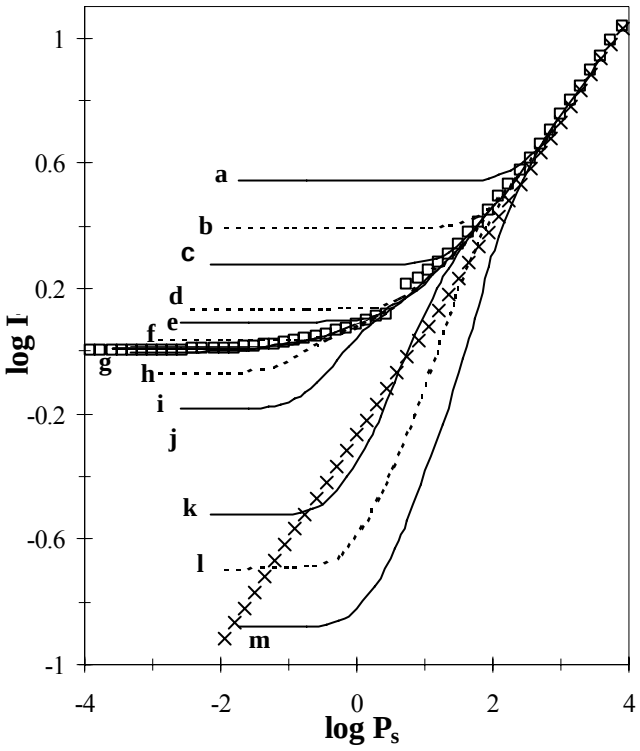


Figure II-5 : courbes de simulation d'une cellule couche mince (configuration de type Couette). Substrat conducteur : d = 7 µm (a) ; 11 µm (b) ; 17 µm (c) ; 35 µm (d) ; 50 µm (e) ; 125 µm (f) ; 500 µm (g). Substrat isolant : d = 500 µm (g) ; 125 µm (h) ; 50 µm (i) ; 35 µm (j); 17 µm (k) ; 11 µm (l) ; 7 µm (m). Expression analytique : de Stone et Phillips (□) ; de Lévêque (×).

II.3.2.3.1 Effet d'un écoulement de cisaillement sur une micro-électrode disque isolée

La courbe principale (g) correspond au cas d'une électrode tenue à une distance très grande du substrat ($L = d/a >> 1$, ici L = 14) et soumise à un écoulement de cisaillement.

Elle présente différents régimes cinétiques dépendant de la valeur de P_s avec deux comportements asymptotiques.

Pour les petites valeurs de P_s, le flux convectif généré par l'écoulement n'est pas assez important pour perturber le transfert de masse par diffusion au niveau de l'électrode. La

partie droite de l'équation de transport (2.10) peut être négligée et le courant à l'électrode est celui d'une électrode immobile dans la solution (courant constant et $I = 1$).

Augmenter la vitesse revient à augmenter le transport de masse convectif. Le courant à l'électrode croit d'autant plus que la vitesse augmente (régime intermédiaire).

Dans l'autre limite correspondant aux grandes vitesses, c'est-à-dire aux grandes valeurs de P_s, la longueur de convection caractéristique est bien plus petite que la taille de l'électrode, a. Le processus de diffusion le long de l'axe z est quasi linéaire et les dérivées de la concentration selon X et Y (membre de gauche de l'équation (2.10)) peuvent être négligées. Cette situation asymptotique a été résolue par Lévêque, [251] et on montre que I augmente selon une loi en puissance un tiers de la vitesse, selon :

$$I = \frac{3(6)^{1/3}\Gamma(1/3)}{20\Gamma(2/3)} P_s^{1/3} \approx 0,539 P_s^{1/3} \qquad (2.12)$$

Où Γ est la fonction gamma. D'après l'équation (2.10), l'épaisseur de la couche de convection-diffusion qui caractérise le transport de masse le long de l'axe z est reliée au nombre de Péclet,[220] P_s, et dans sa forme adimensionelle, cette longueur, notée Λ_z, s'exprime par :

$$\Lambda_z = \lambda_z/a \sim P_s^{-1/3} \qquad (2.13)$$

On s'attend donc à retrouver le comportement asymptotique de Lévêque lorsque cette longueur est petite devant la taille de l'électrode, c'est-à-dire $P_s^{-1/3} << 1$. Ce comportement est effectivement observé pour $P_s > 1000$ (la courbe asymptotique de Lévêque est représentée par des croix sur la Figure II-5). De la même manière, le transport de masse convectif devient négligeable quand la longueur caractéristique est de l'ordre de grandeur de la taille de l'électrode : $\Lambda_z > 1$ et donc $P_s < 1$.

Pour des valeurs intermédiaires des vitesses et des nombres de Péclet, la diffusion radiale près du bord de l'électrode ne peut plus être négligée et l'équation (2.10) devient tri-dimensionnelle. L'équation (2.10) et l'équation de diffusion sont mathématiquement semblables et on peut introduire le même type de grandeurs caractéristiques. On peut notamment définir une longueur de convection-diffusion radiale par $\Lambda_{xy} \sim P_s^{-1/2}$. Les déviations par rapport à la loi de Lévêque doivent donc se faire sentir lorsque les diffusions radiale et axiale sont du même ordre de grandeur, c'est-à-dire pour, $0,01 < P_s < 100$, voir sur la Figure II-5.

Il existe deux expressions asymptotiques (symboles carrés dans la Figure II-5), la première, valable pour les petits P_s (P_s<1), développée par Phillips[223,252] et la seconde, valable pour

des valeurs plus importantes ($P_s^{-1/2}$ ou $P_s^{-1/3} << L$), qui est due à Stone.[225,252] Pour obtenir ces deux expressions, les auteurs ont considéré le cas où il n'y avait pas d'interaction avec un substrat. L'accord entre nos calculs à d = 260 μm et ces deux expressions est bon respectivement pour $P_s < 1$ et $P_s > 40$. On peut alors redéfinir un ensemble d'équations analytiques, valables pour les différentes valeurs de P_s, qui décrit la situation d'une microélectrode isolée placée dans un champ de vitesse linéaire (erreur < 1%)(voir note [252]).

$$\left.\begin{array}{rl} P_s < 1 & I = \dfrac{1-0{,}539P_s^{3/2}}{1-0{,}199P_s^{1/2}} \\ 1 < P_s < 40 & I = 0{,}337\ P_s^{0.40} + 0{,}774\ P_s^{-0.028} + 0{,}099 \\ Ps > 40 & I = 0{,}539\ P_s^{1/3} + 0{,}888\ P_s^{-1/6} \end{array}\right\} \qquad (2.14)$$

II.3.2.3.2 Influence du substrat

En fonction de la nature du substrat (conducteur ou isolant), le courant de la micro-électrode est modifié lorsque celle-ci se rapproche de la surface. On peut, comme précédemment, définir différents régimes limites. Lorsque les longueurs de transfert de masse axial comme radial sont bien plus petites que d, l'électrode ne sent pas la présence du substrat et le courant est gouverné par le système d'équations (2.14). En revanche, dès que Λ_{xy} ou Λ_z sont de l'ordre de L, l'électrode sent la présence du substrat et le courant dévie de celui décrit par (2.14). On observe de manière empirique que pour une longueur de convection-diffusion, $\Lambda \sim P_s^{-1/2} + P_s^{-1/3} \leq 0.616\ L$, quelle que soit la distance de séparation électrode-substrat, la présence du substrat ne modifie pas le courant à l'électrode (voir la Figure II-5). Pour des vitesses plus faibles, à une distance L donnée, c'est-à-dire pour des valeurs de P_s plus petites, la présence du substrat commence à se faire sentir.

Pour un substrat conducteur placé à une distance L donnée, lorsque l'on diminue la vitesse, le courant tend vers une situation limite contrôlée par la réaction de régénération. Le courant a alors la valeur classique, I_c, observée en l'absence de convection:[244]

$$I_c = 0{,}745 + 0{,}758 / L + 0{,}235 \exp(-1{,}683 / L)$$

On atteint cette situation lorsque la longueur de convection-diffusion, Λ, est bien plus grande que la séparation électrode-substrat, L. Nous avons établi empiriquement que le courant dans cette situation n'est pas perturbé par le mouvement de l'électrode tant que $\Lambda \sim P_s^{-1/2} + P_s^{-1/3} \geq 1{,}59\ L$.

De la même manière, pour un substrat isolant, lorsque l'on diminue la vitesse, le courant diminue pour atteindre sa valeur en l'absence d'écoulement. La valeur du courant est alors

due au blocage de la diffusion axiale par le substrat, elle est principalement fixée par les valeurs de *RG* et *L*.[244] Par conséquent, le domaine de valeurs de P_s pour lequel le courant est entièrement contrôlé par la gêne occasionnée par la présence du substrat, est fortement dépendant de *RG* et *L*. Nous montrons empiriquement que pour $0,2 < L < 2,7$, la vitesse n'a pas ou peu d'effet sur le courant d'une électrode placée au-dessus d'un isolant si $P_s^{-1} \geq 14,4\ L$. Cette expression peut se simplifier et s'exprimer en terme de domaine de vitesse de l'électrode, soit $v_0 a/D \leq 0,07$. L'influence du substrat intervient donc pour des valeurs plus petites de P_s que dans le cas conducteur. Pour ce dernier, la régénération positive limite l'espace de diffusion, à la différence de l'isolant pour lequel la diffusion s'étend sur un grand domaine ce qui a pour conséquence d'augmenter l'effet de la convection. Pour les plus grandes valeurs de P_s, c'est ce couplage diffusion-convection qui contrôle le processus et provoque une augmentation du courant.

II.3.2.3.3 Conséquences pratiques

D'un point de vue pratique, le SECM est utilisé comme outil d'imagerie[133] ou de microfabrication,[253,254] pour des valeurs de *L* de l'ordre de 0,3-0,7. La valeur maximale de la vitesse que l'on puisse considérer comme ayant une influence négligeable sur le déplacement du liquide et, par voie de conséquence, sur le transport de masse vers une électrode placée au-dessus d'un substrat isolant, dépend du coefficient de diffusion de l'espèce, *D*, et de la taille de l'électrode, *a*. Cette vitesse maximale est égale à $0,07\ D\ /\ a$, soit 3 µm s^{-1} pour

$D = 5\ 10^{-6}$ cm2 s^{-1} et $a = 10$ µm. Cette valeur qui, *a priori*, dépend de *RG,* est valable pour $RG = 20$.

Au-dessus d'un conducteur, la vitesse maximale dépend de *d*, la valeur de séparation électrode-substrat et est comprise entre 140 et 500 µm s^{-1} (pour $D = 5\ 10^{-6}$ cm^2 s^{-1} et $a = 10$ µm) pour $L = 0,7$ et 0,3 respectivement.

Si l'on se place à des vitesses plus importantes que ces vitesses limites, la part de transport convectif ne peut plus être négligée et la réactivité redox du substrat peut être surestimée. C'est-à-dire qu'à des vitesses $v > 3$ µm s^{-1}, un substrat isolant peut apparaître comme ayant des propriétés redox.

Lors de l'utilisation du SECM comme outil de gravure, les mêmes conclusions peuvent être tirées. Pour modifier une surface faiblement réactive (comportement proche d'un isolant), il est nécessaire de se limiter à un balayage lent de moins de 10 µm s^{-1} afin de maximiser la concentration de l'espèce réactive à la surface du substrat.

II.3.3 Configuration SECM : effet du mouvement sur le courant mesuré

II.3.3.1 Introduction

Nous avons modélisé la TLC par une boîte parallélépipédique dont la taille correspondait à un $RG = 20$. La géométrie SECM est plus complexe (voir Figure II-1 (b)), car le liquide peut s'écouler autour de la partie isolante de l'électrode. Nous avons montré que lorsqu'on tenait compte de la géométrie réelle d'une cellule SECM, on obtenait des écoulements non linéaires pour des distances de séparation électrode-substrat suffisamment grandes par rapport à RG ($L / RG > 0{,}068$). Nous avons modélisé cette configuration afin de mesurer l'impact de la non linéarité de l'écoulement sur la mesure du courant. Nous avons également cherché à évaluer les effets du changement de géométrie notamment en faisant varier RG.

II.3.3.2 Configuration de la cellule et conditions aux limites

Nous avons utilisé les mêmes conditions aux limites que celles de la cellule TLC. L'ensemble de la cellule est maillé beaucoup plus finement que dans le calcul d'écoulement, particulièrement dans les zones proches de la partie active de l'électrode où plus de précision est nécessaire. L'équation de convection-diffusion étant linéaire, la simulation est moins gourmande en temps de calcul que pour la fluidique. Ceci permet de faire des calculs avec des grilles contenant au moins 30 000 points. Le champ de vitesse du fluide dans le nouveau maillage est extrapolé à partir du champ dans l'ancien maillage.

II.3.3.3 Influence de la distance électrode-substrat et du rayon du verre isolant sur le courant à l'électrode

La Figure II-6 présente les variations de I, en fonction du nombre de Péclet apparent, $P_s = v_0 a^2/dD$, obtenues par simulation numérique pour différentes valeurs de v_0 (10^{-3} µm $s^{-1} < v_0 <$ 500 µm s^{-1}) et d (17 µm, 68 µm, 125 µm, 260 µm) pour des substrats isolant et conducteur. Toutes les simulations sont réalisées avec $RG = 10$ sauf dans le cas isolant pour $d = 17$ et 260 µm où nous avons étudié l'influence des variations de RG et réalisé les calculs pour deux valeurs supplémentaires : $RG = 5$ et $RG = 15$.

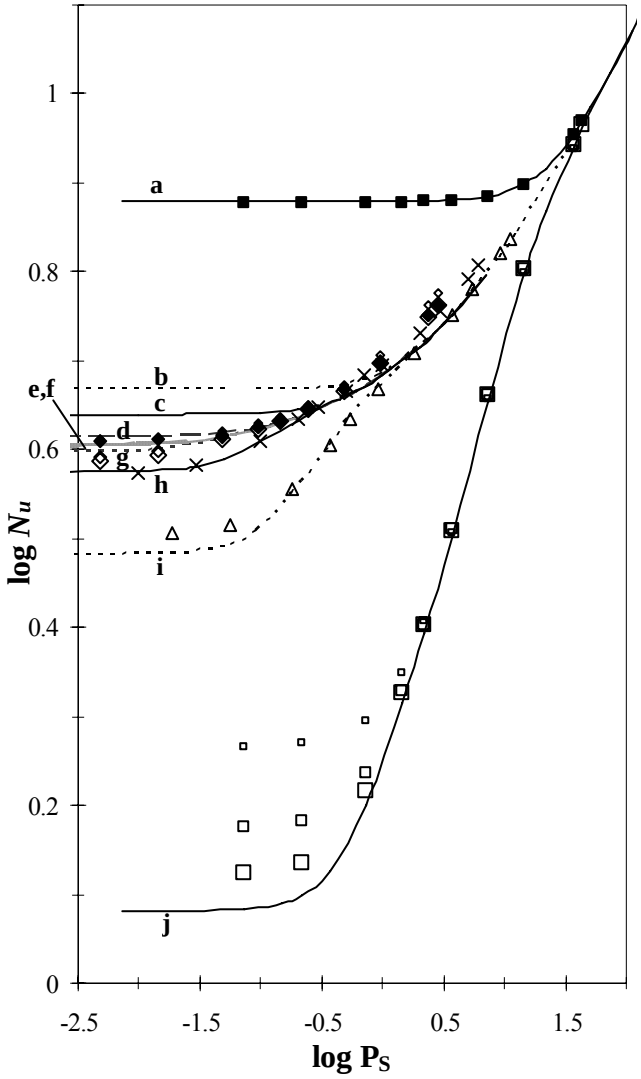


Figure II-6 : courbes de simulation d'une cellule couche mince (configuration de type Couette). Substrat conducteur : d = 17 µm (a) ; 68 µm (b) ; 125 µm (c) ; 260 µm (d) ; 500 µm (e). Substrat isolant : d = 500 µm (f) ; 260 µm (g) ; 125 µm (h) ; 68 µm (i) ; 17 µm (j). Simulation dans la configuration SECM. Substrat conducteur : d = 17 µm, RG = 10 (■) ; d = 260 µm, RG = 10 (♦) ; Substrat isolant : d = 260 µm, RG = 5 (◊) , 10 (◊), 15 (◊) ; d = 125 µm, RG = 10 (x) ; d = 68 µm, RG = 10 (Δ) ; d = 17 µm, RG = 5 (□), 10 (□), 15 (□).

Dans tous les cas, les variations observées sont similaires à celles déjà observées dans le cas d'une cellule couche mince avec écoulement de type Couette.

- Substrat isolant

Pour un substrat isolant, on distingue trois régions, quelle que soit la distance d, définies par la valeur de P_s. Le courant est successivement contrôlé par la diffusion pour approximativement $P_s < 1{,}3$, par diffusion/convection pour $1{,}3 < P_s < 40$ et finalement seulement par convection pour $P_s > 40$.

Dans le cas où la distance de séparation électrode-substrat est petite, d = 17 µm (d/a = 0,7) et P_s < 13, nous observons que le courant est plus grand dans la configuration SECM (Figure II-6, □, □, □) que pour le TLC (Figure II-6, courbe j). Ceci s'explique par la possibilité pour l'espèce en solution de diffuser sur les bords de la partie isolante de l'électrode. La diffusion est, en fait, moins gênée par la présence de la partie en verre que dans le cas TLC où cette dernière est très grande (RG = 20 en réalité dans nos simulations). A des distances aussi petites, lorsque RG augmente, la diffusion est de plus en plus gênée et tend progressivement vers la situation TLC (Figure II-6, □, □, □).

Pour P_s > 40, lorsque la convection devient prépondérante, le profil SECM est le même que pour la TLC, car à cette distance le profil de vitesse est linéaire (voir Figure II-3, ◊).

Pour des valeurs intermédiaires de P_s (1 < P_s < 40), la longueur de convection-diffusion (Λ_{conv}) est petite par rapport à la taille de la partie isolante (RG). L'influence de l'apport de matière venant des bords de l'électrode devient négligeable.

Lorsque la distance de séparation électrode-substrat augmente, la diffusion est alors moins perturbée par le substrat. A une distance comme 260 µm, il n'y a quasiment plus d'effet de ce dernier. Pour les petites valeurs de P_s et quel que soit RG, il n'y pas de différence significative entre la configuration SECM (Figure II-6, ◊, ◊) et la configuration TLC (Figure II-6, courbe g).

En revanche pour des P_s plus grands, du fait de la non-linéarité des profils de vitesse, aux grandes valeurs de d (Figure II-3, □), on observe des différences. La déviation du courant, par rapport au cas générique des courbes de Couette, est le reflet de la valeur plus élevée du gradient de vitesse selon z à la surface de l'électrode (taux de cisaillement) $\left.\frac{dv_x}{dz}\right|_{z=0}$. En effet, ce dernier est plus grand que la valeur v_0/d obtenue dans le cas Couette. Le courant est alors lui aussi plus grand. On peut tenir compte de la non linéarité du profil de vitesse dans l'expression du nombre de Péclet. On a alors : $P_s = \left.\frac{dv_x}{dz}\right|_{z=0} a^2/D$. En utilisant celle nouvelle expression, on peut faire correspondre les courbes de type Couette avec celles obtenues dans le cas du SECM.

- Substrat conducteur

Pour les substrats conducteurs, on retrouve également les deux régimes caractéristiques des cellules TLC. Pour d = 17 µm, aucune différence n'est observée. Pour des valeurs plus importantes de d, des déviations apparaissent, elles aussi, dues à un écartement par rapport

à la linéarité des profils de vitesse. De la même manière, pour un P_s donné, on observe un courant plus grand dû à un gradient de vitesse plus grand.

II.4 Mesures expérimentales (SECM)

II.4.1 Mouvement de particules fluorescentes

Afin de déterminer le champ de vitesse d'un solvant (dans notre cas, de l'eau) sous une électrode lorsque celle-ci est en mouvement parallèlement à la surface d'un substrat, nous avons introduit des particules fluorescentes dans la solution et observé ces dernières à l'aide d'un microscope optique inversé. La suspension de particules (polystyrène, densité 1,05 et diamètre 1µm) dans l'eau est contenue dans une cellule parallélépipédique de base rectangle $30\times35mm^2$ placée au-dessus de l'objectif du microscope. L'électrode, immergée dans la solution, est déplacée verticalement et horizontalement à l'aide de deux platines micrométriques (Figure II-7). Le parallélisme entre la trajectoire de l'électrode et le fond de la cellule est assuré par un goniomètre. Il est vérifié par des mesures optiques de la distance électrode-substrat en deux points distants de 1 mm ou par des mesures électrochimiques.

Le microscope optique fonctionne à l'aide d'une lampe UV équipée d'un filtre (GFP), afin d'exciter spécifiquement la longueur d'onde d'émission des particules. Il est connecté à une caméra CCD (Cohu 1100 Series) contrôlée par un PC (Scion freeware). Le plan focal est ajusté en changeant la distance entre l'objectif et l'électrode, permettant ainsi de visualiser les particules dans la profondeur de champ. La vitesse de la particule est déterminée grâce au déplacement moyen entre différentes images. La fréquence d'acquisition est réglée de manière à ce qu'il y ait 100 à 160 images lorsque l'on parcourt toute la surface de l'électrode (400 à 500 microns).

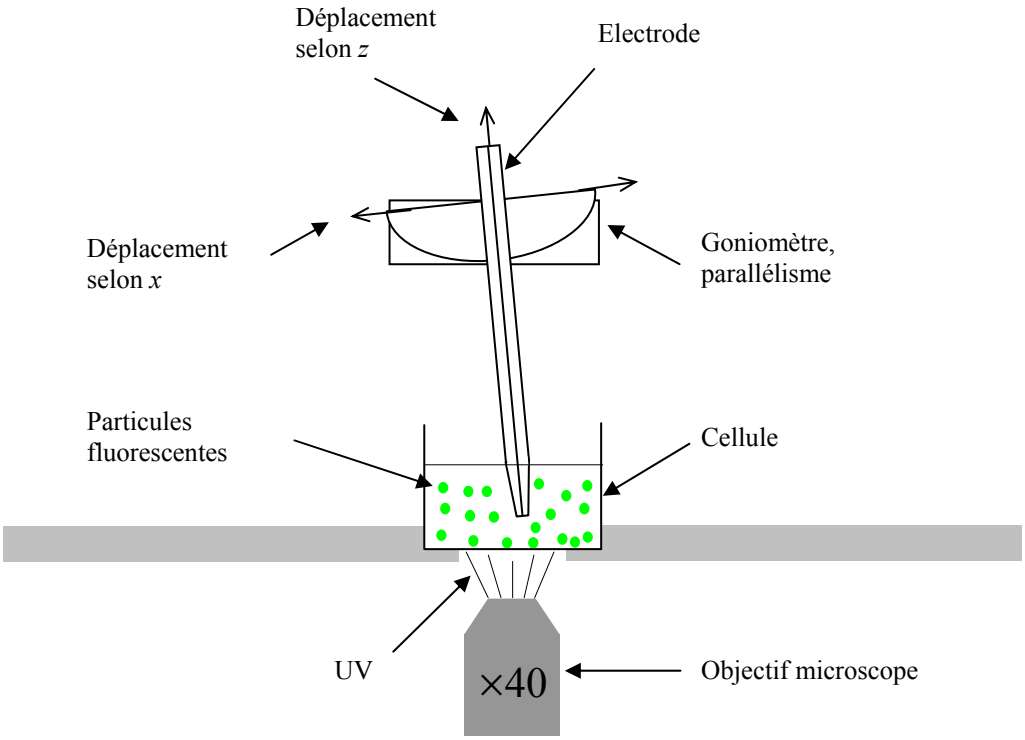


Figure II-7 : schéma du dispositif expérimental de mesure du champ de vitesse par des particules fluorescentes.

Ce type de montage est généralement utilisé avec des cellules plus grandes et à des vitesses plus importantes. Dans notre cas, nous sommes principalement limités par les dimensions de notre système, ce qui se traduit par un manque de contraste. En premier lieu, la taille des particules n'est pas vraiment négligeable par rapport aux plus petites distances électrode-substrat que nous avons utilisées. Ensuite, les particules ont tendance à sédimenter lentement au fond de la cellule. Ceci a plusieurs conséquences : (i) si trop de particules se retrouvent au fond, on finit par manquer de particules pour faire les mesures ; (ii) cette accumulation de particules au fond de la cellule augmente de façon significative le bruit lumineux et gêne la prise de vue près du fond ; (iii) un phénomène similaire à (ii) est observé sur la surface de l'électrode sur laquelle des particules s'accrochent en début d'expérience lorsque l'électrode est au contact du fond de la cellule ; (iv) au cours d'une mesure, une particule est susceptible de changer significativement de plan focal. Enfin, un autre phénomène perturbe la mesure à cette échelle, c'est la convection due aux vibrations parasites extérieures qui sont relativement importantes car le dispositif expérimental n'est pas isolé par une table anti-vibration. Pour l'ensemble de ces raisons, il est difficile de discriminer des déplacements de l'objectif plus petits que 10 microns.

II.4.2 Mesures électrochimiques avec une électrode en mouvement

Nous avons utilisé le même montage que pour la modification localisée de surface (chapitre 3), avec deux solutions, une solution aqueuse contenant du ferrocyanure ($Fe(CN)_6^{4-}$) et une solution de DMF contenant du phtalonitrile. Les électrodes ont un rayon de 25 μm, et un *RG* compris entre 8,9 et 7,6. Trois types de cellules ont été testés, le fond de chacune d'entre elle faisant office de substrat : une cellule cylindrique en verre à fond bombé, une cellule de quartz cubique au fond parfaitement plat, et une boîte de Pétri. Avec la dernière, seules les mesures à d = 260 μm ont été réalisées car son état de surface est trop rugueux pour travailler à plus petite distance. La cellule de quartz, principalement utilisée, présente le meilleur état de surface.

Le parallélisme entre l'électrode et le substrat est réalisé grâce à un goniomètre motorisé en s'assurant que le courant reste constant lorsque l'on déplace horizontalement l'électrode à une distance donnée (d = 10 μm, v_0 = 100 μm s^{-1}, t = 50 s, distance de déplacement = 5 mm). La procédure est détaillée dans le chapitre 3. On cherche à obtenir un bon parallélisme sur une grande distance (quelques mm) afin de pouvoir tester des vitesses importantes (de l'ordre de la centaine de microns par seconde). Le problème est que la solution se détériore avec le temps, il est donc nécessaire de procéder rapidement, ce qui explique le choix d'une vitesse aussi rapide pour régler le parallélisme. Pour réaliser ce dernier sur des distances plus courtes, de l'ordre de quelques centaines de microns, nous utilisons généralement des vitesses inférieures à 10 μm s^{-1} pour lesquelles le courant est peu perturbé par la convection. A 100 μm s^{-1} la convection est importante, mais au bout d'une dizaine de secondes, le courant devient stationnaire à distance d constante. On se place initialement près du substrat (L = 0,4) et à cette distance, l'électrode reste sensible à la présence de ce dernier même si le courant est contrôlé par un régime mixte convection-diffusion. Le courant stationnaire mesuré au bout de dix secondes ne dépend alors plus que de la distance de séparation d.

Le positionnement initial vertical de l'électrode est réalisé en comparant le rapport entre le courant mesuré et sa valeur à distance infinie du substrat et le même rapport donné par une expression analytique pour RG = 10.[244] Pour d = 125 et 260 μm, nous avons commencé par placer l'électrode par cette méthode électrochimique à une distance de 17 μm puis nous avons utilisé le moteur micrométrique pour déplacer l'électrode jusqu'à la position désirée.

Les mesures de courant de l'électrode en mouvement ont été faites en suivant le protocole suivant. Tout d'abord, le potentiel est appliqué à électrode immobile jusqu'à l'obtention

d'un courant stationnaire, en général au bout d'environ 100 s. Ensuite l'électrode est mise en mouvement parallèlement au substrat à la vitesse constante v_0.

Il est nécessaire de mentionner ici les sources d'erreur dans ce type d'expérience : l'état de surface du substrat ; une insuffisante planéité de l'électrode ; la dérive du courant lié à la lente passivation de l'électrode, la précision sur la valeur de RG ; le parallélisme du substrat. Ces effets produisent des erreurs généralement inférieures à 1 %. Les deux derniers effets sont équivalents à une imprécision sur la valeur de d, ce qui est relativement critique pour les petites valeurs de d.

II.5 Résultats expérimentaux et interprétations (SECM)

L'ensemble des expériences a été réalisé en déplaçant l'électrode, le substrat restant immobile. Pour une d'entre elles, nous avons employé la méthode inverse (substrat mobile, électrode immobile) afin de confirmer que l'on obtient des résultats similaires.

II.5.1 Mouvement de particules fluorescentes

La vitesse normalisée, v/v_0, est représentée sur la Figure II-8 en fonction de la distance normalisée, $z/d = Z/L$, pour d = 68, 125, 260 μm et pour 20 μm $s^{-1} < v_0 <$ 100 μm s^{-1}. Les mesures pour d = 17 μm n'ont pas pu être réalisées du fait du manque de contraste aux petites distances. Pour les plus grandes valeurs de d, les mesures sont plus faciles et plus précises. Certaines mesures à des vitesses faibles n'ont pas pu être exploitées car trop perturbées par les vibrations ambiantes. Tous les profils dévient par rapport à la linéarité. Il est possible d'encadrer les résultats obtenues par deux lois de puissance : $v/v_0 = (z/d)^B$ avec $1{,}1 < B < 1{,}8$ (respectivement en pointillé et ligne continue).

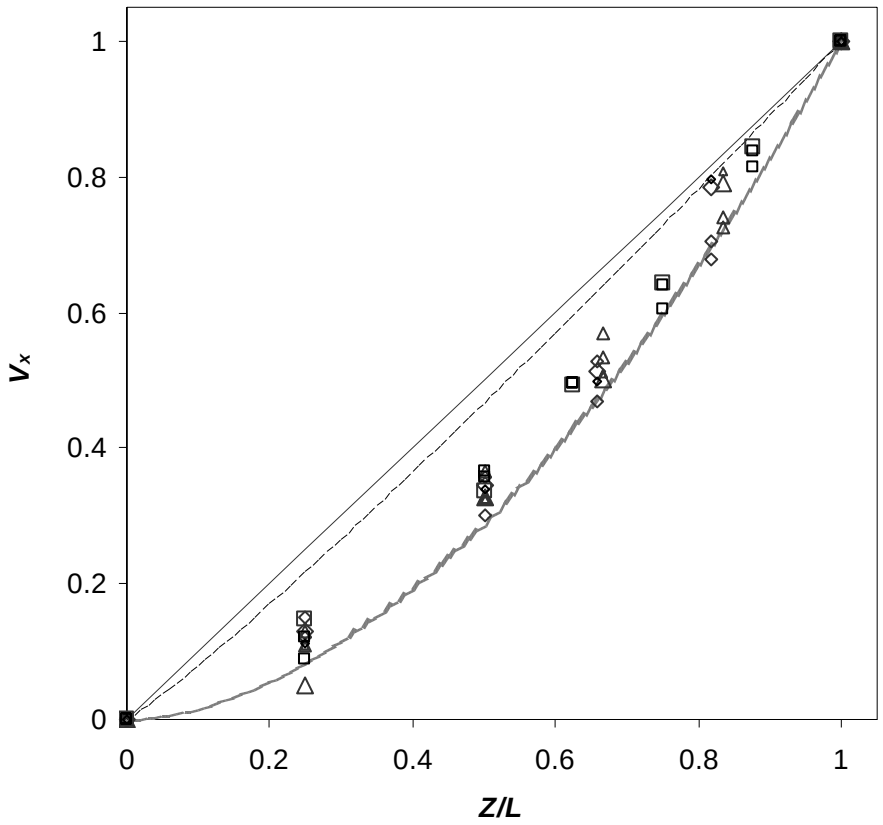


Figure II-8 : profils de vitesse expérimentaux. d = 68 µm, v_0 = 20 µm s^{-1} (Δ), v_0 = 30 µm s^{-1} (Δ), 50 µm.s^{-1} (Δ) et 100 µm s^{-1} (Δ). d = 125µm, v_0 = 20 µm s^{-1} (◊), v_0 = 30 µm s^{-1} (◊), 50 µm s^{-1} (◊) et 100 µm s^{-1} (◊). d = 260 µm , v_0 = 30 µm s^{-1} (□), 50 µm s^{-1} (□) et 100 µm.s^{-1} (□). Loi de puissance, $v/v_0 = (z/d)^B$: ------- (B = 1,1), ——— (B = 1,8).

La Figure II-9 montre les courbes simulées ainsi que les points expérimentaux pour d = 68 et 260 µm (courbes a et b respectivement). Chaque point expérimental de la Figure II-9 correspond à une moyenne des vitesses mesurées à une altitude z donnée. Chaque mesure est effectuée sur une particule différente le long d'une trajectoire plus ou moins courte et plus ou moins excentrée en fonction des particules présentes à cette altitude. Il est légitime de s'intéresser à toutes les particules car les simulations numériques montrent (Figure II-4) que le champ de vitesse reste constant tant que $-1{,}2\ RG < x < 1{,}2\ RG$. Nous avons moyenné nos résultats sur deux à sept mesures qui correspondent au nombre de particules passant dans un plan focal donné pendant le temps de la mesure. Les barres d'erreurs sur la Figure II-9 correspondent à l'écart type des séries de mesures.

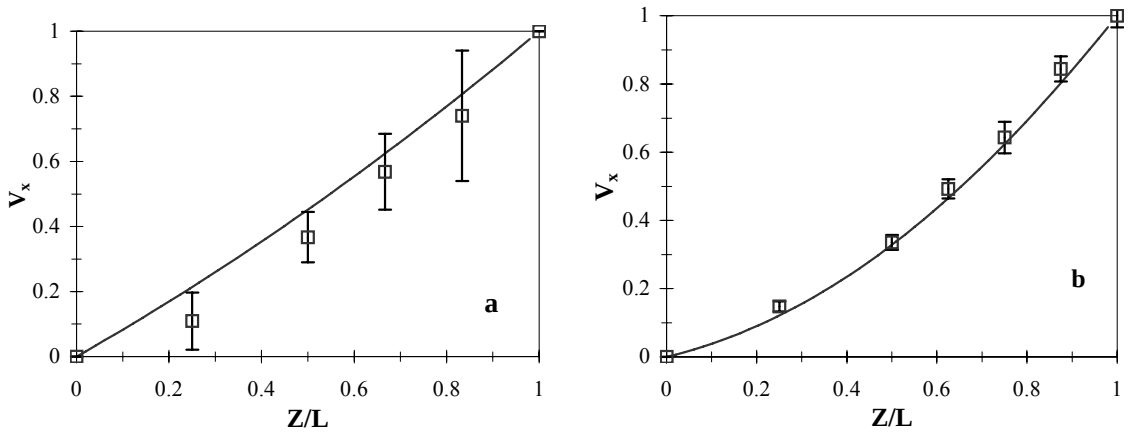


Figure II-9 : Comparaison des profils de vitesse expérimentaux et simulés. ——— : profils simulés, □: points expérimentaux. d = 68 μm (a), d = 260 μm (b).

L'incertitude expérimentale est plus grande pour d = 68 μm que pour d = 260 μm. Ceci est principalement dû à l'erreur sur la mesure de la position réelle de la particule. L'incertitude est plus faible sur une plus grande distance comme d = 260 μm, dans la mesure où le contraste est alors meilleur. Ce manque de précision rend l'analyse des résultats délicate. On ne peut pas, par exemple, conclure sur un effet de d sur la forme des profils. On peut, en revanche, confirmer la non linéarité des profils pour $d \geq 68$ μm. Le comportement prévu par les simulations est néanmoins confirmé par l'expérience et les courbes obtenues montrent un accord correct qui est meilleur à 260 μm. Pour d = 68 μm, la déviation par rapport à la linéarité est plus importante pour l'expérience que pour les simulations.

II.5.2 Mesure du courant à une électrode en mouvement

La micro-électrode est maintenue à une distance d du fond isolant de la cellule contenant une solution électrolytique et une espèce électroactive. L'électrode est ensuite polarisée à un potentiel tel que l'on transforme l'espèce électroactive à une vitesse contrôlée par le transfert de masse. On mesure ensuite le courant de l'électrode en continu au fur et à mesure du déplacement de cette dernière. Un délai d'une dizaine de secondes, variant selon d et v_0, est nécessaire pour qu'un courant stationnaire s'instaure. Ce temps dépend en fait de la dynamique de la mise en mouvement du fluide par l'électrode, ainsi que de la mise en place du couplage diffusion-convection. Pour un fluide de viscosité η et de densité ρ, le profil de vitesse du fluide avec le temps pour le cas d'un mouvement entre deux plans (cas Couette), séparés par une distance d, évolue vers un état stationnaire au bout d'un temps

caractéristique, $t = \frac{4}{d}\sqrt{\frac{\eta t}{\rho}} > 3\,\text{s}$.[245,255] Cette expression implique que l'écoulement stationnaire est atteint en une fraction de seconde dans le DMF comme dans l'eau. La mise en place de la convection est susceptible d'expliquer un temps plus long expérimentalement. Lorsque le mouvement est stoppé, le courant retourne à sa valeur initiale en un temps plus court que celui qu'il avait mis pour atteindre sa valeur maximale en début de mouvement. *A priori*, le champ de concentration met plus de temps à revenir à sa valeur initiale que la convection n'en avait pris pour le déformer.

On constate bien expérimentalement que le courant mesuré pendant le mouvement est plus grand que lorsque l'électrode est immobile et qu'il croit avec la vitesse.

La Figure II-10 présente la variation du courant expérimental I, en fonction du nombre de Péclet, P_s, obtenue pour différentes valeurs de la vitesse v_0 (v_0 = 0 et 1 μm $s^{-1} \leq v_0 \leq$ 100 μm s^{-1}) et de distance d (17, 68, 125 et 260 μm) pour un substrat isolant. Pour d = 17 et 260 μm, des barres d'erreurs sont indiquées. Elles sont déduites de la différence entre les courants I analytique et expérimental. Nous avons comparé les résultats aux courbes simulées pour RG = 10 qui sont représentées par des lignes continues.

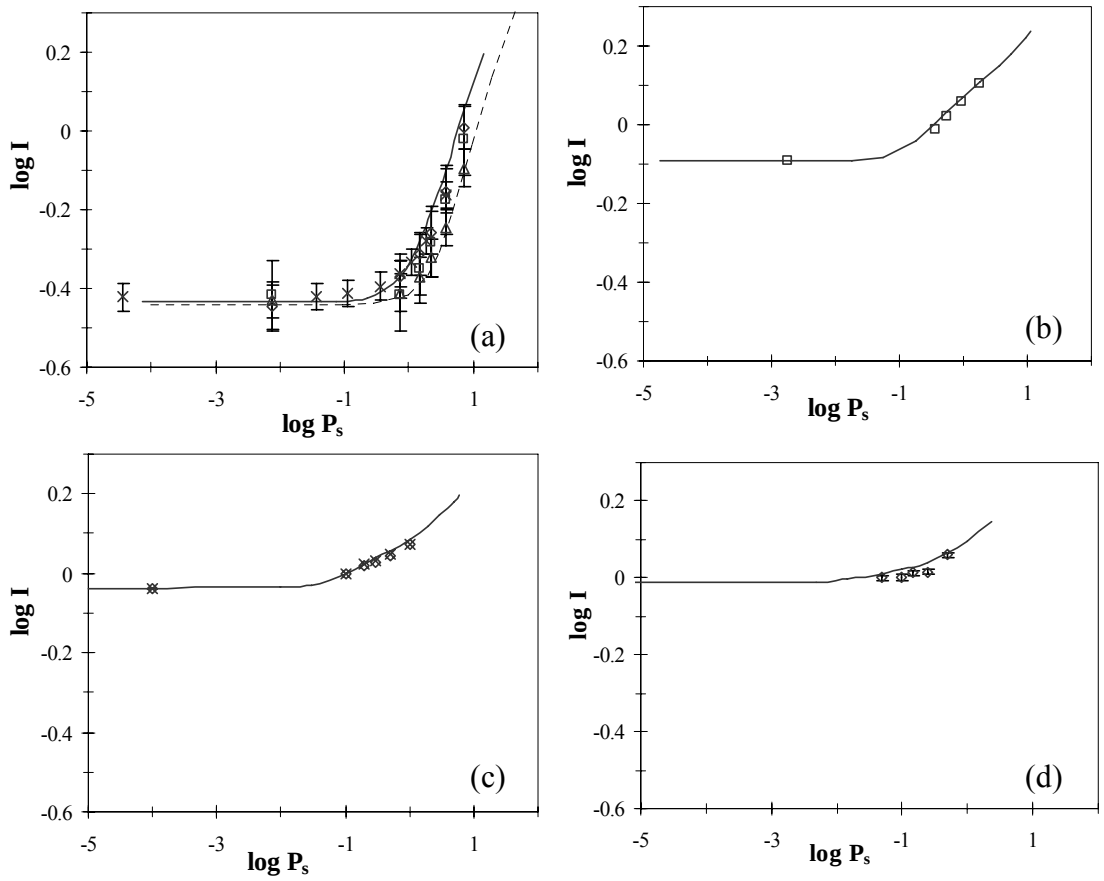


Figure II-10 : comparaison des courants expérimentaux et simulés. Substrats: quartz (a-c), Petri (d). d = 17 µm (a), 68 µm (b), 125 µm (c) et 260 µm (d). ——— : profils simulés pour RG = 10. Dans le cas où d = 17 µm,
------- : profils simulés pour RG = 5. x : résultats expérimentaux avec $D = 10^{-9}$ m^2.s^{-1} à la place de $D = 5.10^{-10}$ m^2.s^{-1} dans les autres cas. RG = 7,6 (Δ) ; 8,9 (□,◊). Les symboles identiques correspondent à une même série de mesures.

Nous constatons des différences entre les courants normalisés théoriques et expérimentaux d'une électrode immobile. Ces différences proviennent des imprécisions évoquées dans la partie II.4.2, notamment sur la valeur de RG, ainsi que des erreurs numériques sur le calcul du courant à l'infini. Nous avons transformé les courbes simulées afin que leur valeur en v = 0, soit la même que celle de la courbe expérimentale correspondante.

Pour d = 17 µm (Figure II-10 (a)), nous avons également fait varier le rapport RG, tout en gardant un courant normalisé à vitesse nulle constant, I = 0,4 à 10 % d'erreur près. Les variations de la valeur de RG à I constant correspondent à des changements de la valeur de la distance de séparation d. Les simulations numériques montrent que pour I = 0,4, faire varier RG de 5 à 10 revient à changer d de 13 à 17 µm. Les effet de RG sont pris en compte

sur la Figure II-10 (a), et les points expérimentaux sont comparés aux courbes simulées pour d = 17 μm et RG = 10 et pour d = 13 μm et RG = 5 (ligne pointillée).

Trois séries de mesures expérimentales sont représentées sur la Figure II-10 (a). Les incertitudes, représentées par les barres d'erreurs, correspondent à l'incertitude sur la position qui est importante à des distances aussi petites. Les séries expérimentales représentées par des triangles ont été réalisées avec une électrode de RG moyen égal à 7,6, celles représentées par des carrés et des losanges avec une électrode de RG = 8,9. Les points expérimentaux représentés par des croix correspondent à une expérience dans le DMF où $D = 10^{-5}$ cm^2 s^{-1} au lieu de $D = 5\ 10^{-6}$ cm^2 s^{-1} pour le ferrocyanure dans l'eau. Les résultats montrent que pour une vitesse équivalente, le courant est plus faible dans le cas où le coefficient de diffusion est plus petit. Néanmoins, le processus sous forme adimensionelle est parfaitement indépendant de D. Nous constatons que tous les points expérimentaux sont placés entre les deux courbes simulées (RG = 10 et 5), ce qui est satisfaisant lorsque l'on tient compte de l'incertitude sur la position, d, et sur la valeur de RG.

Pour d = 68 et 125 μm (respectivement Figure II-10 (b) et (c)), l'accord entre les points expérimentaux et les courbes simulées est assez bon. Pour d = 260 μm, l'accord n'est pas très bon du fait, *a priori*, de l'utilisation de la boîte de Pétri comme cellule, celle-ci présentant un état de surface trop mauvais.

II.6 Conclusion

Dans une expérience de type SECM, une électrode balaye une surface et le mouvement induit un déplacement du liquide susceptible de perturber son comportement électrochimique. Nous avons étudié cette perturbation. En premier lieu, nous avons estimé, grâce à des simulations numériques, les profils de vitesse résultant du mouvement de l'électrode. Pour des petites séparations électrode-substrat, L = 0,07, l'écoulement présente un profil de vitesse linéaire comme dans le cas d'un écoulement de type Couette dans une cellule couche mince. Pour de plus grandes séparations, ($L \geq 2{,}7$), le profil de vitesse dévient non-linéaire du fait de la contribution accrue des bords de l'électrode.

Nous avons estimé, par des simulations, l'influence du mouvement du liquide sur la réponse électrochimique de l'électrode. Pour cela, nous avons effectué numériquement la résolution du cas d'une électrode disque dans les configurations SECM et TLC. Selon la nature du substrat et la vitesse de l'électrode, on peut distinguer différents types de régimes

de transfert de masse. Nous avons décrit ces régimes et montré notamment, que lorsque l'électrode se déplace au-dessus d'un substrat isolant plus rapidement que 3 μm s^{-1}, ou plus généralement sous forme adimensionelle pour $v_0 a/D \geq 0{,}07$, la réponse en courant est perturbée de façon conséquente par le mouvement. Lorsque le substrat est conducteur, le courant est plus difficilement perturbé. Il est alors possible d'atteindre des vitesses aussi importantes que 140 à 500 μm s^{-1}, pour L = 0,7 et 0,3 respectivement, sans que la convection ne perturbe le courant de façon conséquente. Aux fortes vitesses de déplacement, l'électrode ne discrimine plus la nature du substrat (isolant ou conducteur). Ces résultats permettent d'évaluer les limites de fonctionnement d'un microscope électrochimique, que ce soit pour de l'imagerie ou comme outil de lithographie. Dans le cas de la lithographie, si on souhaite modifier une surface fluorée comme nous allons le montrer dans le chapitre 3, il sera nécessaire de se limiter à des vitesses inférieures à 10 μm s^{-1} (comportement proche d'un isolant). Dans le cas de l'imagerie, on peut envisager d'utiliser des vitesses de balayage plus importantes que celles couramment utilisées en tenant compte de l'effet théorique de la convection.

Nous avons ensuite confronté ces résultats théoriques à des mesures expérimentales. Ces dernières confirment l'existence d'un champ de vitesse non linéaire, c'est-à-dire s'éloignant de l'écoulement de Couette pour de grandes distances de séparation électrode-substrat. Nous observons très nettement l'augmentation du courant liée au déplacement de l'électrode. Nous avons pu comparer quantitativement ces résultats avec les simulations. L'accord obtenu est satisfaisant. Ces résultats fournissent des indications intéressantes pour une meilleure compréhension et utilisation du microscope électrochimique aussi bien pour de l'imagerie de réactivité de surface que pour des images topographiques.

III Electrode bande

III.1 Introduction.

Nous avons montré que le mouvement de l'électrode disque peut perturber la diffusion des espèces.

Expérimentalement, du fait de la lenteur de la réaction chimique ou de la diffusion, une modification de surface par un montage de type SECM ne peut se faire qu'à des vitesses de l'ordre de quelques microns par seconde. Ce procédé paraît donc trop lent comparé à des techniques comme la lithographie en phase gazeuse ou la photolithographie. Néanmoins, le procédé électrochimique a l'avantage de fonctionner en phase liquide et donc de permettre une variété et un contrôle plus grands de la chimie mise en jeu. Nous avons cherché une méthode alternative pour compenser cette dynamique faible qui peut s'avérer gênante eu égard au vieillissement de la solution, mais également pour d'éventuelles applications.

Une solution à ce problème pourrait être de fabriquer une électrode dont la forme bidimensionnelle reproduirait celle que l'on désire « imprimer » sur le substrat. Les différentes techniques lithographiques empruntées à la microélectronique pourraient *a priori* permettre de fabriquer ce type d'électrode. L'exemple le plus simple d'une telle électrode est la microbande (bande dont l'une des dimensions est micrométrique). Ce type d'électrode a fait l'objet de nombreuses études dans la littérature.[57,256 -263] Electrochimiquement, elles se comportent à peu près comme les hémicylindres.[256,257] Aux temps longs, le courant à de telles électrodes atteint une valeur quasi stationnaire et non pas un courant stationnaire du fait de l'existence d'une dimension non micrométrique. On trouve différentes expressions de ce courant quasi stationnaire dans la littérature qui ne diffèrent l'une de l'autre qu'à travers le coefficient α.Section d'équation (suivante)

$$i_{QS}(t) = 2\pi nFDc^{*}l\frac{1}{\ln(\alpha\frac{4Dt}{w^2})} \qquad (3.1)$$

Où n est le nombre d'électrons transférés à l'électrode, F la constante de Faraday, D le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive, et c^{*} sa concentration et enfin l est la longueur de l'électrode, w sa largeur et t le temps.

Cette absence de réel état stationnaire est *a priori* un problème pour l'utilisation de la micro-bande dans la configuration SECM. Pour se servir de la microbande comme électrode pour un SECM, ou bien encore, pour modifier localement un substrat, il est

nécessaire de connaître la courbe représentant le courant en fonction de la distance électrode-substrat (*d*) que ce dernier soit conducteur ou isolant. Nous avons vu dans le chapitre 1 que le microscope électrochimique avec une microélectrode bande n'avait jamais été étudié. Nous allons donc étudier le cas de cette géométrie. Pour cela, nous allons calculer numériquement le courant en fonction de *d* et comparer les résultats avec des mesures expérimentales pour chacun des cas conducteur et isolant.

III.2 Analyse numérique

III.2.1 Modélisation

Nous avons étudié numériquement les courbes de chronoampérométrie d'une électrode bande dans la configuration SECM. Nous avons considéré l'oxydation de *R* (de concentration en solution c^*) à l'électrode en *O* qui lui même diffuse vers le substrat. Nous distinguons deux cas selon le caractère isolant ou conducteur du substrat. Dans le premier cas, *O* ne réagit pas à la surface du substrat alors que dans le second, lorsque *O* atteint le substrat, il est réduit en *R*. Nous avons choisi de nous limiter au cas d'une cinétique rapide et d'un processus contrôlé par la diffusion.

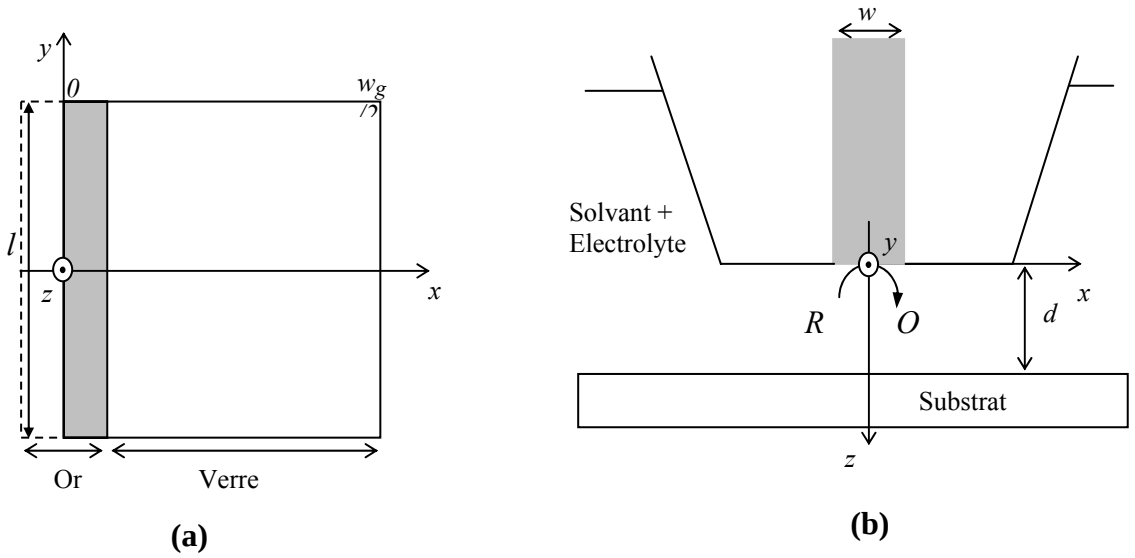


Figure III-1 : représentation schématique de la bande (a) dans le plan (*x*-*y*), (b) dans le plan (*x*-*z*).

On définit *w* comme la largeur de la partie métallique de la bande, w_g correspond à la largeur de l'ensemble métal+verre, *d* désigne, comme dans la partie précédente, la distance

électrode-substrat. La diffusion selon l'axe *y* a été négligée et l'espace le long de l'axe *x* est limité à $w_g/2$ (Figure III-1). Au delà de $x > w_g/2$, la concentration de l'espèce *R* est considérée comme constante et égale à c^*. Dans le cas de l'électrode disque, cette hypothèse s'avère valable pour $w_g \geq 10w$.[133] Du fait de la symétrie, nous avons limité nos calculs à la partie de l'espace telle que x > 0. Une fois le système défini, l'équation de diffusion s'écrit comme suit :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right] \tag{3.2}$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$t = 0 \quad z > 0 \quad -\infty < x < \infty \qquad c = c^* \tag{3.3}$$

$$t > 0 \quad \forall z \qquad x \geq w_g / 2 \qquad c \to c^* \tag{3.4}$$

$$t > 0 \quad z = 0 \qquad |x| > \frac{w}{2} \qquad \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \tag{3.5}$$

$$t > 0 \quad z = 0 \qquad |x| \leq \frac{w}{2} \qquad c = 0 \tag{3.6}$$

$$t > 0 \quad \forall z \quad x = 0 \qquad \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \tag{3.7}$$

$$t > 0 \quad z = d \quad \forall x \qquad \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad \text{cas isolant} \tag{3.8}$$

$$c = c^* \quad \text{cas conducteur} \tag{3.9}$$

On définit ensuite les variables adimensionelles suivantes :

$$T = \frac{4Dt}{w^2} \tag{3.10}$$

$$X = \frac{2x}{w} \tag{3.11}$$

$$Z = \frac{2z}{w} \tag{3.12}$$

$$C = \frac{c}{c^*} \tag{3.13}$$

$$L = \frac{2d}{w} \tag{3.14}$$

$$W_G = \frac{w_g}{w} \tag{3.15}$$

Le courant de la bande, i, s'exprime en fonction des variables expérimentales selon l'équation suivante :

$$i(t) = 2nFDl\int_0^{w/2}\left[\frac{\partial c}{\partial z}\right]_{z=0} dx \tag{3.16}$$

En transformant l'ensemble sous forme adimensionelle, on obtient :

$$I(T) = \frac{i(T)}{nFDlc^*} = 2\int_0^1\left[\frac{\partial C}{\partial Z}\right]_{Z=0} dX \tag{3.17}$$

Nous avons utilisé la méthode de calcul par différences finies appelée ADI (Alternating-Direction Implicit). Cette dernière est couramment utilisée pour résoudre des problèmes de type SECM.[264,265] La méthode que nous avons employée s'inspire de celle historiquement détaillée dans le cas de l'électrode disque.[264] Une description plus complète est présentée en annexe A. Typiquement, on utilise la même grille exponentielle dans les directions x et z. Le calcul utilise NZ points dans la direction z, tandis que NE et NG points sont utilisés respectivement sur la partie métallique et sur la partie en verre.

Le principe de la méthode consiste à utiliser deux équations en différences finies correspondant à deux pas successifs en temps de $\Delta T/2$. Brièvement, entre T et $T + \Delta T/2$, la concentration reste constante en fonction de z et on estime sa variation en fonction de x. Pour le second pas en temps, entre $T + \Delta T/2$ et $T + \Delta T$, on examine la situation inverse, la concentration est supposée constante selon x et sa variation selon z est estimée. On obtient l'évolution temporelle du système par résolution de matrices trigonales par l'algorithme de Thomas. On déduit ensuite le courant par intégration numérique du flux de concentration à travers la partie métallique de l'électrode selon l'équation (3.17). On peut reproduire la même procédure pour chaque valeur de L et ainsi obtenir $I(T)$ pour chaque valeur de la distance de séparation électrode-substrat.

Le problème a été programmé en langage C (Code Warrior package, Austin, TX) en double précision et le programme lancé sur un PC équipé d'un processeur Pentium III.

III.2.2 Résultats et discussion

Afin d'obtenir des résultats convergents et reproductibles pour des longueurs $L < 15$ et des temps maximums $T_{max} = 250$, nous avons utilisé les paramètres suivants : un pas en temps initial $\Delta T = 2{,}5\ 10^{-7}$; un nombre de points le long de l'axe z, NZ = 400 ; NE = 200 points le long de l'axe x pour la partie métallique ; et NG = 200 points toujours pour l'axe x mais sur la partie isolante. Les temps de calculs sont toujours inférieurs à quelques minutes.

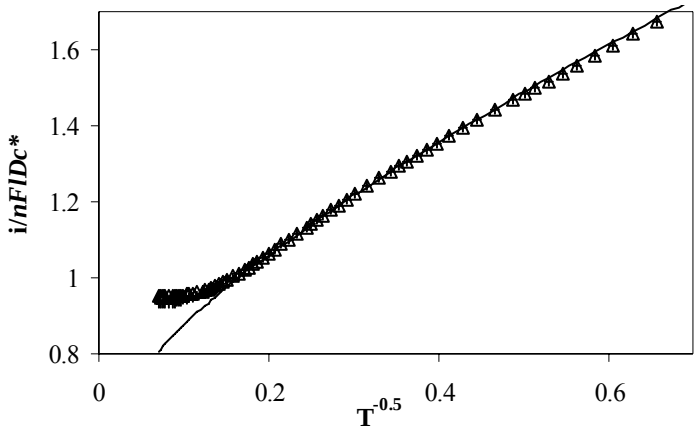


Figure III-2 : comportement aux temps long du courant simulé, i, de l'électrode bande en fonction de $T^{-1/2}=(4Dt/w^2)^{-1/2}$, à longue distance, $L = 2d/w = 15$, pour (+) un conducteur ou (Δ) un isolant. La ligne continue représente l'expression analytique de Szabo (équation 18).

- Distance de séparation électrode-substrat infinie, $L = 15$

Quel que soit le type de substrat, pour des longueurs $L = 2d/w = 15$, nous avons obtenu les mêmes valeurs de $i(T)$ à 2% près. Ainsi, une telle valeur de la distance électrode-substrat normalisée paraît suffisante pour être considérée comme infinie, c'est-à-dire indépendante de la présence du substrat. A une telle distance, on s'attend donc à observer le courant quasi stationnaire de l'électrode bande en solution, c'est-à-dire suivant l'expression (3.1). Les valeurs du coefficient α varient dans la littérature selon le modèle utilisé. La plupart des modèles sont fondés sur une équivalence entre la microbande et la micro-électrode de forme hémicylindrique. Kovac *et al*[256] utilisent l'expression de Delahay[259] pour le courant aux temps infinis pour un hémicylindre et l'équivalence $r = w/\pi$ entre le rayon, r, de l'hémicylindre et la largeur, w, de la bande. Une telle démarche conduit à une valeur de $\alpha = \pi^2$. Des travaux plus récents[257] montrent qu'une relation, $r = w/4$, donne de meilleurs résultats. En utilisant une expression plus précise du courant d'un hémicylindre, et avec la même équivalence, on extrait la valeur $\alpha = 5{,}04$. Si l'on combine les différentes expressions théoriques pour le courant d'un hémicylindre et les différentes équivalences rayon-largeur, on obtient deux nouvelles valeurs de α : 3,11 et 16.[57,260,261] Enfin, Aoki *et al*[258] ont calculé directement le courant à l'infini d'une microbande par la technique de Wiener-Hopf et trouvent : $\alpha = 5{,}02$.

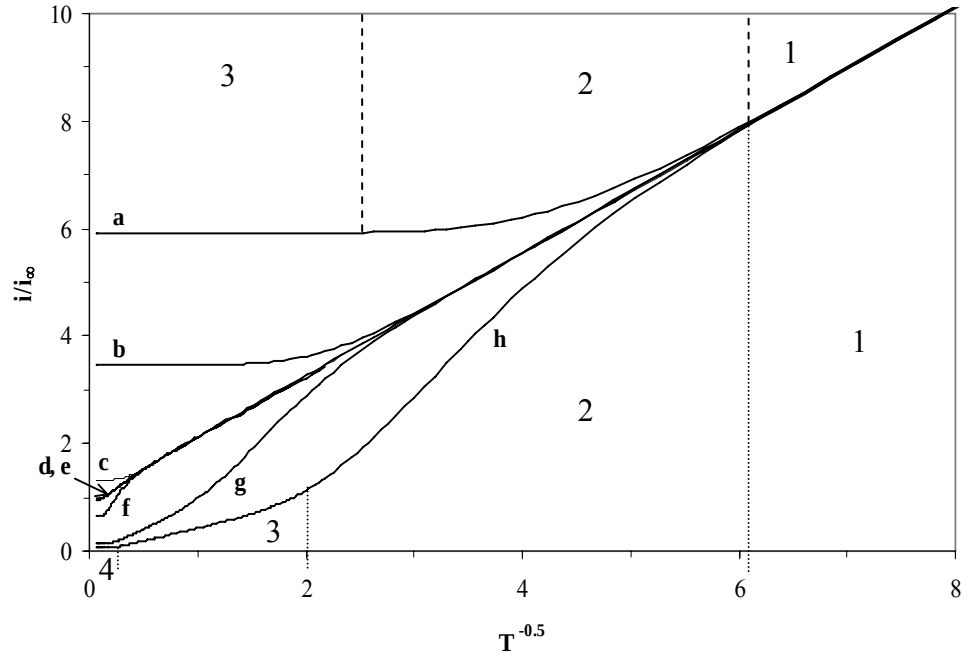


Figure III-3 : courbes simulées i/i_∞ en fonction de $T^{1/2}=(4Dt/w^2)^{-1/2}$ pour différentes valeurs de L. Substrat conducteur : $L = 2d/w$ = 0,4 (a) ; 0,77 (b) ; 4,14 (c) ; 15 (d). Substrat isolant : $L = 2d/w$ = 15 (e) ; 4,14 (f) ; 0,77 (g) ; 0,4 (h). (.....) sépare les différents régimes de courant de la courbe (h). (- - -) sépare les différents régimes de courant de la courbe (a).

L'évolution du courant en fonction du temps pour L = 15 est donnée par la Figure III-2 et la Figure III-3 (courbes d et e) pour les deux types de substrats. Nous avons comparé sur la Figure III-2, nos résultats numériques au modèle de Szabo.[257] Ce dernier donne une bonne description sur l'ensemble du domaine en temps du courant de la micro-bande, à part aux temps courts (T < 1,6). Aux temps longs, ce modèle devient équivalent à l'expression de l'équation (1) avec α = 16, comme proposé par Amatore.[57,260,261] Le modèle de Szabo, représenté sur la Figure III-2 par une ligne pleine découle de l'expansion logarithmique de la couche de diffusion hémicylindrique autour de la bande. Son expression est la suivante :

$$\frac{i(T)}{nFDlc^*} = \frac{\pi e^{-\sqrt{\pi T}/5}}{2\sqrt{\pi T}} + \frac{\pi}{\ln\left[\left(16e^{-\gamma}T\right)^{1/2} + e^{5/3}\right]} \qquad T > 1,6 \qquad (3.18)$$

Le meilleur accord entre nos données et l'équation (18) pour 1,6 < T < 44 a été trouvé pour une valeur de γ de 0,5 au lieu de la valeur proposée de 0,577. Dans la même période de temps, l'équation simple (1) offre un bon accord pour α = 16,8. Aux temps plus longs, les courants simulés présentent une déviation par rapport à la dépendance logarithmique de l'expression de Szabo et tendent vers un courant stationnaire. Cet état stationnaire est la

conséquence directe du confinement choisi dans notre modèle (voir les conditions aux limites 4, 8 et 9). Il reflète le fait que la couche de diffusion ne peut pas s'étendre au delà de la partie isolante de verre entourant la partie métallique de l'électrode. Au cours d'une approche expérimentale, la convection due au mouvement de l'électrode ou la convection naturelle,[57,266] sont susceptibles de provoquer un tel confinement et ainsi justifier le choix de la condition aux limites (4). Ceci expliquerait la valeur plus basse de γ et l'observation d'un état stationnaire. Ce dernier est typiquement atteint pour T ≈ 100 ($t \approx 90$ s si $D = 7\ 10^{-6}$ cm^2/s et $w = 50$ µm).

Les valeurs du courant dans le cas conducteur étant légèrement supérieures (moins de 2%) à celle du cas isolant, nous avons défini i_∞ comme la moyenne des courants infinis dans les deux cas. On obtient $i_\infty = 0{,}942nFDlc$. Nous avons considéré qu'une distance infinie (séparation infinie entre la bande et le substrat) correspondait à $L \geq 15$. Cette notion de distance infinie dans le cas de la bande en configuration SECM correspond à une distance grande en comparaison de la dimension micrométrique (largeur w) de l'électrode, mais pas forcément par rapport à sa longueur qui est bien plus grande. Tous les courants calculés numériquement, ont été normalisés par i_∞. Le flux de masse convectif forcé dû au confinement du modèle peut-être caractérisé par une longueur de convection effective, Λ_{conv},définie de manière à ce que le courant à l'infini de la bande soit donné par l'expression suivante :[57]

$$i_\infty = nFDlc^* w/\Lambda_{\text{conv}} \tag{3.19}$$

conduisant à la valeur suivante de la longueur de convection : $\Lambda_{conv} = 1{,}06w$

Aux temps plus courts, le courant adimensionel $I(T) = i(T) / i_\infty$ présenté dans la Figure III-3 (courbes d et e), varie linéairement avec l'inverse de la racine carrée du temps ($\frac{1}{\sqrt{T}}$), comme prévu par l'équation de Cottrell pour la diffusion plane à une électrode.

- Distances de séparation électrode-substrat finies, $L < 15$.

Pour des valeurs plus petites de $L = 2d/w$, nous avons établi numériquement les valeurs de courant $i(T)$. Certaines d'entre elles sont représentées sous forme adimensionelle $I(T) = \frac{i(T)}{i_\infty}$ dans la Figure III-3 (courbes a, b, c, f, g, h). Aux temps courts, le comportement Cottrell est toujours observé. Pour des temps plus longs, l'influence du substrat se fait sentir avant que le courant stationnaire ne soit atteint dans la situation libre.

La présence du substrat affecte aussi bien la valeur du courant que le temps nécessaire pour atteindre un courant stationnaire.

a) Cas isolant

Dans le cas isolant, le courant tend vers des valeurs limites inférieures à celles sans substrat et un état stationnaire est atteint pour des temps plus courts. Plus L est petit, plus l'état quasi stationnaire est atteint rapidement et plus sa valeur est faible. On distingue quatre régimes différents. Nous avons vu qu'aux temps courts, les courbes suivaient la loi de Cottrell, c'est le premier régime. Pour des temps un peu plus longs, le système entre dans le second régime dû aux premiers effets de la présence du substrat. Lorsque la bande est à une distance d du substrat, il faut un temps t_1 défini par $\sqrt{\pi D t_1} = d$ pour que la couche de diffusion commence à être gênée par la présence du substrat. Ce temps est caractéristique du second régime. On obtient $T_1^{-1/2} \approx 4,5$ pour L = 0,4, qui est une bonne estimation de l'échelle de temps à laquelle le courant quitte le comportement Cottrell. La transition entre le second et le troisième régime s'explique par le passage d'une diffusion, au centre de l'électrode, exclusivement selon z vers une diffusion latérale qui se déploie sur les côtés de l'électrode. Plus spécifiquement, le gradient de concentration selon z devient constant sous le centre de l'électrode du fait de la présence du substrat, alors que, parallèlement, le gradient latéral croit fortement sur les bords de l'électrode. La Figure III-4 montre la variation de la dérivée seconde selon z ($D\partial^2C/\partial z^2$) en fonction de la distance x (en μm) au centre de l'électrode, calculée pour Z = 0,3 et L = 0,4 à différents temps. Pour les temps $T^{-1/2} \approx 2$, cette dernière devient petite devant 1. Ce troisième régime correspond en fait à l'état quasi stationnaire. Finalement, on atteint un véritable état stationnaire lorsque l'influence de la condition aux limites en WG se fait sentir. A chaque fois, la distance L fixe le temps auquel a lieu la transition d'un régime à l'autre, sauf pour l'état stationnaire qui dépend aussi fortement de WG en plus de L. Plus la distance est petite et plus le temps pour diffuser jusqu'au substrat est court, plus la diffusion verticale est gênée rapidement et finalement plus vite on atteint le véritable état stationnaire lié à la taille finie du système.

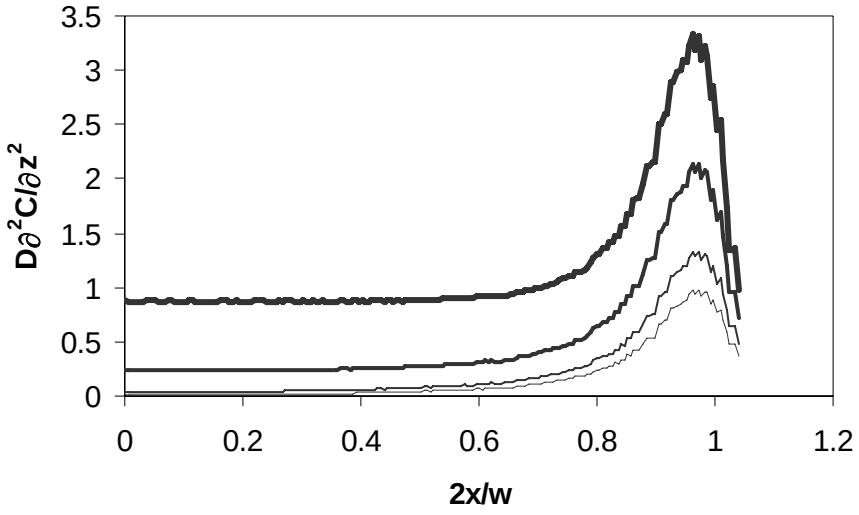


Figure III-4 : dérivée seconde selon *z* de la concentration en $Z = 0,3$ et $L = 0,4$ en fonction de *x* (en μm) pour différents temps $T^{-1/2}=(4Dt/w^2)^{-1/2}$. Par ordre décroissant d'épaisseur de trait, $T^{-1/2}= 2,9 ; 2,5 ; 1,9 ; 1,4$.

b) Cas conducteur

Dans le cas conducteur, le régime stationnaire présente des valeurs de courant plus grandes qu'en l'absence de substrat. Ces courants sont d'autant plus grands que *L* est petit. A nouveau, ce régime est atteint d'autant plus rapidement que l'électrode est proche du substrat. Cette fois-ci, on peut définir trois régimes. On a toujours le régime Cottrell aux temps courts. Le second régime est un régime de transition entre le moment où la présence du substrat se fait sentir et le troisième régime qui correspond à un état stationnaire. On peut définir un temps caractéristique t_2 par $\sqrt{\pi D t_2} = 2d$. Ce dernier correspond au temps nécessaire à la régénération de *O*. C'est donc au bout de ce temps t_2 que la présence d'un conducteur se fait sentir. On trouve $T_2^{-1/2} \approx 3,1$ pour $L = 0,4$ ce qui correspond à peu près à l'échelle de temps pour laquelle on a définitivement quitté le comportement Cottrell pour atteindre l'état stationnaire. Plus l'électrode est proche du substrat et plus la régénération augmente le courant, le courant stationnaire étant cette fois-ci fixé par *L* indépendamment des conditions aux limites sur les côtés. Dans le cas conducteur, l'état stationnaire est atteint plus rapidement car il est indépendant du rayon de l'isolant *WG*.

- Courbes d'approche

Nous avons ensuite établi les courbes d'approche de l'électrode bande en configuration SECM. Pour cela, nous avons calculé pour chaque valeur $L = 2d/w$, le courant $I(L) =$

$i(L)/i_\infty$. où $i(L)$ est le courant stationnaire obtenu à la distance de séparation L. Les courbes pour les deux types de substrats sont présentées sur la Figure III-5.

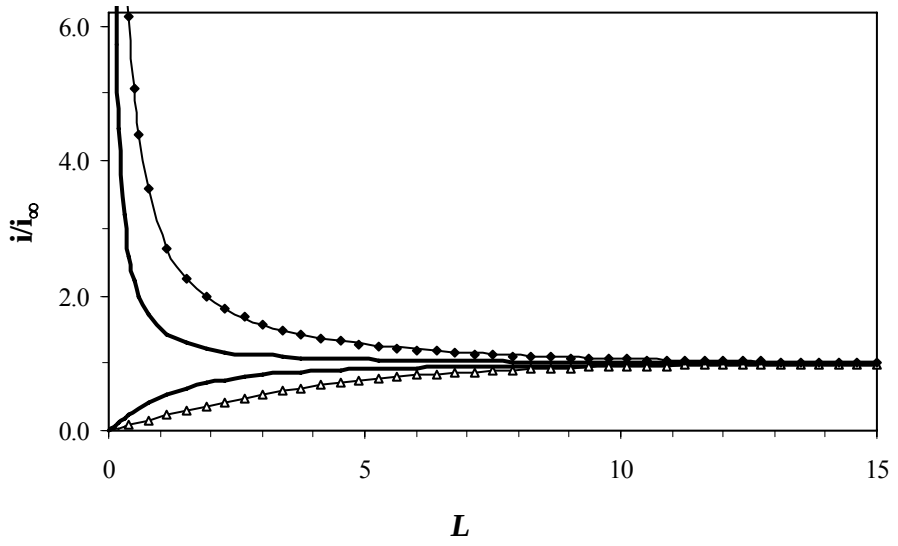


Figure III-5 : courbes d'approche simulées vers un substrat isolant (deux courbes du dessous) ou conducteur (deux courbes du dessus). Courbes d'approche simulées pour la bande : substrat isolant (Δ), substrat conducteur (♦). Courbes analytiques pour la bande (ligne fine) et pour le disque (ligne en gras).

A partir de ces courbes numériques, nous avons établi des expressions analytiques. Nous avons repris les formes fonctionnelles établies dans le cas du disque.[267]

Pour un substrat isolant :

$$I_{isol}(L) = \frac{i_{isol}(L)}{i_\infty} = \frac{1}{A + B/L + C\exp(D/L)} + \frac{E \times L}{F + L} \qquad (3.20)$$

Pour un substrat conducteur :

$$I_{cond}(L) = \frac{i_{cond}(L)}{i_\infty} = A + B/L + C\exp(D/L) \qquad (3.21)$$

Nous avons obtenu dans les deux cas un très bon accord entre nos simulations et les expressions analytiques comme le montre la Figure III-5. Les valeurs des paramètres utilisés sont données dans le tableau 1 pour les cas isolant et conducteur. La forme des expressions employées pour le disque convient donc aussi bien pour la bande. Nous avons pu trouver plusieurs ensembles de solutions donnant un accord avec au maximum 1 % d'erreur.

Substrat	Isolant		Conducteur	
Electrode	Disque[a]	Bande[b]	Disque[a]	Bande[b]
A	0,4572	0,2463	0,7203	1,174
B	1,460	1,077	0,7513	2,021
C	0,4313	0.08396	0,2665	-0,3256
D	-2,351	-13,61	-1,621	-0,4533
E	-0,1454	-2,224		
F	5,577	2,981		

[a] Réf. 267. [b] Erreur relative : 0,4 %.

Tableau III-1 : paramètres des expressions analytiques (3.20) et (3.21) d'une courbe approche d'un isolant et d'un conducteur pour le cas du disque et de la bande.

Nous avons joint à la Figure III-5, les courbes d'approche d'une électrode disque afin de comparer les deux systèmes. La distance normalisée électrode-substrat est $L = 2d/w$ pour la bande et $L = d/a$ pour le disque avec a le rayon du disque. L'influence du substrat se fait sentir pour des valeurs de L bien plus grandes dans le cas de la bande que dans celui du disque. En fait, dans le cas du disque, la couche de diffusion devient rapidement sphérique. L'intersection de cette sphère et du substrat est d'abord un point qui évolue ensuite vers un disque de dimension micrométrique. En revanche, la bande présente une couche de diffusion hémicylindrique. Son intersection avec le substrat est d'abord une ligne puis devient un rectangle avec une dimension millimétrique. Ceci conduit à un effet plus important sur la réponse en courant. Dans le cas conducteur, la régénération devient plus importante et dans le cas isolant, la diffusion est bien plus gênée par la présence du substrat.

III.3 Mesures expérimentales

III.3.1 Solvant et produits

Dans le cadre de la caractérisation d'un substrat isolant ou conducteur par SECM avec une électrode bande, la solution électrolytique que nous avons utilisée est l'eau ultrapure en présence de 0,1 M de NaCl et de 2 à 4,5 mM de ferrocyanure (E^0 = 0,155 V avec

Ag/AgCl). Le potentiel de l'électrode est fixé sur le plateau d'oxydation du ferrocyanure (E = 0,50 V/Ag/AgCl).

III.3.2 Mesures transitoires à distance infinie

La première difficulté rencontrée avec l'électrode bande est d'assurer le parallélisme entre le substrat et la bande. La méthode employée est décrite dans le chapitre 3 dans le cas d'une solution de DMF contenant du phtalonitrile. On se sert des deux électrodes disques représentées sur la Figure III-3 du chapitre 3. Le parallélisme est réalisé à un potentiel de 0,5 V, pour lequel l'oxydation du ferrocyanure est entièrement contrôlée par le transfert de masse. Le rapport i_{disc1} / $i_{\infty,disc1}$ permet, une fois le parallélisme réglé, de connaître la distance qui sépare l'électrode disque (et par conséquent la bande) et le substrat. L'électrode bande est éloignée à une distance $L > 10$ connue. Puis elle est connectée au potentiostat et polarisée au même potentiel que pour les disques (0,5 V). Le chronoampérogramme obtenu dans une solution de $Fe(CN)_6^{4-}$ est présenté dans la Figure III-6 ainsi que la réponse théorique proposée par Szabo *et coll* pour une bande.[257] Nous trouvons un bon accord entre l'expérience et la théorie pour des temps plus courts que 30 s. Nous pouvons, grâce à cet accord et à la connaissance de $w = 55 \pm 2$ µm, extraire la valeur du coefficient de diffusion du ferrocyanure, $D = 6{,}6\ 10^{-6}$ cm^2 s^{-1}. Cette valeur est en assez bon accord avec celle connue pour le ferrocyanure ($D = 7 \times 10^{-6}$ cm^2 s^{-1}).

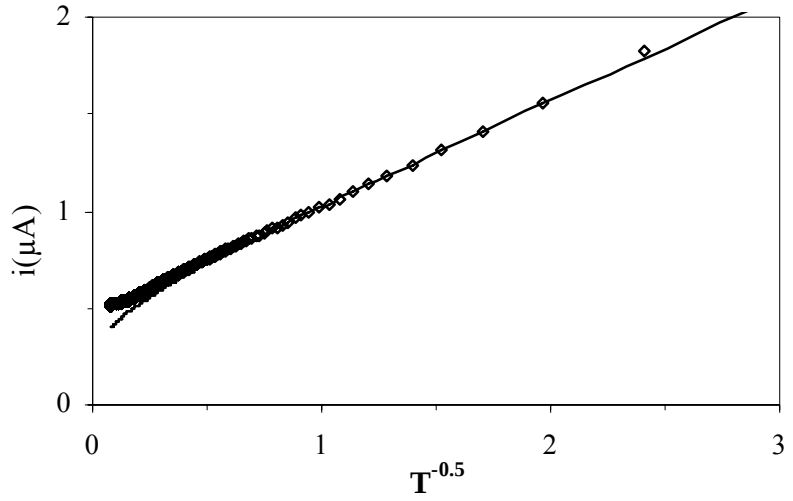


Figure III-6 : chronoampérométrie expérimentale de l'oxydation d'une solution de 2 mM de $Fe(CN)_6^{4-}$ + 0,1 M NaCl, pour une microélectrode bande de w = 55 µm et l = 3,95 mm maintenue à 1 mm du fond de la cellule. Représentation de $i(T)/i_\infty$ en fonction de $T^{-1/2}=(4Dt/w^2)^{-1/2}$. La ligne continue représente l'expression analytique explicitée dans la référence 257.

Pour des temps plus longs, on obtient un état stationnaire. Ce dernier reflète l'influence de la convection naturelle sur le développement de la couche de diffusion hémicylindrique.[57,266] A partir de l'équation (3.18) et de la valeur du courant stationnaire, on peut introduire une longueur effective de convection naturelle selon : $\Lambda_{conv} = 0{,}92w \approx 50$ µm.

Nos simulations, pour $L = 15$, donnent un courant stationnaire correspondant à $\Lambda_{conv} = 1{,}05w$. La condition aux limites (3.4) est à l'origine de l'existence de cet état stationnaire. La convection naturelle qui est isotrope peut être modélisée grossièrement par une surface au-delà de laquelle la concentration du ferrocyanure est c^*. Si l'on remplace l'espace parallélépipédique autour de l'électrode par une sphère centrée sur l'électrode pour lequel la concentration est c^*, on obtient $\Lambda_{conv} = 0{,}92w$ pour un rayon $r_c = 8{,}8\ w/2$. Dans les conditions de nos expériences (vibrations), la convection naturelle présente donc un effet plus important que la limitation de l'espace choisi lors de la simulation numérique.

III.3.3 Courbes d'approche

Après 50 s, nous déplaçons la bande selon z à une vitesse constante de 1 ou 2 µm/s en direction du substrat. Aucune variation du courant n'est observée. La vitesse de déplacement ne provoque pas de convection suffisante pour perturber la mesure.

Les courbes expérimentales obtenues pour un substrat isolant ou conducteur ainsi que les courbes numériques correspondantes sont représentées respectivement sur les Figure III-7 et Figure III-8. Nous avons normalisé les courbes expérimentales par le courant à distance et temps infinis, c'est-à-dire pour $d > 500$ µm et $t > 150$ s, temps pour lesquels le courant est contrôlé par la convection naturelle.

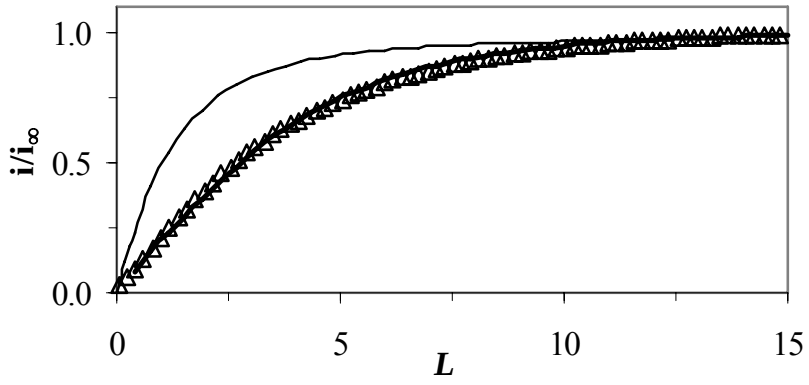


Figure III-7 : courbe d'approche d'une électrode bande pour un substrat isolant. Courbes numériques (—) : ligne en gras pour la bande et ligne fine pour le disque. Courbes expérimentales (Δ) normalisées par i_∞ = 0,51 µA, le courant à t = 200 s, dans une solution : $[Fe(CN)_6^{4-}]$ = 2,0 mM + [NaCl] = 0,1 M.

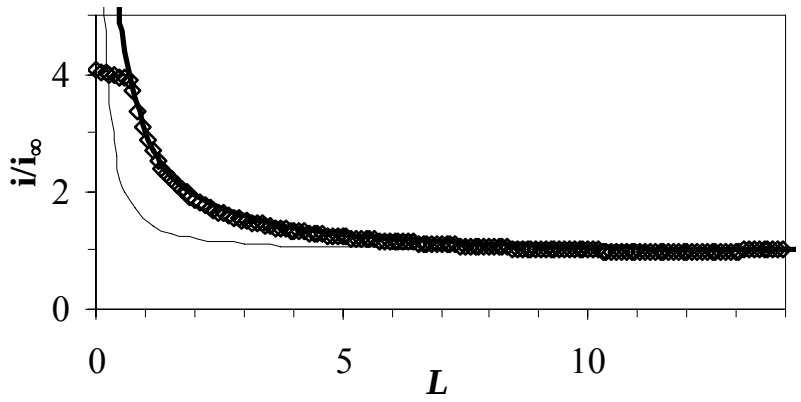


Figure III-8: courbe d'approche d'une électrode bande pour un substrat conducteur. Courbes numériques (—) : ligne en gras pour la bande et ligne fine pour le disque. Courbes expérimentales (Δ) normalisées par i_∞ = 0,97 µA le courant à t = 150 s, dans une solution : $[Fe(CN)_6^{4-}]$ = 3,8 mM + [NaCl] = 0,1 M.

Comme on peut le constater sur la Figure III-7 et la Figure III-8, l'accord entre expériences et simulations numériques est bon. Ainsi que nous l'avons montré dans la partie 2 de ce chapitre, la convection à des vitesses de l'ordre du micron par seconde peut être négligée.
La courbe d'approche sur le substrat conducteur montre qu'il y a un contact physique entre l'électrode bande et ce dernier pour L = 0,65, soit pour d = 18 µm. Ceci se traduit par la séparation entre la courbe expérimentale et la simulation sur la Figure III-8. Comme dans le cas d'une électrode disque, les éventuelles imperfections de fabrication et les défauts de parallélisme se traduisent par un contact pour des distances non nulles. La valeur de 18 µm

trouvée pour cette distance correspond à 0,25 % de la longueur totale de la bande, ce qui, en définitive, est extrêmement petit. Cela correspondrait dans le cas d'un disque de RG = 10, à une approche sans contact physique avec le substrat jusqu'à des valeurs de L aussi petites que 0,025.

III.4 Conclusion

Les simulations du comportement d'une micro-électrode bande dans la configuration SECM peuvent être conduites à l'aide du même formalisme que celui utilisé dans le cas du disque. Elles permettent de prévoir les courbes d'approche d'un substrat isolant ou conducteur. Les simulations rendent compte de l'état quasi stationnaire prévu, mais ce dernier fini par devenir stationnaire aux temps les plus longs. Ceci s'explique par les conditions aux limites utilisées pour le calcul qui imposent une limitation au développement de la couche de diffusion hémicylindrique au-delà de la partie isolante de l'électrode. L'expérience montre que la convection naturelle limite, elle aussi, l'expansion de la couche de diffusion autour de l'électrode, ce qui se traduit également par l'apparition d'un état stationnaire aux temps longs. Finalement, la micro-électrode bande peut être utilisée de la même manière que les électrodes disques généralement employées. Les courbes d'approche d'un isolant comme d'un conducteur obtenues par calcul numérique s'ajustent très bien avec les courbes expérimentales. L'électrode bande présente l'avantage d'une plus grande sensibilité et d'une longueur ajustable.

Chapitre 3

DIFFERENTES MODIFICATIONS EXPERIMENTALES

I Introduction

Nous avons présenté dans le chapitre 1 différentes méthodes physiques et chimiques permettant de modifier la surface de matériaux fluorés. Pour les modifications de surface localisées, nous utilisons au laboratoire des micro-électrodes disques,[182] afin de générer un radical anion susceptible de réduire la surface du PTFE et former un disque carboné. Dans ce chapitre, nous montrerons que cette technique peut être étendue à des verres fluorés et permet également de former des motifs de formes différentes.

Avant de présenter les méthodes de modifications localisées, nous caractériserons par des mesures d'angles de contact la modification de surface du PTFE et des verres fluorés réduits par une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide.

Dans le chapitre 2, nous avons détaillé l'effet de la vitesse d'une électrode balayant la surface d'un échantillon sur le courant mesuré et étudié également la réponse électrochimique d'une micro-électrode bande. Ces deux techniques permettent de modifier des surfaces fluorées et de former des « traits » de quelques millimètres de long pour une centaine de microns de large. Nous présentons dans ce qui suit le protocole expérimental de ces deux approches et les résultats obtenus avec le PTFE et les verres fluorés.

II Échantillons

II.1 PTFE

Les premiers travaux du laboratoire sur la modification localisée de surfaces fluorées ont été réalisés sur du PTFE. Les plaques de PTFE que nous utilisons sont fabriquées par Goodfellow. Elles font 3 mm d'épaisseur et sont découpées en disques d'environ 2 cm de diamètres. Ces derniers sont ensuite polis sur plateau de polisseuse avec un papier abrasif

(P4000, Presi) puis sur un velours jusqu'à obtenir une surface miroir. L'échantillon obtenu est rincé à l'acétone sous ultrasons pendant 5 min puis séché au four à 80 °C toute la nuit.
L'état de surface de plaques de PTFE brut présente, sauf traitement particulier, une rugosité importante et même des défauts de planéité. Pour améliorer l'état de surface, nous polissons les plaques manuellement. Néanmoins, il reste le plus souvent des rayures ainsi que des rugosités de l'ordre du micron.
Nous avons testé un traitement thermique sous presse. Cette technique permet d'obtenir des surfaces lisses optiquement et donc propres à être utilisées pour des mesures d'angles de contact,[4,19,31] Nous avons cependant rencontré des problèmes pour la modification localisée du PTFE sur des échantillons préparés par cette technique. En effet, le caractère amorphe du PTFE est alors modifié et les chaînes polymères tendent à s'aligner. On obtient des résultats similaires lorsqu'on polit de façon anisotrope la surface du PTFE. Le résultat est gênant, car il crée une direction préférentielle pour la diffusion de la modification.
Devant notre échec à améliorer de façon satisfaisante l'état de surface du PTFE, nous sommes passés à des substrats de verre silanisés par des molécules perfluorés. Ces derniers ont une rugosité limitée à quelques nanomètres et assurent une bonne planéité. Le PTFE offre néanmoins la possibilité d'une modification plus profonde (un peu moins d'un micron) qui permet notamment un assemblage plus résistant[80] et une surface d'adsorption vis-à-vis des hydrocarbures comparable à celle du graphite.[61]

II.2 Verres silanisés

Nous avons utilisé deux types de verre silanisé, l'un est fabriqué au laboratoire, l'autre a été fabriqué par Saint Gobain et fait l'objet d'un brevet (Patents N° US 6,340,502 B1 et N° US 6,451,432 B1)

- Verres greffés au laboratoire

La méthode que nous avons utilisée pour silaniser des groupements fluorés sur une surface de verre s'inspire de différents protocoles trouvés dans la littérature.[268-269]
Les échantillons de verre utilisés sont des lames de microscope. Celles-ci sont nettoyées dans un premier temps dans de l'acétone sous ultrasons puis dans du propan-1ol chauffé (au reflux) et, enfin, dans un mélange piranha (1/3 d'eau oxygénée, 2/3 d'acide sulfurique) chauffé à 100-150 °C pendant quelques minutes. Les lames, une fois nettoyées, sont placées dans une cellule hermétiquement close dans laquelle se trouve un flacon ouvert de 1H,1H,2H,2H-perfluorodécyltrichlorosilane (97 %). La cellule est placée dans une étuve

pendant 2 heures (110 °C). La Figure II-1 décrit le mécanisme de greffage. Les chaînes sont susceptibles de se greffer sur un ou plusieurs groupements silanol de la surface de verre et de s'associer par des ponts siloxane entre eux. Chapitre d'équation 3 Section 2

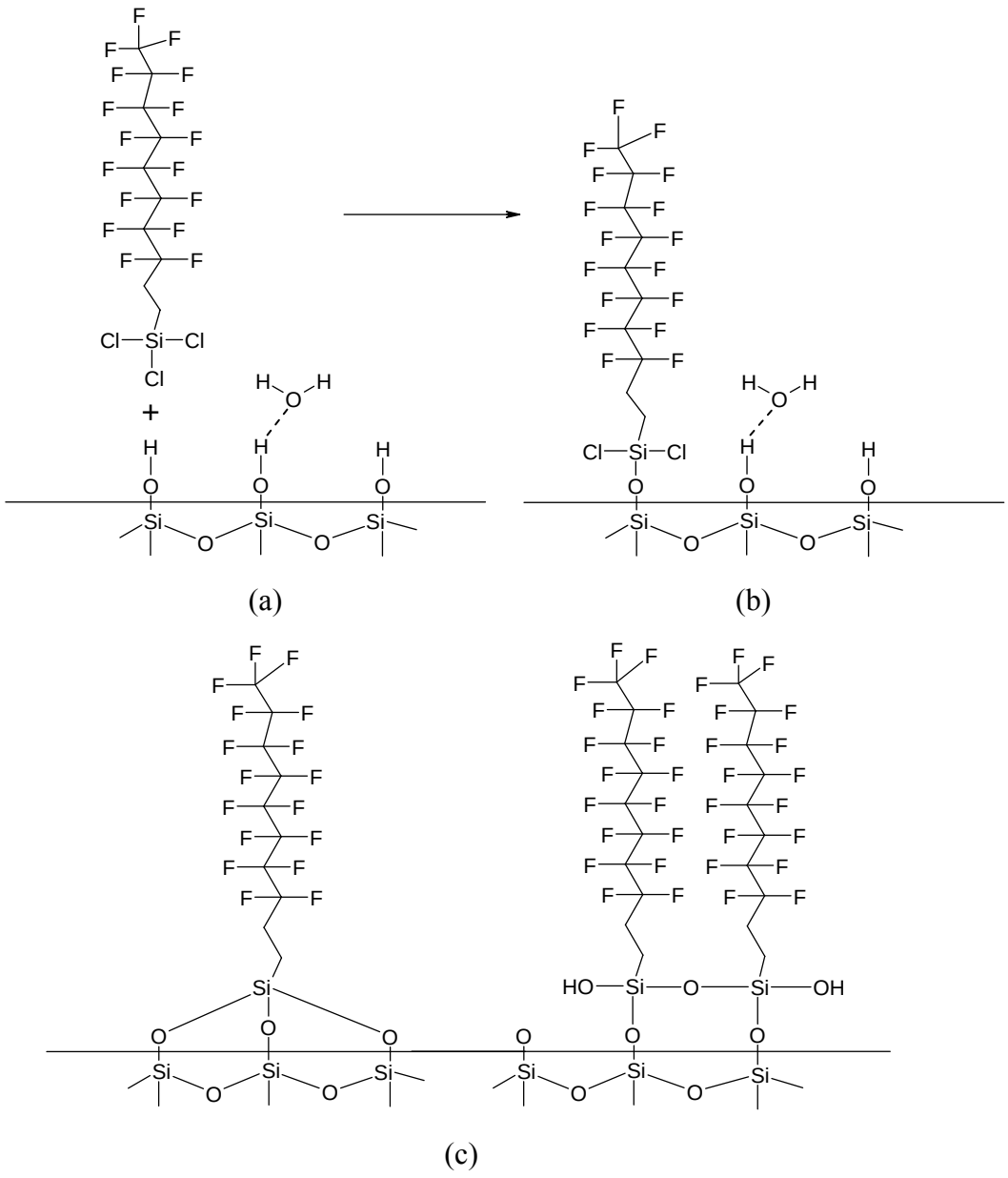


Figure II-1 : mécanisme de greffage de chaînes carbonées fluorées sur une lame de verre de microscope.

- Verre Saint Gobain.

Saint Gobain a mis au point des verres fluorés afin d'obtenir des surfaces très hydrophobes utilisées pour la fabrication de pare-brise de voiture.

La molécule greffée –en solution dans ce cas– sur le verre est un silane de formule $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$. Le mécanisme est similaire à celui décrit précédemment

(Figure II-1) avec des groupements éthoxy (O-C_2H_5 = OEt) à la place des chlores. La principale différence est que, contrairement au chlore, les groupements éthoxy peuvent rester liés au silane. La Figure II-2 montre les différentes structures possibles des verres greffés Saint Gobain déduites des informations à notre disposition : (a) tous les groupements éthoxys restent liés au silane ; (b) une ou plusieurs liaisons peuvent se former avec les chaînes voisines ; (c) le silane se lie à plusieurs groupements silanol de la surface du verre.

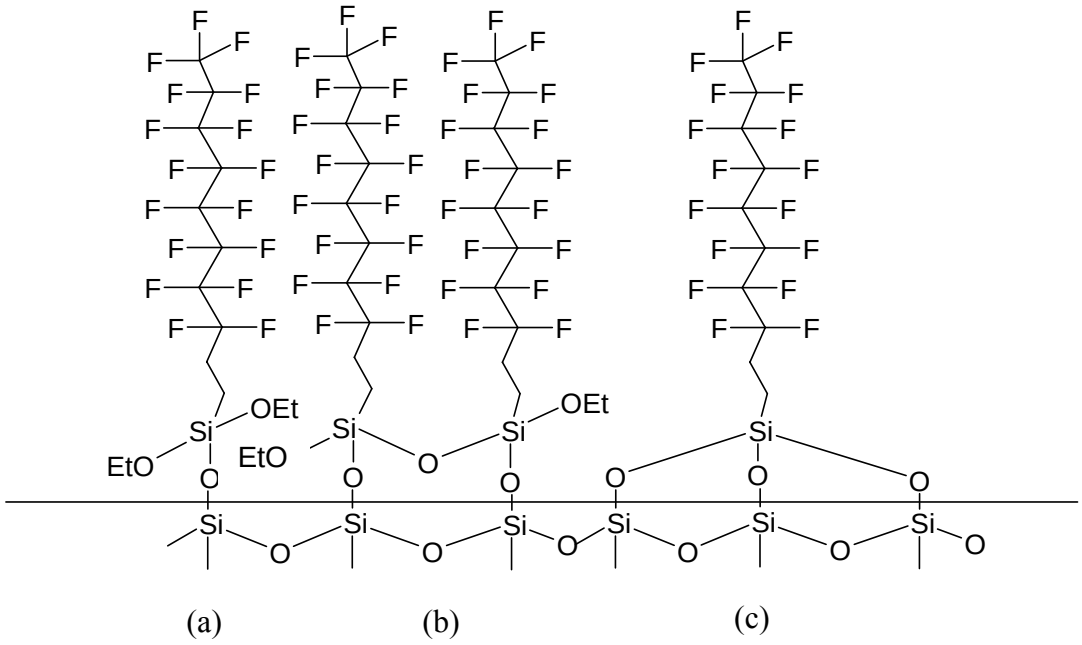


Figure II-2 : échantillon Saint Gobain. Configuration des chaînes fluorées greffées sur du verre.

III Méthodes de modification

III.1 Modification par les électrons solvatés dans l'ammoniac liquide

III.1.1 Introduction

La mesure des angles de contact de différents liquides permet d'évaluer l'impact du traitement sur la tension de surface des solides étudiés. Comme les dispositifs de mesure classiques des angles de contact nécessitent de déposer des gouttes de diamètres de l'ordre du millimètre (quelques microlitres), il est impossible de mesurer des angles sur des surfaces modifiées localement de quelques centaines de microns. Pour obtenir des zones

modifiées de tailles suffisantes pour la mesure des angles de contact, nous avons utilisé comme réducteur une solution d'électrons solvatés dans l'ammoniac liquide. L'électron solvaté dans l'ammoniac liquide est le réducteur chimique le plus fort. Nous avons vu, dans le chapitre 1, les effets de ce type de solution sur les surfaces de polymères fluorés. Ce traitement est rapide et efficace pour traiter l'ensemble de la surface de l'échantillon. Si on mesure l'angle de contact d'un liquide donné sur une surface réduite par cette méthode, on obtient *a priori* la valeur la plus petite que peut prendre cet angle sur une surface fluorée réduite chimiquement.

Nous avons également utilisé les solutions d'électron solvaté dans l'ammoniac liquide comme moyen de traiter toute la surface à l'exception d'une partie masquée par un cache. Les moyens que nous avons utilisés sont rudimentaires. Ils nous ont néanmoins permis de réaliser des traits non traités de 1 à 2 mm de large sur une surface entièrement traitée. Pour cela, nous avons découpé des bandes de cuivre autocollantes que nous avons fixées sur l'échantillon avant de le plonger dans une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide. Nous avons également réalisé des échantillons avec des traits réduits de tailles identiques par le même procédé, à l'aide de deux caches couvrant entièrement la surface sauf au niveau du trait.

Nous ne présentons ici que les résultats avec l'ion sodium obtenus par dissolution de sodium métallique dans de l'ammoniac liquide. Section d'équation (suivante)

III.1.2 Angle de contact

III.1.2.1 Introduction

Nous avons mesuré les angles de contact θ et $\tilde{\theta}$ respectivement sur les surfaces fluorées non modifiées et modifiées par une solution de sodium dans l'ammoniac liquide et ainsi évalué expérimentalement la variation du travail d'adhésion, ε, c'est-à-dire la différence $\varepsilon = \gamma\cos\tilde{\theta} - \gamma\cos\theta$. ε dépend du liquide choisi et permet d'évaluer quantitativement le contraste de mouillage lié au traitement dans l'ammoniac liquide pour chacun de ces liquides et pour les différents types de surfaces traitées.

Nous avons également calculé la variation de la tension superficielle du solide liée au traitement : $\Delta\gamma_{SV} = \tilde{\gamma}_{SV} - \gamma_{SV}$. Cette variation ne dépend *a priori* que du solide et de la force du traitement. Contrairement au travail d'adhésion, $\gamma\cos\theta$, il est impossible de déterminer directement la tension de surface à partir des données expérimentales sans faire appel à un modèle.

Nous avons montré dans le chapitre 1, que le calcul de la tension superficielle du solide nécessite, pour s'assurer de sa validité, de réunir un certain nombre de conditions sur la nature du liquide et du solide qui, nous allons le voir, ne sont pas toujours remplies dans nos systèmes.

III.1.2.2 Mesures expérimentales

III.1.2.2.1 Liquides

Nous avons utilisé deux séries de liquides pour nos mesures d'angle de contact.

La première série comprend les liquides employés pour les expériences sur la déformation de la ligne triple présentées dans le chapitre 4. Il s'agit d'un liquide non polaire, le tricrésyle phosphate, TCP (Aldrich, tech., 90 %, mélange d'isomères) et de deux liquides polaires, l'eau et le 1-décanol. Les tensions superficielles du 1-décanol et du TCP ont été mesurées par la technique de Wilhelmy. Les mesures pour le TCP sont parfaitement en accord avec la littérature[4], mais en revanche nos mesures de tensions superficielles pour le 1-décanol sont légèrement plus faibles que la valeur attendue (voir Tableau III-1).

La seconde série de liquides comprend deux alcanes, l'heptane et le dodécane, un éther, le dibutyléther, du disulfure de carbone et deux molécules polaires, un alcool, le cyclohexanol, et le diiodométhane. Pour ces liquides, nous avons utilisé les valeurs de tensions superficielles données par la littérature.[4,31]

III.1.2.2.2 Dispositif expérimental

Nous avons mesuré les angles de contact pour la première série de liquides sur un montage à l'Ecole des mines (montage 1). Ce dernier est similaire au montage décrit dans le chapitre 1 (Figure I-3 et Figure I-4). Une goutte de quelques microlitres est déposée à l'aide d'une seringue qui permet d'obtenir des mesures avançantes et reculantes. Le piston de la seringue est contrôlé par une vis micrométrique afin de gonfler ou dégonfler très lentement la goutte. L'image de la goutte est ensuite projetée sur une feuille de format A3. Les angles sont relevés à la main et mesurés à l'aide d'une règle et d'un rapporteur. Pour chaque mesure, on détermine les angles de chaque côté de la goutte et on calcule la moyenne pour compenser un éventuel défaut d'horizontalité.

Nous avons mesuré les angles de contact de la seconde série de liquides avec un montage du laboratoire (montage 2). Les images des gouttes ne sont plus projetées sur écran, mais directement observées par un stéréomicroscope placé en incidence rasante par rapport à l'échantillon. Pour chaque goutte, des photographies numériques sont prises et ensuite analysées par ordinateur.

III.1.2.2.3 PTFE

a) Introduction

Les échantillons de PTFE préparés au laboratoire présentent un état de surface physique irrégulier, mais montrent en revanche une grande homogénéité chimique. Nous présentons dans ce qui suit une analyse des conséquences de cet état de surface sur la mesure des angles de contact par rapport aux données expérimentales connues sur le PTFE non traité.[31] Nous avons également étudié le cas de la surface traitée sur laquelle les mesures sont très délicates.

b) Surface non traitée

Nous avons mesuré les angles de contact (montage 1) pour les liquides de la première série à l'exception de l'eau, sur un échantillon de PTFE préparé comme indiqué en début de chapitre. Nous avons également mesuré les angles de contact (montage 2) de l'eau, du cyclohexanol, du dodécane et du diiodométhane sur un second échantillon préparé de manière identique. Nous avons vérifié que nous obtenions des mesures – pour le TCP et le 1-décanol sur le second échantillon – cohérentes avec celles du premier échantillon. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-1.

Liquides	γ (mN m^{-1})	$\theta^{(a)} \pm \Delta\theta$		$N^{(b)}$		$\theta_L{}^{(c)}$	$\gamma\cos\theta$ (mN m^{-1})		γ_{SV} (m Nm^{-1})	
		A$^{(d)}$	R$^{(e)}$	A$^{(d)}$	R$^{(e)}$	A$^{(d)}$	E$^{(f)}$	L$^{(g)}$	E$^{(f)}$	L$^{(g)}$
Eau	72,6	115° ± 5°		6		108°	-31,2 ± 5,6	-22,4	14,4 ± 2,5	18,3 ± 1
Diiodométhane	50,8	85,5° ± 2,0°		4		88°	3,8 ± 1,6	1,7	18,5 ± 2,1	17,3 ± 1
TCP	40,9	64° ± 4°	47,5° ± 1,5°	21	6	75°	17,6 ± 2,8	10,6	22,5 ± 1,8	18,4 ± 1,0
Cyclohexanol	34,4	53° ± 10°		10		66°$^{(h)}$	20,9	14	22,8 ± 3,5	
1-décanol	27,9/28,5$^{(i)}$	44.0° ± 3,5°	17,5° ± 3°	14	6	54°$^{(h)}$	20,0 ± 1,2	16,5	20,7 ± 1,0	
Dodécane	25,4	34° ± 2°		6		42,7°	21,1	18,7	21,3 ± 0,4	19,2 ± 1,0

Tableau III-1 : mesures des angles de contact sur nos échantillons de PTFE pour différents liquides. Les tensions superficielles solide/vapeur, γ_{SV}, sont évaluée à partir de l'équation d'état (3.1). **(a)** angles expérimentaux. **(b)** nombre de mesures effectuées. **(c)** angles de contact de la littérature sur une surface de PTFE lisse.[4,31] **(d)** angle avançant ; **(e)** angle reculant. Travail d'adhésion, $\gamma\cos(\theta)$, évalué à l'aide des angles : **(f)** expérimentaux ; **(g)** de la littérature. **(h)** angles calculés à partir de l'équation d'état (3.1) et une énergie de surface de 18 mN m^{-1}. γ tension superficielle du liquide test employé. **(i)** dans tous les calculs sur le 1-décanol, nous avons utilisé la valeur 27.9 mN m^{-1} mesurée au laboratoire.

Les valeurs indiquées sont les moyennes et les écarts types sur l'ensemble des mesures effectuées pour un liquide donné. Si nous considérons que les mesures d'angles suivent une loi normale, la valeur moyenne des angles de contact présentée dans le tableau est précise à ± 1,5° avec un taux de confiance de 95 %. Dans le cas de l'eau et du cyclohexanol, la précision est beaucoup plus faible, c'est-à-dire de l'ordre de 3,5 et 5° respectivement. On peut faire un certain nombre de remarques à partir de ces résultats :

- l'angle de contact de l'eau présente une valeur supérieure à celle attendue (environ 7°). Les angles de contact mesurés de tous les autres liquides sont inférieurs de manière significative (environ 10°) aux mesures de la littérature.[4,31] Ces différences systématiques peuvent s'expliquer par la rugosité de la surface de l'échantillon. En effet, d'après la loi de Wenzel, l'angle apparent d'une surface rugueuse est plus petit que l'angle de Young si ce dernier est inférieur à 90° et plus important dans le cas inverse (voir relation (1.13) du chapitre 1) ;
- même si les écarts types ne sont pas tous significatifs, car pour certains liquides le nombre de mesures est faible, l'angle de contact pour un liquide donné varie beaucoup d'une mesure à l'autre ;

- l'hystérésis mesurée pour le TCP et le 1-décanol est de 17° et 27° respectivement.

La qualité de la préparation explique ces résultats. En effet, le polissage manuel est une opération délicate et il est impossible d'obtenir une qualité physique de surface similaire à celle obtenue avec une presse à chaud. L'échantillon présente donc une certaine rugosité qui elle-même peut varier d'une zone de mesure à l'autre. Les angles de contact mesurés ne sont pas des angles à l'équilibre et sont donc différents des angles du modèle de Wenzel ou de Cassie-Baxter (θ^*).

Le comportement de l'angle à l'équilibre, θ^*, peut être modélisé de la manière suivante (Figure III-1) :

Si le liquide est mouillant sur la surface considérée, $\theta_0 < 90°$, on définit un angle critique θ_c tel que :

Pour $0 < \theta^* < \theta_c$, le liquide est suffisamment mouillant pour être piégé dans les creux de la rugosité et l'angle apparent est déterminé par le modèle de Cassie-Baxter où les deux phases de chimie différentes sont le solide et le liquide. On a alors : $\cos\theta^* = 1 - \Phi_S + \Phi_S \cos\theta_0$ (voir relation (1.14) du chapitre 1) où Φ_S est la portion de surface occupée par le solide. L'angle critique est défini en fonction de Φ_S par la relation : $\cos\theta_c = \frac{1-\Phi_S}{r-\Phi_S}$ (voir relation (1.15)).

Pour $\theta_c < \theta^* < 90°$, l'angle apparent est contrôlé par la rugosité de la surface et suit la loi de Wenzel : $\cos\theta^* = r\cos\theta_0$ où θ_0 est l'angle de Young local et r est la rugosité.

Si le liquide est non mouillant sur la surface considérée, $\theta_0 > 90°$, on définit un angle critique θ_c' tel que :

Pour $90° < \theta^* < \theta_c'$, l'angle apparent suit la loi de Wenzel.

Pour $\theta_c' < \theta^* < 180°$, l'angle apparent suit le modèle de Cassie-Baxter où les deux phases sont le solide et l'air piégé dans la rugosité. On a alors : $\cos\theta^* = -1 + \Phi_S + \Phi_S \cos\theta_0$ (voir relation (1.16) du chapitre 1) et $\cos\theta_c' = \frac{\Phi_S - 1}{r - \Phi_S}$ (voir relation (1.17) du chapitre 1).

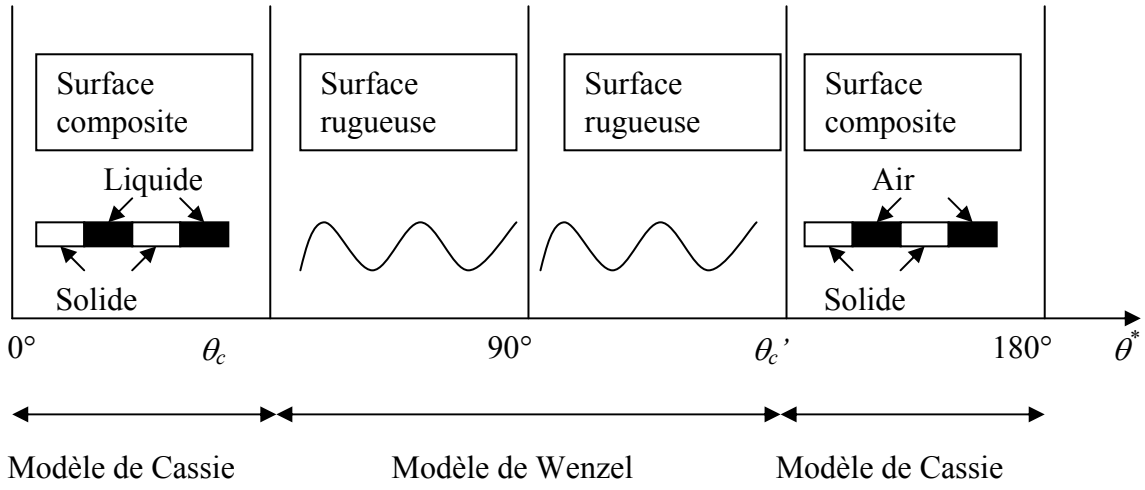


Figure III-1 : modélisation de la surface : passage d'une surface composite à une surface rugueuse en fonction de l'angle θ^*.

Pour chacun des liquides du Tableau III-1, nous avons essayé de déterminer quel modèle permettait d'interpréter les mesures expérimentales obtenues. Nous avons fait l'hypothèse que l'angle de contact avançant mesuré était une bonne estimation de l'angle de contact à l'équilibre thermodynamique $\theta_a = \theta^*$.

Nous avons estimé la rugosité pour chacun des liquides à partir de l'expression $r = \frac{\cos\theta_a}{\cos\theta_L}$ où θ_L[4,31] est l'angle de contact de la littérature, obtenu à partir d'une surface de PTFE lisse (on peut considérer qu'il s'agit de l'angle de Young) et θ_a l'angle mesuré avançant. Cette estimation n'est valable que dans le cadre de l'hypothèse $\theta_a = \theta^*$ et si les angles de contact mesurés suivent une loi de Wenzel, c'est-à-dire si la surface est rugueuse, mais pas composite. De la même manière, nous avons estimé la fraction de solide occupée, Φ_S, pour chacun des liquides, par l'expression $\Phi_S = \frac{\cos\theta_a - 1}{\cos\theta_L - 1}$ pour $\theta_L < 90°$ et $\Phi_S = \frac{\cos\theta_a + 1}{\cos\theta_L + 1}$ pour $\theta_L > 90°$ où θ_L[4,31] est l'angle de contact de la littérature, obtenu à partir d'une surface de PTFE lisse (on peut considérer qu'il s'agit de l'angle de Young) et θ_a l'angle mesuré avançant. Cette estimation n'est valable que si $\theta_a = \theta^*$ et si les angles de contact mesurés suivent le modèle de Cassie-Baxter, c'est-à-dire que la surface est composite (liquide/solide pour $\theta_L < 90°$ et air/solide pour $\theta_L > 90°$). Les résultats obtenus dans le cadre de ces deux hypothèses (Wenzel et Cassie-Baxter) sont présentés dans le Tableau III-2.

	θ_a (a)	θ_L (b)	$\frac{\cos\theta_a}{\cos\theta_L}$ (c)	$\frac{\cos\theta_a - 1}{\cos\theta_L - 1}$ (d) ou $\frac{\cos\theta_a + 1}{\cos\theta_L + 1}$ (e)
Dodécane	34°	42,7°	1,1	0,64
1-Décanol	44°	54,1°	1,2	0,69
Hexanol	53°	63,1°	1,3	0,72
TCP	64°	75°	1,7	0,77
Diiodométhane	85,5°	88°	2,2	0,96
Eau	115°	108°	1,4	0,82

Tableau III-2 : estimation de la rugosité et de la fraction de surface solide occupée par les modèles de Wenzel et Cassie-Baxter.**(a)** angles de contact avançant de différents liquides sur nos échantillons de PTFE. **(b)** angles de contact d'une surface lisse de PTFE donnés dans la littérature pour ces mêmes liquides. **(c)** estimation de la rugosité dans l'hypothèse où le modèle de Wenzel est vérifié. (**d**, **e**) estimation de la fraction de surface solide occupée dans l'hypothèse où le modèle de Cassie-Baxter est vérifié pour **(d)** $\theta_L < 90°$. **(e)** $\theta_L > 90°$, cas de l'eau.

La Figure III-2 représente les mesures d'angles de contact avançants en fonction des angles de contact de la littérature pour du PTFE lisse. A l'aide de cette figure, nous avons déterminé deux cas pour lesquels les données expérimentales du Tableau III-2 peuvent être reproduites par les modèles que nous venons de décrire :

- tous les liquides sauf le diiodométhane suivent une loi de Cassie-Baxter avec une fraction de surface occupée par le solide $\Phi_S = 0,74$. Le diiodométhane suit une loi de Wenzel avec $r \approx 2,2$. L'angle de Young (θ_L) du diiodométhane est très proche de 90°. Ceci a pour conséquence qu'une erreur minime sur la mesure de l'angle de contact ($\Delta\theta = 1°$) génère une grande erreur sur la détermination de la rugosité ($\Delta r = 1$). Dans cette situation, on ne peut conclure sur la valeur réelle de la rugosité. Les angles critiques calculés dans ce cas sont : $\theta_c = 80°$ et $\theta'_c = 100°$.
- en plus du diiodométhane, le TCP et l'eau sont décrits par le modèle de Wenzel avec une rugosité comprise entre 1,4 et 1,8. Les autres liquides suivent la même loi de Cassie-Baxter que dans le premier cas. Dans cette situation, $\theta_c = 67°$ et $\theta'_c = 113°$.

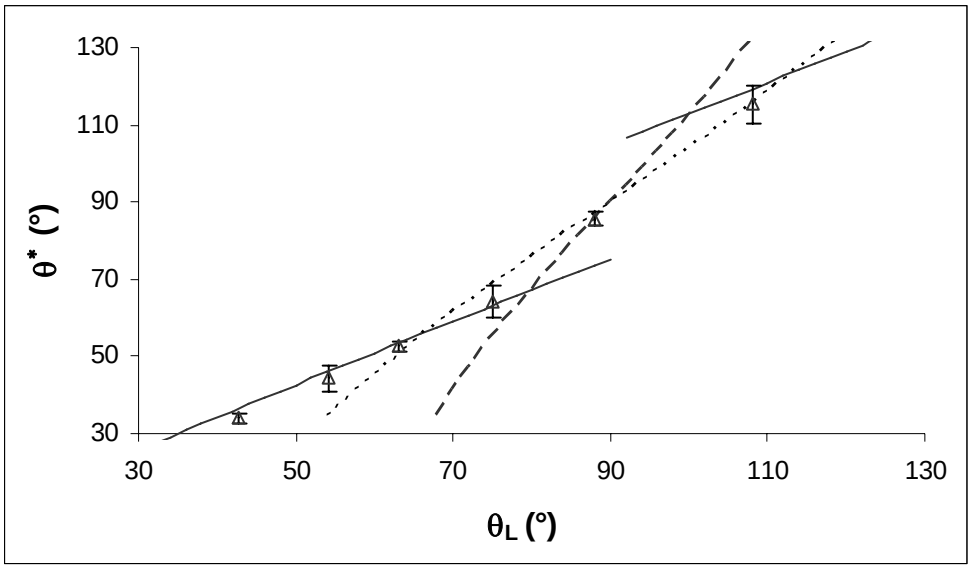


Figure III-2 : (ς) angles de contact avançant sur nos échantillons en fonction des angles de contact de la littérature sur une surface lisse. Courbe continue à gauche, modèle de Cassie-Baxter pour une surface composite solide/liquide. Courbe continue de droite, modèle de Cassie-Baxter pour surface composite solide/air. On a dans les deux cas Φ_S = 0,74. **(— —)** Modèle de Wenzel avec r = 2,2. **(- - - - -)** modèle de Wenzel avec r = 1,4.

Si nous tenons compte de l'ensemble des résultats et des erreurs de mesures, le TCP et l'eau sont tous les deux proches de la transition entre surface rugueuse et surface composite. Les rugosités évaluées pour chacun d'entre eux sont plus proches de la rugosité réelle que celle évaluée pour le diiodométhane qui paraît surestimée.

Quel que soit le cas, les angles de contact avançants de tous les liquides, à l'exception du diiodométhane, peuvent être modélisés par le modèle de Cassie-Baxter avec Φ_S = 0,74 et une erreur inférieure à 6 %.

Si nous considérons les liquides donnant des angles de contact sur surface lisse inférieurs à 90°, la surface composite est constituée d'environ 25 % de matériau de haute énergie et 75 % de matériau de basse énergie. On peut montrer que l'angle avançant a tendance à s'approcher de l'angle de Young de la surface de basse énergie et l'angle reculant de l'angle de Young de la surface de haute énergie. L'angle avançant, du fait de son affinité pour la fraction de surface majoritaire, est proche de l'angle d'équilibre (θ^*) au contraire de l'angle reculant qui en est éloigné. Ceci explique la valeur très basse (17,5°) de l'angle reculant du 1-décanol. Un raisonnement analogue pour les liquides d'angle de contact supérieur à 90° montre que l'angle avançant est le choix le plus judicieux si on souhaite mesurer un angle proche de l'angle d'équilibre. Notre hypothèse initiale, qui consistait à utiliser l'angle avançant, se justifie donc pour modéliser une surface composite.

Pour les angles qui suivent le modèle de Wenzel, il est plus délicat d'utiliser l'angle avançant, car l'hystérésis d'une surface rugueuse est plus importante que celle d'une surface composite (pour une fraction de surface occupée par le solide de l'ordre de 25 %) mais surtout, l'angle avançant est *a priori* plus éloigné de l'angle thermodynamique du modèle de Wenzel qu'il ne l'est de l'angle de Cassie-Baxter pour une surface composite (toujours dans les mêmes proportions).

Nous avons estimé la tension de surface solide/vapeur de nos échantillons de PTFE à partir de l'équation d'état : [31]

$$\gamma \cos\theta = -\gamma + 2(1-\beta(\gamma-\gamma_{SV})^2)\sqrt{\gamma_{SV}\gamma} \qquad (3.1)$$

en prenant comme paramètre $\beta = 10{,}57\ 10^{-5}$ (voir chapitre 1).

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-1. Nous avons introduit dans le chapitre 1 plusieurs méthodes de calcul de la tension de surface d'un solide. Avec le modèle choisi, la tension de surface solide/vapeur moyenne calculée sur un ensemble de 18 liquides[31] est égale à $\gamma_{SV}^{L} = 17{,}8 \pm 1$ mN m^{-1}.

Dans le cas des liquides pour lesquels le modèle de surfaces composites fonctionne, la tension de surface que nous avons calculée est à peu près égale à la tension de surface moyenne $\langle\gamma_{SV}\rangle$ qui s'écrit $\langle\gamma_{SV}\rangle = \Phi_S\gamma_{SV}^{L} + (1-\Phi_S)\gamma$ pour $\theta_L < 90°$ et $\langle\gamma_{SV}\rangle = \Phi_S\gamma_{SV}^{L}$ pour $\theta_L > 90°$. Dans le cas d'une surface rugueuse (diiodométhane), la tension de surface solide/vapeur peut être déduite de la relation de Wenzel seulement si on connaît l'angle apparent θ^* qui est *a priori* différent de l'angle avançant.

La Figure III-3 représente un faisceau de courbes théoriques représentant $\gamma\cos\theta_0$ en fonction de γ évalué pour différentes valeurs de la tension de surface du solide à partir de l'équation (3.1) ainsi que les points expérimentaux correspondant à nos échantillons et à ceux de la littérature.

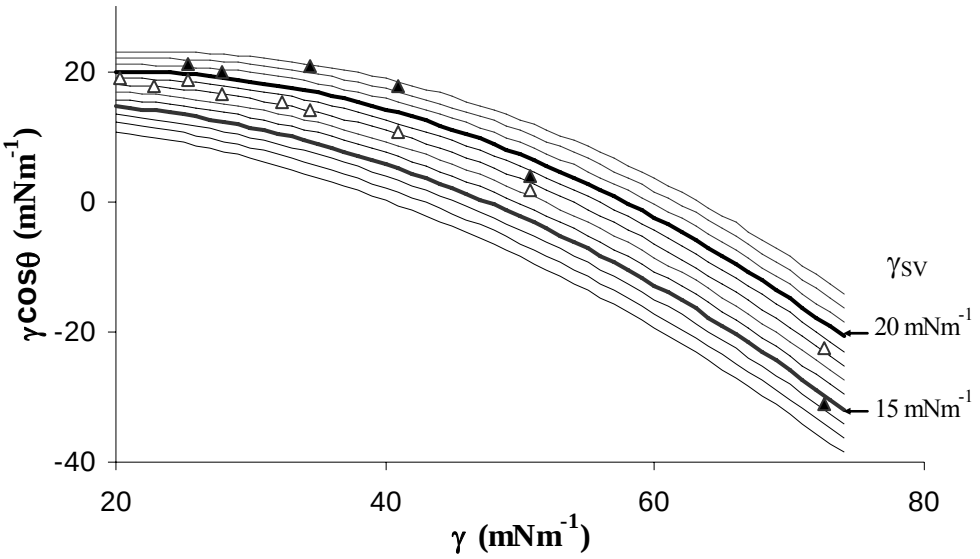


Figure III-3 : lignes continues, courbes théoriques de $\gamma\cos\theta_0$ en fonction de γ évaluées pour différentes valeurs de la tension de surface du solide à partir de l'équation (3.1) (ς) angles de contact de la littérature. (▲) angles de contact mesurés sur nos échantillons.

Cette représentation, montre que pour nos échantillons de PTFE, la tension de surface varie en fonction des liquides. Le croisement entre la courbe représentant les angles de contact sur nos échantillons et celle sur des échantillons lisses met en évidence la transition d'une surface composite solide/liquide de tension de surface supérieure à celle de la surface homogène à une surface composite solide/air de tension de surface inférieure à celle de la surface homogène.

c) Surface traitée

Nous avons vu dans le chapitre 1 que le traitement du PTFE par le sodium dans l'ammoniac liquide attaque en profondeur la surface et donne une matière carbonée poreuse. La notion d'angle de contact sur un matériau poreux est délicate. Une hystérésis locale peut exister dans les pores, des bulles d'air peuvent être piégées et de manière générale la surface est extrêmement irrégulière et présente une hystérésis très forte. L'angle de contact mesuré peut également dépendre fortement de la manière dont la goutte est déposée. Néanmoins, si le poreux est sec et que $\gamma_S > \gamma_{SL}$, le liquide entre et occupe une région limitée à l'intérieur du poreux et forme un angle de contact d'équilibre. Cet angle n'est pas l'angle de Young et ne permet pas de déterminer l'énergie de surface du matériau non poreux.

L'ensemble des liquides tests que nous avons utilisés présentent un angle de contact reculant nul sur nos échantillons modifiés. L'angle avançant est également nul ou trop faible pour être mesuré sur notre dispositif expérimental. Nous avons donc considéré dans la perspective d'une étude de la déformation de la ligne triple que l'ensemble des liquides étudiés mouillait totalement les surfaces modifiées de PTFE.

Nous avons cherché à évaluer la variation du travail d'adhésion par rapport à la surface non traitée. Elle s'écrit dans l'hypothèse d'un angle de contact nul : $\varepsilon^{th} = \gamma(1-\cos\theta)$, avec θ l'angle de contact sur surface non traitée.

Le Tableau III-3 présente les résultats obtenus pour nos échantillons et pour une surface de PTFE lisse.

Liquides	γ (mN m^{-1})	ε^{L} (mN m^{-1})	ε^{th} (mN m^{-1})
Eau	72,6	95,0	103,8 ± 5,6
Diiodométhane	50,8	49,0	47,0 ± 1,6
TCP	40,9/41,9*	30,3	23,2 ± 2,8
Cyclohexanol	34,4	18,8	13,5
1-décanol	27,9/28,5*	11,5	7,9 ± 1,2
Dodécane	25,4	6,7	4,3

Tableau III-3 : variation du travail d'adhésion entre une surface de PTFE traitée et une surface de PTFE non traitée. ε^{L} correspond aux angles de contact de la littérature et ε^{th} à ceux de nos échantillons.

Nous remarquons que, *a priori*, la rugosité de l'échantillon limite le contraste de mouillage pour tous les liquides d'angle de Young plus petits que 90°, mais augmente ce dernier pour un liquide comme l'eau.

III.1.2.2.4 Echantillon de verre greffé

a) Introduction

Dans le cas des verres greffés, la rugosité n'a, *a priori*, que peu d'influence sur la mesure de l'angle de contact car elle est égale à celle d'une lame de verre de microscope qui est faible. En revanche, le greffage n'est pas forcément homogène et la chimie de la surface est susceptible de varier localement.

b) Surface non traitée

Nous avons mesuré les angles de contact de tous les liquides de la première série avec le montage 1 et un premier échantillon de type Saint Gobain. Nous avons mesuré les liquides de la seconde série avec le montage 2 avec un second échantillon de type St Gobain. Nous avons également effectué quelques mesures de vérification pour les liquides de la première série avec le montage 2. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-4.

Liquides	γ (mN m^{-1})	$\theta^{(a)} \pm \Delta\theta$		N$^{(b)}$		$\theta_L^{(c)}$	$\gamma\cos\theta$ (mN m^{-1})		γ_{SV} (mN m^{-1})	
		A$^{(d)}$	R$^{(e)}$	A$^{(d)}$	R$^{(e)}$	A$^{(d)}$	E$^{(f)}$	L$^{(g)}$	E$^{(f)}$	L$^{(g)}$
Eau	72,6	108° ± 3°	85,0° ± 2,5°	14	6	108°	-22,8 ± 3,5	-22,4	18,1 ± 1,5	18,3 ± 1,0
Diiodométhane	50,8	87,3° ± 0,4°		6		88°	2,4 ± 0,4	1,7	17,8 ± 0,2	17,3 ± 1,0
TCP	40,9	75° ± 2°	60° ± 4°	23	20	75°	10,4 ± 1,6	10,6	18,0 ± 0,9	18,4 ± 1,0
Cyclohexanol	34,4	73° ± 2°		16		66°$^{(h)}$	10,0 ± 1,2	14	15,5 ± 0,8	
Disulfure de carbone	32,3	66,0°		1		62°	13,1	15,2	16,8	17,8 ± 1,0
1-décanol	27,9/28,5$^{(i)}$	67,0° ± 4°	51° ± 4°	27	19	54°$^{(h)}$	10,9 ± 1,7	16,5	14,0 ± 1,1	
Dodécane	25,4	60° ± 1,5°		12		42,7°	12,8 ± 0,5	18,7	14,6 ± 0,4	19,2 ± 1,0
Dibutyléther	22,8	40,0 ± 2,5°		10		39°**	14,7 ± 0,7	17,6	15,6 ± 0,6	
Heptane	20,3	49,0° ± 1,5°		6		21°	13,3 ± 0,4	19	14,0 ± 0,3	19,1 ± 1,0

Tableau III-4 : mesures des angles de contact sur des échantillons de verre fluoré pour différents liquides. Les tensions superficielles solide/vapeur sont, γ_{SV}, évaluée à partir de l'équation d'état (3.1). **(a)** angles expérimentaux. **(b)** nombre de mesures effectuées. **(c)** angles de contact de la littérature sur une surface de PTFE lisse[4,31]. **(d)** angle avançant ; **(e)** angle reculant. Travail d'adhésion, $\gamma\cos(\theta)$, évalué à l'aides des angles : **(f)** expérimentaux ; **(g)** de la littérature. **(h)** angles calculés à partir de l'équation d'état (3.1) et une énergie de surface de 18 mN m^{-1}. γ tension superficielle du liquide test employé. **(i)** dans tous les calculs sur le 1-décanol, nous avons utilisé la valeur 27,9 mNm^{-1} mesurée au laboratoire.

Comme dans le cas du PTFE, nous avons effectué un grand nombre de mesures avec le TCP et le 1-décanol qui nous ont servi, dans le chapitre 4, comme liquides tests pour la déformation de la ligne triple. Les erreurs indiquées dans le Tableau III-4 sont des écarts types. Pour les liquides autres que le TCP et le 1-décanol, ces écarts types correspondent à un trop petit nombre de mesures pour être véritablement interprétables. Néanmoins, si on fait l'hypothèse que nos mesures suivent une loi normale, les moyennes des angles de contact sont fiables à ± 1° avec un taux de confiance de 95 % (disulfure de carbone excepté). Les angles de contact mesurés avec le disulfure de carbone et l'heptane sont

perturbés par l'évaporation du liquide, particulièrement pour le disulfure de carbone. De ce fait, les mesures que nous avons réalisées ne sont pas statiques. Pour compenser le recul de la ligne triple, nous avons gonflé la goutte simultanément à la prise de la photo. Néanmoins, ces angles ne correspondent pas, *a priori*, à l'angle avançant qui est l'état métastable correspondant au plus grand angle de contact.

Dans le cas du TCP et du 1-décanol, nous avons également mesuré les angles reculants. L'hystérésis est forte, la différence entre angle avançant et angle reculant est d'environ 15°. L'angle de contact avançant obtenu pour l'eau, θ_a = 108° ± 3°, est en bon accord avec les mesures réalisées par Saint Gobain sur le même type d'échantillon, θ_a = 108° (Patents N° US 6,340,502 B1 et N° US 6,451,432 B1). Des mesures réalisées sur des monocouches greffées avec $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(Cl)_3$ plutôt que $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OC_2H5)_3$ donnent un angle de contact de l'eau, θ_a = 109°[270] ou 112°[271]. Le diiodométhane présente un angle de contact avançant, θ_a = 87,3° ± 0,4°, proche de celui obtenu pour un échantillon greffé avec $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(Cl)_3$ pour lequel θ_a = 85°[271].

L'eau, le TCP et le diiodométhane présentent tous des angles de contact quasi équivalents à ceux mesurés sur une surface de PTFE lisse[4,31].

En revanche, tous les autres liquides donnent un angle de contact supérieur à celui mesuré sur du PTFE lisse. On trouve dans la littérature la mesure de l'angle de contact avançant de l'hexadécane sur une surface greffée avec $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(Cl)_3$, θ_a = 71°[270] ou 70°[271]. La tension de surface de l'hexadécane est égale à[272] 28,12 mN m^{-1} ou 27,64 mN m^{-1} selon les sources et s'approche donc de celle du 1-décanol pour lequel on mesure un angle de θ_a = 67° ± 4°. Globalement, nos résultats sont donc en accord avec ceux obtenus pour des surfaces de verre greffé similaires.

La Figure III-4 rassemble un faisceau de courbes théoriques représentant $\gamma\cos\theta$ en fonction de γ, évalué pour différentes valeurs de la tension de surface du solide à partir de l'équation (3.1) ainsi que les points expérimentaux correspondant aux échantillons de verre greffés et ceux de la littérature pour une surface lisse de PTFE.

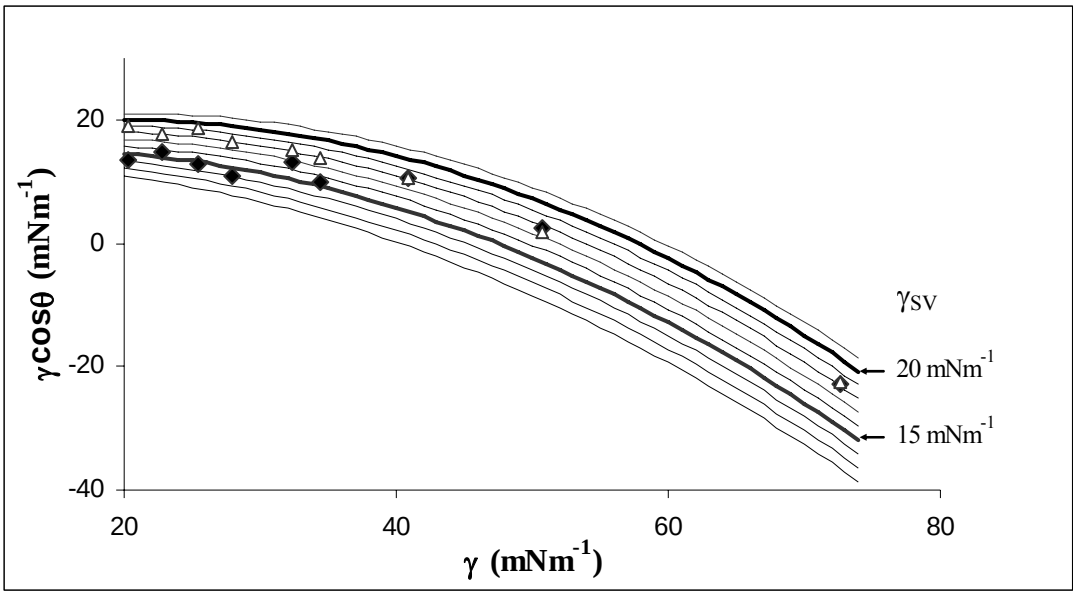


Figure III-4 : lignes continues, courbes théorique de $\gamma\cos\theta_0$ en fonction de γ évaluées pour différentes valeurs de la tension de surface du solide à partir de l'équation (3.1) (△) angles de contact de la littérature sur une surfasse lisse de PTFE. (♦) angles de contact mesurés sur nos échantillons de verre fluoré.

Les trois liquides de plus grande tension superficielle, l'eau, le TCP et le diiodométhane s'ajustent bien avec une courbe correspondant à une tension de surface du solide de 18 mN m^{-1} (voir Tableau III-4). Le verre fluoré semble être équivalent pour ces liquides à une surface de PTFE brut sans rugosité.

L'hystérésis mesurée dans le cas du TCP montre que la surface présente une certaine hétérogénéité chimique. Nous estimons néanmoins que la fraction de surface occupée par les hétérogénéité est suffisamment faible pour considérer que l'angle avançant est une bonne estimation de l'angle de Young.[4] En effet, si la fraction de surface occupée par ces hétérogénéités était grande, l'angle de contact de l'eau mesuré sur cette surface serait bien inférieur à celui mesuré sur une surface de PTFE lisse. L'hystérésis peut être modélisée par un système dilué de défauts localisés. Cette représentation correspond bien à ce que nous attendions de la structure des surfaces de verres greffés avec des zones de densité de greffage plus faible ou nulle qui peuvent jouer le rôle de défaut. Ce phénomène n'est pas *a priori* la seule source d'hystérésis et la propreté de l'échantillon joue sûrement un rôle.

Le comportement des autres liquides (cyclohexanol, 1-décanol, dodécane, dibutyléther et heptane) montre que les verres fluorés ne peuvent plus être considérés comme équivalents à une surface de PTFE lisse. En effet, si on exclut le disulfure de carbone, tous les autres liquides ont des angles de contact qui correspondent à une tension de surface du solide comprise entre 14 et 15,5 mN m^{-1} (Tableau III-4). Afin de comprendre cette variation du

comportement selon le liquide étudié, nous avons commencé par éliminer un certain nombre d'hypothèses :

- les mesures d'angle de contact sont délicates et l'erreur expérimentale est importante. Si nous considérons une estimation surévaluée de l'erreur sur la mesure des angles de contact moyen en prenant la valeur maximale de l'écart type du Tableau III-4, c'est-à-dire 4°, nous obtenons une variation potentielle de γ_{SV} comprise entre 1 et 1,5 mN m^{-1} selon la tension superficielle du liquide. Ceci ne permet pas d'expliquer la différence entre la tension de surface du solide évaluée à partir de l'angle de contact de ces liquides et la valeur attendue de 18 mN m^{-1}. De plus, une erreur sur la mesure de l'angle de contact a plus d'effet sur le calcul de la tension de surface du solide pour des liquides de grandes tensions superficielles, or les liquides que nous considérons ici sont ceux qui, justement, ont des faibles tensions interfaciales ;
- la tension superficielle du liquide peut être aussi une source d'erreur sur la mesure de l'angle de contact. La plupart du temps, les liquides de faibles tensions superficielles se polluent au cours de l'expérience et leurs tensions diminuent. Ce phénomène aurait pour conséquence une augmentation de la tension apparente de la surface du solide, l'effet inverse de ce qui est observé ;
- la présence d'eau dissoute dans le liquide peut en revanche augmenter la tension superficielle apparente du liquide, mais la quantité d'eau étant très réduite, son effet sur la tension superficielle est *a priori* très faible. Une variation de 1 mN m^{-1} sur γ se traduit par une variation de 0,5 mN m^{-1} sur la tension de surface du solide. Même ajoutée à d'autres sources d'erreur, l'incertitude sur la valeur réelle de la tension superficielle du liquide est insuffisante pour expliquer nos observations ;
- l'apparition d'une rugosité ou d'un caractère composite spécifiquement pour ces liquides est absurde. De toute façon, celle-ci aurait tendance à augmenter la tension de surface apparente du solide pour des liquides formant des angles de contact inférieurs à 90°.

L'incertitude sur la mesure de l'angle de contact et la rugosité ne peuvent donc pas expliquer ce qui est observé.

Nous avons pensé à une autre possibilité. La tension de surface du solide par rapport à l'air, γ_S, peut être diminuée du fait de l'adsorption de vapeur de liquide. La différence entre tension de surface du solide sans vapeur et avec est appelée « pression d'étalement » :

$\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV}$. (voir chapitre 1). Généralement, cette différence est négligeable tant que l'angle de contact est supérieur à 10°. En revanche, elle ne l'est plus si la vapeur du liquide interagit spécifiquement avec le solide. La pression d'étalement peut alors atteindre des valeurs de l'ordre de 15 mN m^{-1} pour des angles de l'ordre de 88° (eau sur du polyéthylène).

Le cyclohexanol, le 1-décanol, le dodécane, le dibutyléther, et l'heptane sont de natures très différentes et pourtant ils présentent un angle de contact surévalué. Une interaction spécifique entre le substrat et la vapeur de ces liquides paraît donc peu probable.

L'échantillon est recouvert de molécules fluorées greffées de façon plus ou moins homogène. La mesure des angles de contact de l'eau, du diiodométhane et du TCP, montre que cette inhomogénéité est suffisamment faible pour ne pas modifier l'angle moyen de ces liquides (angles identiques à ceux d'une surface de PTFE brute). Nous pouvons estimer que la taille des défauts de greffage est dans la plupart des cas trop petite pour que le liquide puisse se retrouver en contact avec uniquement une partie de surface non greffée. En revanche, il est possible qu'une couche de vapeur s'adsorbe sur ces défauts, c'est-à-dire directement sur le verre non greffé. Le liquide doit pour cela être suffisamment mouillant vis-à-vis du greffon fluoré pour que sa vapeur puisse interagir avec le verre non greffé. L'adsorption de molécules de liquide permet à la surface de l'échantillon de relaxer quelque peu et donc de présenter une énergie moyenne plus faible.

Des expériences supplémentaires sont néanmoins nécessaires pour s'assurer de la validité de cette interprétation. On pourrait par exemple mesurer la pression d'étalement sur des polymères fluorés en phase liquide ou mesurer des angles de contact dans une enceinte saturée de vapeur de perfluorohexane (C_6F_{14}) à des températures évitant la condensation.

Si nous nous en tenons à cette explication, les verres fluorés ont une tension de surface de 18 mN m^{-1} et pour les liquides de tensions superficielles inférieures à celle du TCP, une pression d'étalement à l'équilibre apparaît qui est de l'ordre de 4 mN m^{-1}.

c) Surface traitée

Pour l'eau et le TCP, nous avons testé différents temps de traitement (10 s, 30 s, 40 s, 90 s, 180 s, 270 s). Nous avons utilisé pour cela deux échantillons représentés sur la Figure III-5, chacun d'entre eux ayant été trempé deux fois dans une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide après avoir été tourné de 90°.

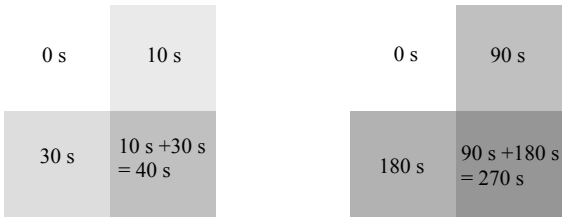


Figure III-5 : structure des échantillons de verres greffés fluorés (Saint Gobain) pour la mesure des angles de contact. Chaque échantillon est trempé deux fois dans une solution d'ammoniac liquide après avoir été tourné de 90°.

Les mesures d'angles, $\tilde{\theta}$, obtenues pour ces deux liquides en fonction du temps de traitement sont représentées sur la Figure III-6. Les tensions de surface du solide en fonction du temps de traitement, déterminées à partir de l'équation d'état (3.1) et des angles de contact avançants sur les échantillons de la Figure III-5, sont représentées sur la Figure III-7. θ

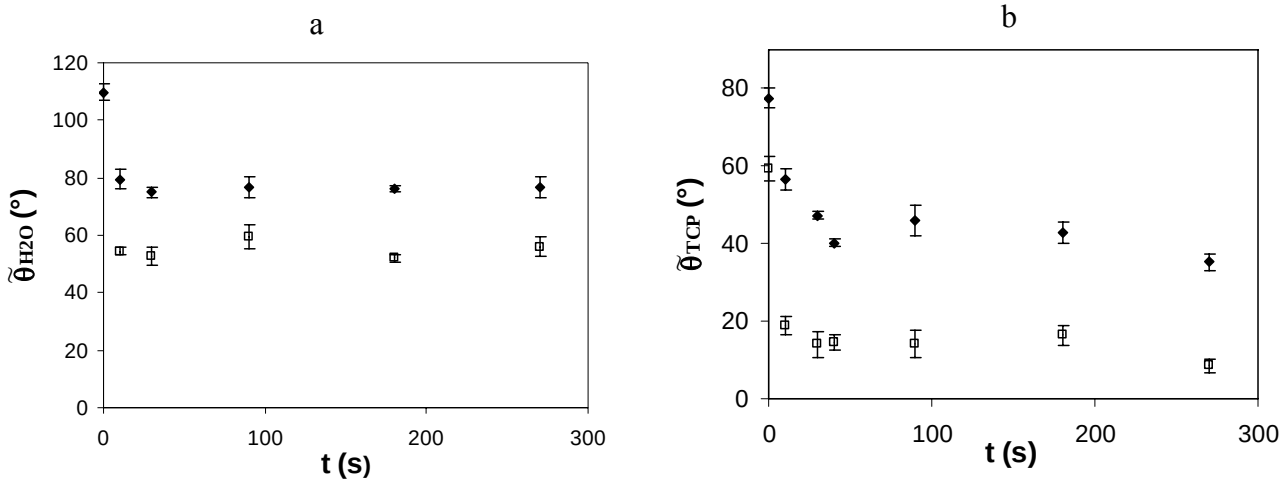


Figure III-6 : (a) : angle de contact de l'eau en fonction du temps de traitement dans un solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide d'un échantillon de verre greffé Saint Gobain (Figure III-5). (b) : angle de contact du TCP en fonction du temps de traitement sur le même échantillon. (♦) angle avançant, (□) angle reculant.

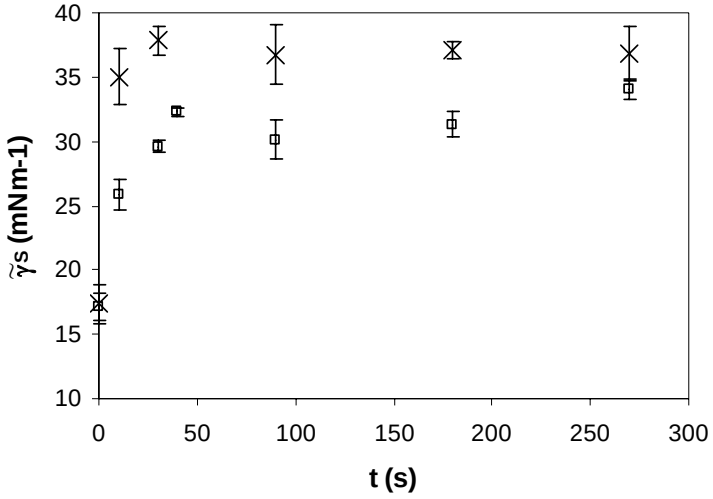


Figure III-7 : tension de surface d'un verre greffé Saint Gobain en fonction du temps de traitement par une solution de sodium dans l'ammoniac liquide. (×) γ_S est calculé à partir de l'équation (3.1) et des angles de contact du TCP sur les échantillons de la Figure III-5. (□) γ_S est calculé à partir de l'équation (3.1) et des angles de contact de l'eau sur les mêmes échantillons.

Les Figure III-6 et Figure III-7 montrent qu'au-delà de 30 s d'exposition, la précision des mesures ne nous permet pas de conclure sur un éventuel effet supplémentaire du traitement par une solution de sodium dans l'ammoniac liquide.

Nous avons utilisé deux autres échantillons traités par la solution de sodium dans l'ammoniac liquide pendant plus de 4 minutes pour tester les liquides des première et seconde séries. Un des échantillons a été silanisé au laboratoire, l'autre chez Saint Gobain. En tenant compte de l'incertitude expérimentale sur la mesure des angles de contact, nous ne distinguons pas de différences de comportement entre les deux échantillons. Le Tableau III-5 présente les résultats obtenus avec tous les échantillons et un temps de traitement supérieur à 90 s.

Liquides	γ (m Nm^{-1})	$\tilde{\theta}$ [(a)] $\pm \Delta\theta$		N[(b)]		$\gamma \cos\tilde{\theta}$ (mN m^{-1})	$\tilde{\gamma}_{SV}$ (mN m^{-1})
		A[(c)]	R[(d)]	A[(c)]	R[(d)]		
Eau	72,6	77° ± 3°	54,5° ± 3,5°	38	16	16,2 ± 4,0	36,5 ± 6,0
Diiodométhane	50,8	55° ± 5°		4		29,2 ± 3,2	33,5 ± 3,3
TCP	40,9	41° ± 4°	15,5° ± 4,0°	29	20	30,9 ± 1,8	32,0 ± 1,9
Cyclohexanol	34,4	30°		1		29,6	29,9
1-décanol	27,9/28,5[(e)]	29° ± 7°	18,5° ± 4,5°	32	26	24,3 ± 1,6	24,5 ± 1,6

Tableau III-5 : mesures des angles de contact de différents liquides sur des échantillons de verre fluoré traités pendant plus de 4 min par une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide. Les tensions superficielles solide/vapeur sont évaluées à partir de l'équation d'état (3.1). **(a)** angles de contact expérimentaux. **(b)** nombre de mesures effectuées. Mesure : **(c)** avançante ; **(d)** reculante. **(e)** dans tous les calculs sur le 1-décanol, nous avons utilisé la valeur 27,9 mN m^{-1} mesurée au laboratoire.

Les angles de contact de tous les liquides de tensions superficielles inférieures à celle du 1-décanol (dodécane, dibutyléther et heptane) présentent un angle de contact trop petit (voire nul) pour être mesuré de manière fiable sur notre dispositif (montage 2).

Les angles de contact mesurés pour l'ensemble des liquides sont inférieurs de 30 à 40° par rapport à un échantillon non traité. Les écarts types sur les séries de mesures sont plus importants ou égaux à ceux d'un échantillon non traité. Si on fait l'hypothèse que nos mesures suivent une loi normale, les moyennes des angles de contact sont fiables à ± 1° avec un taux de confiance de 95 % pour le TCP, le 1-décanol et l'eau.

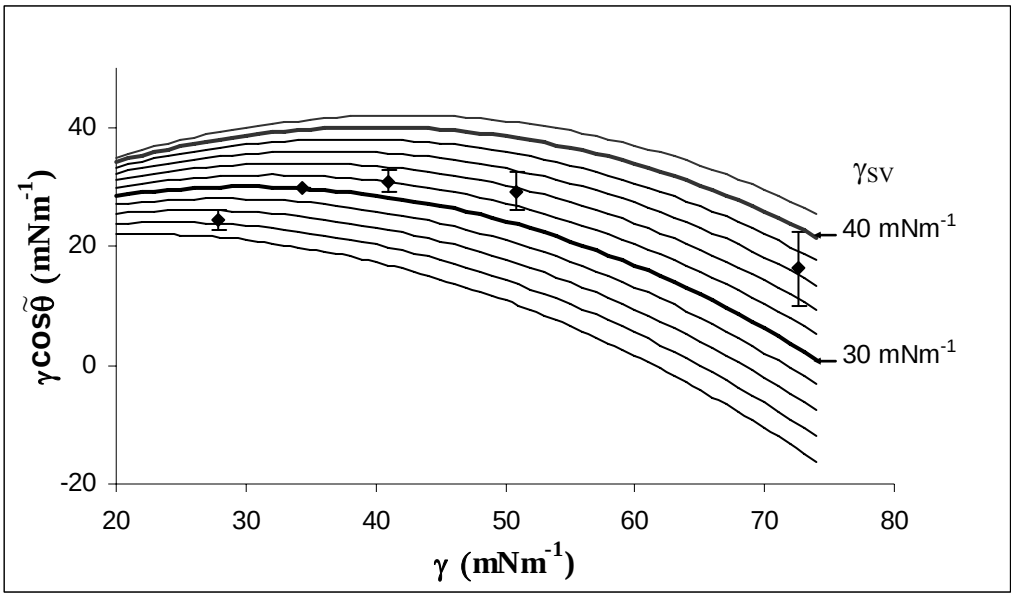


Figure III-8 : lignes continues, courbes théoriques de $\gamma\cos\theta$ en fonction de γ évaluées pour différentes valeurs de la tension de surface du solide à partir de l'équation (3.1). (♦) angles de contact mesurés sur un échantillon de verre fluoré traité avec du sodium dans l'ammoniac liquide pendant plus de 4 min. Les barres d'erreur représentent l'erreur sur la détermination de γ_S à partir des écarts types des mesures des angles de contact.

La Figure III-8 rassemble un faisceau de courbes théoriques représentant $\gamma\cos\tilde{\theta}$ en fonction de γ, évalué pour différentes valeurs de la tension de surface du solide à partir de l'équation (3.1) ainsi que les points expérimentaux correspondant aux échantillons de verre greffés traités pendant plus de 4 min (Saint Gobain et laboratoire).

L'évaluation de l'énergie de surface des échantillons traités à partir de la mesure de l'angle de contact de l'eau donne une valeur de 36,5 ± 6,0 mN m^{-1}. En tenant compte de l'erreur sur le calcul, on remarque que seuls le diiodométhane et l'eau ont une tension superficielle nettement supérieure à celle du solide. Pour l'eau et le diiodométhane, les angles de contact mesurés sont susceptibles d'être modélisés par l'équation d'état (3.1) et une tension superficielle solide/vapeur moyenne d'environ 35,5 mN m^{-1}. Le TCP est lui aussi *a priori* dans ce cas, mais sa tension superficielle est relativement proche de celle du solide.

Dans le cas du cyclohexanol mais surtout du 1-décanol, nous devrions avoir un mouillage total car $\gamma < 35,5\,\text{mN m}^{-1}$. Pourtant, nous mesurons des angles de contact non nuls pour ces deux liquides. Comme dans le cas des surfaces non traitées, l'adsorption de la vapeur de ces deux liquides par le solide se traduit par l'existence d'une pression d'étalement à l'équilibre $\tilde{\pi}_E = \tilde{\gamma}_S - \tilde{\gamma}_{SV}$. Si on considère que l'énergie du solide sans adsorption est égale à

35,5 mN m^{-1}, $\tilde{\pi}_E \approx 11$ mN m^{-1} pour le 1-décanol et $\tilde{\pi}_E \approx 6$ mN m^{-1} pour le cyclohexanol. Néanmoins, si nous considérons les erreurs sur l'évaluation des angles de contact, la pression d'étalement à l'équilibre peut varier de plusieurs mN m^{-1}.

Nous pouvons, à partir des données obtenues pour les échantillons traités par une solution de sodium dans l'ammoniac liquide et les échantillons non traités, évaluer la variation du travail d'adhésion ($\varepsilon^{th} = \gamma(\cos\tilde{\theta} - \cos\theta)$) mais également celle de la tension de surface ($\Delta\gamma_{SV} = \tilde{\gamma}_{SV} - \gamma_{SV}$).

Le Tableau III-6 présente ε^{th} et $\Delta\gamma_{SV}$ pour tous les liquides dont nous avons mesuré les angles de contact sur la surface traitée, $\tilde{\theta}$. Pour tous les liquides, la valeur maximale $\varepsilon^{th}_{\max} = \gamma(1-\cos\theta) + \Delta\varepsilon^{th}$ est indiquée en tenant compte des erreurs $\Delta\varepsilon^{th}$ sur ε^{th}.

Liquides	γ (mN m^{-1})	ε^{th} (mN m^{-1})	$\varepsilon^{th}_{\max}$ (mN m^{-1})	$\Delta\gamma_{SV}$ (mN m^{-1})
Eau	72,6	39,0 ± 7,5	99	18,4 ± 7,5
Diiodométhane	50,8	26,8	51	15,8
TCP	40,9/41,9*	20,5 ± 3,4	32	14,0 ± 2,8
Cyclohexanol	34,4	19,6	24	14,4
Disulfure de carbone	32,3		19	
1-décanol	27,9/28,5*	13,4	17	10,4 ± 2,7
Dodécane	25,4		13	
Dibutyléther	22,8		8	
Heptane	20,3		7	

Tableau III-6 : variation du travail d'adhésion (ε^{th}) et de la tension superficielle ($\Delta\gamma_S$) du solide entre un échantillon de verre greffé fluoré traité et non traité par une solution de sodium dans l'ammoniac liquide. Seul les écarts types des liquides pour lesquels le nombre de mesures est important sont présentés. $\varepsilon^{th}_{\max}$ est la variation maximale du travail d'adhésion pour lequel la surface traitée est totalement mouillée par le liquide.

La variation maximale du travail d'adhésion varie de 100 à 7 mN m^{-1} d'un liquide à l'autre. Le contraste de mouillage entre une zone traitée et une zone non traitée est donc très dépendant du liquide. Pour les liquides dont la tension superficielle est supérieure à l'énergie de surface des échantillons traités (eau, diiodométhane, TP et cyclohexanol), nous estimons la variation de l'énergie de surface, $\Delta\gamma_{SV}$, par sa valeur moyenne égale à 15,5 ±

2,0 mN m^{-1}. Pour les autres liquides, l'évaluation de la variation de tension superficielle du solide dépend du liquide considéré et n'est donc plus une donnée spécifique de la surface. Dans le cas du 1-décanol, on obtient une variation, $\Delta\gamma_{SV}$ inférieure d'environ 5 mN m^{-1} à l'estimation pour les liquides de grandes tensions superficielles. Si notre interprétation du cas non traité pour le 1-décanol est valide, alors la pression d'étalement à l'équilibre est plus importante d'environ 5 mNm^{-1} sur une surface traitée que sur une surface non traitée. L'effet de l'adsorption est moins important sur une surface non traitée, ce qui est normal dans la mesure où l'angle de contact moyen est plus important avant traitement.

III.1.2.3 Conclusion

Les surfaces des échantillons de PTFE mais surtout celles des verres fluorés greffés sont complexes. La loi de Young est simple dans son énoncé mais délicate dans son application. Nous avons pu montrer que nos échantillons de PTFE ont un état de surface rugueux. Pour la plupart des liquides que nous avons utilisés, la surface des échantillons de PTFE se comporte comme une surface composite. Nous avons évalué la rugosité et la fraction de surface occupée par le solide. La rugosité est comprise entre 1,4 et 1,8 et la fraction de surface est d'environ 0,74.

La surface de PTFE modifiée par une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide est encore plus délicate à étudier du fait de sa porosité. Nous avons fait l'hypothèse que l'ensemble des liquides que nous avons utilisés avaient un angle de contact nul sur cette surface. Ceci nous a permis d'évaluer la variation maximale du travail d'adhésion entre une surface traitée et non traitée.

Tous les liquides de tensions superficielles plus grandes ou égales à celle du TCP (40,9 mN m^{-1}) ont des angles de contact sur les verres fluorés non modifiés similaires à ceux mesurés sur une surface de PTFE lisse. Dans le cas des liquides de tensions superficielles inférieures nous avons émis l'hypothèse que la vapeur de ces derniers s'adsorbait à travers la couche greffée, réduisant ainsi la tension de la surface.

Sur les surfaces modifiées par une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide, les liquides de tensions de surfaces supérieures ou égales à celle du TCP présentent un angle de contact qui correspond à une tension de surface de l'échantillon d'à peu près 35,5 mN m^{-1}. Les autres liquides de tensions superficielles inférieures ne présentent pas d'angles de contact nuls contrairement à ce qui est attendu. Nous expliquons les angles mesurés par l'adsorption de la vapeur de ces liquides sur la surface modifiée. En plus de la variation du

travail d'adhésion et de sa valeur maximale possible, nous avons pu évaluer la variation de la tension de surface du solide à 15,5 ± 2,0 mN m^{-1}.

III.2 Modification par microscopie électrochimique

III.2.1 Introduction

Des travaux au laboratoire ont montré qu'il était possible de défluorer des molécules perfluorées en solution par réduction électrochimique[273-275]. La technique de modification localisée de surface par SECM utilise les mêmes mécanismes réactionnels. Elle a été développée dans le cas du PTFE avec une électrode disque immobile ou balayant la surface de l'échantillon.[182] Nous allons examiner dans cette partie si cette technique peut être élargie au cas des surfaces de verre silanisées par des groupements perfluorés.

En effet, ces surfaces sont difficiles à modifier par des traitements oxydants classiques. T. Matsue *et al*[181] (voir p. 79 et suivantes du chapitre 1) ont montré que des verres silanisés par des silanes non fluorés sont sensibles à un traitement par une solution de 0,05 M de H_2SO_4 contenant 1 M de $FeCl_2$. Après une demi-heure dans cette solution, ces verres changent de propriétés de surface et on mesure sur ces deniers des angles de contact nettement plus faibles. Dans le cas d'une surface de verre silanisée par un silane perfluoré, un traitement de ce type est inefficace, l'angle de contact restant constant avant et après exposition à cette solution. Il est donc intéressant de trouver une voie de modification de ce type de surface perfluorée.

Nous examinerons également la possibilité d'utiliser une électrode bande dans la configuration SECM pour modifier soit le PTFE soit les verres fluorés.

Le SECM permet de maîtriser les dimensions d'une modification et de s'assurer d'une bonne reproductibilité. Il est néanmoins possible d'utiliser des méthodes moins contrôlées que nous évoquerons rapidement.

III.2.2 Dispositif expérimental

III.2.2.1 Les électrodes

Nous avons fabriqué différents types d'électrodes :

- l'électrode disque

Il s'agit d'un fil de platine inséré dans un capillaire (type PG 120T-10, diamètres intérieur et extérieur, respectivement de 0,9 et 1 mm) préalablement fermé par chauffage au

chalumeau (gaz de ville/air) pendant une dizaine de secondes. L'ensemble fil + verre est ensuite à nouveau chauffé afin de faire fondre le verre autour du fil. La difficulté est de s'assurer que le fil est bien centré dans le capillaire et que le verre est bien au contact du fil sans former de bulle d'air. La dernière étape est un polissage avec du papier abrasif d'abord grossier (P120, Presi) puis plus fin (P4000) afin d'obtenir un cône tronqué, avec à l'extrémité, le fil bien au centre, entouré d'un disque de verre de rayon de l'ordre de 2 à 10 fois celui du fil lui-même. La connexion électrique est assurée par du mercure mis en contact avec une partie du fil qui n'est pas soudé au verre (Figure III-9).

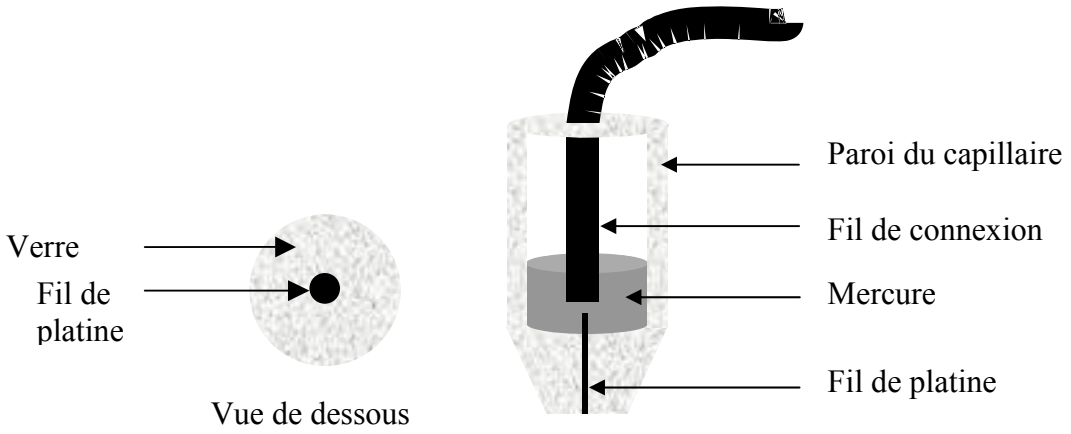


Figure III-9 : schéma d'une micro-électrode disque.

- l'électrode bande

L'électrode bande est constituée (i) d'une feuille d'or (0,057 × 3,95 mm^2) et (ii) de deux disques de platine (de 50 µm de diamètre). L'ensemble est placé entre deux plaques de verre (lames de microscope, 1 mm de largeur) collées par de la résine époxy (Figure III-10). Il est ensuite poli et biseauté de façon à obtenir une épaisseur totale (verre + feuille d'or) de w_g ($w_g \approx 10w$) à son extrémité, où w est l'épaisseur de la feuille d'or.

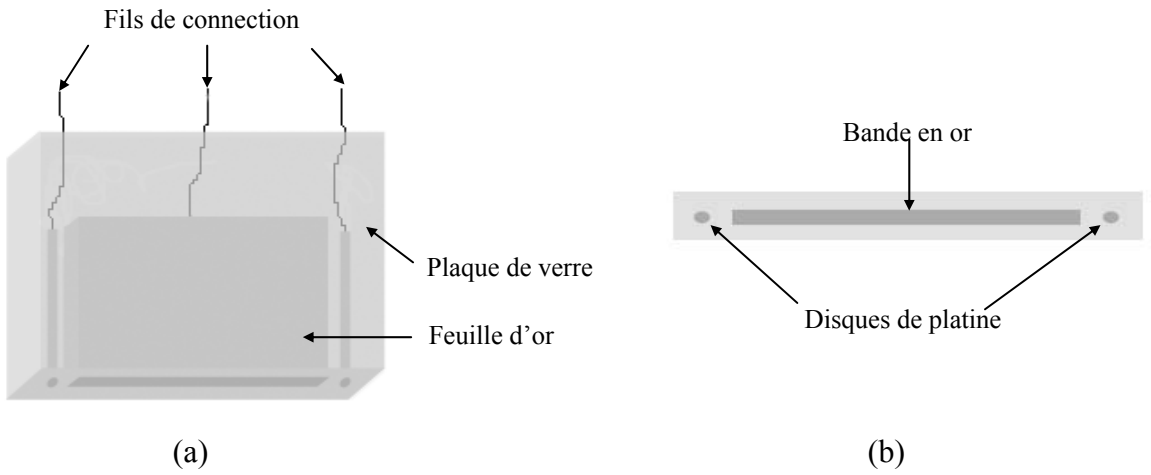


Figure III-10 : représentation schématique de la bande (a) en 3D, (b) dans le plan inférieur.

- Autres électrodes

Nous avons utilisé d'autres électrodes, notamment un fil d'or simplement tendu entre deux points d'attache et placé en contact aussi fort que possible avec l'échantillon. Nous avons également fabriqué une électrode ayant la forme d'un balai à partir d'une grille d'or fixée à un capillaire avec de la résine époxy. Ces deux électrodes sont représentées sur la Figure III-11 respectivement en (a) et (b).

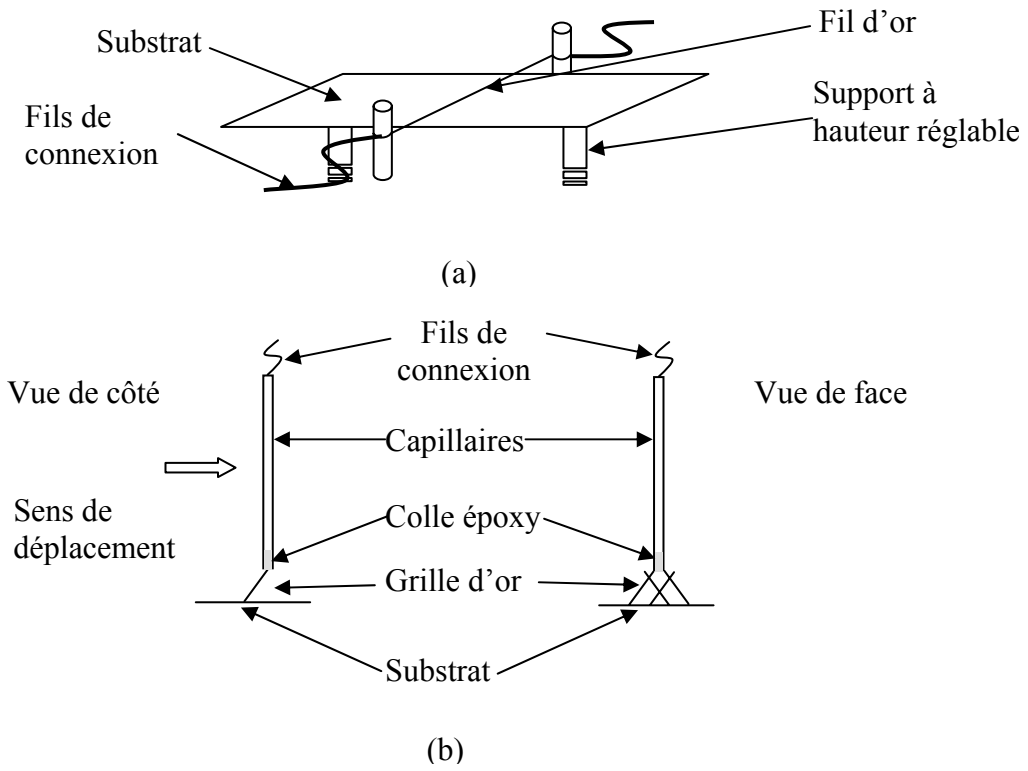


Figure III-11 : modification localisée de verres fluorés par (a) un fil d'or mis en contact avec la surface, (b) une électrode d'or en forme de « balai ».

III.2.2.2 Solvant et produits

Le solvant utilisé pour réduire le PTFE est le N,N-diméthylformamide (DMF) commercialisé par Fluka (pureté 99,5 %, quantité d'eau inférieure à 0,005 %). L'électrolyte support est le tétrafluoroborate de tétrabutylamonium (NBu_4BF_4) synthétisé et recristallisé au laboratoire[276] puis stocké à l'étuve (80 °C). Les autres produits chimiques sont commercialisés par Aldrich (pureté de 97 à 99 %) et utilisés sans purification préalable sauf mention contraire.

Les médiateurs tétra que nous avons utilisés et leurs radicaux anions sont stables dans le DMF. La 2,2'-bipyridine (-2,10 V *vs* ECS / DMF) permet de réduire efficacement le PTFE et le tri-p-tolylphosphine (-2,67 V *vs* ECS / DMF) permet de réduire les verres greffés. Le phtalonitrile (-1,59 V vs ECS *vs* DMF) sert dans les deux cas pour le processus de positionnement de l'électrode au voisinage du substrat car il n'est pas suffisamment réducteur pour modifier les surfaces fluorées.

III.2.2.3 Cellule électrochimique

Nous avons utilisé des cellules en verre ou en PTFE fabriquées au laboratoire munies d'une admission pour le dégazage et un montage électrochimique classique à trois électrodes. La cellule est connectée à un bipotentiostat ou un potentiostat (modèles CHI 720 et 660 respectivement) contrôlé par ordinateur.
La contre-électrode est une électrode de platine de grande surface, l'électrode de référence un fil d'argent recouvert d'AgCl (Ag/AgCl).

III.2.3 Le SECM

III.2.3.1 Dispositif

Le microscope électrochimique que nous avons utilisé a été monté au laboratoire. Il se compose principalement de deux platines micrométriques motorisées maintenant le support de la microélectrode et lui permettant de se déplacer suivant les directions (x, z). La cellule électrochimique est placée sur un assemblage composé d'une autre platine micrométrique permettant un déplacement suivant l'axe y, et d'un plateau tangent (goniomètre) pour régler le parallélisme entre le plan de l'échantillon et celui du déplacement de l'électrode. Les micromoteurs sont commandés par un contrôleur de position (ESP 300, MicroControle, NewPort) piloté à l'aide d'un ordinateur.
L'ensemble constitué du microscope et de la cellule électrochimique est placé à l'intérieur d'un sac à gants (Figure III-12) permettant de travailler sous atmosphère contrôlée inerte d'azote ou d'argon avec un taux d'humidité inférieur à 30 % (estimé par un hygromètre à cheveux).

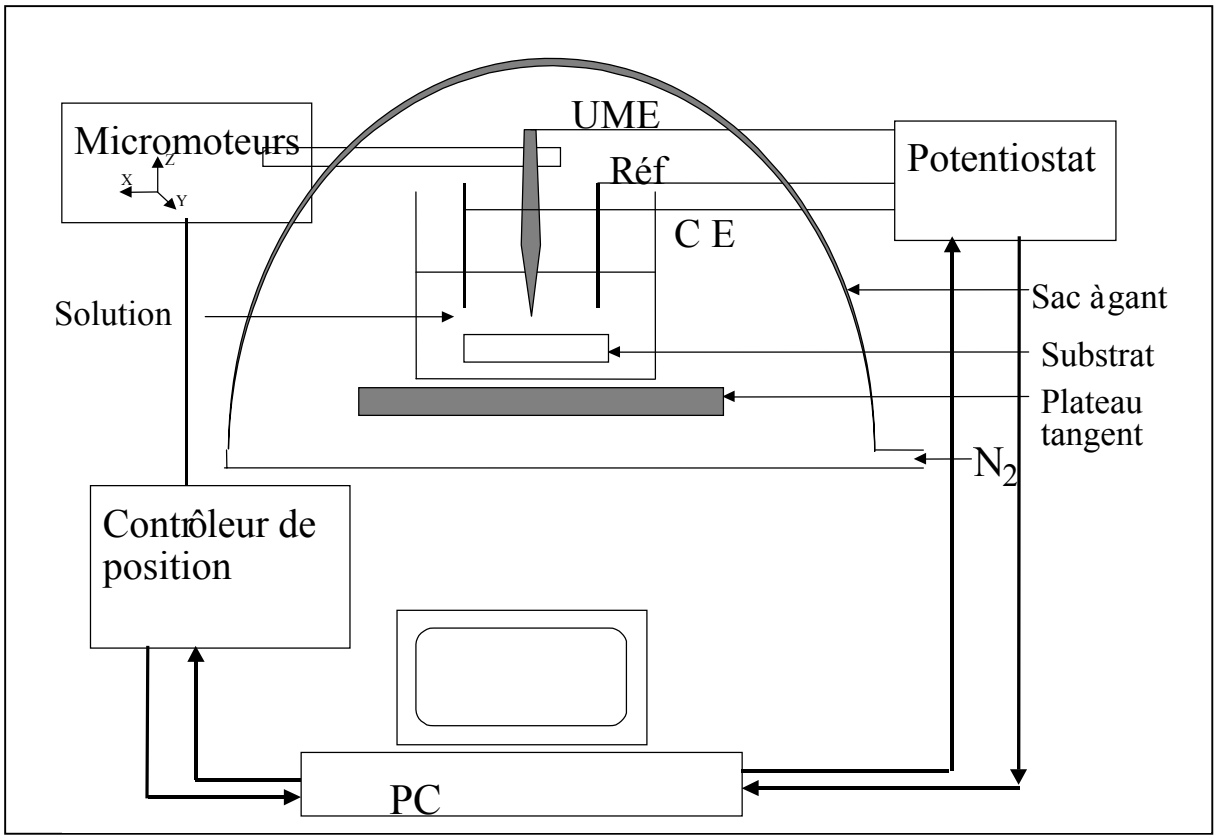


Figure III-12 : schéma du microscope électrochimique.

III.2.3.2 Méthodes expérimentales

Le SECM offre la possibilité de contrôler précisément la distance électrode-substrat. La taille des modifications obtenues dépend fortement de ce paramètre et une distance de séparation trop importante se traduit par l'absence de modification. Pour les deux types de substrats et quelle que soit l'électrode (bande ou disque), le début de la procédure est toujours le même. La solution électrolytique employée est du DMF + 0,1 M de NBu_4BF_4. La solution contient également deux médiateurs redox, (M_1) et (M), tels que M_1 ne permette pas de modifier le substrat et tels que $[M_1] \leq 0.1[M]$. On utilise généralement des concentrations de 5 10^{-3} M et 5 10^{-2} M pour respectivement M_1 et M. Dans toutes nos expériences, M_1 est le phtalonitrile. Il est utilisé pour positionner la bande ou le disque en mesurant son courant de réduction, *i*, en fonction de la distance entre l'échantillon et la micro-électrode (*d*).[182]

- L'électrode disque

Dans le cas de l'électrode disque, la suite de la procédure dépend de la modification que l'on souhaite réaliser (forme disque ou forme bande). Dans tous les cas, on fixe le potentiel

de l'électrode sur le plateau de réduction de (M_1). Dans une première étape, la pointe est directement positionnée à une distance telle que $i/i_\infty \sim$ 0,3-0,4 qui correspond à $L = d/a \sim$ 0,54-0,78 soit $d \sim$ 13-20 μm pour une électrode de diamètre 50 μm. Le potentiel de la micro-électrode est ensuite fixé sur le plateau de réduction de (M) pendant 150 s, temps suffisant pour que $M^{\bullet -}$, le radical anion électrogénéré de M, diffuse dans l'espace de la solution compris entre la pointe de l'électrode et le substrat et réagisse avec la surface du substrat (cf. III 1.2.2.4.c)

Si on souhaite réaliser une modification en forme de trait, il est nécessaire de s'assurer du parallélisme entre le substrat et le plan de déplacement de l'électrode. Pour cela, on balaye l'électrode au-dessus du substrat sur une distance correspondant à la taille du trait que l'on souhaite réaliser. On mesure le courant de réduction de M_1 au cours du mouvement. Le courant atteint en quelques secondes une valeur stationnaire d'autant plus grande que la vitesse de balayage (v_0) est grande. Si le parallélisme est correct, le courant reste alors constant au cours du déplacement, sinon, il augmente lorsque l'électrode s'éloigne du substrat et diminue lorsqu'au contraire elle se rapproche. Le goniomètre permet alors de réaliser le parallélisme par corrections successives. Pour une électrode de 50 μm de diamètre placée à 30 μm initialement du substrat, il est possible de réaliser le parallélisme à des vitesses v_0 pouvant atteindre 200 μm s^{-1}. Bien entendu, il faut faire attention, à de telles vitesses, que l'électrode ne touche pas le substrat. Une fois le parallélisme réalisé, on reprend un protocole commun avec celui de l'électrode disque immobile. Pour tracer le trait, l'électrode balaye la surface à une vitesse v_0 inférieure à 10 μm s^{-1} pour éviter que la convection empêche le radical anion d'atteindre la surface et pour assurer un temps de traitement suffisant.

- L'électrode bande

Là encore, la difficulté rencontrée avec l'électrode bande est d'assurer le parallélisme entre le substrat et la bande. Pour ce faire, nous avons utilisé les deux électrodes disques indépendantes placées à chaque extrémité de la bande (Figure III-10). La première étape de l'expérience consiste donc à connecter ces deux électrodes au bipotentiostat et à imposer un potentiel correspondant au plateau de réduction du phtalonitrile (M_1). On place la bande à grande distance du substrat. Dans ces conditions, les courants des deux électrodes disques, i_{disc1} et i_{disc2}, ne dépendent pas de la présence du substrat. Le parallélisme est ensuite ajusté à l'aide du goniomètre en s'assurant que le rapport i_{disc1} / i_{disc2}, reste constant

lorsque l'on approche l'électrode à des distances $L < 1$. Le rapport i_{disc1} / $i_{\infty,disc1}$, permet de connaître la distance qui sépare l'électrode disque (et par conséquent la bande) et le substrat.

L'électrode est ensuite positionnée à une distance telle que $i/i_\infty \sim 0,5$, qui correspond à $d \sim 25$ μm. Le potentiel de la micro-électrode bande est ensuite placé sur le plateau de réduction de (M) pendant 150 s.

Bien que les méthodes employées soient les mêmes, la modification de surface de verres greffés nécessite d'utiliser un réducteur plus puissant (tri-p-tolylphosphine) que pour le PTFE (2,2' bi-pyridine). Les expériences sont plus délicates car le potentiel standard de réduction de la tri-p-tolylphosphine (E° = -2,67/ECS/DMF) est très proche du mur du solvant ; ce potentiel très réducteur comparé à celui de la 2,2' bi-pyridine (E° = -2,1 /ECS/DMF) rend le radical anion de la tri-p-tolylphosphine très instable. Par ailleurs, l'eau présente dans le milieu peut, à de tels potentiels, soit protoner le radical anion, soit être réduite ce qui diminue la quantité de radical anion produit à l'électrode. En définitive, la réduction des verres fluorés nécessite des conditions expérimentales plus strictes :

- plus de précautions vis-à-vis de la présence d'eau aussi bien pour les conditions d'hygrométrie dans le sac que pour la cristallisation de l'électrolyte support ;
- la distance électrode-substrat doit être plus petite pour tenir compte de la durée de vie plus courte du radical anion ($i/i_\infty \sim 0,3$).

La courbe d'approche conductrice de l'électrode bande (voir Figure III-8 du chapitre 2) montre qu'à distance normalisée égale, le rapport de courant, i/i_∞, est plus important que pour une électrode disque. A distance normalisée égale, la modification de surface d'une bande est donc plus importante. Ceci à l'avantage de compenser le fait qu'il est plus difficile d'approcher une bande d'un substrat qu'un disque, du fait de sa plus grande taille. En effet, à des distances de l'ordre de quelques dizaines de microns, le moindre défaut de fabrication ou de parallélisme de l'électrode peut se traduire par un contact physique d'une partie de l'électrode alors que le courant mesuré n'est pas nul. Néanmoins, si la durée de vie du radical anion est courte, une distance de séparation électrode-substrat trop importante se traduit par l'absence de modification.

III.2.3.3 Autres méthodes

La Figure III-11 montre deux montages que nous avons utilisés pour modifier localement la surface de verre fluorés.

- L'électrode fil

Le montage de la Figure III-11 (a) est placé dans le sac à gants. Il s'agit d'un fil d'or tendu au-dessus de la surface de l'échantillon. Le fil est ensuite mis en contact de l'échantillon par l'intermédiaire du support de l'échantillon qui peut être soulevé par des vis. Le tout est placé dans la solution habituelle pour la modification des verres fluorés ; le fil est directement connecté à un générateur et un potentiel de 5V est maintenu pendant environ 500 s (le courant n'est pas mesuré). Ce montage permet de réaliser rapidement une modification en forme de trait de plusieurs centimètres de long pour quelques centaines de microns de large. Le résultat est loin d'être parfait. Le trait obtenu est parfois discontinu et sa largeur très variable, ce qui s'explique notamment par une distance de séparation électrode-substrat variable.

- L'électrode "balai"

L'électrode (b), en forme de balai, est utilisée avec le montage SECM pour réaliser trois traits de façon simultanée. Un avantage de cette électrode est qu'elle ne nécessite pas de faire de courbe d'approche préalable ni de réglage de parallélisme. En effet, il suffit de la mettre au contact de l'échantillon en appuyant légèrement. La grille d'or est suffisamment souple pour rester en contact avec la surface si la planéité est convenable au cours du déplacement. Si on n'applique aucun potentiel, le passage de l'électrode ne provoque pas de rayures. Un autre avantage de cette technique est que l'électrode génère le radical anion sur toute une gamme de distances proches du substrat. L'instabilité du radical anion n'est alors plus un problème. Il est également possible qu'une partie de la modification se fasse par contact direct, mais nous n'avons réalisé aucune expérience pour le confirmer.
Le principal désavantage est le manque de contrôle de la forme de la modification. En effet, la forme de l'électrode varie avec le temps (la grille peut se plier). Par ailleurs, la diffusion des espèces produites par cette électrode est très compliquée et produit *a priori* un courant non stationnaire. La réaction ne peut pas être suivie par une mesure électrochimique.

III.2.4 Résultats

III.2.4.1 Introduction

Nous venons de voir que la réduction localisée des verres greffés est plus difficile que celle du PTFE. Il en est de même pour l'analyse du résultat de la modification. En effet, la couche greffée ne fait que quelques nanomètres d'épaisseur, si bien qu'une modification

chimique de cette dernière est invisible optiquement. La condensation d'un liquide sur la surface des échantillons permet, en revanche, de visualiser indirectement la modification et d'évaluer à travers les variations d'énergie de surface, la géométrie des modifications.
Nous examinerons par microscopie optique la forme de la modification obtenue à l'aide d'une électrode bande dans le cas du PTFE. Dans le cas des verres fluorés, nous examinerons la variation de composition chimique liée à la modification par l'intermédiaire de deux techniques d'analyse de surface, l'XPS et le ToF-SIMS. Nous montrerons également quelques exemples de visualisation des modifications par le biais de la condensation.

III.2.4.2 PTFE

Dans le cas d'une micro-électrode disque statique, des résultats antérieurs du laboratoire[183] montrent que la zone modifiée, observée par profilomètrie, a la forme d'un demi-ellipsoïde de base circulaire dans le plan *x-y* (voir figure chapitre 2). La base circulaire résulte de la propagation radiale de la modification due à la symétrie cylindrique de l'électrode disque. Le profil elliptique dans les deux plans (*x-z* et *y-z)* témoigne d'une diffusion plus lente dans la direction *z* par rapport à la diffusion latérale. Les dimensions de la zone carbonée dépendent du temps d'exposition, de la concentration et du potentiel standard de réduction de M, de la nature de l'électrolyte, de la distance électrode-substrat et la taille de l'électrode.
La Figure III-13 montre les différentes étapes de la modification pour une électrode disque immobile.
La Figure III-14 montre les modifications résultant du balayage à différentes vitesses d'une électrode disque. La zone modifiée est un rectangle dont les extrémités sont des demi-disques. Plus la vitesse de balayage est faible, plus le trait est large.

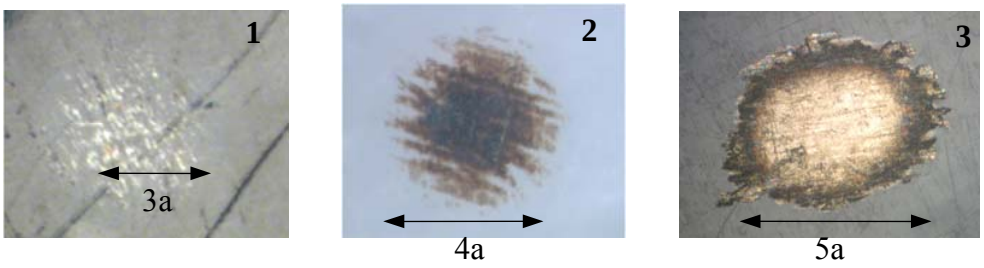


Figure III-13 : images obtenues par microscope optique décrivant le phénomène de modification du PTFE ; 1) nucléation (t < 10 s) ; 2) les nucléus croissent dans les deux directions jusqu'à se rejoindre ; 3) croissance homogène de la zone modifiée. *a* est le rayon de l'électrode.

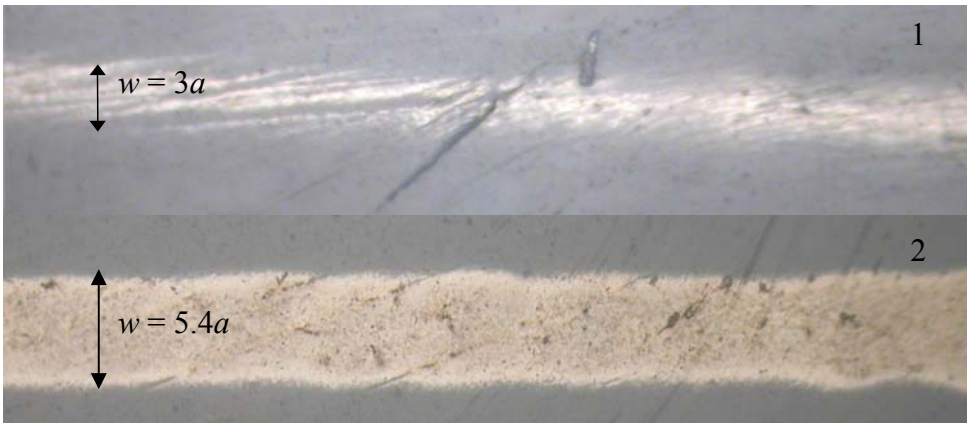


Figure III-14 : image de deux traits carbonés réalisés sur la surface du PTFE par une électrode disque (a = 12,5 µm) à deux vitesses : 1) 30 µm/s, 2) 1 µm/s.

Dans le cas d'une électrode bande placée à $d \sim 50$ µm ($L = 2$) du PTFE, nous avons montré que la forme de la modification est également un rectangle dont les extrémités sont des demi-disques, comme on peut le voir sur la Figure III-15 (temps de traitement : 150 s). La modification de surface est sensible à l'état de surface du PTFE et les rayures présentes se traduisent par des taux de transformation différents (voir les discontinuités sur la droite de la

Figure **III-15** b). Les dimensions de la modification (0,29×3,99 mm^2) sont comparables aux dimensions de la bande (0,055×3,95 mm^2). Plus spécifiquement, comme on s'y attendait, la longueur de la modification est quasiment la même que celle de la bande, du fait de sa dimension millimétrique. De même, le rayon des demi-disques est à peu près égal à la demi-largeur de la bande. En revanche, la largeur de la modification est beaucoup plus grande que celle de la bande. Avec le même médiateur et une électrode disque de 50 microns de diamètre positionnée à la même distance ($d \sim 50$ µm, $L = 2$), le diamètre de la

zone modifiée est une fois et demie celui du disque. En définitive, les extrémités de la bande se comportent à peu près comme un disque. En revanche, dans le sens de la largeur, les modifications sont plus importantes, ce qui s'explique par la diffusion latérale de $M^{\bullet -}$ et confirme que pour une distance donnée du substrat de PTFE, l'électrode bande présente des courants de régénération plus importants que le disque.

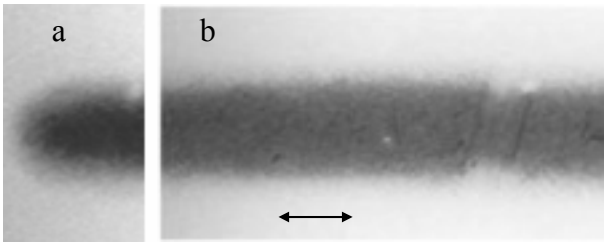


Figure III-15 : photographie d'une partie de la surface du PTFE réduit par la bande. L'échelle représente 200 µm. (a) l'une des extrémités en forme de demi-disque, (b) bande carbonée sur une région rayée.

III.2.4.3 Verres greffés

La visualisation optique étant impossible, nous avons analysé les modifications par condensation et par deux autres méthodes, le ToF-SIMS et l'XPS.

III.2.4.3.1 Condensation

Nous avons utilisé la condensation comme moyen de visualisation indirecte des modifications sur les verres fluorés. Le moyen le plus simple est de souffler sur un échantillon. Des gouttes de tailles et d'espacements différents se forment au niveau de la modification. Visuellement, la surface est plus sombre si elle a été modifiée. Ceci permet de repérer la position de la modification et de confirmer son existence. Nous avons également condensé différents liquides en saturant l'atmosphère avec leurs vapeurs et en refroidissant l'échantillon (voir chapitre 4). On peut alors observer les modifications sous un stéréomicroscope. Même dans des conditions optimales d'observation, la condensation ne permet pas une détermination précise des dimensions des modifications, particulièrement lorsque celles-ci sont petites. La Figure III-16 donne différents exemples de modifications observées par ce biais :

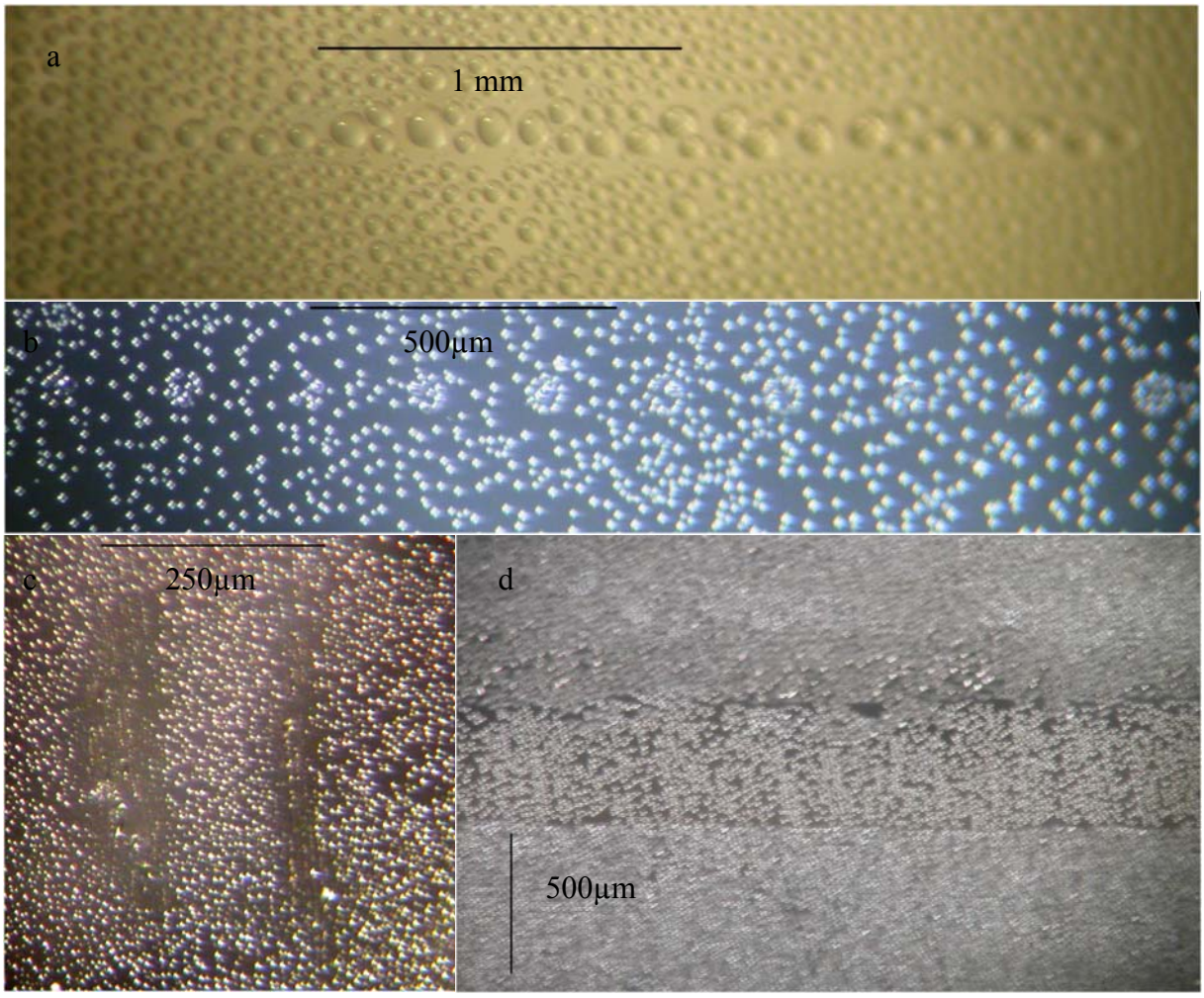


Figure III-16 : (a) modification par une électrode en mouvement (a = 50 µm, i/i_∞ = 0,4) se déplaçant de 3 mm à 3 µm s^{-1}. (b) modifications par une électrode immobile (a = 25 µm, i/i_∞ = 0,3) pendant 300 s, la distance entre deux disques est de 200 µm. (c) modification par une bande (w = 50 µm) pendant 400 s, à gauche i/i_∞ = 0,36 et à droite i/i_∞ = 0,44. (d) la partie centrale a été modifiée par une solution de sodium dans l'ammoniac liquide.

(a) est réalisé en balayant un micro-disque au-dessus d'une surface de verre fluoré, la longueur mesurée par condensation est de 2,8 mm et la largeur est de 130 µm. Dans la situation équivalente sur du PTFE (2,2'-bipyridine) la largeur du trait serait d'environ 300 µm et la longueur de l'ordre de 3,2 mm. (b) consiste à réaliser une à une dix modifications de la surface à l'aide d'une microélectrode disque immobile. (c) est réalisée à l'aide d'une microélectrode bande. Les modifications avec une électrode disque immobile (b) et celle avec une bande (c) sont de tailles bien plus faibles que lorsque la modification est réalisée dans les mêmes conditions sur du PTFE avec la 2,2'-bipyridine. La photo (c) montre qu'une légère modification de la distance à des conséquences importantes sur la largeur des modifications sur les verres greffés du fait de l'instabilité du médiateur. La photo (d)

représente une modification réalisée en plongeant un échantillon dans une solution de sodium dans l'ammoniac liquide. Seule une partie rectangulaire d'un demi millimètre n'est pas protégée à l'aide d'un cache. Pour un trait de cette taille, la transition surface modifiée, surface non modifiée est nette.

III.2.4.3.2 ToF-SIMS

La spectroscopie de masse d'ions secondaires à temps de vol, ToF-SIMS, est une technique d'analyse physico-chimique de surface (métaux, matériaux organiques et inorganiques) de grande sensibilité. Elle est basée sur la détection des ions secondaires produits sous l'effet du bombardement d'une surface par des ions primaires incidents. L'impact d'un ion ou d'une molécule possédant une énergie de quelques keV produit l'émission de rayonnement et de particules de différentes natures : photons, électrons secondaires, particules neutres (atomes et molécules), ions secondaires positifs et négatifs arrachés de la surface de l'échantillon. Ces derniers sont extraits (focalisés) et analysés selon leur masse.

Les mesures ont été réalisées chez Saint Gobain grâce à A. Huignard et par Thierry Crétin. Nous avons utilisé une source d'ion Ga^+(15 keV ; 0,8 pA). La technique permet également de réaliser des images. Le trait que nous avons analysé (sur verre Saint Gobain) fait environ

200 microns de large et la surface imagée fait 500×500 μm^2. L'analyse porte sur les ions secondaires positifs et négatifs.

Les ions secondaires positifs permettent de mettre en évidence la présence d'une bande à l'intérieur de laquelle on observe une diminution de la quantité de résidus fluorocarbonés (C_xF_x) caractéristiques de la couche greffée (bande sombre sur les clichés (a-g) de la Figure III-17). Ceci est confirmé par la diminution de la quantité de carbone à l'intérieur de cette bande (bande sombre sur le cliché (h)). L'augmentation de l'énergie de surface observée par condensation s'explique en partie par la diminution de la quantité de groupements fluorocarbonés. Dans le cas de la réduction du PTFE, le mécanisme réactionnel supposé, décrit dans le chapitre 1, implique une substitution du fluor par l'hydrogène sans cassure des chaînes. Dans le cas des verres fluorés, les résultats des analyses ToF-SIMS montrent que cette substitution n'est pas seule en cause pour la diminution de la quantité de fluor et que des coupures de liaisons C-C sont possibles.

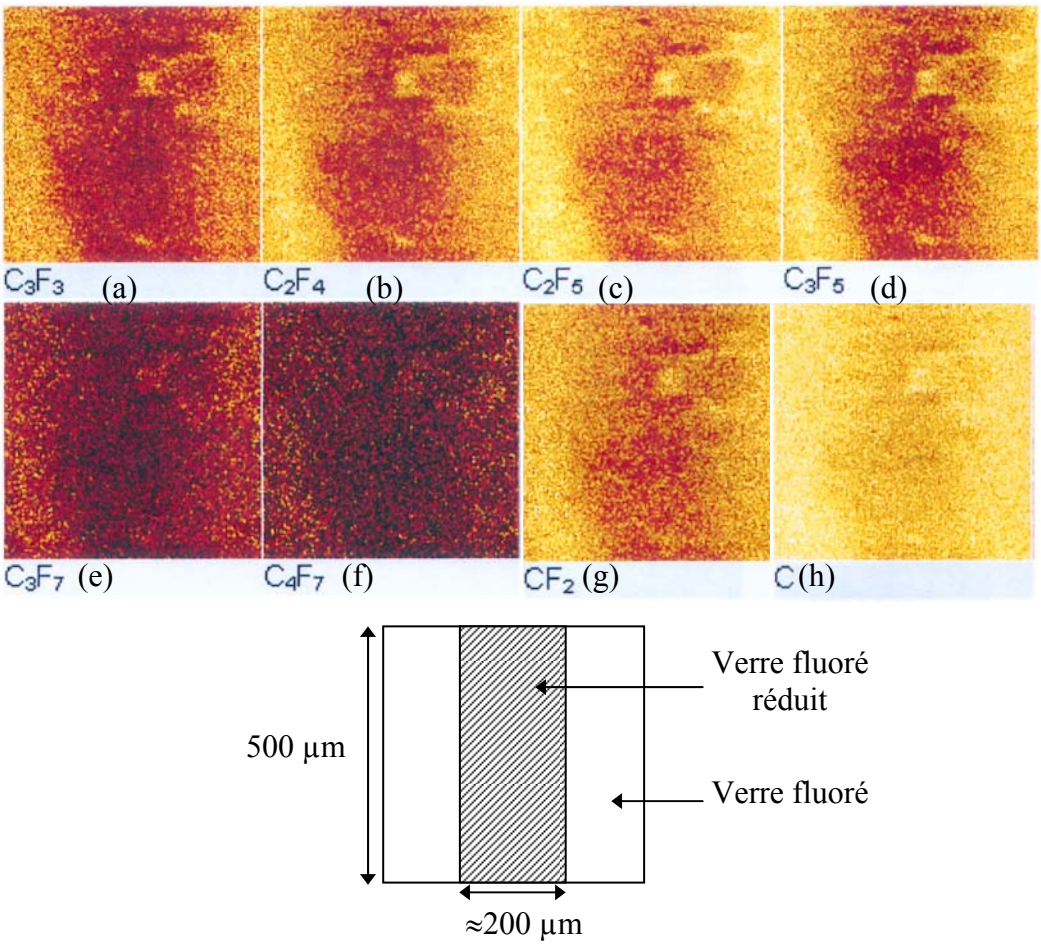


Figure III-17 : images SIMS des ions secondaires positifs et image schématique de la zone analysée. Chaque image fait 500x500 μm^2.

Les spectres des ions secondaires négatifs montrent des résultats moins marqués. On constate néanmoins une légère augmentation de la quantité de groupements hydroxyle (O-H) (bande claire sur le cliché (a) de la Figure III-18) et une augmentation du nombre de liaison C-H (bande claire sur le cliché (b) de la Figure III-18) à l'intérieur de la bande réduite électrochimiquement. Les groupements hydroxyles augmentent l'énergie de surface de la partie modifiée. Ils permettent également de resilaniser ultérieurement la surface réduite par exemple par des chaînes fluorées. Nous avons testé cette possibilité en utilisant la technique de greffage décrite dans la partie II.2 sur un échantillon préalablement traité par l'ammoniac liquide. Le verre réduit retrouve, après une nouvelle silanisation, ses propriétés de surface hydrophobes antérieures. L'augmentation du nombre de liaisons C-H implique *a priori* une substitution du fluor par l'hydrogène. Dans le cas du PTFE, nous

observons de nombreuses insaturations qui sont *a priori* moins stables sur une chaîne courte comme celle des verres greffés.

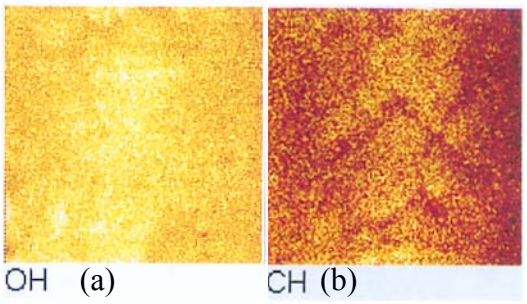


Figure III-18 : images SIMS des ions secondaires négatifs. Chaque image fait 500×500 μm^2.

III.2.4.3.3 XPS

La technique XPS est fondée sur l'effet photoélectrique. Elle consiste à bombarder une surface par un faisceau de rayon X. Un photon X monochromatique est susceptible d'interagir avec la matière et donner naissance à un ion et un électron, appelé photoélectron. L'énergie de liaison de l'orbitale d'où l'électron est éjecté est la différence entre l'énergie cinétique de l'électron que l'on mesure et l'énergie du photon incident : $E_L = h\nu - E_c$. Cette énergie de liaison est spécifique de l'atome auquel l'électron est attaché. Elle dépend également, plus faiblement, de l'environnement chimique de l'atome. Plus les atomes impliqués dans la liaison sont électronégatifs, plus l'énergie de liaison est importante. Cette technique permet donc de donner une information sur la chimie de la surface. Pour cette raison, l'XPS est également connue sous le nom de « spectroscopie pour l'analyse chimique » (ESCA, *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*). Un spectre XPS consiste en l'enregistrement d'une courbe $I = f(E_L)$ qui représente la variation du nombre de photoélectrons émis par seconde (cps/s) en fonction de l'énergie de liaison (déduite de l'énergie cinétique). On commence par un premier spectre général qui permet de repérer les différents atomes puis on réalise un spectre haute résolution autour des énergies de chaque atome. La nature des éléments qui forment une liaison avec cet atome détermine l'énergie de liaison.

Le spectre mesuré dépend bien sûr du faisceau X mais également de l'angle incident qui détermine la profondeur que l'on va sonder, ainsi que de la nature des atomes présents. Pour quantifier les éléments par XPS, on attribue à chaque élément un facteur de sensibilité

atomique (S_F) défini par comparaison avec le carbone pour lequel $S_F = 1$. Ce facteur n'est pas le même d'un appareil à l'autre.

Les mesures XPS ont été réalisées par Claire Mangeney et Carole Bilem au laboratoire ITODYS (Interfaces, traitements, organisation et dynamique des systèmes) dirigé par Michel Delamar.

Nous avons réalisé des spectres XPS (source magnésium 1253,6 eV) sur un échantillon de verre silanisé Saint Gobain à l'extérieur et à l'intérieur d'une zone modifiée par SECM. Dans les deux cas, nous avons mesuré des pics correspondant aux énergies de liaison du carbone, du fluor, de l'oxygène et du silicium.

Pour positionner le faisceau sur la zone réduite, nous avons réalisé une image XPS à partir du pic du fluor (Figure III-19). Cette image ne permet pas d'évaluer précisément la taille de l'interface entre surface réduite et surface non réduite (du point de vue de la quantité de fluor). Tout au plus peut-on considérer qu'elle est comprise entre 10 et 50 µm.

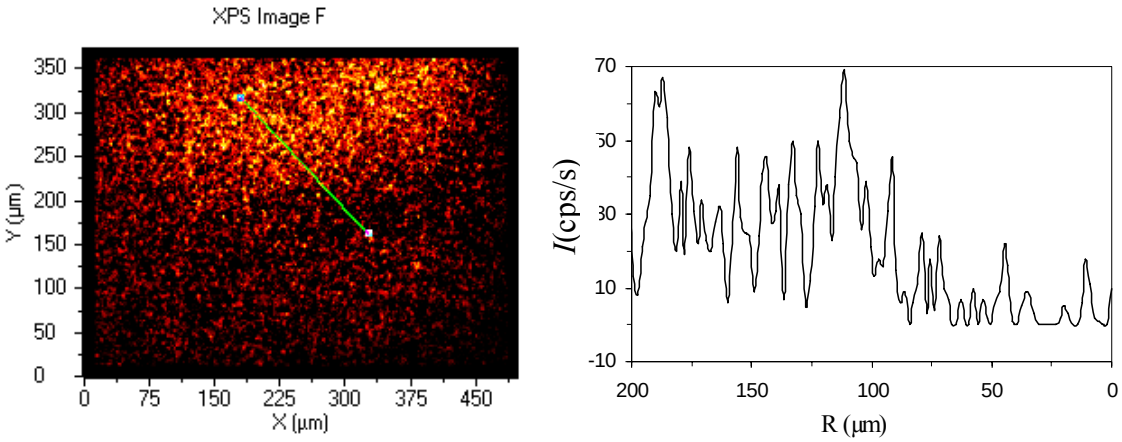


Figure III-19 : (a) image par XPS du fluor au niveau de l'interface entre zone réduite et non réduite à la surface d'un verre greffé Saint Gobain. (b) profil du fluor le long de la ligne verte de l'image (a).

- Surface non traitée

Le spectre du carbone pour la surface non traitée est représenté sur la Figure III-20. Nous avons déconvolué le spectre en six composantes centrées en 285 ; 286,3 ; 288,6 ; 290,6 ; 291,5 ; 293,8 eV, correspondant respectivement à des groupements de type C-C ou C-Si, C-O, $\underline{C}$-CF_2, $\underline{CF_2}$-C, CF_2-CF_2 et CF_3.

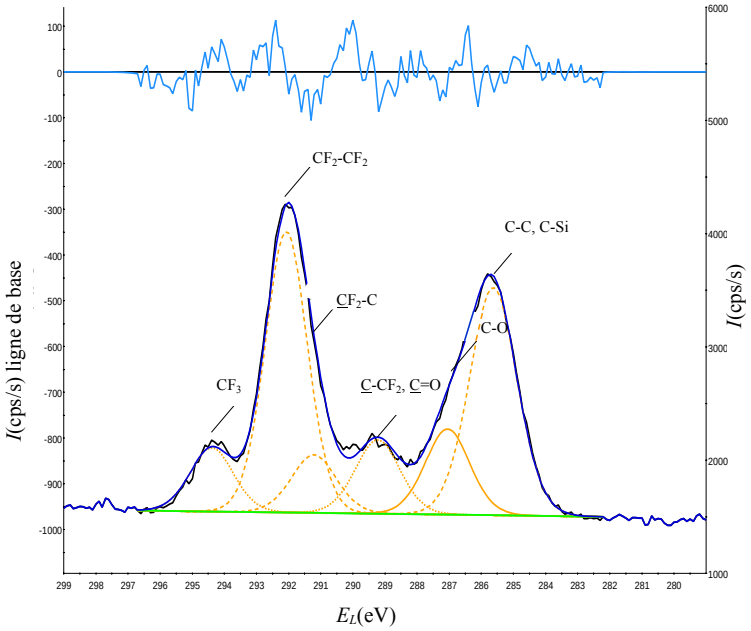


Figure III-20 : spectre XPS du carbone sur un verre fluoré Saint Gobain non modifié.

Nous avons comparé les résultats obtenus avec la structure attendue de la couche greffée donnée sur la Figure II-2 (les variations dans la structure dépendent notamment du nombre de groupements éthoxy qui restent liés au silane). Nous avons calculé pour cela le rapport entre l'aire de chacun des pics associés à un groupement donné et celle du pic correspondant à CF_3. Il n'y a qu'un CF_3 par chaîne et ce rapport de pic devrait grossièrement correspondre au nombre de carbones par chaîne appartenant à chaque type de groupement.

Groupements	E_L [a]	A_{C-X}/A_{CF_3} [b]	N_C [c]
C-C, C-Si	285,0	4,2	1 ou 3
C-O	286,3	1,6	0 ou 2
C-CF_2	288,6	1,3	1
CF_2-C	290,6	1,0	1
CF_2-CF_2	291,5	4,8	6
CF_3	293,8	1	1
	Total	14	10 ou 14

Tableau III-7 : comparaison entre la structure attendue d'un échantillon de verre greffé Saint Gobain et les résultats obtenus par XPS. **(a)** énergie de liaison en eV. **(b)** rapport entre l'aire d'un pic associé à un groupement carbone, C-X, donné et l'aire du pic correspondant à CF_3. **(c)** nombre de carbone de type C-X d'après la structure attendue du verre.

Les résultats obtenus par XPS (voir Tableau III-7) sont compatibles avec la structure attendue. Le nombre de groupement CF_2 estimé par XPS paraît néanmoins petit (5 au lieu de 6 attendus). Ceci peut s'expliquer par le fait que le signal mesuré décroît rapidement en fonction de la profondeur sondée et même si la couche est peu épaisse (environ 2,5 nm), on peut penser que le signal du groupement CF_3 situé en surface est surévalué par rapport au reste de la couche. Le nombre total de carbones par groupement CF_3 déterminé par XPS est de 14. Si la décroissance du signal explique la sous évaluation du nombre de CF_2, il est impossible avec nos données de trancher sur le nombre de groupement éthoxy de la structure. Cette quantité de carbone laisse penser qu'une légère pollution de la surface a modifié la quantité de carbone mesuré.

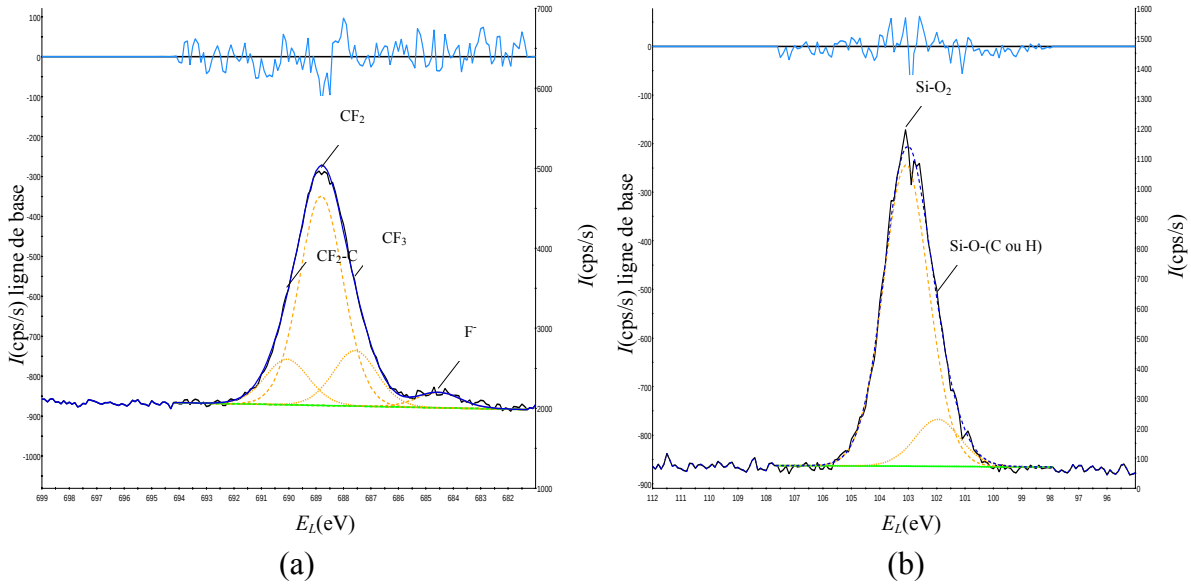


Figure III-21 : spectre XPS sur un verre fluoré Saint Gobain non modifié. (a) pour le fluor, (b) pour le silicium.

Nous avons également déconvolué le spectre du fluor (voir Figure III-21 (a)) en quatre composantes centrées en 687,7 ; 688,8 ; 689,8 et 684,7 eV correspondant respectivement à des groupements de type CF_3, CF_2, CF_2-C et F^-. A la différence du carbone, le spectre du fluor ne contient qu'un pic sans épaulement clair. Nous avons, comme dans le cas du carbone, calculé les rapports d'aires de pic toujours par rapport à CF_3 afin d'évaluer le nombres d'atome de fluor par chaîne greffée appartenant à chaque groupement. Dans le cas du fluor, nous devons tenir compte du facteur de sensibilité atomique $S_F = 5{,}2$.

Groupements	E_L (a)	$A_{F\text{-}X}/A_{CF_3}$ (b)	N_F (c)
CF_3	687,7	2,7	3
CF_2	688,8	11,0	12
CF_2-CH_2	689,8	2,1	2
F-	684,7	0,3	0
	Total	15,8	17

Tableau III-8 : comparaison entre la structure attendue d'un échantillon de verre greffé Saint Gobain et les résultats obtenus par XPS. **(a)** énergie de liaison. **(b)** rapport entre l'aire d'un pic associé à un groupement fluor F-X donné et l'aire du pic correspondant à CF_3. **(c)** nombre de fluor de type F-X d'après la structure attendue du verre.

Les résultats sont plus proches de la structure attendue que pour le carbone, car les électrons du spectre du fluor sondent une épaisseur plus grande que celle sondée par les électron du spectre du carbone. Le spectre présente une composante correspondant à l'ion F^- qui doit correspondre à un fluorure minéral présent dans la matrice du verre.

Nous avons également déconvolué le spectre de silicium (voir Figure III-21 (b)) en deux composantes centrées en 103,5 et 102,3 eV, correspondant respectivement aux groupements de types Si-O_2 et Si-O-(C ou H). Le rapport de surface de ces deux composantes nous permet d'évaluer grossièrement l'épaisseur de verre qui est sondée par le faisceau de rayons X, soit environ 11 atomes de silicium. Cette évaluation est *a priori* très dépendante de la déconvolution choisie et doit donc être prise avec précaution. Nous avons calculé le rapport entre le pic total de silicium et le pic de CF_3 (limité par la précision du facteur de sensibilité atomique du silicium S_F = 0,81) et obtenu 17 atomes de silicium par groupement CF_3. Ces deux rapports laissent penser que tous les atomes de silicium de la surface du verre ne sont pas greffés. Nous avons évalué à partir de ces résultats le taux de greffage sur la zone sondée par XPS à environ 70 %.

- Surface traitée

Le spectre du carbone de la surface traitée est représenté sur la Figure III-22. Nous avons déconvolué le spectre en cinq composantes centrées en 285 ; 286,46 ; 287,08 ; 288,96 ; 291,61 eV, correspondant respectivement à des groupements de type C-C ou C-Si, C-O, C=O ; le dernier pic plus large, à 291,61 eV, englobe les $\underline{C}F_2$-$\underline{C}F_2$ et C-$\underline{C}F_2$

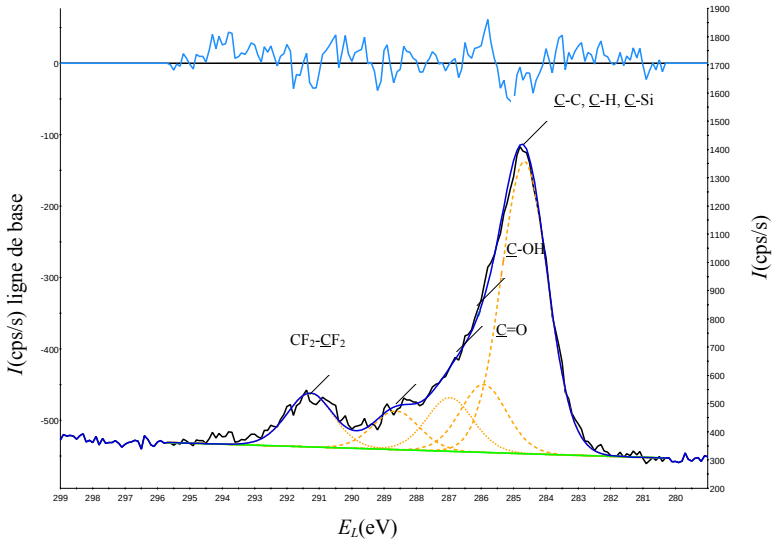


Figure III-22 : spectre XPS du carbone sur un verre fluoré Saint Gobain modifié.

A l'aide du spectre de carbone, nous avons comparé la surface des pics correspondant à chaque type de groupements avec la surface du pic de CF_3 obtenu sur la surface non modifiée. Pour comparer les pics du spectre de la surface modifiée avec le pic de CF_3 de la surface non modifiée, nous avons considéré que l'aire du pic de silicium devait rester constante pour un nombre de coups (nombre d'électrons) donné. Nous avons comparé les résultats obtenus à ceux de la surface non modifiée.

	E_L [(a)]		A_{C-X}/A_{CF_3} [(b)]	
Groupements	Non traité	Traité	Non traité	Traité
C-C, C-Si	285,0	285,0	4,2	11,7
C-O	286,3	286,4	1,6	3,2
C=O		287,1	0	1,4
C-CF_2	288,6	289,0	1,3	1,5
CF2-C, CF_2-CF_2	291,5	291,6	5,8	2,1
CF_3	293,8		1	0
		Total	14	20

Tableau III-9 : comparaison du nombre de carbones calculé par XPS appartenant à un type de groupement donné sur une surface traitée et non traitée d'un échantillon de verre greffé Saint Gobain. **(a)** énergie de liaison. **(b)** rapport entre l'aire d'un pic associé à un groupement carbone, C-X, donné et l'aire du pic de la surface non traitée correspondant à CF_3.

Globalement, nous observons une augmentation du nombre de liaisons C-C et une diminution du nombre de liaisons C-F. Nous constatons également un excès de carbone sur la surface traitée. Nous expliquons cet excès par le fait que la surface traitée est de plus haute énergie, et est donc plus sujette à une pollution extérieure.

Nous avons évalué la défluoration de la zone traitée par rapport à la zone non traitée en calculant les rapports entre la quantité totale de fluor et la quantité totale de carbone dans les deux cas. Nous obtenons environ 60 % de défluoration avec une erreur de ± 10 %. Ce taux est inférieur à celui obtenu avec du PTFE traité par du sodium dans l'ammoniac liquide (> 95 %) mais équivalent au plus efficace des traitements plasma.

IV Conclusion

L'étude des angles de contact de différents liquides sur les surfaces réduites (par le sodium dans l'ammoniac liquide) et non réduites de nos échantillons de PTFE et de verre fluorés est délicate.

La préparation des échantillons de PTFE en vue d'obtenir une surface peu rugueuse (par pression à chaud) crée des directions préférentielles pour la diffusion de la modification

électrochimique. La mesure des angles de contact sur du PTFE met en évidence cette rugosité qui se traduit, pour la plupart des liquides étudiés, par la formation d'une surface composite. La rugosité modifie le contraste de mouillage entre zones réduites et non réduites. Le contraste est augmenté pour les liquides non mouillant ($\theta_0 > 90°$) et diminué pour les liquides mouillants ($\theta_0 < 90°$). Nous avons quantifié le contraste de mouillage maximal pour chaque liquide utilisé en calculant la variation du travail d'adhésion.

Les mesures d'angle de contact sur les verres fluorés mettent en évidence des anomalies. Les valeurs des angles de contact sur surface non réduite de tous les liquides que nous avons utilisés dont la tension de surface est inférieure à celle du TCP sont anormalement élevés. Nous avons émis l'hypothèse d'une adsorption des molécules du liquide à travers la couche fluorée. Nous avons également constaté que les angles de contact de certains liquides de tension de surface inférieure à celle de la surface des verres fluorés réduits présentaient une valeur non nulle. Nous expliquons ces mesures par l'existence d'une pression d'étalement à l'équilibre.

Les études par XPS et ToF SIMS de zones réduites localement sur des verres greffés mettent en évidence une défluoration que nous estimons à environ 60 %. Le ToF SIMS indique une éventuelle coupure des chaînes. L'XPS ne permet pas de confirmer ce résultat. Les deux techniques permettent d'envisager une éventuelle hydrogénation des chaînes greffées.

Nous avons mis en évidence la possibilité de modifier localement par réduction la surface d'échantillons de PTFE ou de verres greffés fluorés. La réduction des verres greffés est plus délicate que celle du PTFE et demande l'utilisation de solutions plus réductrices et donc des conditions expérimentales plus strictes. Le SECM est la méthode chimique la plus adaptée pour contrôler la forme et la nature de la modification. Nous avons notamment montré qu'une microbande en configuration SECM permet de réaliser un motif réduit de forme rectangulaire de quelques millimètres de long en moins de 200 s. Cette méthode peut, *a priori*, être étendue à toute électrode formant un motif bidimensionnel.

Chapitre 4

METHODES DE CARACTERISATION DES MODIFICATIONS DE SURFACE

I Introduction

Sur des supports comme le PTFE, la réduction localisée de la surface se caractérise par l'apparition d'un changement de couleur et les propriétés de mouillage sont en corrélation directe avec cette coloration. L'énergie de surface est modifiée par le changement de l'état chimique et structural de la surface que l'on peut visualiser directement grâce aux zones carbonées.

Dans le cas des échantillons de verre, l'épaisseur de la couche modifiée est trop faible pour que l'on puisse constater un changement optique. Souffler simplement sur un échantillon de verre comportant des zones d'hydrophobie différentes permet de visualiser directement ces dernières mais ne permet pas de caractérisation. Nous avons étudié deux méthodes permettant de visualiser et caractériser de façon indirecte la modification. Elles se fondent toutes les deux sur le changement d'énergie de surface au niveau de la modification. La première consiste à plonger, de façon quasi-horizontale, un échantillon dans un liquide et d'observer la déformation du front de mouillage (ou ligne triple) lorsque ce dernier arrive au niveau de la modification. La seconde consiste à forcer la condensation d'un liquide sur la surface de l'échantillon. La déformation de la ligne triple comme la condensation permettent d'extraire des informations qualitatives et quantitatives sur nos modifications. Chapitre d'équation 4 Section 1

II Déformation de la ligne triple

II.1 Introduction

La déformation de la ligne triple par la présence d'un défaut unique de plus haute (ou plus basse) énergie a fait l'objet nombreuses études.[9-18] La compréhension de l'hystérésis de mouillage nécessite d'étudier et de comprendre ce qui se passe au niveau d'un point d'accroche[2,3]. Ces points d'accroche peuvent être des hétérogénéités chimiques ou

physiques, c'est-à-dire liées à la rugosité. Ceci explique l'intérêt initial pour l'étude de ce processus. Section d'équation (suivante)

Dans notre cas, l'étude de la déformation de la ligne triple par les modifications électrochimiques de nos échantillons est un moyen potentiel d'évaluer la variation locale du travail d'adhésion. Nous cherchons à comparer les expressions théoriques de la déformation d'un défaut de petite taille ayant une forte accroche (voir chapitre 1) avec nos mesures expérimentales. Nous avons utilisé pour cela, un modèle développé par M. Shanahan.[11-13] Nous avons fait l'étude de cette déformation sur un défaut chimique de plus haute énergie de forme connue, c'est-à-dire celle d'un trait d'environ 50 microns à 1 millimètre de largeur. Nous avons également effectué des expériences sur un trait de basse énergie, d'environ 500 microns de largeur, obtenu en modifiant par une solution de sodium dissous dans de l'ammoniac liquide l'ensemble de l'échantillon à l'exclusion du trait lui même (chapitre 3). Nos expériences sont réalisées avec les substrats présentés dans le chapitre 3 et dans des conditions expérimentales pour lesquelles la gravité n'intervient pas.

II.2 Ligne triple

II.2.1 Description théorique de la ligne triple déformée

II.2.1.1 Introduction

La déformation locale de la ligne triple peut s'étudier dans différentes configurations. Soit il s'agit d'une goutte (de petite taille devant la longueur capillaire) déposée sur un substrat horizontal, ou encore d'un substrat plongé quasi horizontalement dans un bain liquide et alors la gravité peut être négligée. Soit on étudie la montée capillaire d'un liquide sur une paroi verticale. Dans ce dernier cas, les déformations résultent de la compétition entre l'énergie élastique due à la variation de surface de l'interface liquide/gaz (γ), l'énergie potentielle et l'énergie de traction du défaut liée cette fois-ci à la variation de l'énergie d'adhésion. Toutes nos expériences ont été réalisées dans la première configuration.

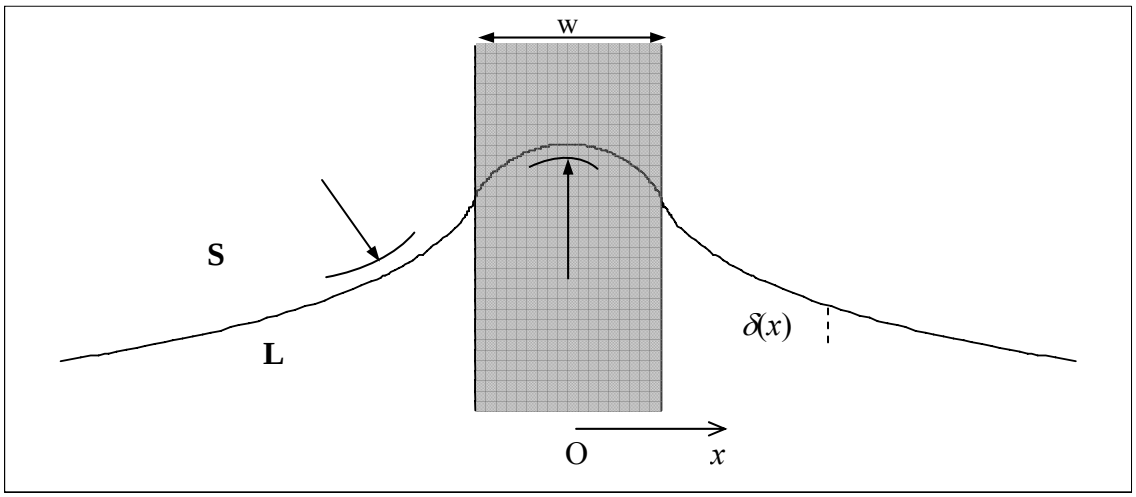


Figure II-1 : schéma de la ligne triple liquide/solide/vapeur perturbée par une hétérogénéité d'une surface solide de largeur w. Vue de dessus.

La situation que nous souhaitons modéliser est représentée sur la Figure II-1. Les conditions expérimentales dans lesquelles nous observons ce profil sont telles que l'on peut négliger la gravité et que la ligne au repos est considérée comme non courbée à l'échelle à laquelle on l'observe. A l'intérieur du défaut, zone grisée rectangulaire (longueur infinie), l'énergie de surface du solide est plus forte, c'est-à-dire que le liquide mouille davantage le défaut et que l'angle de contact qu'il y forme est plus faible. Le front de liquide est alors déformé, avance à l'intérieur du défaut et revient doucement vers un état non perturbé en suivant une loi logarithmique. La déformation de la ligne triple par un défaut unique accrochant fortement (voir chapitre 1), que le solide soit vertical[14,15] ou horizontal,[16-13] a fait l'objet de nombreuses études aussi bien statiques que dynamiques pour des défauts circulaires ou rectangulaires. En prenant la notation de la Figure II-1, le retour de la ligne triple vers sa situation au repos peut, d'après Joanny et de Gennes, s'exprimer par :

$$\delta(x) \approx \frac{f_2}{\pi\gamma\theta_0^2} \ln \frac{L_d}{|x|}, \quad |x| > \frac{w}{2} \qquad (2.1)$$

Où f_2 définit la force élastique qui ramène le système vers sa position sans défaut. A l'équilibre, en présence du défaut, cette force est égale à la force de traction, f_1 liée à l'hétérogénéité. w est la largeur du défaut et L_d est une distance de coupure macroscopique (voir chapitre 1). θ_0 est l'angle de contact à l'équilibre en dehors du défaut. En l'absence de gravité, la force de traction est définie par la variation du travail d'adhésion, $\varepsilon(x, y)$ au niveau du défaut, définie dans le chapitre 1. Dans le cas du défaut rectangulaire, on a :

$$\varepsilon(x) = \begin{cases} 0 & x < -\dfrac{w}{2} \\ \varepsilon_0 & -\dfrac{w}{2} < x < \dfrac{w}{2} \\ 0 & x > \dfrac{w}{2} \end{cases} \qquad (2.2)$$

où :

$$\varepsilon_0 = (\tilde{\gamma}_{SV} - \tilde{\gamma}_{SL}) - (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) = \gamma(\cos\tilde{\theta} - \cos\theta_0) \quad (2.3)$$

avec $\tilde{\gamma}_{SV}$, $\tilde{\gamma}_{SL}$ et $\tilde{\theta}$ les tensions interfaciales et l'angle de contact sur le défaut, c'est-à-dire en $|x| < \frac{w}{2}$, γ_{SV}, γ_{SL} et θ_0 représentent les mêmes paramètres, mais pour le reste du solide, c'est-à-dire pour $|x| > \frac{w}{2}$. On a alors la force de traction suivante :

$$f_1 = \int \varepsilon(x, \delta(x))dx = w\varepsilon_0 \qquad (2.4)$$

En insérant (2.4) dans (2.1), on peut exprimer l'amplitude de la déformation en fonction de la variation du travail d'adhésion :

$$\delta(x) \approx \frac{w\varepsilon_0}{\pi\gamma\theta_0^2} \ln\frac{L_d}{|x|}, \quad |x| > \frac{w}{2} \qquad (2.5)$$

L'équation (2.5) permet de reproduire la forme expérimentale de la ligne de contact à l'extérieur du défaut, mais pas à l'intérieur. C'est pourquoi nous avons utilisé le modèle développé par M. Shanahan qui décrit le changement de courbure qui a lieu au niveau du défaut (voir les deux flèches dans la Figure II-1). D'autres modèles décrivent le front à l'intérieur d'un défaut unique, notamment dans le cadre de l'étude dynamique du front de mouillage. Citons celui de Nikolayev et Beysens.[15] Nous présentons dans ce qui suit ces deux modèles.

II.2.1.2 Les modèles

II.2.1.2.1 Le modèle de Shanahan[11-13]

a) Cas général

Le modèle de Shanahan décrit le comportement de la ligne triple d'une goutte quasi axisymétrique perturbée faiblement et localement par une hétérogénéité de surface.

Hypothèse du modèle : on néglige les effets gravitationnels et l'angle de contact est considéré comme petit ($\theta_0 \leq 1$ rad).

On commence par écrire l'énergie libre du système en imposant une condition de volume constant, celui de la goutte initiale. On note E l'énergie de surface et V le volume de la goutte. La goutte déposée sur une surface solide est représentée sur la Figure II-2.

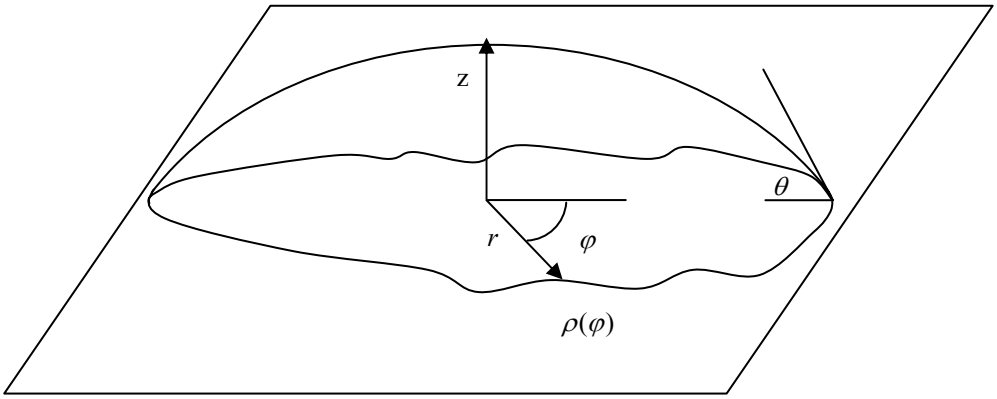


Figure II-2 : schéma en coordonnées sphériques d'une goutte sur une surface solide comportant des défauts. On a $\rho(\varphi) = r_0 + \delta(\varphi)$.

La contrainte de volume constant est résolue par la méthode des multiplicateurs de Lagrange. Le multiplicateur de Lagrange correspond en fait à la différence de pression de Laplace, Δp. L'énergie à volume constant s'écrit sous la forme suivante :

$$J = E - \Delta pV = \int_0^{2\pi} \int_0^{\rho(\varphi)} \left[\gamma dS' + \zeta dS - \Delta p dV \right] + K \quad (2.6)$$

Où *dS'* représente la surface de la calotte sphérique à l'interface entre le liquide et le gaz, *dS* la surface du disque à l'interface liquide/solide. ξ est le gain d'énergie libre résultant de la présence du liquide sur l'hétérogénéité et vaut en coordonnées sphériques :

$$\zeta = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} - \varepsilon(r, \varphi) = \tilde{\gamma}_{SL} - \tilde{\gamma}_{SV} \quad (2.7)$$

Où $\varepsilon(r, \varphi)$ est la variation du travail d'adhésion en coordonnées sphériques.

On impose ensuite des restrictions sur la forme de ε. Nous supposons que ce dernier représente un changement faible de l'énergie de surface et qu'il n'intervient que sur un espace limité par rapport à l'ensemble de la goutte. Mathématiquement ces deux hypothèses se traduisent par les deux conditions suivantes :

$$\begin{array}{l} |\varepsilon| / \gamma \ll 1 \\ \int_A \varepsilon dA \neq 0 \end{array} \quad (2.8)$$

A est la surface sur laquelle intervient le défaut, sa dimension est comparable à celle de la goutte en contact avec le solide.

On obtient un équilibre stable ou métastable lorsque J est minimum. Une condition nécessaire est donnée par une équation différentielle établie par Ostrogradskii :[277]

$$\frac{\partial J'}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial J'}{\partial z_r}\right) - \frac{\partial}{\partial \varphi}\left(\frac{\partial J'}{\partial z\varphi}\right) = 0 \qquad (2.9)$$

Où J' est l'intégrant de l'équation définissant J.

Plus précisément, cette relation définit une condition suffisante pour établir que J est stationnaire mais pas forcément minimum. Seules des considérations physiques permettent de l'affirmer.

On définit $z(r,\varphi)$ la surface de la goutte et $\rho(\varphi) = r_0 + \delta(\varphi)$ avec $\delta(\varphi) \ll 1$, où r_0 est le rayon du contact goutte/solide (voir Figure II-1). La résolution de l'équation (2.9) à l'ordre 2 permet d'établir la forme fonctionnelle de $z(r,\varphi)$:

$$z(r,\varphi) \approx \frac{(r_0^2 - r^2)}{2R}\frac{\beta_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} r^n(\alpha_n \sin(n\varphi) + \beta_n \cos(n\varphi)) \qquad (2.10)$$

On peut exprimer $\varepsilon(r,\varphi)$ sous la forme d'une série de Fourier de φ avec A et B fonction de r :

$$\varepsilon(r,\varphi) = \frac{B_0(r_0)}{2} + \sum_{m=1}^{\infty}(A_m(r)\sin(m\varphi) + B_m(r)\cos(m\varphi)) \qquad (2.11)$$

J' peut s'exprimer à partir de $z(r,\varphi)$ et $\delta(\varphi)$ en ne gardant que les termes d'ordre 1. La résolution de la condition de minimisation (2.9) permet d'exprimer $\delta(\varphi)$ en fonction des coefficients de Fourier de $\varepsilon(r,\varphi)$:

$$\delta(\varphi) = \frac{r_0}{\gamma\theta_0^2}\left\{\frac{B_0(r_0)}{2} + \sum_{n=2}^{\infty}\frac{A_n(r_0)\sin(n\varphi) + B_n(r_0)\cos(n\varphi)}{n-1}\right\} \qquad (2.12)$$

Si l'on veut exprimer la forme de la déformation de la ligne de contact, il suffit de connaître la forme du défaut et de son développement en série de Fourier.

b) Résolution de cas particuliers

Le cas général étant traité, on peut maintenant l'appliquer aux situations qui nous intéressent. Le cas d'un défaut de forme rectangulaire, situation dans laquelle l'énergie de surface du solide change de façon discontinue, et celui d'un défaut continu (défaut diffus) ou l'énergie passe de celle à l'extérieur du défaut à celle à l'intérieur de façon linéaire sont étudiés ici.

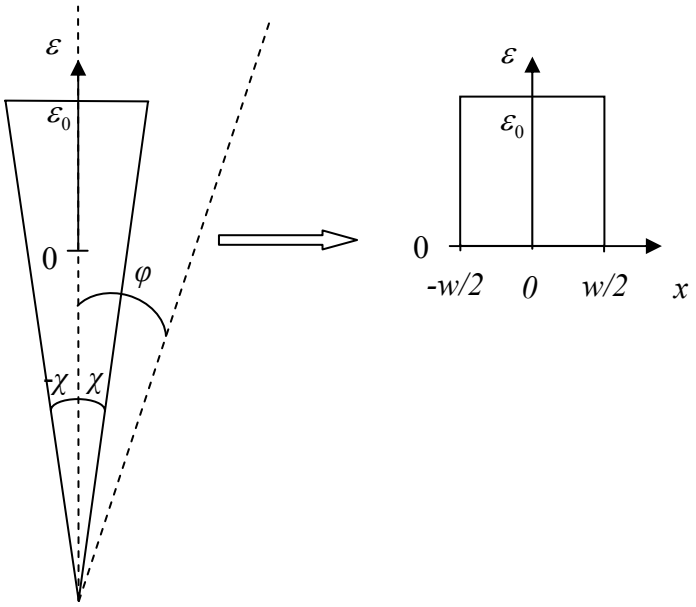


Figure II-3 : schéma du défaut discontinu. A gauche, défaut sur la goutte, à droite défaut sur une interface non courbée.

- Défaut linéaire discontinu

On considère une hétérogénéité de la forme suivante :

$$\varepsilon(r_0,\varphi)=\begin{cases}0 & -\pi<\varphi<-\chi\\ \varepsilon_0 & -\chi<\varphi<\chi\\ 0 & \chi<\varphi<\pi\end{cases} \qquad (2.13)$$

χ est un angle petit (le défaut est petit par rapport à la goutte) qui permet de limiter la modification à une portion de la ligne triple. La forme de cette dernière est représentée sur la Figure II-3. φ est l'un des deux angles des coordonnées sphériques définis par la Figure II-2. On peut exprimer cette hétérogénéité sous forme d'une série de Fourier. Après des simplifications trigonométriques et dans le cas d'un front en ligne droite ($r_0 \to \infty$), on peut définir une largeur de défaut, w, et, x, la distance le long de la ligne triple. On a alors : $\chi \approx \frac{w}{2r_0}$, $\varphi \approx \frac{x}{r_0}$ et on obtient :

$$\delta(x) \approx \frac{w\varepsilon_0}{\pi\gamma\theta_0^2}\left[\frac{1}{2}+\frac{2|x|+w}{2w}\ln\left(\frac{2r_0}{|2|x|+w|}\right)-\frac{2|x|-w}{2w}\ln\left(\frac{2r_0}{|2|x|-w|}\right)\right] \qquad (2.14)$$

Les valeurs absolues assurent la symétrie du problème. On peut rendre l'ensemble sans dimension :

$$\begin{cases} x^* = \dfrac{2|x|}{w} \\ \Delta = \dfrac{2\pi\gamma\theta_0^2\delta}{w\varepsilon_0} \end{cases} \tag{2.15}$$

En combinant l'équation (2.14) et la normalisation (2.15), on obtient :

$$\begin{aligned} &\Delta(x^*) \approx (x^*+1)\ln\left(\frac{1}{|x^*+1|}\right) - (x^*-1)\ln\left(\frac{1}{|x^*-1|}\right) + C, \quad x^* \neq 1 \\ &\Delta(x^* \to 1) = -2\ln(2) + C \end{aligned} \tag{2.16}$$

Où C correspond au comportement loin de la zone perturbée. La valeur en $x^* \to 1$ est un simple passage à la limite. On y trouve en fait un point d'inflexion :

$$\frac{d^2\Delta}{dx^{*2}} = \frac{2}{x^{*2}-1}, \quad x^* \neq 1 \tag{2.17}$$

- Défaut linéaire continu (défaut diffus)

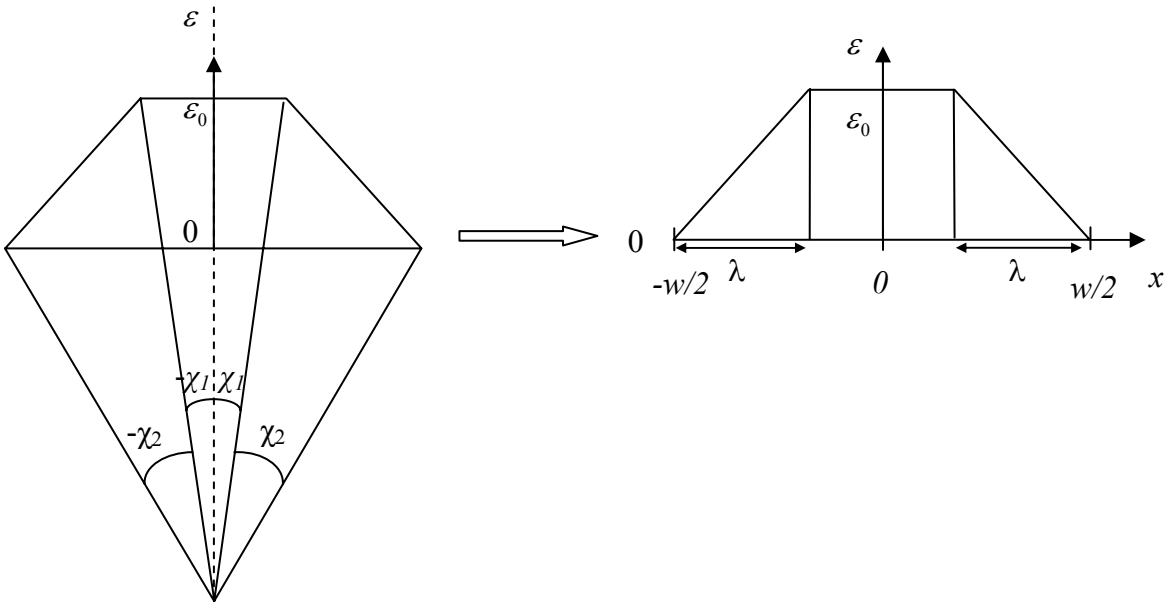


Figure II-4 : schéma du défaut linéaire continu. A gauche, défaut sur la goutte, à droite défaut sur une interface non courbée.

On considère une hétérogénéité de la forme suivante :

$$\varepsilon(r_0,\varphi)=\begin{cases}0 & -\pi<\varphi<-\chi_2-\chi_1\\ \varepsilon_0(\varphi+\chi_2+\chi_1)/\chi_2 & -\chi_2-\chi_1<\varphi<-\chi_1\\ \varepsilon_0 & -\chi_1<\varphi<\chi_1\\ \varepsilon_0(-\varphi+\chi_2+\chi_1)/\chi_2 & \chi_1<\varphi<\chi_2+\chi_1\\ 0 & \chi_2+\chi_1<\varphi<\pi\end{cases} \quad (2.18)$$

La forme de cette modification est représentée sur la Figure II-4.

On peut exprimer cette hétérogénéité sous forme d'une série de Fourier. Après des simplifications trigonométriques et dans le cas d'un front en ligne droite ($r_0 \to \infty$), on peut définir une largeur totale du défaut w, une largeur de la zone diffuse λ et, de manière générale, la distance x le long de la ligne triple. On a alors : $\chi_1+\chi_2 \approx \frac{w}{2r_0}$, $\chi_2 \approx \frac{\lambda}{r_0}$. et $\varphi \approx \frac{x}{r_0}$. $\delta(\varphi)$ s'écrit finalement :

$$\delta(x)=\frac{\varepsilon_0 w}{2\pi\gamma{\theta_0}^2}\left\{4-\frac{2\lambda}{w}+\frac{w}{2}\frac{(2\frac{|x|}{w}+1-2\lambda)^2}{2\lambda}\ln(\frac{2r_0}{|2|x|+w-2\lambda|})+\frac{w}{2}\frac{(-2\frac{|x|}{w}+1-2\lambda)^2}{2\lambda}\ln(\frac{2r_0}{|2|x|+w-2\lambda|})\right.$$
$$\left.-\frac{w}{2}\frac{(2\frac{|x|}{w}+1)^2}{2\lambda}\ln(\frac{2r_0}{|2|x|+w|})-\frac{w}{2}\frac{(-2\frac{|x|}{w}+1)^2}{2\lambda}\ln(\frac{2r_0}{|-2|x|+w|})\right\} \quad (2.19)$$

On rend cette équation sans dimension en posant :

$$\begin{cases}x^*=\frac{2|x|}{w}\\ \Delta=\frac{2\pi\gamma\theta_0^2\delta}{w\varepsilon_0}\\ \lambda^*=\frac{2\lambda}{w}\end{cases} \quad (2.20)$$

On obtient finalement :

$$\Delta(x^*)=4-\lambda^*+\frac{(x^*+1-\lambda^*)^2}{2\lambda^*}\ln(\frac{1}{|1-\lambda^*+x^*|})+\frac{(-2x^*+1-\lambda^*)^2}{2\lambda^*}\ln(\frac{1}{|1-\lambda^*-x^*|})$$
$$-\frac{(x^*+1)^2}{2\lambda^*}\ln(\frac{1}{|1+x^*|})-\frac{(-x^*+1)^2}{2\lambda^*}\ln(\frac{1}{|1-x^*|}) \quad (2.21)$$

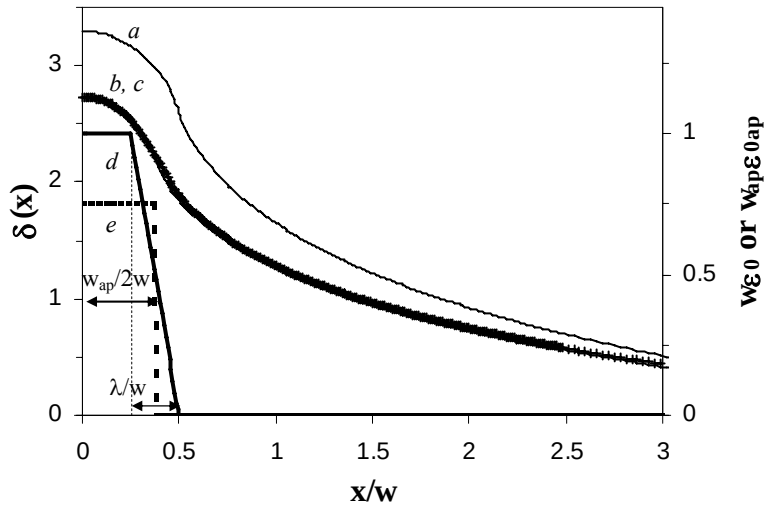


Figure II-5 : (a, b, c) profils de la ligne triple pour différents types de défauts. (a) défaut discontinu ((d) ligne pointillée sur la figure) de largeur w et de force $w\varepsilon_0$ décrit par le profil de l'équation (2.14). (b) défaut diffus ((d) ligne continue sur la figure) de largeur totale w avec $\lambda = 0{,}25\ w$ et une force $w\varepsilon_0$ à partir de l'équation (2.19). (c) meilleur accord possible entre le profil (b) et un profil obtenu à partir de l'équation d'un défaut discontinu (décrit par (e) sur la figure). Axe de gauche : normalisé de façon à avoir $w\varepsilon_0/\gamma\theta_0^2 = 1$. Axe de droite : profils d'énergie de surface au niveau des défauts (d, e).

- Comparaison des deux systèmes

Nous avons représenté les profils de la ligne triple obtenus pour ces deux systèmes sur la Figure II-5, courbes (a) et (b), ainsi que les profils correspondants de la variation du travail d'adhésion au niveau des défauts (courbes (d) continue et pointillée).

Le cas du défaut linéaire correspond finalement à un défaut de largeur w comme le défaut discontinu, mais pour lequel la surface passe progressivement sur une longueur $\lambda \approx \frac{\chi_2}{r_0}$ d'une basse à une haute énergie. Dans le cas traité ici, cette transition se fait de manière linéaire.

Sur la Figure II-5, nous avons représenté pour ce défaut diffus le cas $\lambda = 0{,}25w$. Comme on peut s'y attendre, pour une largeur identique, le défaut diffus exerce une force d'accroche inférieure sur la ligne de contact à celle du défaut discontinu. Il est possible, quelle que soit la valeur de λ, de reproduire (avec moins de 5% d'erreur) le profil obtenu à l'aide de l'équation du défaut discontinu pour des valeurs apparentes de la largeur et de l'énergie libre de surface (ε_{0ap} et w_{ap}). Un exemple est fourni dans la Figure II-5, où la

courbe (c), qui correspond au profil obtenu pour le défaut discontinu représenté par (e), reproduit parfaitement la courbe (b) obtenue pour le défaut diffus représenté par (d).

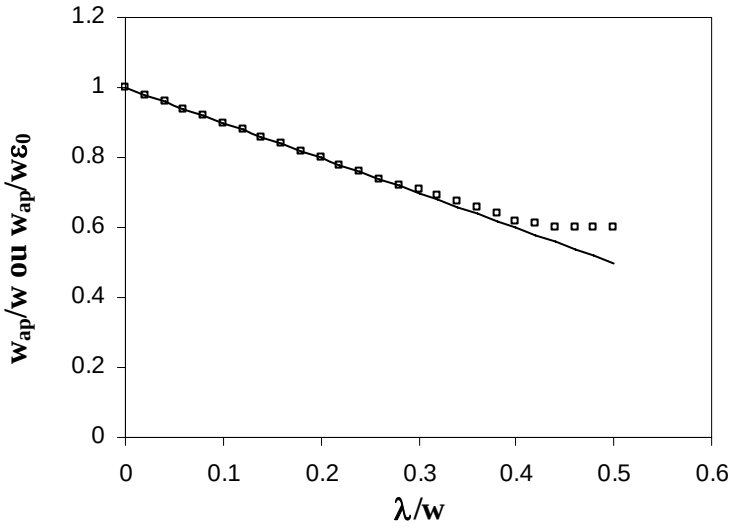


Figure II-6 : valeurs normalisées apparentes de la largeur (□), w_{ap}/w et de la force (—), $w_{ap}\varepsilon_{0ap} / w\varepsilon_0$ d'un défaut discontinu modélisé par l'équation (2.14) pour obtenir le meilleur accord possible avec l'équation (2.19)d'un défaut diffus de largeur w et de force $w\varepsilon_0$ en fonction de la taille de la zone diffuse, λ / w.

Pour le cas $\lambda = 0,25w$, on obtient une largeur équivalente w_{ap} = 0,75w et une force apparente $f_{ap} = w_{ap}\varepsilon_{0ap}$ = 0,75 $w\varepsilon_0$. La variation des paramètres équivalents, w_{ap} et ε_{0ap} en fonction de λ est présentée sur la Figure II-6. Pour une valeur $\lambda < 0,4w$, on trouve $w_{ap} \approx w - \lambda$ à 5 % d'erreur près et $w_{ap}\varepsilon_{0ap} = f = w\langle\varepsilon\rangle = (w-\lambda)\varepsilon_0$, où $\langle\varepsilon\rangle$ est la valeur moyenne de la variation du travail d'adhésion du défaut diffus sur l'ensemble de sa largeur. D'un point de vue pratique, on ne pourra pas expérimentalement distinguer un défaut diffus d'un défaut discontinu grâce aux profils théoriques. Dans le cas du substrat de PTFE, une modification de surface se traduit par l'apparition d'une zone carbonée noire. On peut alors comparer la largeur observée au microscope, w_{exp}, avec la largeur, w_{ap}, obtenue en cherchant le meilleur accord entre le profil expérimental et la courbe théorique d'un défaut discontinu. Si $w_{exp} < w_{ap}$, alors le trait carboné possède une zone diffuse et la valeur w_{ap}- w_{exp} donne une estimation de λ, la taille de la zone diffuse. Dans le cas d'échantillons en verre, quelles que soient la largeur réelle et l'homogénéité de la modification (inobservables optiquement), il est toujours possible de la modéliser par un défaut rectangulaire de largeur w et d'énergie égale à l'énergie moyenne.

II.2.1.2.2 Autres modèles

Dans cette partie nous présentons rapidement les résultats obtenus par Nikolayev et Beysens[15] dans le cadre d'une étude plus large de la dynamique de la ligne triple perturbée par une distribution arbitraire de défauts sur la surface d'une paroi verticale (montée capillaire). Les auteurs traitent à titre d'exemple le cas du défaut unique rectangulaire.

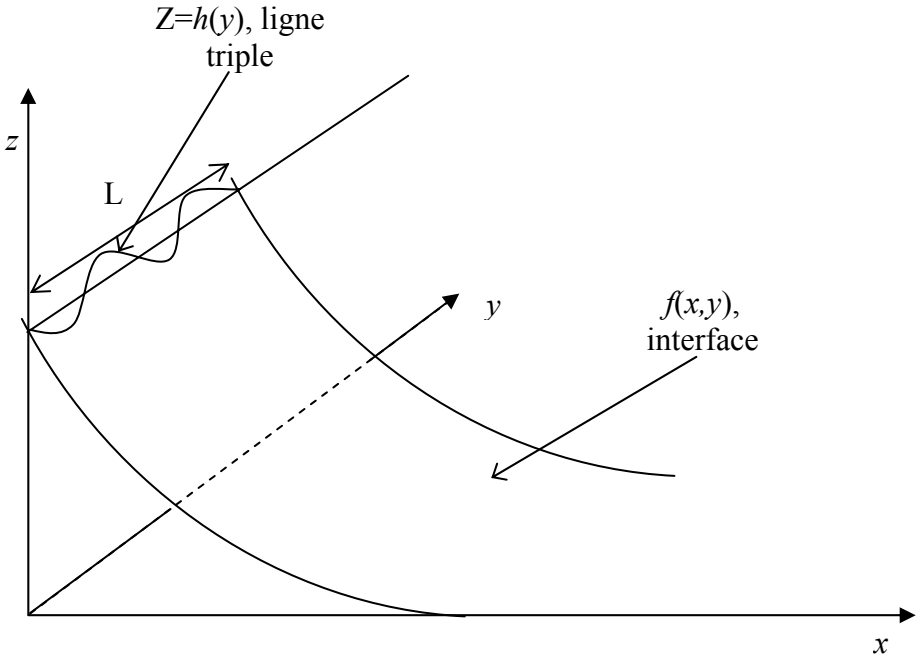


Figure II-7 : schéma de la surface liquide/gaz au niveau du ménisque, pour un ligne de contact montant sur une paroi verticale comprenant des défauts.

La méthode utilisée est un traitement dynamique de celle initialement présentée par Pomeau et Vannimenus[10] dans le cas statique. Elle consiste à décomposer l'énergie U en trois termes. On regroupe les deux premiers, l'énergie de surface liquide/gaz et l'énergie potentielle en un terme qui s'écrit avec les notations de la Figure II-7 :

$$U_1 = \frac{\gamma}{4L}\int_{-L}^{L} dy \int_0^{\infty} dx \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2 + \frac{z^2}{l_c^2} \right] \qquad (2.22)$$

Où $z(x,y)$ représente l'interface liquide gaz, $l_c = \left(\frac{\gamma}{\rho g}\right)^{\frac{1}{2}}$ est la longueur capillaire, ρ la densité du liquide et g l'accélération de la pesanteur.

Le troisième terme en énergie, qui correspond au travail d'adhésion, s'écrit :

$$U_2 = -\frac{\gamma}{4L}\int_{-L}^{L} dy \int_0^{h(y)} \left(\frac{\varepsilon(y,z)}{\gamma} + \cos\theta_0 \right) \qquad (2.23)$$

Où $h(y) = z(0,y)$ représente la ligne de contact.

Lorsque l'on fait l'approximation de faibles variations de la surface ($\left|\frac{\partial z}{\partial x}\right|, \left|\frac{\partial z}{\partial y}\right| \ll 1$), on obtient une minimisation de l'énergie par les équations d'Euler Lagrange similaires à (2.9) :

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} = \frac{z}{l_c^2} \qquad (2.24)$$

De la même manière que dans l'approche de Shanahan détaillée précédemment, les solutions de cette équation peuvent s'écrire sous forme d'une série de Fourier avec la condition d'une surface plane $z = 0$ à l'infini. On remplace ensuite dans l'expression de l'énergie totale, U, la solution trouvée pour $z(x,y)$:

$$z = h_0 e^{-(x/l_c)} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n \cos(\pi n y / L) + b_n \sin(\pi n y / L) \right] e^{\left[-x\sqrt{l_c^{-2} + \frac{\pi^2 n^2}{L}} \right]} \qquad (2.25)$$

Où, h_0, a_n et b_n sont les coefficients de Fourier de la ligne triple $z(x = 0, y) = h(y)$:

$$h(y) = h_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n \cos\left(\frac{\pi n y}{L}\right) + b_n \sin\left(\frac{\pi n y}{L}\right) \right] \qquad (2.26)$$

Dans la position statique, la ligne triple est définie par le minimum de l'énergie $U(h(y))$ qui n'est pas unique. Dans la situation dynamique, le système « connaît » la direction dans laquelle la ligne de contact se déplace et l'historique de son déplacement. Pour résoudre le problème dynamique, il faut établir l'expression de l'énergie de dissipation liée au mouvement de la ligne de contact. On peut l'écrire :[278]

$$\int \frac{\xi v_n^2}{2} dl \qquad (2.27)$$

Où v_n est la composante normale de la vitesse de la ligne de contact et l'intégration est réalisée le long de cette même ligne. ξ est le coefficient de dissipation. Dans les conditions où $\left|\frac{\partial z}{\partial x}\right|, \left|\frac{\partial z}{\partial y}\right| \ll 1$, on peut exprimer cette fonction de dissipation T par :

$$T = \frac{1}{2L}\int_{-L}^{L} \frac{\xi \dot{h}^2}{2} dy \qquad (2.28)$$

Où le point sur le *h* signifie la dérivée temporelle, $\dot{h} = \frac{dh}{dt}$. On trouve ensuite les solutions du problème en écrivant l'équation du mouvement sous forme de dérivées fonctionnelles :

$$\frac{\delta U[h]}{\delta h} = -\frac{\delta T[\dot{h}]}{\delta \dot{h}} \tag{2.29}$$

Si on considère de petites variations de $h(y)$, on peut écrire $h = h_0 + \delta_{NB}$ avec h_0 la position à l'équilibre et δ_{NB} la perturbation. Dans l'espace de Fourier, la solution est :

$$\dot{\tilde{\delta}}_{NB} = \frac{\gamma}{\xi}\left(\frac{\tilde{\varepsilon}_0}{\gamma} - \tilde{\delta}_{NB}\sqrt{l_c^{-2} + k^2}\right) \tag{2.30}$$

Où les symboles surmontés d'un tilde correspondent aux transformée de Fourier, c'est-à-dire :

$$\tilde{\delta}_{NB} = \tilde{\delta}_{NB}(k,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta_{NB}(y,t) e^{-iky} dy \tag{2.31}$$

et $\varepsilon_0 = \varepsilon(y,h)$.

Dans le cas précis du défaut discontinu de largeur *w* et en considérant le cas statique, on obtient l'expression suivante :

$$\delta_{NB}(y) = \frac{\varepsilon_0}{\pi\gamma}\left(\int_0^{w/2+y} K_0(u/l_c)du + \int_0^{w/2-y} K_0(u/l_c)du\right) \tag{2.32}$$

Où K_0 est la fonction de Bessel modifiée d'ordre 0. Il nous faut maintenant adapter cette solution à la situation qui nous intéresse, c'est-à-dire le cas d'un défaut sur une plaque solide plongée dans une solution avec un angle faible α par rapport à l'horizontale. D'après Marsh,[16] on peut passer de la situation verticale à cette situation en remplaçant la longueur capillaire par une longueur effective définie par $l_c^* = l_c(\sin\alpha)^{-\frac{1}{2}}$. La coordonnée *y* dans ce modèle correspond alors dans le modèle de Shanahan à la coordonnée *x*. Finalement, on peut écrire :

$$\delta(x) = \frac{\varepsilon_0}{\pi\gamma\theta_0^2}\left(\int_0^{w/2+x} K_0(u/l_c^*)du + \int_0^{w/2-x} K_0(u/l_c^*)du\right) \tag{2.33}$$

Nous avons évalué l'équation (2.33) pour différentes valeurs de $\frac{w}{l_c^*}$ et comparé le résultat à l'équation (2.14). Les résultats sont représentés sur la Figure II-8. La plus grande amplitude de déformation de la ligne de contact est obtenue pour les faibles valeurs de α ou les grandes valeurs de l_c^*, c'est-à-dire lorsque la gravité est négligeable, le solide étant

quasi-horizontal. Dans ces conditions, on trouve un très bon accord entre les deux théories. Par la suite, dans la partie expérimentale, nous n'utiliserons que le modèle de Shanahan.

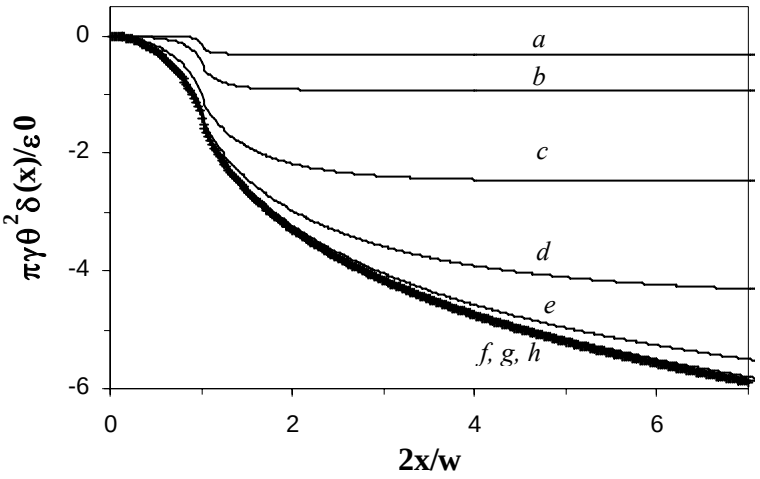


Figure II-8 : (a-g), front de déformation de la ligne triple pour un défaut discontinu de largeur *w* obtenu par (2.33), pour $2lc^*$ / *w* = (a) 0.1, (b) 0.3, (c) 1, (d) 3, (e) 10, (f) 30, (g) 100. (h, +), front de déformation de la ligne triple obtenu à partir de l'équation (2.14).

II.2.2 Partie expérimentale

II.2.2.1 Dispositif expérimental

Nous avons utilisé trois liquides différents parmi ceux présentés dans le chapitre 3. Le premier est le tricresyl phosphate, TCP, que nous avons utilisé soit pur, soit mélangé à un colorant fluorescent à une concentration de 3,5 mM : la Rhodamine B (RB) ou la Curcumine (CU) dans l'idée de faciliter l'observation du front de mouillage dans le cas du PTFE. Le second liquide est le 1-décanol et le troisième est de l'eau ultrapure (milli-Q grade). Les tensions de surface, γ, ont été mesurées par la méthode de la lame de Wilhelmy. Les angles de contact (voir chapitre 3) ainsi que les tensions de surface sont rappelés dans le Tableau II-1 et le Tableau II-2.

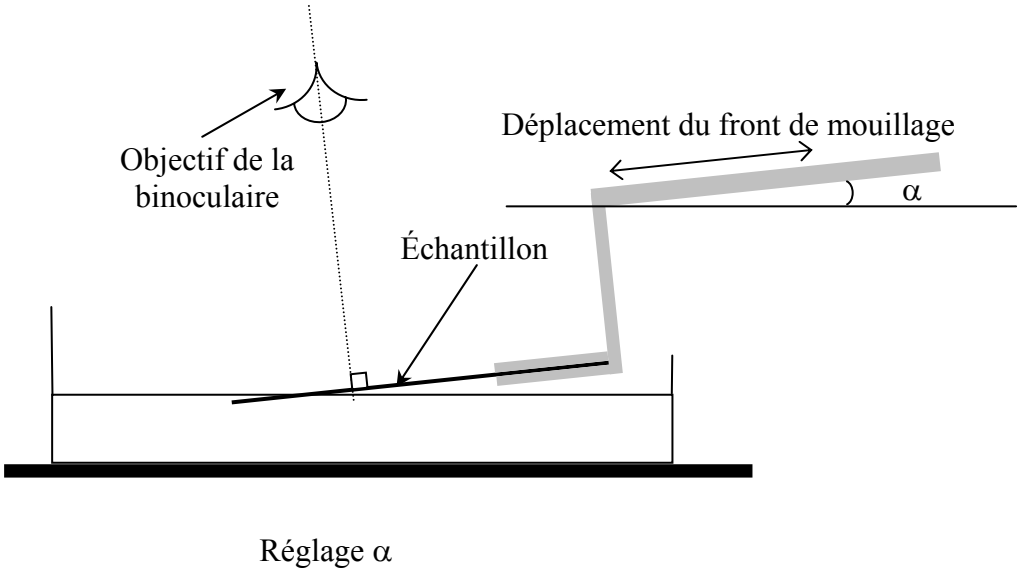


Figure II-9 : schéma du dispositif expérimental pour l'observation de la déformation du front de mouillage.

La fabrication des échantillons utilisés est décrite dans le chapitre 3. Des clichés des profils de la ligne triple sont réalisés à l'aide du dispositif de la Figure II-9. Les échantillons sont fixés de façon à présenter la modification sur leur partie supérieure et afin que cette dernière soit perpendiculaire au front de liquide. L'angle d'insertion de l'échantillon est d'environ 5°. Une vis de microdéplacement donne la possibilité d'avancer ou de reculer horizontalement l'échantillon à l'intérieur du liquide. Un stéréomicroscope permet de faire un grossissement (jusqu'à × 32) sur la zone de la déformation. Celle-ci est interfacée avec un appareil photo numérique (grossissement × 3, 4 Mpx).

Dans le cas de l'eau, comme l'angle de contact est grand, ce dispositif n'est pas adapté. Nous avons déposé avec une seringue sur les échantillons légèrement inclinés, un large film continu (goutte déformée). L'idée est de faire en sorte d'obtenir une front plat perpendiculaire à la modification sur au moins 2 mm. Le même système d'observation est utilisé dans ce cas.

Les clichés sont ensuite traités, soit manuellement (échantillon en verre) soit par un programme de traitement de l'image (PTFE) afin d'extraire la forme, puis les coordonnées de l'interface solide/liquide/gaz au niveau de la modification.

II.2.3 Résultats

La Figure II-10 montre deux photographies des fronts de mouillage au niveau des modifications de surface d'un échantillon de PTFE (cliché du haut) et de verre fluoré

(cliché du bas). La largeur de ces modifications est approximativement de 80 et 150 microns respectivement.

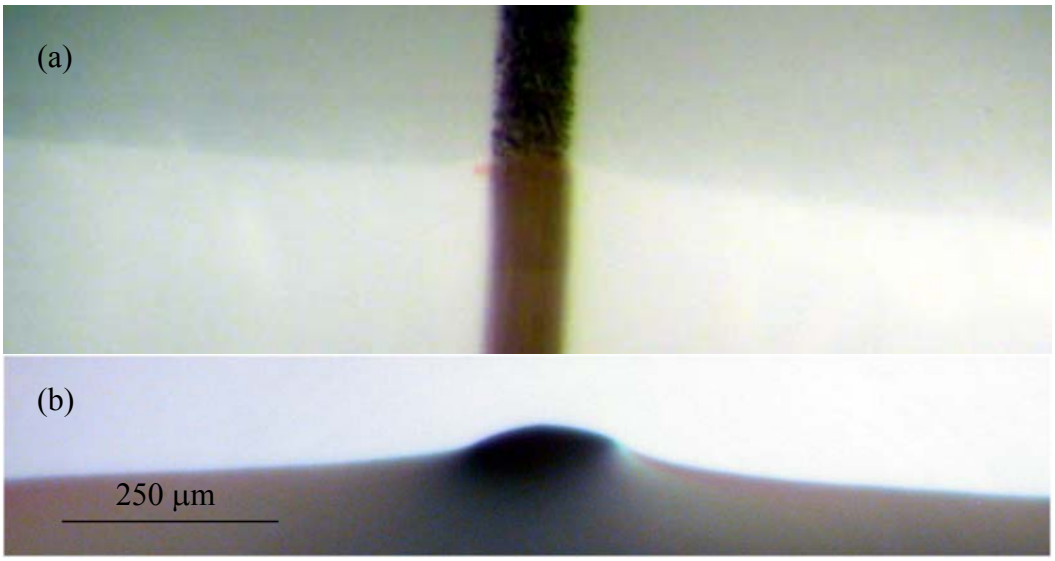


Figure II-10 : exemples typiques de déformations de la ligne de contact : (a) PTFE pour un trait de 80 microns de large et de l'eau comme liquide test. (b) verre fluoré pour un trait de 150 microns de large et du 1-décanol comme liquide test.

A partir de ces clichés, nous avons extrait des profils qu'il est possible de reproduire à l'aide de l'équation (2.14). Celle-ci dépend essentiellement de trois paramètres, la largeur du défaut *w*, le préfacteur $\frac{w\varepsilon_0}{\pi\gamma\theta_0^2}$ et une constante additive qui représente la position absolue de la ligne de contact à distance infinie de la modification. La largeur est fixée par la détermination des points d'inflexion des profils expérimentaux, les deux autres paramètres sont ajustés soit par régression linéaire, soit manuellement afin de reproduire au mieux l'expérience. Pour les deux types d'échantillons, et les trois types de liquides et pour une gamme de largeurs allant de 60 à 360 microns, il est possible de reproduire les profils expérimentaux avec une différence faible par rapport aux profils théoriques. Nous observons notamment la transition d'une courbe concave à l'extérieur du défaut à une courbe convexe à l'intérieur (point d'inflexion) comme prévu par la théorie. Marsh et Cazabat[18] et plus récemment Luo *et coll*[279] ont montré que dans le cas d'un défaut mouillant sur un mur, l'amplitude de la déformation de la ligne de contact saturait au-delà d'une certaine largeur (de l'ordre du millimètre). Dans notre cas, la structure fine décrite par le modèle de Shanahan décrit mal la forme réelle de la déformation lorsque le défaut

est trop large. La saturation se traduit dans nos expériences par un aplatissement des profils dans le cas de trait de grandes largeurs (> 360 µm). lorsque w < 360 µm, nous avons évalué la qualité de l'ajustement en calculant le paramètre $\chi = \sum \frac{\delta_{i,\mathrm{th}}^2 - \delta_{i,\mathrm{exp}}^2}{\delta_{i,\mathrm{th}}^2 + \delta_{i,\mathrm{exp}}^2}$ où $\delta_{i,th}$ et $\delta_{i,\mathrm{exp}}$ sont les ordonnées théoriques et expérimentales de la déformation. On obtient des valeurs de $\chi \approx 0{,}1$ dans les plus mauvais cas et des valeurs de l'ordre de 0,03 dans les meilleurs.

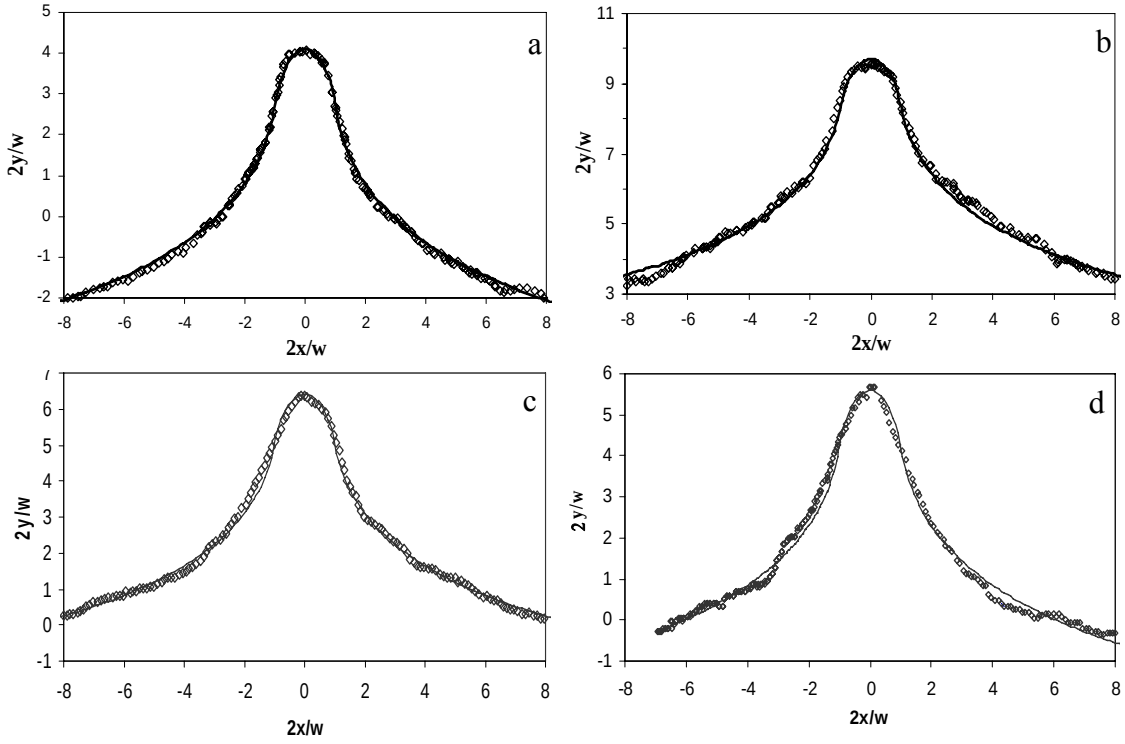


Figure II-11 : a (—) déformation de la ligne triple du TCP par la modification localisée d'un trait de 80 microns de large sur du PTFE. b (—) déformation de la ligne triple de l'eau par la modification localisée d'un trait de 80 microns de large sur du PTFE. c (—) déformation de la ligne triple du TCP par la modification localisée d'un trait de 130 microns de large sur du verre fluoré. d (—) déformation de la ligne triple du 1-décanol par la modification localisée d'un trait de 360 microns de large sur du verre fluoré. (◊) Meilleur accord possible à l'aide de l'équation (2.14).

La Figure II-11 montre quatre profils expérimentaux différents, ainsi que les courbes théoriques associées. Les deux premiers correspondent à des traits de 80 microns de large sur le PTFE pour (a) du TCP, (b) de l'eau. Les deux derniers correspondent à des modifications sur des verres fluorés, (c) pour un trait de 130 microns avec du TCP, (d) pour un trait de 360 microns avec du 1-décanol.

Les expériences ne sont pas réalisées dans une salle blanche et des poussières ou des pollutions chimiques peuvent venir perturber localement la nature de la modification en générant des points d'accroche de force quasi équivalente situés près ou au niveau de la modification de surface (voir la Figure II-12, (d)). La poussière et la propreté de l'échantillon ne sont pas les seules responsables de l'apparition de pics parasites. On peut invoquer la nature irrégulière des échantillons. Le PTFE, malgré polissage correct, garde une certaine rugosité et même des rayures localisées (voir chapitre 3). Les verres greffés, s'ils présentent un meilleur état de surface sont chimiquement plus irréguliers, ne serait-ce que par inhomogénéité du greffage.

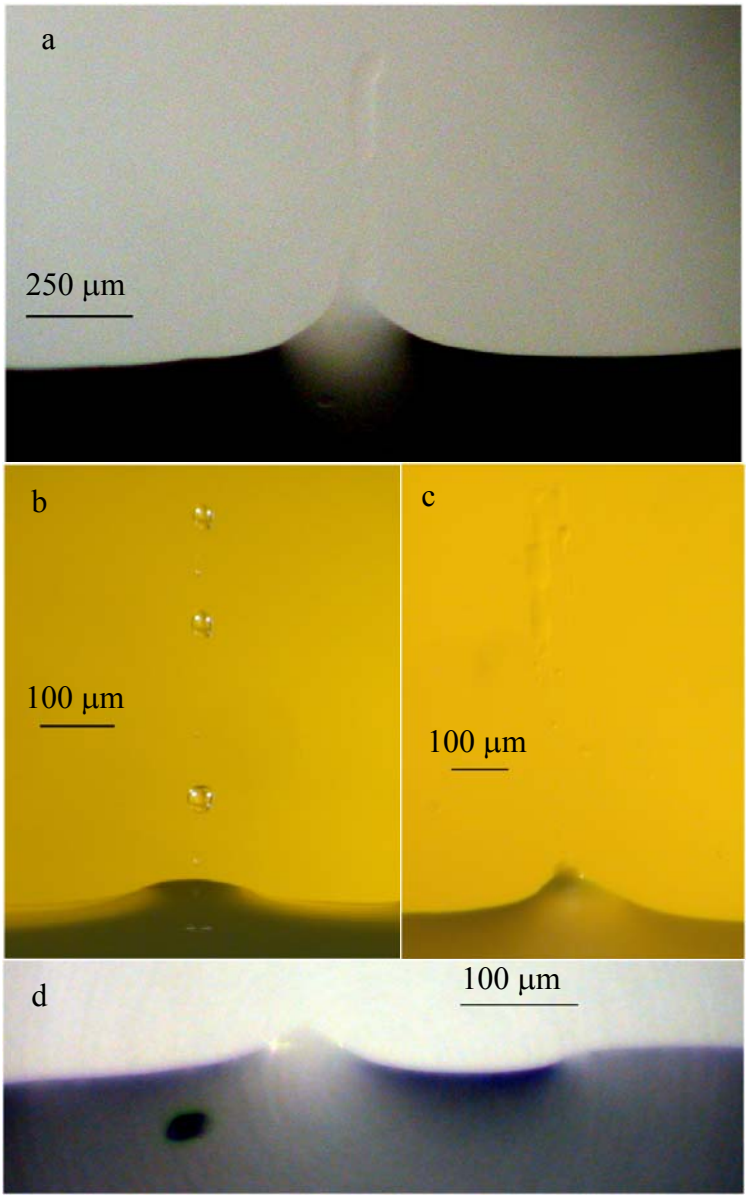


Figure II-12 : photographies : (a), déformation de la ligne triple avec du 1-décanol pour un trait d'environ 125 microns de large sur un échantillon de verre fluoré ; (b) et (c) déformation de la ligne triple avec du TCP pour une modification de largeur 130 µm sur un échantillon de verre fluoré. Le pic laisse des gouttes de liquide derrière lui (angle reculant) ; (d), pic de gauche, déformation de la ligne triple avec du décanol sur un échantillon de verre ; pic de droite, déformation d'origine inconnue.

Sur le PTFE, la principale difficulté réside dans le traitement de l'image afin de récupérer le profil.[254] En effet, le fond noir au niveau du trait rend délicate la visualisation du profil sur le trait. Nous avons utilisé des colorants dans l'espoir de faciliter la mesure mais sans amélioration. En revanche, les modifications sur le PTFE évoluent avec l'exposition à la lumière.[254] La couleur de la modification palie, rendant l'exploitation plus facile mais au prix d'un contraste de mouillage plus faible.

Les mesures sur les verres greffés posent un autre problème. Nous avons pensé à visualiser les modifications par la condensation qu'après avoir réalisé une grande partie des mesures. Si bien qu'il nous était difficile de connaître la position exacte de ces dernières et ce n'est qu'après plusieurs passages du front de liquide que nous pouvions être sûrs de la localisation de la modification.

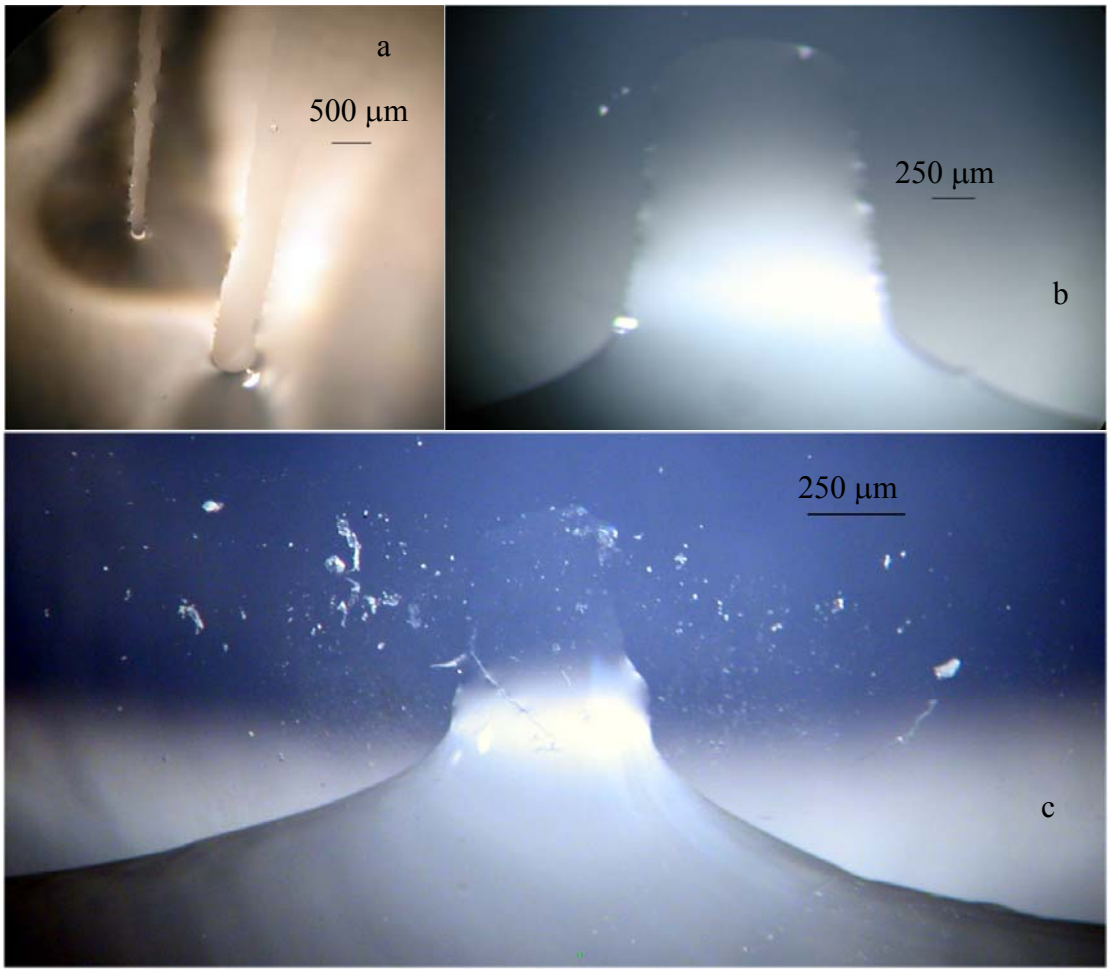


Figure II-13 : photographies : (a), déformation de la ligne triple dans du décanol au niveau de deux traits en négatif, c'est-à-dire de basse énergie, sur un échantillon de verre fluoré complètement traité. Leurs largeurs respectives mesurées par condensation sont de 180 et 490 microns. On constate un démouillage total au niveau des traits. (b), déformation de la ligne triple pour une modification d'environ 1,5 mm avec du TCP sur un échantillon de verre fluoré. Le front est très étiré et complètement aplati. (c), déformation de la ligne triple pour une modification d'environ 500 microns avec de l'eau sur un échantillon de verre fluoré. Même morphologie que précédemment mais le pic, au lieu de continuer à s'étirer, se fragmente en goutte.

Dans certains cas, lorsque le liquide est du TCP ou du 1-décanol, des gouttes (voir Figure II-12 (b)) ou « flaques » isolées (voir Figure II-12, (c)) restent accrochées au trait et peuvent perturber le profil. Nous observons dans certains cas la formation de pseudo films de liquide alors que l'angle de contact n'est pas nul (voir Figure II-12, (a)). Ce phénomène

est observable quelle que soit la largeur du trait. Il est plus fréquent et plus important lorsque la largeur augmente (w > 500 microns). Comme nous pouvons le constater sur la Figure II-13 (b), le liquide semble mouiller totalement le trait ou du moins recouvrir toute la surface alors que l'angle de contact n'est pas nul. Les profils deviennent plats au niveau de la modification et leurs hauteurs, variables, peuvent devenir très importantes. Sur la Figure II-13 (c), nous observons des phénomènes similaires avec de l'eau, à la différence que les profils restent plus limités en hauteur et finissent par se fractionner. Des mesures réalisées sur un échantillon complètement traité mis à part sur des traits de largeurs comprise entre 200 et 800 microns montrent des cas de démouillage total de la zone non défluorée du moins en son centre, les zones démouillées étant de largeurs inférieures à celles évaluées par condensation (Figure II-13, en (a)).

En remplaçant θ_0 par les mesures d'angle de contact, θ, sur une surface non modifiée, et à partir du préfacteur $\frac{w\varepsilon_0}{\pi\gamma\theta_0^2}$ de l'équation (2.14) et de l'ajustement aux profils expérimentaux, nous pouvons extraire la variation du travail d'adhésion, $\varepsilon_0^{\text{prof}}$. De même, à partir de la valeur des angles de contact des surfaces modifiées, $\tilde{\theta}$, et non modifiées, θ, nous estimons la variation du travail d'adhésion attendue théoriquement, $\varepsilon^{th} = \gamma(\cos\tilde{\theta} - \cos\theta)$. Les mesures d'angle de contact sont celles du chapitre 3, c'est-à-dire notamment que les mesures sur les parties modifiées sont estimées par celles obtenues sur une surface traitée entièrement par du sodium dans l'ammoniac liquide. Le Tableau II-1 et le Tableau II-2 résument les résultats obtenus pour respectivement le PTFE et les verres fluorés.

					ε_0 en (m Nm^{-1})**(a)**				
					$\varepsilon_{\max}^{th}$ **(b)**	$\varepsilon_0^{\text{prof}}$ **(c)**		$\varepsilon_0^{\text{prof}}$ **(d)** avec $\sin(\theta_0^2)$	
		θ(e)	$\tilde{\theta}$ **(f)**	γ	$\tilde{\theta}=0$	Moy	Min/Max	Moy	Min/Max
Eau	A(g)	115°	0	72,6	110	105 ± 12	93/117	21 ± 2	19 / 24
	R(g)	98°	0		83	105 ± 12	93/117	35 ± 4	31 / 39
TCP(±RB) **(i)**	A(g)	64°	0	40,9/41,9	25	47 ± 6	41/53	30 ± 4	26 / 34
	R(g)	47°	0		15	47 ± 6	41/53	37 ± 5	32 / 42

Tableau II-1 : tableau récapitulatif des données sur échantillons de PTFE irradiés moins d'une heure. Angles de contact mesurés sur des surfaces : **(e)** non modifiées ; **(f)** modifiées. **(g)** angles : A, avançants ; R, reculants. **(a)** variation du travail d'adhésion entre surface modifiée et non modifiée d'un défaut discontinu obtenue par trois méthodes différentes : **(b)** à partir des valeurs des angles de contact mesurés dans le chapitre 3 avec $\tilde{\theta}=0$ et en tenant compte des erreurs ; **(c)** en ajustant les profils théoriques (eq. (2.14)) et expérimentaux ; **(d)** comme précédemment mais en remplaçant θ_0^2 par $\sin(\theta_0^2)$ dans l'expression du préfacteur de l'équation (2.14). Les valeurs moyennes et écart type de $\varepsilon_0^{\text{prof}}$ sont calculés à partir de 3 et 18 mesures respectivement pour l'eau et le TCP. **(i)** avec ou sans rhodamine B.

					ε_0**(a)** en (mN m^{-1})					
					ε^{th} **(b)**		$\varepsilon_0^{\text{prof}}$ **(c)**		$\varepsilon_0^{\text{prof}}$ **(d)** avec $\sin(\theta_0^2)$	
		θ(e)	$\tilde{\theta}$ **(f)**	γ	$\tilde{\theta}$	$\tilde{\theta}=0$	Moy	Min/Max	Moy	Min/Max
Décanol	A(g)	67°	29°	27,9	13	17	15 ± 4	11 / 20	9 ± 3	7 / 13
	R(g)	51°	18°	—	10	11	15 ± 5	10 /24	12 ± 4	8 / 18
TCP(±RB)**(i)**	A(g)	75°	41°	40,9/41,9	19	33	46 ± 7	37 / 55	25 ± 4	20 / 30
	R(g)	60°	16°	—	19	23	34 ± 11	23 / 50	23 ± 7	16 / 34

Tableau II-2 : tableau récapitulatif des données sur échantillon de verre fluorés. Même légende que le tableau II-1. Les valeurs moyennes et écart type de $\varepsilon_0^{\text{prof}}$ sont calculés à partir de 5, 7, 6 et 9 mesures dans l'ordre de la première à la dernière ligne.

Pour le PTFE, les angles de contact sur une surface traitée dans l'ammoniac liquide avec du sodium (voir chapitre 3) sont nuls ou difficiles à évaluer du fait de la rugosité, mais surtout de la porosité du PTFE réduit. Le Tableau II-1 ne présente que la valeur de ε^{th} maximale (notée $\varepsilon^{th}_{\max}$), c'est-à-dire pour un angle nul sur la surface traitée et en tenant compte des erreurs sur les mesures d'angles de contact. Nous ne présentons que les résultats pour une irradiation par la lumière inférieure à 1 heure. Dans le cas des échantillons de verres, en plus de $\varepsilon^{th}_{\max}$, le Tableau II-2 présente les valeurs attendues dans le cas où la zone traitée présenterait des angles de contact équivalents à ceux mesurés après un traitement de plus de 4 min 30 s dans une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide.

Les profils de déformation sur du PTFE donnent des estimations du travail d'adhésion, $\varepsilon_0^{\text{prof}}$, qui sont, dans le cas du TCP, toutes supérieures à la valeur théorique maximale et dans le cas de l'eau, supérieures ou inférieures à la valeur théorique maximale selon les cas.

Pour les verres fluorés, nous obtenons, pour l'ensemble des liquides, une situation similaire à celle de l'eau sur le PTFE avec une partie des valeurs de $\varepsilon_0^{\text{prof}} > \varepsilon^{th}_{\max}$ et une autre telle que $\varepsilon_0^{\text{prof}} < \varepsilon^{th}_{\max}$. Pour le 1-décanol, l'estimation expérimentale de la variation du travail d'adhésion est dans certains cas inférieure aux valeurs calculés à partir des angles de contact sur une surface entièrement traitée par le sodium dans l'ammoniac liquide.

Quel que soit le type d'échantillon, $\varepsilon_0^{\text{prof}}$ varie beaucoup d'une mesure à l'autre. Le PTFE, comme le verre fluoré greffé présentent des surfaces hétérogènes. Les mesures d'angles de contact montrent que l'hystérésis est importante sur les surfaces modifiées comme non modifiées pour les deux types d'échantillons. Dans le cas du PTFE, c'est principalement la rugosité qui est à l'origine de cette hystérésis, dans le cas des verres greffés, il s'agit de l'hétérogénéité chimique de la surface. Nous avons vu que dans le cas du PTFE réduit, l'eau comme le TCP présentaient des angles très faibles dont il est difficile de déterminer s'il s'agit d'angle de Young ou d'angle du liquide sur le solide poreux. Pour les verres fluorés, nous obtenons des angles de contact plus importants sur les surfaces modifiées par la même méthode, la surface étant plus difficile à modifier. Néanmoins, la Figure II-12 et la Figure II-13 montrent que les trois liquides peuvent dans certains cas s'étaler fortement sur les modifications localisées d'un verre fluoré. Les fronts de mouillage étudiés sont parfois obtenus après plusieurs passages du liquide sur l'échantillon. Du liquide peut rester

accroché à la surface du solide et ainsi modifier l'angle contact moyen sans pour autant atteindre le mouillage total (voir modèle de Cassie). On s'attend donc dans le cas du PTFE comme celui des verres fluorés à obtenir des valeurs de ε_0^{prof} comprises entre la valeur maximale à angle nul et une valeur dépendant de l'efficacité locale de la réduction de surface. Nous obtenons pourtant, pour certaines mesures, des valeurs supérieures à ce maximum et ce, quels que soient le liquide et le substrat employés. Nous sommes donc amenés à nous poser la question de la validité de la théorie.

La théorie que nous avons utilisée est limitée à l'ordre 1 pour l'angle θ_0 et la variation du travail d'adhésion ε_0. C'est-à-dire $\theta_0 < 60$ ° et $\frac{\varepsilon_0}{\gamma} \ll 1$. Clairement, dans notre cas, ces deux critères ne sont pas respectés.

En premier lieu, nous avons essayé de tenir compte des erreurs liées à la restriction à un angle petit. Cette dernière semble valable *a priori* pour le 1-décanol, voire, pour le TCP, mais paraît injustifié dans le cas de l'eau sur le PTFE où l'angle de contact est supérieur à 90°. On trouve dans la littérature[Erreur ! Signet non défini.] une expression similaire à (2.1) mais valable pour tout angle θ_0. Cette expression consiste simplement à remplacer θ_0^2 par $\sin^2\theta_0$. Par équivalence, nous avons réalisé la même substitution dans l'équation (2.14). Le Tableau II-1 et le Tableau II-2 présentent les valeurs de ε_0^{prof} obtenues expérimentalement avec le préfacteur modifié $\frac{w\varepsilon_0}{\pi\gamma\sin^2\theta_0}$. Dans le cas de l'eau sur le PTFE, nous obtenons une valeur de ε_0^{prof} qui cette fois-ci est bien en dessous de la valeur maximale ,mais paraît pour le coup trop faible. Ceci est sûrement lié au fait que l'on introduit un correctif sur l'angle sans tenir compte de termes d'ordres supérieurs en ε_0. Dans le cas du TCP, cet ajustement ne suffit pas, de toute façon, à reproduire les résultats expérimentaux. Nous devons chercher une explication supplémentaire pour comprendre le désaccord entre théorie et expérience.

Finalement, tout laisse à penser qu'il faut envisager la modélisation de ces profils de manière différente. Nous pouvons distinguer deux types de déformations. Celles qui s'ajustent bien avec la théorie et celles qui ne s'ajustent pas ou mal. Dans le premier cas, il est probable qu'en tenant compte des erreurs, de l'éventuelle pollution de la surface, de la correction liée au remplacement de θ_0^2 par $\sin^2\theta_0$ et de l'effet de termes supérieurs à l'ordre

1 en ε_0, tous les pics puissent être reproduits en utilisant une variation du travail d'adhésion inférieure au maximum possible.

Dans le deuxième cas, la théorie n'est plus valable. Nous avons donc envisagé une autre interprétation.

Nous savons que dans le cas d'un défaut non mouillant sur une surface complètement mouillante,[Erreur ! Signet non défini.,18] la relation entre l'amplitude maximale de la déformation et la force de perturbation n'est plus linéaire comme dans le cas de l'équation (2.14) mais devient cubique, $f \propto \delta_{\max}^3$. Même si *a priori* cette situation n'est pas symétrique de celle d'un défaut mouillant sur une surface non mouillante, cette relation montre bien que lorsqu'une des deux surfaces (défaut et reste du substrat) présente un angle nul le comportement physique n'est plus le même.

De même, les modèles sur l'hystérésis que nous avons présentés ne sont plus valables dans le cas de défauts forts, c'est-à-dire pour lesquels le travail d'adhésion devient de l'ordre de $\pi\gamma\theta_0^2$. Joanny et de Gennes[9] prédisent dans ce cas l'apparition de fortes déformations de la ligne triple pouvant mener à des îlots de démouillage à l'intérieur d'une zone mouillée (ou inversement, à des gouttes isolées sur une substrat sec).

Dans le cas de nos échantillons, il est possible que localement, il existe des défauts correspondant à une variation du travail d'adhésion proche de $\pi\gamma\theta_0^2$ ou sur lesquels le liquide est totalement mouillant. Les films liquides observés sont peut-être le résultat de la présence de ces défauts de forte accroche. Un effet collectif de ces derniers peut amener la ligne triple à rester accrochée. Une telle hypothèse est en accord avec le fait que les films sont plus souvent observés sur des défauts de grandes tailles. Ce phénomène se retrouve lorsque l'on mesure un angle de contact reculant et que des films liquides restent accrochés. Pour autant, la goutte reculante possède toujours un angle de contact non nul. Cette hypothèse est également cohérente avec ce qui est observé dans la Figure II-12 et la Figure II-13. En effet, les liquides les plus mouillants (sur la surface modifiée) forment plutôt des films alors que dans le cas de liquides d'angles de contact importants le film se fractionne pour former des gouttes accrochées sur les défauts. Des études supplémentaires sont néanmoins nécessaires pour valider cette hypothèse.

II.3 Conclusion

Toutes nos modifications perturbent la ligne triple. Pour des modifications de largeur inférieures à 360 µm, cette perturbation peut être modélisée, dans la majorité des cas, par un modèle au premier ordre en ε et θ_0. Le contraste de mouillage donné par la valeur de la variation du travail d'adhésion, $\varepsilon_0^{\text{prof}}$, varie néanmoins énormément d'un profil à l'autre, ce qui confirme l'irrégularité de la force du traitement qui se traduit par des surfaces aussi bien du PTFE que des verres fluorés, elles-mêmes irrégulières. Dans le cas de l'eau et du TCP, une théorie à l'ordre 1 est insuffisante pour expliquer l'amplitude de certains profils obtenus. Dans le cas de profils de plus grandes tailles mais également de certains profils de tailles inférieures à 360 µm, nous observons des phénomènes inexplicables dans le cadre théorique choisi. Les profils sont déformés, jusqu'à, dans certains cas, former des films plus ou moins stables. Nous expliquons ces observations par l'apparition de zones localisées de mouillage total ou pour lesquelles la variation du travail d'adhésion est telle que $\varepsilon \approx \pi\gamma\theta_0^2$. Finalement, les modifications localisées du PTFE et des verres fluorés greffés sont trop irrégulières pour que la déformation de la ligne triple puisse donner une évaluation précise de la variation du travail d'adhésion. En revanche, l'étude des déformations a permis de mettre en évidence des phénomènes exotiques qu'il serait intéressant d'approfondir.

III Condensation : « breath figure »

III.1 Introduction

La condensation d'eau sur une surface froide est un phénomène que l'on peut observer dans la vie de tous les jours. Les motifs formés par des gouttelettes d'eau qui condensent sur des surfaces froides sont appelés « *breath figure* » (BF) parce que l'on peut les obtenir en soufflant sur une surface. Ces motifs sont sensibles aux changements d'énergie de la surface sur laquelle les gouttes de vapeur condensent. Une monocouche d'huile suffit à modifier localement l'énergie de la surface et se traduit par un nombre et un aspect des gouttes qui se forment dessus différents du reste de la surface. La condensation forcée d'eau sur la surface de nos échantillons est donc un bon moyen de caractériser indirectement les modifications localisées de surface. Section d'équation (suivante)

La condensation d'un liquide d'angle de contact nul sur une surface homogène forme un film de liquide dont l'épaisseur augmente avec le temps. Sur une surface homogène pour laquelle l'angle de contact est proche de 90°, il se forme des gouttes.

Nous allons, dans un premier temps, présenter les notions théoriques essentielles sur la condensation d'un liquide sur une surface homogène ou hétérogène. Nous étudierons ensuite la condensation sur la surface modifiée ou non modifiée de verre silanisé par des silanes fluorés. Puis nous nous intéresserons au phénomène de condensation au niveau d'une interface séparant une région hydrophobe d'une région hydrophile. Enfin, nous nous pencherons sur la situation d'une modification en forme de trait et la possibilité de condenser un film de liquide continu sur une surface pour laquelle l'angle de contact n'est pas nul.

III.2 Condensation d'un liquide sur une surface : théorie

III.2.1 Introduction

La croissance d'un film sur une surface totalement mouillante et les mécanismes qui régissent la disposition et la croissance des gouttes sur une surface non mouillante (≈ 90°) ont été intensivement étudiés et décrits.[280- 285] Nous présentons dans un premier temps les

résultats importants concernant ces deux situations. Les travaux qui traitent de la condensation sur des défauts d'énergie de surface de tailles finies sont plus rares.

G. M. Whitesides *et coll* ont développé la condensation comme outil de visualisation de défauts chimiques périodiques[286-288] (ou uniques) réalisés à l'aide de monouches autoassemblées (SAM).[289] H. Zhao et D. Beysens ont étudié l'effet d'un gradient d'énergie de surface et détaillé l'effet de la variation d'angle de contact et de l'hystérésis sur la morphologie des gouttes et l'aspect général de la condensation.[290] C. Schäfle *et coll* ont étudié les motifs de condensation qui se forment sur des réseaux de défauts hydrophiles en forme de disque et étudié la formation d'une zone de déplétion autour de gouttes centrées sur ces défauts.[291] Enfin, R. Narhe et D. Beysens se sont intéressés aux effets de la texturation de la surface (surfaces superhydrophobes) sur la condensation.[292]

III.2.2 Surface homogène

Nous présentons ici une description des phénomènes qui ont lieu lorsqu'une surface homogène maintenue à une température T_S est exposée à un flux constant (F) d'un gaz inerte (de température $T_G > T_S$) saturé par la vapeur d'un liquide donné.

III.2.2.1 Mouillage total

On définit la supersaturation par : $\Delta p = p_G - p_S$ où p_G est la pression saturante à la température du gaz et p_S à celle du substrat. Dans les conditions habituelles de température de ce type d'expérience ($T_G \approx 20$ °C et -5 °C < T_S < 20 °C), on a :

$$\Delta p \propto \Delta T^{0,8} \qquad (3.1)^{280}$$

Dans les conditions de mouillage total, le liquide forme un film dont l'épaisseur, e, à ΔT et F constants varie de manière monotone avec le temps. On peut exprimer de / dt par :

$$\frac{de}{dt} = \alpha \frac{w\Delta p}{RT_S} \frac{F}{A} \frac{M}{\rho} \qquad (3.2)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, M est la masse moléculaire du liquide, ρ sa densité et A la section efficace du flux de gaz sur le substrat. Enfin, α est un coefficient correctif proche de 1.

III.2.2.2 Angle proche de 90°

Dans cette situation, le liquide forme des gouttes à la surface du substrat. Au cours de l'expérience, le processus de condensation passe successivement par quatre régimes :

- (1) dans ce premier régime, la fraction de surface occupée par les gouttes est faible et les gouttes coalescent rarement. Cette situation est difficile à observer du fait de la petite taille des gouttes (inférieure à 2 μm[280]). Le rayon moyen des gouttes, $\langle R \rangle$, suit une loi d'échelle correspondant à la croissance d'une goutte isolée, c'est-à-dire : $\langle R \rangle \propto t^{\mu}$ avec $\mu = \frac{1}{3}$. Dans le cas de surfaces qui ne sont pas parfaitement homogènes et propres, les gouttes se développent à des endroits spécifiques de la surface (poussière, défaut chimique, etc.).
- (2) dans ce régime intermédiaire, les gouttes grossissent et coalescent sans que de nouvelles gouttes n'apparaissent. Les gouttes sont proches les unes des autres et de taille relativement uniforme. Dans ce régime, le motif formé par les gouttes est auto similaire. Si on normalise le rayon de chaque goutte (R) et la distance de séparation entre elles (a) par la taille moyenne des gouttes en fonction du temps, le motif devient constant. La fraction de surface occupée par le liquide (ϵ^2) est définie par : $\epsilon^2 = \pi n \langle R \rangle^2$ où $\langle R \rangle$ est le rayon moyen des gouttes et n le nombre de gouttes par unité de surface. Ce taux d'occupation reste constant dans ce régime et est égal à 0,55. On peut montrer que cette valeur est proche du maximum d'occupation de surface obtenu lorsque des disques de rayons monodisperses sont placés sur une surface aléatoirement et séquentiellement sans se chevaucher. Le rayon moyen suit une loi d'échelle telle que : $\langle R \rangle \propto t^{\mu_0}$ avec $\mu_0 = 3\mu = 1$. Une goutte isolée grandit, elle aussi en suivant une loi d'échelle : $R \propto t^{\mu}$ avec $\mu = \frac{1}{3}$.
- (3) ce régime apparaît lorsque la coalescence des gouttes originales laisse suffisamment d'espace libre pour la nucléation et la croissance de nouvelles gouttes. Lorsque cet espace libre est encore petit, des gouttes isolées apparaissent puis lorsque celui-ci prend de l'ampleur, on observe un comportement similaire à celui du premier régime. On observe essentiellement une distribution bimodale des rayons des gouttes.
- (4) dans ce dernier régime, plusieurs générations de gouttes coexistent sur la surface.

III.2.2.3 Effet de la température, de la supersaturation et du flux

Dans le cas d'un mouillage total, l'augmentation de l'épaisseur du film de liquide condensé avec le temps est proportionnelle à $F\Delta p \propto F\Delta T^{0,8}$ d'après (3.2) et (3.1).[280]

Dans le cas du second régime sur une surface non mouillante, D. Beysens et C. Knobler mesurent une dépendance en pression/température plus forte du taux de croissance moyen des gouttes : $F\Delta p^{1,6} \propto F\Delta T^{1,3}$.

La condensation a une certaine chaleur latente. Lorsqu'une goutte condense sur la surface, il y a création de chaleur que la surface doit évacuer pour rester à température constante. Cette chaleur localisée impose une zone de déplétion au-dessus du substrat qui limite le transfert de masse perpendiculairement à la surface.

De manière générale, le taux de croissance dépend de la supersaturation (et donc du gradient de température), de l'angle de contact et de la taille de la zone de déplétion qui se forme au-dessus du substrat. La taille de la zone de déplétion dépend principalement de la vitesse du flux de gaz et de la surface exposée au flux.

Si le flux est limité spatialement ou très rapide, le substrat ne peut pas évacuer suffisamment vite la chaleur et la température effective du substrat augmente au cours de l'expérience. Dans ce cas, les lois d'échelles sont légèrement modifiées et on obtient : $0,25 < \mu < \frac{1}{3}$ et $0,75 < \mu_0 < 1$.

III.2.2.4 Effet de dimensionnalité

Si on appelle d_p la dimension de la goutte et d_s la dimension de l'espace sur lequel a lieu la condensation, les lois d'échelle peuvent être généralisées. On a alors $\mu = \frac{1}{d_p}$ et $\frac{\mu_0}{\mu} = \frac{d_p}{d_p - d_s}$. Dans le cas de la condensation d'un liquide dans une rainure de 20 µm de large, 50 µm de profondeur et d'une longueur millimétrique, R. Narhe et D. Beysens[292] montrent que la croissance dans le second régime suit une loi d'échelle avec $\mu_0 = \frac{3}{3-1}\mu = 0,5$.

III.2.3 Surface hétérogène

Nous nous intéressons dans cette partie aux effets liés à des changements locaux de l'angle de contact et aux effets de l'hystérésis.

III.2.3.1 Effet de l'angle de contact

Sur une surface homogène d'angle de contact inférieur à 90° mais non nul, on observe toujours les quatre régimes décrits précédemment. Le second régime reste autosimilaire et on retrouve les mêmes lois d'échelle. La diminution de l'angle de contact et l'hystérésis ont des effets qui ont pour conséquences de modifier certaines propriétés de ces régimes :

- le taux de nucléation est d'autant plus important que l'angle de contact diminue ;
- la taille des gouttes est d'autant plus importante que l'angle de contact diminue ;
- l'hystérésis déforme les gouttes qui ne sont plus sphériques.

La plus grande taille des gouttes et le taux de nucléation plus important induisent une apparition du second régime plus rapide car la coalescence est facilitée. Il est difficile d'observer expérimentalement le premier régime pour des angles de contact inférieurs à 70°.

L'hystérésis déforme d'autant plus fortement les gouttes que l'angle de contact est petit. Celles-ci ne relaxent pas vers leur situation d'équilibre et ont un taux d'occupation de surface qui sature à une valeur plus forte que pour $\theta_0 = 90°$. D. Beysens et C. Knobler montrent que $0,55 < \epsilon^2 < 0,95$ pour $90° > \theta_0 > 10°$.[290] De plus, la saturation est atteinte plus rapidement lorsque l'angle de contact est plus faible. Il est possible d'estimer θ_0 à partir du taux de couverture pour $\theta_0 \leq 90°$ par l'expression :

$$\theta_0 \approx \frac{(1-\epsilon^2)\times 90}{1-0,55} \qquad (3.3)$$

D. Beysens et C. Knobler décrivent le mécanisme de coalescence de deux gouttes sur des surfaces de faibles angles de contact et pour lesquelles il existe une certaine hystérésis.[290] La première étape est le contact. Localement, les rayons de courbure sont petits et les gouttes sentent une forte pression capillaire. Très rapidement les deux gouttes se réarrangent pour ne former qu'une seule goutte allongée. Cette goutte étirée forme au niveau de la ligne de contact (surtout aux extrémités) des angles de contact réduits. En l'absence d'hystérésis, la goutte devrait relaxer vers une forme sphérique. En fait, la goutte allongée relaxe très lentement (plusieurs secondes) pour atteindre une forme qui reste allongée et qui correspond à un équilibre entre la force d'accroche de l'hystérésis et la force capillaire.

III.2.3.2 Effet d'un gradient

Un gradient de l'angle de contact crée une force dans la direction des angles décroissants. En l'absence d'hystérésis, une goutte peut se mouvoir le long d'un gradient si la force capillaire est plus grande que la force de frottement.[293,294] La différence entre la force capillaire et la force de frottement est proportionnelle à la taille de la goutte. Lorsqu'il existe une hystérésis, il faut un gradient ($\frac{\partial \theta_0}{\partial x}$) développé sur la taille de la goutte ($2R$) plus grand que l'hystérésis ($\theta_a - \theta_r$) pour que la goutte ait un mouvement, c'est-à-dire, si x est la direction du gradient : $\frac{\partial \theta_0}{\partial x} 2R > \theta_a - \theta_r$. La coalescence de deux gouttes le long de la direction du gradient est l'occasion d'observer l'effet de la force résultante entre force capillaire et frottement. La nouvelle goutte formée après coalescence n'est pas centrée sur le centre de masse des deux gouttes comme c'est le cas sur une surface homogène, mais sur celui de la goutte qui se trouvait avant coalescence dans la zone de plus faible angle de contact.

III.2.3.3 Défauts de tailles finies

Whitesides *et coll* ont montré que l'on pouvait visualiser de façon non destructive des motifs de haute énergie sur des surfaces de basse énergie. [287-289] Dans le cas d'un réseau carré de défauts carrés hydrophiles, la condensation forme d'abord des gouttes sphériques localisées de façon périodique sur chaque défaut, le reste de l'échantillon restant vierge de condensation. Puis les gouttes grossissent et commencent à coalescer d'un motif à l'autre. Elles peuvent alors prendre la forme d'un carré (coalescence de quatre gouttes correspondant à quatre motifs), d'un triangle (3 gouttes) ou d'un rectangle (2 gouttes). Les gouttes rectangles ne coalescent pas pour former des gouttes encore plus allongées. Par coalescence, des formes sans véritables axes préférentiels se forment avec le temps. Sur un réseau de disques, Whitesides *et coll* observent la croissance de gouttes qui restent sphériques et localisées sur les défauts. L'observation par diffraction de la lumière permet de visualiser initialement des pics intenses correspondant à l'ordre initial qui disparaissent peu à peu lorsque la condensation forme de grosses gouttes désordonnées. Schäfle *et coll* ont montré qu'il se forme autour des gouttes positionnées sur la zone hydrophile une zone de déplétion qui a la forme du défaut.[291] Ils expliquent le mécanisme de formation de cette zone de déplétion par l'apparition d'un gradient de concentration des molécules du liquide dû à un plus grand taux de nucléation sur les disques hydrophiles. Si la concentration

locale est en dessous d'une valeur critique, il n'y a plus de condensation dans cette zone. Cette zone de déplétion dépend du flux et des angles de contact des zones hydrophiles.
En jouant sur la taille de la zone de déplétion et sur la taille de la maille du réseau carré de défauts en forme de disque, on peut arriver à former un sous réseau de condensation au centre de chaque maille carrée.

III.3 Expériences

III.3.1 Echantillons

Nous avons observé l'évolution avec le temps des figures de condensation sur deux échantillons. Le premier échantillon est une lame de verre fluorée par la méthode décrite dans la partie II.2 du chapitre 3. Le second échantillon est réalisé à l'aide du même protocole mais sur une surface de silicium.

III.3.2 Dispositif expérimental

Nous avons utilisé deux montages expérimentaux :
1er montage : (voir Figure III-1)
La condensation a lieu dans une enceinte en Plexiglas. L'échantillon est placé sur un bloc de cuivre électrolytique préalablement recouvert d'un film d'eau pour assurer le contact thermique. Le refroidissement de l'échantillon est assuré par un élément Peltier en contact avec le bloc de cuivre et la température est contrôlée par un thermocouple de type K. Le refroidissement de l'élément Peltier est assuré par circulation d'eau. L'enceinte est remplie par de l'azote préalablement saturé de vapeur par bullage dans de l'eau ultrapure ou de l'éthanol. Le débit est contrôlé par un débitmètre. L'expérience est observée par l'intermédiaire d'un microscope optique (Leica, DMRXE) et filmée par une caméra CCD. Un chronomètre incruste directement sur les images le temps écoulé à partir du déclenchement du film. Les images sont ensuite transférées sur un PC pour être analysées.
2^{e} montage :
Ce montage est le même que le premier à quelques différences près. L'observation est faite à l'aide d'un stéréomicroscope relié à un appareil photo numérique (Nikon Coolpix 5000). Le contact thermique avec l'échantillon est moins bon car la surface du cuivre est plus irrégulière.

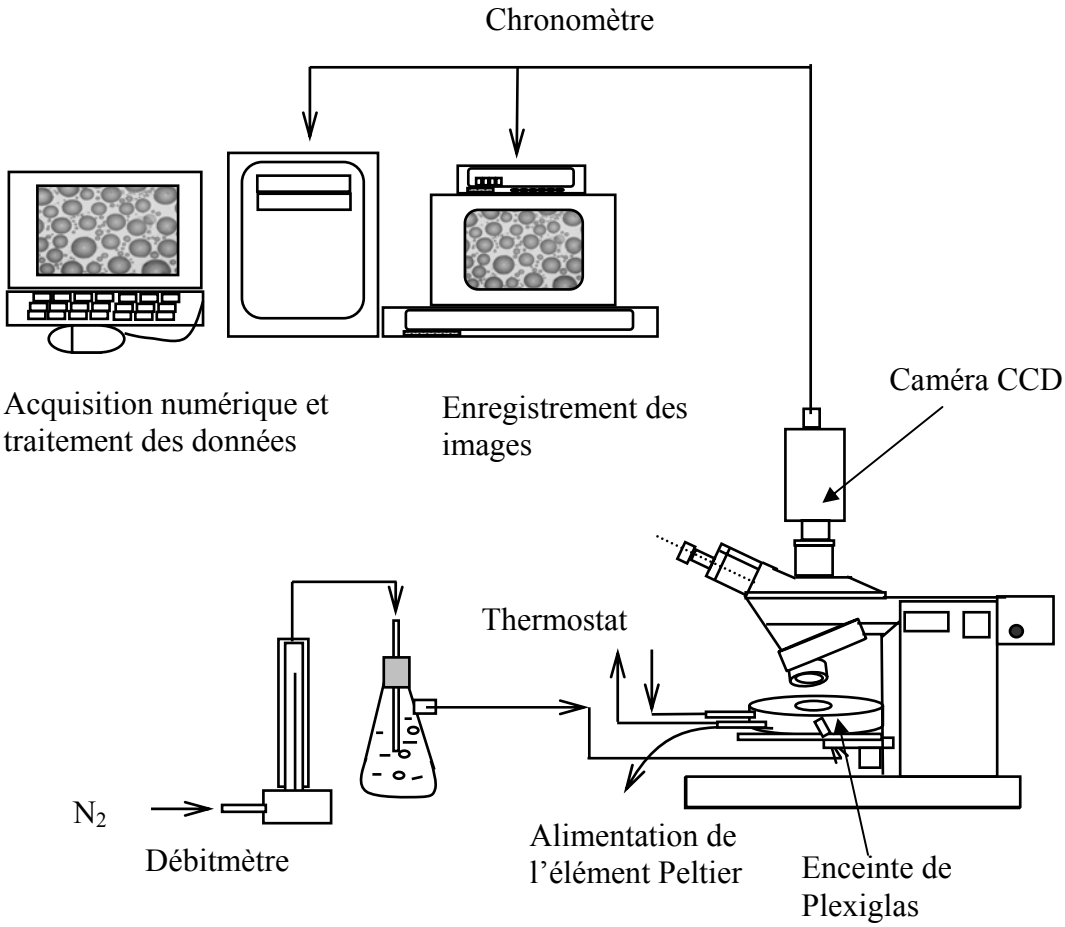


Figure III-1 : schéma du montage expérimental des expériences de condensation.

III.3.3 Traitement des données

Nous avons traité les images obtenues par microscopie soit manuellement, soit par un logiciel de reconnaissance d'image (Image J). La reconnaissance d'image ne fonctionne correctement que pour des clichés suffisamment contrastés et pour lesquels les gouttes sont bien séparées. La méthode manuelle consiste à mesurer les rayons de chacune des gouttes sur une surface donnée.

Dans le cas d'une goutte non sphérique, nous avons mesuré deux rayons principaux (le plus petit et le plus grand) et calculé un rayon équivalent par la formule : $R = \sqrt{\frac{R_1^2 + R_2^2}{2}}$.

Nous avons utilisé une valeur moyenne du rayon pondérée par la surface plutôt que la moyenne arithmétique, soit $\langle R \rangle = \frac{\sum R^3}{\sum R^2}$.

On définit la surface moyenne par $\langle S \rangle = \pi \langle R^2 \rangle = \pi \frac{\sum R^4}{\sum R^2}$ et la polydispersité par $g = \sqrt{\frac{\langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2}{\langle R \rangle^2}}$. Dans le cas de la reconnaissance d'image, le logiciel détermine la surface de chaque goutte. A partir de celle-ci, nous avons extrait le rayon ($R = \sqrt{\frac{S}{\pi}}$). Le rayon équivalent des gouttes non sphériques obtenu par cette méthode est plus précis que celui calculé à partir de la mesure de deux rayons. Globalement, les deux méthodes donnent des résultats similaires. L'incertitude finale sur le calcul des moyennes est dans tous les cas inférieure à 1 %.

III.4 Condensation sur une surface homogène

Nous avons mesuré au cours du temps le rayon moyen surfacique $\langle R \rangle$, la fraction de surface occupée par les gouttes, ϵ, et la polydispersité, g, sur un échantillon de verre fluoré. Pour cette expérience, nous avons fixé le flux saturé d'azote à un débit de 0,08 L min^{-1} et la différence de température entre le substrat et l'extérieur ($T_G - T_S$) à 10 °C. La Figure III-2 montre des clichés à différents stades de la formation de gouttes de condensation sur les surfaces modifiées et non modifiées par une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide.

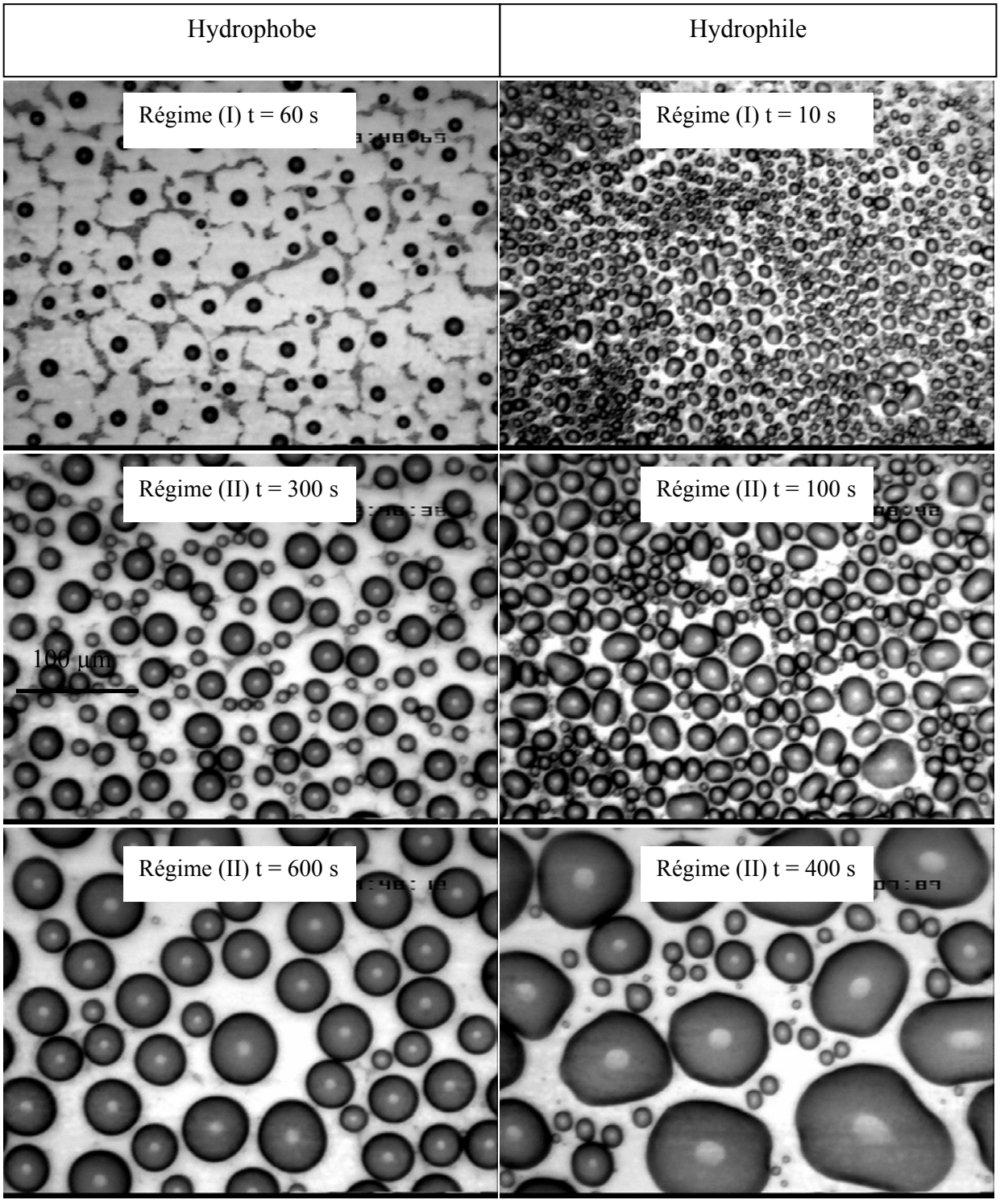


Figure III-2 : clichés par microscopie optique de la surface traitée par une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide (droite) et non traitée (gauche) d'un échantillon de verre fluoré à différents stades de la formation des gouttes de condensation.

La Figure III-3 montre l'évolution avec le temps du rayon moyen des gouttes sur la surface non traitée hydrophobe et sur la surface traitée hydrophile.

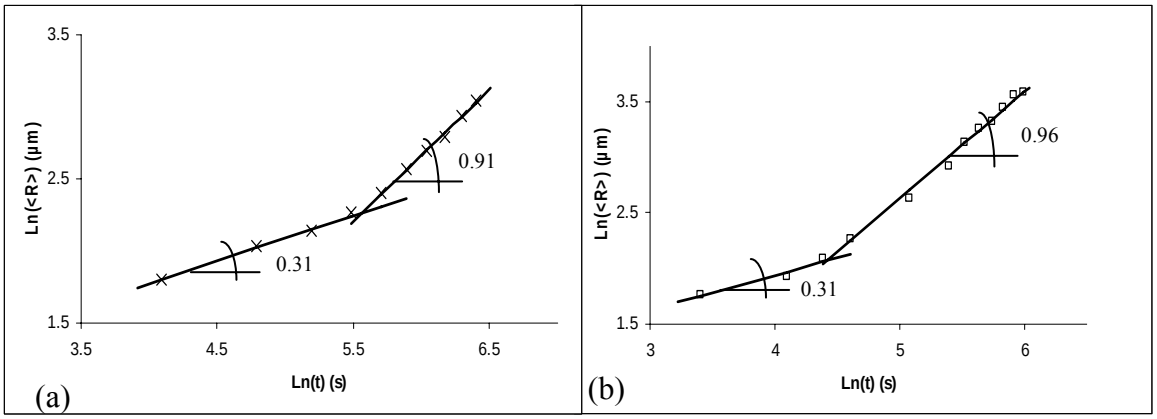


Figure III-3 : évolution du logarithme du rayon moyen surfacique des gouttes en fonction du logarithme du temps pour : (a) une surface de verre fluorée ; (b) une surface de verre fluorée réduite.

Pour ces deux types de surface, nous retrouvons les propriétés attendues par la théorie :

- Nous observons la transition du premier au second régime. Les lois d'échelle sont bien respectées. Pour la surface non traitée, le rayon surfacique moyen passe d'une loi d'échelle d'exposant $\mu_0 \approx 0{,}31 \pm 0{,}02$ à une loi d'échelle d'exposant $\mu \approx 0{,}91 \pm 0{,}06$. On retrouve la relation : $3\mu_0 \approx \mu$ correspondant au cas d'une croissance tridimensionnelle sur une surface bidimensionnelle. De même pour la surface traitée, les exposants sont respectivement $\mu_0 \approx 0{,}31 \pm 0{,}02$ et $\mu \approx 0{,}96 \pm 0{,}06$. Etant donné le nombre de gouttes mesurées, les erreurs sur les valeurs moyennes des rayons sont inférieures à 0,5 %, ce qui se traduit par une erreur d'environ 5 % sur les exposants des lois d'échelle ;
- la transition entre le premier et le second régime est plus rapide pour la surface hydrophile (au bout de 80 s pour la surface hydrophile au lieu de 260 s pour la phase hydrophobe) ;
- la fraction de surface occupée par les gouttes sur la partie hydrophobe dans le second régime est égale à $0{,}54 \pm 0{,}02$;
- la fraction de surface occupée par les gouttes sur la surface hydrophile dans le second régime est égale à $0{,}66 \pm 0{,}01$. H. Zhao et D. Beysens[290] ont étudié des surfaces de silicium silanisées par du décyltrichlorosilane ($Cl_3Si(CH_2)_9CH_3$) de manière à obtenir un gradient d'énergie de surface (de 90° à quelques degrés). A partir de leurs résultats expérimentaux et de l'angle de contact de l'eau sur le verre

fluoré ($\frac{\theta_a + \theta_r}{2} \approx 66°$), nous avons déduit une valeur attendue de la fraction de surface occupée d'environ 0,68 (voir (3.3)), en bon accord avec la valeur expérimentale ;

Dans le second régime, nous observons sur les deux types de surfaces que la taille des gouttes n'est pas parfaitement uniforme contrairement à la description de la situation idéale d'une surface homogène. La surface hydrophile présente une polydispersité constante et égale à 0,34 ± 0,02. La surface hydrophobe voit sa polydispersité décroître d'une valeur maximale de 0,28 à une valeur de 0,18 plus proche de la valeur théorique sur une surface d'angle de contact proche de 90°, c'est-à-dire 0,2.

Finalement, les hétérogénéités de surface et l'hystérésis modifient l'aspect visuel des figures de condensation mais ne remettent pas en cause les mécanismes de croissance.

III.5 Condensation au niveau d'une interface

III.5.1 Observation qualitative

Nous avons étudié la condensation à l'interface entre une surface hydrophobe ($\theta_0 > 90°$) et une surface hydrophile ($\theta_0 < 90°$). Nous avons utilisé pour cela un échantillon dont la moitié de la surface a été traitée par une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide. L'échantillon utilisé est du silicium silanisé par un silane fluoré. Nous avons choisi le silicium comme support car l'observation optique sur une surface réfléchissante est plus précise. Nous avons mesuré l'angle de contact moyen entre la valeur avançante et la valeur reculante pour la partie hydrophobe et la partie hydrophile et obtenu : $\theta_{HB} = 96,5° \pm 2°$ et $\theta_{HL} = 59° \pm 2°$ respectivement (*HB* signifiant surface hydrophobe et *HL* surface hydrophile).

Nous avons réalisé une expérience de condensation avec un flux d'azote saturé en vapeur d'eau de 0,08 L min^{-1} et une différence de température entre le substrat et l'extérieur de 10 °C. La Figure III-4 montre les résultats obtenus.

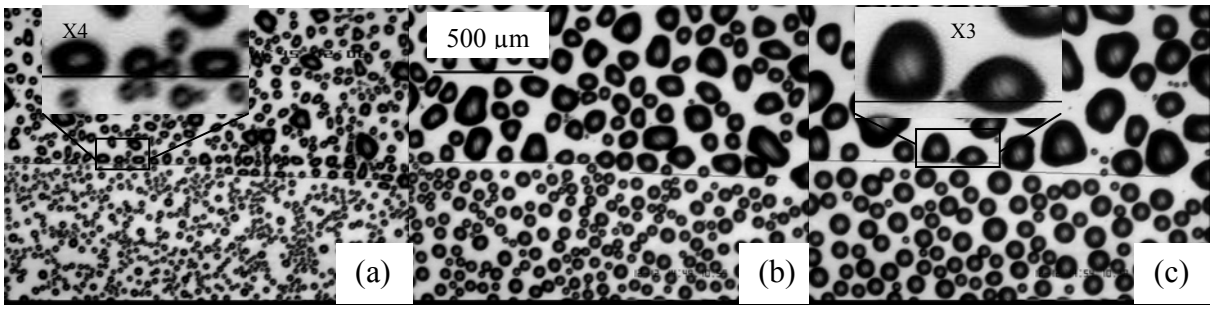


Figure III-4 : clichés par microscopie optique de la condensation au niveau d'une interface entre zone hydrophobe (partie du bas) et zone hydrophile (partie du haut) sur un échantillon de silicium fluoré. (a) : t = 60 s; (b) : t = 300 s ; (c) t = 600 s. Traitement de la moitié de l'échantillon par une solution de sodium dissous dans la l'ammoniac liquide

Nous observons les lois d'échelle correspondant au deux premiers régimes de croissance de chaque côté de l'interface (surface hydrophobe : $\mu \approx 0{,}84 \pm 0{,}06$ et $\mu_0 \approx 0{,}28 \pm 0{,}02$; surface hydrophile $\mu \approx 0{,}90 \pm 0{,}06$ et $\mu_0 \approx 0{,}29 \pm 0{,}02$).

Pour un temps inférieur à 180 s, les deux surfaces sont dans le premier régime. Nous observons que du côté hydrophile, certaines gouttes sont positionnées au niveau de l'interface, et se déforment localement pour prendre la forme de l'interface (voir grossissement sur la Figure III-4 (a).) Les gouttes déformées du côté hydrophile nous permettent de définir et de tracer l'interface (Figure III-4). Nous constatons que celle-ci n'est pas régulière. Par la suite nos mesures et nos observations se feront sur la partie de l'interface symbolisée par le trait situé à gauche de chaque cliché sur la Figure III-4. Nous observons du côté hydrophobe que les gouttes sont en moyenne plus éloignées de l'interface, mais peuvent suffisamment s'en approcher pour coalescer avec une goutte du côté hydrophile et ainsi traverser l'interface (voir grossissement sur la Figure III-4 (a).).

Pour des temps plus longs, une zone de déplétion, c'est-à-dire une zone vierge de la présence de gouttes, devient clairement apparente. Nous n'observons quasiment plus de gouttes du côté hydrophobe suffisamment proches de l'interface pour pouvoir coalescer avec une goutte du côté hydrophile. Les gouttes du côté hydrophile peuvent légèrement chevaucher l'interface (voir grossissement sur la Figure III-4 (c).).

III.5.2 Evaluation quantitative de la taille de la zone de déplétion

III.5.2.1 Définition des variables mesurées

Nous avons cherché à évaluer quantitativement la taille de la zone de déplétion. Pour cela, nous avons effectué deux séries de mesures :

- pour la première série de mesures, nous avons tracé l'interface à partir du cliché (a) de la Figure III-4 pris au temps t = 60 s en s'aidant des gouttes déformées par la présence de l'interface. Nous avons ensuite reporté ce trait sur les clichés correspondant aux différents temps que nous avons étudiés. Du côté hydrophobe, nous avons relié par un trait les gouttes les plus proches de l'interface (voir Figure III-5) et calculé l'aire comprise entre l'interface et ce trait. En divisant cette aire par la longueur de l'interface, nous obtenons une valeur moyenne $\left\langle Z^{\exp 1} \right\rangle$ de la taille de la zone de déplétion. Cette taille correspond à la distance moyenne entre le bord d'une goutte de la zone hydrophobe et l'interface ;
- pour la seconde série de mesures, nous avons tracé un segment entre le centre de chaque goutte sur l'interface (côté hydrophile) et le centre de ses plus proches voisines du côté hydrophobe. Nous avons mesuré les longueurs de chacun de ces segments ($D_i^{\exp 2}$ sur la Figure III-5) et calculé la moyenne $\left\langle D^{\exp 2} \right\rangle$;

Par la suite, nous appellerons D la distance moyenne entre gouttes à l'interface. Pour être plus précis, il s'agit en réalité de la distance moyenne entre une goutte de la surface hydrophile et ses plus proches voisines situées sur la surface hydrophobe.

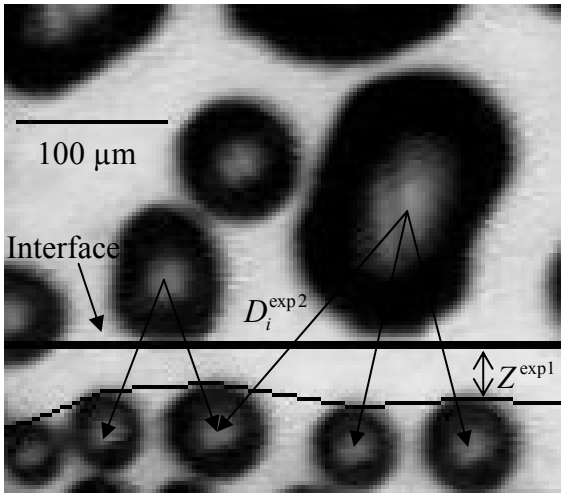


Figure III-5 : représentation de l'interface entre zone hydrophile (en haut) et zone hydrophobe (en bas). $D_i^{\exp 2}$ représente les distances entre les centres de gravité d'une goutte de la zone hydrophile et ses plus proches voisines de la zone hydrophobe. $Z^{\exp 1}$ représente la largeur de la zone de déplétion définie par les deux traits.

III.5.2.2 Modèle

III.5.2.2.1 Définition des variables

Nous avons comparé les deux mesures précédentes à une estimation théorique de ces valeurs dans le second régime. On définit les variables suivantes :

$\langle R_{HB} \rangle$ et $\langle R_{HL} \rangle$ les rayons moyens (*HB* signifiant surface hydrophobe et *HL* surface hydrophile) ;

$\langle D_{HB} \rangle$ et $\langle D_{HL} \rangle$ les distances moyennes entre gouttes ;

$\langle Z \rangle$ la taille de la zone de déplétion, c'est-à-dire la distance moyenne entre le bord d'une goutte hydrophobe et l'interface.

III.5.2.2.2 Description du modèle

Nous avons évalué la distance moyenne entre les gouttes sur chacune des surfaces à partir du rayon moyen et de la fraction de surface occupée. Pour cela, nous avons fait l'hypothèse que les gouttes étaient réparties sur un réseau triangulaire. On a alors la formule suivante[282] :

$$\epsilon^2 = \frac{\pi \langle R \rangle^2}{2\sqrt{3} \langle D \rangle^2} \Rightarrow \langle D \rangle_{HL \text{ ou } HB} = \sqrt{\frac{\pi}{2\sqrt{3}}} \frac{\langle R \rangle}{\sqrt{\epsilon^2}} \qquad (3.4)$$

Où $\langle D \rangle_{HL \text{ ou } HB}$ est la distance moyenne entre les gouttes de la surface considérée (*HB* ou *HL*).

Le modèle que nous avons utilisé est représenté sur la Figure III-6. Nous avons considéré les gouttes de condensation comme des sphères dures de rayon égal à la moitié de la distance moyenne entre gouttes. Nous avons également considéré que sur la surface hydrophile et la surface hydrophobe, ces sphères dures restaient en contact. Dans ce cas, il est impossible que toutes les sphères dures soient en contact au niveau de l'interface. Du côté hydrophile, les gouttes, représentées par leurs rayons moyens, sont toutes tangentes à l'interface. Du côté hydrophobe, il y a deux configurations possibles par rapport à l'interface représentée sur la Figure III-6. Dans la configuration I, pour chaque goutte du coté hydrophile, il existe une seule goutte du côté hydrophobe qui lui soit tangente. Dans la configuration II, pour chaque goutte du coté hydrophile, il existe deux gouttes du côté hydrophobe qui lui soient tangentes. On peut exprimer la distance moyenne à l'interface, ainsi que la taille de la zone de déplétion pour chacune de ces configurations.

Pour la configuration I, $\langle Z_I \rangle = \frac{\langle D_{HL} \rangle + \langle D_{HB} \rangle}{2} - \langle R_{HL} \rangle - \langle R_{HB} \rangle$ et $\langle D_I \rangle = \frac{(D_1 + 2D_2)}{3}$ avec $D_2 = \sqrt{\left(\frac{\langle D_{HL} \rangle + \langle D_{HB} \rangle}{2} \right)^2 + \langle D_{HB} \rangle^2}$ et $D_1 = \frac{\langle D_{HL} \rangle + \langle D_{HB} \rangle}{2}$.

Pour la configuration II, $\langle D_{II} \rangle = \langle D_1 \rangle = \frac{\langle D_{HL} \rangle + \langle D_{HB} \rangle}{2}$ et $\langle Z_{II} \rangle = \sqrt{\left(\frac{\langle D_{HL} \rangle + \langle D_{HB} \rangle}{2} \right)^2 - \left(\frac{\langle D_{HB} \rangle}{2} \right)^2} - \langle R_{HL} \rangle - \langle R_{HB} \rangle$

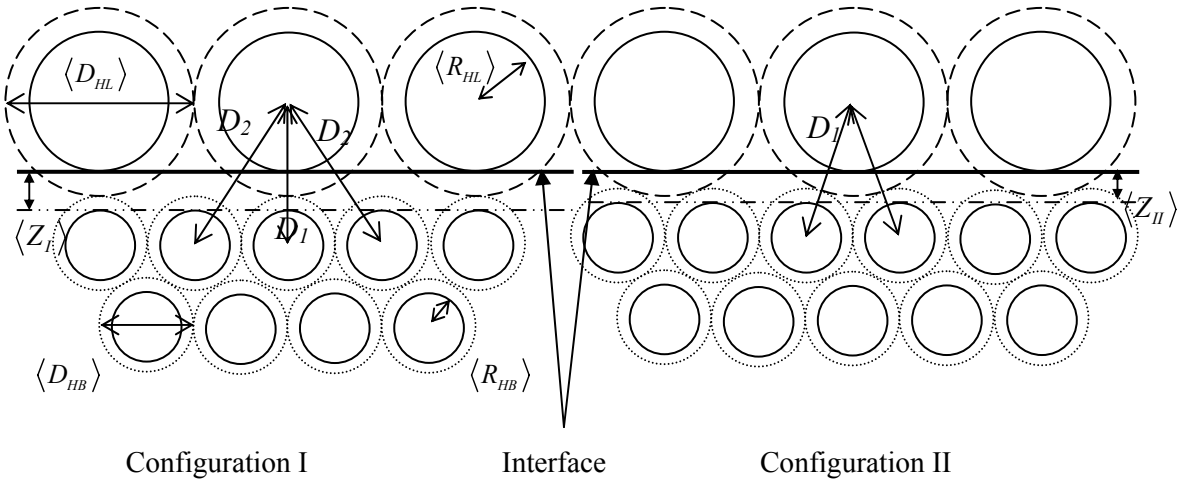


Figure III-6 : représentation schématique de la condensation au niveau d'une interface.

III.5.2.3 Comparaison entre mesures expérimentales et modèle théorique

Nous avons tracé sur la Figure III-7 l'évolution de *D* en fonction du temps où *D* est évaluée à partir de la mesure directe $\langle D^{\exp 2} \rangle$. Nous avons également utilisé la mesure $\langle Z^{\exp 1} \rangle$ pour évaluer la distance de séparation entre gouttes. L'expression utilisant cette mesure qui donne la valeur la plus proche de la mesure directe, $\langle D^{\exp 2} \rangle$ est :

$$\langle D^{\exp 1} \rangle = \langle Z^{\exp 1} \rangle + \langle R_{HB} \rangle + \langle R_{HL} \rangle \qquad (3.5)$$

Cette valeur correspond à une situation où les gouttes se font face de part et d'autre de l'interface (configuration I). Dans notre modèle théorique, cela équivaut à une distance entre goutte à l'interface égale à $\langle D_{II} \rangle$ et une taille de la zone de déplétion égale à $\langle Z_I \rangle$.

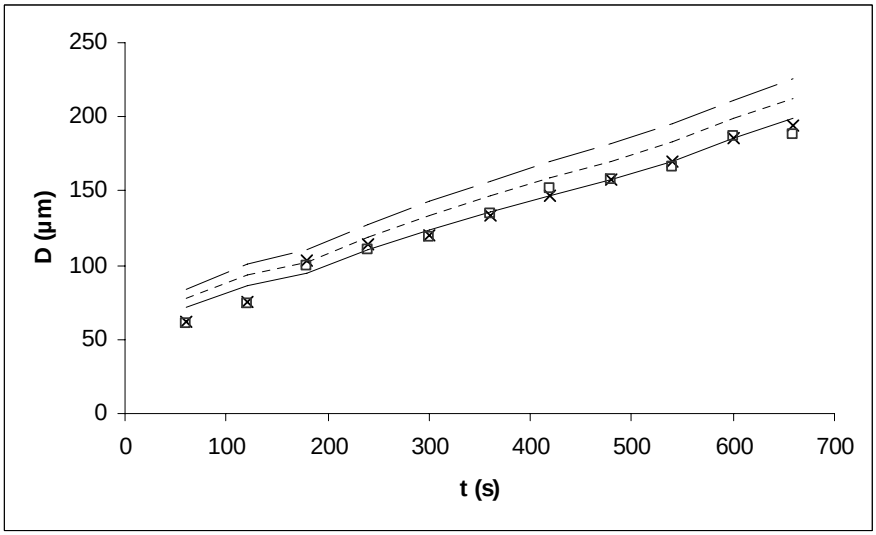


Figure III-7 : évolution en fonction du temps de la distance moyenne entre les gouttes au niveau de l'interface. Valeurs déduites du modèle à partir de $\langle D_{HL} \rangle$ et $\langle D_{HB} \rangle$: (— —), configuration I ($\langle D_I \rangle$) ; (——**),** configuration II ($\langle D_{II} \rangle$) ; (.....) : moyenne entre les deux $\frac{\langle D_I \rangle + \langle D_{II} \rangle}{2}$. Valeurs expérimentales : (×), $\langle D^{\exp 2} \rangle$; (□), $\langle D^{\exp 1} \rangle$.

La valeur $\langle D^{\exp 1} \rangle$ calculée à partir de $\langle Z^{\exp 1} \rangle$ et de (3.5), donne une estimation de D identique à la mesure directe $\langle D^{\exp 2} \rangle$ à 5 % près. Nous observons que $\langle D_{II} \rangle = \langle D_1 \rangle = \frac{\langle D_{HB} \rangle + \langle D_{HL} \rangle}{2}$ donne la meilleure estimation de la distance moyenne entre les gouttes au niveau de l'interface. La description théorique donnée par la configuration II est donc celle qui reproduit le mieux l'évolution de la distance moyenne entre goutte à l'interface. La différence entre $\langle D^{\exp 2} \rangle$ et $\langle D_{II} \rangle$ est inférieure à 5 %, pour un temps, t, compris approximativement entre 180 s et 600 s. Aux temps plus courts, la distance moyenne entre gouttes mesurées expérimentalement est plus courte que celles évaluées par le modèle (configuration I et II) qui n'est de toute façon valable que lorsque les deux surfaces sont dans le second régime.

Nous avons réalisé la même analyse sur la taille de la zone de déplétion, à partir de la mesure directe $\langle Z^{\exp 1} \rangle$ et de $\langle Z^{\exp 2} \rangle$ déduite de la mesure de $\langle D^{\exp 2} \rangle$ et de l'expression $\langle Z^{\exp 2} \rangle = \langle D^{\exp 2} \rangle - \langle R_{HB} \rangle - \langle R_{HL} \rangle$ qui correspond à une situation où les gouttes se font face de part et d'autre de l'interface. Nous avons ensuite comparé ces valeurs aux expressions théoriques correspondant aux deux configurations de la Figure III-6.

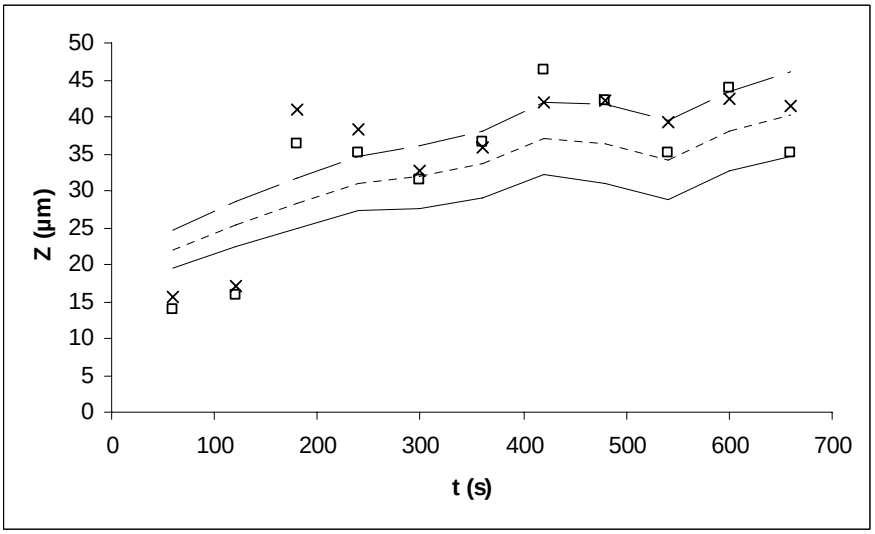


Figure III-8 : évolution de la taille de la zone de déplétion en fonction du temps. Valeurs déduites du modèle à partir de $\langle D_{HL} \rangle$, $\langle D_{HB} \rangle$, $\langle R_{HL} \rangle$ et $\langle R_{HB} \rangle$: (— —),configuration I ($\langle Z_I \rangle$) ; (——), configuration II ($\langle Z_{II} \rangle$) ; (.....) : moyenne entre les deux $\frac{\langle Z_I \rangle + \langle Z_{II} \rangle}{2}$. Valeurs expérimentales : (×), $\langle Z^{\exp 1} \rangle$; (□), $\langle Z^{\exp 2} \rangle$.

Les mesures de $\langle Z^{\exp 1} \rangle$ et $\langle Z^{\exp 2} \rangle$ donnent des résultats proches, mais avec une différence qui peut atteindre 14%. Pour les temps supérieurs à 180 s, la valeur théorique, $\langle Z_I \rangle$, donne la meilleure évaluation de la taille de la zone de déplétion. La description théorique donnée par la configuration I est donc celle qui reproduit le mieux l'évolution de la taille moyenne de la zone de déplétion. La mesure directe, $\langle Z^{\exp 1} \rangle$, présente une différence inférieure à 10 % avec $\langle Z_I \rangle$ dans cet intervalle de temps. Aux temps plus courts, la taille de la zone de déplétion est inférieure à celles calculées par le modèle (configuration I et II) qui n'est de toute façon valable que pour le second régime. De manière générale, les résultats sur la taille de la zone de déplétion sont sensibles au manque de mesure. Celles-ci étant effectuées à partir de 10 à 20 gouttes, une coalescence soit à travers l'interface, soit du côté hydrophobe déstabilise le système qui oscille autour de la valeur moyenne théorique ($\langle Z^{\exp 1} \rangle$) et semble se stabiliser entre 400 et 600 s au contraire de $\langle Z^{\exp 2} \rangle$).

A partir de la Figure III-7 et Figure III-8, nous remarquons que dans le second régime ($t >$ 180 s), le modèle en sphères dures ne rend pas bien compte des résultats obtenus dans la mesure où aucune des deux configurations proposées ne permet d'évaluer à la fois la taille

de la zone de déplétion et la distance moyenne entre gouttes à l'interface. Ceci peut s'expliquer par le fait que le rayon des sphères dures correspond dans le cas de la condensation à un paramètre moyen et non à une force ou une dimension physique. Finalement, nous constatons que la distance moyenne entre gouttes est à peu près égale a la moyenne des distances moyennes entre gouttes de chaque surface (hydrophile et hydrophobe) et que la taille moyenne de la zone de déplétion à l'interface est égale à la moyenne des distances moyennes entre bords de gouttes de chacune des deux surfaces.

III.5.2.4 Conclusion et interprétation

Ces observations permettent de proposer une description du comportement de la condensation au niveau de l'interface.

- Dans une première étape, de chaque côté de l'interface, la condensation est dans le premier régime. Les coalescences sont rares, voire inexistantes à l'interface. La nucléation est plus importante sur la surface hydrophile. C. Schäfle *et coll*[291] ont montré qu'une zone de déplétion se formait autour des gouttes de la surface hydrophile proches de l'interface. La taille de cette zone de déplétion, de l'ordre de quelques microns, dépend du flux et du gradient de température mais pas du temps ou de la fraction de surface. Dans cette situation, alors que les gouttes de la surface hydrophile peuvent se retrouver au niveau de l'interface, les gouttes de la surface hydrophobe en sont exclues. La taille Z de la zone de déplétion telle que nous l'avons définie est fixée par la répartition aléatoire (ou liée à la présence de défauts) initiale des gouttes du côté hydrophobe et ne dépend pas de la surface hydrophile. La seule contrainte est la taille de la zone de déplétion au sens de C. Schäfle qui a la forme d'une bande parallèle à l'interface.
- Dans une seconde étape, de chaque côté de l'interface, les gouttes de condensation se retrouvent dans le second régime. L'espacement moyen entre les gouttes normalisé par la taille moyenne des gouttes, devient constant (ou du moins seulement fonction des faibles variations de la fraction de surface occupée). Au niveau de l'interface, des gouttes du côté hydrophobe et proches de l'interface croissent suffisamment pour coalescer avec une goutte du côté hydrophile. Par le même mécanisme que sur les deux surfaces, l'interface atteint un régime autosimilaire qui se traduit par une zone de déplétion, Z, de taille constante et une distance moyenne à l'interface normalisée par la moyenne des rayons moyens, D,

constante elle aussi. Du fait du caractère unidimensionnel de l'interface, ce régime se stabilise plus difficilement.

III.5.3 Coalescence et déplacement à travers l'interface

Après l'étude de la zone de déplétion au niveau de l'interface, nous avons cherché à mettre en évidence le gradient d'énergie de surface au niveau de cette interface et le caractériser. Pour cela, nous avons observé deux types d'événements : la coalescence et le mouvement d'une goutte à travers l'interface.

III.5.3.1 Coalescence de gouttes à travers l'interface

A la différence d'une surface homogène, lorsqu'il existe un certain gradient d'énergie de surface du solide, le centre de gravité des gouttes avant et après la coalescence n'est pas le même. Plus précisément dans notre cas, si deux gouttes coalescent à travers l'interface, le centre de gravité de la nouvelle goutte sera celui de la goutte qui se trouvait sur la surface hydrophile. La Figure III-9 illustre ce processus. Dans le cas de la coalescence de A' et B' en C' sur la surface hydrophile, le centre de gravité reste le même pour C' que celui de l'ensemble A' et B'. Sur cette surface hydrophile, l'hystérésis est mise en évidence par la déformation des gouttes.

En revanche les deux gouttes A_1 et A_2 de la surface hydrophobe coalescent avec la goutte B de la surface hydrophile pour donner la goutte C de même centre de gravité que B. Il y a eu déplacement du centre de gravité.

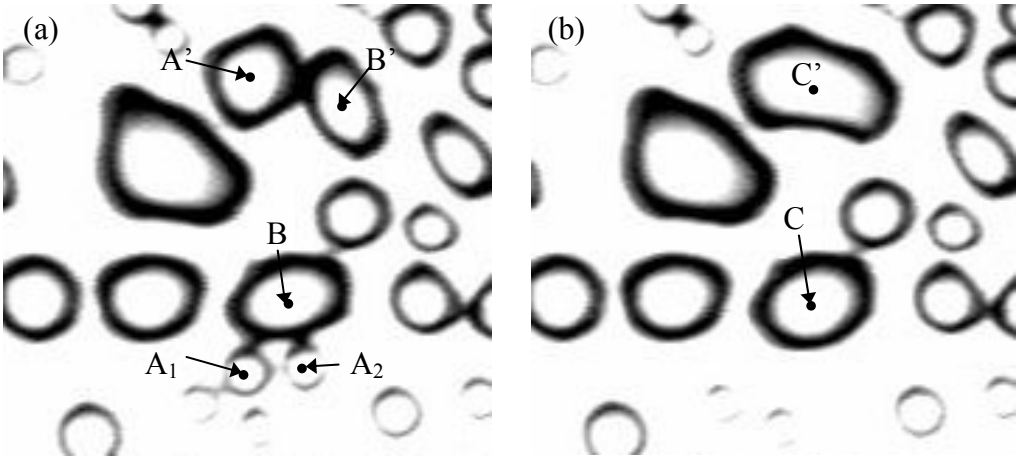


Figure III-9 : mise en évidence de coalescences. (I) coalescence sur la surface hydrophile : A' et B' (cliché (a)) donnent C' (cliché (b)). (II) Coalescence à travers l'interface : A_1, A_2 gouttes sur surface hydrophobe et B sur surface hydrophile (cliché (a)) donnent C sur surface hydrophile (cliché (b)).

III.5.3.2 Déplacement d'une goutte à travers l'interface

III.5.3.2.1 Observation

Sans même qu'il y ait coalescence, si le gradient est suffisamment fort pour créer une force capillaire plus grande que la force d'accroche liée à l'hystérésis, une goutte peut se déplacer le long du gradient d'énergie de surface. La Figure III-10 montre le mouvement d'une goutte d'environ 18 microns de diamètre à travers l'interface.

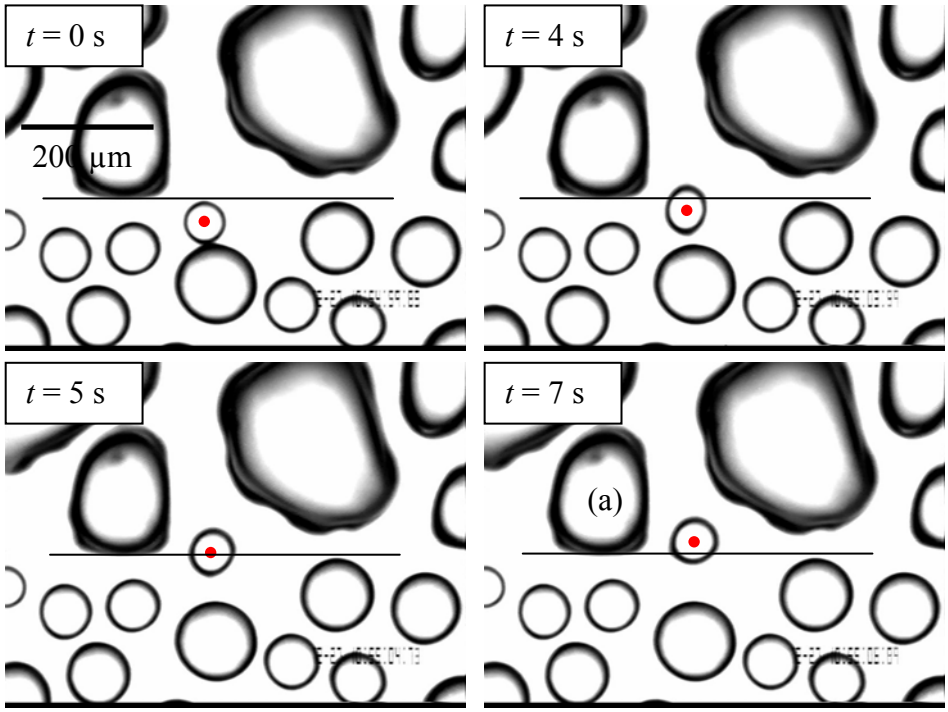


Figure III-10 : déplacement d'une goutte (désignée par un point) à travers l'interface. La ligne continue représente l'interface définie à partir de la déformation de la goutte (a) du côté hydrophile.

Nous observons que la goutte se déforme au cours du mouvement et s'allonge le long de l'axe de déplacement (t = 4 s). Lorsque la goutte s'arrête (t = 7 *s*), elle reste déformée, non plus par le mouvement mais par l'interface. Les protubérances observées au niveau de la goutte sont liées à la présence d'hétérogénéités qui participent à la détermination du mouvement de la goutte notamment (la goutte est déviée vers la droite au cour du mouvement, voir Figure III-10 et Figure III-11) comme décrit par Shanahan[295]. Si on trace l'interface en s'aidant de la déformation des gouttes hydrophiles voisines, on remarque que le mouvement de la goutte n'est pas rectiligne et perpendiculaire à l'interface (voir Figure III-11 (b)). Ceci est dû à l'hétérogénéité de la surface réduite. Une fois en mouvement, la goutte est attirée par le point d'accroche le plus fort du côté hydrophile. Dans le cas de la

Figure III-10, ce point d'accroche décale la goutte vers la droite. Sur l'ensemble du déplacement de la goutte, la vitesse moyenne est égale à environ $v = 4{,}9$ µm s^{-1}.

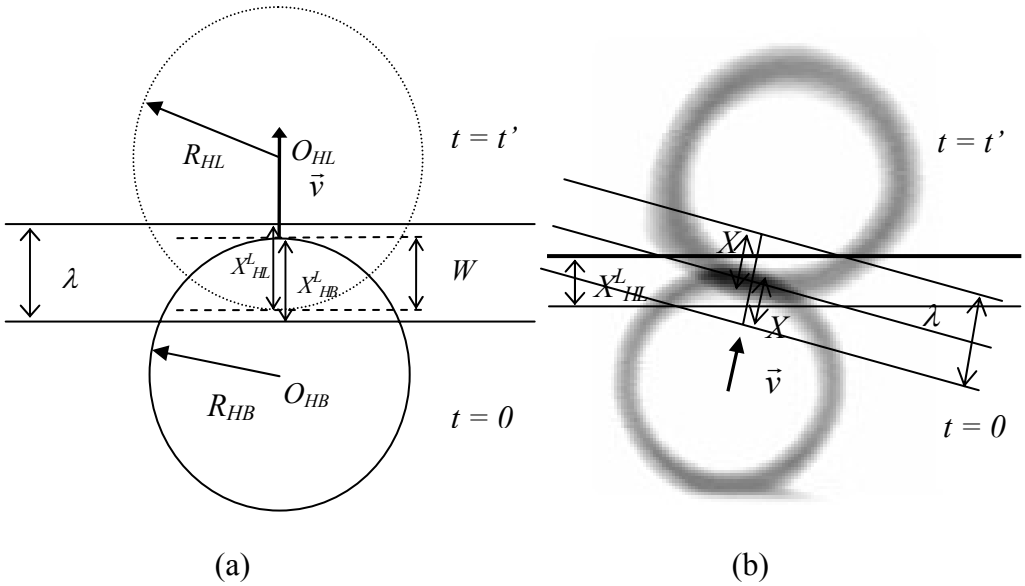


Figure III-11 : (a) représentation schématique du mouvement d'une goutte à travers l'interface. (b) exemple de goutte avant et après la traversée de l'interface. Le trait épais représente l'interface déduite de la déformation des gouttes voisines.

III.5.3.2.2 Interface diffuse : évaluation de la largeur de l'interface

Si nous considérons que l'interface est diffuse, il existe une zone d'une certaine largeur λ (voir Figure III-11) dans laquelle on observe un gradient d'angle de contact égal en moyenne à $\frac{\theta_{HB} - \theta_{HL}}{\lambda} = \frac{\Delta\theta}{\lambda}$, où on a défini θ_{HB} et θ_{HL} comme la moyenne des angles avançant et reculant sur chacune des zones respectivement hydrophobe et hydrophile. Lorsque le rayon d'une goutte de la surface hydrophobe croît, il finit par rencontrer l'interface. On définit X^L_{HB} comme la distance maximale entre le bord de la goutte et le bord de l'interface côté hydrophobe, au-delà de laquelle la goutte se met en mouvement (voir Figure III-11 (a)). En l'absence d'hystérésis, la goutte se met en mouvement dès que la ligne triple traverse le bord de l'interface. Du fait de l'hystérésis $X^L_{HB} \neq 0$.

De la même manière, une fois l'interface traversée et la goutte immobilisée, une certaine fraction de goutte chevauche l'interface diffuse. On définit X^L_{HL} la distance minimale entre le bord de la goutte et le bord de l'interface côté hydrophile en dessous de laquelle la goutte stoppe son mouvement.

Au moment où la goutte se met en mouvement, elle subit une force liée au gradient de l'interface que l'on peut estimer par $\frac{\Delta\theta}{\lambda} X_{HB}^{L}$ et une force opposée liée à l'hystérésis qui est grossièrement équivalente à un gradient le long de la goutte entre l'angle avançant à l'avant de la goutte et reculant à l'arrière que l'on peut estimer par $\frac{\delta\theta_{HB}}{R} R$ où $\delta\theta_{HB} = \theta_a^{HB} - \theta_r^{HB}$ est la différence entre les angles avançant et reculant de la surface hydrophobe. Pour qu'il y ait mouvement de la goutte, il faut que :

$$X_{HB} > X_{HB}^{L} \text{ avec } \frac{\Delta\theta}{\lambda} X_{HB}^{L} = \delta\theta_{HB} \qquad (3.6)$$

De la même manière, la goutte s'immobilise une fois l'interface traversée si :

$$X_{HL} < X_{HL}^{L} \text{ avec } \frac{\Delta\theta}{\lambda} X_{HL}^{L} = \delta\theta_{HL} \qquad (3.7)$$

où $\delta\theta_{HL} = \theta_a^{HL} - \theta_r^{HL}$.

Nous avons mesuré la distance parcourue par le centre de gravité de la goutte, $O_{HB}O_{HL}$. En l'absence d'hystérésis $O_{HB}O_{HL} = R_{HB} + R_{HL}$, sinon, $O_{HB}O_{HL} = R_{HB} + R_{HL} - W$.

W est la taille de l'intersection entre la goutte avant et après le mouvement, on peut l'exprimer en fonction de X_{HB}^{L}, X_{HL}^{L} et λ par :

$$W = X_{HB} + X_{HL} - \lambda \qquad (3.8)$$

Si on fait l'hypothèse que l'hystérésis est à peu près la même de chaque côté de l'interface $\delta\theta_{HB} \approx \delta\theta_{HL}$ (ce qui est vrai expérimentalement dans notre cas), alors $X_{HB}^{L} = X_{HL}^{L}$ et on peut estimer la force de cette hystérésis à partir de la mesure de la taille de l'interface ou, au contraire, la taille de l'interface à partir de la mesure de l'hystérésis :

$$\delta\theta \approx \frac{W + \lambda}{2\lambda} \Delta\theta \qquad (3.9)$$

$$\lambda \approx \frac{W}{2\frac{\delta\theta}{\Delta\theta} - 1} \qquad (3.10)$$

Avec la donnée des angles de contact sur les surfaces réduite et non réduite du silicium fluoré, $\theta_{HB} = 96{,}5° \pm 2°$, $\theta_{HL} = 59° \pm 2°$, soit $\Delta\theta = 37° \pm 2°$, de l'hystérésis $\delta\theta_{HB} \approx \delta\theta_{HL} \approx \delta\theta \approx 23° \pm 2°$ et la mesure de la taille de l'intersection entre la goutte avant la traversée et après la traversée, W = 3,25 ± 1,55 µm, nous avons pu estimer que la largeur de l'interface, λ, était comprise entre 4 et 70 µm. La précision sur la détermination de la

largeur de l'interface est très faible (similaire à ce que nous avions pu estimer par XPS dans le chapitre 3) car dans le cas de notre échantillon $2\frac{\delta\theta}{\Delta\theta}$ est très proche de 1 pour certaines valeurs de nos paramètres si nous tenons compte des erreurs, ce qui se traduit par une divergence de (3.10).

Un tel modèle donne une plus grande précision si la différence d'angle de chaque côté de l'interface est plus grande ou si l'hystérésis est plus faible. Comme l'hystérésis et l'angle de contact peuvent varier localement, ce modèle qui utilise des valeurs moyennes donne de meilleurs résultats sur des gouttes de grandes tailles moins sujettes aux fluctuations spatiales. Une autre manière d'estimer la largeur de l'interface est de considérer que la ligne définie par la déformation des gouttes du côté hydrophile (voir Figure III-10) correspond à la frontière du côté hydrophile de l'interface diffuse. La Figure III-11 (b) représente cette ligne. On remarque qu'elle correspond grossièrement à une déformation locale de la goutte en mouvement lorsque celle-ci se trouve sur la partie hydrophile (voir à gauche de la goutte du haut dans la Figure III-11 (b)). Dans ce cas, on peut directement estimer λ par la formule $\lambda \approx \frac{\Delta\theta}{\delta\theta_{HL}} X_{HL}^{L}$. Nous obtenons, cette fois-ci un encadrement de la valeur de λ beaucoup plus précis : $4\,\mu\text{m} \le \lambda \le 9\,\mu\text{m}$. Néanmoins, ce résultat repose sur l'hypothèse que la déformation des gouttes de la surface hydrophile correspond au bord (côté hydrophile) de l'interface diffuse.

III.6 Condensation au niveau d'un trait

Nous avons réalisé une étude préliminaire et essentiellement qualitative sur le cas d'une double interface. Nous avons plus précisément observé sur un échantillon de verre greffé la condensation sur différents traits réalisés par réduction localisée de la surface, soit par SECM, soit par une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide. En plus de l'eau, nous avons testé l'éthanol comme liquide à condenser. L'éthanol a une plus faible tension superficielle et présente un angle de contact très petit sur une surface de verre fluoré traitée par une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide. Nous avons observé la condensation à l'aide du montage n°2.

La Figure III-12 illustre le cas de la condensation de l'eau sur un trait d'environ 180 µm de largeur réalisé par réduction localisée d'un échantillon de verre fluoré par une microélectrode disque.

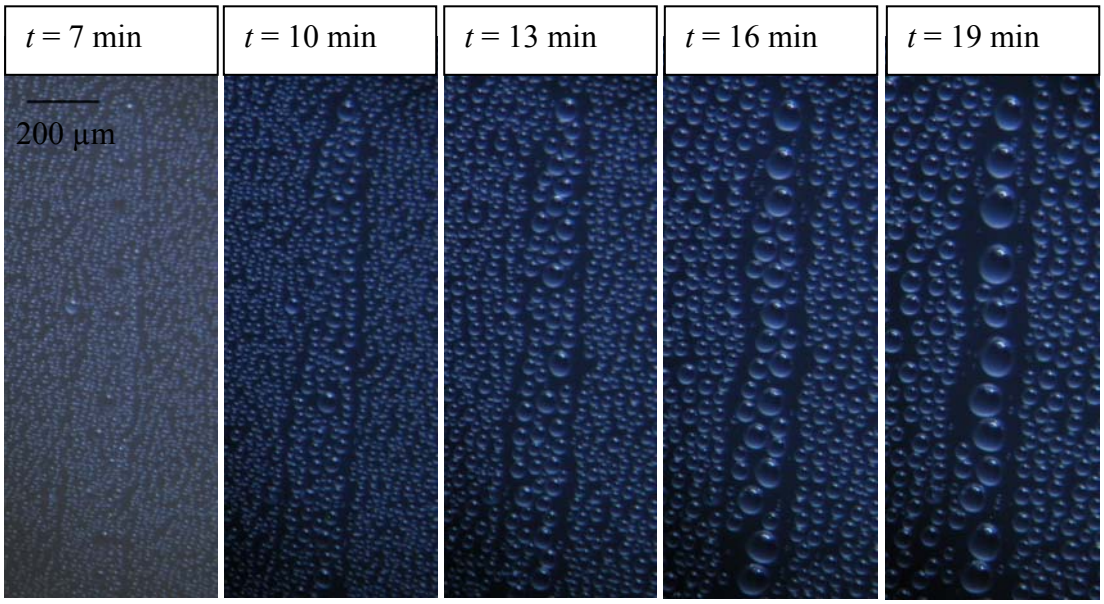


Figure III-12 : condensation d'eau sur un échantillon de verre fluoré au niveau d'un trait réalisé par SECM (largeur ≈ 180 µm).

Le stéréomicroscope produit des images insuffisamment précises pour observer le 1er régime et mesurer de manière fiable la taille des gouttes. Entre 10 et 16 min, nous observons le second régime avec la loi d'échelle $\mu_0 \approx 1{,}1 \pm 0{,}06$. Le système se trouve déjà dans le troisième régime (19 min) lorsque la taille des gouttes les plus grandes devient de l'ordre de la largeur du trait, c'est-à-dire que l'on observe de nouvelles nucléations entre les gouttes de grandes tailles au niveau du trait. La largeur du trait explique que le caractère unidimensionel ne joue aucun rôle dans la croissance des gouttes dans le second régime, à la différence de ce que Zhao et Beysens[290] ont observé sur un système de rainures parallèles d'environ 20 microns de largeur et 50 µm de profondeur.

La faible déformation des gouttes observée au niveau de la surface hydrophile montre que le traitement par SECM d'un trait de cette taille est moins fort que le traitement massif par une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide.

Nous avons réalisé la même observation sur un trait d'environ 250 µm, en condensant cette fois-ci de l'éthanol. L'éthanol étant beaucoup plus mouillant, le troisième régime est atteint plus rapidement et surtout pour des tailles de gouttes plus petites. Le stéréomicroscope a une résolution trop faible pour étudier quantitativement ces deux régimes. L'alcool nous permet en revanche d'observer la déformation des gouttes liée à l'hystérésis et à la présence des deux interfaces. La Figure III-13 montre que les gouttes de tailles

équivalentes à la largeur du trait s'allongent et épousent de chaque côté la forme des interfaces. Dans un premier temps, les gouttes maintiennent une largeur égale à la distance entre les bords de deux gouttes des surfaces hydrophobes situées de part et d'autre du trait (t = 1 min). Les gouttes ont alors une forme quasi rectangulaire avec des extrêmités arrondies. Si la condensation se poursuit, la goutte se déforme. Les extrémités restent fines (à peu près la largeur du défaut) alors que le centre s'arrondit et déborde sur la surface hydrophobe. Le trait n'est jamais recouvert entièrement de liquide. Chaque goutte allongée tend progressivement vers une goutte reposant sur la surface hydrophobe, seulement déformée localement au niveau du trait.

Les structures que l'on obtient ressemblent aux gouttes onduloïdales qui apparaissent lors du mouillage d'une fibre, à la différence que le support est bidimensionnel (instabilité de Rayleigh). En réalité, la situation est plus complexe. Le système est régi par trois effets : la tension superficielle du liquide qui intervient à travers la pression de Laplace et la courbure de l'interface air/liquide ; la force capillaire liée aux différences d'énergie de surface de part et d'autre des deux interfaces et enfin, l'hystérésis. Dans le cas des gouttes les plus grandes, la gravité doit également jouer un rôle.

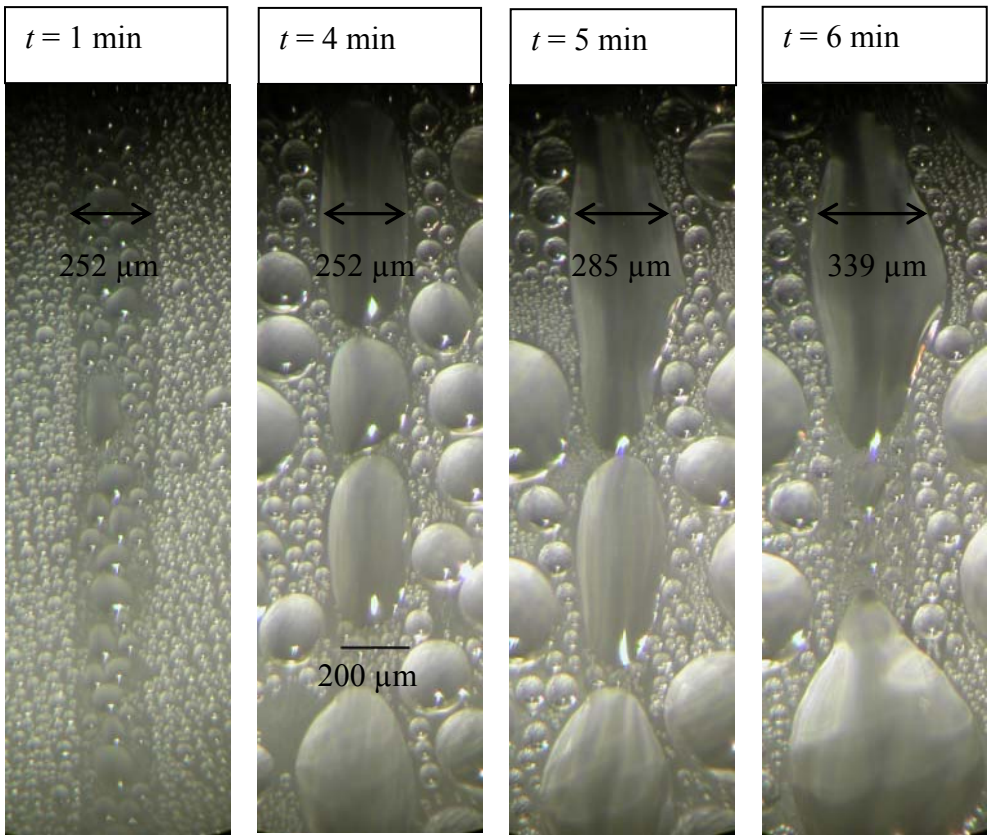


Figure III-13 : condensation d'éthanol sur un échantillon de verre fluoré au niveau d'un trait réalisé par SECM d'environ 250 µm de large.

Nous avons réalisé la même expérience avec un échantillon de verre fluoré modifié en protégeant toute la surface de ce dernier sauf une bande de 500 µm de large à l'aide d'un masque et en trempant ensuite l'ensemble dans une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide. La condensation d'éthanol au bout d'environ 5 min est présentée sur la Figure III-14.

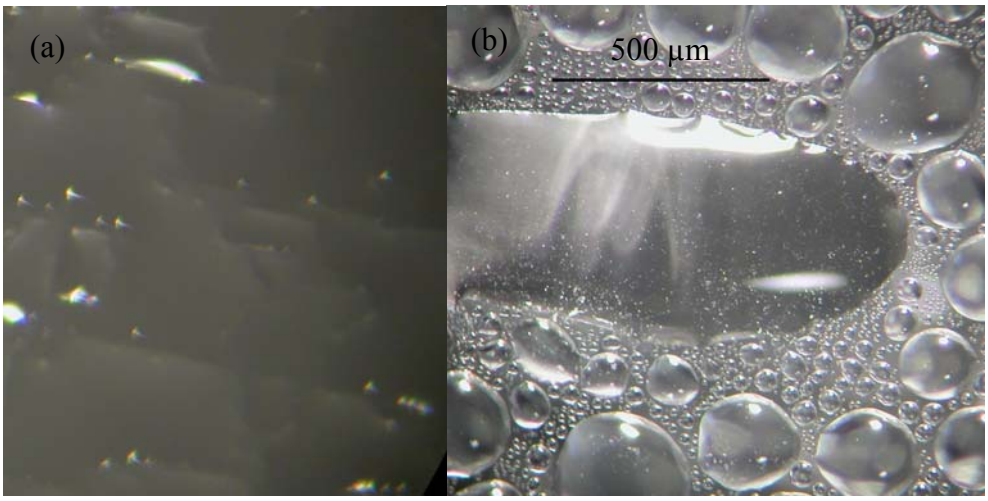


Figure III-14 : condensation d'éthanol sur un échantillon de verre fluoré : (a) entièrement traité par une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide ; (b) traité seulement sur un bande d'environ 500 µm de large.

Nous obtenons, à la différence du trait de 250 µm, un film continu sur l'ensemble du trait. Le liquide présente un angle de contact non nul et il s'agit d'une goutte et non d'un film de mouillage total. Nous obtenons donc, dans ce cas, une goutte allongée cylindrique d'au moins 2 mm qui reste stable. Ce résultat est similaire au film liquide que nous avons obtenu dans le cas de la déformation de la ligne triple. Sur une surface entièrement traitée par une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide, nous obtenons un pseudo film discontinu (Figure III-14 (a)). La stabilité des gouttes allongées sur un trait dépend, *a priori*, du volume de liquide condensé, du gradient d'énergie de surface à travers l'interface, de la valeur de l'angle de contact à l'intérieur du trait (dans le cas d'un angle nul, le système est évidemment stable), de l'hystérésis et des dimensions du trait à travers le rapport largeur/longueur de la goutte.

G. Gau *et coll*[296] ont étudié le cas d'un réseau périodique de bandes alternées hydrophiles et hydrophobes de quelques dizaines de microns de largeur. Dans leur cas, les bandes hydrophiles présentent un angle de contact inférieur à 5° et les bandes hydrophobes un angle d'environ 108°. Ils montrent que dans cette situation, les zones hydrophiles sont d'abord recouvertes de gouttes qui ensuite coalescent et forment un cylindre de liquide le long de chaque bande hydrophile. D'après leurs résultats, ce cylindre présente un angle de contact, θ, au niveau de l'interface qui croit progressivement au fur et à mesure que le volume de liquide condensé augmente. Tant que l'angle reste inférieur à $\theta < \theta_c < 90°$, le cylindre de liquide reste stable à la différence d'un jet de robinet (instabilité de Rayleigh) ;

pour $\theta_c < \theta < 90°$, le cylindre devient métastable. Pour une quantité de liquide condensé supérieure, c'est-à-dire pour un angle $\theta > 90°$, une instabilité apparaît qui prend la forme d'un renflement unique qui dépasse de chaque côté sur les bandes hydrophobes. Cette forme est similaire à celle de la Figure III-13 (t = 6 min). Dans le cas de l'instabilité de Rayleigh, il se forme en général plusieurs renflements de ce type. Les auteurs montrent que si la bande hydrophile présente un coude, l'instabilité se positionne au niveau de ce dernier. Si deux bandes hydrophiles sont suffisament proches, l'instabilité peut être utilisée pour connecter différentes partie d'un circuit microfluidique.

Le modèle de Gau *et coll*,[296] ne tient pas compte d'un éventuel effet de l'hystérésis ou de la gravité. Dans leur expérience, l'angle de contact à l'intérieur de la zone hydrophile est inférieur à 5°. Ils estiment que l'angle doit être suffisamment petit pour qu'un cylindre liquide soit stable sur toute la longueur de la modification. On peut se poser la question de l'effet d'une forte hystérésis sur la stabilité d'un tel cylindre liquide. Il serait intéressant de savoir pour quelle valeur de l'angle de contact à l'intérieur du défaut et pour quelle valeur de l'hystérésis le cylindre est stable en fonction de la valeur du rapport d'aspect de la modification. Enfin, on peut se poser la question de l'effet de l'instabilité (apparition du renflement) sur le cylindre liquide, si l'angle de contact à l'intérieur de la zone hydrophile est plus important que la valeur utilisée par Gau *et coll*[296] et de l'éventuelle influence de l'hystérésis.

III.7 Conclusion

La condensation sur les surfaces de verre ou de silicium fluorés se comporte comme prévu par la théorie. Il en est de même dans le cas des surfaces réduites par une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide.

Nous avons étudié la condensation au niveau d'une interface entre surface réduite et surface non réduite. Nous avons montré que dans le second régime, la distance moyenne de séparation entre gouttes de part et d'autre de l'interface était à peu près égale à la moyenne des distances moyennes de séparation entre gouttes de chaque côté de l'interface. L'interface présente une zone de déplétion, c'est-à-dire une zone dans laquelle on ne trouve aucune goutte. La taille de cette zone de déplétion est à peu près égale à la moyenne entre la distance moyenne entre le bord d'une goutte de la surface hydrophobe et le bord de ses plus proches voisines et la distance équivalente pour des gouttes de la surface hydrophile. La zone de déplétion résulte de la coalescence des gouttes de chaque côté et à

travers l'interface et est donc un phénomène dynamique. La taille et la forme de cette zone de déplétion sont susceptibles de beaucoup varier localement contrairement à la zone de déplétion décrite dans l'article de Schäfle, Leiderer et Bechinger[291].

Les techniques comme le ToF SIMS et l'XPS pourraient être utilisées pour évaluer la largeur d'une interface entre une surface réduite chimiquement ou électrochimiquement et une surface non réduite. Leur utilisation à cette fin est néanmoins limitée par la largeur des faisceaux (d'ions ou de photoélectrons), mais également par le fait qu'elles analysent la quantité d'un élément donné et non l'énergie de surface elle-même. La présence d'un gradient d'énergie de surface perpendiculaire à l'interface provoque dans certaines conditions le déplacement d'une goutte de condensation à travers l'interface. Sur une surface de silicium traitée par une solution de sodium dissous dans l'ammoniac liquide, la condensation ne permet pas d'évaluer de façon précise la largeur de l'interface. Dans le cas d'une différence plus importante des angles de contact de chaque côté de l'interface où d'une hystérésis plus forte, la distance parcourue par une goutte devrait permettre d'évaluer la largeur de l'interface du point de vue de l'énergie de surface avec plus de précision. Néanmoins, des mesures supplémentaires sont nécessaires pour pouvoir affirmer que la condensation est un outil viable pour l'évaluation de la largeur d'une interface.

La condensation sur une bande de surface réduite (environ 180 µm de large) d'un échantillon de verre fluoré se comporte de la même manière dans les deux premiers régimes de condensation que dans le cas d'une surface homogène. Une expérience sur une bande d'une largeur inférieure à 20 µm devrait permettre de savoir si, à cette échelle, l'existence de la zone de déplétion décrite par Schäfle *et coll*[291] est suffisante pour induire des effets de dimensionnalité.

L'observation de la condensation sur une bande de surface réduite chimiquement ou électrochimiquement montre qu'il est possible, dans certains cas (largeur de trait de l'ordre de 500 µm et solvant éthanol), de former un pseudo-film de liquide préférentiellement sur cette bande. Nous appelons pseudo-film, un film de liquide continu, mais qui a un angle de contact non nul et se présente sur le trait comme un cylindre liquide. Ce type de film est similaire à ceux que nous avons observés dans la partie consacrée à la déformation de la ligne triple par une bande d'énergie de surface différente du reste de l'échantillon. La stabilité de ce film dépend *a priori* du volume condensé, du rapport d'aspect de la bande réduite (largeur/longueur), de l'angle de contact du liquide sur la bande et à l'extérieur, de la force de l'hystérésis et éventuellement de la gravité, si la bande est suffisamment longue. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour préciser l'influence de chacun de

ces paramètres. Les travaux de Gau *et coll* montrent que la condensation de cylindres liquides sur des modifications localisées de l'énergie de surface et l'instabilité qui apparaît pour un certain volume de liquide condensé pourraient permettre de développer un moyen habile de mélanger des solutions dans un système microfluidique.

En conclusion, la condensation est un outil intéressant pour visualiser des hétérogénéités de surface invisibles optiquement. Au niveau d'une interface entre deux zones d'énergie de surface différente, les gouttes de condensation qui se trouvent du côté de la surface de plus haute énergie se déforment localement et permettent de mesurer assez précisément la position de l'interface. Dans certaines conditions, la condensation peut s'avérer utile pour évaluer la largeur de cette interface.

En dehors du cas d'un défaut totalement mouillant, il est possible de déposer préférentiellement sur une zone de plus haute énergie un film liquide continu. Il reste néanmoins à déterminer dans quelles conditions précises.

Nous avions, dans un premier temps, pour objectif d'évaluer les différentes possibilités d'utiliser le SECM pour réaliser des motifs à la surface de matériaux fluorés. Nous avons, pour cela exploré deux méthodes pour réaliser une zone de plus haute énergie de surface de forme rectangulaire sur une surface fluorée. La première consiste à balayer une électrode disque au-dessus de la surface et la seconde à utiliser une électrode bande qui reste immobile.

Pour la première méthode, nous avons étudié expérimentalement et théoriquement l'influence du mouvement de l'électrode sur le courant mesuré. Nous avons ainsi pu montrer les limites d'une modélisation de type Couette pour des séparations électrode-substrat importantes pour lesquelles le champ de vitesse du liquide n'est plus linéaire. Ces effets non linéaires augmentent le courant mesuré à l'électrode, que le substrat soit conducteur ou isolant. Nous avons finalement obtenu une description qualitative et quantitative des différents régimes de courant en fonction de la vitesse de balayage, du coefficient de diffusion, de la distance électrode-substrat et de la nature isolante ou conductrice du substrat.

Nos résultats devraient permettre aux utilisateurs de connaître les limites de fonctionnement du SECM en terme de vitesse de balayage en fonction de son utilisation (imagerie ou lithographie) et d'éventuellement envisager de soustraire de la mesure du courant (imagerie) les effets convectifs.

Pour la seconde méthode, nous avons simulé le courant transitoire pour différentes distances de séparation entre l'électrode bande et le substrat et ainsi obtenu les courbes d'approche de l'électrode bande vers un substrat conducteur ou isolant. Nos résultats permettent de valider l'utilisation de l'électrode bande dans la configuration SECM et montrent que celle-ci présente l'avantage d'une plus grande sensibilité à la présence du substrat qu'une électrode disque.

Nous avons ensuite appliqué ces deux méthodes pour réaliser un motif bande à la surface de deux types de substrats, du PTFE et du verre silanisé par des molécules perfluorées. Dans le cas de la lithographie, pour une électrode d'environ 20 µm de diamètre placée à une distance d'environ 5 µm d'un substrat, il est préférable de se limiter à une vitesse inférieure à environ 10 µm s^{-1} si l'on souhaite optimiser la qualité de la gravure. Dans le

cas de l'électrode bande, il est possible de réaliser un motif de la longueur que l'on souhaite en moins de 200 s.

L'ensemble de ces résultats montre que le SECM peut être utilisé pour modifier localement les surfaces du PTFE et des verres silanisés fluorés. La méthode par balayage est clairement trop lente par rapport à une méthode physique utilisant des masques. Elle offre néanmoins une plus grande souplesse d'utilisation, car le même dispositif peut servir à faire n'importe quel motif bidimensionnel. Le principe de la bande peut *a priori* être élargi à n'importe quel motif et permet de circonvenir à la lenteur de la méthode par balayage. Cependant, une électrode présentant un motif compliqué nécessite d'être fabriquée par des méthodes de lithographie électronique. En définitive, le principe tampon demande des moyens techniques équivalents à ceux utilisés en physique mais avec un besoin énergétique bien plus faible.

Avant d'envisager des applications de ces deux méthodes, nous avons cherché à évaluer la nature des motifs bidimensionnels ainsi réalisés.

Nous avons tout d'abord étudié la nature chimique des surfaces modifiées. Les études par XPS et par Tof SIMS mettent en évidence une défluoration d'environ 60 % des couches fluorées. Une telle défluoration est équivalente au plus efficace des traitements plasma. Nous avons ensuite étudié les effets de ces traitements sur l'énergie de surface du PTFE et des verres fluorés. Dans le cas du traitement chimique du PTFE par le sodium dissous dans l'ammoniac liquide, nous avons mesuré les changements du contraste de mouillage pour différents liquides et mis en évidence les effets de la rugosité. La surface du PTFE étant toujours relativement rugueuse et la surface réduite par SECM étant poreuse, il est impossible d'évaluer la variation de la tension de surface du solide résultant du traitement. Dans le cas des verres fluorés, nous avons pu montrer que l'énergie de surface était presque multipliée par deux. Cette évaluation repose sur un modèle d'équation d'état qui ne fonctionne pas pour tous les liquides plus mouillants que le tricrésylphosphate (TCP). Pour ces derniers, les mesures des angles de contact obtenues sur les surfaces modifiée et non modifiée sont plus importantes que prévues. Nous avons expliqué ces anomalies par une éventuelle adsorption des molécules de ces liquides sur les surfaces testées.

Nous avons ensuite mesuré les déformations de la ligne triple par des défauts rectangulaires de différentes largeurs et pour différents liquides. L'hétérogénéité des surfaces modifiées et non modifiées se traduit par une irrégularité de l'effet d'une modification rectangulaire sur la déformation locale de la ligne triple. Un modèle au premier ordre ne rend compte que d'une partie des résultats. Il est donc délicat, en l'état

actuel, d'évaluer la variation du travail d'adhésion par cette technique. Nos observations ont néanmoins permis de mettre en évidence, dans certains cas, des déformations bien plus importantes que prévues. Pour comprendre ces effets, il faudrait tenir compte de l'hystérésis à l'intérieur des défauts et des effets aux ordres supérieurs ainsi que des éventuels effets liés à la présence de zones de mouillage total.

Finalement, notre étude montre qu'il est possible d'envisager des applications fondées sur le contraste de mouillage des motifs fabriqués par SECM. On pourrait par exemple réaliser une surface sur laquelle des cellules sont immobilisées sur des positions spécifiques et ainsi étudier des cellules une par une.

Nous avons cherché plus particulièrement à approfondir les possibilités d'applications dans le domaine de la microfluidique. Pour cela, nous avons étudié la condensation au niveau d'une interface entre une zone traitée et une zone non traitée d'une surface fluorée. Nous avons montré que les gouttes se trouvant au niveau de l'interface du côté hydrophile voyaient leur bord prendre la forme de l'interface. Lorsque chacune de ces deux surfaces se trouve dans le régime autosimilaire, la distance moyenne entre gouttes au niveau de l'interface est à peu près égale à la moyenne des distances moyennes entre gouttes de part et d'autre de l'interface. La condensation nous a permis d'estimer grossièrement la largeur de l'interface à une petite dizaine de microns. Dans le cas d'une modification rectangulaire, nous avons observé la formation de pseudo-film par condensation d'alcool. Une bonne connaissance des conditions pour lesquelles un tel film se forme permettrait d'envisager l'utilisation de la condensation pour réaliser des circuits microfluidiques à la surface de nos échantillons, avec l'idée de canaux ouverts, seulement contraints par le contraste de mouillage. Un tel système permettrait un accès plus aisé à toutes les parties du circuit où l'on souhaite injecter des réactifs ou réaliser des mesures.

A n n e x e

PRINCIPE DETAILLE DE LA METHODE ADIFM APPLIQUEE A LA BANDE

I Exposé du problème

On définit w comme la largeur de la partie métallique de la bande, w_g correspond à la largeur de l'ensemble métal + verre, d désigne la distance électrode-substrat. La diffusion selon l'axe y a été négligée et l'espace le long de l'axe x est limité à $w_g/2$ (Figure III-1 du chapitre 2). Au-delà de $x > w_g/2$, la concentration de l'espèce R est considérée comme constante et égale à c*. Dans le cas de l'électrode disque, cette hypothèse s'avère valable pour $w_g \geq 10w$.[133] Du fait de la symétrie, nous avons limité nos calculs à la partie de l'espace telle que x > 0. Une fois le système défini, l'équation de diffusion s'écrit comme suit :

Chapitre d'équation (Suivant) Section 1

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}\right] \tag{1.1}$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

$$t = 0 \quad z > 0 \quad -\infty < x < \infty \qquad c = c^* \tag{1.2}$$

$$t > 0 \quad \forall z \qquad x \geq w_g/2 \qquad c \to c^* \tag{1.3}$$

$$t > 0 \quad z = 0 \qquad |x| > \frac{w}{2} \qquad \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \tag{1.4}$$

$$t > 0 \quad z = 0 \qquad |x| \leq \frac{w}{2} \qquad c = 0 \tag{1.5}$$

$$t > 0 \quad \forall z \quad x = 0 \qquad \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \tag{1.6}$$

$$t > 0 \quad z = d \quad \forall x \qquad \frac{\partial c}{\partial z} = 0 \quad \text{cas isolant} \tag{1.7}$$

$$c = c^* \quad \text{cas conducteur} \tag{1.8}$$

On définit ensuite les variables adimensionnelles suivantes :

$$T = \frac{4Dt}{w^2} \tag{1.9}$$

$$X = \frac{2x}{w} \tag{1.10}$$

$$Z = \frac{2z}{w} \tag{1.11}$$

$$C = \frac{c}{c^*} \tag{1.12}$$

$$L = \frac{2d}{w} \tag{1.13}$$

$$W_G = \frac{w_g}{w} \tag{1.14}$$

Le courant de la bande, i, s'exprime en fonction des variables expérimentales selon l'équation suivante :

$$i(t) = 2nFDl\int_0^{w/2}\left[\frac{\partial c}{\partial z}\right]_{z=0} dx \tag{1.15}$$

En transformant l'ensemble sous forme adimensionnelle, on obtient :

$$I(T) = \frac{i(T)}{nFDlc^*} = 2\int_0^1\left[\frac{\partial C}{\partial Z}\right]_{Z=0} dX \tag{1.16}$$

On discrétise ensuite l'espace. On prends NE points pour $0 \le X \le 1$, NG points pour $1 \le X \le WG$ et enfin NZ points dans la direction Z entre 0 et L. Dans la perspective d'une résolution numérique et pour éviter d'éventuelles divergences, nous avons exprimé nos deux variables d'espace en échelle logarithmique. Un tel changement de variable doit refléter le profil en concentration attendu. Dans la direction X, on pose :

$$X' = -\ln(1 + f[1 - X])(0 \le X \le 1) \tag{1.17}$$

$$\Rightarrow \Delta X' = \frac{\ln(1+f)}{NE} \tag{1.18}$$

$$X' = \ln(1 + g[X - 1])(1 < X \le WG) \tag{1.19}$$

$$\Rightarrow \Delta X' = \frac{\ln(1 + g\left[WG - 1\right])}{NG} \tag{1.20}$$

On peut condenser cette écriture en définissant $m = 1$ et $s = f$ pour $(0 \le X \le 1)$ et $m = -1$ et $s = g$ pour $(1 < X \le WG)$:

$$X' = -m\ln(1 + ms[m - mX]) \tag{1.21}$$

f et g ne sont pas indépendants. Il y a en fait pour un f donné, un seul g permettant d'égaler $\Delta X'$ de chaque côté de $X = 1$. On a alors $X' = (j - NE)\Delta X'$ pour $(0 \le X' \le 1)$ et $X' = (NE - j)\Delta X'$ pour $(1 < X \le WG)$. On notera de façon condensée $X' = l\Delta X'$.

Dans la direction Z on pose :

$$Z' = \ln(1 + hZ)(0 \le Z \le +\infty) \tag{1.22}$$

$$\Rightarrow \Delta Z' = \frac{\ln(1 + hD)}{NZ} \tag{1.23}$$

Après ces changements de variables, l'équation de diffusion devient :

$$\frac{\partial C}{\partial T} = s^2 \exp(2mX')\left[\frac{\partial^2 C}{\partial X'^2} + m\frac{\partial C}{\partial X'}\right]$$
$$+h^2 \exp(-2Z')\left[\frac{\partial c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z}\right] \tag{1.24}$$

II Méthode de résolution

On retrouve plusieurs types de méthodes de résolution dans la littérature, dont la technique d'intégration de Kirlov[297] et l'ADIFDM (*Alternating-direction implicite finite-difference method*[298-300]). C'est cette dernière que nous avons utilisée. Le principe de cette méthode est d'utiliser deux équations en différences finies, qui, en considérant le calcul sur un intervalle de temps entre T et $T + \Delta T$, sont utilisées successivement sur des intervalles de temps de $\frac{\Delta T}{2}$. Entre T et $T + \frac{\Delta T}{2}$, on considère que les concentrations ne changent pas selon Z' et sont égales à celles en T. En revanche, on cherche à calculer la variation des concentrations selon X' pendant le temps $\frac{\Delta T}{2}$. En appliquant ce principe, on obtient l'équation suivante :

$$\frac{C^*_{j,k} - C_{j,k}}{\frac{\Delta T}{2}} = \frac{s^2 \exp(2ml\Delta X')}{(\Delta X')^2}\left[C^*_{j+1,k} - 2C^*_{j,k} + C^*_{j-1,k}\right]$$
$$+\left[ms^2 \exp(2ml\Delta X')\right]\left[\frac{C^*_{j+1,k} - C^*_{j-1,k}}{2(\Delta X')}\right]$$
$$+h^2 \exp(-2k\Delta Z')\left[\frac{C_{j,k+1} - 2C_{j,k} + C_{j,k-1}}{(\Delta Z')^2} - \frac{C_{j,k+1} - C_{j,k-1}}{2(\Delta Z')}\right] \tag{1.25}$$

Les $C_{j,k}$ désignent les concentrations normalisées aux point de coordonnées j dans la direction X et k dans la direction Z. Les concentrations portant une astérisque sont celles qui doivent être évaluées au nouveau temps $T+\frac{\Delta T}{2}$.

Pour le second pas en temps, les valeurs dans la direction X' sont considérées comme connues (valeurs C^* du système précédent) et celles dans la direction Z' inconnues. La deuxième équation s'écrit alors :

$$\frac{C^{**}_{j,k}-C^{*}_{j,k}}{\frac{\Delta T}{2}}=\frac{s^2\exp(2ml\Delta X')}{(\Delta X')^2}\left[C^{*}_{j+1,k}-2C^{*}_{j,k}+C^{*}_{j-1,k}\right]$$
$$+\left[ms^2\exp(2ml\Delta X')\right]\left[\frac{C^{*}_{j+1,k}-C^{*}_{j-1,k}}{2(\Delta X')}\right]$$
$$+h^2\exp(-2k\Delta Z')\left[\frac{C^{**}_{j,k+1}-2C^{**}_{j,k}+C^{**}_{j,k-1}}{(\Delta Z')^2}-\frac{C^{**}_{j,k+1}-C^{**}_{j,k-1}}{2(\Delta Z')}\right] \qquad (1.26)$$

Les concentrations présentant deux astérisques sont celles que l'on doit évaluer au temps $T+\Delta T$. Pour les nécessités des calculs numériques, on réarrange les deux équations précédentes sous la forme :

$$-\lambda_{X'}(j)\left[1-m\frac{\Delta X'}{2}\right]C^{*}_{j-1,k}+\left[1+2\lambda_{X'}(j)\right]C^{*}_{j,k}$$
$$-\lambda_{X'}(j)\left[1+m\frac{\Delta X'}{2}\right]C^{*}_{j+1,k}=-\lambda_{Z'}(k)\left[1-\frac{\Delta Z'}{2}\right]C_{j,k+1}$$
$$+\left[1+2\lambda_{Z'}(k)\right]C_{j,k}+\lambda_{Z'}(k)\left[1+\frac{\Delta Z'}{2}\right]C_{j,k-1} \qquad (1.27)$$

$$-\lambda_{Z'}(k)\left[1+\frac{\Delta Z'}{2}\right]C_{j,k-1}+\left[1+2\lambda_{Z'}(k)\right]C_{j,k}$$
$$-\lambda_{Z'}(k)\left[1-\frac{\Delta Z'}{2}\right]C_{j,k+1}=\lambda_{X'}(j)\left[1-m\frac{\Delta X'}{2}\right]C^{*}_{j-1,k}$$
$$+\left[1-2\lambda_{X'}(j)\right]C^{*}_{j,k}+\lambda_{X'}(j)\left[1+m\frac{\Delta X'}{2}\right]C^{*}_{j+1,k} \qquad (1.28)$$

Où on a défini :

$$\lambda_{X'}(j)=\frac{\Delta T}{2}\frac{s^2\exp(2ml\Delta X')}{\Delta X'^2} \qquad (1.29)$$

$$\lambda_{Z'}(k) = \frac{\Delta T}{2} \frac{h^2 \exp(-2kh\Delta Z')}{\Delta Z'^2} \qquad (1.30)$$

On applique ensuite les conditions aux limites indiquées par le Tableau 3. On obtient alors pour chaque direction une matrice trigonale que l'on peut résoudre par l'algorithme de Thomas.

$$\left.\begin{array}{ll} b_0^* C_0^* + c_0^* C_1^* & = d_0 \\ a_j^* C_{j-1}^* + b_j^* C_j^* + c_j^* C_{j+1}^* & = d_j \qquad (1 \le j \le NE+NG-2) \\ a_j^* C_{NE+NG-2}^* + b_j^* C_{NE+NG-1}^* & = d_{NE+NG-1} \end{array}\right\}$$

$$(1 \le k \le NZ-1) \qquad (1.31)$$

Ce premier système comporte $NE+NG$ équations de $NE+NG$ inconnues dans chaque colonne. On obtient $NZ-1$ ensembles d'équation de ce type. L'expression des coefficients est donnée dans le Tableau 4. La condition en temps nul permet d'obtenir les coordonnées du vecteur initial $\{\vec{d}\}_{0 \le j \le NE+NG-1}$ pour chaque valeur de k. L'algorithme de Thomas[299,300] permet alors de calculer les valeurs correspondantes de $C^*_{0 \le j \le NE+NG-1,k}$. On a ainsi calculé l'évolution de la concentration dans la direction X' entre $T=0$ et $T=\frac{\Delta T}{2}$. On utilise ensuite le système dans la direction Z'.

$$\left.\begin{array}{ll} b_1^{**} C_1^{**} + c_1^{**} C_2^{**} & = d_1^* \\ a_k^{**} C_{k-1}^{**} + b_k^{**} C_k^{**} + c_k^{**} C_{k+1}^{**} & = d_k^* \qquad (2 \le k \le NZ-2) \\ a_{NZ-1}^{**} C_{NZ-2}^{**} + b_{NZ-1}^{**} C_{NZ-1}^{**} & = d_{NZ-1}^* \end{array}\right\}$$

$$(0 \le k \le NE+NG-1) \qquad (1.32)$$

La résolution du système précédent fournit les valeurs initiales pour le calcul. Les valeurs des coefficients sont données dans le Tableau 5. On obtient alors l'évolution des concentrations dans la direction Z' au temps $T+\Delta T$. La procédure est ainsi reproduite jusqu'au temps que l'on souhaite atteindre (T_{max}). On peut ainsi obtenir le profil bidimensionnel en concentration dans la zone définie numériquement à chaque temps $0 \le T \le T_{max}$. La taille du pas en temps ΔT est progressivement augmentée au temps long. Ceci est rendu possible par le fait que les concentrations varient de moins en moins au cours du temps. Nous pouvons ainsi réduire les temps de calculs de façon importante. L'intégration numérique des concentrations à l'interface permet d'obtenir le courant en fonction du temps, à l'électrode.

III Résolution numérique

L'obtention des courbes de courant prend quelques minutes dans la pire des configurations utilisées. Pour des pas en temps initiaux trop grands, le calcul diverge. De même pour des L importants, une grille trop petite provoque des erreurs notamment pour les temps courts. Nous, avons opté pour des paramètres lourds en temps de calcul, mais stables pour des valeurs de L jusqu'à 15 ou 16 et lorsque $t_{max} = 250$. On a $NT = 10^{-9}$, $NZ = 400$, $NE = 100$ et $NG = 100$.

$T = 0$	$\forall j\ , \forall k$	$C_{j,k} = 1$
$T \neq 0$	$\forall j\ ,\ k = NZ$	$C_{j,k} = 1$ cas conducteur $C_{j,NZ} = C_{j,NZ-1}$ cas isolant
	$j = 0$ et $0 \leq k \leq NZ$	$C_{-1,k} = C_{1,k}$
	$j = NE + NG$ et $\forall k$	$C_{NE+NG,k} = 1$
	$k = 0$ et $0 \leq j \leq NE$	$C_{j,0} = 0$
	$k = 0$ et $Ne < j \leq NE + NG$	$C_{j,0} = C_{j,1}$

Tableau 3 : conditions aux limites numériques.

Coefficients et Bornes		Valeurs
a_j^*	$1 \le j \le NE+NG-1$	$-\lambda_{X'}(l,m)(1-m\frac{\Delta X'(m)}{2})$
b_j^*	$0 \le j \le NE+NG-1$	$1+2\lambda_{X'}(l,m)$
c_j^*	$1 \le j \le NE+NG-2$	$-\lambda_{X'}(l,m)(1+m\frac{\Delta X'(m)}{2})$
c_0^*	$j=0$	$-2\lambda_{X'}(l,m)$
$d_{j,k}$	$2 \le k \le NZ-2$	$\lambda_{Z'}(k)(1-\frac{\Delta Z'}{2})C_{j,k+1}+(1-2\lambda_{Z'}(k))C_{j,k}+\lambda_{Z'}(k)(1+\frac{\Delta Z'}{2})C_{j,k-1}+q\lambda_{X'}(l,m)(1+m\frac{\Delta X'(m)}{2})$
$d_{j,1}$	$j \le NE$ et $k=1$	$\lambda_{Z'}(k)(1-\frac{\Delta Z'}{2})C_{j,2}+(1-2\lambda_{Z'}(k))C_{j,1}$
$d_{j,NZ-1}$	$0 \le< j \le NE+NG-1$ et $k=NZ-1$	$(1-\lambda_{Z'}(NZ-1)-\frac{\Delta Z'}{2})C_{j,NZ-1}+\lambda_{Z'}(NZ-1)(1+\frac{\Delta Z'(k)}{2})C_{j,NZ-2}$ Cas isolant $d_{j,NZ-1}=d_{j,k=NZ-1}$ avec $C_{j,NZ=1}$ Cas conducteur
	$NE < j \le NE+NG-1$ et $k=1$	$\lambda_{Z'}(k)(1-\frac{\Delta Z'}{2})C_{j,k+1}+(1-\lambda_{Z'}(k)+\frac{\Delta Z'(k)}{2})C_{j,k}+q\lambda_{X'}(l,m)(1+m\frac{\Delta X'(m)}{2})$
notes : $q=1$ pour $j=NE+NG-1$		

Tableau 4 : coefficient du premier système.

Coefficients et Bornes		Valeurs
a_k^{**}	$2 \le k \le NZ-1$	$-\lambda_{Z'}(k)(1+\frac{\Delta Z'}{2})$
b_k^{**}	$2 \le k \le NZ-2$	$1+2\lambda_{Z'}(k)$
b_1^{**}	$k=1$ et $NE < j \le NE+NG-1$ pour $0 \le j \le NE$, $b_1^{**} = b_{k=1}^{**}$	$1+2\lambda_{Z'}(k)(1-\frac{\Delta Z'}{2})$
b_{NZ-1}^{**}	$k = NZ-1$ et $0 \le j \le NE+NG-1$	$1+2\lambda_{Z'}(k)(1+\frac{\Delta Z'}{2})$
c_k^{**}	$1 \le k \le NZ-1$	$-\lambda_{Z'}(k)(1-\frac{\Delta Z'}{2})$
$d_{j,k}^{*}$	$1 \le j \le NE+NG-1$ et $1 \le k \le NZ-1$	$\lambda_{X'}(k)(1-m\frac{\Delta X'(m)}{2})C_{j-1,k}^{*} +$ $(1-2\lambda_{X'}(k))C_{j,k}^{*} + \lambda_{X'}(k)(1+m\frac{\Delta X'(m)}{2})C_{j+1,k}^{*} + q\lambda_{Z'}(k)(1-\frac{\Delta Z'}{2})$
$d_{j,k}^{*}$	$j = NE+NG-1$ et $1 \le k \le NZ-1$	$\lambda_{X'}(k)C_{j-1,k}^{*} +$ $(1-2\lambda_{X'}(k))C_{j,k}^{*} + \lambda_{X'}(k)(1+m\frac{\Delta X'(m)}{2}) + q\lambda_{Z'}(k)(1-\frac{\Delta Z'}{2})$
$d_{0,k}^{*}$	$j=0$ et $1 \le k \le NZ-1$	$(1-2\lambda_{X'}(k))C_{j-1,k}^{*} + 2\lambda_{X'}(k)C_{j+1,k}^{*} + q\lambda_{Z'}(k)(1-\frac{\Delta Z'}{2})$
notes : $q=1$ pour $k=NZ-1$ et cas conducteur		

Tableau 5 : coefficient du second système.

RESUME

L'objectif de cette thèse est de fabriquer par microscopie électrochimique (SECM) des motifs hydrophiles sur un support hydrophobe afin de les inclure ultérieurement dans des microsystèmes.

Nous avons considéré du point de vue théorique la microgravure de surface par SECM. Pour cela, nous avons étudié par simulation numérique l'influence du balayage d'une surface par une microélectrode disque sur la réponse en courant et avons adapté le SECM à une microélectrode bande. Nous avons ensuite utilisé ces résultats pour réaliser des motifs de haute énergie en forme de bande sur une surface fluorée de basse énergie (PTFE et verre silanisé). Nous avons évalué la variation de l'énergie de surface liée à la présence de ces motifs par mesure des angles de contact et de la déformation locale de la ligne triple d'un liquide. Dans la perspective de former un film mince liquide sur un motif, nous avons enfin étudié les phénomènes de condensation d'un liquide sur des surfaces modifiées localement.

Mots-clés :

- SECM
- Transfert de masse
- Microfabrication
- Surfaces perfluorées
- Mouillage
- Condensation

SUMMARY

The aim of this thesis is to make hydrophilic patterns using a hydrophobic substrate and electrochemical microscopy (SECM) in order to subsequently include them in Microsystems.

We looked at the theoretical aspect of surface microetching with SECM. Using digital stimulation, we observed the movement's influence of a disk microelectrode scanning the surface on the current response and we adapted SECM to a microelectrode band both theoretically and experimentally. We then used these results to make high-energy patterns in the shape of bands on low energy fluorinated surfaces (PTFE and silanised glass). We measured the variation of the surface energy as a result of the presence of these patterns, using the contact angles and the local distortion of the triple line of a liquid. With the aim of creating a thin liquid strip on a pattern, we finally observed the condensation of a liquid on such locally modified surfaces.

Key words :

- SECM
- Mass transfer
- Microfabrication
- Perfluorinated surfaces
- Wetting
- Condensation

[1] Les références à des articles scientifiques sont présentées selon le format suivant :
Auteurs, *Titre du périodique*, n° de volume, première page, **année**.

[2] *Gouttes perles et ondes*, P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart et D. Quéré, éd. Belin, coll. Echelles, **2002**.

[3] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.*, 57, 827, **1985**.

[4] *Polymer Interface and Adhesion*, S. Wu, ed. Marcel Dekker, New York, **1982**.

[5] R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, 28, 988, **1936**.

[6] R. N. Wenzel, *J. Phys. Colloid Chem.*, 53, 1466, **1946**.

[7] A. B. D. Cassie et S. Baxter, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 546, **1944**.

[8] S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh et K. Tsujii, *J. Phys. Chem.*, 100, 19512, **1996**.

[9] J. F. Joanny et P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys*, 81, 552, **1984**.

[10] Y. Pomeau, J. Vannimenus, *J. Coll. and Int. Sci*, 104, 477, **1984**.

[11] M. E. R. Shanahan, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 22, 1128, **1989**.

[12] M. E. R. Shanahan, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 23, 703, **1990**.

[13] M. E. R. Shanahan, *Colloid Surf.s A: Physicochem. Eng. Aspect*, 156, 71, **1999**.

[14] G. D. Nadkarni et S. Garoff, *Europhys. Lett.*, 20, 523, **1992**.

[15] V. S. Nikolayev et D. A. Beysens, *Europhys. Lett.*, 64, 763, **2003**.

[16] J. A. Marsh et A. M. Cazabat, *Phys. Rev. Lett.*, 71, 2433, **1993**.

[17] E. Raphael et J. F. Joanny, *Europhys. Lett.*, 21, 483, **1993**.

[18] J. A. Marsh et A. M. Cazabat, *Europhys. Lett.*, 23, 45, **1993**.

[19] *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, R. Dettre et R. Johnson, dirigé par F. M. Fowkes, coll. Advances in Chemistry Series, No. 43, ed. American Chemical Society, Washington D.C., p. 136, **1964**.

[20] *Wetting, Spreading and adhesion*, S. G. Mason, dirigé par J. F. Padday, ed. Academic, New York,
p. 321, **1978**.

[21] R. G. Cox, *J. Fluid Mech.,* 131, 1, **1983.**

[22] L. Boruvka et A. W. Neumann, *J. Coll. and Int. Sci.*, 65, 315, **1978**.

[23] L. W. Schwartz et S. Garoff, *J. Coll. and Int. Sci*,106, 422, **1985**.

[24] L. W. Schwartz et S. Garoff, *Langmuir*, 1, 219, **1985**.

[25] M. O. Robbins et J. F. Joanny, *Europhys. Lett.*, 3, 729, **1987**.

[26] A. Tanguy et T. Vettorel, *Eur. Phys. J. B*, 38, 71, **2004**.

[27] R. Tadmor, *Langmuir*, 20, 7659, **2004**.

[28] C. Della Volpe, D. Maniglio, S. Siboni et M. Morra, *Oil and Gaz Science and technology*, 56, 9, **2001**.

[29] F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem*, 12, 40, **1964**.

[30] O. Driedger, A. W. Neumann, *P. J. Sel, Kolloid-Z. Z. Polym*., 201, 52, **1965**

[31] D. Y. Kwok, A. W. Neumann, *Adv. Colloid and Interface Sci.*, 81, 167, **1999**.

[32] A. W. Neumann, *Adv. Colloid and Interface Sci.*, 4, 105, **1974**.

[33] C. N. C. Lam, R. Wu, D. Li, M. L. Hair, A. W. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 96, 169, **2002**.

[34] D. Mazouzi, Thèse de doctorat de l'université Paris 7, **2003**.

[35] *Organic Electrochemistry*, J. Simonet, dirigé par H. Lund et M. M. Baizer, ed. Marcel Dekker, New York, 3^{e} édition, p. 1253, **1990**.

[36] R. J. Purvis, R. R. Beck, US Pat. 2789063, *Chem. Abstr.*, 51, 12544e, **1957.**

[37] H. Brecht, F. Mayzer, H. Binder, *Angew. Makrom. Chem.*, 33, 89, **1973**.

[38] K. Brace, C. Combellas, E. Dujardin, A. Thiébault, M. Delamar, F. Kanoufi, M. E. R. Shanahan. *Polymer*, 38, 3295, **1997.**

[39] *Chemistry and Physics of carbon*, "Electrochemical Carbonisation of Fluoropolymers", L. Kavan, ed. Marcel Dekker, New York, ch. 23, pp. 71-171, **1991**.

[40] C. Combellas, F. Kanoufi, H. Marzouk, A. Thiébault, *Traitements polymères*, brevet français, n°95 09726, **1995**.

[41] K. Brace, C. Combellas, M. Delamar, A. Fritsch, F. Kanoufi, M. E. R. Shanahan, A. Thiébault, *J. Chem. Soc.* ; *Chem. Commun*.,403-404, **1996**

[42] B. Belzung, K. Brace, C. Combellas, F. Kanoufi, M. E. R. Shanahan, A. Thiébault, *Polymer*, 39, 4867, **1998**.

[43] V. Boittiaux, F. Boucetta, C. Combellas, F. Kanoufi, M. Delamar, A. Thiébault, P. Bertrand, *Polymer*, 40, 2001, **2001**.

[44] F. Kanoufi, Thèse de doctorat de l'université Paris 7, **1998**.

[45] C. Combellas, H. Marzouk, A. Thiébault, *J. Appl. Electrochem.*, 21, 267, **1991**.

[46] A. A. Benderly, *J. Appl. Polym. Sci.*, 6, 221, **1962**.

[47] D. M. Brewis, I. Mathieson, I. Sutheland, R. A. Cayless, *J. Adhesion*, 41, 113, **1993.**

[48] I. Mathieson, D. M. Brewis, I. Sutheland, R. A. Cayless, *J. Adhesion*, 46, 49, **1994.**

[49] M. Fouletier, Thèse de doctorat, Grenoble Polytechnique, **1983.**

[50] D. M. Brewis, R. H. Dahm, M. B. Konieczko, *Angew. Makromol. Chem.*, 43, 191, **1975.**

[51] K. Yoshino, S. Yanagida, T. Sakai, T. Azuma, Y. Inuishi, H. Sakurai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 21, L301, **1982.**

[52] S. B. Dake, S. V. Bhoraskar, P. A. Patil, N. S. Narasimham, *Polymer*, 27, 910, **1986.**

[53] J. Lukas, L. Lochman, J. Kalal, *Angew. Makromol. Chem.*, 181, 183, **1990.**

[54] R. C. Bening, T. J. McCarthy, *Macromolecules*, 23, 2648, **1990.**

[55] M. S. Shoichet, T. J. McCarthy, *Macromolecules*, 24, 982, **1991.**

[56] M. H. Hung, R. R. Burch, *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 549, **1995.**

[57] C. Amatore, C. Combellas, F. Kanoufi, C. Sella, A. Thiébault, L. Thouin, *Chem. Eur. J.*, 6, 820, **2000.**

[58] L. Kavan, *Chem. Rev.*, 97, 3061, **1997.**

[59] *Adhesion 4*, R. H. Dahm, D. J. Barker, D. M. Brewis et L. R. J Hoy, dirigé par K. W. Allen, ed. Applied Science Publ., London, pp. 215-232, **1980.**

[60] D. J. Barker, D. M. Brewis, R. H. Dahm, J. Gribbin, L. R. J. Hoy, *J Adhesion*, 13, 67, **1981.**

[61] D. J. Barker, D. M. Brewis, R. H. Dahm, J. Gribbin, L. R. J. Hoy, *Electrochim. Acta.*, 23, 1107, **1978.**

[62] D. J. Barker, D. M. Brewis, R. H. Dahm, L. R. J. Hoy, *Polymer*, 19, 856, **1978.**

[63] D. J. Barker, D. M. Brewis, R. H. Dahm, L. R. J. Hoy, *J. Mater. Sci.* 14, 749, **1979.**

[64] J. Jansta, F. P. Dousek, *Electrochim. Acta.*, 18, 673, **1973.**

[65] F. P. Dousek , J. Jansta, *Electrochim. Acta.*, 20, 1, **1975.**

[66] J. Jansta, F. P. Dousek, J. Riha, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 3201, **1975.**

[67] J. Jansta, F. P. Dousek, *Electrochim. Acta.*, 26, 233, **1981.**

[68] L. Kavan, F. P. Dousek, K. Micka, *Solid State Ion.*, 38, 109, **1990.**

[69] L. Kavan, F. P. Dousek, J. Weber, K. Micka, *Carbon*, 26, 235, **1988.**

[70] L. Kavan, F. P. Dousek, J. Weber, K. Micka, *Carbon*, 26, 245, **1988.**

[71] L. Kavan, F. P. Dousek, K. Micka, *J. Phys. Chem.*, 94, 5127, **1990.**

[72] K. Allmer, A. E. Feiring, *Macromolecules*, 24, 5487, **1991**.

[73] S. Tasker, R. D. Chambers, J. P. S. Badyal, *J. Phys. Chem.*, 98, 12442, **1994.**

[74] R. Crowe, J. P. S. Badyal, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 14, 957, **1991.**

[75] J. Marchand-Brynaert, N. Jongen, J. L. Dewez, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 35, 1227, **1997.**

[76] A. M. Mohammed, V. Rossbach, *J. Appl. Polym. Chem.*, 50, 929, **1993.**

[77] D. T. Clark, A. Dilks, *J. polym. Sci, Part A: Polym. Chem.*, 17, 957, **1979.**

[78] J. L. Grant, D. S. Dunn, D. J. McClure, *J. Vac. Sci. Technol.*, A6, 2213, **1988.**

[79] N. Vandencasteel, H. Fairbrother, F. Reniers, *Plasma Processes and Polymers*, 2, 493, **2005**.

[80] J. P. Badey, E. Urbaczewski-Espuche, Y. Jugnet, D. Sage, T. M. Duc, B. Chabert, *Polymer*, 35, 2472, **1994.**

[81] J. P. Badey, E. Espuche, D. Sage, B. Chabert, Y. Jugnet, *Polymer*, 37, 1377, **1996.**

[82] D. J. Wilson, R. L. Williams et R. C. Pond, *Surface and interface analysis*, 31, 385, **2001**.

[83] D. J. Wilson, R. L. Williams et R. C. Pond, *Surface and interface analysis*, 31, 397, **2001**.

[84] E. M. Liston, L. Martin, M. R. Wertheimer, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 7, 1091, **1993.**

[85] H. J. Griesser, Y. X. Da, A. E. Hughes, T. R. Gengenbach, A. W. H. Mau, *Langmuir*, 7, 2484, **1991.**

[86] M. A. Golub, E. S. Lopata, L. S. Finney, *Langmuir*, 10, 3629, **1994.**

[87] A. Le Moel, J. P. Duraud, C. Le Gressus, H. Okuzumi, *Scaning Electron Microsc.*, 1319-1322, part 4, **1986.**

[88] M. Morra, E. Occhielo, F. Garbassi, *Surf. Int. Anal.*, 16, 412, **1990.**

[89] M. E. Ryan, J. P.S. Badyal, *Macromolecules*, 28, 1377, **1995.**

[90] M. Morra, E. Occhielo, F. Garbassi, *Langmuir*, 5, 872, **1989.**

[91] H. Yasuda, H. C. Marsh, S. Brandt, N. C. Reilley, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 15, 991, **1977.**

[92] M. A. Golub, E. S. Lopata, L. S. Finney, *Langmuir*, 9, 2240, **1993**.

[93] J. P. Badey, E. Espuche, Y. Jugnet, B. Chabert, T. M. Duc, *Int. J. Adhes*. *Adhes*., 16, 173, **1996.**

[94] R. H. Hansen, J. V. Pascale, T. De Benedicts, P. M. Rentzepis, *J. Polym. Sci. Part A.*, 3, 2205, **1965.**

[95] J. R. Chen, T. Wakida, *J. Polym. Sci.*, 63, 1733, **1997.**

[96] A. Kinbara, A. Kikuchi, S. Baba, T. Abe, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 7, 457, **1993.**

[97] M. K. Shi, A. Selmani, L. Martinu, E. Sacher, M. R. Wertheimer, A. Yelon, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 8, 1129, **1994**.

[98] X. M. Xie, T. R. Gengenbach, H. J. Griesser, *J. Adhes. Sci. Technol.*, 6, 1411, **1992.**

[99] V. N. Vasilets, G. Hermel, U. König, C. Werner, M. Müller, F. Simon, K. Grundke, Y. Ikada, H. J. Jacobash, *Biomaterials*, 18, 1139, **1997.**

[100] J. C. Caro, U. Lappan, F. Simon, D. Pleul, K. Lunkwitz, *Eur. Polym. J.*, 35, 1149, **1999.**

[101] R. C. Chatelier, X. M. Xie, T. R. Gengenbach, H. J. Griesser, *Langmuir*, 11, 2585, **1994.**

[102] J. R. Chen, T. Wakida, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 1733, **1997.**

[103] R. Rye, *J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys.*, 31, 357, **1993.**

[104] J. Tian, Q. J. Xue, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 435, **1998.**

[105] L. J. Matienzo, J. A. Zimmerman, F. D. Egitto, *J. Vac. Sci. Technol A.*, 12, 2662, **1994.**

[106] H. Niino, A. Yabe, *Appl. Surf. Sci.*, 96, 550, **1996.**

[107] W. Büger, K. Lunkwitz, G. Pompe, A. Petr, D. Jehnichen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 1958, **1993.**

[108] V. Svorcik, I. Micek, V. Rybka, L. Palmetshofer, V. Hnatowicz, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 1257, **1998.**

[109] Y. Kato, K. Kanda, Y. Haruyama, S. Matsui, *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 144-147, 413-415, **2005**.

[110] V. N. Vasilets, I. Hirata. H. Iwata, Y. Ikada, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 36, 2215, **1998.**

[111] J. W. Hong, J. B. Lando, J. L. Koenig, *Appl. Spectrosc.*, 45, 1296, **1991.**

[112] K. Fujimoto, Y. Takebayashi, H. Inoue, Y. Ikada, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, 31, 1035, **1993.**

[113] T. A. Zwier, M. F. Burke, *Anal. Chem.*, 53, 812, **1981.**

[114] M. Morra, E. Occhiello, F. Garbassi, *Surf Interface Anal*, 16, 412, **1990**.

[115] D. Youxian, H. J. Griesser, R. Schmidt, *Polymer*, 32, 1126, **1990**.

[116] R. C. Engstrom, M. Weber, D. J. Wunder, R. Burgess, S. Winquist, *Anal. Chem.*, 58, 844, **1986.**

[117] A. J. Bard, F. R. F. Fan, J. Kwak, O. Lev, *Anal. Chem.*, 61, 132, **1989.**

[118] J. Kwak, A. J. Bard, *Anal. Chem.*, 61, 1221, **1989.**

[119] A. J. Bard, G. Denuault, A. Friesner, *Anal. Chem.*, 61, 1282, **1991.**

[120] *Electroanalytical Chemistry*, R. M. Wightman, D. O. Wipf, dirigé par A. J. Bard, ed Marcel Dekker, New York, vol. 15, chap. 3, pp. 267-353, **1989.**

[121] *Physical Electrochemistry*, "Electrochemistry at Ultramicroelectrodes", C. Amatore, dirigé par I. Rubinstein, ed. Marcel Dekker, New York, pp. 131-208, **1995**.

[122] C. G. Zoski, A. M. Bond, E. T. Allison, K. B. Oldham, *Anal. Chem.*, 62, 37, **1990.**

[123] K. B. Oldham, C. G. Zoski, *J. Electroanal. Chem.*, 256, 11, **1988.**

[124] A. Szabo, *J. Phys. Chem.*, 91, 3108, **1987.**

[125] C. Amatore, *R. Acad. Sci. Paris, Se. II b*, 323, 757, **1996**.

[126] A. M. Bond, M. Fleischmann, J. Robinson, *J. Electroanal. Chem.*, 168, 299, **1984.**

[127] C. Amatore, B. Fosset, J. Barltelt, R. M. Deakin, R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.*, 256, 255, **1988.**

[128] C. J. Slevin, N. J. Gray, J. V. Macpherson, M. A. Webb, P. R. Unwin, *Electrochem. Comm.*, 1, 282, **1999.**

[129] J. D. Norton, H. S. White, S. W. Feldberg, *J. Phys. Chem.*, 94, 6772, **1990.**

[130] L. A. Bottomley, J. E. Coury, P. N. First, *Anal Chem.*, 68, 185R-230R, **1996.**

[131] *Electroanalytical Chemistry*, A. J. Bard, F. R. F. Fan et M. V. Mirkin, dirigé par A. J. Bard, ed. Marcel Dekker, New York. Vol. 18, pp. 243-373, **1994.**

[132] *Physical Electrochemistry*, A. J. Bard, F. R. F. Fan et M. V. Mirkin, dirigé par I. Rubinstein, ed. Marcel Dekker, New York, pp. 209-242, **1995.**

[133] *Scanning Electrochemical microscopy*, dirigé par A. J Bard et M.V. Mirkin, ed. Marcel Dekker, New York, **2001.**

[134] J. Zhou, Y. Zu, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 491, 22, **2000.**

[135] M. V. Mirkin, M. Arca, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 97, 10790, **1993.**

[136] C. Wei, A. J. Bard, M. V. Mirkin, *J. Phys. Chem.*, 99, 16033, **1993.**

[137] C. Slevin, J. V. Macpherson, P. R. Unwin, *J. Phys. Chem. B*, 101, 10851, **1997.**

[138] M. V. Mirkin, B. R. Horrocks, *Anal. Chim. Acta*, 406, 119, **2000.**

[139] J. Kwak, A. J. Bard, *Anal Chem*, 61, 1221, **1989.**

[140] J. L. Amphlett, G. Denuault, *J. Phys. Chem.*, 102, 9946, **1998.**

[141] N. Casillas, P. James, W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, 142, L16, **1995.**

[142] G. D. Shi, L. F. Garfias-Mesias, W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 2011, **1998.**

[143] Y. Shao, M. V. Mirkin, *J. Phys. Chem. B.*, 102, 9915, **1998.**

[144] M. V. Mirkin, F. R. F. Fan, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 328, 47, **1992.**

[145] Q. Fulian, A. C. Fisher, G. Denuault, *J. Phys. Chem.*, 103, 4387, **1999**.

[146] Q. Fulian, A. C. Fisher, G. Denuault, *J. Phys. Chem.*, 103, 4393, **1999**.

[147] Y. Selzer, D. Mandler, *Anal. Chem.*, 72, 2383, **2000.**

[148] C. Demaille, M. Brust, M. Tsionky, A. J. Bard, *J. Anal. Chem.*, 69, 2323, **1997.**

[149] Y. Lee, S. Amemiya, A. J. Bard, *Anal. Chem.*, *73*, 2261, **2001.**

[150] P. Liljeroth, C. Johans, C. J. Slevin, B. M. Quinn, K. Kontturi, *Anal. Chem.*, *74*, 1972, **2002**.

[151] M. Arca, M. V. Mirkin, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 99, 5040, **1995.**

[152] M. Tsionsky, A. J. Bard, D. Dini, F. Decker, *Chem. Mater.*, 10, 2120, **1998.**

[153] D. Mandler, P. R. Unwin, *J. Phys. Chem. B*, 107, 407, **2003.**

[154] A. L. Barker, P. R. Unwin, S. Amemiya, J. Zhou, A. J. Bard, *J. Phys. Chem. B*, 103, 7260, **1999**.

[155] D. H. Craston, C. W. Lin, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 785, **1988.**

[156] O. E. Hüsser, D. H. Craton, A. J. Bard, *J. Vac. Sci. Technol. B*, 6, 1873, **1988.**

[157] O. E. Hüsser, D. H. Craton, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 3222, **1989.**

[158] F. Fourouzan, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 101, 10876, **1997.**

[159] C. Kranz, M. Ludwig, H. E. Gaub, W. Schuhmann, *Adv. Mater.*,7, 38, **1995.**

[160] C. Kranz, M. Ludwig, H. E. Gaub, W. Schuhmann, *Adv. Mater.*, 7, 568, **1995.**

[161] C. Kranz, H. E. Gaub, W. Schuhmann, *Adv. Mater.*,8, 634, **1996.**

[162] M. Ludwig, C. Kranz, W. Schuhmann, H. E. Gaub, *Rev. Sci. Instrum*., 66, 2857, **1995.**

[163] C. Kranz, G. Wittstock, H. Wohlschläger, W. Schuhmann, *Electrochim. Acta*., 42, 3105, **1997.**

[164] H. Sugimura, T. Uchida, N. Shimo, N. Kitamura, H. Masuhara, *Ultramicroscopy*, 42, 468,**1992.**

[165] H. Sugimura, T. Uchida, N. Shimo, N. Kitamura, H. Masuhara, *J. Electroanal. Chem.*, 361, 57, **1993.**

[166] G. Wittstock, R. Heese, W. Schuhmann, *Electroanalysis*, 9, 746, **1997.**

[167] G. Wittstock, W. Schuhmann, *Anal. Chem.*, 59, 5059, **1997.**

[168] S. Meltzer, D. Mandler, *J. Electrochem. Soc.,* 142, L82, **1995.**

[169] K. Borwarth, C. Ricken, D. G. Ebling, J. Heinze, *J. Ber Bungenges Phys. Chem.*, 99, 1421, **1995.**

[170] I. Shohat, D. Mandler, *J. Electrochem. Soc*., 141, 995, **1994.**

[171] D. Mandler, A. J. Bard, *J. Electrochem. Chem.*, 136, 3143, **1989.**

[172] J. V. Macpherson, C. J. Stevin, P. R. Unwin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 92, 3799, **1996.**

[173] J. W. Still, D. O. Wipf, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2657, **1997.**

[174] D. Mandler, A. J. Bard, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 2468, **1990.**

[175] D. Mandler, A. J. Bard, *Langmuir*, 6, 1489, **1990.**

[176] J. V. Macpherson, P. R. Unwin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 1883, **1993.**

[177] P. R. Unwin, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 96, 5035, **1992.**

[178] K. Borwarth, N. Rhode, C. Ricken, M. L. Hallensleben, D. Mandler, J. Heinze, *Adv. Mater.*, 11, 1221, **1999.**

[179] H. Shiku, T. Matsue, I. Uchida, *Anal. Chem*., 67, 312, **1995.**

[180] W. B. Nowal, D. O. Wipf, W. G. Kurh, *Anal. Chem.,* 70, 2601, **1998.**

[181] H. Shiku, I. Uchida, T. Matsue, *Langmuir*, 7239, 13, **1997.**

[182] C. Combellas, J. Ghilane, F. Kanoufi, D. Mazouzi, *J. Phys. Chem. B,* 391,108, **2004**.

[183] C. Combellas, F. Kanoufi, D. Mazouzi, *J. Phys. Chem. B*, 108, 19260, **2004.**

[184] C. Combellas, F. Kanoufi, D. Mazouzi, A. Thiébault, P. Bertrand, N. Médard, *Polymer*, 44, 19, **2003.**

[185] C. Combellas, F. Kanoufi, D. Mazouzi, A. Thiébault, *J. Electroanal. Chem.*, 556, 43, **2003.**

[186] C. Combellas, A. Fuchs, F. Kanoufi, D. Mazouzi, S. Nunige, *Polymer*, 45, 4469, **2004.**

[187] J. Ufheil, C. Hess, K. Borqwarth, J. Heinze, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7, 3185, **2005.**

[188] F. Forouzan, A. J. Bard, M. V. Mirkin, *Isr. J. Chem.* 37, 155, **1997.**

[189] J. V. Macpherson, P. R. Unwin, *Anal. Chem.*, 72, 276, **2000.**

[190] D. E. Cliffel, A. J. Bard, *Anal. Chem.*, 64, 1993, **1998.**

[191] C. Pan, T. Ali, Y. Ling, C. Chiang, *Polym. Prepr*., 37, 152, **1996.**

[192] *Fuel Cells and Their Applications*, K. Kordesh et G. Simader, ed. VCH Publishing Co., New York, **1995**.

[193] G. W. McLaughlin, K. Braden, B. Franc, G. T. A. Kovacs, *Sens. Act. B*, 83, 138, **2002**.

[194] T. Togawa, T. Tamura, P.A. Oberg, *Biomedical Transducers and Instruments*, CRC Press, New York, pp. 162-167, **1997**.

[195] S. B. Dake, S. V. Bhoraskar, P. A. Patil, N. S. Narasimhan, *Polymer*, 27, 910, **1986**.

[196] G. Li, R. Xue, L. Chen, *Solide State Ionics*, 9,0, 221, **1996.**

[197] W. Liu, X. Huang, G. Li, Z. Wang, H. Huang, Z. Lu, R. Xue, L. Chen, *J. Power Sources*, 68, 344, **1997.**

[198] M. Manickam, M. Takata, *Electrochim. Acta.*, 48, 957, **2003.**

[199] *Polymer Films in Sensor Applications*, G. Harsanyi, ed. PA : Technomic Publishing Co., Lancaster, **1995**.

[200] D. Klee, H. Höcker, *Adv. Polym. Sci.*, 149, 1, **2000.**

[201] Y. Uyama, K. Kato, Y. Ikada, *Adv. Polym. Sci.*, 137, 1, **1998**.

[202] A. J. Howard, R. R. Rye, A. J. Ricco, D. J. Rieger, M. L. Lovejoy, L. R. Sloan, M. A. Mitchell, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 3556, **1994**.

[203] R. Rye, G. W. Arnold, A. J. Ricco, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 3233, **1993**.

[204] Z. Plzak, F. P. Dousek, J. Jansta, *J. Chrom.,* 147, 137, **1978**.

[205] U. König, M. Nitschke, A. Menning, C. Sperling, F. Simon, C. Arnhold, C. Werner, H. J. Jacobasch, *Surf. Coat. Tech.*, 119, 1011, **1999.**

[206] M. Keusgen, J. Glodek, P. Milka, I. Krest, *Biotechnol. Bioeng.*, 72, 530, **2001.**

[207] A. Yasuda, N. Kawase, T. Matsui, T. Shimidzu, C. Yamaguchi, H. Matsui, *React. Funct. Polym.*, 40, 13, **1999.**

[208] S. L Wang, X. F. Fan, Z. R. Xu, Z. L. Fang, *Electrophoresis*, 26, 3602, **2005**.

[209] T. Katoh, Y. Zhang, *Microsyst. Technol.*, 4, 135, **1998**.

[210] T. Katoh, N. Nishi, M. Fukagawa, H. Ueno, S. Sugiyama, *Sens. Act. A*, 89, 10, **2001.**

[211] C. E. Garner, S. B. Gabriel, Y. S. Kuo, *Thin Solid Films*, 95, 351, **1982**.

[212] L. P. Lee, S. A. Berger, D. Liepmann, L. Pruitt, *Sens. Act.*, 71, 144, **1998.**

[213] A. Furuya, F. Shimokawa, T. Matsuura, R. J. Sawada, *Micromech. Microeng.*, 6, 310, **1996.**

[214] Y. DongGang, N. Practapkumar, *Polymer Eng. Sci.*, 44, 1998, **2004**.

[215] E. Sahlin, A. T. Beisler, S. J. Woltman, S. G. Weber, *Anal. Chem.*, 74, 4566, **2002**.

[216] E. Sahlin, A. ter Halle, K. Scharfer, J. Horn, M. Then, S. G. Weber, *Anal. Chem.*, 75, 1031, **2003**.

[217] E. Sahlin, S. G. Weber, *J. Chrom. A*, 972, 283, **2002**.

[218] J. P. Rolland, R. M. Van Dam, D. A. Schorzman, S. R. Quake, J. M. DeSimone, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2322, **2004**.

[219] C. Combellas, A. Fuchs, F. Kanoufi, *Anal. Chem.*, 76, 3612, **2004**.

[220] *Electroanalytical Chemistry*, J. Newman, dirigé par A. J. Bard, ed. Marcel Dekker, New York, vol. 6, p. 187, **1973.**

[221] B. Py, J. Gosse, *C. R. Acad. Sci Paris A*, 269, 401, **1969**.

[222] M. Labbé, M. Lebouché, *C. R. Acad. Sci. Paris B*, 280, 325, **1975.**

[223] C. G. Phillips, *Q. J. Mech. Appl. Math.*, *43*, 135, **1990**.

[224] W. Zhang, H. A. Stone, J. D. Sherwood, *J. Phys. Chem.*, 100, 9462, **1996**.

[225] H. A. Stone, *Phys. Fluids A*, 1, 1112, **1989.**

[226] P. I. Geshev, *J. Electroanal. Chem.*, 410, 1, **1996**.

[227] J. Booth, R. G. Compton, J. A. Cooper, R. A. W. Dryfe, A. C. Fisher, C. L. Davis, M. K. Walters, *J. Phys. Chem.*, 99, 10942, **1995.**

[228] A. A. van Steenhoven, F. J. H. M. van de Beucken, *J. Fluid Mech.*, 231, 599, **1991.**

[229] C. Deslouis, O. Gil, B. Tribollet, *J. Fluid Mech.*, 215, 85, **1990**.

[230] B. Py, P. Duhamel, *C. R. Acad. Sci Paris A*, 275, 373, **1972.**

[231] *Fluid Mechanics Measurements*, T. J. Hanratty et J. A. Campbell, dirigé par R. J. Goldstein, ed. Hemisphere, Washington, p. 559, **1983.**

[232] R. G. Compton, B. A. Coles, A. C. Fisher, *J. Phys. Chem.*, 98, 2441, **1994.**

[233] J. S. Rossier, M. A. Roberts, R. Ferrigno, H. H. Girault, *Anal. Chem.*, 71, 4294, **1999.**

[234] J. S. Rossier, R. Ferrigno, H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, 492, 15, **2000.**

[235] T. R. L. C. Paixão, R. Camargo Matos, M. Bertotti, *Electrochim. Acta*, 48, 691, **2003.**

[236] D. Barak-Shinar, M. Rosenfeld, S. Abboud, *J. Electrochem. Soc.*, 151, H261, **2004**.

[237] C. Amatore, M. Belotti, Y. Chen, E. Roy, C. Sella, L. Thouin, *J. Electroanal. Chem.*, 573*,* 333, **2004.**

[238] A. Kimla, F. Štráfelda, *Colln. Czech. chem. Commun.*, 32, 56, **1967.**

[239] D. R. Gabe, D. J. Robinson, *Electrochim. Acta*, *17*, 1121, **1972**.

[240] C. M. Mohr, J. Newman, *Electrochim. Acta*, 18, 761, **1973**.

[241] C. Agbangla, P. Dumargue, P. Humeau, M. F. Morin, *Electrochim. Acta*, 26, 1575, **1981.**

[242] J. Legrand, E. Dumont, J. Comiti, F. Fayolle, *Electrochim. Acta*, 45, 1791, **2000.**

[243] A. Mahamdia, A. Bouabdallah, S. E. C. R. Skali, *Mecanique*, 331, 245, **2003.**

[244] *Scanning Electrochemical Microscopy*, M. V. Mirkin, dirigé par A. J. Bard et M. V. Mirkin, ed. Marcel Dekker, New York, Chap. 5, p. 145, **2001.**

[245] *Boundary-layer Theory*, H. Schlichting, ed. McGraw-Hill, New York, 7th Ed., **1979.**

[246] H. Xiong, J. Guo, K. Kurihara, Amemiya, S. *Electrochem. Comm.* **2004**, *6*, 615.

[247] P. S. Dobson, J. M. R. Weaver, M. N. Holder, P. R. Unwin, J. V. Macpherson, *Anal. Chem.*, 77, 424, **2005.**

[248] A. J. Bard, G. Denuault, R. A. Friesner, B. C. Dornblaser, L. S. Tuckerman, *Anal. Chem.*, 63, 1282, **1991.**

[249] P. R. Unwin, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 95, 7814, **1991**.

[250] A. J. Bard, M. V. Mirkin, P. R. Unwin, D. O Wipf, *J. Phys. Chem.*, 96, 1861, **1992**.

[251] M. A. Lévêque, *Ann. Mines*, 13, 201, **1928.**

[252] L'expression de Phillips[223] pour les petits P_s ($P_s < 1$) est $I = (1 - 0{,}02817\ P_S^{3/2}) / (1 - 0{,}20281\ P_S^{1/2})$ alors que l'expression de Stone[225] donne pour $P_s > 100$: $I = 0{,}5393\ P_S^{1/3} + 0{,}8875\ P_S^{-1/6}$.

[253] *Scanning Electrochemical Microscopy*, D. Mandler, dirigé par A. J. Bard et M. V. Mirkin, Marcel Dekker, New York, ch. 13, pp. 603-627, **2001.**

[254] F. Kanoufi, C. Combellas, M. E. R Shanahan, *Langmuir*, 19, 6711, **2003.**

[255] K. A. Gooch, A. C. Fisher, *J. Phys. Chem. B*, 106, 10668, **2002**.

[256] P. M. Kovach, D. G. Caudill, D. G. Peters, R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem*., 185, 285-295, **1985**

[257] A. Szabo, D. K. Cope, D. E. Tallman, *J. Electroanal. Chem.*, 217, 417, **1987.**

[258] K. Aoki, K. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, *225*, 19, **1987.**

[259] *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, P. Delahay, ed. Interscience, New York, **1954.**

[260] C. Amatore, B. Fosset, M. R. Deakin, R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.*, 215, 49, **1986**.

[261] C. Amatore, B. Fosset, M. R. Deakin, R. M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.*, 225, 33, **1987**.

[262] M. V. Mirkin, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 323, 29, **1992**.

[263] S. Coen, D. K. Cope, D. E. Tallman, *J. Electroanal. Chem.*, 215, 29, **1986**.

[264] P. R. Unwin, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, 95, 7814, **1991**.

[265] *Scanning Electrochemical Microscopy*, P. R. Unwin, dirigé par A. L. Bard et M. V. Mirkin, ed. Marcel Dekker, New York, ch. 7, p 241-298, **2001.**

[266] M. F. Bento, L. Thouin, C. Amatore, *J. Electroanal. Chem.*, 446, 91, **1998**.

[267] *Scanning Electrochemical Microscopy*, M. V. Mirkin, dirigé par A. L. Bard et M. V. Mirkin, Marcel Dekker, New York, ch. 5, p. 145-199, **2001.**

[268] A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura et O. Takai, *Langmuir*, 15, 7600, **1999**.

[269] D. Cossement, F. Plumier, J. Delhalle, L. Hevesi, Z. Mekhalif, *Synthetic Metals*, 138, 529, **2003**.

[270] A. Hozumi, K. Ushiyama, H. Sugimura et O. Takai, *Langmuir*, 15, 7600, **1999**

[271] V. DePalma, N. Tillman, *Langmuir*, 5, 868, **1999.**

[272] L. I. Rolo, A. I. Caço, A. J. Queimada, I. M. Marrucho et J. A. P. Coutinho, *J. Chem. Eng. Data*, 47, 1442, **2002.**

[273] C. Combellas, F. Kanoufi, A. Thiébault, *J. Electroanal. Chem.*, 407, 195, **1995.**

[274] C. P. Andrieux, C. Combellas, F. Kanoufi, J. M. Savéant, A. Thiébault, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 9527, **1997.**

[275] C. Combellas, F. Kanoufi, A. Thiébault, *J. Phys. Chem.*, 107, 10894, **2003.**

[276] C. Amatore, M. Azzabi, P. Calas, A. Jutand, C. Lefrou, Y. Rollin, *J. Electroanal. Chem.*, 288, 45, **1990.**

[277] *A Course of Higher Mathematics*, V. I. Smirnov, ed. Pergamon, Oxford, 3^{e} edition, volume IV, p. 201, **1964.**

[278] M. J. de Ruijter, J. De Coninck et G. Oshanin, *Langmuir*, 15, 2209, **1999**.

[279] K. Luo, M. P. Kuittu, C. Tong, S. Majaniemi, T. Ala-Nissila, *J. Chem. Phys.*, 123, 194702, **2005.**

[280] D. Beysens, C. M. Knobler, *Phys. Rev. Lett.*, 57, 1433, **1986.**

[281] F. Family, P. Meakin, *Phys. Rev. A*, 40, 3836, **1989**.

[282] B. J. Briscoe, K. P. Galvin, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 23, 422, **1989**.

[283] A. Steyer, P. Guenoun, D. Beysens, C. M. Knobler, *Phys. Rev. A*, 44, 8271, **1991**.

[284] B. J. Briscoe, K. P. Galvin, *Phys. Rev. A*, 43, 1906, **1991**.

[285] D. Fritter, C. M. Knobler, D. Beysens, *Phys. Rev. A*, 43, 2858, **1991**.

[286] G. P López, H. A. Biebuyck, C. D. Frisbie, G. M. Whitesides, *Science*, 260, 647, **1993**.

[287] A.Kumar, G. M. Whitesides, *Science*, 263, 60, **1994**.

[288] A. Kumar, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, *Langmuir*, 10, 1498, **1994.**

[289] A. Kumar, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.*, 63, 2002, **1993**.

[290] H. Zhao, D. Beysens, *Langmuir*, 11, 627, **1995**.

[291] P. Schäfle, P. Leiderer, C. Bechinger, *Europhys. Lett.*, 63, 394, **2003**.

[292] R. Narhe, D. Beysens, *Phys. Rev. Lett.*, 93, 076103, **2004**.

[293] F. Brochard, *Langmuir*, 5, 432, **1989**.

[294] M. K. Chaudhury, G. M. Whitesides, *Science*, 256, 1539, **1992**.

[295] M. E. R. Shanahan, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 23, 321, **1990**.

[296] G. Gau, S. Herminghaus, P. Lenz et R. Lipovsky, *Science*, 283, 46, **1999.**

[297] A. J. Bard, G. Denault, B. C. Dornblaser, R. A. Friesner, L. S. Tuckerman, *Anal. Chem.*, 61, 1794, **1991**.

[298] D. W. Peaceman, H. H. Rachford, *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, 3, 28, **1955.**

[299] *Numerical Solution of Partial Differential Equation in Science and Engineering*, L. Lapidus, G. F. Pinder, ed. Wiley, New York, **1982.**

[300] *Numerical Methods of Partial Differential Equations*, W. F. Ames, ed. Wiley, NewYork, **1977**.