



**HAL**  
open science

# Mécanismes de corrosion des couches minces d'argent en milieu sulfuré

Ning Li

► **To cite this version:**

Ning Li. Mécanismes de corrosion des couches minces d'argent en milieu sulfuré. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PA066103 . tel-00833174

**HAL Id: tel-00833174**

**<https://theses.hal.science/tel-00833174>**

Submitted on 12 Jun 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THESE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité  
Chimie Physique et Chimie Analytique

Présentée par

**Ning Li**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Sujet de la thèse :

**Mécanismes de corrosion des couches minces d'argent en milieu sulfuré**

soutenue le 6 avril 2012

devant le jury composé de :

Mme. Sylvie Bourgeois	Directeur de Recherche à l'Université de Bourgogne	Rapporteur
M. Jean Steinmetz	Professeur à l'Université de Nancy I	Rapporteur
M. Michel Cassir	Professeur à Chimie ParisTech	Examineur
M. Patrice Raynaud	Directeur de Recherche à l'Université Paul Sabatier	Examineur
M. François Reniers	Professeur à l'Université Libre de Bruxelles	Examineur
Mme. Elin Sondergard	Ingénieur de Recherche à Saint-Gobain Recherche	Examineur
Mme. Anouk Galtayries	Maître de Conférences à Chimie ParisTech	Examineur
M. Philippe Marcus	Directeur de Recherche à Chimie ParisTech	Directeur de thèse



## Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 Couches minces d'argent : contexte industriel et corrosion .....</b>	<b>5</b>
<b>1.1 Couches minces d'argent .....</b>	<b>6</b>
1.1.1 Vitrages à basse émissivité .....	6
1.1.2 Réflexion des rayons infra-rouges (IR) et transmission dans le visible.....	7
1.1.3 Fabrication de l'empilement par pulvérisation magnétron .....	8
1.1.4 Processus et problématique industrielle.....	10
<b>1.2 Revue bibliographique .....</b>	<b>11</b>
1.2.1 Dégradation de l'argent dans un empilement multicouche .....	11
1.2.2 Corrosion de l'argent atmosphérique .....	13
1.2.3 Réactivité électrochimique de l'Ag .....	16
<b>1.3 Identification des mécanismes de corrosion de couches minces d'argent dans un empilement à basse émissivité .....</b>	<b>20</b>
<b>1.4 Mesures actuelles contre la corrosion .....</b>	<b>22</b>
<b>1.5 Stratégie de l'étude .....</b>	<b>24</b>
<b>Chapitre 2 Elaboration et caractérisation des systèmes d'étude par pulvérisation cathodique magnétron .....</b>	<b>25</b>
<b>2.1 Elaboration des systèmes d'étude par pulvérisation cathodique magnétron.....</b>	<b>26</b>
2.1.1 Couches d'argent de 10 nm à 1 µm d'épaisseur.....	27
2.1.2 Traitement thermique .....	29
<b>2.2 Caractérisation des couches .....</b>	<b>33</b>
2.2.1 Structure des couches par Diffraction de Rayons X (DRX) et Microscopie Électronique en Transmission (MET) .....	35
2.2.2 Caractérisations chimiques des surfaces (XPS) et interfaces (ToF-SIMS) .....	37
2.2.2.1 Caractérisation chimique des surfaces par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) .....	37
2.2.2.2 Caractérisation chimique des surfaces et interfaces par ToF-SIMS .....	39
2.2.3 Caractérisation du comportement électrochimique en solution aqueuse à pH 13 (CV) .....	43
2.2.3.1 Système Ag-360 .....	43
2.2.3.2 Système Ag-100 .....	48
2.2.4 Caractérisation du comportement électrochimique en solution chlorurée à pH 13 (CV) .....	49
<b>2.3 Bilan .....</b>	<b>53</b>
<b>Chapitre 3 Modifications structurales superficielles induites par l'adsorption du soufre .....</b>	<b>55</b>
<b>3.1 Techniques et protocole expérimental .....</b>	<b>56</b>
<b>3.2 Comportement électrochimique en solution sulfurée Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M dans le domaine</b>	

d'adsorption du soufre .....	58
<b>3.3 Etude EC-STM des modifications structurales d'une surface monocristalline Ag(111) - Evolution morphologique et structures superficielles adsorbées .....</b>	<b>60</b>
3.3.1 Surface métallique à -1,100 V .....	60
3.3.2 Modifications structurales induites par adsorption à -1,000 V .....	61
3.3.3 Modifications structurales induites par adsorption à -0,640 V .....	64
3.3.3.1 Modifications induites par saut de potentiel de -1,100 à -0,640 V .....	64
3.3.3.2 Modifications structurales induites par balayage de potentiel de -1,100 à -0,640 V .....	65
3.3.3.3 Structure adsorbée à -0,640 V .....	67
3.3.4 Modifications structurales induites par désorption à -1,100 V .....	69
3.3.5 Modifications structurales induites par cyclage de potentiel entre -1,100 et -0,640 V .....	70
3.3.6 Bilan .....	70
<b>3.4 Etude EC-STM des modifications structurales d'une couche polycristalline d'Ag de 1 µm d'épaisseur .....</b>	<b>71</b>
3.4.1 Surface des couches d'Ag polycristallines .....	71
3.4.2 Surface métallique à -1,100 V .....	73
3.4.3 Modifications structurales induites par adsorption à -0,910 et -0,640 V .....	74
3.4.4 Modifications structurales induites par désorption à -1,100 V .....	76
3.4.5 Bilan .....	76
<b>3.5 Discussion : Mécanisme d'adsorption du S .....</b>	<b>77</b>
3.5.1 Structures adsorbées et modifications morphologiques superficielles .....	77
3.5.2 Réaction d'adsorption du soufre .....	82
3.5.3 Implications des observations sur Ag(111) pour les couches texturées (111) .....	85
<b>3.6 Conclusion .....</b>	<b>86</b>
<b>Chapitre 4 Cinétique de sulfuration et caractérisation de la croissance d'Ag<sub>2</sub>S .....</b>	<b>89</b>
<b>4.1 Protocole de travail .....</b>	<b>90</b>
4.1.1 Voltammétrie Cyclique (CV) .....	90
4.1.2 Microbalance à quartz électrochimique (EQCM) .....	90
<b>4.2 Comportement électrochimique en solution sulfurée à pH 13 .....</b>	<b>91</b>
4.2.1 Comportement électrochimique d'Ag-360 et Ag-10 dans Na <sub>2</sub> S 1 mM + NaOH 0,1 M .....	91
4.2.2 Formation/réduction de α- et β-Ag <sub>2</sub> S .....	93
4.2.3 Limitation de la formation d'Ag <sub>2</sub> S par la diffusion en solution de HS <sup>-</sup> .....	94
4.2.4 Effet de la vitesse de balayage .....	97
<b>4.3 Suivi <i>in situ</i> de la réaction spontanée de formation d'Ag<sub>2</sub>S (EQCM) .....</b>	<b>98</b>
4.3.1 Cinétique de sulfuration des couches Ag-360 au potentiel de circuit ouvert (OCP) .....	98
4.3.2 Cinétique de sulfuration des couches Ag-100 au potentiel de circuit ouvert (OCP) .....	101
4.3.3 Cinétique de sulfuration des couches Ag-10 au potentiel de circuit ouvert (OCP) .....	102
4.3.4 Bilan des résultats EQCM obtenus avec les couches d'Ag de différentes épaisseurs (360, 100 et 10 nm) .....	105

<b>4.4 Caractérisation <i>ex situ</i> des couches sulfurées .....</b>	<b>106</b>
4.4.1 Préparation des couches sulfurées .....	106
4.4.2 Observation morphologique des sulfures d'argent par AFM .....	107
4.4.3 Caractérisation chimique des surfaces par XPS.....	108
4.4.3.1 Rapports atomiques Ag/S .....	108
4.4.3.2 Estimation des épaisseurs équivalentes de sulfure d'argent .....	112
4.4.3.3 Exploitation quantitative des données XPS en prenant un modèle en îlots .....	116
4.4.3.4 Observation par microscopie électronique en transmission (MET) .....	120
4.4.4 Caractérisation chimique par ToF-SIMS .....	121
4.4.4.1 Profils ToF-SIMS des échantillons Ag-100 sulfurés.....	121
4.4.4.2 Profils ToF-SIMS des échantillons Ag-10 sulfurés.....	125
<b>4.5 Bilan .....</b>	<b>128</b>
<b>Conclusions générales et perspectives .....</b>	<b>131</b>
<b>Annexe .....</b>	<b>135</b>
<b>Références.....</b>	<b>157</b>



## Introduction

Saint-Gobain, leader mondial de l'habitat, apporte des solutions innovantes dans la conception et la distribution de matériaux de construction permettant de répondre aux défis majeurs que sont les économies d'énergie et la protection de l'environnement. Le verre, produit industriel depuis des siècles, est au cœur des innovations technologiques actuelles. En déposant des matériaux en couches minces sur la surface du verre, on ajoute une (ou plusieurs) fonction(s) telles que : l'isolation thermique renforcée, le contrôle solaire ou encore des propriétés anti-reflet, anti-pluie ou autonettoyante pour les parois vitrées du bâtiment ou de l'automobile.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés particulièrement aux produits d'isolation thermique renforcée conçus pour réduire la perte d'énergie et répondre aux besoins de confort dans l'habitat. Ces produits sont fabriqués sous forme de doubles vitrages. Des empilements à basse émissivité sont déposés sur la paroi d'une des deux vitres et ces revêtements combinent deux propriétés importantes : une faible réflexion dans le domaine visible et une forte réflexion dans le domaine infrarouge thermique. Ainsi, on limite la perte de chaleur intérieure sans diminuer l'éclairage par la lumière extérieure. Avec ces empilements à basse émissivité, le transfert thermique est réduit d'un facteur 3 par rapport à un double vitrage classique et d'un facteur 6 par rapport à un simple vitrage. Les produits de basse émissivité de Saint-Gobain Glass sont essentiellement des empilements à base d'argent, comportant une ou plusieurs couches d'argent séparée(s) par des couches diélectriques. Malgré une commercialisation depuis les années 80 (les premiers vitrages Planitherm® de Saint-Gobain datent des années 83-84), de nombreux travaux de recherche visant l'amélioration de la qualité (l'émissivité, par exemple), de la durabilité et de la résistance à la corrosion sont toujours consacrés à ces produits car la complexité du système d'empilement rend difficile la compréhension des mécanismes responsables de la dégradation. En effet, cette complexité implique des domaines très variés. Par exemple, d'un point de vue mécanique, les couches minces d'argent sont connues pour leur faible adhésion sur substrats du fait d'une énergie de surface élevée. Ainsi, le démouillage des couches induit la formation d'agglomérats d'argent et provoque la perte du caractère continu des propriétés de la couche. En outre, il est difficile d'identifier précisément les précurseurs de corrosion de la couche mince d'argent qui est confinée dans un empilement, compte tenu de la présence de nombreuses interfaces entre les différentes couches.

Cette thèse a pour objectif de mieux comprendre les phénomènes de corrosion de ces empilements à base d'argent. Les résultats présentés dans ce travail représentent plus précisément l'aboutissement de trois années de recherches sur la sulfuration de couches minces d'argent. En effet,

la sulfuration est l'une des origines probables de la corrosion. Ces travaux ont été réalisés dans trois unités de recherche : Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces (LPCS, Chimie ParisTech), Surface du Verre et Interfaces (SVI, CNRS/Saint-Gobain) et Service Couches Minces (Saint-Gobain Recherche). Bien que directement liée aux conditions d'usage dans les applications, la corrosion peut être largement réduite grâce au confinement en double vitrage, et de manière plus générale, grâce au contrôle du temps de stockage avant montage. Toutefois, par son caractère fondamental, notre étude est cruciale pour mieux comprendre les phénomènes de corrosion mis jeu dans ces systèmes empilés. L'analyse des données de la littérature montre que, bien que les processus de corrosion soient déclenchés par la présence d'eau et d'espèces corrosives en surface qui pénètrent dans le système via les porosités et des défauts pour ensuite interagir avec le système en surface des couches, peu d'études ont été consacrées à la corrosion des couches minces par rapport à celle sur l'argent massif (domaine de l'orfèvrerie). Nous avons choisi pour ce travail d'étudier les aspects chimiques et structuraux liés aux processus de corrosion en couplant analyse superficielle par microscopie à champ proche et contrôle électrochimique de la réaction de corrosion. Par ailleurs, les cinétiques de corrosion et la croissance des produits de corrosion ont été étudiés en combinant prise de masse et analyse spectroscopique de surfaces et d'interfaces.

**Le but de cette thèse est de mieux comprendre, à un niveau fondamental, les étapes d'adsorption d'espèces corrosives soufrées sur l'argent et de croissance de couches adsorbées à l'échelle atomique, ainsi que la cinétique et les mécanismes de croissance de sulfure d'argent tridimensionnel sur des couches minces d'argent et leurs influences sur les propriétés des interfaces dans les empilements.**

Le premier chapitre de ce manuscrit présente notre objet d'étude, les couches minces d'argent, son contexte industriel, ses propriétés et les problèmes de corrosion observés lors de la fabrication industrielle. Une synthèse de différentes études précédentes sur les phénomènes de dégradation des empilements et la corrosion de l'argent est ensuite présentée. L'étude bibliographique nous amène à (i) identifier des ions corrosifs pertinents pour notre étude : les ions  $\text{HS}^-$  ; (ii) choisir un système modèle d'étude : des couches d'argent d'épaisseur variable ; (iii) proposer une stratégie pour ce travail.

Le deuxième chapitre présente l'élaboration des systèmes d'étude et leur caractérisation morphologique par microscopie de force atomique (AFM), structurale par diffraction de rayons X (DRX) et microscopie électronique en transmission (MET), et chimique par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS). Les comportements électrochimiques des couches d'argent en solution basique et en solution chlorurée sont ensuite étudiés (voltamétrie cyclique (CV)). Cette partie permet de discuter les paramètres d'élaboration et de maîtriser les caractéristiques structurales et chimiques des couches d'argent avant sulfuration, notamment sur des couches d'épaisseur très faible (~ 10 nm).

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption électrochimique du soufre et de la croissance de couche sulfurées bidimensionnelles sur la surface d'argent et des modifications

structurales superficielles associées. C'est l'étape initiale avant la croissance tridimensionnelle de sulfure. Elle a été étudiée par microscopie à effet tunnel *in situ* sous contrôle électrochimique (EC-STM). Les résultats obtenus sur un monocristal d'argent orienté (111) permettent de mettre en évidence les structures adsorbées formées et les modifications morphologiques associées et de discuter le mécanisme d'adsorption. De plus, l'implication de ces observations sur Ag(111) pour les couches texturées (111) et les mesures réalisées à l'échelle nanométrique sur une couche mince permettent d'obtenir des informations importantes pour la compréhension des premières étapes de modifications morphologiques pour une couche nanométrique de nanostructure granulaire, où la réactivité dans les joints des grains joue un rôle déterminant.

Le quatrième chapitre est consacré la croissance 3D de sulfure d'argent. Après détermination du comportement électrochimique des couches minces d'argent en présence des ions sulfurés, nous présentons les expériences de microbalance à quartz électrochimique (EQCM) réalisées pour déterminer la vitesse de formation spontanée du sulfure d'argent. La combinaison de ces données cinétiques avec des analyses de surface et interface par XPS et ToF-SIMS (modifications des couches minces) permettent ensuite de discuter et de mieux comprendre les mécanismes de corrosion en présence d'ions corrosifs  $\text{HS}^-$ .

En conclusion de cette thèse, nous présentons une synthèse des différentes étapes de la réaction de sulfuration. Quelques perspectives sont ensuite données. Des annexes figurent en toute fin de manuscrit. Elles détaillent les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse.



# Chapitre 1 Couches minces d'argent : contexte industriel et corrosion

Notre étude porte sur la réactivité de couches minces ou ultra-minces d'argent, déposées sur matériaux diélectriques. Grâce à leurs propriétés de réflexion du rayonnement IR thermique et de transmission dans le domaine du visible, les couches (ultra-)minces d'argent peuvent être efficacement déposées sur verre pour la fabrication de doubles vitrages, garantissant ainsi l'isolation thermique d'un bâtiment (norme Haute Qualité Environnemental). On a constaté qu'avant assemblage en double vitrage, les verres qui possédaient des couches minces d'argent rencontraient des problèmes de corrosion, pendant le stockage ou le transport, dans toutes les régions du monde. Après avoir décrit les empilements composant les verres, et leur mode d'élaboration, nous présentons une synthèse des différents phénomènes de corrosion observés, ainsi que les espèces les plus réactives vis-à-vis de l'argent. En fin de chapitre, nous présentons la stratégie adoptée dans ce travail dédié à l'étude de la corrosion de l'argent dans des empilements modèles.

## 1.1 Couches minces d'argent

### 1.1.1 Vitrages à basse émissivité

Pour répondre aux questions de confort des habitations, aux problèmes écologiques et pour entrer dans les nouvelles normes d'économies d'énergie, les vitrages d'aujourd'hui possèdent des surfaces « intelligentes » grâce à des dépôts de couches minces (plusieurs dizaines de nanomètres) ou ultra-minces (quelques nanomètres) qui ajoutent une ou plusieurs fonctionnalité(s) au substrat de verre : il s'agit, par exemple, des vitrages autonettoyants, des vitres anti-reflets, des verres anti-rayures. Dans notre étude, nous nous sommes restreints au cas des vitrages à haute isolation thermique, et, plus particulièrement, aux vitrages dits à basse émissivité (« low-e »).

Les pertes thermiques d'un vitrage sont de trois ordres : transfert thermique par conduction, transfert thermique par convection et transfert thermique par rayonnement (ou radiation). Le double vitrage peut réduire le transfert par conduction grâce à la zone de séparation ou lame de gaz. Le transfert par convection peut être contrôlé par l'épaisseur et la nature de la lame de gaz, souvent il s'agit d'air ou de gaz inerte. Un vitrage à basse émissivité est un double vitrage dont l'un des deux verres possède un dépôt d'argent supplémentaire (Figure 1.1). Cet empilement permet le contrôle du transfert par rayonnement. Un vitrage simple non traité perd une grande partie de ses propriétés d'isolation à cause de sa radiation d'énergie élevée.

Cette aptitude à rayonner la chaleur est caractérisée par l'émissivité. En appliquant l'équation  $T$  (transmission) +  $R$  (réflectivité) +  $A$  (absorption) = 1 dans l'infrarouge, en faisant les hypothèses que l'émissivité ( $E$ ) est égale à l'absorption et que la transmission est nulle dans l'infrarouge, l'émissivité est calculée par l'équation simplifiée suivante :  $E = 1 - R$ . L'émissivité la plus élevée est celle d'un corps noir pour lequel elle est égale à 1 alors que celle de l'argent métallique poli est de 0,02 (faible émissivité). L'émissivité d'un vitrage simple non traité est comprise entre 0,89 et 0,87. L'émissivité d'un vitrage revêtu d'une couche métallique suffisamment mince pour rester transparente à la lumière visible peut être réduite jusqu'à 0,04.

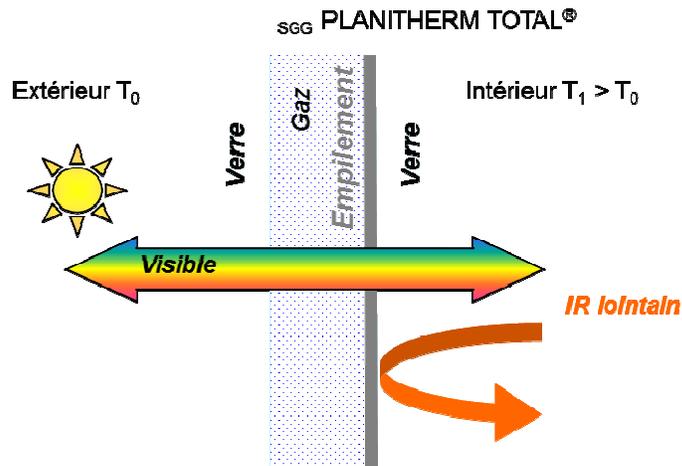


Figure 1.1 Schéma du verre Planitherm Total® de Saint-Gobain: double vitrage comprenant un verre à faible émissivité (source : fiche technique Saint-Gobain)

### 1.1.2 Réflexion des rayons infra-rouges (IR) et transmission dans le visible

Si l'aluminium possède d'excellentes propriétés de réflexion de l'UV jusqu'à l'IR, si ces dépôts adhèrent bien sur le verre, s'il ne se modifie pas à l'air, grâce à la formation d'une couche passive protectrice d'oxyde d'aluminium, en revanche, de tous les métaux, c'est l'argent qui possède la meilleure réflectivité dans la gamme des longueurs d'onde de 400 nm à l'IR [Chu 2006]. Avec les doubles vitrages à l'argent, les radiations thermiques provenant du chauffage, à l'intérieur du bâtiment sont réfléchies : la chaleur est ainsi conservée à l'intérieur de la pièce. En plus de la propriété de réflexion dans le domaine des IR thermiques, pour des raisons esthétiques, les couches minces à l'argent doivent aussi avoir une faible réflectivité dans le domaine du visible, afin de conserver leur couleur neutre.

La radiation solaire contient 5% de rayons UV ( $< 0,4 \mu\text{m}$ ), 50% de rayonnement dans la gamme du visible ( $0,4 - 0,8 \mu\text{m}$ ) et 45% de rayonnement provenant du proche IR ( $0,8 - 3 \mu\text{m}$ ). La radiation thermique est principalement dans le domaine de l'IR lointain ( $3 - 1000 \mu\text{m}$ ). Un dépôt d'une fine couche d'argent permet d'atteindre les deux critères recherchés : forte réflectivité des rayonnements autour de  $10 \mu\text{m}$  (IR thermiques) et transparence tant que l'épaisseur ne dépasse pas 20 à 50 nm. Dans la pratique, une ou plusieurs couches ultra-minces d'argent (d'environ 10 nm) sont encapsulées par des couches de matériaux diélectriques. Un verre dit bas émissif, comprenant un dépôt d'une fine couche d'argent, possède une bonne transmission dans le visible, et réfléchit la radiation thermique (Figure 1.2).

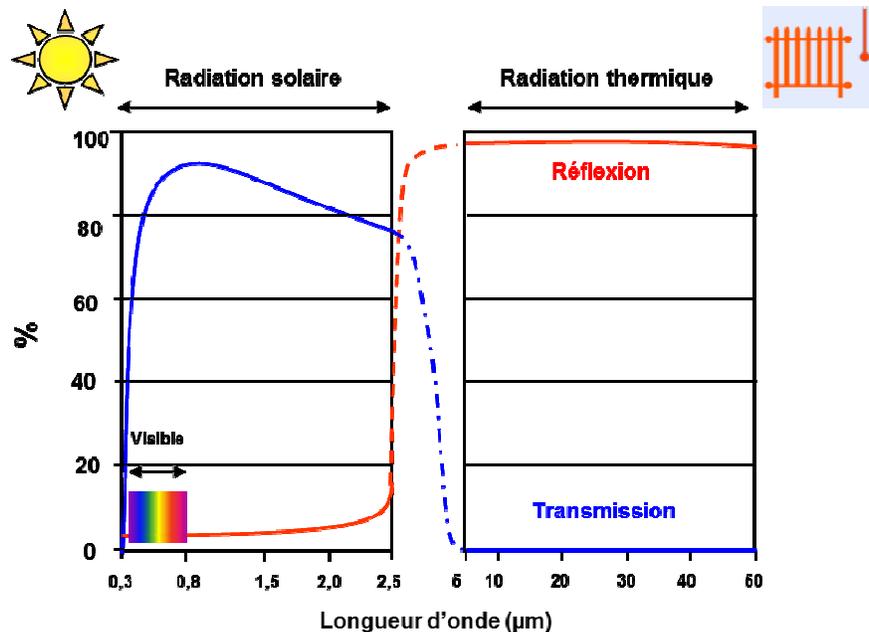
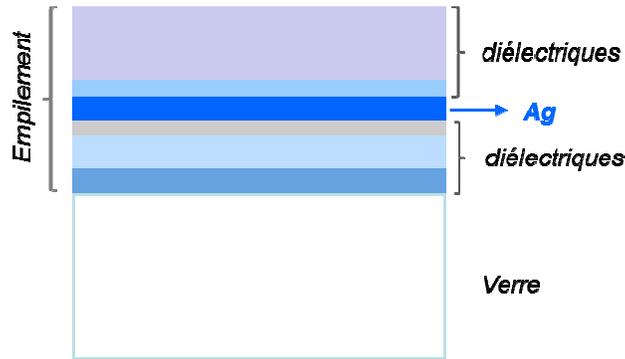


Figure 1.2 Pourcentages de réflexion et de transmission d'un verre bas émissif en fonction de la longueur d'onde. (Source : fiche technique Saint-Gobain)

Un schéma d'un empilement est présenté sur la Figure 1.3. La couche d'argent y est encapsulée dans des couches diélectriques qui permettent d'ajuster les propriétés optiques de l'empilement dans les domaines du visible et de l'IR. Ces couches diélectriques possèdent également

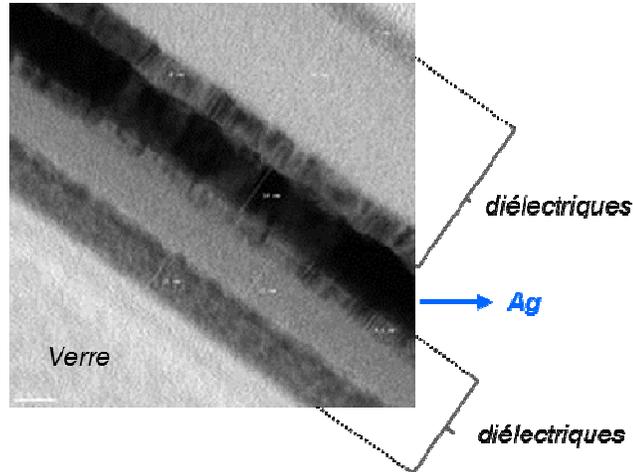
des fonctions propres, telles que celle d'assurer une bonne croissance du dépôt d'argent, ou d'empêcher la migration des alcalins du verre ou encore d'améliorer la durabilité chimique et mécanique des empilements (voir plus loin dans le texte). Ces couches diélectriques sont souvent des couches d'oxydes tels que ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, SnZnO et/ou de nitrures (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Le modèle le plus souvent utilisé est du type ZnO/Ag/ZnO, avec éventuellement une couche supplémentaire, intermédiaire [Nadel 1987, Ross 1990, Chu 2006]. Ces couches minces déposées sont, en général, polycristallines : elles se composent de grains dont les joints de grains constituent les défauts.



**Figure 1.3 Représentation schématique d'un empilement dans lequel une couche d'argent est encapsulée par les couches diélectriques.**

### 1.1.3 Fabrication de l'empilement par pulvérisation magnétron

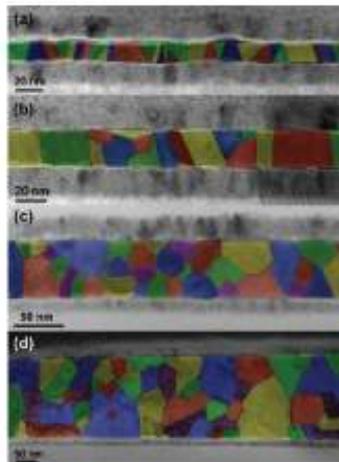
Une large majorité des empilements sur verre est réalisée par des méthodes de dépôt sous vide de type PVD (Physical Vapor Deposition), dont la pulvérisation cathodique magnétron est l'une des techniques. Le phénomène de pulvérisation cathodique a été observé pour la première fois par Grove W.R. en 1853, se manifestant, lors de l'établissement d'une décharge électrique sous pression réduite de gaz inerte, par la formation sur la surface de l'anode d'une fine couche du matériau constituant la cathode. La pulvérisation cathodique a été développée industriellement au cours des trente dernières années [Billard 2005]. Cette technique possède un grand avantage dans le cadre industriel : elle permet de déposer des matériaux denses (métalliques et céramiques) sur de grandes surfaces. La mise au point de cette technique est aujourd'hui très bien maîtrisée, ce qui permet de déposer des empilements complexes, en contrôlant la composition chimique du dépôt ainsi que son épaisseur et son uniformité. Un empilement à l'argent réalisé par cette méthode présente une bonne homogénéité de chacune de ses couches (Figure 1.4).



**Figure 1.4** Image de microscopie électronique en transmission (MET) d'un empilement déposé par pulvérisation cathodique magnétron sur verre : une couche ultra-mince d'argent (Ag 10 nm) encapsulée par des couches diélectriques (source : fiche technique Saint-Gobain).

D'après une étude antérieure réalisée chez Saint-Gobain [Veniere 2008], la croissance de la couche d'argent sur verre commence par la formation d'îlots dès le dépôt des premiers atomes jusqu'à environ 3 nm d'épaisseur déposée, puis la coalescence apparaît et à 8 nm, la couche devient continue et conductrice. Ce mode de croissance est connu sous le nom de mode Volmer-Weber (voir Annexe 2-1).

Il a été observé, chez Saint-Gobain [Philipp 2011], que la taille des grains d'argent évoluait avec l'épaisseur du dépôt d'argent. En effet, à partir de 4 échantillons correspondant à 4 épaisseurs de couches d'argent ( $d_{Ag}$  = 12, 20, 50 et 200 nm), encapsulées dans des empilements ZnO:Al, l'analyse d'images de MET a montré qu'il était possible de mettre en évidence les joints de grain dans la couche et d'estimer une taille moyenne latérale des grains (Figure 1.5).



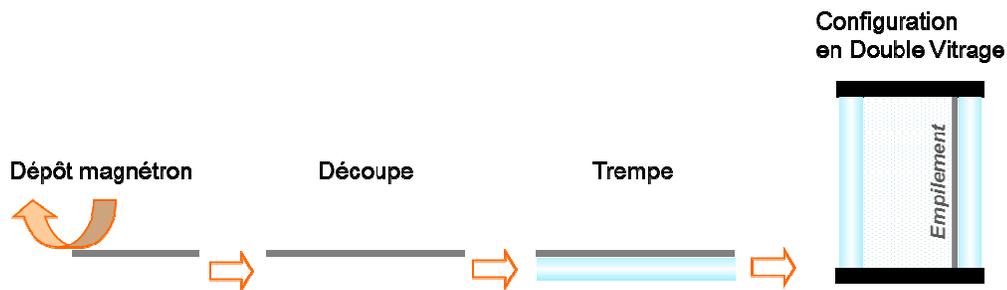
$d_{Ag}$ (nm)	12	20	50	200
Nombre de joints de grain pour 100 nm	12	5,9	5,2	2,0
Taille moyenne latérale de grain (nm)	8,4	17	19	49

**Figure 1.5** Détermination de la taille de grains d'argent dans des couches déposées de différentes épaisseurs  $d_{Ag}$  (images MET). A gauche, les micrographies avec les grains en surbrillance. (a)  $d_{Ag}$  = 12 nm ; (b)  $d_{Ag}$  = 20 nm ; (c)  $d_{Ag}$  = 50 nm ; (d)  $d_{Ag}$  = 200 nm. A droite, la taille moyenne latérale de grain calculée à partir du nombre effectif de joints de grains dans la couche.

D'après les mesures, la taille moyenne latérale des grains augmente quand l'épaisseur des couches augmente, avec toutefois une évolution peu marquée entre un dépôt de 20 et 50 nm d'épaisseur.

### 1.1.4 Processus et problématique industrielle

Le processus industriel de la confection d'un double vitrage est schématisé en 4 étapes (Figure 1.6) : (1) les dépôts de couches à basse émissivité sont réalisés sur des plaques de verres de très grande taille ( $3 \times 6 \text{ m}^2$ ) ; (2) les verres sont ensuite prêts à être découpés selon la dimension souhaitée ; (3) pour le bâtiment, ils subissent ensuite une trempe et (4) sont finalement agencés en double vitrage.



**Figure 1.6 Schématisation des 4 principales étapes de la fabrication d'un double vitrage à basse-émissivité. (Source : fiche technique Saint-Gobain)**

Dans la chaîne de production industrielle, après la découpe et la trempe, les verres sont en réalité transportés et/ou stockés avant la fabrication d'un double vitrage (entre les étapes (3) et (4) de la Figure 1.6). Les couches minces déposées, notamment les couches ultra-minces d'argent, sont très sensibles à la corrosion pendant cette période.

Ainsi, on a constaté des modifications tout d'abord esthétiques du vitrage, avec l'apparition des taches de corrosion, mais aussi un changement de couleur du verre en réflexion ou en transmission, et par la suite, on a mesuré une perte de résistance mécanique [Ando 2000].

Cette corrosion du verre peut être largement réduite grâce au confinement en double vitrage [Bennett 1969, Nadel 1987]. En général, le temps de stockage entre le dépôt sur verre et la mise en double vitrage est limité, allant, si on se fie aux seules recommandations liées aux conditions d'emballage pour minimiser les dégâts éventuels provoqués par la corrosion, de deux à six mois\*. Une meilleure compréhension de ces phénomènes de corrosion des couches minces à base d'argent permettrait toutefois d'adapter à la fois les conditions de stockage et la nature même des empilements, afin d'augmenter fortement leur durée de vie. Compte tenu des volumes de production (plusieurs dizaines de millions de  $\text{m}^2$  par an), cela aurait un impact logistique et économique très important pour Saint-Gobain.

\* "Guidance for use Low-E Coated Glass" (Saint-Gobain Glass) 2008

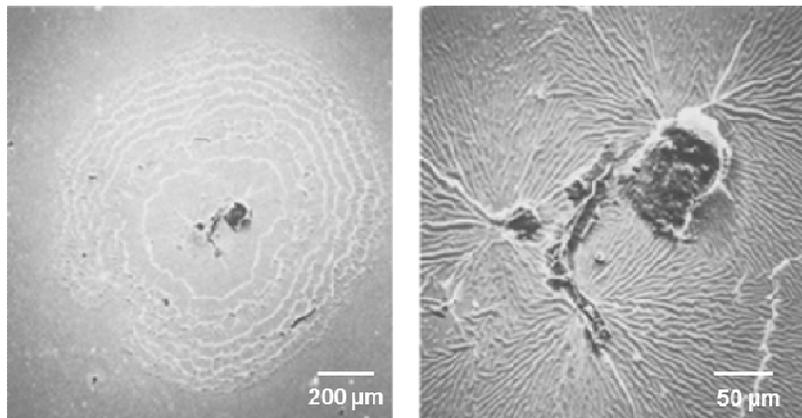
## 1.2 Revue bibliographique

### 1.2.1 Dégradation de l'argent dans un empilement multicouche

La corrosion de matériaux multicouches implique de nombreux phénomènes : les propriétés chimiques des couches, de leurs interfaces, les interactions mécaniques entre les couches et les interactions chimiques du matériau avec son environnement. De plus, l'argent a tendance à démouiller. La perte d'adhérence des couches peut conduire à la perte des propriétés chimique et physique de la couche mince.

À notre connaissance, il n'y a que peu d'études qui ont porté sur la dégradation d'un empilement basse émissivité à l'argent [Nadel 1987, Ross 1990, Chu 2006]. Les systèmes les plus étudiés sont : ZnO/Ag/ZnO et ZnO/Ag/Sn/ZnO, empilements modèles représentatifs de systèmes réels. Les essais conventionnels de corrosion concernent des expositions à haute humidité, à l'atmosphère extérieure, à un brouillard salin (BSN), et des essais de résistance aux acides. On peut trouver en outre des essais mécaniques.

La Figure 1.7 illustre typiquement la corrosion d'un empilement ZnO/Ag/ZnO, à température ambiante, en présence d'une humidité relative de 95%, placé au-dessus d'une solution saturée en KCl. Les premières étapes de formation des défauts commencent par la détection d'une tache de quelques micromètres jusqu'à 1 mm de diamètre [Ross 1990], dont la propagation se fait sous forme de dendrites ou de cercles concentriques. Des formes de pointes, dendrites, clusters sphériques, nodules ont été aussi observées dans le cas de la corrosion de l'argent par Graedel *et al.* [Graedel 1992].



**Figure 1.7 Illustration de points de corrosion d'un empilement ZnO/Ag/ZnO [Ross 1990].**

Sur l'image de la Figure 1.7, les régions blanches correspondent à des zones enrichies en Ag (d'après l'analyse par spectroscopie d'énergie dispersive, EDS). Les régions situées entre les formes dendritiques sont appauvries en argent, ce qui indique que l'argent s'est agrégé en surface du verre, pourtant en l'absence de réaction chimique (aucun autre élément n'est détecté). Ando *et al.* ont également observé (par MEB) des taches blanches lorsqu'un dépôt Ag (pur)/AZO (dépôt formé à partir d'une cible d'alliage 95% Al, 5% Zinc)/verre était exposé, à 40°C, à 90% d'humidité relative

pendant 4 jours [Ando 2000]. Ces taches sont attribuées à la migration et à l'agglomération de l'argent dans ces conditions d'humidité. Ceci peut être interprété comme un démouillage de l'argent sous l'effet de tensions de surface et de mobilité importante des atomes.

Lorsque l'on recherche la trace d'agents corrosifs tels que Cl et S, les analyses EDS [Ross 1990] indiquent que les particules placées au centre des cercles dendritiques sont constituées de 5 à 15% de S et Cl, et, selon les expériences, il y a des particules riches en Na, Mg et K (pour un total de 40%).

Sur la base de leurs observations, un premier mécanisme en 3 étapes de dégradation des couches minces d'argent est proposé [Park 1986], dans lequel la première étape serait la mise à nu du verre (ou de la couche sous l'argent), due à l'agrégation de l'argent. Comme cela a été observé lors d'opérations de dépôt en température ou de recuits après dépôts (multicouches ITO (oxyde d'indium dopé à l'étain)/Ag/ITO, s'il y a agglomération de l'argent, les propriétés optiques sont fortement influencées [Choi 1999] : la conductivité et la transmittance diminuent avec l'augmentation de la rugosité en surface de la couche d'argent. Les étapes suivantes du mécanisme [Ross 1990] seraient l'interdiffusion de l'argent dans le verre, et l'hydratation du verre qui se dégrade par sa surface.

Ross *et al.* [Ross 1990] ont listé les contributions des différents composants des couches minces à la dégradation de l'argent (Tableau 1.1).

Composants	Effets
eau	conducteur électrique, promoteur de réactions électrochimiques dans la couche barrière, acteur important des réactions électrochimiques, milieu favorable à la migration de l'argent, agent favorable à la dissolution et au transport (de particules, d'éléments du substrat), agent favorable au transport de l'argent.
inclusions et hétérogénéités (particules)	si présentes avant le dépôt sur le substrat : altération des propriétés de la surface finale, possible écrantage du substrat durant le dépôt : hétérogénéité dans l'épaisseur du dépôt, à l'origine de la discontinuité des couches, source d'éléments susceptibles de participer chimiquement à la dégradation des couches.
couches barrières métalliques résiduelles	possibilité de couplage galvanique avec Ag : risque de corrosion électrochimique, possibilité de dissolution qui provoque des surfaces nues.
oxydes entourant la couche d'argent	protection de l'argent de l'atmosphère extérieure (H <sub>2</sub> O), jusqu'à un certain point, une fois détruit, permet la pénétration de l'eau, propriétés d'adhésion variées vis-à-vis de l'argent.

**Tableau 1.1 Effets des composants des multicouches à l'argent sur la corrosion de l'argent [Ross 1990].**

En combinant les différentes hypothèses, un mécanisme plus complet de la dégradation de l'argent en milieu humide est proposé par Ross [Ross 1990] selon les étapes suivantes:

1. Étape initiale : la dégradation commence dès que l'argent est mis en contact directement avec l'eau (à partir de particules liées à la contamination, à une rupture de la couche, ...).

2. Propagation de la dégradation : agglomération de l'argent, contrôlée par la température et la présence d'eau. Si la couche d'argent est non recouvert d'une couche supplémentaire, cette restructuration physique de la couche est contrôlée par la minimisation de l'énergie interne et de l'enthalpie libre de la surface.

3. Dans le cas d'un empilement multicouche, une fois l'argent aggloméré, il y a perte d'adhésion de la couche diélectrique. Il peut y avoir déformation locale en raison de la modification des contraintes.

4. Selon le type de défaut à l'origine de l'étape initiale, la dégradation peut s'arrêter rapidement ou continuer indéfiniment à se propager.

De plus, l'influence du substrat sur la corrosion est loin d'être négligeable [Durivault 2008]. Un même empilement réalisé sur trois substrats différents montre des morphologies et une cinétique de corrosion très différentes. La rugosité du substrat peut varier de quelques nanomètres ce qui représente une valeur importante en regard de l'épaisseur des couches déposées, et cela crée, dans certains cas, des zones préférentielles pour la dégradation de la qualité des couches.

En conclusion, dans un empilement à basse émissivité dont la réactivité chimique est complexe de par sa structure en multicouches, il est difficile d'identifier précisément l'étape initiale de la corrosion de la couche mince d'argent, compte tenu de la présence des nombreuses interfaces entre les différentes couches.

### **1.2.2 Corrosion de l'argent atmosphérique**

La corrosion de l'argent (que ce soit dans un échantillon massif ou en couches) a été beaucoup étudiée dans le contexte de ses applications variées, comme l'orfèvrerie (usage multi millénaire) ou la microélectronique, compte tenu, respectivement, de ses propriétés optiques (esthétiques) ou de sa conductivité. Une des particularités de l'argent est d'être plutôt utilisé en intérieur (« indoors »), aussi ce sont les concentrations des agents réactifs atmosphériques d'intérieur qui sont utilisées pour estimer les concentrations en produits corrosifs qui peuvent se former [Graedel 1992].

Les agents corrosifs, autres que l'oxygène de l'air, participant à la corrosion atmosphérique sont essentiellement l'ozone, l'eau oxygénée, les dérivés du soufre, du chlore, de l'azote, et les composés organiques. Le  $\text{CO}_2$  peut également jouer un rôle important. Du point de vue des contaminants solides, les particules éventuellement présentes dans l'air, sous forme d'aérosols, constituent également des agents jouant un rôle dans la corrosion atmosphérique. Ce sont les mêmes agents que l'on retrouve dans les polluants atmosphériques en extérieur (« outdoors »).

Dans notre étude, nous allons nous intéresser aux agents corrosifs suivants, identifiés dans la corrosion atmosphérique : les dérivés du soufre et les dérivés du chlore.

#### Les dérivés du soufre ( $\text{SO}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ )

Par ordre d'abondance décroissante, les dérivés du soufre sont classés dans l'ordre suivant :  $\text{SO}_2$ , COS et  $\text{H}_2\text{S}$  [Graedel 1992].

**SO<sub>2</sub> (S<sup>+IV</sup>)** Le dioxyde de soufre provient principalement de la combustion des combustibles fossiles (charbons, fiouls...), au cours de laquelle les impuretés soufrées contenues dans les combustibles sont oxydées par le dioxygène de l'air O<sub>2</sub> en dioxyde de soufre SO<sub>2</sub>. L'interaction directe de SO<sub>2</sub> gazeux avec l'argent n'indique aucune réactivité de la molécule avec ce métal [Rice 1981, Franey 1985]. Cependant, SO<sub>2</sub> est soluble dans l'eau avec une solubilité de 85 mL.L<sup>-1</sup> à 25°C<sup>†</sup> selon les réactions suivantes :



L'anion SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> peut être oxydé en sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), en présence d'agents oxydants tels que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> ou O<sub>3</sub> dissous. Selon les conditions de pH, on peut former HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ou SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et la réaction de formation d'Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est thermodynamiquement favorable, Δ<sub>r</sub>G = -17 kJ.mol<sup>-1</sup> [Rice 1981], bien que peu ou pas observée [Graedel 1992].

**H<sub>2</sub>S (S<sup>-II</sup>)** H<sub>2</sub>S est naturellement présent dans le pétrole, le gaz naturel, les gaz volcaniques et les sources chaudes. Il peut être produit par la dégradation des protéines contenant du S, la transformation des produits alimentaires, le traitement des eaux usées par les déchets humains et animaux [Rice 1981].

Rice *et al.* [Rice 1981] indiquent que la corrosion atmosphérique, à température ambiante, par H<sub>2</sub>S est à la fois plus significative et plus rapide que celle avec SO<sub>2</sub> (avec l'argent, une concentration en H<sub>2</sub>S de 0,2 ppb est suffisante pour sulfurer le métal [Bennett 1969]). La réaction entre l'Ag et H<sub>2</sub>S a été l'une des plus étudiée [Lilienfield 1930, Rice 1981, Franey 1985, Volpe 1989] : la présence d'oxygène gazeux et d'humidité [Kleber 2008] la favorise, à température ambiante et pression normale.

Les autres espèces oxydantes (O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub>) jouent également un rôle favorable dans la vitesse de formation du sulfure d'argent [Abbott 1974, Rice 1981, Volpe 1989]. Cependant le rôle de ces oxydants n'a pas été clairement identifié dans le mécanisme de formation du sulfure. Une hypothèse est que ces espèces oxydantes favorisent la transformation de S<sup>+IV</sup> (SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) en S<sup>+VI</sup> (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), ce qui augmenterait l'acidité de la solution et favoriserait éventuellement la dissolution de l'argent [Graedel 1992].

La réaction suivante a été proposée [Hahn 1917] pour la formation d'Ag<sub>2</sub>S :



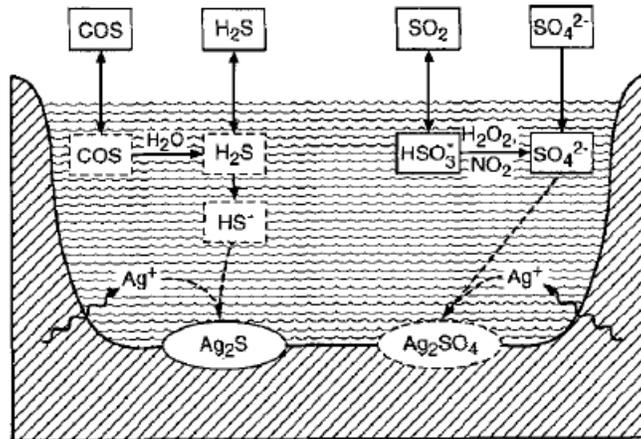
Il a par ailleurs été remarqué par plusieurs auteurs que l'humidité accélèrait la sulfuration de l'argent [Lilienfield 1930, Pope 1968, Bennett 1969, Rice 1981, Graedel 1985]. Dans ce cas, on peut supposer la dissolution d'H<sub>2</sub>S dans le film liquide en surface du métal (la dissolution de H<sub>2</sub>S à 20°C est de 5 g.L<sup>-1‡</sup>), et un acide faible se forme. HS<sup>-</sup> est la forme principale (la plus stable) des sulfures

<sup>†</sup> fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques (PISSC), N° ICSC : 0074

<sup>‡</sup> fiche de sécurité du PISSC, N° ICSC : 0165

provenant de  $\text{H}_2\text{S}$  dissous en milieu quasi-neutre [Graedel 1992].  $\text{HS}^-$  peut réagir directement avec les atomes d'argent ou être adsorbé sur la surface et réagir avec Ag.

La Figure 1.8 présente un résumé schématique des réactions potentielles dans la corrosion atmosphérique de l'argent en présence de dérivés du soufre. Ce schéma regroupe les réactions correspondant aux hypothèses citées ci-dessus. Une remarque importante est que ces réactions peuvent avoir lieu vraisemblablement en présence d'humidité, où les espèces sulfurées peuvent se dissoudre et réagir avec Ag pour donner  $\text{Ag}^+$  et former les produits de corrosion  $\text{Ag}_2\text{S}$  et  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .



**Figure 1.8 Représentation schématique des réactions potentielles dans la corrosion atmosphérique de l'argent (cas de la chimie des sulfures) [Graedel 1992].**

Les dérivés du chlore ( $\text{Cl}_2$ , HCl, particules solides contenant du Cl)

$\text{Cl}_2$  est un gaz qui n'existe quasiment pas dans l'atmosphère [Graedel 1992]. Le gaz HCl et des particules solides contenant du Cl proviennent des combustibles fossiles, de l'incinération de produits de synthèse, de la purification de l'eau et des produits d'entretien.

La solubilité de HCl est très élevée dans l'eau :  $720 \text{ g.L}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}^{\S}$ . En présence d'HCl, l'environnement peut devenir très acide.

$\text{H}_2\text{O}$

Comme nous avons vu précédemment, la corrosion atmosphérique de l'argent ne se produit qu'en présence d'humidité en surface. [Graedel 1992, Bennett 1969, Sharma 1978]. Dans la gamme de température de 10 à  $20^\circ\text{C}$ , environ 8 monocouches d'eau sont présentes à un taux d'humidité relative de 90% [Graedel 1992]. Plus il y a d'humidité, plus la corrosion est importante [Sharma 1978, Volpe 1989, Franey 1985]. L'eau (ou l'humidité) joue un rôle facilitateur pour la dissolution des gaz corrosifs de l'atmosphère et fournit un milieu pour la dissolution de l'argent [Graedel 1992].

<sup>§</sup> fiche de sécurité du PISSC, N° ICSC : 0163

En présence d'eau, la solubilité est un facteur déterminant lors de la corrosion. Avec les agents corrosifs présentés ci-dessus, les produits de la corrosion atmosphérique susceptibles de se former avec l'argent sont  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ . Le Tableau 1.2 présente, pour ces produits de corrosion, les solubilités dans les conditions atmosphériques.

Produits de corrosion	Solubilités (g/L)
$\text{Ag}_2\text{S}$	$8,4 \times 10^{-14}$ (eau froide)
$\text{AgCl}$	$8,9 \times 10^{-4}$ ( $10^\circ\text{C}$ )
$\text{Ag}_2\text{O}$	$1,3 \times 10^{-2}$ ( $20^\circ\text{C}$ )
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	5,7 ( $0^\circ\text{C}$ )

**Tableau 1.2 Quelques solubilités de produits de corrosion atmosphérique de l'argent[Lide 1994].**

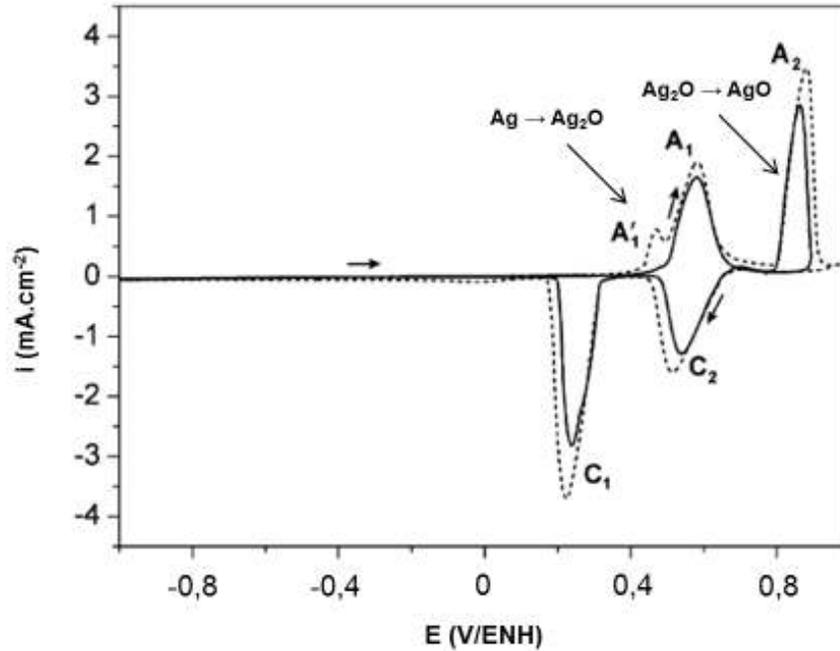
Les produits de corrosion possédant une grande solubilité peuvent être dissous lors du cycle humidité-séchage, au contraire des produits de corrosion, tels que sulfure d'argent, qui s'accumulent en surface. Lors des premières étapes de la sulfuration de l'argent, les premiers cristaux d' $\text{Ag}_2\text{S}$  formés servent de centre de germination dans la croissance de la couche de sulfure [Franey 1985].

### 1.2.3 Réactivité électrochimique de l'Ag

Quelles que soient les études sur la dégradation de l'empilement (cf. §1.2.1) ou la corrosion atmosphérique de l'Ag (cf. §1.2.2), les mécanismes proposés présentent un point commun : le problème est déclenché par la présence d'eau en surface. Il est donc indispensable de connaître le comportement électrochimique de l'Ag vis-à-vis des ions corrosifs.

#### Oxydes d'argent

L'argent, métal noble, ne forme pas spontanément une couche d'oxyde passivant la surface [Czanderna 1964, Bennett 1969], au contraire d'un certain nombre des métaux de transition (Ni, Cr, etc...), en revanche des oxydes d'Ag peuvent se former sous contrôle du potentiel [Czanderna 1964, Bennett 1969]. Des études sur le comportement électrochimique de l'Ag polycristallin [Droog 1979, Abd El Rehim 1998, Gomez Becerra 1988, Lopez Teijelo 1984] ou de monocristaux d'argent (en particulier,  $\text{Ag}(111)$ ) [Kunze 2004, Maurice 2007] en milieu basique ont été réalisées. Indépendamment de la structure de la surface, les voltammogrammes obtenus d'après ces études ont des allures et des valeurs de potentiels similaires à celui présenté Figure 1.9.



**Figure 1.9 Voltammogrammes (premier cycle en trait plein et deuxième cycle en pointillés) d'Ag(111) dans NaOH 0,1 M aéré.  $v_b = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . La différence entre le premier et le deuxième cycle est due au changement d'état de surface, la formation d'Ag<sub>2</sub>O se produit préférentiellement sur une surface ayant déjà subi un cycle d'oxydo-réduction [Kunze 2004].**

Les pics caractéristiques A1 (respectivement C1) et A2 (respectivement C2) correspondent à la formation (respectivement la réduction) d'Ag<sub>2</sub>O et AgO selon les Réactions (1.4) et (1.5) suivantes :



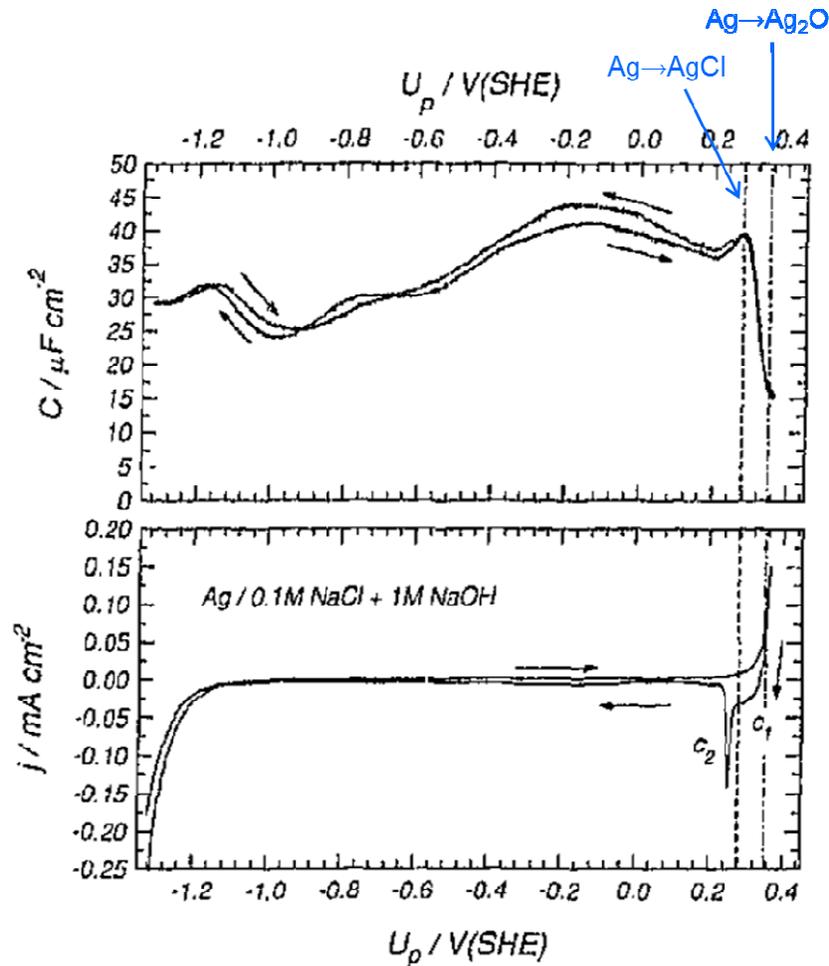
Par ailleurs, en milieu acide, la dissolution d'Ag (à  $\sim 0,4 \text{ V/ENH}$ ) a été observée [Marinkovic 1999, Schweizer 2003].

### Chlorure d'argent

Le voltammogramme d'un échantillon d'Ag polycristallin dans NaCl 0,1 M + NaOH 1 M est présenté en Figure 1.10 [Hecht 1997]. La formation de chlorure d'argent [Birss 1987] selon la Réaction (1.6) précède la formation d'Ag<sub>2</sub>O de seulement 80 mV environ, ce dernier étant caractérisé par une augmentation distincte de la densité du courant.



Lors du balayage retour, le pic étroit C2 est attribué à la réduction d'AgCl, qui se superpose avec la réduction d'Ag<sub>2</sub>O, pointée par le pic large C1.



**Figure 1.10** Voltammogramme ( $v_b = 10 \text{ mV.s}^{-1}$ ) et capacité d'électrode d'Ag polycristallin dans NaCl 0,1 M + NaOH 1 M. Les potentiels de Nernst de la formation d'AgCl et Ag<sub>2</sub>O sont marqués [Hecht 1997].

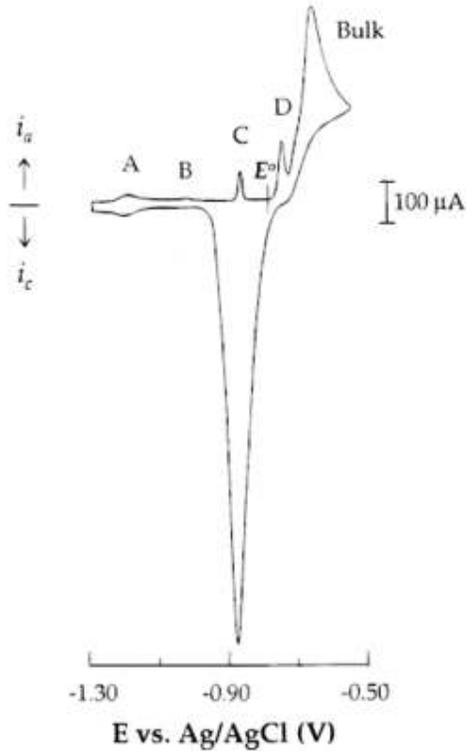
### Sulfure d'argent

De nombreuses études ont traité de la compréhension du comportement électrochimique de l'argent, poly- ou monocristallin, dans des solutions contenant des ions sulfurés [Horvath 1964, Horvath 1965, Birss 1981, Power 1981, Warren 1984, Hepel 1989, Hatchett 1996a, Hatchett 1996b, Conyers 1999, Aloisi 1997] en raison de l'affinité très forte entre l'Ag et les espèces sulfurés.

La Figure 1.11 présente le voltammogramme de l'Ag(111) dans une solution Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M [Conyers 1999]. A ce pH, l'espèce sulfurée stable dans la solution est HS<sup>-</sup>, ce que l'on déduit des valeurs de pKa des données publiées pour H<sub>2</sub>S (7,02) et HS<sup>-</sup> (17,1) [Giggenbach 1971, Meyer 1983, Myers 1986, Licht 1991]. E° est le potentiel standard du couple Ag/Ag<sub>2</sub>S. Les trois pics, nommés A, B et C correspondent à la formation d'une monocouche d'Ag<sub>2</sub>S par adsorption d'HS<sup>-</sup> à la surface selon ces auteurs. Le pic D est attribué à la formation d'une deuxième couche avant la formation d'Ag<sub>2</sub>S tridimensionnel selon la Réaction (1.7) [Warren 1984, Conyers 1999, Birss 1981, Horvath 1964, Horvath 1965, Hepel 1989] :



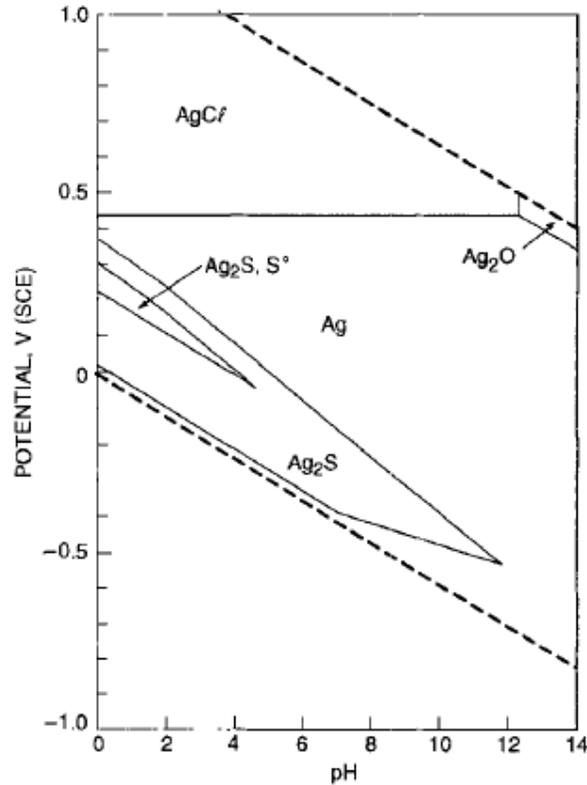
Le mode d'adsorption des ions  $\text{HS}^-$  en surface d'Ag et la formation de la première monocouche ont été beaucoup étudié d'un point de vue électrochimique [Birss 1981, Birss 1982, Conyers 1999, Hatchett 1996a, Horanyi 1986], et structural par la microscopie à effet tunnel sous contrôle électrochimique (EC-STM) [Aloisi 1997]. Nous reviendrons sur ces différentes hypothèses au Chapitre 3 de ce manuscrit et nous comparerons avec nos résultats.



**Figure 1.11** Voltammogramme d'Ag(111) dans  $\text{Na}_2\text{S}$  1 mM +  $\text{NaOH}$  0,2 M.  $v_b = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les potentiels sont exprimés par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl, soit + ~200 mV par rapport à l'électrode normale hydrogène [Conyers 1999].

#### Diagrammes d'équilibre potentiel-pH

La Figure 1.12 présente le diagramme d'équilibre potentiel-pH établi pour l'Ag, pour les conditions les plus proches de celles de la corrosion atmosphérique, tenant compte des composants formés à partir d'Ag-S-Cl- $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . On remarque principalement les trois larges domaines de stabilité de l'argent métallique, du sulfure d'argent et du chlorure d'argent. Le potentiel rédox de l'eau exposée à l'air est généralement de l'ordre quelques dixièmes de volts et un pH variant de 2 à 6 [Garrells 1960], on peut alors prédire que les composés les plus stables en surface de l'argent sont Ag,  $\text{Ag}_2\text{S}$ . C'est seulement dans des conditions très oxydantes, qu'AgCl sera stable.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  n'ont pas de domaines de stabilité significatifs.



**Figure 1.12** Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système Ag-S-Cl-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 25°C pour [S<sup>2-</sup>] = 0,1 M, [Cl<sup>-</sup>] = 0,05 M, [C] = 0,01 M et [Ag<sup>+</sup>] = 1 μM. Les lignes en pointillés définissent le domaine de stabilité de l'eau [Graedel 1992].

Pour conclure sur cette partie, parmi les ions présents dans l'environnement, les ions réactifs vis-à-vis de l'argent sont HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, et Cl<sup>-</sup>. Les agents corrosifs majeurs sont H<sub>2</sub>S, COS, HCl et/ou les particules contenant des chlorures.

Ag<sub>2</sub>S et AgCl sont les deux principaux produits de corrosion de l'argent. AgCl se forme beaucoup moins facilement qu'Ag<sub>2</sub>S. L'eau, sous forme liquide ou d'humidité en surface, joue un rôle majeur dans la corrosion de l'argent.

### 1.3 Identification des mécanismes de corrosion de couches minces d'argent dans un empilement à basse émissivité

Les études de corrosion, menées soit directement sur l'argent, soit sur un empilement à l'argent de type basse émissivité, tiennent compte de l'état de la surface, de la présence d'eau et du ou des agents corrosifs en présence.

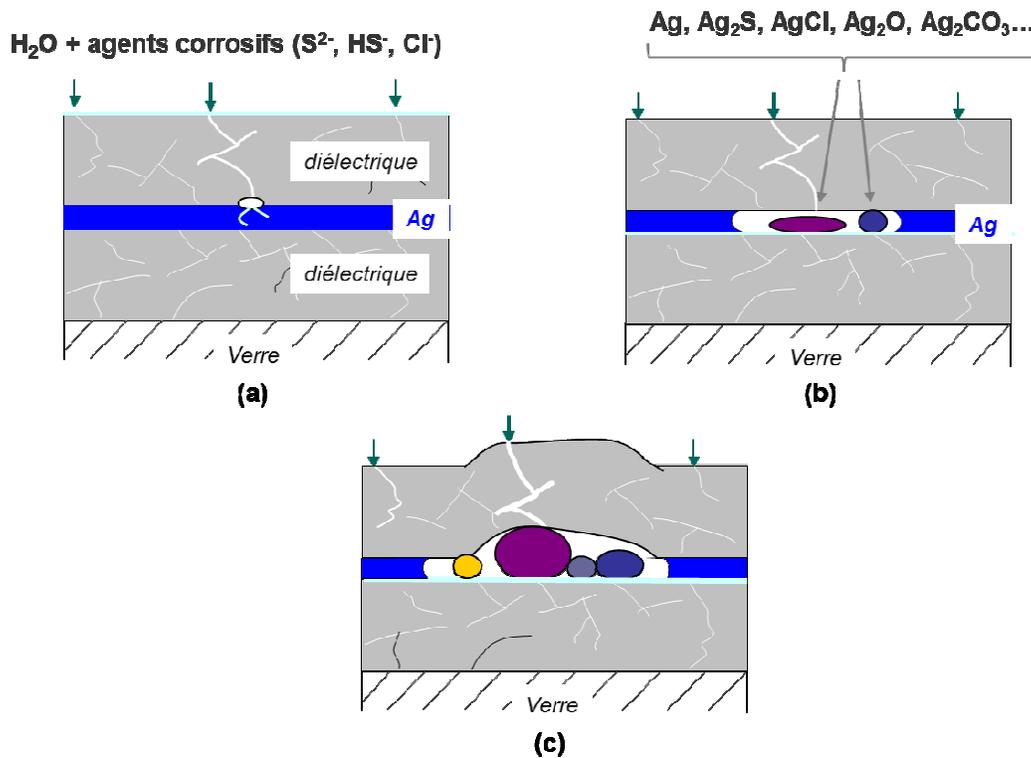
La Figure 1.13 [Durivault 2007] illustre une des hypothèses de mécanisme de corrosion proposées pour des empilements contenant une couche mince d'argent encapsulée dans des couches diélectriques.

L'humidité (quelques monocouches d'eau) et des agents corrosifs traversent les couches diélectriques supérieures par les porosités, les trous et autres défauts préexistants et atteignent la couche métallique réactive (Ag, ou alliage d'argent) pour initier la dégradation (Figure 1.13(a)). D'un

côté, l'humidité déclenche la dégradation à l'interface ZnO/Ag [Ando 1999], favorisant la migration et la restructuration de la couche d'Ag pour minimiser l'énergie interfaciale [Ross 1990], d'un autre côté, les réactions électrochimiques peuvent avoir lieu. La dissolution d'Ag en  $\text{Ag}^+$  est la probable réaction anodique (Réaction 1.8), tandis que les réactions cathodiques peuvent être la réduction de l'oxygène dissout ou des protons (Réactions 1.9), selon la concentration des espèces concernées et de l'environnement.



$\text{Ag}^+$  réagit par la suite avec les ions corrosifs, tels que  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$  et  $\text{Cl}^-$  en formant les produits de corrosion  $\text{Ag}_2\text{S}$  et  $\text{AgCl}$  (Figure 1.13(b)).



**Figure 1.13 Représentation schématique des hypothèses de mécanismes de corrosion d'un empilement où une couche mince d'argent est encapsulée entre les couches diélectriques [Durivault 2007].**

Ces auteurs [Durivault 2007] se sont également inspirés des théories sur la corrosion cavernueuse au niveau des interfaces dans l'empilement. Il est probable que la quantité d'oxygène présente dans la crevasse est rapidement consommée par la réaction cathodique (Réaction 1.9a), et la zone occluse devient le siège de la seule réaction anodique, la réaction cathodique se produisant sur le reste de la surface métallique. La seule dissolution des cations métalliques (Réaction 1.8) suffit à enrichir considérablement la caverne en  $\text{Ag}^+$ , puisque leur élimination vers l'extérieur de la caverne est très faible. Ces cations s'hydrolysent, ce qui produit une augmentation importante d'acidité. Cette augmentation de l'acidité de l'environnement favorise la dissolution d'Ag en  $\text{Ag}^+$ , ainsi que la

dissolution du ZnO en ions  $Zn^{2+}$ .

La dissolution de l'Ag se poursuivant, on a, dans la crevasse, un excès d'ions  $Ag^+$  qui ne peut être compensé que par l'électromigration des ions corrosifs ( $HS^-$ ,  $Cl^-$ ,  $OH^-$ ). Depuis la zone d'initiation de la corrosion, la propagation de la réaction va se faire par dissolution dans la crevasse, et de proche en proche, au niveau de la porosité de la surcouche, la zone est plus aérée, elle est donc propice à la réduction de l'oxygène (cathode).

La restructuration de l'Ag a diminué la force d'adhésion interfaciale entre la surcouche d'oxyde et la couche d'Ag. Les produits de corrosion possèdent (souvent) des volumes plus importants que ceux du métal initial. Par exemple (Tableau 1.3), 1 mole d'Ag occupe un volume d'environ  $1\text{ cm}^3$  qui se transforme en un volume d'environ  $2,5\text{ cm}^3$  d'AgCl ou un volume de  $1,6\text{ cm}^3$  d'Ag<sub>2</sub>S. La particularité d'un empilement étant que les couches sont confinées, les augmentations de volume des produits de corrosion induisent des contraintes mécaniques au détriment d'un bon empilement de couches nanométriques.

	Ag	Ag <sub>2</sub> O	AgO	AgCl	Ag <sub>2</sub> S
Concentration molaire volumique ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	0,097	0,062	0,06	0,039	0,059

**Tableau 1.3 Concentration molaire volumique d'Ag et ses produits de corrosion.**

En parallèle, la propagation des défauts favorise à la fois le démouillage et la dégradation des couches. L'apparition de nouvelles fissures générées par les contraintes dans la couche facilite l'entrée des ions corrosifs.

Le phénomène de corrosion des couches minces confinées contient donc à la fois des aspects mécaniques et électrochimiques.

## 1.4 Mesures actuelles contre la corrosion

Pour lutter contre la corrosion des empilements à l'argent, les produits sont stockés dans des environnements secs et bien ventilés, protégés de la pluie et de l'eau courante et des changements brutaux de température ou de niveau d'humidité\*\*. En outre, il est nécessaire de jouer sur les trois principales causes d'initiation et de propagation des phénomènes, soit : éviter la pénétration de l'eau (ajouter une couche barrière, emballer de façon spécifique et piéger l'eau), empêcher certains polluants de réagir (provoquer une réaction concurrente), améliorer la résistance à la corrosion (dopage, utilisation d'alliages).

### Couches barrières

Une couche barrière composée en  $Si_3N_4$  et/ou NiCr présente le double avantage d'une

\*\* Guidance for use Low-E Coated Glass (Saint-Gobain Glass) 2008

protection contre la pénétration de l'eau sans nuire aux performances optiques et électriques de l'empilement.

La surcouche ITO (couche d'oxyde d'indium dopée à l'étain) est une couche continue avec peu de trous et de défauts qui augmente en outre la résistance à la rayure [Choi 1999, Chen 2007].

Un empilement modèle durable a été proposé par Wolfe *et al.* [Wolfe 1995]. Il consiste en l'ajout de 2 couches très minces (< 1 nm) d'un nitrure de nickel et de chrome ( $\text{NiCrN}_x$ ) entre la couche de 120 nm d'Ag et le substrat et entre la couche externe de nitrure de silicium ( $\text{SiN}_x$ ) de 10 nm et la couche mince d'argent. Le paradoxe est que cette couche est probablement non continue, formée d'îlots mais essentielle pour améliorer la durabilité chimique du miroir ainsi formé. Chu *et al.* [Chu 2006] ont étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) une partie de cet empilement (l'assemblage  $\text{SiN}_x$  (100 nm)/ $\text{NiCrN}_x$  (de 0 à 0,4 nm)/Ag (120 nm)) et ont constaté que pour une épaisseur de seulement 0,3 nm, la couche intermédiaire de  $\text{NiCrN}_x$  diminuait la porosité du nitrure de silicium et améliorait significativement la résistance à la corrosion de l'empilement.

Un autre groupe a travaillé sur une surcouche (TSO) d'oxyde d'étain et de silicium ( $\text{Sn}_{50}\text{-Si}_{50}$ ) de 5 nm, utilisée dans le système TSO/oxyde d'aluminium et de zinc (AZO)/Ag(Pd)/AZO. Les résultats montrent que la surcouche TSO participe à la stabilisation des propriétés optiques et améliore la résistance mécanique de l'empilement [Ando 2000].

#### Protection polymère / polluants

Une solution, déjà commercialisée, est d'emballer les verres à basse émissivité dans un film plastique, en présence d'agents desséchants. Il existe une solution commerciale qui consiste à emballer les verres avec films de polymère contenant du cuivre (Company Intercept Technology), le cuivre réagissant préférentiellement (anode sacrificielle) avec certains ions corrosifs, comme les chlorures, le soufre. Mais le coût de cette solution est élevé ( $\sim 0,5 \text{ €/m}^2$ ).

#### Dopages / alliages

La résistance à la corrosion de l'Ag peut être améliorée en alliant l'argent à d'autres métaux ou éléments d'alliages.

L'ajout de Ti (0,5% en masse) dans l'Ag a permis d'éviter l'agglomération de l'argent [Chen 2007] dans un empilement multicouche ITO/Ag(Ti). Cette amélioration a été attribuée à la valeur de l'enthalpie de mélange d'Ag-Ti, négative, indiquant que la formation de liaisons Ag-Ti était plus favorable que celles d'Ag-Ag, évitant la migration des atomes d'argent.

L'ajout de Pd à l'Ag, dans un système TSO/AZO/Ag-Pd/AZO [Ando 2000] ou ITO/Ag-Pd/ITO [Jung 2003], permet d'inhiber la migration de l'Ag. Jung *et al.* ont également fait des mesures avec des alliages Ag-Au et Ag-Cu : si les systèmes ITO/alliage/ITO présentent une meilleure transmittance et de meilleures durabilité et stabilité thermique que ITO/Ag/ITO, en revanche leur résistivité est légèrement plus élevée ( $4,3 \cdot 10^{-5}$  vs  $3,4 \cdot 10^{-5} \text{ p}/\Omega \cdot \text{cm}$ ) [Jung 2003], ce qui fait perdre un peu des bonnes propriétés électriques de l'empilement, lorsqu'elles sont souhaitées.

Doriot-Werlé *et al.* proposent une autre explication sur le rôle bénéfique de l'effet d'alliage de

l'argent [Doriot-Werlé 2006] : tout en présentant une apparence optique identique à celle que l'argent pur, Pd (allié à 32 at% avec l'Ag), s'oxyde spontanément en surface en PdO, dans une fine couche d'oxyde continue et protectrice. Ce serait alors PdO qui jouerait un rôle protecteur. Cependant, le Pd fait partie des métaux nobles dont le coût est élevé, par ailleurs si les alliages Ag-Pd produisent Ag<sub>2</sub>S dans un environnement riche en sulfure, ils produisent PdCl<sub>2</sub> (et AgCl) dans un environnement riche en chlore [Haque 1982], introduisant des produits de corrosion du palladium.

La question de la cristallisation de l'argent est également discutée dans les données publiées sur la réactivité de l'argent [Ando 1999]. On a pu montrer qu'une couche d'argent bien cristallisée était plus stable qu'une couche amorphe lors d'un séjour en milieu humide.

## 1.5 Stratégie de l'étude

Le but principal de la thèse est d'identifier les premières étapes de la corrosion de couches ultra-minces d'Ag, incorporées dans un empilement basse émissivité.

Nous avons en particulier choisi de suivre la corrosion de l'argent *in situ*, en temps réel, en milieu liquide, sous contrôle du potentiel, et d'obtenir des informations cinétiques, chimiques et structurales, à une échelle fine. À notre connaissance, il n'existe pas de telles études, *in situ*, sur les aspects chimiques et structuraux, focalisées sur les empilements basse émissivité.

Dans cette thèse, nous avons retenu un empilement modèle simplifié : Ag (de 10 à quelques centaines de nanomètres) / Ti (15 nm) / SiO<sub>2</sub> (quartz ou wafer de Si). Les couches d'argent et de titane ont été déposées par pulvérisation magnétron. Nous décrivons l'élaboration de ces systèmes et les caractérisations chimiques, morphologiques et structurales de ces empilements dans le Chapitre 2. En ce qui concerne la réactivité des systèmes, nous avons tout d'abord vérifié le comportement électrochimique de l'argent en couche ultra-mince à pH 13 par voltammétrie cyclique (CV), afin de le comparer à celui de l'Ag massif dans les mêmes milieux. Sachant qu'une couche mince d'un matériau diffère de son état massif par son épaisseur limitée, dans une couche mince, les effets liés aux surfaces et aux interfaces peuvent être prépondérants par rapport au matériau à l'état massif. Quelques études ont été également menées en milieu chloruré, à pH 13 (Chapitre 2).

Toutes les réactions étudiées ensuite l'ont été en milieu très basique (pH 13), sulfuré par dissolution de Na<sub>2</sub>S (à pH 13, c'est l'espèce HS<sup>-</sup> qui est stable, ce qui évite la formation d'H<sub>2</sub>S toxique).

Trois aspects ont été particulièrement étudiés, en parallèle, après réaction des échantillons dans des gammes de potentiel choisies selon les phénomènes que nous voulions étudier :

- Les modifications structurales induites par l'adsorption du soufre en surface de l'argent (EC-STM), étape précurseur de la formation de sulfure d'argent (Chapitre 3). Nous avons travaillé à la fois sur monocristal d'argent (Ag(111)) et couche mince d'Ag, modèle des couches structurées d'argent qui possèdent majoritairement cette orientation cristallographique.
- Les cinétiques et la physico-chimie de la croissance d'Ag<sub>2</sub>S à partir de couches minces ou ultra-minces d'argent (E-QCM *in situ*, XPS et ToF-SIMS) (Chapitre 4).

## **Chapitre 2 Elaboration et caractérisation des systèmes d'étude par pulvérisation cathodique magnétron**

Dans ce chapitre, nous présentons, dans un premier temps, l'élaboration des systèmes d'étude, consistant en des empilements modèles des systèmes réels, restreints à l'empilement Ag/Ti/quartz ou wafer de Si, préparés par pulvérisation cathodique magnétron. Les morphologies des couches d'argent ont été analysées par microscopie à champ proche (AFM), immédiatement après dépôt et après traitement thermique. Dans un deuxième temps, les caractérisations structurale (DRX et MET) et chimiques des surfaces et interfaces (XPS et ToF-SIMS) sont décrites. L'étude du comportement électrochimique des empilements, réalisée en solution aqueuse basique et chlorurée, est présentée dans une troisième partie, ces résultats permettant de valider notre système d'étude de couches minces à l'argent.

## 2.1 Elaboration des systèmes d'étude par pulvérisation cathodique magnétron

La technique de pulvérisation cathodique magnétron a été utilisée dans nos études pour la préparation des échantillons. La ligne utilisée (LINA 350, Alcatel®) peut contenir jusqu'à 9 cibles. Le dépôt se fait sur un plateau qui défile horizontalement sous les cibles sélectionnées. Avant chaque dépôt, une pré-pulvérisation de la cible est effectuée afin de retirer les éventuelles contaminations à la surface des cibles et pour que la pulvérisation s'effectue dans un régime permanent de fonctionnement, à température constante.

À Saint-Gobain Recherche (SGR), les conditions de dépôt sont bien maîtrisées et elles permettent d'obtenir des échantillons homogènes avec une épaisseur précise, et des propriétés optiques optimisées. Pour chaque cible utilisée, un étalonnage de l'épaisseur est réalisé sur une couche de 50 ou 100 nm d'épaisseur, en fonction de la vitesse de défilement, pour les paramètres de pulvérisation utilisés (pression, puissance). L'épaisseur de la couche est mesurée à l'aide d'un profilomètre (Dektak®).

Les métaux nobles, tels que l'or et l'argent, ont une faible mouillabilité sur oxydes [Chatain 1988, Campbell 1997]. Ce faible mouillage est dû au faible transfert de charge du métal vers l'oxyde [Johnson 1982]. L'adhésion entre les métaux nobles et un oxyde peut être cependant améliorée par le dépôt d'une sous-couche de métaux de transition, dont le titane [Nicholas 1980, Zhang 1997, Paulasto 1998]. Le titane, ayant une bonne capacité d'adhésion avec l'oxyde de silicium, est fréquemment utilisé en couche d'adhésion [Williams 2003]. Nous avons déposé une sous-couche de titane entre la couche d'argent et substrat, dont la surface est composée de SiO<sub>2</sub> (cas du wafer et du quartz).

Un des deux substrats choisis pour nos dépôts est un wafer de Si, fourni par Maxtek-Inficon®, d'épaisseur  $280 \pm 25 \mu\text{m}$ , de diamètre  $50,8 \pm 0,3 \text{ mm}$  et dont la résistivité est garantie entre 1-20  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Ces échantillons (wafers) sont nettoyés systématiquement avec de l'acétone et ensuite avec de l'isopropanol, dans un bain à ultra-sons, puis séchés sous flux d'azote. Les cristaux de quartz, nécessaires pour effectuer les mesures par microbalance à quartz électrochimique (EQCM) présentées au Chapitre 4, sont décrits en détail au § 2.2. Ces deux substrats ont été choisis pour répondre aux différents besoins des expériences. Les mesures de microscopie à effet tunnel *in situ* sous contrôle électrochimique (EC-STM), présentées au Chapitre 3, ont été réalisées sur des dépôts préparés sur wafers de silicium, qui peuvent être facilement coupés à la dimension souhaitée. Si les mesures par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) se font plus facilement sur des substrats conducteurs (ici wafers de silicium), des systèmes de compensation de charge permettent cependant de travailler également avec les substrats isolants (ici quartz).

Dans cette partie, nous allons présenter l'analyse morphologique des couches d'argent, de différentes épaisseurs, déposées sur wafers de silicium. Les mesures ont été réalisées par microscopie à force atomique (AFM), avant et après traitements thermiques. Les images obtenues par AFM nous permettent de contrôler la qualité morphologique des dépôts dès leur réalisation.

Il est connu que le mode de germination et croissance des couches est affecté par l'énergie

des ions qui arrivent sur le substrat du point de vue cinétique et le type du substrat du point de vue thermodynamique. Les données publiées [Lazarri 2001] indiquent que le mode de croissance des couches d'argent sur titane correspond au mode Volmer-Weber (détaillé en Annexe 2-1), où la formation d'îlots tridimensionnels commence dès le dépôt des premiers atomes par le fait que l'énergie d'interaction (cohésion) entre ces atomes déposés est plus forte que celle (adhésion) entre les atomes déposés et les atomes de la surface [Reichelt 1988]. Lorsque le temps de dépôt augmente, les îlots coalescent afin de former des îlots plus larges. C'est ainsi que la taille des grains et la rugosité de la surface augmentent lorsque l'épaisseur du dépôt augmente.

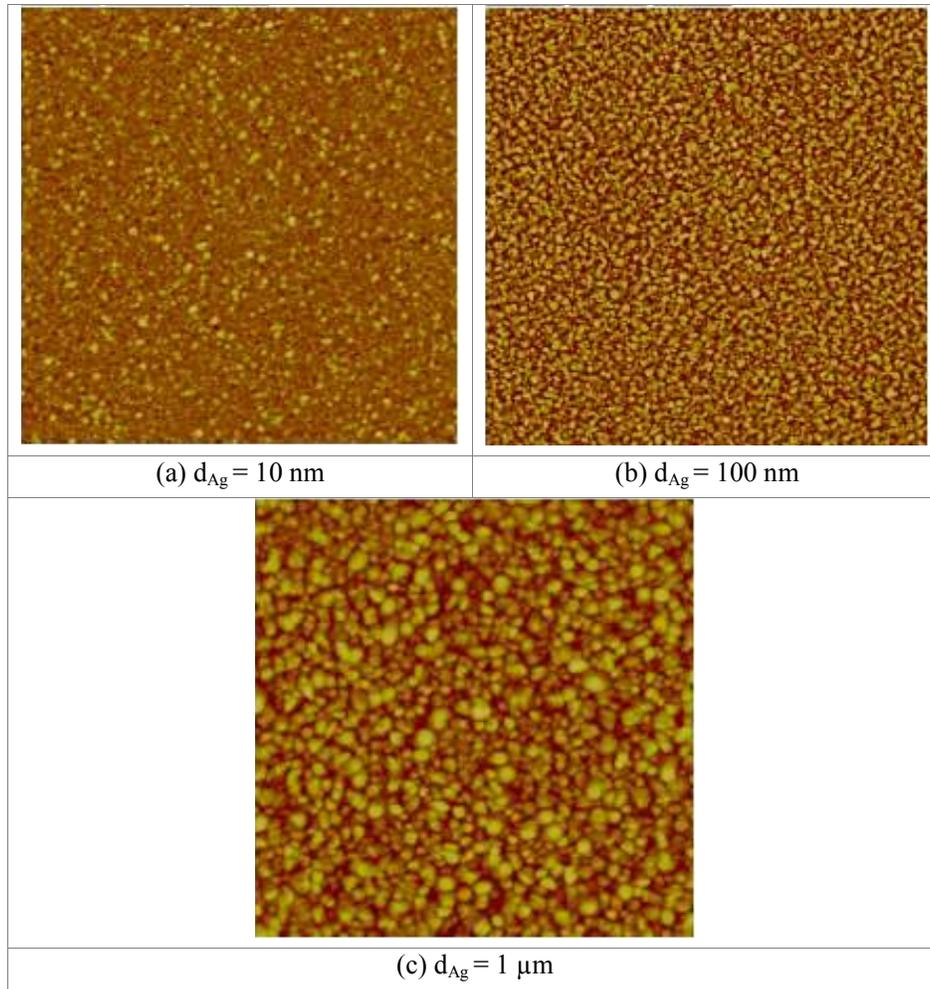
La variation du temps de dépôt (et donc de l'épaisseur des couches) a pour but de modifier la morphologie des couches : la taille des grains et la rugosité de surface peuvent influencer significativement la réactivité chimique en conditions de corrosion [Li 2006, Taleb 2011].

L'élaboration d'une couche d'argent d'un micromètre d'épaisseur a été réalisée pour l'étude EC-STM (cf. Chapitre 3). Une fois élaborée, nous avons cherché à la modifier du point de vue morphologique, par traitements thermiques, pour obtenir des terrasses de dimensions telles que l'on puisse les examiner, si possible, à l'échelle atomique. Au cours de la mesure d'EC-STM en mode courant constant, une pointe métallique s'approche à moins d'un nanomètre de la surface afin de collecter le courant tunnel qui est extrêmement faible. Ainsi, si la pointe rencontre un trou, la valeur du courant tunnel peut varier d'un facteur 100 ou 1000. Si la surface présente un relief plus important que la distance pointe-surface, au cours du balayage, la pointe viendra heurter ce relief et se brisera inévitablement. Etant donné que les dimensions des zones à imager par STM vont de 10 à 300 nm, parfois jusqu'à 1  $\mu\text{m}$ , nous souhaitons donc avoir des couches d'argent dont l'extrême surface répond à deux critères : des grains d'argent le plus large possible (coalescence d'îlots jusqu'à constituer une couche métallique continue) et une rugosité la plus faible possible.

Les traitements des images ont été réalisés à l'aide des programmes commerciaux Nanoscope<sup>®</sup> et Gwyddion<sup>®</sup>.

### **2.1.1 Couches d'argent de 10 nm à 1 $\mu\text{m}$ d'épaisseur**

Les dépôts des couches d'argent d'épaisseur de 10, 100 nm et 1  $\mu\text{m}$  ont été réalisés dans des conditions préalablement optimisées par SGR : gaz d'argon à une pression résiduelle de 0,8 Pa pendant le dépôt, puissance de la décharge magnétron de 210 W. Les images AFM de ces dépôts sont présentées en Figure 2.1.



**Figure 2.1** Images AFM de dépôts d'argent de différentes épaisseurs sur wafer de Si: (a)  $d_{Ag} = 10 \text{ nm}$ , échelle en  $z = 20 \text{ nm}$  ; (b)  $d_{Ag} = 100 \text{ nm}$ , échelle en  $z = 20 \text{ nm}$  ; et (c)  $d_{Ag} = 1 \mu\text{m}$ , échelle en  $z = 50 \text{ nm}$ .  $x = y = 5 \mu\text{m}$ .

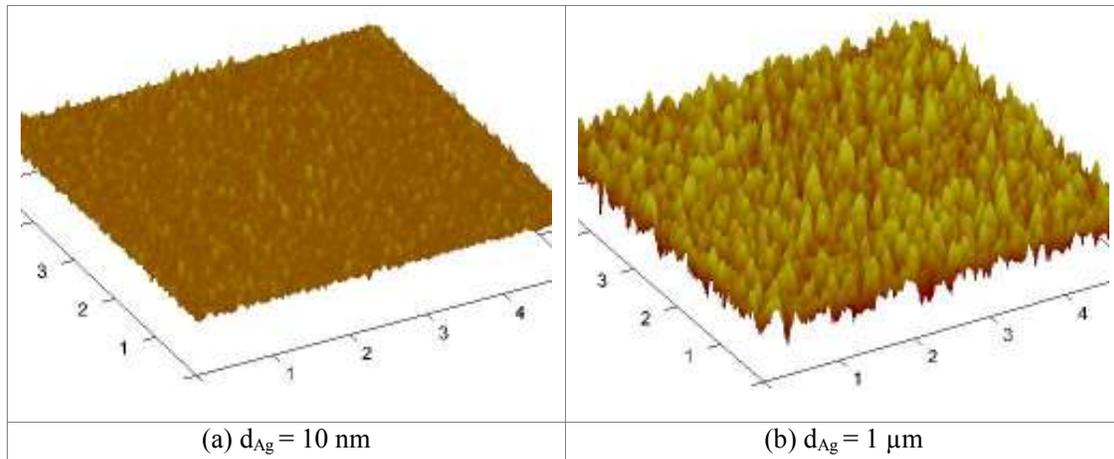
Une augmentation de la taille moyenne des grains peut être observée avec l'épaisseur des couches. La taille moyenne des grains (à différencier de la taille réelle des grains) a été étudiée pour les trois épaisseurs des couches d'argent métallique. Les valeurs ont été obtenues en marquant les grains par segmentation (grâce au programme commercial Gwyddion<sup>®</sup>) sur les images AFM de dimension  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . Les tailles moyennes des grains mesurées sont de 24 (dépôt de 10 nm), 42 (dépôt de 100 nm) et 73 nm (dépôt de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur).

La rugosité de la surface, que nous avons choisi d'exprimer avec le paramètre  $\sigma_{RMS}$ , (RMS pour Root Mean Square) ou rugosité quadratique, a été comparée à partir d'images de dimension  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  (Tableau 2.1). Nous avons opté pour la rugosité RMS car elle correspond à une description statistique de la dimension verticale de la surface (écart-type de la distribution des hauteurs) et sert de base pour les autres expressions mathématiques de la rugosité.

Épaisseur des couches	$\sigma_{\text{RMS}}$ (nm) 5 x 5 $\mu\text{m}^2$
10 nm	1,1
100 nm	2,6
1 $\mu\text{m}$	4,7

**Tableau 2.1 Rugosité RMS de dépôts d'argent.**

Pour illustrer les données précédentes sur la topographie de la surface, des représentations 3D de la surface des couches d'épaisseur 10 nm et 1  $\mu\text{m}$ , reconstituées à partir des mesures par AFM, sont présentées sur la Figure 2.2. Quand l'épaisseur de la couche est faible (10 nm), la rugosité est faible; tandis que lorsque l'épaisseur de la couche est élevée (1  $\mu\text{m}$ ), la rugosité est plus importante. La rugosité augmente avec l'augmentation de l'épaisseur du dépôt. Cette observation est en accord avec celles trouvées dans la littérature [Kapaklis 2006, Polop 2007]. Par ailleurs, cet effet a été observé pour les couches polycristallines mais également pour les couches épitaxiées [Poulopoulos 1999, Salvadori 2003].



**Figure 2.2 Représentations 3D des images AFM de dépôts d'argent (rotation 30°, projection à 60°). (a) Ag 10 nm ; (b) Ag 1  $\mu\text{m}$ . échelle en z = 30 nm. x = y = 5  $\mu\text{m}$ .**

En effet, à température ambiante (293 K) et sous faible pression d'argon (quelques dizaine de Pa), les couches minces métalliques déposées présentent une structure colonnaire, les colonnes étant séparées par des espaces vides, qui correspond à la Zone 1 du modèle Thornton [Thornton 1974, détaillé en Annexe 2-1]. C'est la raison pour laquelle les couches analysées par AFM présentent une structure granulaire en surface. La Figure 2.2 a mis en évidence la croissance colonnaire des couches d'argent.

### 2.1.2 Traitement thermique

Le traitement thermique (autrement dit le recuit) a une forte influence sur les propriétés électriques et optiques [Jung 2003] et sur la morphologie [Polop 2007] des couches d'argent. Il peut

fournir de l'énergie à la surface afin d'augmenter la mobilité des adatoms de surface. Cela peut impliquer alors une certaine « guérison » de la rugosité, qui se traduit par l'augmentation des tailles des grains des couches déposées [Reichelt 1988]. Les différents traitements thermiques ont été réalisés dans cet objectif et sont présentés successivement par la suite : recuits sous vide et dépôts à chaud.

### Recuits sous vide

Nous avons choisi d'étudier l'effet des recuits sous vide avec les dépôts d'argent de 100 nm d'épaisseur, réalisés à température ambiante. Ces dépôts présentent une taille moyenne de grains relativement grande (42 nm) et une rugosité relativement faible ( $\sigma_{\text{RMS}} = 2,6$  nm) avant le traitement thermique. Nous présentons, en Figure 2.3, les images AFM d'une série de traitements de recuit à 200°C, sous une pression résiduelle de  $10^{-5}$  Pa, en variant le temps de recuit (1, 2 et 14 h). Nous en avons, d'une part, repéré les grains de plus grande dimension (sans faire de comptage statistique) et d'autre part, estimé la rugosité moyenne.

La Figure 2.3(a) montre que des grains plus larges ont été obtenus, comme par exemple, un grain de 600 nm de large (hauteur 6 nm), dont le profil est indiqué à côté de l'image de microscopie en Figure 2.3(a)) par rapport à ceux de la couche non recuite (Figure 2.1(b)). On peut en déduire que le recuit pendant 1 h a permis ici une certaine reconstruction de la surface grâce à la diffusion des atomes de surface. Cependant, la rugosité moyenne a augmenté de 2,6 nm à 3,5 nm, probablement à cause de la présence de facettes accidentées. Des images STM de cette surface ont pu être obtenues, en solution de NaOH 0,1 M (cf. § 3.4.1). En conclusion de cette série de recuits, si on peut obtenir, localement, des terrasses de dimension plus importante par rapport à la surface non recuite, cette morphologie n'a pas été obtenue de manière systématique (pour des recuits dans des conditions identiques).

Quand on augmente la durée de recuit à 2 h, on observe toujours des grains larges (par exemple de 280 nm) et d'une hauteur plus élevée, le grain pointé en Figure 2.3(b), de 280 nm, a une hauteur 25 nm. Dans le cas d'une durée de recuit de 14 h (Figure 2.3(c)), des grains d'argent de 400 nm ont été observés de hauteur encore plus élevée (~ 110 nm).

La rugosité moyenne de surface ( $\sigma_{\text{RMS}}$ ), mesurée sur une zone de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  pour des couches de 100 nm d'argent recuites 1, 2 et 14 h à 200°C, augmente à 3,5, 4,4 et 20,8 nm respectivement (Figure 2.3), ce qui va à l'encontre de ce qui était souhaité initialement. Dans le cas d'un recuit de 14 h, d'un point de vue qualitatif, on observe un ternissement de la surface : la réflexion de la lumière visible est passée d'un mode spéculaire à un mode diffus, à cause de l'augmentation combinée de la taille des grains et de la rugosité moyenne.

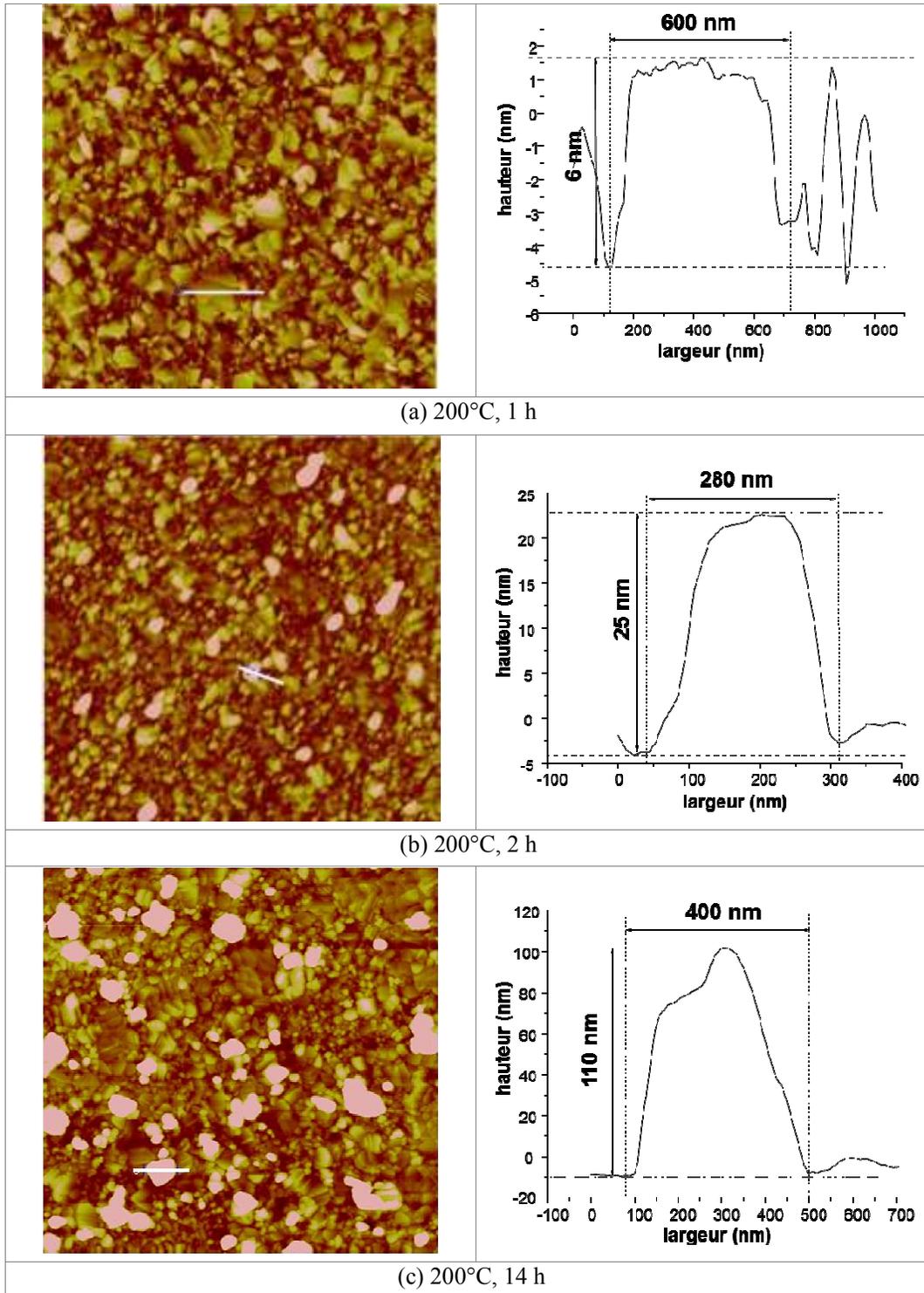


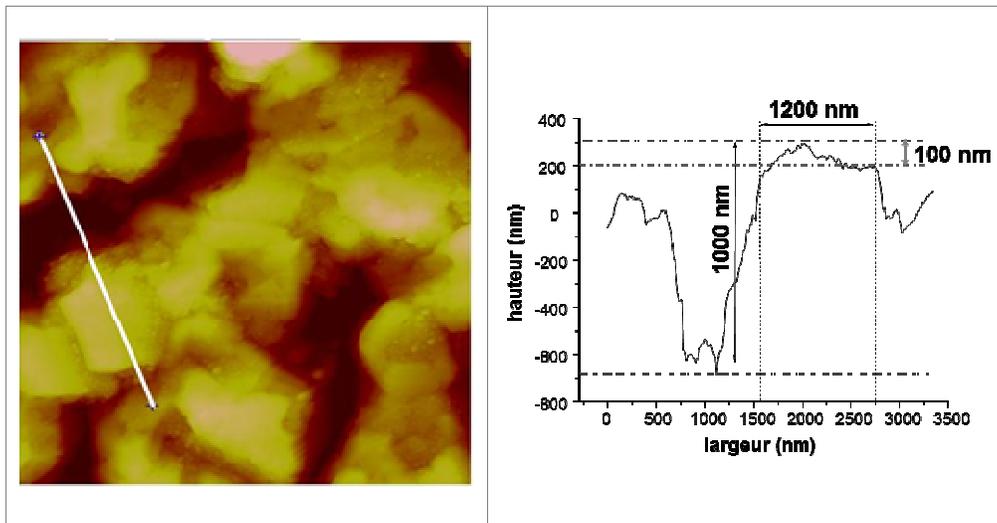
Figure 2.3 Images AFM d'un dépôt d'argent de 100 nm sur wafer de Si, et profils choisis aléatoirement sur un grain, recuit à 200°C pendant (a) 1 h, échelle en  $z = 20$  nm,  $\sigma_{RMS} = 3,5$  nm ; (b) 2 h, échelle en  $z = 20$  nm,  $\sigma_{RMS} = 4,4$  nm ; et (c) 14 h, échelle en  $z = 50$  nm,  $\sigma_{RMS} = 20,8$  nm.  $x = y = 5 \mu\text{m}$ .

Ces expériences de recuit permettent la diffusion des atomes d'argent à la surface et

favorisent les restructurations, mais le résultat n'est pas suffisant pour une étude ultérieure par STM.

Dépôt à chaud à 500°C (sous vide)

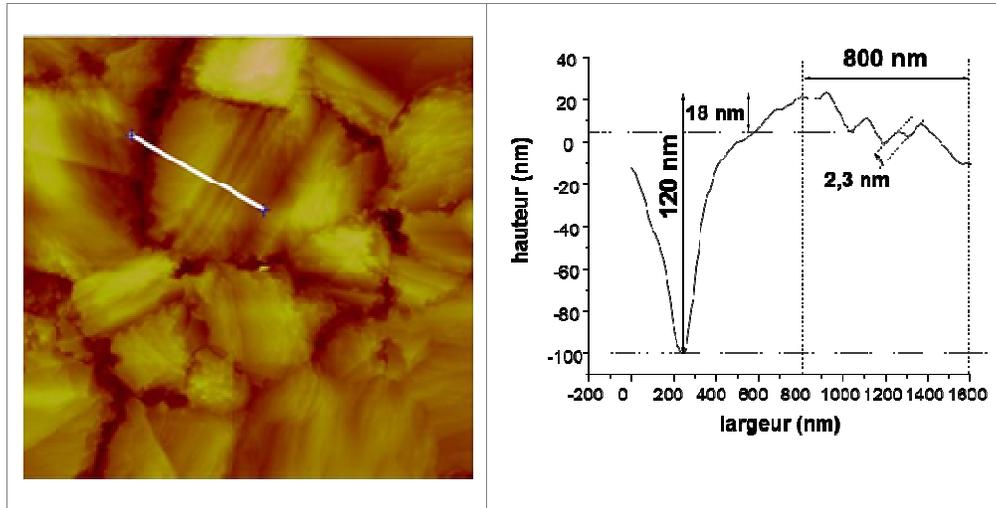
Le recuit pendant le dépôt, autrement dit, le dépôt à chaud, a été effectué à 500°C sur un échantillon d'argent de 1 µm d'épaisseur, sous une pression de 10<sup>-5</sup> Pa. La Figure 2.4 présente une surface facettée. La coalescence des grains d'argent en larges terrasses a été observée. D'après le modèle de Thornton [Thornton 1974, décrit en Annexe 2-1], dans ces conditions expérimentales, nous nous trouvons dans la Zone 2 où la mobilité atomique est très élevée et les migrations des joints de grain sont possibles. En revanche, comme dans le paragraphe précédent, la rugosité de la surface augmente significativement ( $\sigma_{RMS} = 204$  nm). La profondeur dans les joints de grains peut atteindre 1000 nm et, au voisinage de ce joint de grain, on mesure une variation de hauteur, sur une large plage de 1200 nm, d'environ 100 nm. Donc, cette surface n'est pas non plus convenable pour des mesures STM pour lesquelles on rechercherait une excellent résolution latérale.



**Figure 2.4** Image AFM d'un dépôt d'argent de 1 µm d'épaisseur, déposé à 500°C et profil choisi aléatoirement, échelle en z = 1 µm,  $\sigma_{RMS} = 204$  nm. x = y = 5 µm.

Dépôt à T<sub>amb</sub> et recuit à 500°C (sous vide)

Jusqu'à présent, nous avons présenté des essais réalisés pour avoir des grains larges par l'augmentation du temps de dépôt (et donc de l'épaisseur des couches) et le traitement thermique. Le dernier cas présenté ici correspond à un dépôt d'argent de 1 µm d'épaisseur, déposé à température ambiante, suivi d'un recuit à 500°C sous une pression de 10<sup>-5</sup> Pa. La Figure 2.5 présente la surface obtenue dans ces conditions expérimentales.



**Figure 2.5** Image AFM d'un dépôt d'argent de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, déposé à  $T_{\text{amb}}$  suivi d'un recuit à 500°C pendant 1 h et profil choisi aléatoirement, échelle en  $z = 200$  nm.  $\sigma_{\text{RMS}} = 22,9$  nm.  $x = y = 5$   $\mu\text{m}$ .

Cette fois-ci, la structure granulaire a disparu, à la place, les grains ont coalescé en formant de larges terrasses (par exemple, la terrasse de 800 nm indiquée en Figure 2.5). Dans certaines régions, des marches de quelques nanomètres ont été détectées. Cependant, la profondeur dans les joints de grains peut atteindre 120 nm. L'idéal, pour des mesures locales de STM, est d'avoir une surface avec des marches monoatomiques, ou sinon d'éviter des dénivélés trop importants en  $z$  pour ne pas abîmer la pointe. Des mesures STM en solution  $\text{Na}_2\text{S}$  1 mM (pH 13) ont été réalisées sur cet échantillon, et les plus belles terrasses, séparées par des marches monoatomiques ( $d_{\text{Ag-Ag}} = 0,236$  nm), ont été observées (cf. § 3.4.2), mais la résolution à l'échelle atomique n'a pas été obtenue.

## 2.2 Caractérisation des couches

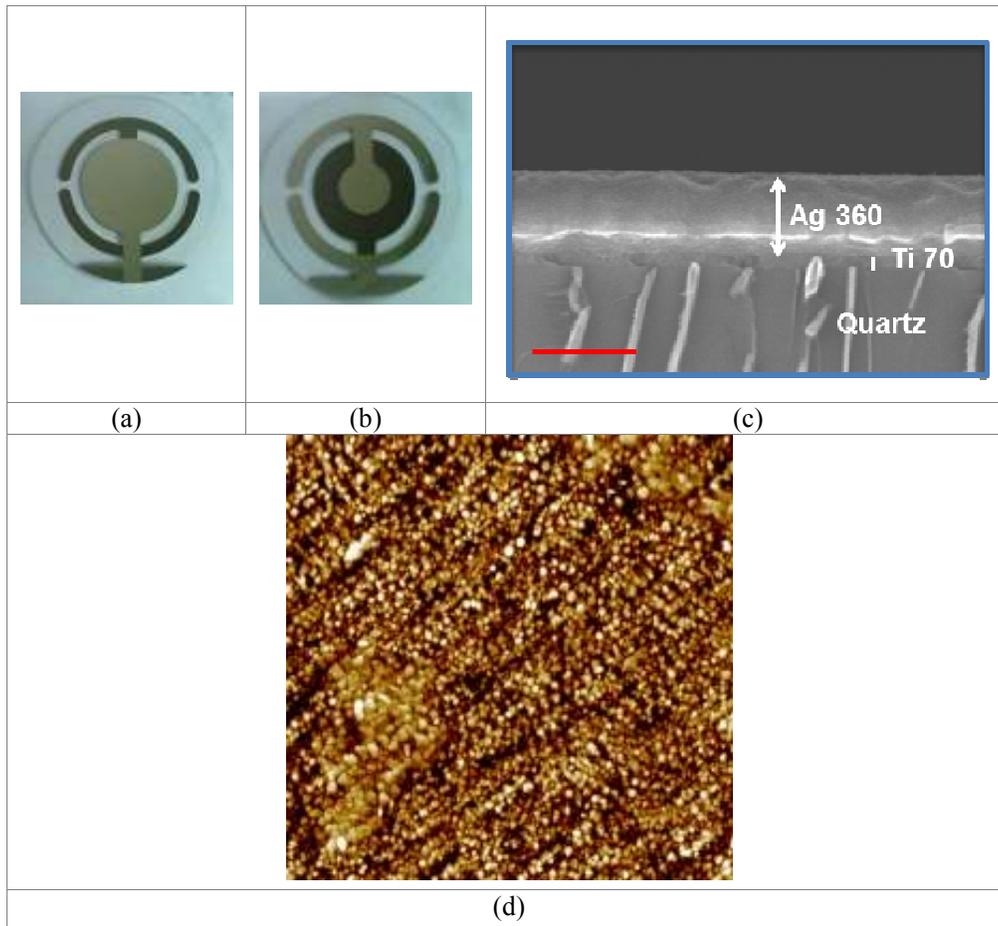
Dans cette partie, la structure cristalline des couches d'argent et les propriétés chimiques des surfaces et interfaces ont été caractérisées. Le comportement électrochimique des couches déposées à SGR a été étudié, dans un premier temps, dans  $\text{NaOH}$  0,1 M et comparé à celui de couches plus épaisses d'argent déposées sur quartz, fournies par Maxtek-Inficon®; ces couches commerciales ont servi de référence dans nos études. Dans un deuxième temps, le comportement électrochimique des couches d'argent a été étudié dans  $\text{NaOH}$  0,1 M/ $\text{NaCl}$ ,  $\text{Cl}^-$  étant l'un des agents corrosifs de l'argent.

Les cristaux de quartz sont de fines lames de quartz polies (5 MHz, coupe AT, diamètre 2,54 cm, épaisseur 333  $\mu\text{m}$ ), sur les faces desquelles sont déposées des électrodes métalliques par évaporation sous vide secondaire.

Dans le cas des échantillons commerciaux, l'électrode métallique sur la face avant du cristal (Figure 2.6(a)) est une couche d'argent déposée sur une sous-couche d'accrochage de titane, elle-même déposée sur quartz; elle possède une surface de 1,37  $\text{cm}^2$ . En face arrière (Figure 2.6(b)), la surface de l'électrode métallique (Ag déposé sur Ti) est de 0,34  $\text{cm}^2$ ; cette surface correspond à la surface active du quartz puisque le champ électrique est maximal au niveau du recouvrement des deux électrodes. L'épaisseur de ces couches commerciales d'argent est ajustée par le fournisseur afin

d'obtenir la fréquence de vibration nominale désirée ; elle a été mesurée à 360 nm, par microscopie électronique à balayage (MEB) à SGR (Figure 2.6(c)). La même analyse MEB a également permis d'évaluer l'épaisseur de la sous-couche d'accrochage de titane, égale à 70 nm (Figure 2.6(c)).

La surface d'électrode d'argent (face avant du cristal) a été analysée par AFM (Figure 2.6(d)) : une structure granulaire est observée. En comparant avec les dépôts réalisés au § 2.1, les traces du polissage sont très marquées sur ce dépôt. La taille moyenne des grains est de 44 nm pour une image de taille 1 x 1  $\mu\text{m}^2$ , proche de celle mesurée pour le dépôt de 100 nm.



**Figure 2.6** (a) Faces avant (électrode d'argent) et (b) arrière d'un cristal de quartz de microbalance commercial (Maxtek-Inficon<sup>®</sup>) ; (c) Image MEB d'un cristal de quartz de microbalance commercial (Maxtek-Inficon<sup>®</sup>), la barre d'échelle indiquée sur l'image correspond à 500 nm ; (d) Image AFM de la surface de l'électrode d'argent d'un cristal de quartz de microbalance commercial (Maxtek-Inficon<sup>®</sup>), rugosité  $\sigma_{\text{Rms}} = 18 \text{ nm}$ , échelle en  $z = 70 \text{ nm}$ ,  $x = y = 5 \mu\text{m}$ .

Afin de préparer nos échantillons à SGR, nous nous sommes fournis en cristaux de quartz, nus en face avant, et avec une électrode d'argent déposée en face arrière, auprès de Maxtek-Inficon<sup>®</sup>. Afin de déposer les électrodes d'Ag en face avant avec les mêmes découpe et aire de métal (1,37  $\text{cm}^2$ ) que les couches commerciales, un masque a été fabriqué.

Par la suite, les échantillons seront désignés en précisant l'épaisseur de la couche d'argent ;

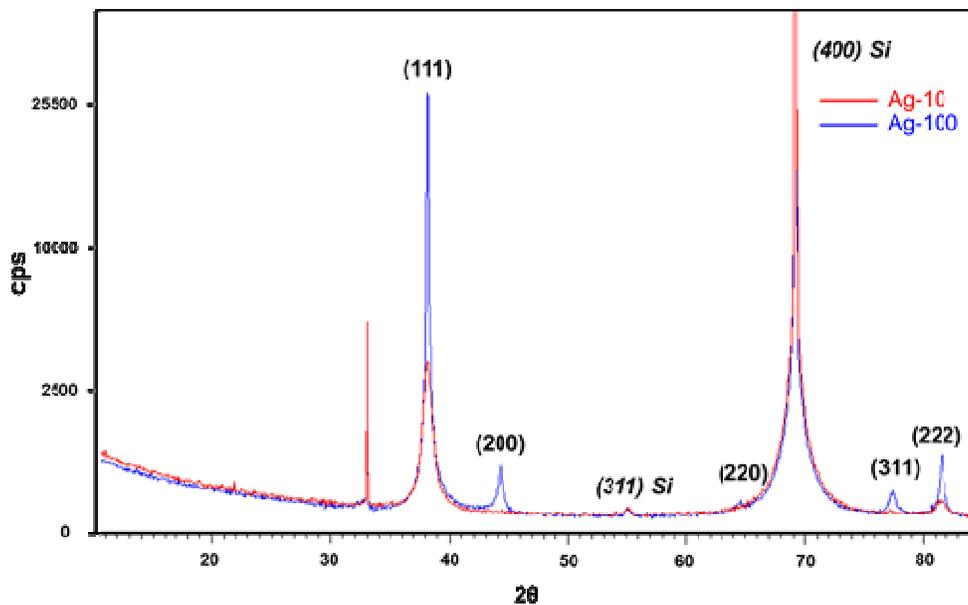
par exemple, Ag-360 signifie une couche d'argent de 360 nm d'épaisseur. Lors de nos études, trois échantillons listés ci-dessous ont été étudiés (Tableau 2.2).

Echantillon	Origine	Structure de l'empilement
Ag-360	Maxtek-Inficon <sup>®</sup>	Ag (360 nm) / Ti (70 nm) / quartz
Ag-100	SGR	Ag (100 nm) / Ti (15 nm) / quartz (ou wafer de Si)
Ag-10	SGR	Ag (10 nm) / Ti (15 nm) / quartz (ou wafer de Si)

**Tableau 2.2 Désignation choisie pour les échantillons de couches d'argent déposées sur cristaux de quartz ou wafers de Si. Le dépôt intermédiaire de Ti sert de sous-couche d'accrochage.**

### 2.2.1 Structure des couches par Diffraction de Rayons X (DRX) et Microscopie Électronique en Transmission (MET)

Les mesures DRX sont effectuées sur Ag-10 et Ag-100 avec un diffractomètre  $\theta$ - $2\theta$  (PANalytical X'Pert PRO) ayant une radiation  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Les substrats sont des wafers de Si. Les diagrammes enregistrés entre  $10^\circ$  et  $85^\circ$  par pas de  $0,020^\circ$  sont présentés sur la Figure 2.7.



**Figure 2.7 Diffractogrammes DRX des échantillons Ag-10 (rouge) et Ag-100 (bleu).**

Les diffractogrammes DRX des dépôts Ag-10 et Ag-100 (sans traitement thermique), montrent que les couches minces sont bien cristallisées. Ces dépôts présentent une orientation préférentielle (111) ( $2\theta = 38^\circ$ ). Ce résultat est cohérent avec la structure cubique face centrée (cfc) de l'argent puisque d'un point de vue thermodynamique, l'orientation préférentielle d'une couche correspond à celle des plans cristallins possédant l'énergie de surface la plus faible (et aussi la densité de surface la plus élevée). On distingue également un pic de diffraction à  $2\theta = 81^\circ$ , correspondant à l'orientation (222) à la fois pour la couche Ag-100 mais également pour Ag-10. Le dépôt Ag-100 présente en outre 2 raies supplémentaires, à  $2\theta = 44^\circ$  (orientation (200)) et à  $2\theta = 78^\circ$  (l'orientation

(311)).

Les mesures n'ayant pas été réalisées en angle rasant, on détecte également les raies du substrat de silicium. La raie (002) de la sous-couche Ti [Gavoille 2009] contribuerait au pic situé à  $2\theta = 38^\circ$ . On peut donc conclure à une texturation des dépôts.

Nous avons déterminé la taille moyenne des cristallites d'argent à partir de la formule de Scherrer (calculs détaillés en Annexe 2-3), à partir des largeurs à mi-hauteur des raies. Les valeurs sont indiquées dans le Tableau 2.3, ainsi que les orientations.

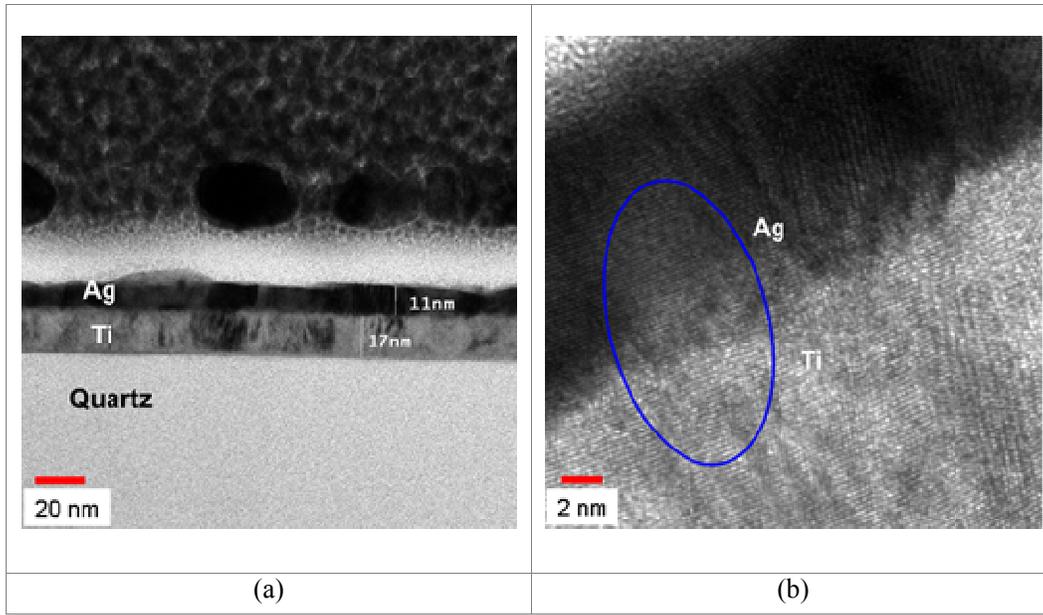
	Taille moyenne des cristallites d'argent	Orientation
<b>Ag-10</b>	11 nm	(111)
<b>Ag-100</b>	39 nm	(111) (200)

**Tableau 2.3 Comparaison des tailles de cohérence moyenne des domaines entre Ag-10 et Ag-100.**

On constate que, pour le dépôt Ag-10, la taille moyenne est inférieure à celle des cristallites du dépôt Ag-100. La taille des cristallites augmente donc avec l'épaisseur du dépôt. Cette observation est en cohérence non seulement avec ce qui est prédit et montré [Chapman 1980, Gavoille 2009], mais aussi avec nos mesures à partir des images AFM (cf. § 2.1.1). Il est toutefois important de distinguer la taille des cristallites et la taille des grains car il existe des particules polycristallines. Cette précision est importante pour comparer avec les estimations produites sur la base des images AFM (cf. § 2.1) : les tailles de cohérence moyenne des domaines, obtenues par la formule de Scherrer, donnent une valeur moyenne de la taille des cristallites, alors que les analyses AFM permettent d'avoir une idée des tailles des grains à la surface.

Un échantillon Ag-10 (substrat quartz) a été analysé par MET, ce qui permet d'observer localement l'homogénéité et la cristallisation de la structure de la couche d'argent et de l'interface Ag/Ti, afin de comparer avec un échantillon d'Ag-10 sulfuré présenté au § 4.4.2. Pour effectuer la mesure, une couche conductrice composée de carbone puis d'or puis de platine a été déposée. Une lame a ensuite été préparée par FIB pour permettre l'observation MET sur JEOL 2010F (CP2M, Faculté des Sciences de Saint Jérôme, Université d'Aix Marseille III).

Sur la Figure 2.8(a), la couche d'argent et celle de titane semblent assez régulières en épaisseur dans la zone mesurée. Les relevés des épaisseurs donnent environ 11 nm pour l'argent et 17-19 nm pour le titane, valeurs compatibles avec celles annoncées. On notera toutefois que quelques grains d'argent peuvent atteindre 15 nm d'épaisseur. La Figure 2.8(b) montre une image réalisée en haute résolution à l'interface argent/titane. On observe que les deux couches sont assez bien cristallisées, il semble même qu'il y ait localement une épitaxie avec la couche de Ti (zone entourée), montrant une bonne adhésion à l'interface.



**Figure 2.8** Images MET d'un empilement Ag-10. (a) Ag-10 vu de profil ; (b) Image haute résolution à l'interface Ag/Ti ; les échelles sont indiquées en barre rouge sur les images.

## 2.2.2 Caractérisations chimiques des surfaces (XPS) et interfaces (ToF-SIMS)

Un des objectifs de la thèse étant d'étudier l'influence de la sulfuration sur l'empilement et les interfaces, nous avons donc caractérisé dans un premier temps des échantillons n'ayant pas subi d'attaque chimique par les ions sulfures (juste après dépôt).

### 2.2.2.1 Caractérisation chimique des surfaces par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) (technique détaillée en Annexe 2-4), permet d'identifier qualitativement les éléments présents en surface d'un matériau (profondeur sondée  $\sim 10$  nm), de déterminer leur environnement chimique et leur quantité en surface.

L'appareil utilisé est un spectromètre ESCALAB 250 de la compagnie Thermo Electron Corporation. La source de rayons X utilisée dans cette étude est une source monochromatisée, focalisée, Al K $\alpha$ , d'énergie 1486,6 eV. Le spectromètre est étalonné en énergie à l'aide des raies des niveaux de cœur Cu 2p $_{3/2}$  (932,8 eV), Au 4f $_{7/2}$  (84,0 eV) et Ag 3d $_{5/2}$  (368,2 eV) enregistrées sur des échantillons de référence. L'échantillon, fixé par des pattes sur un porte-échantillon, est placé dans un premier temps dans la chambre d'introduction de l'appareil, suivi par son transfert dans la chambre de préparation (pression de l'ordre de  $10^{-7}$  Pa) et dans la chambre d'analyse, pour acquisition des spectres XPS.

Pour chaque analyse, un spectre général est acquis sur une gamme d'énergies de liaison comprises entre 0 et 1200 eV, puis des analyses à plus haute résolution sont réalisées sur des domaines d'énergie plus limités, de 20 à 30 eV. Les spectres généraux permettent de repérer les différents éléments chimiques et leur(s) niveau(x) de cœur. L'axe des ordonnées donne l'intensité du

signal en coups par seconde (CPS). En cas d'effets de charge, l'énergie de liaison de tous les niveaux de cœur est corrigée en rapportant la contribution aliphatique présente dans le niveau de cœur C 1s à 285,0 eV. Les données ont été traitées par le logiciel CasaXPS®. Un exemple de spectre général, obtenu en analysant un échantillon Ag-10 est présenté à la Figure 2.9.

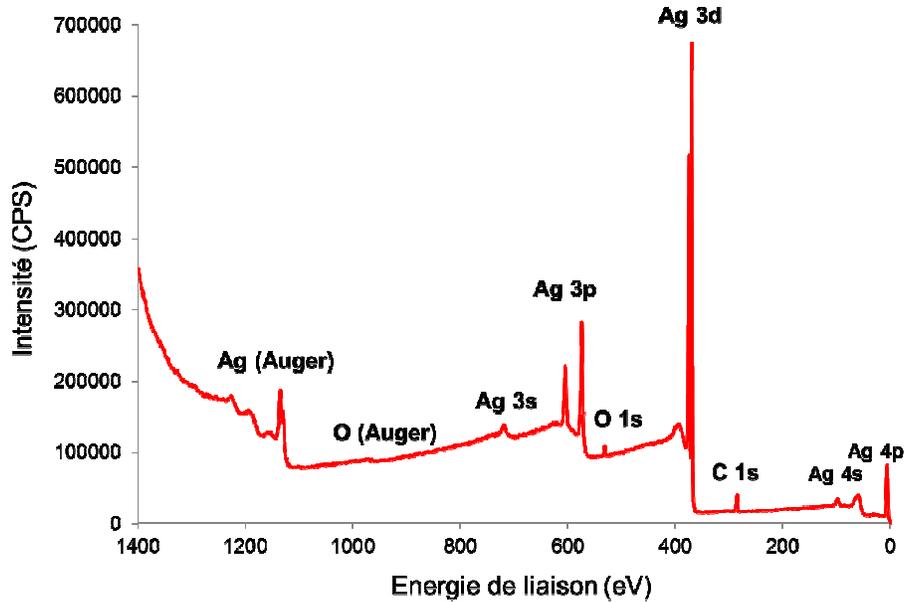


Figure 2.9 Spectre général obtenu en analysant un échantillon Ag-10.

En bon accord avec les données de référence sur l'argent<sup>6</sup>, on remarque que les éléments Ag (niveaux de cœur Ag 4p, Ag 4s, Ag 3d, Ag 3p et Ag 3s et massifs de raies Auger Ag, AgM<sub>5</sub>NN et AgM<sub>4</sub>NN, C (niveau de cœur C 1s) et O (niveau de cœur O 1s et raies Auger KLL) sont présents en surface de cet échantillon. Le niveau de cœur du C 1s présente essentiellement 2 contributions : une contribution, la plus intense, à 285 eV, correspondant à une contamination de type aliphatique, et une seconde, à 288 eV, correspondant à des liaisons avec de l'oxygène type O-C-O et/ou C=O, autres contaminants de surface. L'oxygène présente un pic dissymétrique vers les hautes énergies de liaison, dont la contribution principale est située à 531 eV. Nous attribuons ces contributions également à de la contamination de surface. On ne peut totalement exclure la possibilité de la présence d'oxygène à l'état adsorbé, cependant, l'hypothèse la plus probable ici est celle de la contamination (avec du carbone) lors du transfert ou du stockage de l'échantillon. On ne détecte pas non plus le titane sous-jacent, ce qui prouve que la couche d'argent déposée recouvre complètement la sous-couche en Ti. A plus haute résolution, concernant l'analyse de l'argent, nous travaillons à partir du niveau de cœur Ag 3d et des raies Auger de l'argent (Ag M<sub>45</sub>NN).

Le niveau Ag 3d<sub>5/2</sub> présente un pic de perte, à 372,2 eV, caractéristique du métal (Figure 2.10(a)) mais le pic principal (à 368,2 eV) ne présente pas de déplacement chimique significatif (+/-

<sup>6</sup> NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database

0,1 eV) si l'argent est présent dans un composé  $Ag_2O$  ou  $Ag_2S$ . Ce sont les raies Auger qui présentent la plus grande sensibilité à la surface et à l'environnement chimique. Sur la base de l'examen des raies Auger  $M_{45}NN$  (Figure 2.10(b)), on peut dire ici que la surface est métallique, qu'il n'y a ni oxyde d'argent ni sulfure d'argent en surface.

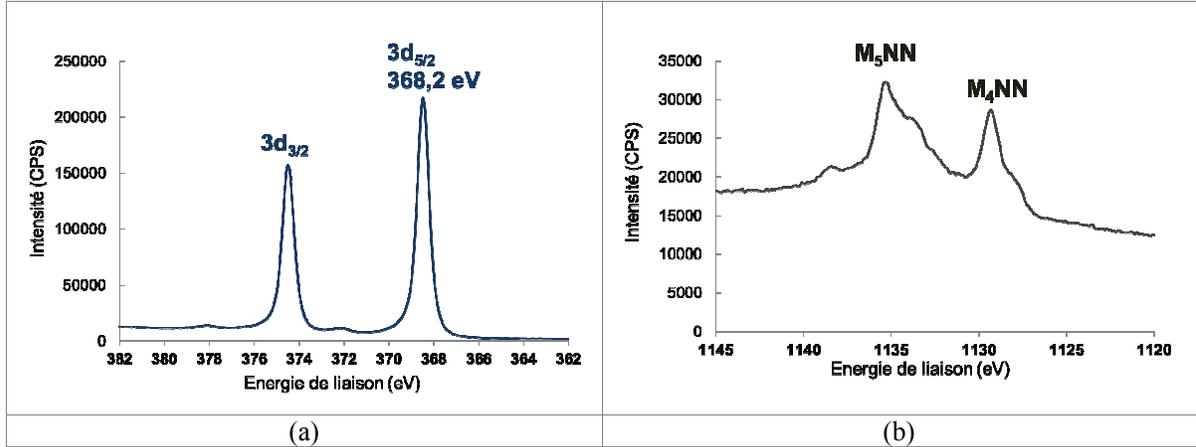


Figure 2.10 Spectres obtenus sur un échantillon Ag-10. (a) niveau de cœur Ag 3d; (b) raies Auger Ag  $M_{45}NN$ .

### 2.2.2.2 Caractérisation chimique des surfaces et interfaces par ToF-SIMS

Les analyses en profil par ToF-SIMS (technique détaillée en Annexe 2-5) permettent de connaître la composition de l'extrême surface (profondeur sondée de  $\sim 1,5$  nm), ainsi que celle des couches et des interfaces. Pour l'analyse des couches minces déposées, nous avons systématiquement travaillé par profilage des couches, dans le spectromètre TOF.SIMS V (ION-TOF GmbH), en utilisant 2 canons à ions, un pour l'analyse et un pour l'abrasion. La pression dans la chambre d'analyse est maintenue à moins de  $5 \cdot 10^{-7}$  Pa pendant les mesures. Les conditions expérimentales des analyses sont listées dans le Tableau 2.4.

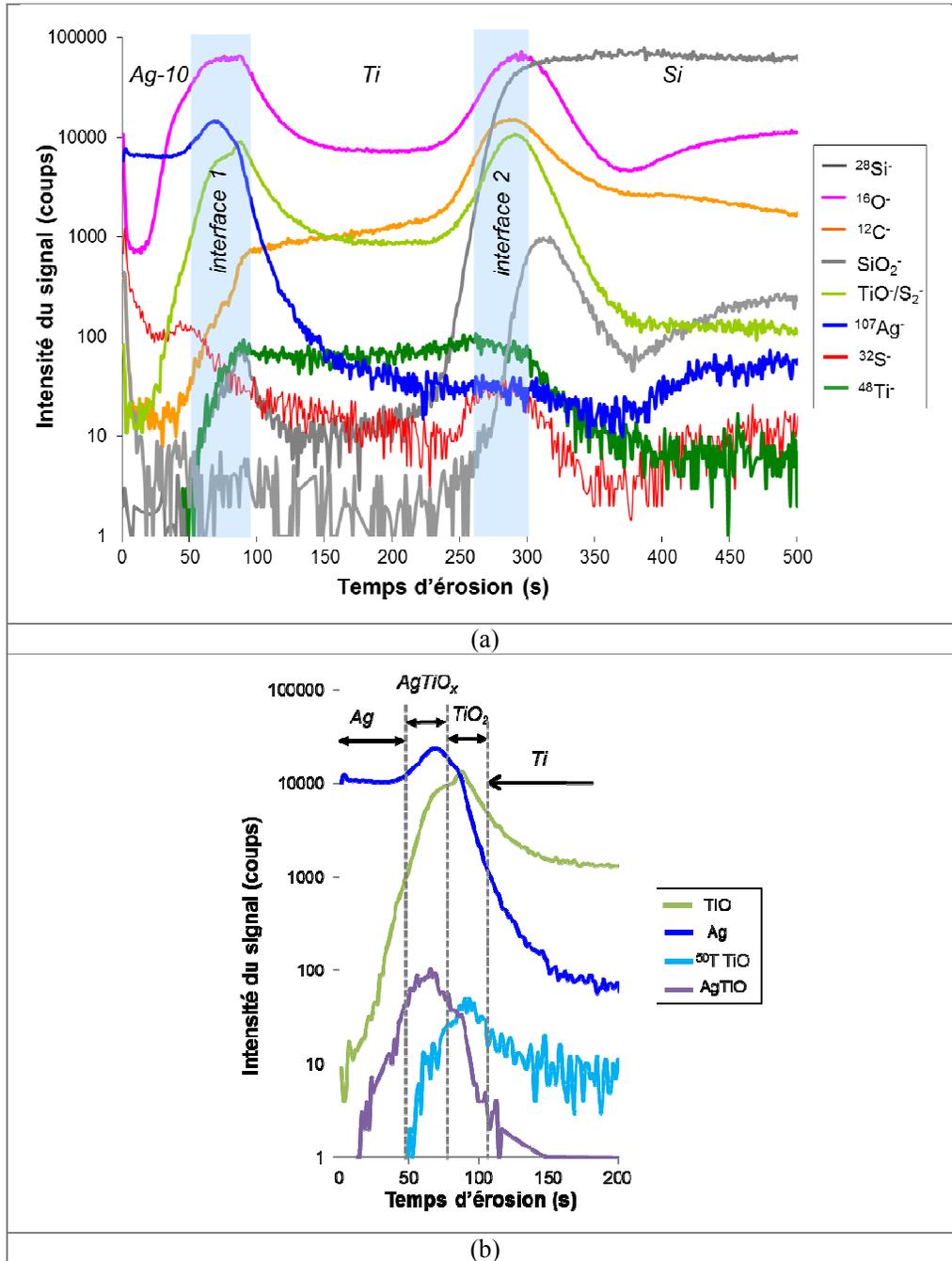
Paramètres d'érosion (canon d'abrasion $Cs^+$ )			Paramètres d'analyse des ions négatifs (canon d'ions primaires $Bi^+$ , HC-bunched mode)	
Énergie 500 eV	Courant 36 nA	Aire érodée $300 \times 300 \mu m^2$	Énergie et courant 25 keV, 1,4 pA	Aire analysée $100 \times 100 \mu m^2$ (centrée dans le cratère)

Tableau 2.4 Conditions de travail pour la réalisation des profils ToF-SIMS.

Les profils ont été réalisés en mode négatif, d'une part pour travailler avec les meilleurs rendements ioniques lors de l'étude de la sulfuration de l'argent (avec un traceur particulièrement intéressant qu'est l'ion  $^{34}SS^-$  par exemple), d'autre part parce que c'est aussi le bon mode pour travailler sur des ions caractéristique de composés oxydés ( $TiO_2$ ,  $SiO_2$ , etc..). Par ailleurs, argent, titane et silicium non oxydés produisent également des ions caractéristiques et facilement détectables en mode négatif.

Nous présentons tout d'abord les résultats obtenus sur échantillons Ag-10 (substrat wafer de

Si conducteurs) (Figure 2.11).



**Figure 2.11** Profil ToF-SIMS d'un échantillon Ag-10 (substrat Si(100)). Abrasion par  $\text{Cs}^+$  (0,5 keV, 36 nA), analyse par ions  $\text{Bi}^+$  (25 keV, 1,4 pA), enregistrement des ions négatifs. (a) érosion ionique de 500 s ; (b) érosion ionique de 200 s, autre sélections d'ions secondaires.

Nous avons sélectionné des ions caractéristiques des différentes couches, en particulier  $^{107}\text{Ag}^-$  ou  $^{109}\text{Ag}^-$  (abondance isotopique quasiment équivalente),  $^{48}\text{Ti}^-$  et  $^{28}\text{Si}^-$  pour la partie non modifiée des dépôts (Ag, Ti) et substrat (Si(100)). Les signaux  $^{16}\text{O}^-$  et  $^{12}\text{C}^-$  ont également été ajoutés au profil, comme indicateurs des modifications chimiques aux surfaces ou interfaces. Les intensités sont

indiquées en échelle logarithmique, ce qui exacerbe les signaux de faible intensité. Il est important de noter que l'intensité dépend à la fois de la concentration de l'ion considéré, mais aussi de la matrice à partir de laquelle l'ion en question est émis.

Dans le profil complet enregistré (Figure 2.11(a)), trois régions ont été identifiées, correspondant aux plateaux de 3 types de signaux. La première région correspond au plateau de l'intensité du signal  $^{107}\text{Ag}^-$  pendant environ 50 s d'érosion ionique. La deuxième région correspond au plateau d'intensité du signal  $\text{Ti}^-$ , pendant environ 150 s d'érosion. La troisième région correspond au plateau d'intensité du signal  $\text{Si}^-$ , du substrat.

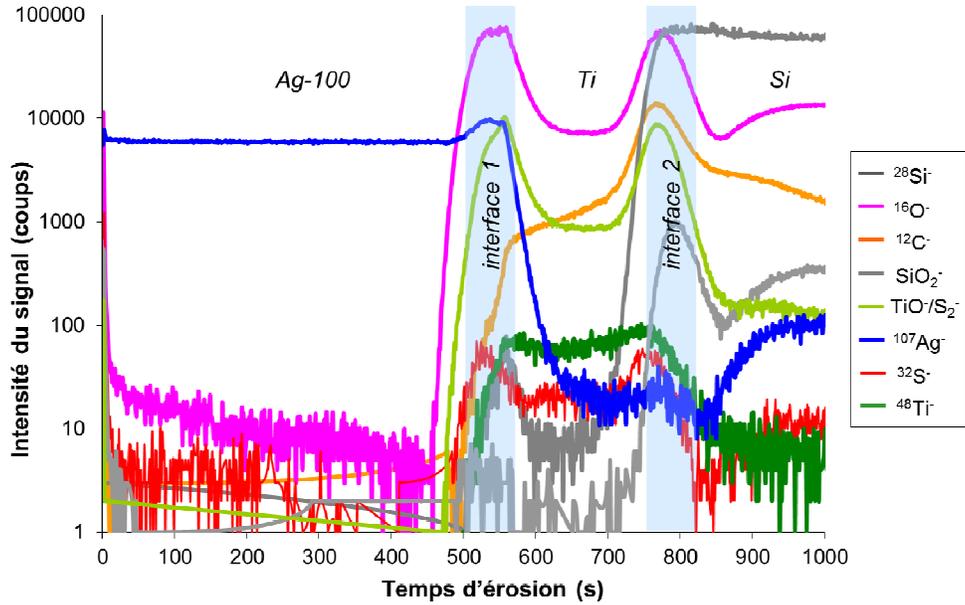
Entre les plateaux d'intensité, ce profil présente également des interfaces correspondant à des compositions de surface particulières : les changements d'intensité, en particulier des signaux  $^{16}\text{O}^-$  et  $^{12}\text{C}^-$ , mettent en évidence une interface entre Ti et Ag (interface 1) et entre Ti et Si (interface 2). Si l'on suit l'ion  $\text{TiO}^-$ , on constate que sa variation d'intensité suit bien celle de  $^{16}\text{O}^-$ . Il faut noter que la masse de  $\text{TiO}$  ( $m/z = 63,9429$ ) est indiscernable de la masse de  $\text{S}_2$  ( $m/z = 63,9441$ ). Aussi la remontée en extrême surface de la Figure 2.11(a) ne correspond pas à la présence de  $\text{TiO}_2$  mais à une faible contamination soufrée (visible également sur le signal  $m/z = 32$ ). Sur la Figure 2.11(b), on concentre notre attention sur l'interface Ag/Ti. A partir de 40 s environ d'érosion ionique, dans la remontée du signal  $\text{Ag}^-$ , le profil de l'ion  $\text{AgTiO}^-$  nous indique la présence probable d'un oxyde mixte de titane et d'argent, suivi par la contribution d'un oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) à la fois caractérisé par un petit pic dans le signal  $\text{TiO}^-$ , mais également par le profil, peu intense, du signal  $^{50}\text{TiTiO}^-$ .

A l'interface Ti/Si, l'intensité du signal de  $\text{SiO}_2^-$  présente également une variation qui suit la variation d'intensité de  $^{16}\text{O}^-$ , suggérant que la couche passive de  $\text{SiO}_2$  en surface du substrat a réagi avec les premières couches du dépôt Ti. Un composé de type  $\text{TiSiO}_x$  est également observé à l'interface (non montré,  $m/z = 92$ ).

On détecte aussi un signal  $^{32}\text{S}^-$ , dès le début du profil, de très faible intensité, caractéristique d'une contamination des dépôts et non d'un composé sulfuré (compte tenu de la très faible intensité d'un élément dont le rendement ionique est très élevé en mode négatif).

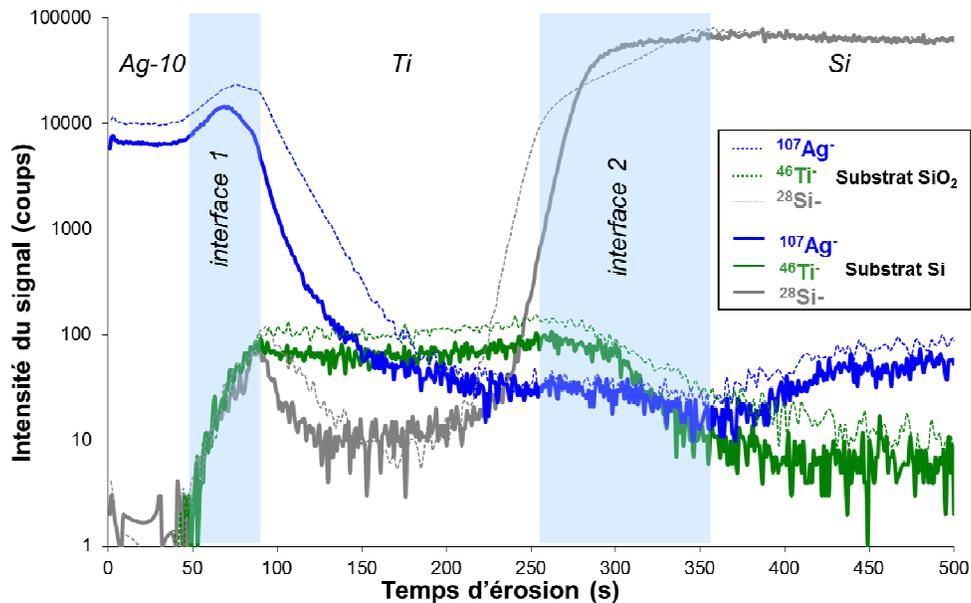
Un profil d'un échantillon Ag-100 est présenté sur la Figure 2.12. Le profil possède la même allure que celui d'Ag-10, à l'exception de la longueur du plateau correspondant à l'intensité d' $\text{Ag}^-$  dans le dépôt d'argent, soit environ 10 fois plus long (500 s). Une observation analogue de l'interface Ag/Ti a pu être réalisée à l'interface des échantillons Ag-100, elle est présentée plus loin au paragraphe 4.4.4.1 (Figure 4.18(a)).

Les deux échantillons Ag-10 et Ag-100 ont été analysés par Réflectométrie X à SGR. L'épaisseur de l'échantillon Ag-10 est mesurée à 10,7 nm et celle de l'échantillon Ag-100 à 100,8 nm. Ces valeurs sont très proches de la valeur annoncée. On peut donc estimer la vitesse d'érosion de la couche d'argent dans nos conditions de décapage, soit :  $0,2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Il faut noter que cette vitesse d'érosion ne s'applique pas au Ti (ni au Si), dont la vitesse d'érosion n'a pas été déterminée dans cette étude. Cela explique par ailleurs pourquoi tous nos profils seront présentés en temps d'érosion ionique et non en épaisseurs équivalentes.



**Figure 2.12** Profil ToF-SIMS d'un échantillon Ag-100 (substrat Si(100)). Abrasion par  $\text{Cs}^+$  (0,5 keV, 36 nA), analyse par ions  $\text{Bi}^+$  (25 keV, 1,4 pA), enregistrement des ions négatifs.

La Figure 2.13 montre les profils de deux échantillons Ag-10, un sur substrat quartz  $\text{SiO}_2$ , l'autre sur substrat Si(100). La structure des profils est similaire dans les deux cas. On constate trois régions correspondant à la couche d'argent, la sous-couche Ti et puis le substrat  $\text{SiO}_2$  ou Si. Toutefois, sur l'échantillon avec le substrat  $\text{SiO}_2$ , on observe que les interfaces Ag/Ti et Ti/Si sont plus larges comparées à celles dans le cas du Si. Cela pourrait être un artefact lié au caractère isolant du substrat.



**Figure 2.13** Profils ToF-SIMS de deux échantillons Ag-10, un avec un substrat quartz  $\text{SiO}_2$ , comparé à celui sur substrat Si(100). Abrasion par  $\text{Cs}^+$  (0,5 keV, 36 nA), analyse par ions  $\text{Bi}^+$  (25 keV, 1,4 pA), enregistrement des ions négatifs.

### 2.2.3 Caractérisation du comportement électrochimique en solution aqueuse à pH 13 (CV)

Le comportement électrochimique de l'échantillon Ag-100 et de l'échantillon commercial Ag-360 ont été étudiés afin de les comparer à celui de l'Ag massif. Le comportement électrochimique de l'échantillon Ag-10 n'a pas été étudié dans cette partie.

Le comportement électrochimique d'Ag-360 et Ag-100 dans NaOH 0,1 M ont été étudiés avec une cellule à trois électrodes. Le cristal de quartz est placé sur son support en CPVC (modèle CHC-100 ; Maxtek-Inficon®) et maintenu à l'aide d'une bague de serrage. Ainsi, l'électrode de travail est l'électrode d'argent, située sur la face avant du cristal de quartz, en contact avec la solution. Une électrode au sulfate de mercure saturé (ESS), placée dans une allonge en verre remplie de NaOH 0,1 M, et un fil de Pt sont respectivement utilisés comme électrode de référence (ER) et contre-électrode (CE). Dans la suite du manuscrit, tous les potentiels seront exprimés en V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH ;  $E_{ESS} = +0,645 \text{ V vs. ENH}$ ). Avant chaque mesure électrochimique, les quartz sont nettoyés pendant 5 min aux ultrasons dans de l'acétone, puis pendant 5 min aux ultrasons dans de l'éthanol et enfin séchés sous flux d'azote. Les trois électrodes sont immergées dans un bécher rempli d'environ 300 mL de NaOH 0,1 M, à température ambiante. La solution NaOH 0,1 M est préparée à partir d'une solution aqueuse de NaOH 30% (Rectapur, Prolabo ; densité de  $1,33 \text{ g.cm}^{-3}$ ), diluée dans de l'eau ultra-pure. La solution n'est pas désaérée et est en équilibre avec l'air ambiant.

La technique de voltammétrie cyclique (CV pour Cyclic Voltammetry, en anglais) a été utilisée afin de caractériser le comportement électrochimique des couches d'argent. Les voltammogrammes, appelés encore courbes de polarisation ou courbes courant-potentiel, ont été enregistrés avec un potentiostat (AUTOLAB PGSTAT30 ; Eco Chemie) piloté par le logiciel GPES. Le potentiel de début et de fin est le potentiel de circuit ouvert (OCP, en anglais). Le balayage en potentiel a été réalisé d'abord dans la direction cathodique puis dans la direction anodique, avec une vitesse de  $5 \text{ mV.s}^{-1}$ . Ces voltammogrammes ont été tracés après quelques minutes d'immersion à l'OCP.

#### 2.2.3.1 Système Ag-360

Pour le système Ag-360 dans NaOH 0,1 M, la valeur de l'OCP, égale à 0,220 V/ENH, est stable dès les premières secondes d'immersion et reproductible.

Les voltammogrammes, premier et deuxième cycles, sont présentés sur la Figure 2.14. A partir de ces courbes, la formation des oxydes d'argent ainsi que leur réduction peuvent être identifiées.

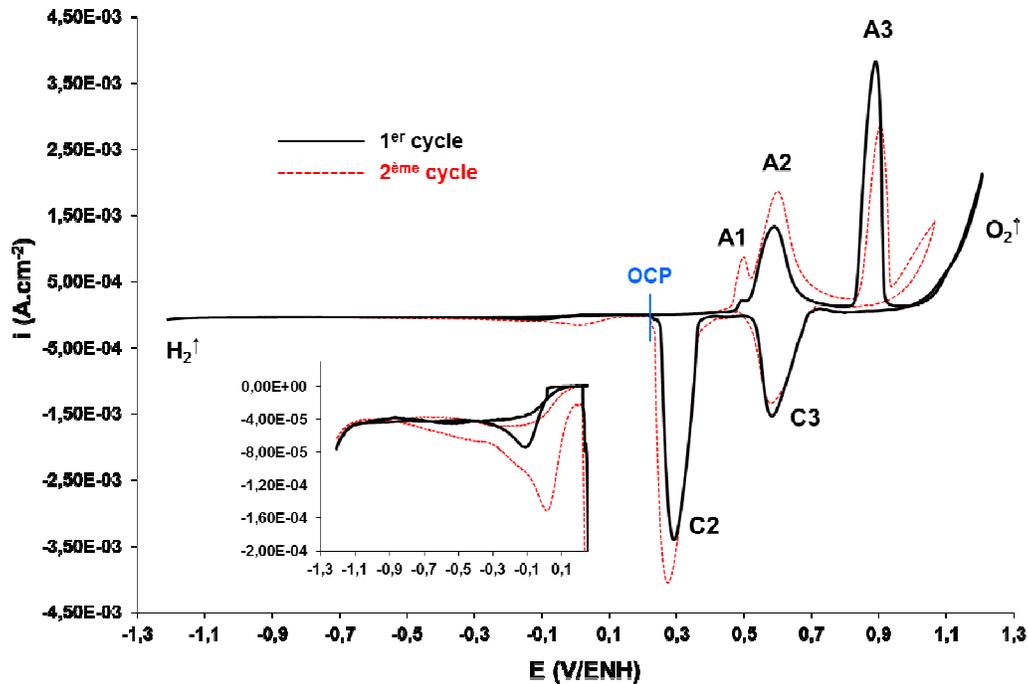
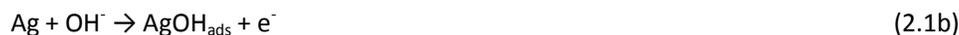


Figure 2.14 Voltammogrammes d'Ag-360 dans NaOH 0,1 M aéré. La partie des courbes correspondant à des valeurs de potentiel inférieures à l'OCP est agrandie.  $v_b = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Lors du balayage dans la direction anodique, entre l'OCP et l'oxydation de l'eau, trois pics anodiques situés à 0,501, 0,598 et 0,905 V (valeurs lues pour le deuxième cycle), nommés A1, A2, et A3, respectivement, peuvent être observés. Le dégagement d' $\text{O}_2$  dû à l'oxydation d' $\text{H}_2\text{O}$  a été observé à potentiel très anodique ( $E > 0,900 \text{ V}$ ). Lors du balayage retour, deux pics cathodiques situés à 0,592 et 0,275 V, nommés C3 et C2 respectivement, sont détectés. Les valeurs de potentiels de pics sont en accord avec celles trouvées dans la littérature pour Ag polycristallin [Droog 1979, Lopez Teijelo 1984, Gomez Becerra 1988, Abd El Rehim 1998].

La formation des oxydes d'argent a été, en effet, beaucoup étudiée jusqu'à présent. Cependant, l'attribution des pics diffère selon les auteurs. Ainsi, le pic A1, correspondant au stade initial d'oxydation d'argent, a été attribué à : (i) la dissolution d'Ag sous forme d' $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$  en solution (Réaction (2.1a) ; [Tilak 1972]), ou (ii) la formation 2D d'une monocouche d' $\text{AgOH}_{\text{ads}}$  (Réaction (2.1b) ; [Dirkse 1959]) ou d' $\text{Ag}_2\text{O}_{\text{ads}}$  (Réaction (2.1c) ; [Burstein 1980, Abd El Rehim 1998]), ou encore (iii) la formation 3D d'une multicouche d' $\text{Ag}_2\text{O}$  (Réaction (2.2)) ; [Droog 1979]). Il est généralement accepté que le pic A2 correspond à la croissance 3D d' $\text{Ag}_2\text{O}$  (Réaction (2.2)) et que le pic A3 illustre l'oxydation d' $\text{Ag}_2\text{O}$  en AgO (Réaction (2.3)). Certains auteurs ont également observé un pic anodique de faible courant avant le pic A1, qui a été attribué (i) soit à la dissolution d'Ag sous forme d' $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$  via l'adsorption d' $\text{OH}^-$ , puis la désorption et la diffusion d' $[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$  soluble [Abd El Rehim 1998], (ii) soit à la formation 2D d'une monocouche d' $\text{Ag}_2\text{O}$  [Droog 1979] ; ce pic n'a pas été observé dans nos mesures.





$$E_{\text{th}}(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}) = 0,402 \text{ V/ENH à pH 13}$$



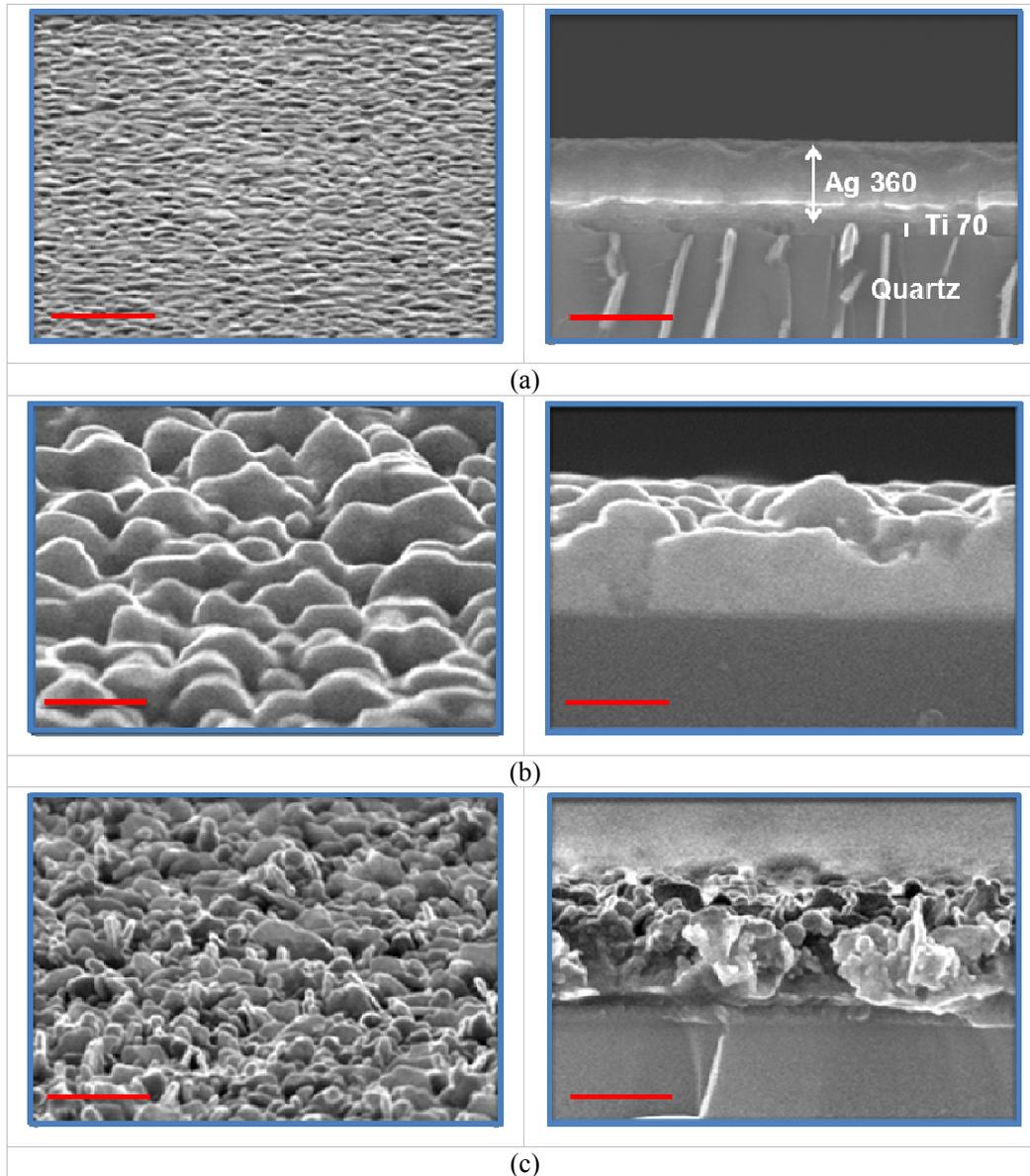
$$E_{\text{th}}(\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgO}) = 0,667 \text{ V/ENH à pH 13}$$

Lors du balayage dans la direction cathodique, le pic C3 correspond à la réduction d'AgO en Ag<sub>2</sub>O (Réaction (2.3) écrite dans le sens de la réduction) et le pic C2 correspond à la réduction d'Ag<sub>2</sub>O en Ag (Réaction (2.2) écrite dans le sens de la réduction). L'agrandissement de la partie des voltammogrammes correspondant à des valeurs de potentiel inférieures à l'OCP est également présenté sur la Figure 2.14. Un palier de courant ( $\sim 40 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) peut être observé ; il illustre la réduction de l'oxygène dissous. De plus, un pic situé à environ -0,100 V pour le premier cycle et 0,018 V pour le deuxième cycle est visible uniquement lors du balayage dans la direction cathodique. L'origine de ce pic n'est pas claire. Parmi les auteurs ayant étudié le comportement électrochimique d'électrodes d'Ag en solutions alcalines, seuls Abd El Rehim *et al.* ont observé, en solution aérée, un épaulement cathodique avant la réduction de l'oxygène dissous ; ils ont attribué cet épaulement à la réduction d'espèces oxygénées d'Ag(I) [Abd El Rehim 1998]. Les voltammogrammes cycliques obtenus par Droog *et al.* en solution désaérée et après pré-réduction électrochimique de l'argent (surface initialement exempte d'oxyde d'argent) ne révèlent aucun pic ou épaulement cathodique à des potentiels inférieurs à celui de notre pic C2 [Droog 1979]. Par ailleurs, un pic cathodique précédant la réduction de l'oxygène dissous (balayage dans la direction cathodique) a également été observé avec des aciers inoxydables (316L et 304L) en solution aérée de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou en eau de rivière naturelle [Kim 2003, Marconnet 2007]. Ce pic a été attribué à la réduction de l'oxygène et des oxydes ferriques formés pendant le polissage ou à l'air ou encore pendant la passivation de l'échantillon. Par conséquent, le pic cathodique observé à -0,100 V / 0,018 V sur la Figure 2.14 semble être dû à la présence d'oxygène dissous dans la solution. Dans la suite de ce manuscrit, nous ferons l'hypothèse que ce pic n'est pas le pic de réduction associé au pic A1. De plus, étant donné que la densité de courant correspondante est faible en comparaison de celle du pic C2, nous n'en avons pas tenu compte dans le calcul des charges associées aux différentes réactions électrochimiques. Enfin, sur la Figure 2.14, la diminution de courant observée pour des potentiels inférieurs à -1,100 V illustre la réduction de l'eau avec dégagement de H<sub>2</sub>.

En comparant le premier et le deuxième cycle d'oxydo-réduction, les différences de densité de courant peuvent être dues à une augmentation de la rugosité de surface après le premier cycle, ainsi que suggéré par certains auteurs [Droog 1980, Jovic 1999]. Cette augmentation de rugosité est confirmée par les analyses MEB réalisées sur des surfaces d'Ag tel que reçu, d'AgO formé après le pic A3 (1<sup>er</sup> cycle) et d'Ag après 5 cycles d'oxydo-réduction (Figure 2.15). Ainsi, le pic A1, dont la densité de courant est plus élevée pendant le deuxième cycle (comportement reproductible), montre que la réaction à laquelle est attribuée ce pic, soit la formation 2D d'Ag<sub>2</sub>O soit la croissance 3D d'Ag<sub>2</sub>O, aurait lieu préférentiellement sur une surface rugueuse qui posséderait plus de sites réactifs.

Un net changement de morphologie a été mis en évidence après formation d'AgO, qui présente une structure granulaire et rugueuse (Figure 2.15(b)) en comparaison de la structure initiale

de la couche Ag-360 (Figure 2.15(a)). Après plusieurs cycles d'oxydo-réduction, la surface devient encore plus rugueuse et présente une structure poreuse (Figure 2.15(c)). Ces observations sont en accord avec le changement de couleur de la surface d'électrode, qui passe de brillant (poli miroir) à gris mat après tracé des voltammogrammes.



**Figure 2.15** Images MEB (a) du système Ag-360 tel que reçu ; (b) d'AgO formé pendant le 1<sup>er</sup> cycle (arrêt du balayage à 1,045 V, après le pic A3) ; (c) d'Ag après cinq cycles d'oxydo-réduction (arrêt du balayage à -1,2 V). Surface (gauche) et coupe transverse (droite). La barre d'échelle indiquée sur les images correspond à 500 nm.

La charge associée à une réaction électrochimique peut être calculée à partir de l'aire comprise entre la courbe courant-potential et l'axe des abscisses (voir Annexe 2-6 ; Équation (2-6.5)). Ainsi, considérons le voltammogramme de la Figure 2.14 correspondant au deuxième cycle (en

rouge). L'aire sous le pic anodique A3 ( $2,00 \cdot 10^{-4}$  A.V soit une charge de  $29,2 \text{ mC.cm}^{-2}$ , en soustrayant la charge attribuée à l'oxydation d' $\text{H}_2\text{O}$ ) est environ égale à l'aire comprise sous le pic cathodique C3 ( $1,92 \cdot 10^{-4}$  A.V soit une charge de  $28,0 \text{ mC.cm}^{-2}$ ), ce qui indique que AgO formé pendant le balayage anodique est totalement réduit pendant le balayage cathodique. Cependant, l'aire sous le pic A3 ( $2,00 \cdot 10^{-4}$  A.V soit une charge de  $29,2 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) est inférieure à la somme des aires sous les pics A1 et A2 ( $3,79 \cdot 10^{-4}$  A.V soit une charge de  $55,3 \text{ mC.cm}^{-2}$ ). Cela laisse entrevoir deux possibilités : (i) soit les pics A1 et A2 correspondent non seulement à la formation d' $\text{Ag}_2\text{O}$  en surface mais également à la dissolution d'Ag en solution, la quantité d'Ag dissous étant égale à la différence d'aires  $(\text{A1}+\text{A2})-\text{A3}$  ( $3,79 \cdot 10^{-4} - 2,00 \cdot 10^{-4} = 1,79 \cdot 10^{-4}$  A.V soit une charge de  $26,1 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) ; (ii) soit  $\text{Ag}_2\text{O}$  formé est partiellement transformé en AgO. Afin de trancher entre ces deux hypothèses, nous avons tracé un voltammogramme uniquement dans la gamme de potentiel correspondant à la formation/réduction d' $\text{Ag}_2\text{O}$  (pics A1, A2 et C2) ; la courbe est présentée sur la Figure 2.16.

Dans ce cas, l'aire sous les pics A1 et A2 ( $1,84 \cdot 10^{-4}$  A.V soit une charge de  $26,9 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) est quasi-identique à celle sous le pic C2 ( $1,85 \cdot 10^{-4}$  A.V soit une charge de  $27,0 \text{ mC.cm}^{-2}$ ). Cela montre que tout  $\text{Ag}_2\text{O}$  formé lors du balayage anodique est réduit en Ag lors du balayage cathodique et, par conséquent, que les pics A1 et A2 illustrent la seule formation d' $\text{Ag}_2\text{O}$  en surface (pas de dissolution). L'excès d'aire observé précédemment sur la Figure 2.14 (différence d'aires  $(\text{A1}+\text{A2})-\text{A3}$ ), s'explique donc par le fait qu' $\text{Ag}_2\text{O}$  formé est partiellement oxydé en AgO.

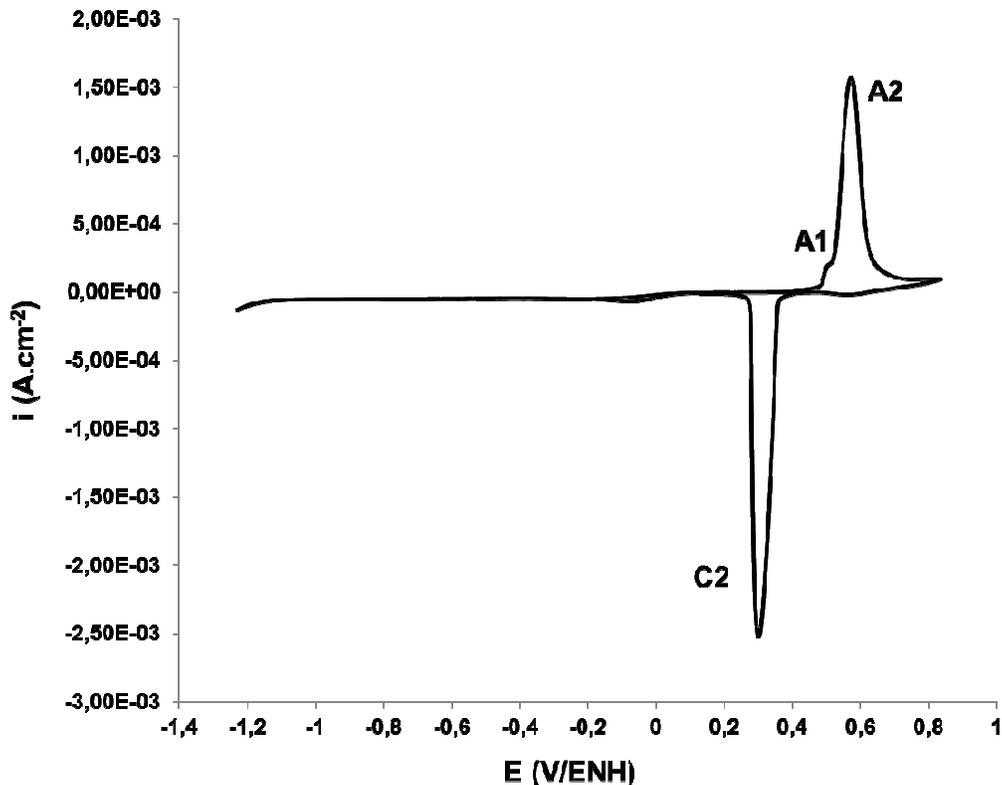
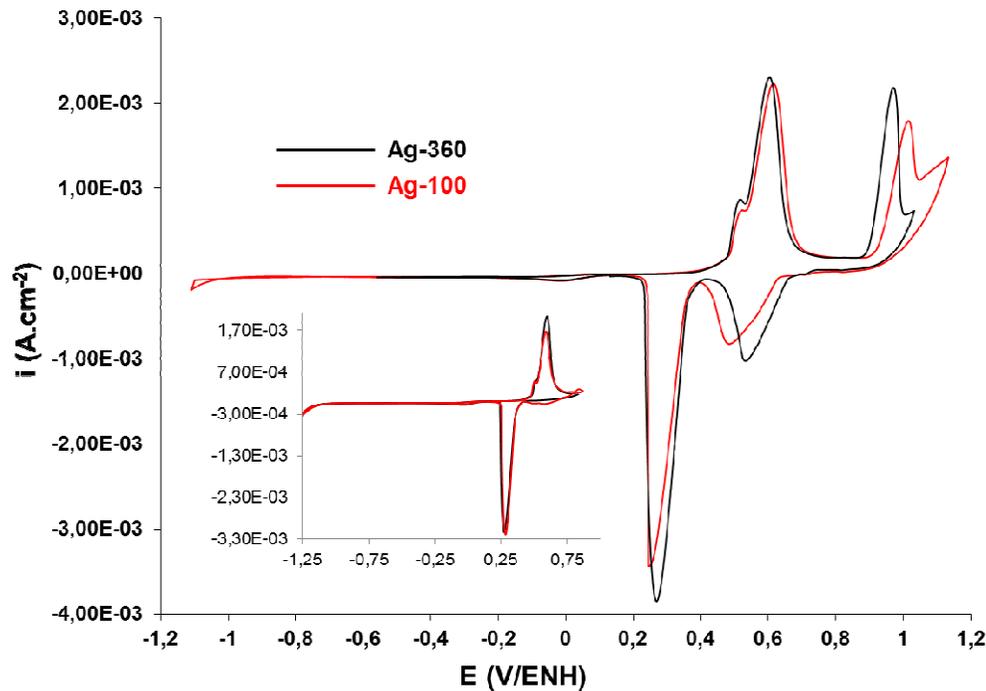


Figure 2.16 Voltammogramme (2<sup>ème</sup> cycle) d'Ag-360 dans NaOH 0,1 M aéré, tracé uniquement dans la gamme de potentiel correspondant à la formation/réduction d' $\text{Ag}_2\text{O}$ .  $v_b = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ .

De plus, sur la Figure 2.14, l'aire sous les pics anodiques A1 et A2 ( $3,79.10^{-4}$  A.V soit une charge de  $55,3 \text{ mC.cm}^{-2}$ ) est inférieure à celle sous le pic cathodique C2 ( $4,92.10^{-4}$  A.V soit une charge de  $71,8 \text{ mC.cm}^{-2}$ ). Ceci suggère que, lors du balayage anodique au-delà du pic A2 (domaine de potentiel correspondant au pic A3),  $\text{Ag}_2\text{O}$  continue de se former. En revanche, il n'est pas possible de dire à partir de nos expériences si le pic A1 est associé à la formation 2D ou à la formation 3D d' $\text{Ag}_2\text{O}$ .

A partir de la charge totale et en tenant compte des masses molaires et des densités d' $\text{Ag}_2\text{O}$  et d' $\text{AgO}$ , l'épaisseur des couches d'oxydes formées peut être estimée (voir Annexe 2-6 ; Équation (2-6.13)). Le calcul a été réalisé, à nouveau, pour le 2<sup>ème</sup> cycle présenté sur la Figure 2.14. Pour simplifier le calcul, les couches sont supposées être homogènes (ce qui n'est pas le cas sur les images de Figure 2.15). L'épaisseur d' $\text{AgO}$  formé, estimée à partir de l'aire sous le pic A3 ou C3, est égale à 50 nm. Pour calculer l'épaisseur d' $\text{Ag}_2\text{O}$  formé, l'aire sous le pic C2 a été considérée ; ainsi, l'épaisseur totale d' $\text{Ag}_2\text{O}$  formé est estimée à 121 nm.

### 2.2.3.2 Système Ag-100



**Figure 2.17 Voltammogrammes d'Ag-360 (en noir) et d'Ag-100 (en rouge) dans NaOH 0,1 M aéré. Deuxième cycle dans la gamme de potentiel correspondant à la formation/réduction d' $\text{Ag}_2\text{O}$  (figure miniature) et cycle suivant dans toute la gamme de potentiel incluant la formation/réduction d' $\text{AgO}$  (figure principale).  $v_b = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ .**

Pour le système Ag-100, la valeur de l'OCP est égale à 0,243 V/ENH, voisine de celle mesurée pour Ag-360, et stable dès l'immersion dans la solution. Les voltammogrammes de ce système (deuxième cycle d'oxydo-réduction dans la gamme de potentiel correspondant à la formation/réduction d' $\text{Ag}_2\text{O}$  et cycle suivant dans toute la gamme de potentiel incluant la formation/réduction d' $\text{AgO}$ ) sont présentés sur la Figure 2.17 et comparés à ceux obtenus avec Ag-

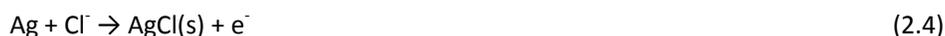
360. Les courbes limitées à la formation/réduction d'Ag<sub>2</sub>O (2<sup>ème</sup> cycle) sont quasi-identiques pour les deux couches. De plus, un comportement similaire à celui d'Ag-360 est observé pour Ag-100 dans toute la gamme de potentiel incluant la formation/réduction d'AgO : trois pics anodiques et deux pics cathodiques principaux, avec des valeurs de potentiels de pics semblables pour les deux systèmes.

Ces résultats montrent un comportement électrochimique similaire dans NaOH 0,1 M pour une couche mince d'argent (100 nm d'épaisseur), fabriquée spécifiquement pour nos études, une couche commerciale plus épaisse (360 nm) et l'argent massif. Lors de nos expériences avec le système Ag-100, nous avons réussi à enregistrer jusqu'à 6 cycles d'oxydo-réduction. Au-delà de 6 cycles, nous avons été confrontés à un problème de perte d'adhésion de la couche d'argent. Ainsi, cette comparaison entre Ag-100, Ag-360 et Ag massif nous permet de valider notre système d'étude Ag-100 (couches déposées à SGR).

## 2.2.4 Caractérisation du comportement électrochimique en solution chlorurée à pH 13 (CV)

Puisque l'ion chlorure est l'un des principaux agents corrosifs pour l'argent, nous avons été amenés à étudier le comportement électrochimique d'Ag-360 à pH 13, en présence de chlorures à différentes concentrations (10 mM et 0,5 M). Le montage à trois électrodes utilisé est le même que celui décrit au § 2.2.3. La solution est préparée à partir de sel de NaCl (Analar Normapur, Prolabo ; masse molaire de 58,44 g.mol<sup>-1</sup>), dissous dans NaOH 0,1 M préparé avec de l'eau ultra-pure. La solution n'est pas désaérée et est en équilibre avec l'air ambiant.

En présence de 10 mM de chlorures, la valeur de l'OCP, égale à 0,263 V/ENH, est stable dès les premières secondes d'immersion et reproductible. Notons que les valeurs d'OCP obtenues pour Ag-360 sont proches avec et sans chlorures (différence de potentiel égale à 67 mV). Cette valeur est à comparer au potentiel thermodynamique de Nernst du couple Ag/AgCl, E<sub>th</sub>(Ag/AgCl), calculé comme suit :



$$E_{\text{th}}(\text{Ag/AgCl}) = E^0(\text{Ag/AgCl}) - 0,06 \times \log[\text{Cl}^-] \quad (2.5)$$

où E<sup>0</sup>(Ag/AgCl) est le potentiel redox standard du couple Ag/AgCl

$$E^0(\text{Ag/AgCl}) = 0,222 \text{ V/ENH [Lide 1994]}$$

$$\text{Pour } [\text{Cl}^-] = 10 \text{ mM, } E_{\text{th}}(\text{Ag/AgCl}) = 0,340 \text{ V/ENH.}$$

La valeur mesurée pour le potentiel de circuit ouvert est inférieure à E<sub>th</sub>(Ag/AgCl) ; AgCl ne se forme donc pas à l'OCP.

Le voltammogramme d'Ag-360 dans NaCl 10 mM + NaOH 0,1 M est présenté sur la Figure 2.18 et comparé à celui d'Ag-360 dans NaOH 0,1 M. En présence de Cl<sup>-</sup>, la réponse électrochimique varie grandement d'un cycle à l'autre, contrairement à ce qui a été observé sans Cl<sup>-</sup>. Cette variation importante avec le cyclage provient d'une altération irréversible de la surface des couches en présence de Cl<sup>-</sup>. Par conséquent, il a été choisi de montrer ici le premier cycle d'oxydo-réduction.

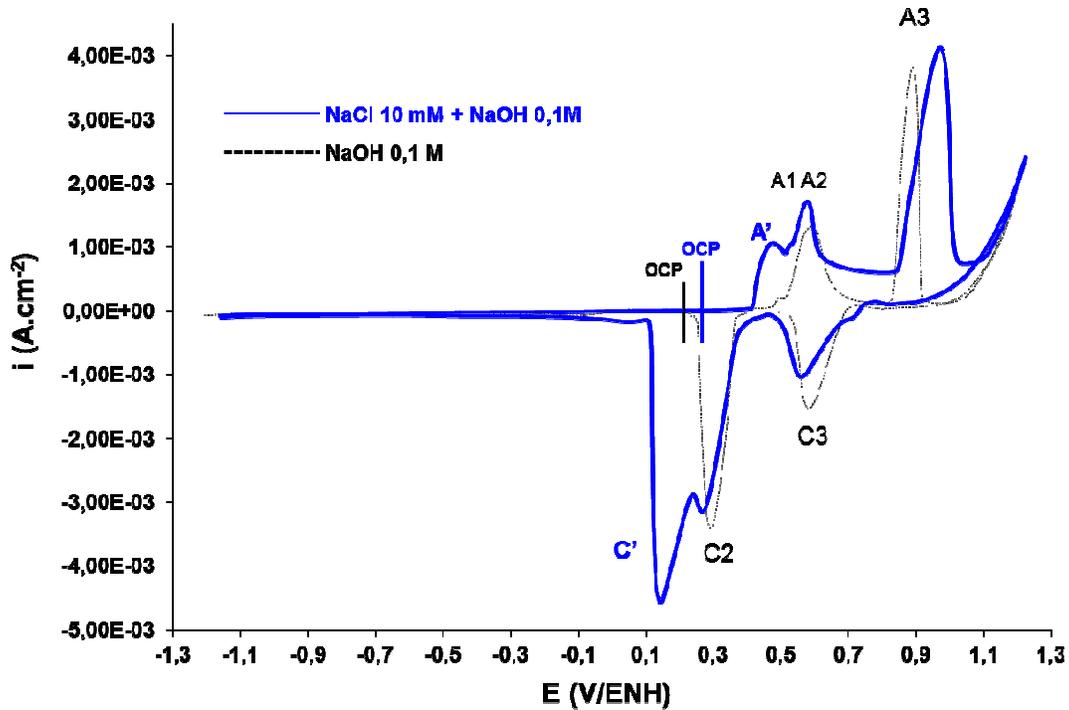
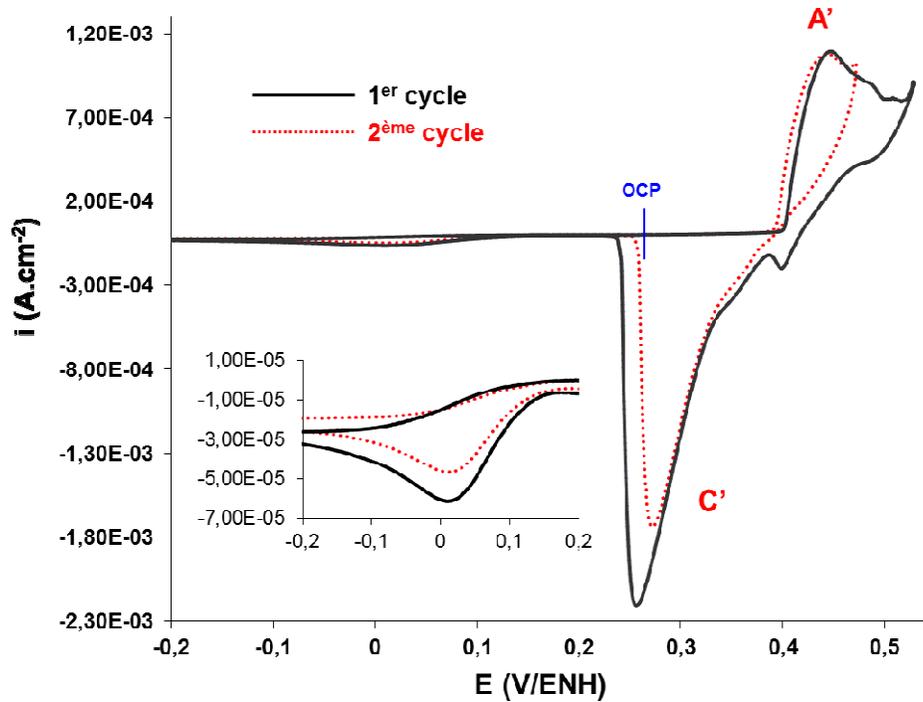


Figure 2.18 Voltammogrammes d'Ag-360 dans NaCl 10 mM+ NaOH 0,1 M (en bleu) et NaOH 0,1 M (en noir) aérés. Notons que pour la courbe tracée en présence de chlorures (en bleu), la partie anodique correspond au 1<sup>er</sup> cycle, la partie cathodique située au-dessus de l'OCP correspond au 1<sup>er</sup> cycle et la partie cathodique située en-dessous de l'OCP correspond au 2<sup>ème</sup> cycle.  $v_b = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Sur la courbe tracée dans la solution chlorurée, on retrouve les pics A2 et A3 associés à la formation d'oxydes d'Ag ( $\text{Ag}_2\text{O}$  puis  $\text{AgO}$ ) ainsi que les pics C3 et C2 correspondant à leur réduction, qui apparaissent à des potentiels quasi-identiques à ceux mesurés sans chlorures. De plus, un premier pic anodique, nommé A' et situé à 0,455 V est détecté. Il est à noter que le pic A1, illustrant la formation d' $\text{Ag}_2\text{O}$  est détecté en présence de chlorures mais est en partie noyé dans le pic A'. Ce pic A' correspond à l'oxydation d'Ag en  $\text{AgCl}$ , selon la Réaction (2.4). Lors du balayage retour, le pic cathodique situé à 0,155 V, nommé C', illustre la réduction d' $\text{AgCl}$ , selon la Réaction (2.4) écrite dans le sens de la réduction.

Nous avons donc mis en évidence qu'en présence d'ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{OH}^-$ , il y a compétition entre la formation d' $\text{AgCl}$  et celle des oxydes d'Ag.  $\text{AgCl}$  se forme à potentiel plus bas qu' $\text{Ag}_2\text{O}$ .

Afin d'étudier plus en détails la formation/réduction d' $\text{AgCl}$ , nous avons tracé des voltammogrammes en présence de 10 mM de chlorures, en diminuant la borne anodique afin d'éviter au maximum la formation d'oxydes d'Ag. La Figure 2.19 présente deux voltammogrammes tracés dans NaCl 10 mM + NaOH 0,1 M, correspondant à 2 cycles d'oxydo-réduction consécutifs (1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> cycles) pour lesquels le sens du balayage a été inversé à différents potentiels anodiques : 0,516 V pour le 1<sup>er</sup> cycle, ce potentiel étant situé juste après le pic A1 (0,501 V) illustrant le début de formation d' $\text{Ag}_2\text{O}$  et 0,460 V pour le 2<sup>ème</sup> cycle, ce potentiel étant situé juste après le pic A' (0,455 V) illustrant la formation d' $\text{AgCl}$ .

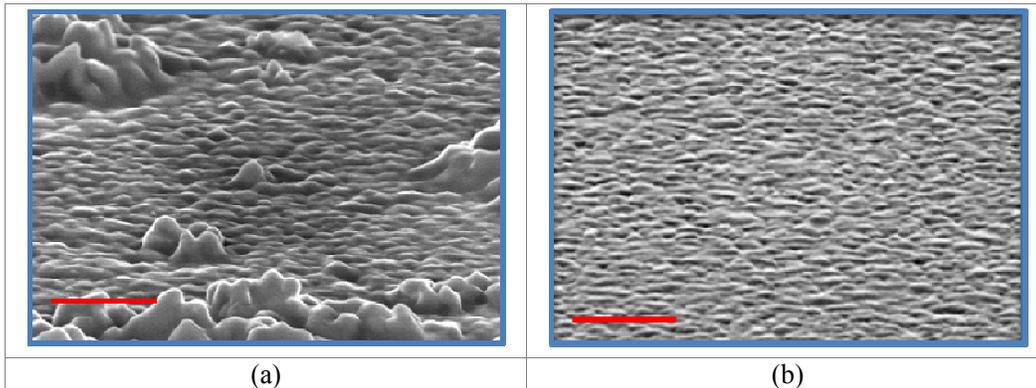


**Figure 2.19** Voltammogrammes d'Ag-360 dans NaCl 10 mM + NaOH 0,1 M aéré. Le sens du balayage est inversé à un potentiel anodique de 0,516 V pour le premier cycle (en noir, trait continu) et à 0,460 V pour le deuxième cycle (en rouge, pointillés). Notons que la partie anodique correspond au cycle « n », la partie cathodique située au-dessus de l'OCP correspond au cycle « n » et la partie cathodique située en-dessous de l'OCP correspond au cycle « n+1 ». La partie des courbes pour  $-0,2 < E < 0,2$  V est agrandie.  $v_b = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ .

La réduction de l'oxygène dissous est à nouveau observée pour des potentiels inférieurs à celui du pic C' (agrandissement de la Figure 2.19). Le courant de palier ( $\sim 20 \mu\text{A.cm}^{-2}$  au 2<sup>ème</sup> cycle) est plus faible en valeur absolue que celui mesuré pour le deuxième cycle dans la solution sans Cl<sup>-</sup> ( $\sim 40 \mu\text{A.cm}^{-2}$ ; Figure 2.14). Cette différence de courant de palier s'explique par une surface sur laquelle a lieu la réaction différente dans les deux cas (différents historiques des échantillons - formation/réduction des oxydes d'argent et/ou du chlorure d'argent- ; différentes rugosités de surface induites par le cyclage). Le pic cathodique précédant la réduction de l'oxygène dissous est à nouveau observé ; il est situé à environ 0,015 V pour les deux cycles, proche de la valeur mesurée sans Cl<sup>-</sup> (0,018 V ; Figure 2.14).

Quand le sens du balayage anodique est inversé à 0,460 V, le courant anodique est exclusivement attribué à la formation d'AgCl (formation d'Ag<sub>2</sub>O négligeable). Le pic cathodique C', situé à 0,282 V, correspond à la réduction d'AgCl formé ; le potentiel de pic est plus anodique que celui trouvé sur la Figure 2.18 (0,155 V). Ce décalage en potentiel suggère que, sans la formation d'oxydes d'Ag, la surtension cathodique de réduction d'AgCl en Ag est plus faible ( $E_{th}(\text{Ag}/\text{AgCl}) = 0,340 \text{ V/ENH}$  pour  $[\text{Cl}^-] = 10 \text{ mM}$ ) et que, avec la formation d'oxydes d'argent, la réduction des oxydes a tout d'abord lieu puis celle du chlorure d'argent lors du balayage retour. Lorsque le sens du balayage anodique est inversé à 0,516 V, un petit pic cathodique situé à 0,406 V est observé. Ce pic semble être associé à la réduction d'Ag<sub>2</sub>O, qui a été formé entre 0,460 et 0,516 V.

Comme présenté précédemment, le calcul de la charge associée à une réaction électrochimique permet de déduire l'épaisseur de la couche formée, en supposant cette couche homogène (voir Annexe 2-6). Pour un sens de balayage inversé à 0,460 V, l'aire sous le pic A' (balayages aller et retour) est égale à  $1,33 \cdot 10^{-4}$  A.V soit une charge de  $19,4 \text{ mC.cm}^{-2}$ , ce qui correspond à une épaisseur d'AgCl formé de 52 nm. Quant à l'aire sous le pic C', elle est égale à  $1,31 \cdot 10^{-4}$  A.V soit une charge de  $19,1 \text{ mC.cm}^{-2}$ . L'égalité entre les charges associées aux pics A' et C' signifie qu'AgCl formé est totalement réduit en Ag. Il faut toutefois noter que l'état de surface n'est plus le même après formation/réduction d'AgCl. Ainsi, la surface d'Ag-360 après trois cycles d'oxydo-réduction a été analysée par MEB et une image est présentée sur la Figure 2.22(a). En comparaison d'une surface d'Ag tel que reçu (Figure 2.22(b)), une augmentation de rugosité est observée.



**Figure 2.22** Image MEB d'une surface d'Ag-360 (a) après trois cycles de formation/réduction d'AgCl (sens du balayage inversé à 0,460V ; arrêt du balayage à -1,000 V) ; (b) tel que reçu. La barre d'échelle indiquée sur l'image correspond à 500 nm.

Nous avons également travaillé dans une solution plus concentrée en chlorures (NaCl 0,5 M + NaOH 0,1 M). La valeur expérimentale de l'OCP est égale à 0,171 V/ENH. Cette valeur est à comparer au potentiel thermodynamique de Nernst qui, pour  $[\text{Cl}^-] = 0,5 \text{ M}$ , est égal à :  $E_{\text{th}}(\text{Ag}/\text{AgCl}) = 0,192 \text{ V/ENH}$  (Équation (2.5)). Le potentiel de circuit ouvert étant inférieur à  $E_{\text{th}}(\text{Ag}/\text{AgCl})$ , la formation d'AgCl n'est pas spontanée dans ce cas.

Le voltammogramme d'Ag-360 enregistré pour 0,5 M de  $\text{Cl}^-$  est présenté sur la Figure 2.23.

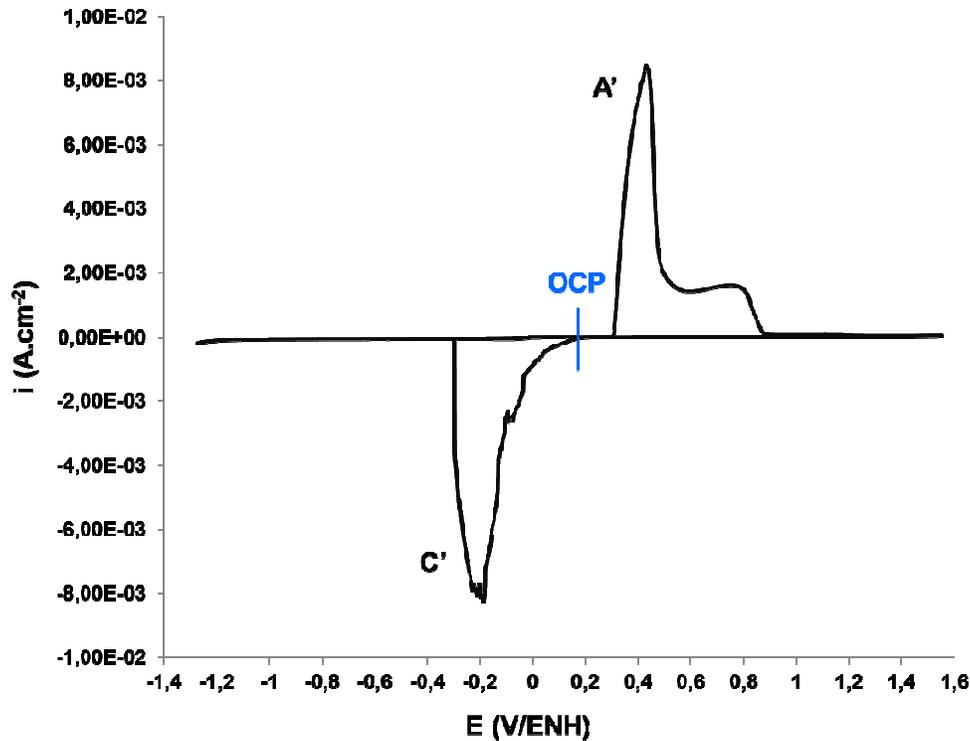


Figure 2.23 Voltammogramme d'Ag-360 dans NaCl 0,5 M + NaOH 0,1 M aéré. La partie anodique correspond au 1<sup>er</sup> cycle et la partie cathodique au 2<sup>ème</sup> cycle.  $v_b = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ .

La courbe présente un pic anodique A' situé à 0,417 V, un pseudo-pic anodique situé à 0,729 V et un pic cathodique C' situé à -0,183 V. Le pic A', apparaissant à un potentiel similaire à celui du pic A' observé en présence de 10 mM de chlorures (0,455 V ; Figure 2.18), illustre la formation d'AgCl tandis que le pseudo-pic anodique correspond vraisemblablement à la formation d'oxydes d'argent (majoritairement Ag<sub>2</sub>O). La couche épaisse d'AgCl formée empêche la formation d'oxyde d'argent à potentiel plus anodique de même que l'oxydation de l'eau ; le courant tombe ainsi à  $\sim 10^{-5}$  A vers 0,889 V. Quant au pic cathodique, il illustre la réduction des oxydes d'argent puis du chlorure d'argent. Il est à noter que les aires sous la courbe anodique ( $2,110 \cdot 10^{-3}$  A.V soit une charge de 308,0 mC.cm<sup>-2</sup>) et sous la courbe cathodique ( $2,020 \cdot 10^{-3}$  A.V soit une charge de 294,9 mC.cm<sup>-2</sup>) sont égales et sont environ 15 fois supérieures à celles correspondant à la formation/réduction d'AgCl en solution NaCl 10 mM (Figure 2.19, sens de balayage inversé à 0,460 V).

Il a été observé visuellement que le film d'argent perdait son adhérence à partir des bords pendant la réduction d'AgCl et l'expérience a dû être arrêtée à la fin de la partie cathodique du 2<sup>ème</sup> cycle.

### 2.3 Bilan

Nos systèmes d'étude, couches d'argent d'épaisseurs variables déposées sur une sous-couche d'adhésion de titane, préparés par pulvérisation cathodique magnétron ont été présentés dans la première partie de ce chapitre. Les couches ont été déposées soit sur un substrat de Si pour les mesures EC-STM du Chapitre 3, soit un substrat de quartz pour l'étude EQCM du Chapitre 4. Les

morphologies des surfaces de couches d'argent ont été analysées (AFM). Nous avons principalement fait varier deux paramètres : la durée du dépôt (et donc l'épaisseur équivalente des couches d'argent) et l'application ou non de traitements thermiques sous vide. L'augmentation de l'épaisseur des couches d'argent induit une augmentation de la taille moyenne des grains et de la rugosité de la surface. Les traitements thermiques ont favorisé l'augmentation de la taille moyenne des grains par coalescence des atomes d'argent. Les mesures EC-STM ont pu être réalisées sur certains échantillons et ont permis de suivre, à l'échelle nanométrique, les modifications structurales superficielles de la surface d'argent lors de l'adsorption du soufre. Toutefois ces préparations n'ont pas permis d'obtenir la morphologie superficielle attendue pour des mesures à haute résolution (à l'échelle atomique).

La deuxième partie de ce chapitre étant consacrée à la caractérisation de ce système, incluant l'aspect structural (DRX et MET), l'aspect chimique des surfaces (XPS) et interfaces (ToF-SIMS), et également le comportement électrochimique en solution aqueuse (CV). Les mesures DRX montrent que les couches minces Ag-10 et Ag-100 sont bien cristallisées et présentent une orientation préférentielle (111). De plus, pour Ag-10, une zone semble révéler localement une relation en épitaxie avec le Ti, qui montre une bonne adhésion à l'interface Ag/Ti, confirmée par l'analyse en MET. Le dépôt d'argent est métallique (XPS). Le profil ToF-SIMS présente trois régions distinctes, correspondant à la couche d'argent, à la sous-couche de titane, enfin au substrat. On note toutefois la présence d'oxydes aux deux interfaces Ag/Ti, Ti/substrat. Le facteur 10 entre le temps d'abrasion d'Ag-10 et Ag-100 est en bonne adéquation avec le rapport des épaisseurs de couches. La vitesse d'abrasion de la couche d'argent est ainsi estimée à  $0,2 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Le comportement électrochimique des couches d'argent en solution en présence d'ions  $\text{OH}^-$  a été étudié afin de le comparer à celui de l'argent massif. On observe un comportement similaire pour Ag-100, Ag-360 et l'argent massif. Une augmentation importante de la rugosité de surface est observée dès le premier cycle d'oxydo-réduction. En présence de  $\text{Cl}^-$ , la compétition entre la formation d'AgCl et celle des oxydes d'Ag a été observée. AgCl se forme à potentiel plus bas qu'Ag<sub>2</sub>O. En conclusion, les systèmes modèles en couches ultra-minces, élaborés lors de ce travail, ont le comportement électrochimique de l'argent massif. On pourra donc se placer aux potentiels de référence pour l'argent massif afin de suivre une cinétique de transformation de la couche d'argent.

## Chapitre 3 Modifications structurales superficielles induites par l'adsorption du soufre

Il est important d'étudier l'adsorption de soufre sur l'argent car c'est l'étape initiale de la croissance tridimensionnelle (3D) du sulfure  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les modifications structurales superficielles induites par l'adsorption électrochimique de S sur Ag dans un domaine de potentiel précédant la croissance 3D du sulfure. Ces modifications ont été étudiées par microscopie à effet tunnel *in situ* sous contrôle électrochimique (EC-STM, Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy).

L'étude du comportement électrochimique de l'Ag en milieu  $\text{Na}_2\text{S}$  1 mM + NaOH 0,1 M dans le domaine de l'adsorption du S est présentée dans un premier temps. Elle permet de mesurer les quantités de charge transférées qui accompagnent la réaction d'adsorption pour les corrélérer ensuite aux quantités de soufre adsorbées (taux de recouvrement). Ensuite, l'étude structurale et morphologique de deux substrats est présentée : un échantillon d'argent monocristallin orienté (111) et une couche polycristalline d'argent de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de texture (111). Différents potentiels ont été étudiés systématiquement afin de déterminer les structures adsorbées et les modifications morphologiques associées. Deux structures adsorbées ont été observées, dont une n'a pas été décrite dans la littérature jusqu'à présent. Ces mesures EC-STM nous permettront de corrélérer les quantités de soufre adsorbé avec les structures adsorbées formées et de décrire les modifications superficielles morphologiques induites. Le mécanisme d'adsorption du soufre est discuté.

### 3.1 Techniques et protocole expérimental

La technique utilisée pour le suivi *in situ* des modifications structurales superficielles est la microscopie EC-STM, qui permet de visualiser, sous contrôle électrochimique, la topographie des surfaces conductrices ou semi-conductrices à l'échelle atomique/nanométrique. C'est une microscopie dite à champ proche basée sur le contrôle du transfert d'électrons entre pointe-sonde et surface par effet tunnel [Binnig 1982]. Cette technique fonctionne sous ultra-vide, sous air mais aussi en solution, sous contrôle électrochimique [Maurice 2005].

**Montage EC-STM :** L'appareillage EC-STM utilisé consiste en une cellule électrochimique (décrite ci-après) et un scanner STM S montés sur une base PicoSPM, contrôlés par un contrôleur PicoScan 2100 (Agilent Technologies). Un bi-potentiostat PicoStat permet de polariser de façon indépendante la surface et la pointe par rapport à une même référence, et ainsi de fixer la tension appliquée entre la surface et la pointe ( $V_{\text{Bias}} = E_{\text{tip}} - E_{\text{sample}}$ ).

**Cellule électrochimique et sa préparation :** Une cellule électrochimique, en Kel-F, est adjointe au microscope. Le montage est à quatre électrode et comprend une électrode de travail (monocristal Ag(111) ou couche Ag), une contre-électrode en Pt, une électrode de référence en Pt dont le potentiel est calibré par rapport à l'électrode normale à hydrogène, et la pointe STM en tungstène. L'aire de travail, délimitée par le joint en Viton qui permet d'assurer l'étanchéité entre la surface de l'échantillon et la cellule, est d'environ 0,16 cm<sup>2</sup>. Le volume, très faible, de la cellule est d'environ 350 µL. Par conséquent, il est nécessaire de travailler dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau pour réduire l'évaporation de la solution. Dans la pratique, les parties cellule électrochimique et pointe STM du microscope sont confinées dans un récipient humidifié. Des comparaisons entre résultats obtenus en cellule EC-STM et en cellule électrochimique classique ont permis de valider cette cellule EC-STM.

Avant chaque utilisation, le corps de la cellule EC-STM sur lequel sont fixées contre-électrode et électrode de référence ainsi que le joint Viton sont nettoyés pour éviter de contaminer la solution de travail et la surface à étudier. La cellule est plongée dans une solution contenant 2/3 d'acide sulfurique concentré (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et 1/3 d'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), puis rincés à l'eau ultra-pure (UP) (Millipore®, résistivité > 18 MΩ.cm). Le deuxième bain est une solution en ébullition d'acide nitrique concentré (HNO<sub>3</sub>). Il est suivi d'un rinçage à l'eau UP. Le troisième bain est un mélange 2/3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1/3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en ébullition. Enfin, la cellule est rincée abondamment et plusieurs fois à l'eau UP portée à ébullition, séchée à l'air puis stockée dans des béciers ultra propres, à l'abri de la poussière, avant utilisation.

**Pointes STM :** Les pointes sont obtenues par une attaque électrochimique d'un fil de W de 0,3 mm de diamètre. Ce fil est taillé électrochimiquement dans une solution de NaOH 3 M avec des dispositifs à deux électrodes. Une pointe devra avoir un rayon de courbure à l'extrémité le plus petit possible (typiquement de l'ordre du nanomètre), et sera idéalement terminée par des aspérités atomiques.

La pointe est ensuite couverte de cire APIEZON dans le but de limiter au maximum les courants faradiques résultant de réactions électrochimiques à sa surface et parasitant la mesure du

courant tunnel. Les pointes ainsi préparées sont stockées avant usage.

L'extrémité de la pointe sera découverte par chauffage de la cire APIEZON juste avant utilisation.

**Solutions :** La solution aqueuse choisie est une solution de  $\text{Na}_2\text{S}$  1 mM +  $\text{NaOH}$  0,1 M, qui est identique à celle sélectionnée pour l'étude du comportement électrochimique et pour l'étude cinétique (Chapitre 4). A pH 13, l'espèce soufrée prépondérante est l'ion  $\text{HS}^-$ . A pH faible, l'évolution d'hydrogène masquerait le pic dû à l'adsorption, déplacé vers les potentiels plus négatifs [Aloisi 1997]. Toutes les solutions sont préparées à partir de produits chimiques commerciaux ultra-purs et d'eau UP et renouvelées régulièrement. Toutes ces préoccupations de propreté ont pour but de ne pas polluer la surface de travail et son environnement.

**Préparation du monocristal Ag(111) :** Le monocristal Ag(111), fourni par MaTeckMaterial-Technologie & Kristalle GmbH, est un disque de 10 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur. Une face est polie avec une rugosité  $< 0,03 \mu\text{m}$  et orientée avec une précision supérieure à  $1^\circ$ . Avant chaque manipulation, ce monocristal est soumis à des attaques chimiques selon la procédure suivante : (1) bain de 10 s dans une solution contenant 4,8%  $\text{CrO}_3$ , 4%  $\text{HCl}$  et 20%  $\text{HClO}_4$  suivi d'un rinçage à l'eau UP; (2) bain de 30 s dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 M suivi d'un rinçage à l'eau UP; (3) bain de 5 min dans une solution aqueuse de  $\text{NH}_3$  (25%) suivi d'un rinçage à l'eau UP. Après avoir répété la procédure 5 fois, le cristal est rincé à l'eau ultra-pure et recuit pendant une nuit à  $700^\circ\text{C}$  sous un flux d' $\text{H}_2$  (de pureté 99,9999%) à pression atmosphérique pour éliminer les défauts, recristalliser la surface et élargir les terrasses.

**Préparation des couches polycristallines :** Les couches polycristallines d'argent préparées par méthode PVD, et d'une épaisseur de 100 nm à  $1 \mu\text{m}$ , sont déposées sur un substrat wafer de Si de diamètre de 5,08 cm sur lequel une couche d'adhésion de Ti a été pré-déposée (cf. § 2.2). Après fabrication, les échantillons sont stockés dans une pochette en aluminium remplie d'azote à l'abri de l'oxygène et de la poussière. Avant chaque expérience, le wafer de Si couvert d'argent est soigneusement coupé en carré d'environ  $2 \times 2 \text{ cm}^2$  à l'aide d'une pointe diamant, pour adaptation au montage EC-STM, puis nettoyé par un jet d'azote.

### 3.2 Comportement électrochimique en solution sulfurée $\text{Na}_2\text{S}$ 1 mM + NaOH 0,1 M dans le domaine d'adsorption du soufre

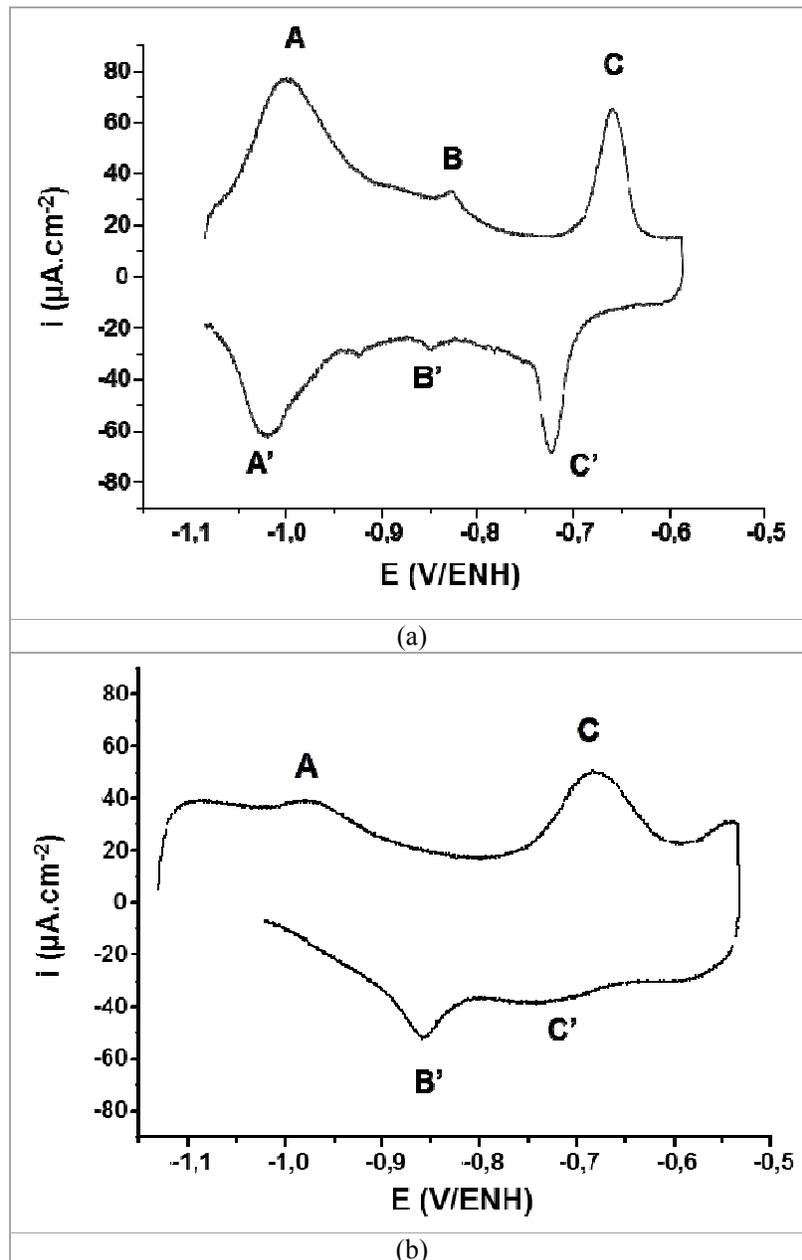


Figure 3.1 Voltammogrammes obtenus sur (a) couche polycristalline; (b) surface monocristalline (111) en cellule EC-STM dans une solution  $\text{Na}_2\text{S}$  1 mM+ NaOH 0,1M.  $v_b$  : 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

La Figure 3.1 présente les voltammogrammes obtenus en cellule EC-STM dans une solution  $\text{Na}_2\text{S}$  1 mM + NaOH 0,1 M dans le domaine d'adsorption du soufre ( $E < -0,5$  V). Les Figures 3.1(a) et 3.1(b) montrent respectivement les courbes obtenues avec une couche d'Ag polycristalline de 1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur préparée par pulvérisation cathodique magnétron et possédant une orientation préférentielle (111) et avec la surface monocristalline orientée (111). Trois pics anodiques mesurés à -

1,000 V (A), -0,830 V (B) et -0,660 V (C) sont observés pour la couche alors que deux pics, mesurés à -0,980 V (A) et -0,680 V (C) sont obtenus sur la surface monocristalline.

Les pics cathodiques A' et B' sont décalés d'environ 20 mV par rapport à leurs contreparties anodiques A et B et apparaissent beaucoup plus symétriques dans le cas de la couche. Le pic cathodique C' est plus négatif d'environ 60 mV par rapport au pic C et apparaît également symétrique dans le cas de la couche.

La dissymétrie en intensité, marquée dans le cas de la surface monocristalline, est interprétée comme une conséquence de la borne anodique de cyclage, plus positive dans cette expérience (-0,550 V contre -0,600 V dans le cas de la couche). Cette différence a pour effet d'initier la croissance 3D du sulfure  $\text{Ag}_2\text{S}$ , comme l'atteste la vague anodique mesurée sur le voltammogramme, et ainsi de fortement modifier la structure superficielle de l'électrode monocristalline par rapport à son état dans le domaine d'adsorption. Cette modification structurale, irréversible même après réduction du sulfure, altère la réponse de l'électrode lors du demi-cycle de désorption.

Aussi bien pour la couche que pour la surface monocristalline, la réaction d'adsorption/désorption semble non totalement réversible. La somme des densités de transfert de charge associées aux 3 pics A (A'), B (B'), C (C') est  $q_{\text{ads}} = 178 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour la réaction d'adsorption ( $q_{\text{ads}} = 94 \text{ (A)} + 41 \text{ (B)} + 43 \text{ (C)} = 178 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) et  $q_{\text{des}} = 145 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour la réaction de désorption ( $q_{\text{des}} = 39 \text{ (C')} + 38 \text{ (B')} + 68 \text{ (A')} = 145 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) dans le cas de la couche d'Ag, Les valeurs sont respectivement  $q_{\text{ads}} = 92 \text{ (A)} + 71 \text{ (C)} = 163 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $q_{\text{des}} = 63 \text{ (C')} + 88 \text{ (B')} = 151 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  pour la surface Ag(111). Il resterait ainsi une quantité de soufre adsorbé équivalente à une densité de transfert de charge de  $\sim 33 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  (couche) ou  $\sim 12 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  (monocristal) après un cycle complet d'adsorption/désorption.

Dans la littérature, l'allure des voltammogrammes d'adsorption/désorption réalisés dans les conditions expérimentales quasi-identiques sont similaires ainsi que les potentiels des pics principaux [Hatchett 1996a, Aloisi 1997]. Le nombre de pics d'adsorption est indépendant de la surface monocristalline ou polycristalline des échantillons. Certains auteurs n'observent qu'un pic à -0,955 V [Brunetti 2003] ou à -0,725 V [Birss 1981]. La somme des densités de charges associées aux pics A, B et C varie suivant les auteurs :  $206 \pm 8 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  [Hatchett 1996a],  $169 \pm 4 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  [Conyers 1999] et  $185 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$  [Aloisi 1997]. Ces légères variations peuvent être dues à des différences de rugosité de la surface des électrodes [Conyers 1999] suivant la qualité de la préparation et la précision expérimentale des mesures. Nous notons que nos mesures de densité de charge transférée réalisées dans une cellule EC-STM non désaérée sont en bon accord avec ces résultats de la littérature. En outre nos mesures montrent une charge associée à l'adsorption sensiblement supérieure ( $\sim 15 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) pour la couche polycristalline que pour le monocristal, en accord avec l'augmentation de rugosité locale associée à la présence de joints de grains.

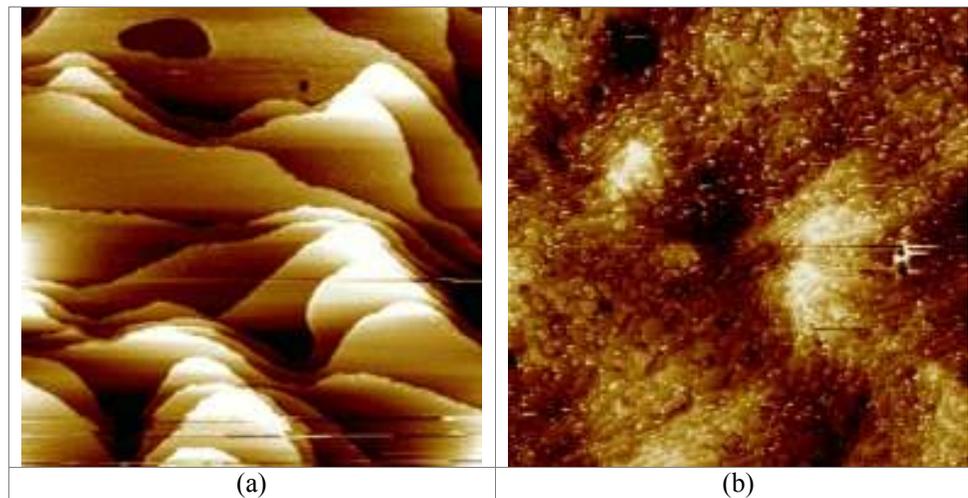
Ces données voltamétriques vont nous permettre de corréler les quantités du soufre adsorbé avec les structures adsorbées observées par EC-STM et, sur cette base, de discuter le mécanisme d'adsorption (cf. § 3.5).

### 3.3 Etude EC-STM des modifications structurales d'une surface monocristalline Ag(111) - Evolution morphologique et structures superficielles adsorbées

Le monocristal d'orientation (111) a été utilisé pour étudier à l'échelle atomique et nanométrique la formation de structures adsorbées 2D de soufre sur l'argent ainsi que les modifications morphologiques induites par les stades initiaux de sulfuration dans une solution Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M.

L'adsorption de S sur Ag dépendant du potentiel appliqué, trois potentiels d'étude ont été choisis : -1,100, -1,000 et -0,640 V. Ces potentiels ont été appliqués directement par sauts ou progressivement par balayage à faible vitesse (1 mV.s<sup>-1</sup>). La deuxième procédure permet de ralentir les cinétiques des modifications de la structure superficielle pour pouvoir mieux les suivre par EC-STM.

#### 3.3.1 Surface métallique à -1,100 V



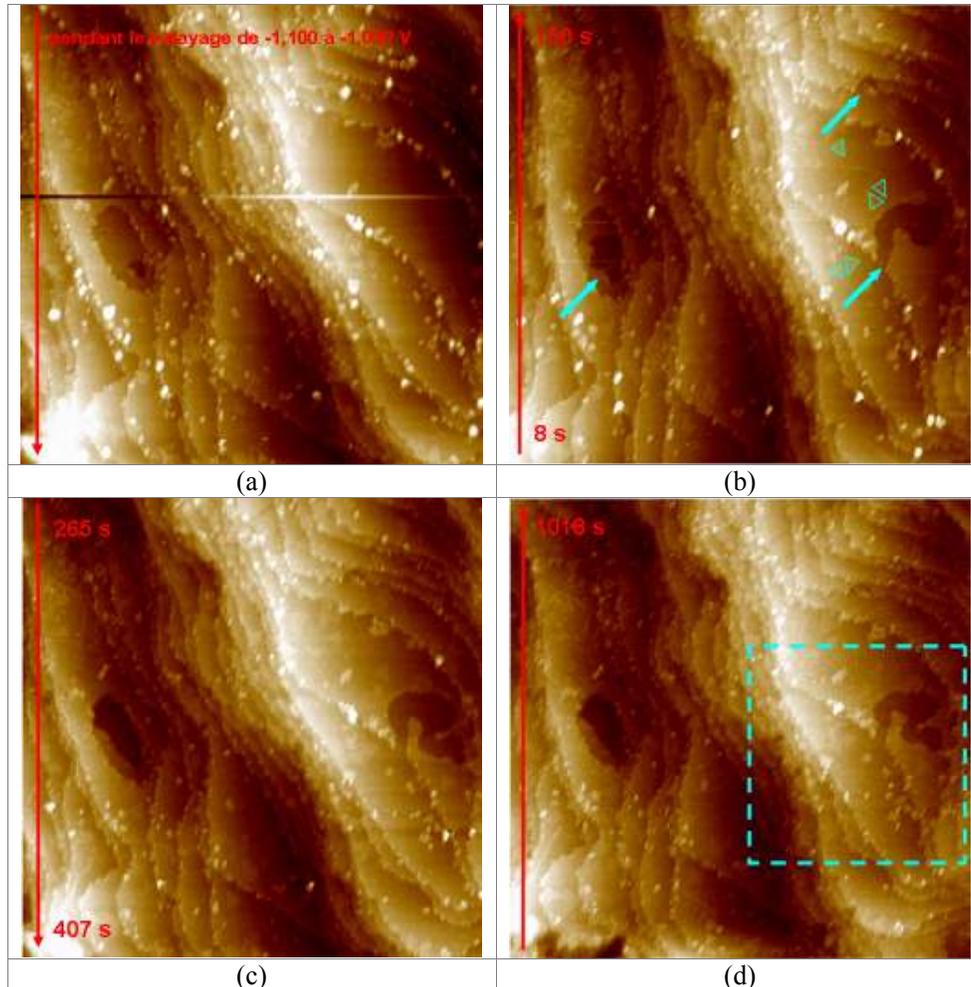
**Figure 3.2 Images EC-STM topographiques de la surface de Ag(111) enregistrées à  $E_{\text{sample}} = -1,100$  V. (a)  $x = y = 300$  nm,  $I_{\text{tip}} = 0,6$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,500$  V, z range = 0,7 nm ; (b)  $x = y = 1$  µm,  $I_{\text{tip}} = 0,7$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,400$  V, z range = 2 nm.**

La Figure 3.2 présente la surface du monocristal Ag(111) observée au potentiel de -1,100 V. La surface de notre monocristal possède des terrasses de largeur de 30 à 50 nm en moyenne après préparation, certaines étant inférieures à 10 nm. Les terrasses sont séparées par des marches monoatomiques de 0,20-0,25 nm de hauteur (la distance entre deux plans (111) est  $d_{\text{Ag}(111)} = 0,236$  nm en volume).

Après immersion et polarisation directe à -1,100 V, les terrasses obtenues sont lisses à l'échelle atomique (Figure 3.2(a)). Par contre, si la surface a préalablement été polarisée dans le domaine d'adsorption du soufre puis réduite électrochimiquement, les bords de marches peuvent être préférentiellement couverts de protubérances (Figure 3.2(b)), comme l'ont observé précédemment Aloisi *et al.* [Aloisi 1997]. Il s'agit probablement d'agrégats contenant du soufre résiduel piégé en surface par l'absence de réversibilité totale de la réaction d'adsorption/désorption.

Cette observation est compatible avec le déficit de charge de désorption mesurée électrochimiquement dans nos expériences et par d'autres auteurs.

### 3.3.2 Modifications structurales induites par adsorption à -1,000 V

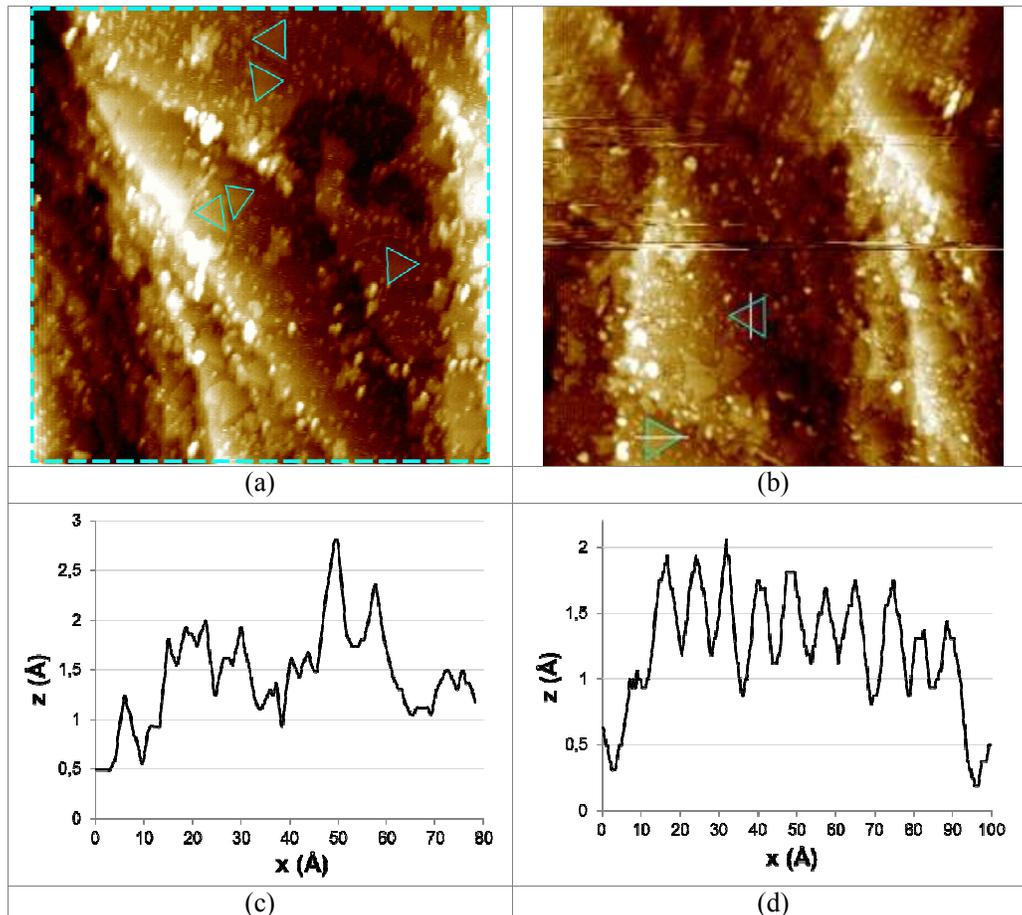


**Figure 3.3** Séquence d'images EC-STM topographiques montrant les modifications morphologiques induites par l'adsorption du S lors d'un balayage de  $E_{\text{sample}}$  de -1,100 à -1,000 V,  $x = y = 200$  nm,  $I_{\text{tip}} = 0,8$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,58$  V,  $z$  range = 2 nm; (a) image acquise pendant le balayage de -1,100 à -1,000 V ; (b)-(d) images acquises à -1,000 V. Le temps écoulé au potentiel de -1,000 V et le sens de balayage sont indiqués.

La Figure 3.3 montre une séquence d'images EC-STM acquises pendant (Figure 3.3(a)) et après (Figures 3.3(b), 3.3(c), 3.3(d)) un balayage du potentiel de -1,100 à -1,000 V à faible vitesse ( $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Cette surface était initialement couverte d'agrégats résiduels contenant du soufre adsorbé. La consommation des terrasses est observée localement pendant les 7 premières minutes de l'expérience puis s'arrête. Cette évolution topographique s'amorce aux bords de marches et consomme les terrasses par un phénomène 2D de rétraction des bords de marches conduisant à la formation d'indents de lacunes pénétrant les terrasses. Au potentiel de -1,000 V, cette évolution n'est observée que localement (cf. flèches sur la Figure 3.3(b)) et la plupart des bords de marches

apparaissent inertes.

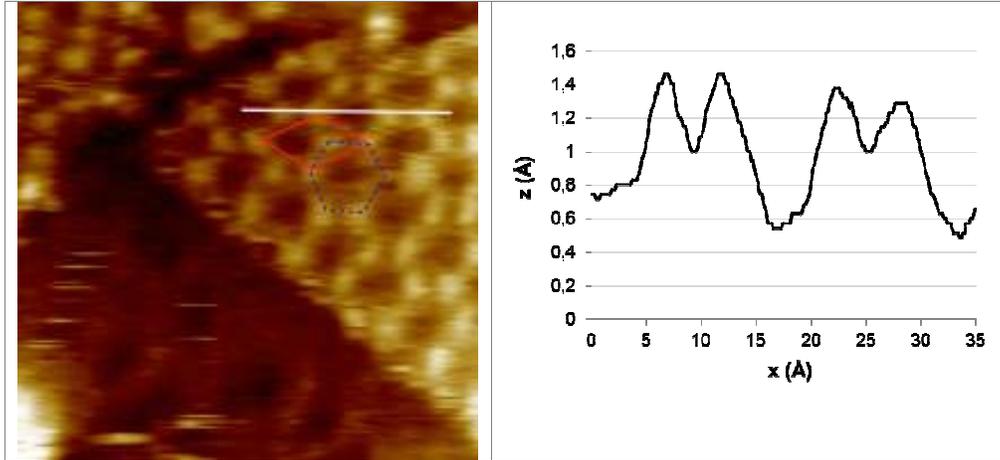
Parallèlement à la consommation localisée des terrasses, la formation d'îlots de morphologie triangulaire est marquée dès les premiers instants de polarisation à  $-1,000$  V. Ces îlots, observables à partir de la Figure 3.3(b), sont agrandis sur la Figure 3.4(a). La zone correspondante est indiquée sur la Figure 3.3(d). Leur localisation sur les terrasses semble aléatoire. Ces îlots présentent deux orientations préférentielles à  $\pm 180^\circ$ . Ils persistent après 110 minutes de polarisation à ce potentiel sans toutefois recouvrir l'intégralité des terrasses (Figure 3.4(b)). La hauteur de ces îlots est de  $0,1 \pm 0,02$  nm par rapport à la terrasse substrat (cf. profils de hauteur Figure 3.4(c) et (d)). Les tailles latérales sont d'environ 8 à 9 nm.



**Figure 3.4** Images EC-STM topographiques obtenues à  $E_{\text{sample}} = -1,000$  V,  $x = y = 100$  nm ; (a)  $t \approx 16$  minutes de polarisation à  $-1,000$  V,  $I_{\text{tip}} = 1,0$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,500$  V,  $z$  range =  $0,8$  nm ; (b)  $t = 110$  minutes de polarisation à  $-1,000$  V,  $I_{\text{tip}} = 0,9$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,450$  V,  $z$  range =  $0,8$  nm ; (c) Profil vertical d'îlot triangulaire au centre de l'image (b), mesuré selon le segment indiqué en blanc ; (d) Profil horizontal d'îlot triangulaire en bas de l'image (b), mesuré selon le segment indiqué en blanc. Les triangles marquent la présence des îlots en (a) et (b).

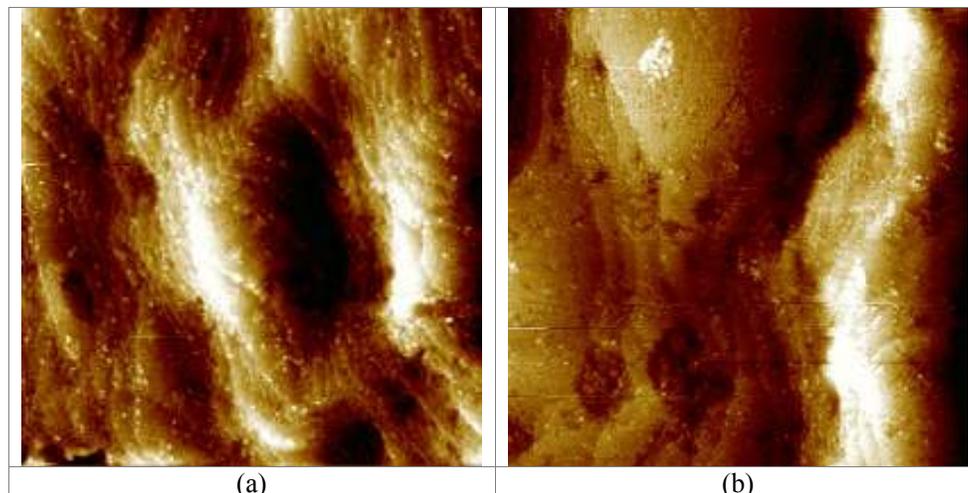
Certains îlots présentent une surstructure ordonnée en nid d'abeille (Figure 3.5). Les corrugations d'une valeur de  $0,08$ - $0,10$  nm sont mesurées en traçant un profil passant précisément par les maxima et minima de la densité électronique. La période du nid d'abeille est de  $0,97 \pm 0,08$

nm et la longueur des segments constituant l'hexagone de  $0,56 \pm 0,05$  nm. Ces dimensions sont compatibles avec une surstructure  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R.30^\circ$  dont la période attendue est de 1,00 nm ( $2 \times \sqrt{3} \times a_{Ag(111)}$ , où  $a_{Ag(111)} = 0,289$  nm). Ces îlots sont formés à faible recouvrement en soufre adsorbé correspondant au pic anodique A sur le voltammogramme (cf. Figure 3.1).



**Figure 3.5** Image EC-STM topographique de la structure des îlots obtenue à  $E_{\text{sample}} = -1,000$  V,  $x = y = 7$  nm,  $I_{\text{tip}} = 1,0$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,45$  V,  $z$  range = 0,2 nm. La maille élémentaire est marquée par le losange en rouge et le motif hexagonal formant un nid d'abeille est marqué en bleu. Le profil est mesuré selon le segment indiqué en blanc sur l'image.

La Figure 3.6 compare deux images de mêmes dimensions obtenues après un temps de polarisation similaire à  $E_{\text{sample}} = -1,000$  V, l'une (Figure 3.6(a)) après un balayage anodique lent ( $1 \text{ mV.s}^{-1}$ ) du potentiel et l'autre (Figure 3.6(b)) après un saut anodique. La formation des îlots de surstructure adsorbée reste dispersée après le balayage en potentiel en accord avec la Figure 3.4(b) alors qu'elle semble couvrir la quasi-totalité des terrasses après le saut de potentiel. Ainsi, la variation rapide du potentiel semble générer une densité de germe beaucoup plus élevée permettant de saturer la surface par la surstructure adsorbée formée au potentiel de -1,000 V.



**Figure 3.6 Images EC-STM topographiques obtenues à  $E_{\text{sample}} = -1,000$  V après (a) 107 min de polarisation à la suite d'un balayage de potentiel ( $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $x = y = 300$  nm,  $I_{\text{tip}} = 0,9$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,500$  V,  $z$  range = 9 nm et après (b) 110 min de polarisation à la suite d'un saut de potentiel,  $x = y = 300$  nm,  $I_{\text{tip}} = 1,5$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,450$  V,  $z$  range = 2 nm.**

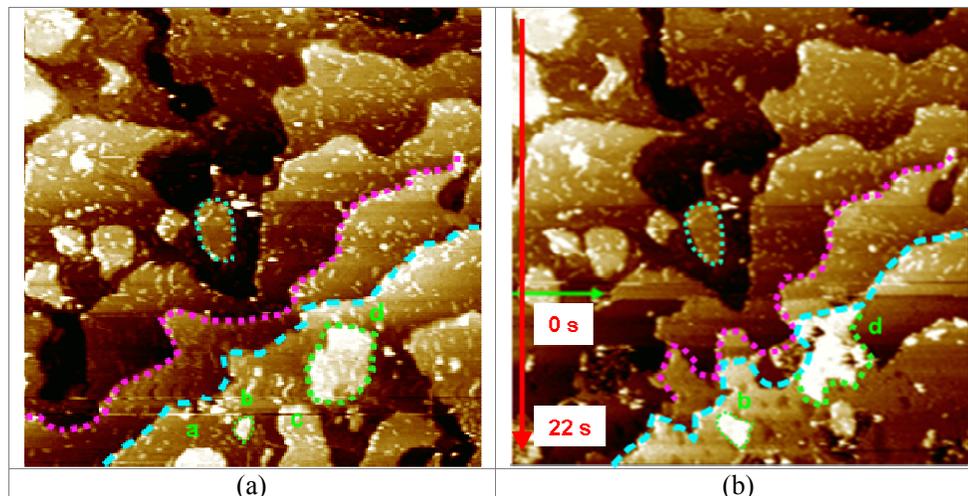
### 3.3.3 Modifications structurales induites par adsorption à -0,640 V

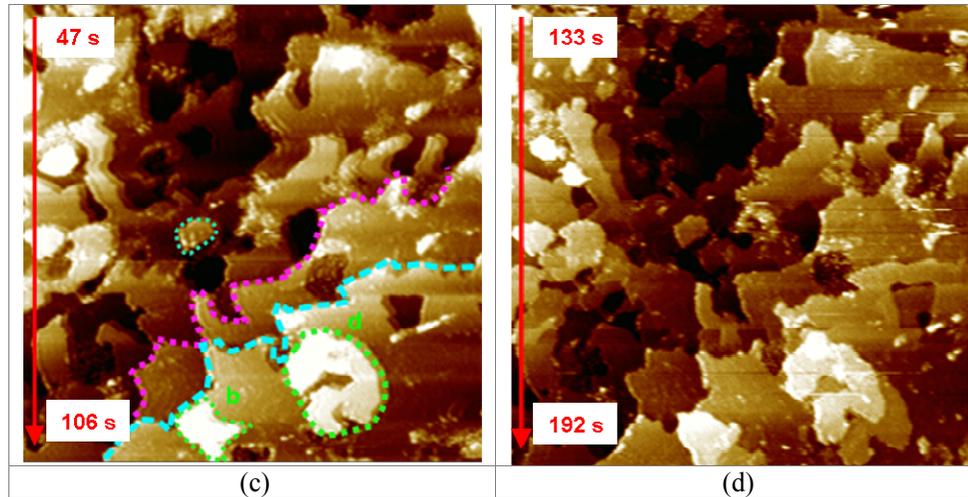
#### 3.3.3.1 Modifications induites par saut de potentiel de -1,100 à -0,640 V

Les images présentées Figure 3.7 montrent l'évolution morphologique générée par un saut de  $E_{\text{sample}}$  de -1,100 à -0,640 V. Cette surface était initialement couverte d'agrégats résiduels et de fragments résiduels de terrasses produits par une précédente expérience d'adsorption/désorption du soufre. Une évolution marquée de la morphologie superficielle est observée immédiatement après le saut de potentiel (Figure 3.7(b)) et s'atténue fortement ensuite (Figure 3.7(c) et (d)). Cette évolution se caractérise principalement par la consommation des terrasses, prépondérante initialement, et par la croissance de certains fragments, observée ensuite.

La consommation initiale est identifiable par comparaison de la partie basse des images présentées Figure 3.7(a) et (b). On remarque un très net recul des deux bords de marches principaux (marqués par des lignes pointillées) vers le bas de l'image. Comme nous l'avons observé au potentiel de -1,000 V, ce déplacement est dû à la localisation de la réaction d'extraction des atomes aux bords de marches qui engendre un processus de rétraction des terrasses, bien plus rapide et général à -0,640 V qu'à -1,000 V. Ce même mécanisme conduit à la formation d'indents dans les terrasses là où l'extraction est la plus rapide.

Les fragments de terrasses initialement présents sur la terrasse étendue la plus haute (en bas de l'image) sont identifiés sur la Figure 3.7(a). On peut constater sur la Figure 3.7(b) que la plupart de ces fragments sont consommés par le même phénomène de rétraction des bords de marche. Seuls quelques résidus de ces fragments subsistent immédiatement après le saut de potentiel à -0,640 V. La comparaison de la partie basse de l'image présentée Figure 3.7(b) avec celle des images présentées Figures 3.7(c) et (d) montre que les fragments de terrasses non consommés peuvent croître en taille sans toutefois reproduire des terrasses étendues présentes initialement.



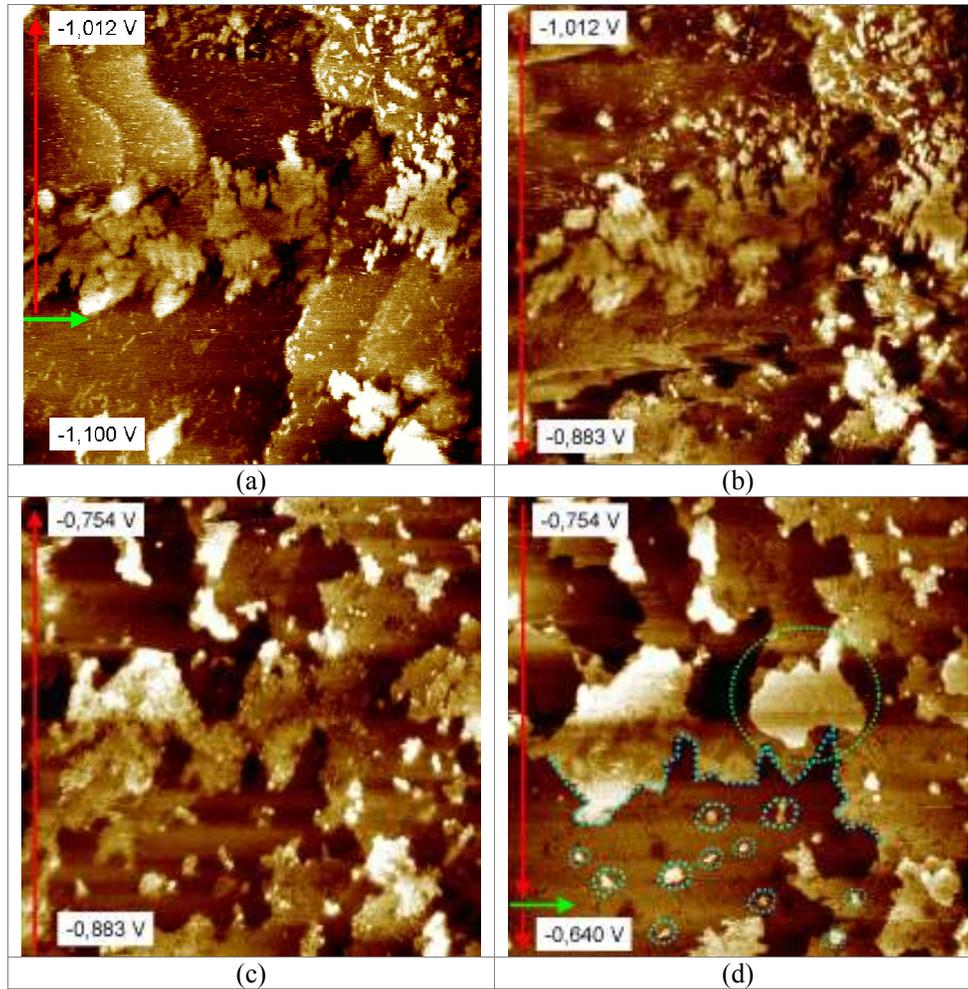


**Figure 3.7** Séquence d'images EC-STM topographiques montrant les modifications morphologiques induites par un saut de  $E_{\text{sample}}$  de  $-1,100$  à  $-0,640$  V,  $x = y = 200$  nm,  $I_{\text{tip}} = 1,0$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,400$  V,  $z$  range =  $0,6$  nm ; (a) surface à  $-1,100$  V ; (b) surface à  $-1,100$  et  $-0,640$  V, la flèche marque le saut de potentiel ; (c)-(d) surface à  $-0,640$  V. Le temps écoulé au potentiel de  $-0,640$  V et le sens de balayage sont indiqués.

La comparaison de la partie haute des images présentées Figure 3.7(a) et (b) avec celle des images présentées Figure 3.7(c) et (d) montre que l'extraction des atomes de surface et la formation d'indents conduisent à un morcellement prononcé et rapide de la surface à  $-0,640$  V et qui évolue peu par la suite. Ce morcellement conduit à la rugosification de la surface par multiplication des bords de marches. La croissance limitée de fragments de terrasses non consommés est probablement alimentée par les adatoms d'Ag, mobiles sur la surface, après extraction des bords de marches.

### 3.3.3.2 Modifications structurales induites par balayage de potentiel de $-1,100$ à $-0,640$ V

Les images présentées Figure 3.8 montrent l'évolution morphologique générée par un balayage de  $E_{\text{sample}}$  de  $-1,100$  à  $-0,640$  V. Le balayage à faible vitesse ( $1 \text{ mV.s}^{-1}$ ) permet le suivi en continu des modifications. Là encore l'image initiale (Figure 3.8(a)) présente des fragments résiduels de terrasses laissés par une précédente expérience d'adsorption/désorption du soufre.



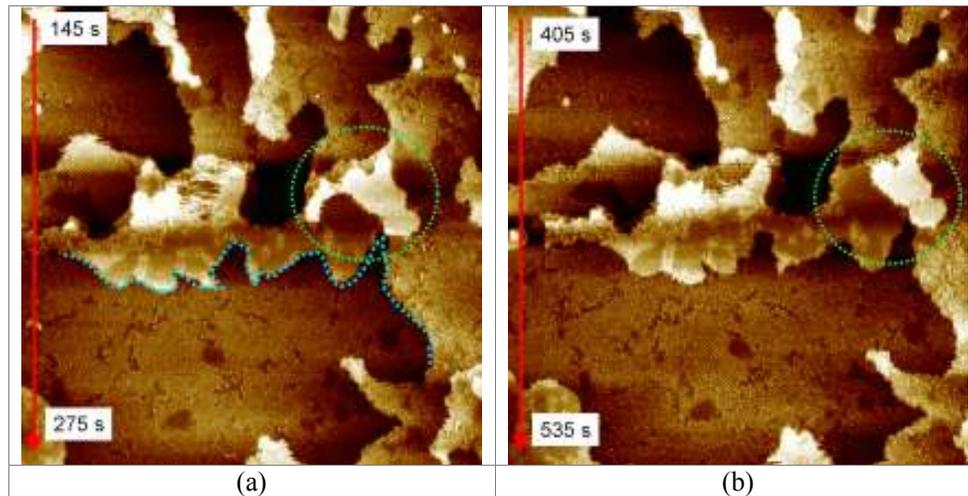
**Figure 3.8** Séquence d'images EC-STM topographiques montrant les modifications morphologiques induites par un balayage de  $E_{\text{sample}}$  de  $-1,100$  à  $-0,640$  V ( $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $x = y = 100$  nm,  $I_{\text{tip}} = 0,5$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,440$  à  $-0,580$  V,  $z$  range =  $0,3$  à  $0,5$  nm ; (a) surface de  $-1,100$  à  $-1,000$  V ; (b) surface de  $-1,000$  à  $-0,880$  V ; (c) surface de  $-0,880$  à  $-0,750$  V ; (d) surface de  $-0,750$  à  $-0,640$  V. Le sens de balayage et le potentiel atteint à la fin de chaque image sont indiqués.

Les modifications morphologiques superficielles sont observables dès la deuxième image (Figure 3.8(b)) de la séquence (c.a.d pour  $E > -1,00$  V). On remarque, à gauche dans la partie haute de l'image et à droite dans sa partie basse, la consommation des terrasses étendues alors que les fragments résiduels de terrasses sont stables. Dans la partie basse de l'image, un indent pénètre de gauche à droite la terrasse étendue. Ces observations confirment l'amorçage et la propagation de la réaction d'extraction des atomes se produisant aux bords de marches et observée dès le potentiel de  $-1,000$  V. L'absence de consommation des fragments de terrasses suggère une plus grande stabilité de certaines terrasses précédemment morcelées par l'adsorption/désorption de soufre.

Pour  $-0,880 < E < -0,750$  V (Figure 3.8(c)), on remarque la croissance latérale de l'indent dans la partie basse de l'image et la formation avancée de nouveaux indents dans la partie haute. Les fragments de terrasses dans la partie médiane de l'image se modifient sans toutefois se dissoudre. Ceux, plus petits, dans la partie haute de l'image sont dissous.

Pour  $-0,750 < E < -0,640$  V (Figure 3.8(d)), ces modifications se poursuivent : croissance latérale de l'indent dans la partie basse de l'image, croissance latérale et formation de nouveaux indents dans la partie haute de l'image. Dans la partie médiane de l'image, les fragments de terrasses semblent avoir cru latéralement pour former des fragments élargis. On peut remarquer sur ces fragments ainsi que dans les indents dans les parties hautes et basses de l'image, la présence de taches sombres, pour certaines de formes triangulaires, caractéristiques de la surstructure ordonnée de soufre adsorbé formée au potentiel de  $-0,640$  V et décrite ci-après. Certaines de ces taches sont décelables juste avant d'atteindre le potentiel de  $-0,750$  V (dans la partie haute de l'image Figure 3.8(c)).

La Figure 3.9 montre la même portion de surface après vieillissement au potentiel de  $-0,640$  V. La comparaison entre les Figure 3.8(d) et 3.9(a) montre la consommation de certains fragments de terrasses, probablement avant d'avoir atteint le potentiel de  $-0,640$  V. Au potentiel de  $-0,640$  V, la morphologie devient figée et stable. La présence de taches sombres caractéristiques de la surstructure formée à ce potentiel est confirmée sur l'ensemble des terrasses.



**Figure 3.9** Images EC-STM topographiques obtenues après vieillissement à  $E_{\text{sample}} = -0,640$  V,  $x = y = 100$  nm,  $I_{\text{tip}} = 0,5$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,580$  V,  $z$  range =  $0,5$  nm. Le sens de balayage ainsi que le temps de polarisation à  $-0,640$  V sont indiqués en (a) et (b).

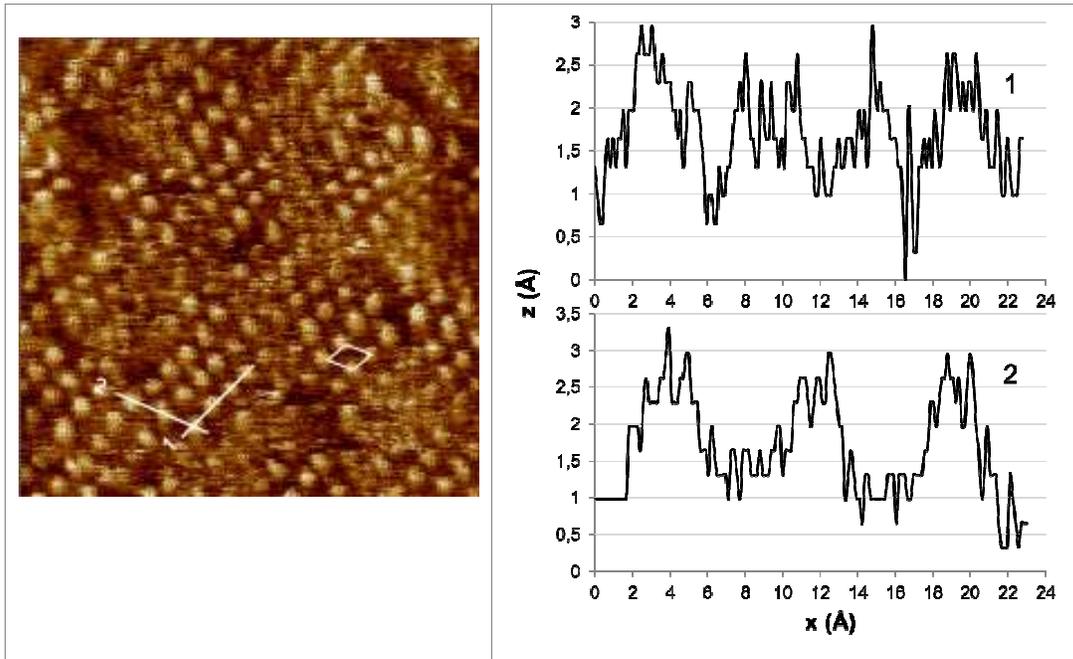
Ainsi, ces évolutions morphologiques, accompagnant le balayage lent du potentiel, qui permet de ralentir la cinétique et d'avoir un meilleur suivi par EC-STM, confirment celles observées à la suite d'un saut de potentiel mais permettent également de préciser leur séquence.

### 3.3.3.3 Structure adsorbée à $-0,640$ V

La Figure 3.10 montre une image à haute résolution de la surstructure ordonnée observée sur les terrasses au potentiel de  $-0,640$  V. Cette surstructure se caractérise par un arrangement hexagonal de protubérances qui apparaît légèrement distordu du fait de la dérive inhérente aux mesures EC-STM. La distance entre protubérances en position de premières voisines, équivalente à la période de la surstructure et moyennée à partir de plusieurs images, est de  $0,68 \pm 0,06$  nm. Les

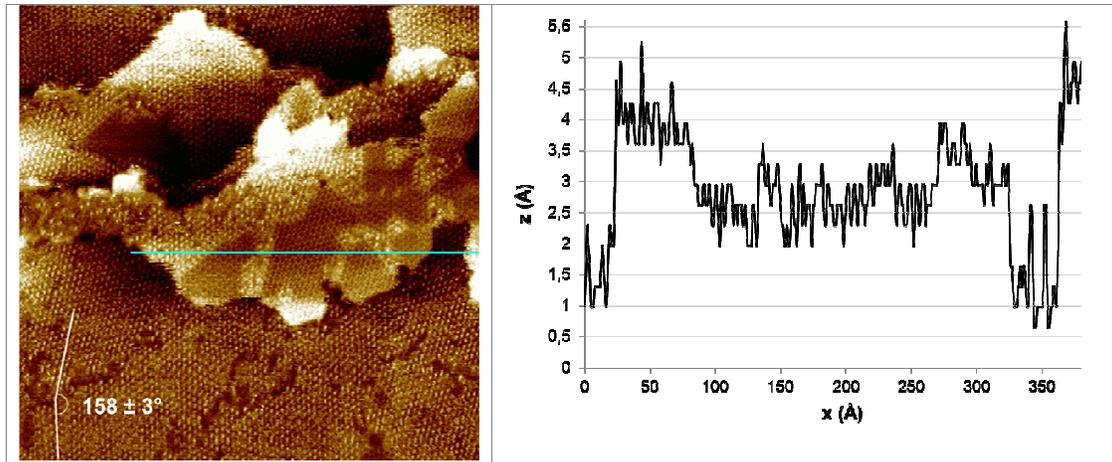
différences de hauteurs correspondant aux protubérances sont de  $0,13 \pm 0,03$  nm.

Selon Aloisi *et al.* [Aloisi 1997] une surstructure  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R.19^\circ$  résulte de l'adsorption électrochimique de S à ce potentiel sur Ag(111). Cette même surstructure a également été observée à l'interface gaz/métal pour ce système par plusieurs auteurs [Schwaha 1979, Heinz 1995, Yu 2007, Window 2010]. Chaque motif de la maille élémentaire (c.a.d chaque protubérance observée par EC-STM) correspondrait à un triplet d'atomes de soufre adsorbé. Le recouvrement de soufre adsorbé serait alors de  $3/7$ , la maille élémentaire contenant 7 atomes d'argent [Aloisi 1997]. Dans notre cas, la période mesurée diffère légèrement (10,5%) de la période  $\sqrt{7} \times a_{Ag(111)} = 0,76$  nm. Toutefois, compte tenu de la dispersion mesurée ( $\pm 0,06$  nm), cette différence apparaît acceptable.



**Figure 3.10** Image EC-STM topographique et profils de hauteur de la surstructure ordonnée observée à  $E_{\text{sample}} = -0,640$  V,  $x = y = 10$  nm,  $I_{\text{tip}} = 0,5$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,580$  V,  $z$  range = 0,3 nm. La maille élémentaire losange et les segments correspondant aux profils 1 et 2 sont marqués sur l'image.

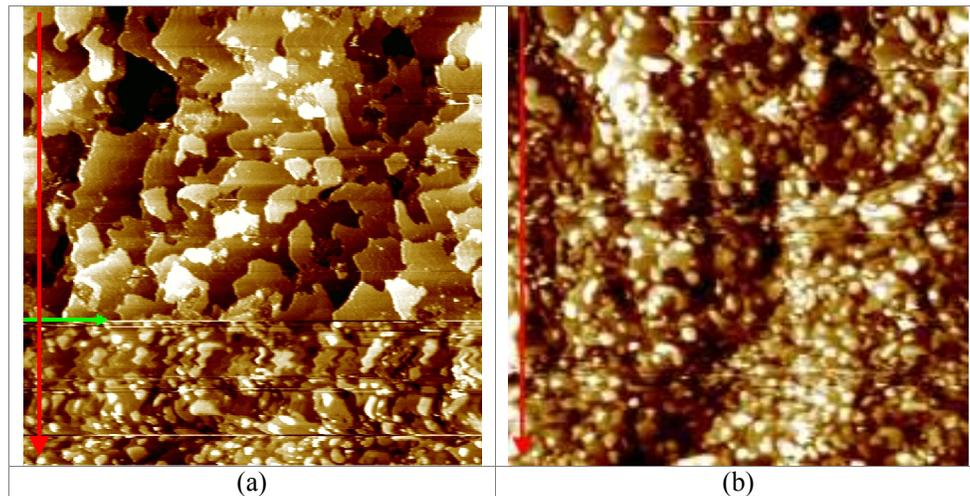
La Figure 3.11 montre un champ visuel élargi de cette même surstructure ordonnée. On y distingue sur chaque terrasse des domaines de période identique mais qui diffèrent par leurs orientations. Ces domaines correspondent à différents germes de la surstructure, joints après croissance latérale. Seules deux orientations des domaines (c.a.d. deux variants) sont formées. La valeur mesurée de l'angle entre ces variants est  $158 \pm 3^\circ$ . Or la rotation de  $\pm 19,1^\circ$  de la surstructure  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R.19^\circ$  par rapport aux rangées compactes du substrat ( $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ) autorise des angles de  $38^\circ$  (soit  $19 + 19^\circ$ ) entre les rangées compactes des deux variants mais aussi de  $98^\circ$  (soit  $60 + 19 + 19^\circ$ ) et  $158^\circ$  (soit  $120 + 19 + 19^\circ$ ). Ainsi la présence de deux variants et leur orientation respectives observées sur la Figure 3.11 sont en accord avec la formation de la surstructure  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R.19^\circ$  au potentiel de  $-0,640$  V.



**Figure 3.11** Image EC-STM topographique et profil de hauteur sur la surstructure ordonnée obtenue à  $E_{\text{sample}} = -0,640$  V,  $x = y = 50$  nm,  $I_{\text{tip}} = 0,5$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,580$  V,  $z$  range = 0,4 nm. La mesure de l'angle entre deux variants d'orientation et le segment correspondant au profil de hauteur sur la terrasse au centre de l'image sont marqués.

Sur la terrasse au centre de l'image sur la Figure 3.11, des plages claires et sombres sont visibles dans le même variant de la surstructure. Le profil de hauteur indique que la hauteur entre ces plages est d'environ 0,10-0,15 nm, inférieure à celle du bord de marche mesurée à 0,20-0,25 nm. De plus, la frontière entre plages sombres et plages claires est orientée parallèlement aux rangées compactes de la surstructure. Une explication de ces observations est proposée au § 3.5.2.

### 3.3.4 Modifications structurales induites par désorption à -1,100 V

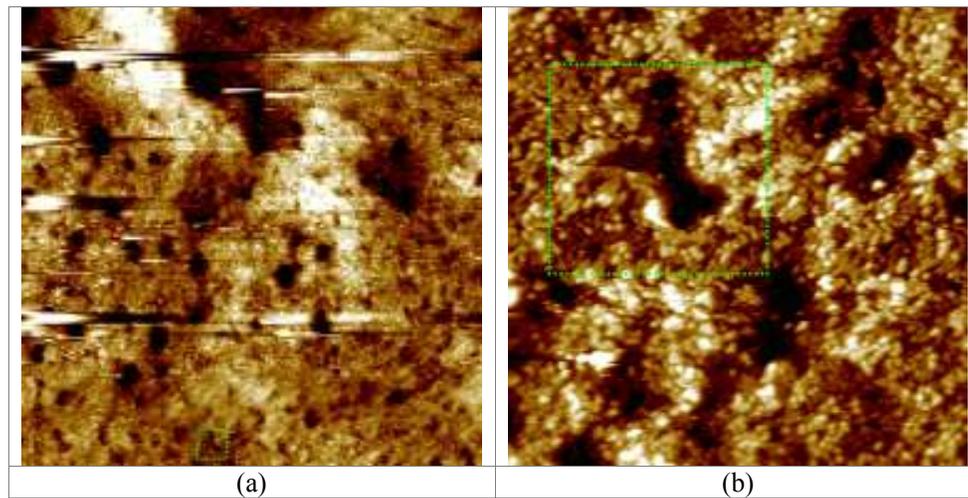


**Figure 3.12** Séquence d'images EC-STM topographiques montrant les modifications morphologiques induites par la désorption de S générée par un saut de  $E_{\text{sample}}$  de -0,640 à -1,100 V,  $x = y = 300$  nm,  $I_{\text{tip}} = 1,0$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,440$  à -0,400 V,  $z$  range = 0,6 nm ; (a) surface à -0,640 puis -1,100 V, la flèche marque le saut de potentiel ;(b) surface à -1,100 V, le sens de balayage est indiqué.

La Figure 3.12 montre l'évolution morphologique de la surface générée par un saut de  $E_{\text{sample}}$

de -0,640 à -1,100 V. Une nette évolution de la surface, associée cette fois à la désorption de S, est de nouveau observée. La modification est instantanée à l'échelle de temps de la mesure EC-STM. Les terrasses, initialement morcelées par l'adsorption de S, se restructurent pour former des îlots de dimension réduite. Ainsi la désorption de S induit un mouvement non négligeable en surface. La perte de liaison avec le S adsorbé déstabilise les atomes d'argent qui, mobiles sur la surface, s'agglomèrent pour former des îlots. La rugosification de la surface par multiplication des bords de marches observée après adsorption du soufre est ainsi accentuée après désorption.

### 3.3.5 Modifications structurales induites par cyclage de potentiel entre -1,100 et -0,640 V



**Figure 3.13** Images EC-STM topographiques à  $E_{\text{sample}} = -1,100$  V montrant les modifications morphologiques induites par deux cycles d'adsorption-désorption du S,  $I_{\text{tip}} = 0,6$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,500$  V ; (a)  $x = y = 1 \mu\text{m}$ ,  $z$  range = 2 nm ; (b)  $x = y = 150$  nm,  $z$  range = 1 nm. La zone identique est marquée sur les deux images.

La Figure 3.13 présente l'évolution morphologique de la surface générée par deux cycles électrochimiques d'adsorption/désorption du soufre réalisés entre -1,100 et -0,640 V.

La morphologie initiale avec des terrasses de dimension nanométrique et des marches monoatomiques (typiquement Figure 3.2(a)) a disparu au profit d'une structure d'aspect nanogranulaire produite par la formation des îlots de terrasses et la multiplication des bords de marches associés. La rugosification à l'échelle nanométrique est donc confirmée. Ces résultats montrent le caractère irréversible des modifications morphologiques superficielles associées aux réactions d'adsorption et de désorption du soufre.

### 3.3.6 Bilan

L'étude EC-STM réalisée sur un monocristal Ag orienté (111) montre des modifications morphologiques superficielles marquées liées à l'adsorption et à la désorption du soufre. A -1,0 V, l'adsorption s'accompagne d'une réaction locale de consommation des terrasses qui s'amorce aux

bords de marches et conduit à la formation d'indents de lacunes pénétrant les terrasses. La formation d'îlots de morphologie triangulaire est marquée dès les premiers instants de polarisation après un balayage anodique lent de potentiel à  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ . Ces îlots, dispersés, présentent une structure ordonnée en nid d'abeille compatibles avec une surstructure  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R.30^\circ$  et leur localisation semble aléatoire sur les terrasses. Au potentiel de  $-0,640 \text{ V}$ , une évolution marquée de la morphologie superficielle a été observée immédiatement après saut de potentiel et de façon plus continue en balayant le potentiel. Cette évolution se caractérise principalement par la consommation généralisée des terrasses, amorcées aux bords de marches, et un morcellement qui conduit à la rugosification de la surface par multiplication des bords de marches. La croissance limitée de fragments de terrasses non consommés semble alimentée par les adatoms d'Ag mobiles sur la surface après extraction des bords de marches. A ce potentiel, la surface est totalement couverte par une surstructure ordonnée  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R.19^\circ$  qui présente deux variants d'orientation et des variations locales de hauteurs dans un même variant.

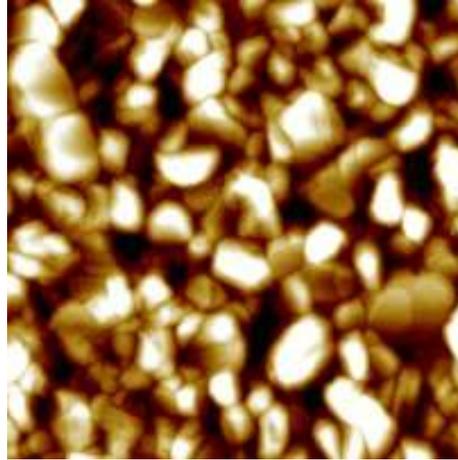
Une évolution nette et instantanée de la surface est associée à la désorption de S à  $-1,100 \text{ V}$ . Les terrasses, initialement morcelées par l'adsorption de S, se restructurent pour former des îlots de dimension réduite. La rugosification de la surface, observée après adsorption du soufre, est ainsi amplifiée après désorption. Les résultats obtenus après cyclage confirment le caractère irréversible de modifications morphologiques.

### **3.4 Etude EC-STM des modifications structurales d'une couche polycristalline d'Ag de $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur**

Les couches d'Ag déposées par PVD (cf. Chapitre 2) ont fait l'objet d'une étude *in situ* des modifications structurales induites par l'adsorption électrochimique de soufre. Ces couches présentent des grains préférentiellement orientés suivant (111) et doivent donc permettre d'étudier le comportement des joints de grains. Trois valeurs du potentiel ont été choisies pour cette étude :  $-1,100$ ,  $-0,910$  et  $-0,640 \text{ V}$ .

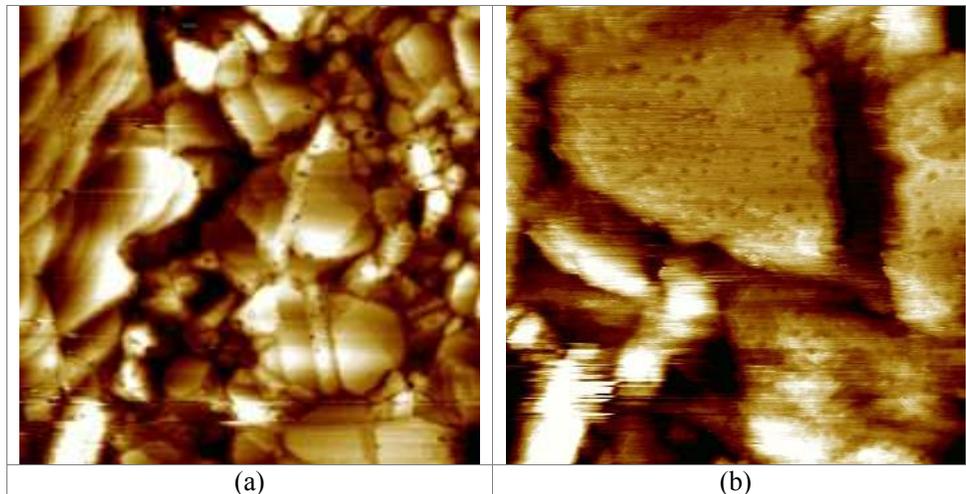
#### **3.4.1 Surface des couches d'Ag polycristallines**

Les mesures STM sont toujours très difficiles à réaliser sur des substrats rugueux à l'échelle atomique. Dans notre cas, la microstructure granulaire des couches d'Ag a induit des difficultés majeures pour l'imagerie STM. La Figure 3.14 présente le cas d'une couche de  $100 \text{ nm}$  d'épaisseur imagée *in situ* en solution NaOH  $0,1 \text{ M}$  au potentiel de circuit ouvert. Le dénivelé en surface (*z range*) est de  $11 \text{ nm}$  du fait de la structure non jointive en extrême surface des grains tridimensionnels. De plus la densité relativement élevée des grains ne permet pas d'isoler des régions relativement planes de grandes dimensions adaptées à l'imagerie STM à haute résolution.



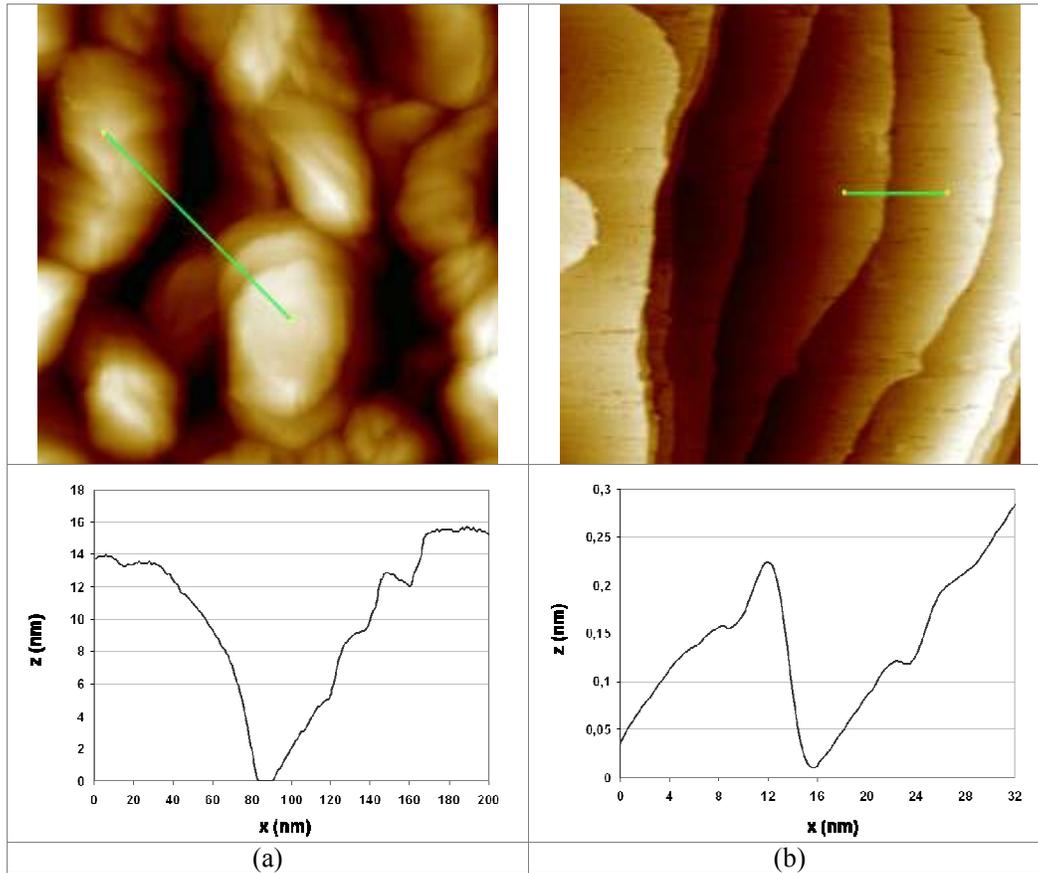
**Figure 3.14** Image EC-STM topographique enregistrée sur un substrat Ag 100 nm / Ti 15 nm / wafer de Si en solution NaOH 0,1 M à  $E_{\text{sample}} = 0,2$  V,  $x = y = 500$  nm,  $I_{\text{tip}} = 1,3$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,660$  V,  $z$  range = 11 nm.

Les traitements réalisés sur ces couches pour optimiser la surface ont été présentés au Chapitre 2. Le traitement thermique permet d'élargir les grains par coalescence. Cependant la surface conserve une rugosité importante pour des mesures STM haute résolution. La Figure 3.15(a) montre la surface d'une couche de 100 nm d'épaisseur recuite à 200°C pendant 1h sous vide. Les grains sont élargis par rapport à la couche non recuite (Figure 3.14). Toutefois le dénivelé en  $z$  reste élevé (16 nm) indiquant que la morphologie superficielle n'a pas été lissée par le traitement de recuit. Malgré cet aspect rugueux, l'élargissement des grains permet de localiser les mesures STM sur l'un d'entre eux (Figure 3.15(b)). Une bonne résolution a pu être obtenue, permettant de mettre en évidence terrasses et marches monoatomiques à la surface d'un grain. Les taches noires présentes sur la terrasse pourraient être des îlots d'oxyde formés à l'air ambiant.



**Figure 3.15** Images STM topographiques enregistrées à l'air sur un substrat de Ag 100 nm / Ti 15 nm / wafer de Si recuit 200°C pendant 1h sous vide.  $I_{\text{tip}} = 0,20$  nA, Bias = -1,00 V; (a)  $x = y = 1$   $\mu\text{m}$ ,  $z$  range = 11 nm; (b)  $x = y = 300$  nm,  $z$  range = 2,8 nm.

## 3.4.2 Surface métallique à -1,100 V



**Figure 3.16** Images EC-STM topographiques enregistrées sur un substrat Ag 1  $\mu\text{m}$  / Ti 15 nm / wafer de Si en solution  $\text{Na}_2\text{S}$  1 mM + NaOH 0,1 M à  $E_{\text{sample}} = 0,2$  V et profils correspondants ; (a)  $x = y = 500$  nm,  $I_{\text{tip}} = 1,0$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,490$  V,  $z$  range = 16 nm ; (b)  $x = y = 150$  nm,  $I_{\text{tip}} = 1,0$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,490$  V,  $z$  range = 1 nm. Les profils sont marqués.

La Figure 3.16 montre la surface d'une couche Ag 1  $\mu\text{m}$  / Ti 15 nm / wafer de Si non recuite (Figure 3.16(a)) et recuite à 500°C pendant 1 h sous vide (Figure 3.16(b)) et imagées en solution  $\text{Na}_2\text{S}$  1 mM + NaOH 0,1M à  $E_{\text{sample}} = -1,100$  V. La surface de l'échantillon a été polarisée à un potentiel suffisamment négatif de -1,100 V dès immersion dans la solution sulfurée pour éviter la formation spontanée d' $\text{Ag}_2\text{S}$ . La taille de grains est de 50 à 200 nm (Figure 3.16(a)) pour l'échantillon non recuit. Les joints de grains sont relativement bien résolus malgré des effets probables de convolution avec la forme de la pointe. Comme présenté au Chapitre 2, ces couches ont une structure granulaire et la profondeur entre deux grains peut atteindre environ 16 nm (profil mesuré sur la Figure 3.16(a)). Les mesures STM ont été difficiles à réaliser sur une telle surface possédant une morphologie accidentée.

Après traitement thermique, l'élargissement des grains permet d'isoler des terrasses séparées par des marches monoatomiques comme le montre la Figure 3.16(b). La largeur moyenne des terrasses sur cette image est de l'ordre de 30 nm. La hauteur des marches est de 0,22 à 0,25 nm (profil sur Figure 3.16(b)), ce qui est cohérent avec la distance réticulaire pour Ag(111) (0,236 nm). Ainsi cette observation est compatible avec l'orientation préférentielle (111) des grains des couches

polycristallines mesurées par DRX (cf § 2.2.1).

Il faut toutefois mentionner que l'obtention de telles images à la surface des grains des couches polycristallines a été rare, même pour des échantillons recuits, et n'a pu être suffisamment régulière pour permettre une étude systématique de l'effet du potentiel appliqué. De plus, la dérive inhérente aux mesures STM ne permet pas de rester centré sur une zone d'intérêt suffisamment longtemps pour imager en séquence. Ainsi, les observations réalisées sur les couches polycristallines d'argent ont dû être faites sur des champs de vision plus larges incluant nécessairement des joints de grains (Figure 3.16(a) par exemple). La surface est alors plus rugueuse et l'imagerie plus difficile.

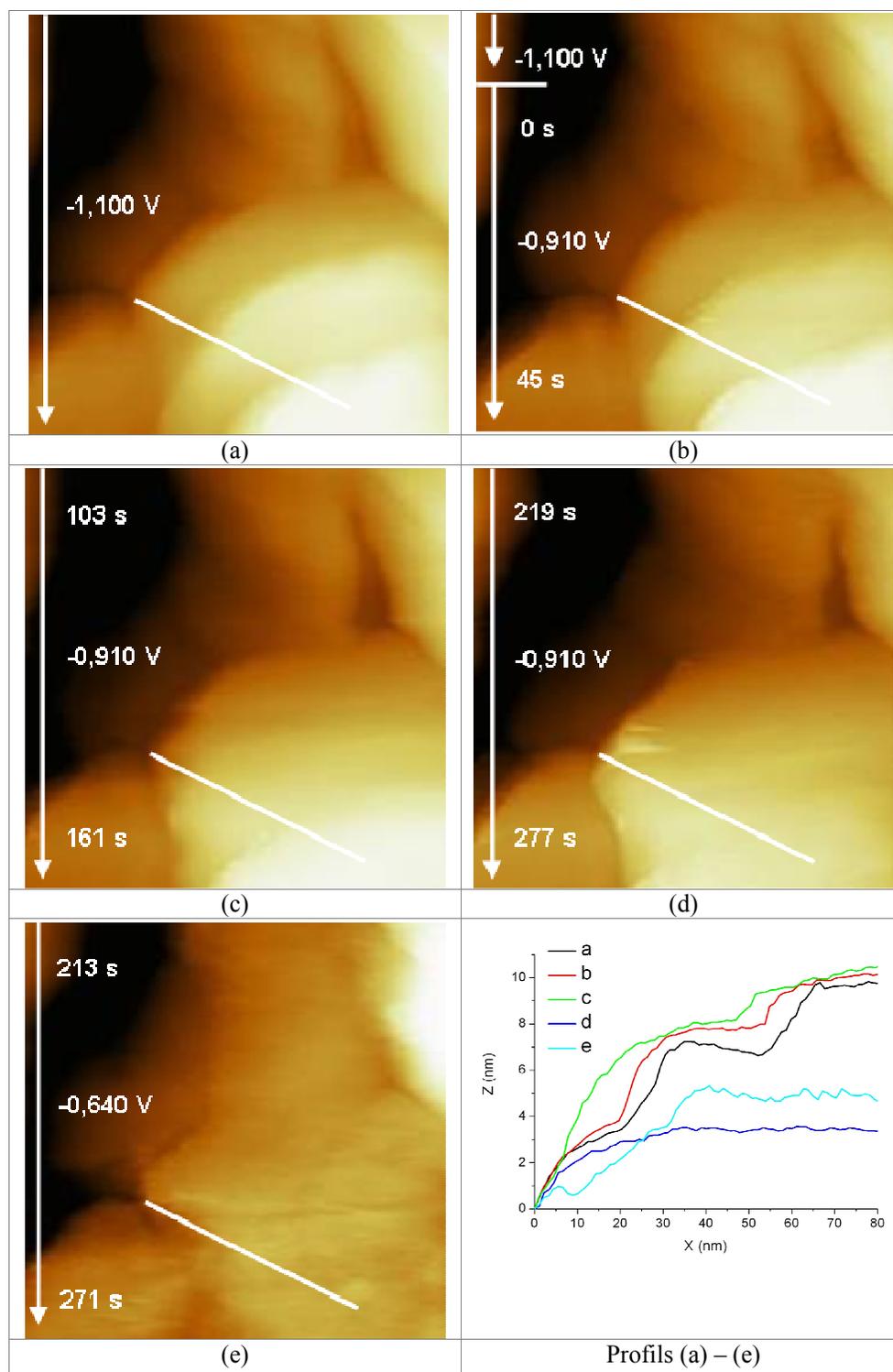
### 3.4.3 Modifications structurales induites par adsorption à -0,910 et -0,640 V

Les images présentées Figure 3.17 montrent l'évolution morphologique générée par sauts progressifs de  $E_{\text{sample}}$  de -1,100 à -0,640 V. La zone choisie présente trois grains séparés par un joint triple. Le dénivelé de hauteur (~10 nm) mesuré sur le profil positionné sur le grain en bas à droite confirme la morphologie 3D des grains constituant la couche polycristalline.

Initialement (Figure 3.17(a)), deux entités multi-atomiques avec des hauteurs respectives de 2,5 à 4 nm sont observées sur le profil sélectionné. Ces valeurs, bien supérieures à la hauteur entre deux plans (111) successifs, suggèrent la présence d'ensembles de marches monoatomiques sur le flanc des grains d'argent. A -0,910 V (Figure 3.17(b) et (c)), le profil montre une atténuation marquée de la hauteur de ces deux entités multi-atomiques. Sur la Figure 3.17(d), toujours à -0,910 V, l'amplitude du profil est très fortement atténuée et les deux entités multi-atomiques ne sont plus identifiables.

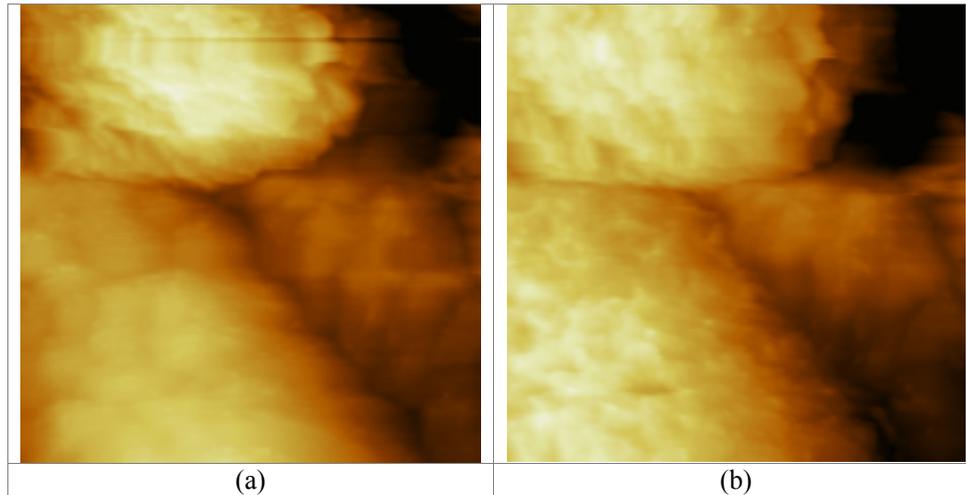
Ces modifications montrent un lissage marqué de la surface sur le flanc du grain, induit par l'adsorption du soufre en faible quantité à ce potentiel. Après avoir appliqué le saut de potentiel de -0,910 à -0,640 V (Figure 3.17(e)), l'amplitude du profil sélectionné augmente. L'augmentation de la quantité de soufre adsorbée et les modifications morphologiques associées rugosifient la surface sur le flanc du grain.

Ces données montrent que des modifications topographiques 3D de la surface sur le flanc des grains d'argent accompagnent l'adsorption du soufre dans un régime de potentiel précédant la formation de sulfure  $\text{Ag}_2\text{S}$ .



**Figure 3.17** Séquence d'images EC-STM topographiques montrant les modifications morphologiques induites par variation de  $E_{\text{sample}}$  de  $-1,100$  à  $-0,640$  V,  $x = y = 150$  nm,  $I_{\text{tip}} = 0,2$  nA,  $z$  range = 20 nm ; (a) topographie initiale incluant un joint triple,  $E_{\text{sample}} = -1,100$  V,  $E_{\text{tip}} = -0,500$  V ; (b)-(d) modifications après un saut de  $E_{\text{sample}}$  à  $-0,910$  V,  $I_{\text{tip}} = 0,2$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,510$  V ; (e) modifications après un saut de  $E_{\text{sample}}$  à  $-0,640$  V,  $I_{\text{tip}} = 0,4$  nA,  $E_{\text{tip}} = -0,510$  V. Sens de balayage, temps et potentiels appliqués sont indiqués sur les images.

### 3.4.4 Modifications structurales induites par désorption à -1,100 V



**Figure 3.18** Séquence d'images EC-STM topographiques montrant les modifications morphologiques induites par la désorption de S générée par un saut de  $E_{\text{sample}}$  de -0,640 à -1,100 V,  $x = y = 150$  nm,  $I_{\text{tip}} = 0,2$  nA; (a)  $E_{\text{sample}} = -0,640$  V,  $E_{\text{tip}} = -0,490$  V,  $z$  range = 10 nm ; (b) après  $t = 60$  s de polarisation,  $E_{\text{sample}} = -1,100$  V,  $E_{\text{tip}} = -0,490$  V,  $z$  range = 11 nm.

La Figure 3.18 montre deux images EC-STM avant et après réduction cathodique de la surface sulfurée à  $E_{\text{sample}} = -0,640$  V. Les images sont centrées sur un joint triple. La Figure 3.18(a) confirme que la surface formée à  $E_{\text{sample}} = -0,640$  V et couverte de soufre adsorbé est relativement accidentée sur le flanc des grains et au joint de grain. La présence de motifs 3D formant des facettes, mieux visibles sur le grain du haut, est compatible avec la présence de terrasses orientées (111) et stabilisées par la surstructure adsorbée ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ ) R.19° observée sur le monocristal à ce potentiel. Après désorption du soufre par réduction électrochimique à  $E_{\text{sample}} = -1,100$  V (Figure 3.18(b)), les facettes disparaissent sans toutefois que la surface ne se lisse. Les variations observées semblent compatibles avec le morcellement des terrasses observé sur le monocristal. Elles se traduisent sur le polycristal par une fragmentation des facettes sur le flanc des grains.

Ces résultats confirment, à la surface des grains du polycristal, le morcellement des terrasses observées sur le monocristal après adsorption et désorption électrochimiques du soufre. Les variations morphologiques 3D induites par ces réactions sont irréversibles, sans même que la croissance 3D du sulfure n'ait encore démarré.

### 3.4.5 Bilan

L'étude EC-STM réalisée sur le flanc des grains à proximité de joints de grains des couches minces polycristallines d'argent montre un lissage de la surface présentant des marches multi-atomiques accompagnant l'adsorption du soufre à faible taux de recouvrement ( $E_{\text{sample}} = -0,910$  V) puis une rugosification accompagnant l'adsorption du soufre à un taux de recouvrement plus élevé ( $E_{\text{sample}} = -0,640$  V). La formation de facettes (111) stabilisées par la surstructure ( $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ ) R.19° semble être à l'origine de la rugosification du flanc des grains à saturation en soufre de la couche

adsorbée. Après désorption du soufre par réduction électrochimique de la surface, la topographie est modifiée de façon irréversible par morcellement des facettes formées en présence de soufre adsorbé. La rugosification apparaît amplifiée.

### 3.5 Discussion : Mécanisme d'adsorption du S

#### 3.5.1 Structures adsorbées et modifications morphologiques superficielles

Deux surstructures ont été mises en évidence par nos mesures EC-STM de l'adsorption électrochimique du soufre sur la surface Ag(111) en solution Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M : une surstructure (2√3 x 2√3)R.30° à -1,000 V, observée pour la première fois pour ce système, et une surstructure (√7 x √7)R.19° à -0,640 V, précédemment répertoriée pour ce système [Schwaha 1979, Heinz 1995, Aloisi 1997, Rovida 1981, Brunetti 2003, Yu 2007, Woodruff 2008, Windows 2010].

La Figure 3.19 présente les modèles proposés pour ces deux surstructures ainsi que celui pour la surstructure (√3 x √3)R.30° observée à des potentiels intermédiaires, entre -1,000 et -0,640 V, par Aloisi *et al.* [Aloisi 1997] pour ce même système. Le taux de recouvrement en soufre adsorbé augmente de 1/6 à 1/3 puis 3/7 avec l'augmentation du potentiel, respectivement de -1,000 à -0,750 puis -0,640 V. Les modèles proposés tiennent compte de la présence ou non dans les structures adsorbées d'adatoms d'Ag, que nous discutons ci-dessous sur la base de nos mesures EC-STM et des données de la littérature.

La surstructure (2√3 x 2√3)R.30° a été observée dans notre étude à -1,000 V. Elle apparaît sous forme d'îlots de morphologie triangulaire formés conjointement à la consommation locale des terrasses Ag(111). Son paramètre de maille est de 0,97 ± 0,08 nm et le motif unitaire est constitué de deux protubérances formant un nid d'abeille. En faisant l'hypothèse d'un atome de S par protubérance, nous déduisons un recouvrement de 2 atomes de S pour 12 atomes d'Ag par maille unitaire, soit 1/6 (Figure 3.19(a)). La présence de 2 atomes de soufre par protubérance peut être exclue. En effet, celle-ci conduirait à un recouvrement de 4 atomes de S pour 12 atomes d'Ag soit 1/3, recouvrement pour lequel la formation de la surstructure (√3 x √3)R.30° a été observée pour ce système [Aloisi 1997]. Sur cette base la distance entre S premiers voisins est donc la distance entre protubérances, soit 0,56 ± 0,08 nm.

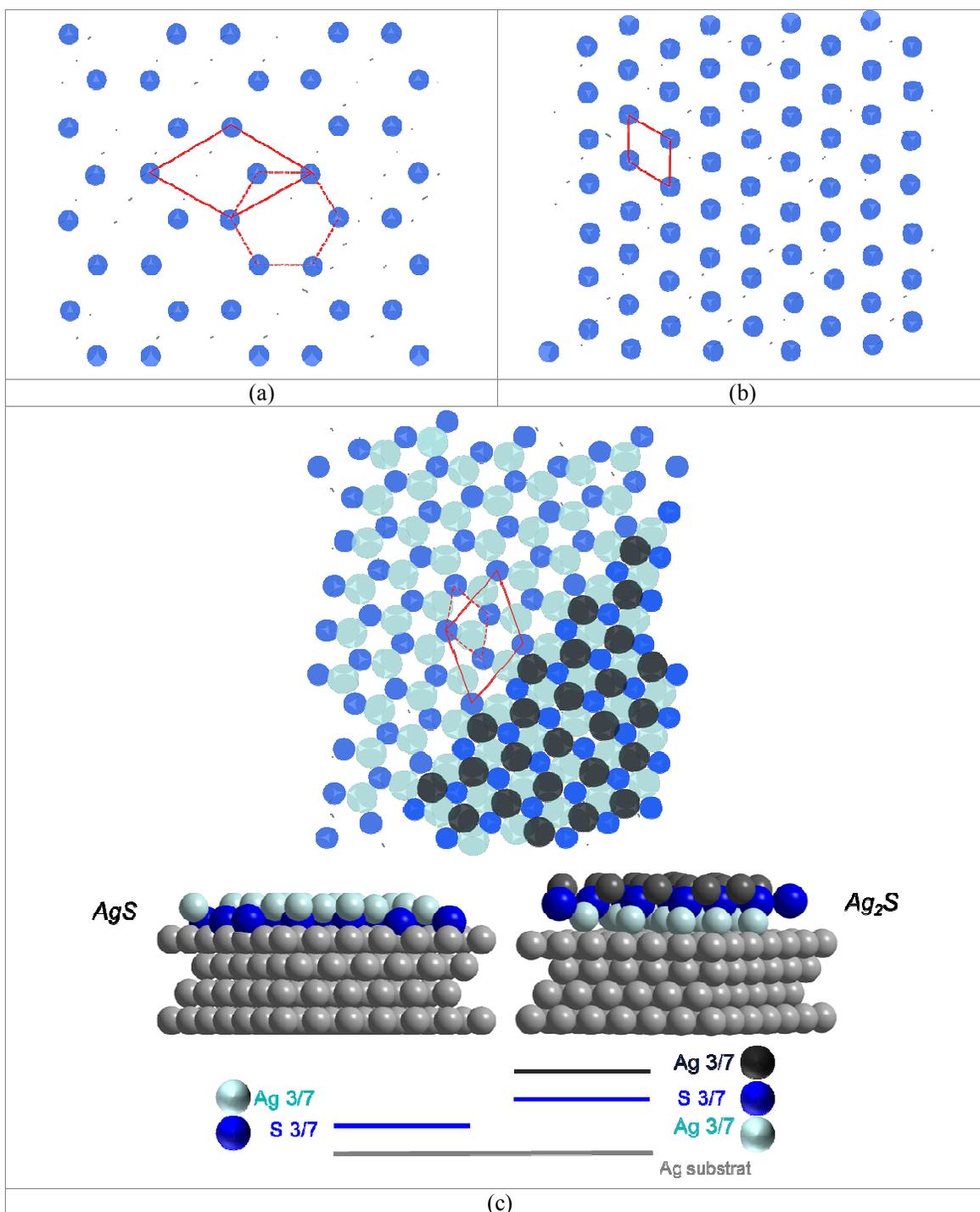


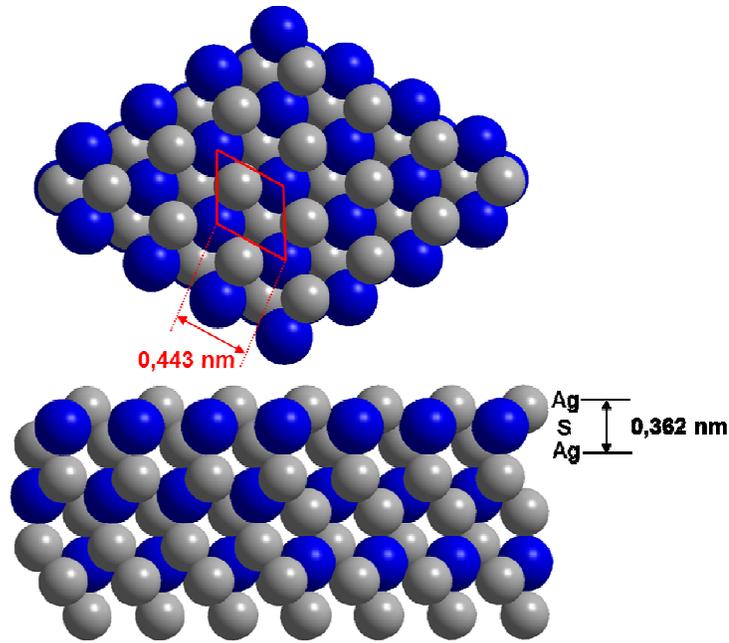
Figure 3.19 Modèles des surstructures adsorbées de soufre formées en fonction du potentiel appliqué sur Ag(111) en solution  $Na_2S$  1 mM + NaOH 0,1 M. La maille élémentaire est marquée en trait continu. (a) Surstructure  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R.30^\circ$  observée à -1,000 V. Paramètre de maille mesuré  $a = 0,97 \pm 0,08$  nm, taux de recouvrement  $\theta = 1/6$ , distance entre S premiers voisins  $d(S-S) = 0,56 \pm 0,08$  nm ; (b) Surstructure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R.30^\circ$  observée par Aloisi *et al.* [Aloisi 1997] à -0,750 V.  $a = 0,49$  nm,  $\theta = 1/3$ ,  $d(S-S) = 0,49$  nm ; (c) Surstructure  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R.19^\circ$  observée à -0,640 V et correspondant à la formation de bicouches AgS et de tricouches  $Ag_2S$ .  $a_{mesuré} = 0,68 \pm 0,06$  nm,  $a_{théorique} = 0,76$  nm,  $\theta = 3/7$ ,  $d(S-S)_{théorique} = 0,44$  nm.

Nos mesures EC-STM indiquent que les îlots de surstructure  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R.30^\circ$  ont une hauteur apparente mesurée de 0,08-0,10 nm, inférieure à la distance réticulaire  $d_{Ag(111)}$  (0,236 nm) correspondant aux marches monoatomiques. Ainsi cette surstructure n'implique pas d'adatoms d'Ag, qui restent donc mobiles sur la surface après extraction des bords de marches. La Figure 3.19(a) présente le modèle rendant compte des observations effectuées pour cette surstructure. Chaque protubérance formant le nid d'abeille est associée à un adatome de soufre, positionné en site ternaire permettant ainsi d'optimiser la coordinence avec les atomes d'argent de la surface non reconstruite. La taille des îlots, limitée à 8-9 nm, pourrait résulter de contraintes résultant de la formation du motif en nid d'abeille et du recouvrement partiel de la surface.

La surstructure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R.30^\circ$ , observée par Aloisi *et al.* [Aloisi 1997], couvre l'ensemble de la surface à -0,750 V. Le paramètre de maille est de 0,49 nm et le motif unitaire contient un atome de soufre conduisant à un recouvrement de  $1/3$ . La Figure 3.19(b) présente le modèle communément proposé pour les surstructures  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R.30^\circ$  formées sur la surface orientée (111) des métaux cubiques faces centrées, et repris par Aloisi *et al.*. Chaque adatome de soufre est positionné en site ternaire du premier plan atomique du substrat. La surface reste non reconstruite, comme pour la surstructure  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R.30^\circ$  formée à plus faible recouvrement en soufre adsorbé. Les adatoms de soufre sont équidistants et la distance S-S est de 0,49 nm, plus courte que pour la surstructure  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R.30^\circ$  du fait de l'augmentation du taux de recouvrement.

La surstructure  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R.19^\circ$  mesurée à -0,640 V dans notre étude correspond à un taux de recouvrement de  $3/7$  selon la littérature [Aloisi 1997, Yu 2007]. Le paramètre de maille est théoriquement égal à 0,76 nm ( $\sqrt{7} \times a_{Ag(111)} = 0,76$  nm) et la distance entre adatoms de S premiers voisins est égale à 0,44 nm ( $\sqrt{7/3} \times a_{Ag} = 0,44$  nm) si l'on suppose une disposition équidistante des adatoms de soufre. Le paramètre mesuré expérimentalement à partir de nos images est de  $0,68 \pm 0,06$  nm, légèrement inférieur à la valeur théorique. Toutefois les deux variants observés à  $158 \pm 3^\circ$  (ou à  $38 \pm 3^\circ$  et  $98 \pm 3^\circ$  par opération de symétrie) confirment l'attribution  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R.19^\circ$ . Par ailleurs, nos mesures indiquent des différences de hauteurs apparentes de 0,10-0,15 nm pour cette surstructure sur une même terrasse du substrat, inférieures à celles de 0,20-0,25 nm correspondant aux marches monoatomiques de la surface Ag(111).

Le modèle proposé pour rendre compte de ces observations est présenté Figure 3.19(c). C'est une adaptation des modèles précédemment proposés pour la surstructure  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R.19^\circ$  observée à l'interface gaz/Ag(111) après dissociation de molécule  $S_2$  ou méthylthiol [Schwaha 1979, Hull 2002, Yu 2007, Window 2010]. Le modèle est construit à partir de l'empilement des plans atomiques d'argent et de soufre dans le sulfure tridimensionnel  $Ag_2S$  (phase  $\gamma$ ) orienté (111). Dans cette phase de structure cfc ( $a_{Ag_2S} = 0,627$  nm), les atomes de soufre, au nombre de 4 par maille, occupent les positions cfc et les atomes d'argent, au nombre de 8 par maille, sont en position tétraédrique. Dans l'orientation (111) présentée Figure 3.20, la structure empile des sandwichs ou tricouches  $Ag_2S$  selon la séquence a-b-c du système cfc. Chaque sandwich  $Ag_2S$  est constitué d'un plan d'atomes de S positionnés en site octaédrique entre deux plans d'atomes d'argent. La distance interatomique S-Ag est de 0,27 nm. La distance entre plans de S et d'Ag est de 0,09 nm. Celle entre deux plans de S est de 0,36 nm et correspond à la distance réticulaire entre deux sandwichs ou tricouches  $Ag_2S(111)$ .



**Figure 3.20** Structure cubique face centrée (cfc) de  $\gamma$ - $\text{Ag}_2\text{S}(111)$ , vue de dessus et de profil. Les sphères bleues et gris représentent respectivement les atomes d'Ag et de S. La maille élémentaire est marquée en trait continu.

Dans chaque plan atomique des tricouches  $\text{Ag}_2\text{S}$  orientées (111), la distance entre atomes premiers voisins (S-S ou Ag-Ag) est de 0,443 nm, en excellent accord avec la distance de 0,44 nm attendu entre premiers voisins équidistants dans la surstructure  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R.19^\circ$ . Le modèle que nous proposons pour cette surstructure et présenté Figure 3.19(c) est une adaptation de ceux proposés précédemment [Yu 2007, Window 2010]. Il est constitué d'un plan d'adatomes de S équidistants de 0,44 nm et d'un (Figure 3.19(c), modèle de gauche) ou deux (Figure 3.19(c), modèle de droite) plans d'adatomes d'Ag également équidistants de 0,44 nm. La maille unitaire contient 3 adatomes de S pour 7 atomes d'Ag du substrat, soit un recouvrement en soufre de  $3/7$ . Le recouvrement en adatomes Ag est identique dans chaque plan d'argent adsorbé. Inclure un deuxième plan d'adatomes d'argent permet de rendre compte des différences de hauteur apparente de 0,10-0,15 nm mesurées sur une même terrasse du substrat, la distance interplanare Ag-S étant de 0,9 nm dans  $\text{Ag}_2\text{S}(111)$ . De plus le modèle montre que la frontière entre plages contenant un ou deux plans d'adatomes d'Ag peut être orientée parallèlement aux directions compactes de la surstructure, comme observé sur les images EC-STM (cf. Figures 3.9 et 3.11). Notons que le recouvrement en soufre ( $3/7$ ) est identique dans les plages contenant un ou deux plans d'adatomes d'Ag conduisant respectivement à une stoechiométrie locale « AgS » ou «  $\text{Ag}_2\text{S}$  » de la couche adsorbée. Les adatomes (3 par maille) formant l'interface avec le premier plan non reconstruit du substrat sont positionnés en sites ternaires *fcc* et *hcp* et en site *atop*. Ces adatomes sont respectivement S et Ag dans les plages adsorbées constituées de bicouches AgS et de tricouches  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

Ce modèle diffère légèrement de celui proposé pour rendre compte de la structure de l'interface gaz/Ag(111) observée dans les stades initiaux de croissance de sulfure d'argent à partir de

la dissociation de molécules de soufre ( $S_2$ ) ou de molécules organiques contenant du soufre (methylthiol) [Heinz 1995, Brunetti 2003, Yu 2007, Window 2010]. En effet les études par STM de ces systèmes ont également mis en évidence une surstructure  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R.19^\circ$  présentant des différences de hauteur apparente entre plages adsorbées sur une même terrasse Ag(111). Pour expliquer ces différences de hauteur, il a été proposé [Yu 2007, Window 2010] la présence de plages « AgS », identiques à celles que nous proposons ici, et de plages « AgS + Ag<sub>2</sub>S », différentes de celles que nous proposons ici puisque constituées d'une tricouche Ag<sub>2</sub>S positionnée au dessus d'une bicouche interfaciale AgS. Un tel empilement était directement inspiré de l'empilement lamellaire des tricouches Ag<sub>2</sub>S dans le composé  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S orienté (111) (Figure 3.20). Toutefois, et en se basant sur la distance réticulaire pour  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S(111), les différences de hauteur attendues entre plages « AgS » et plages « AgS + Ag<sub>2</sub>S » est de 0,36 nm, supérieure à celle d'une marche monoatomique Ag<sub>2</sub>S(111) et en désaccord avec la valeur de 0,10-0,15 nm obtenue dans notre étude. De plus le recouvrement local en soufre dans les plages « AgS + Ag<sub>2</sub>S » serait de  $6/7$  ( $2 \times 3/7$ ) conduisant à un recouvrement global de la surface supérieur à  $3/7$ , en contradiction avec les valeurs obtenues dans les études électrochimiques. Ainsi notre modèle des plages adsorbées de hauteurs apparentes différentes dans la surstructure  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R.19^\circ$  est constitué de bicouches « AgS » jointes à des tricouches « Ag<sub>2</sub>S » (Figure 3.19(c)). Bicouches et tricouches adsorbées ont une terminaison identique (adatomes d'Ag) et l'interface avec le substrat non reconstruit est respectivement constituée d'un plan d'adatomes de S ou d'Ag au contact du dernier plan Ag(111) non reconstruit.

Les adatomes d'Ag constituant les bicouches « AgS » et les tricouches « Ag<sub>2</sub>S » dans la surstructure  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R.19^\circ$  proviennent très probablement de la consommation des terrasses du substrat observée dans les stades initiaux de formation de cette surstructure. Au potentiel de -1,000 V, l'extraction des atomes d'Ag de surface n'est observée que localement (cf. § 3.3.2). La quantité de soufre adsorbé serait trop faible (recouvrement de  $1/6$ ) pour impliquer l'adsorption des atomes d'Ag extraits dans la formation de la surstructure  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R.30^\circ$ . Ces adatomes d'Ag sont probablement mobiles sur la surface. Au potentiel de -0,750 V, la consommation de la surface est amplifiée et affecte la majeure partie de la surface comme l'indiquent nos mesures (cf. Figures 3.8(a), (b) et (c)). Toutefois la formation de la surstructure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R.30^\circ$  au recouvrement en soufre de  $1/3$  n'implique toujours pas l'adsorption des atomes d'Ag extraits du dernier plan qui restent probablement mobiles sur la surface. Ce n'est qu'au potentiel de -0,640 V pour lequel le recouvrement en soufre atteint  $3/7$  que les atomes d'Ag mobiles sur la surface sont figés par l'adsorption additionnelle de S et la formation de la surstructure  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R.19^\circ$ . Notons à l'appui de cette interprétation que c'est également à ce potentiel que la croissance latérale des îlots de terrasses non consommés est observée (cf. Figures 3.7(c) et 3.8(d)), très probablement alimentée par les adatomes d'Ag extraits de la surface et mobiles sur celle-ci. Ainsi les liaisons fortes Ag-S établies dans les bicouches « AgS » et les tricouches « Ag<sub>2</sub>S » contribueraient à figer les adatomes d'Ag sur la surface au potentiel de -0,640 V. A potentiel plus cathodique, les couches adsorbées, plus diluées en soufre, n'impliquent des liaisons fortes Ag-S qu'entre atomes d'Ag du substrat non consommé et adatomes de soufre.

La réduction électrochimique de la surface rompt les liaisons Ag-S formées lors de l'adsorption du soufre. Dans le cas de la surstructure  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R.19^\circ$ , les adatomes d'Ag figés par

adsorption du soufre redeviennent mobiles sur la surface après désorption du soufre. Au potentiel de -1,100 V, ils s'agrègent pour former les îlots dispersés de terrasses observés dans cette étude (cf. Figures 3.12(b)), conduisant ainsi à rugosifier la morphologie superficielle à l'échelle nanométrique. Des phénomènes similaires ont été observés après formation et réduction électrochimique de couches d'oxydes bidimensionnelles dans les stades initiaux d'oxydation anodique de surfaces d'argent [Maurice 2007] et de cuivre [Kunze 2003]. Le cyclage électrochimique de la surface entre -1,100 et -0,640 V amplifie la rugosification superficielle par répétition des mécanismes induits d'extraction, diffusion et agrégation des adatoms d'argent.

### 3.5.2 Réaction d'adsorption du soufre

Dans la littérature, deux mécanismes ont été proposés pour la réaction d'adsorption électrochimique du soufre à partir d'ions  $\text{HS}^-$  : un mécanisme en deux étapes successives de transfert d'un électron et un mécanisme en une étape avec transfert simultané de deux électrons.

Selon le mécanisme à transfert consécutif de deux électrons [Birss 1981, Birss 1982, Conyers 1999, Hatchett 1996a], il y aurait formation, dans le domaine de potentiel correspondant aux pics A et B du voltammogramme, d'une couche d'espèces  $\text{HS}_{\text{ads}}^-$  liées à l'argent. La formation de cette espèce adsorbée impliquerait le transfert d'un premier électron selon la Réaction (3.1).



La réaction procéderait en deux étapes: une étape initiale (Réaction (3.1a)) d'adsorption des  $\text{HS}^-$  sur la surface qui serait rapide et réversible, et suivie d'une étape à vitesse limitante (Réaction (3.1b)) conduisant à la formation de l'espèce intermédiaire  $\text{HS}_{\text{ads}}^-$ .

L'espèce  $\text{HS}_{\text{ads}}^-$  diffuserait sur la surface [Horanyi 1986, Helpel 1989] et s'immobiliserait sur des sites de germination pour y réagir avec les ions hydroxydes  $\text{OH}^-$  selon la Réaction (3.2) et former  $\text{S}_{\text{ads}}$  en produisant de l'eau et en impliquant le transfert d'un deuxième électron. Cette Réaction (3.2) se produirait dans le domaine de potentiel correspondant au pic C.



Certains auteurs [Hatchett 1996a] remarquent que cette deuxième étape de la réaction d'adsorption pourrait également impliquer une transition de phase consommant des atomes d'argent selon la Réaction (3.3).



Les résultats obtenus par XPS et EQCM [Hatchett 1996a] montrent qu'il n'y a pas d'espèces  $\text{HS}^-$  adsorbée sur Ag(111) au potentiel correspondant au pic C. Cependant, ces études n'ont pas permis de déterminer la nature des espèces adsorbées,  $\text{Ag-S}_{\text{ads}}$  ou  $\text{Ag}_2\text{S}_{\text{ads}}$ . La réaction totale, correspondant aux Réactions (3.1) + (3.2) ou (3.1) + (3.3), correspond bien au transfert de 2 électrons dans le domaine de potentiel correspondant au pic C.

Selon le mécanisme à transfert simultané de deux électrons [Huong 1981, Aloisi 1997], la réaction d'adsorption du soufre à partir d'ions  $\text{HS}^-$  se produit en une seule étape (Réaction (3.4)),

indépendamment du domaine de potentiel (pics A, B ou C du voltammogramme).



L'augmentation du potentiel ne contribue qu'à augmenter la quantité de soufre adsorbé sans impliquer de changements dans la nature des espèces adsorbées. Le mécanisme n'impliquerait pas de transition de phase consommant des atomes d'argent.

A partir du paramètre cristallin de l'argent ( $a_0 = 0,4086 \text{ nm}$ ), nous pouvons calculer la densité atomique de la surface (111) ( $D_{\text{Ag}(111)} = 1,38 \cdot 10^{15} \text{ atomes.cm}^{-2}$ ) et en déduire la densité de transfert de charge associée à une monocouche (un plan atomique (111)) pour une réaction à un électron ( $q_{\text{Ag}(111)} = 221 \mu\text{C.cm}^{-2}$ ) et pour une réaction à deux électrons ( $q_{\text{Ag}(111)} = 442 \mu\text{C.cm}^{-2}$ ). Le Tableau 3.1 compile les valeurs attendues de densité de transfert de charge pour des réactions d'adsorption du soufre sur Ag(111) à un ou deux électrons en fonction des surstructures formées et du taux de recouvrement en soufre adsorbé  $\theta_s$  associé ainsi que les valeurs mesurées dans notre étude.

Potentiel (V)	Surstructure	$\theta_s$	Densité de transfert de charge ( $\mu\text{C.cm}^{-2}$ ) pour une réaction à 1 $\text{e}^-$	Densité de transfert de charge ( $\mu\text{C.cm}^{-2}$ ) pour une réaction à 2 $\text{e}^-$	$q_{\text{exp}}$ ( $\mu\text{C.cm}^{-2}$ )
-1.000	$(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{R}.30^\circ$	1/6	37	74	50
-0.750	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}.30^\circ$	1/3	74	147	92-135
-0.640	$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}.19^\circ$	3/7	94	189	163-178

**Tableau 3.1 Valeurs des densités de transfert de charge associées à des réactions à 1 ou 2 électrons en fonction de la surstructure formée et du taux de recouvrement en soufre adsorbé sur Ag(111).**

Nos mesures EC-STM réalisées à -0,640 V montre la formation d'une surstructure  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}.19^\circ$  associée à un recouvrement en soufre  $\theta_s = 3/7$  d'après la littérature [Hatchett 1996b, Aloisi 1997, Brunetti 2003]. Les charges calculées à partir des voltammogrammes réalisés sur la couche polycristalline texturée (111) et sur le monocristal orienté (111) donnent respectivement des valeurs de densité de transfert de charge de 178 et 163  $\mu\text{C.cm}^{-2}$  à saturation de la couche adsorbée (pics A + B + C). Ces valeurs sont compatibles avec la valeur de 189  $\mu\text{C.cm}^{-2}$  attendue à saturation de la couche adsorbée pour une réaction d'adsorption du soufre à 2 électrons. Le déficit mesuré peut être du à l'imprécision de la détermination expérimentale et/ou aux défauts présents dans la surstructure formée. Ainsi nos mesures confirment qu'à saturation de la surface en soufre adsorbé la couche est bien constituée d'espèces produites par une réaction d'adsorption à deux électrons (Réaction (3.1) + (3.2) ou (3.1) + (3.3) ou (3.4)) et possède le recouvrement de  $3/7$  associé à la surstructure  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})\text{R}.19^\circ$ .

Nos mesures EC-STM au potentiel de -1,000 V ont permis de mettre en évidence une structure  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})\text{R}.30^\circ$ . Le motif en nid d'abeille observé permet de conclure à un recouvrement en soufre de  $1/6$  et d'exclure d'autres recouvrements possibles ( $1/12$  et  $1/4$ ) pour cette surstructure. Les valeurs des densités de transfert de charge calculées à partir des voltammogrammes obtenus pour la couche et le monocristal sont d'environ 50  $\mu\text{C.cm}^{-2}$  à ce potentiel. Cette valeur, supérieure à celle calculée pour un recouvrement de  $1/6$  et une réaction d'adsorption à 1 électron (cf. Tableau 3.1),

n'est pas compatible avec l'adsorption d'espèces  $HS_{ads}$  sur l'ensemble de la surface à ce potentiel tel que prédit par la Réaction (3.1). La valeur d'environ  $50 \mu C.cm^{-2}$  est toutefois inférieure à celle calculée pour un recouvrement de  $1/6$  et une réaction d'adsorption à 2 électrons (Réaction (3.4)). Cette différence peut être expliquée par le fait que les îlots de surstructure ne couvrent qu'une fraction de la surface, conduisant à un déficit de densité de charge transférée si la quantité de  $S_{ads}$  entre les îlots ordonnés est plus faible ou si les espèces adsorbées sont  $HS_{ads}$ . Ainsi nos mesures EC-STM et électrochimiques indiquent qu'au potentiel de  $-1,000 V$ , la surface est au moins partiellement couverte par des espèces  $S_{ads}$  produites par la Réaction (3.4) et formant une surstructure  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R.30^\circ$ .

Pour des valeurs du potentiel entre  $-1,000$  et  $-0,640 V$ , il a été observé à  $-0,750 V$  une surstructure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R.30^\circ$  associé à un recouvrement en soufre de  $1/3$  [Aloisi 1997]. La densité de transfert de charge mesurée aux pics A et B par ces mêmes auteurs est d'environ  $130 \mu C.cm^{-2}$ . Dans notre cas, la densité de transfert de charge calculée à partir des voltammogrammes obtenus sur la couche texturée (111) est de  $135 \mu C.cm^{-2}$  à  $-0,750 V$  en bon accord avec les données de ces auteurs. Cette densité de transfert de charge est légèrement inférieure à celle attendue pour la formation d'espèces adsorbée  $S_{ads}$  par une réaction à 2 électrons et avec un recouvrement de  $1/3$  selon la Réaction (3.4) (cf. Tableau 3.1). Là encore, une raison possible pour ce déficit est la présence de défauts présents dans la surstructure formée. Sur le monocristal (111), la valeur de densité de transfert de charge mesurée à  $-0,750 V$  est de  $92 \mu C.cm^{-2}$ . Ce déficit, plus important que pour la couche texturée, pourrait correspondre à la formation moins avancée de la surstructure sur le monocristal seulement partiellement couvert par la phase  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R.30^\circ$ , le reste de la surface étant couvert par la phase  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R.30^\circ$  formée à potentiel inférieur. Les valeurs de densité de transfert de charge mesurées sur la couche et le monocristal sont dans les deux cas supérieures à celle attendue ( $74 \mu C.cm^{-2}$ ) pour la formation de la surstructure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R.30^\circ$  suivant la Réaction (3.1) et permettent donc d'exclure la formation d'espèces adsorbées  $HS_{ads}$ . Par ailleurs, la formation observée des surstructures  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R.30^\circ$  et  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R.30^\circ$  est incompatible avec la présence d'espèces  $HS_{ads}$  qui seraient mobiles sur la surface tel que proposé dans la littérature [Horanyi 1986, Helpel 1989].

Selon Hatchett *et al.* [Hatchett 1996b], la densité de transfert de charge mesurée aux pics A et B du voltammogramme correspondrait à l'adsorption d'espèces  $HS_{ads}$  (Réaction (3.1)) avec un recouvrement de  $3/7$  avant la transition de phase au pic C (Réaction (3.3)) conduisant à l'adsorption d'espèces  $S_{ads}$  sans augmentation du taux de recouvrement. Les pics A et B correspondraient à l'adsorption de HS sur des sites d'énergie distincte [Hatchett 1996b]. Cette interprétation n'est pas compatible avec la formation de la surstructure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R.30^\circ$  (recouvrement de  $1/3$ ) observée par Aloisi *et al.* [Aloisi 1997]. Elle peut également être rejetée sur la base de nos mesures au pic A qui montre l'adsorption d'espèces  $S_{ads}$  dès ce potentiel.

Ainsi la corrélation entre densité de transfert de charge et surstructures formées permet d'exclure la possibilité d'une réaction d'adsorption du soufre impliquant le transfert d'un seul électron et conduisant à la formation d'espèces  $HS_{ads}$ . Dans tout le domaine de potentiel étudié, la réaction d'adsorption du soufre implique le transfert simultané de deux électrons et la formation d'espèces  $S_{ads}$  selon la Réaction (3.4). Les atomes d'argent, extraits des bords de marches et mobiles sur la

surface dès les premiers stades d'adsorption du soufre ( $E = -1,000 \text{ V}$ ), ne deviennent liés dans la couche adsorbée qu'à saturation de la surface lors de la formation de la surstructure  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R.19^\circ$ .

### 3.5.3 Implications des observations sur Ag(111) pour les couches texturées (111)

L'étude EC-STM sur le monocristal orienté (111) nous a permis de mieux comprendre à l'échelle nanométrique les mécanismes des modifications structurales et morphologiques induites par l'adsorption du S. Nous discutons ici les implications de ces modifications pour les couches d'Ag d'épaisseur nanométrique.

Les couches polycristallines d'argent d'épaisseur nanométrique présentent des joints de grains délimitant les cristaux et traversant la couche dans toute son épaisseur. De ce fait, tous les phénomènes superficiels sont complexifiés par la multiplicité et la variété des défauts présents dans ces joints et sont susceptibles de se propager au travers de la couche. Les joints de grains peuvent être décrits comme des successions de marches monoatomiques ou multiatomiques localisées sur un même site. Les atomes situés aux joints de grains ont donc une énergie plus élevée et sont, de ce fait, des sites de réaction privilégiés lors d'une attaque chimique ou électrochimique du métal [Landolt 1997]. Les phénomènes d'extraction localisés aux marches monoatomiques observés dans notre étude dès les stades initiaux d'adsorption du soufre en attestent.

Du fait de la texture proche de (111) de nos couches nanométriques, chaque grain est délimité par une densité élevée de bords de marches qui va amplifier les effets observés sur le monocristal orienté (111) où les bords de marches sont dispersés. La comparaison Ag(111)-couches polycristallines texturées (111) montre un bon accord sur les modifications observées à l'échelle nanométrique. En particulier, la modification irréversible de la morphologie superficielle et sa rugosification induite par l'adsorption du soufre à saturation ont été reproduites, ainsi que l'amplification du phénomène par cyclage électrochimique. Le rôle des bords de marches est crucial dans les mécanismes, les réactions y étant initiées. L'étude sur Ag(111) montre le rôle privilégié des bords de marches sur l'extraction des atomes de surface et la mobilité superficielle induite. La densification des bords de marches aux joints de grains des couches va donc augmenter la densité des atomes d'argent extraits de ces sites, et par conséquent le nombre d'adatoms mobiles sur la surface tant que ceux-ci ne seront pas figés par la formation d'une structure adsorbée saturée en soufre.

Par ailleurs, augmenter la densité des sites d'extraction des atomes d'argent dans les stades initiaux de formation de couches sulfurées va contribuer à disjoindre les joints de grains ouvrant ainsi des chemins privilégiés de pénétration du milieu à travers la couche nanométrique et donc de propagation des phénomènes. La cinétique de ces phénomènes sera sans doute dépendante de la structure des joints de grains et on peut penser que certains joints seront plus résistants que d'autres. Diminuer la taille des grains va augmenter la densité des joints des grains et donc la fraction de surface associée à des bords de marches. La réactivité de la surface en sera augmentée.

### 3.6 Conclusion

Les travaux EC-STM décrits dans ce chapitre ont permis d'étudier les modifications structurales superficielles induites par l'adsorption et la désorption électrochimiques du soufre en solution  $\text{Na}_2\text{S}$  1 mM + NaOH 0,1 M sur un échantillon d'argent monocristallin orienté (111) et sur une couche d'argent polycristalline de texture orientée (111).

Différents potentiels ont été étudiés pour déterminer les structures adsorbées en fonction du taux de recouvrement en soufre et les modifications morphologiques superficielles associées. Des modèles ont été proposés pour ces surstructures et leur formation a été discutée. Par corrélation avec les mesures de densités de charge transférée lors de la réaction électrochimique, le mécanisme d'adsorption du soufre dans le domaine de potentiel précédant la croissance tridimensionnelle du sulfure d'argent a pu être discuté.

A -1,000 V, une surstructure  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R.30^\circ$  a été observée pour la première fois pour ce système, avec la formation d'îlots de morphologie triangulaire. La surface est partiellement couverte par des espèces  $S_{\text{ads}}$ . Le motif en nid d'abeille permet de conclure à un taux de recouvrement en soufre de  $1/6$  dans les îlots. Les adatoms d'argent, extraits préférentiellement des bords de marches, génèrent un phénomène de rétraction locale des terrasses à ce potentiel. Ces adatoms sont mobiles sur la surface et ne contribuent pas à la formation de la surstructure à ce potentiel. A -0,750 V, une surstructure  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R.30^\circ$  avec un taux de recouvrement en soufre de  $1/3$  est formée [Aloisi 1997]. Nos mesures montrent que la consommation de la surface d'argent est amplifiée et affecte la majeure partie de la surface. Toutefois, cette surstructure n'implique pas d'adatoms d'argent en raison de la quantité relativement faible du soufre adsorbé. La surface reste non reconstruite et les adatoms d'argent extraits des bords de marche restent mobiles sur la surface.

A -0,640 V, une surstructure  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R.19^\circ$  associée à un taux de recouvrement en soufre de  $3/7$  a été observée. Cette surstructure est constituée d'un plan d'adatoms de soufre et d'un ou deux plans d'adatoms d'argent, formant respectivement des bicouches « AgS » et des tricouches « Ag<sub>2</sub>S » adsorbées. Bicouches et tricouches adsorbées peuvent être jointes dans un même variant d'orientation. Les adatoms d'argent impliqués dans la formation de la surstructure à ce potentiel sont très probablement les atomes extraits de la surface dès les stades initiaux d'adsorption du soufre qui, mobiles sur la surface, sont figés par l'adsorption additionnelle de soufre et la création de liaisons fortes avec les atomes de soufre adsorbés. Les terrasses sont morcelées par ce mécanisme d'extraction, diffusion et piégeage des adatoms d'argent induit par l'adsorption du soufre, rugosifiant ainsi la morphologie superficielle à l'échelle nanométrique.

La corrélation entre les surstructures formées et les densités de charge transférées permet de conclure que, dans tout le domaine de potentiel étudié, la réaction d'adsorption électrochimique du soufre implique le transfert de deux électrons et conduit à la formation d'espèces adsorbées  $S_{\text{ads}}$  liées à l'argent. Le mécanisme d'adsorption en deux étapes successives de transfert d'un électron précédemment proposée et impliquant la formation d'espèces  $\text{HS}_{\text{ads}}$  [Birss 1981, Birss 1982, Conyers 1999, Hatchett 1996a] n'est pas compatible avec nos données.

A -1,100 V, la désorption des espèces  $S_{\text{ads}}$  par réduction électrochimique de la surface rompt

les liaisons Ag-S<sub>ads</sub>. Les adatoms d'argent redeviennent mobiles sur la surface et s'agrègent pour former des îlots de terrasses dispersés. De ce fait, la rugosification de la surface à l'échelle nanométrique augmente par fragmentation des terrasses. Le cyclage électrochimique amplifie ce phénomène par répétition des réactions d'adsorption et désorption du soufre et des mécanismes induits de modification morphologique superficielle.

Dans le cas des couches d'argent, le phénomène de rugosification superficielle par adsorption-désorption du soufre a pu être observé aux joints de grains sur le flanc des grains orientés (111). Les joints de grains pouvant être considérés comme des successions de marches monoatomiques ou multiatomiques localisées sur un même site, la densification des bords de marches dans ces sites va amplifier le phénomène d'extraction préférentielle des atomes d'argent dès les premiers stades d'adsorption du soufre. La formation de couches sulfurées peut donc contribuer à disjoindre les joints et ainsi favoriser la pénétration du milieu au travers de la couche et la propagation des phénomènes.



## Chapitre 4 Cinétique de sulfuration et caractérisation de la croissance d'Ag<sub>2</sub>S

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la formation d'Ag<sub>2</sub>S en solution sulfurée, à pH 13. Nous présentons d'abord l'étude du comportement électrochimique d'argent en solution sulfurée, menée par voltammétrie cyclique puis les expériences de microbalance à quartz électrochimique (EQCM) afin de déterminer une vitesse de croissance spontanée d'Ag<sub>2</sub>S, dans nos conditions. En combinant mesures EQCM et analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) et spectrométrie de masse d'ions secondaire à temps de vol (ToF-SIMS), nous cherchons à connaître le mécanisme de croissance d'Ag<sub>2</sub>S, sur la base d'informations chimiques et morphologiques complémentaires des informations gravimétriques.

## 4.1 Protocole de travail

Les couches d'argent étudiées dans ce chapitre sont décrites en détail au § 2.2.

### 4.1.1 Voltammétrie Cyclique (CV)

Afin d'étudier l'effet du soufre sur le comportement électrochimique des couches d'argent, des voltammogrammes cycliques ont été tracés avec un montage à trois électrodes, détaillé au § 2.2.3. Les solutions sulfurées ont été préparées à partir de Na<sub>2</sub>S, xH<sub>2</sub>O (x = 7-9 ; Merck®) dissous dans NaOH 0,1 M (pH 13 ; dilution dans de l'eau ultra-pure). Deux concentrations en sulfures ont été étudiées : 1 et 10 mM. La même solution Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M a été utilisée pour l'étude par EC-STM (Chapitre 3).

### 4.1.2 Microbalance à quartz électrochimique (EQCM)

Le principe de la microbalance à quartz et le dispositif expérimental sont détaillés en Annexe 4. La technique de microbalance à quartz électrochimique (EQCM) a été utilisée afin d'étudier la cinétique de formation spontanée d'Ag<sub>2</sub>S au potentiel de circuit ouvert (OCP). La microbalance a été couplée à une cellule à circulation comportant 3 électrodes et un seul compartiment. Afin de pouvoir contrôler électrochimiquement l'électrode métallique déposée sur la face avant du quartz, la cellule à circulation en Kynar®, fournie par Maxtek-Inficon® (modèle FC-550), permettant l'utilisation de quartz commerciaux (Maxtek-Inficon®), a été modifiée par nos soins. Confrontés à des problèmes de mouillabilité des surfaces d'argent et de mesure du courant, nous avons modifié la cellule à circulation initialement utilisée au laboratoire et décrite en détail par Frateur *et al.* [Frateur 2007], en supprimant la membrane de verre poreuse (fritté) qui séparait les deux compartiments (compartiment électrode de travail + électrode de référence et compartiment contre-électrode). L'électrode de travail est la couche d'argent (différentes épaisseurs) déposée sur la face avant du cristal de quartz. La contre-électrode est une feuille d'or enroulée avec une surface d'environ 5 cm<sup>2</sup>. L'électrode de référence, au sulfate de mercure saturé (ESS), immergée dans du K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> saturé, est en contact électrique avec la cellule à circulation par l'intermédiaire d'un pont salin constitué d'un robinet d'arrêt trois voies en verre et d'un capillaire de Luggin (trou de faible diamètre percé dans la pièce en Kynar® prolongé par un tube cylindrique en acier inoxydable).

Avant chaque expérience, toutes les parties de la cellule à circulation ont été nettoyées pendant 5 min aux ultrasons dans un mélange 1/3 éthanol + 2/3 eau ultra-pure, puis pendant 5 min aux ultrasons dans de l'eau ultra pure et enfin séchées à l'air comprimé. Quant aux quartz, ils ont été nettoyés pendant 5 min aux ultrasons dans de l'acétone, puis pendant 5 min aux ultrasons dans de l'éthanol et enfin séchés sous flux d'azote.

Deux solutions ont été préparées : (1) NaOH 0,1 M sans sulfure et (2) NaOH 0,1 M + Na<sub>2</sub>S 1 mM. Durant nos expériences, ces deux solutions aérées ont été pompées simultanément et continûment à partir de deux flacons placés dans un bain thermostaté à 20°C.

Afin de réaliser des mesures microbalance sous contrôle électrochimique, la cellule à

circulation est connectée à une unité de contrôle microbalance (Research Quartz Crystal Microbalance –RQCM– ; Maxtek-Inficon®) et à un potentiostat (AUTOLAB PGSTAT30 ; Eco Chemie®), les deux appareils étant connectés à un ordinateur. Le système RQCM, piloté par un logiciel d'acquisition développé par Maxtek®, permet l'enregistrement en temps réel et simultané de la fréquence  $f$  et de la résistance du cristal de quartz  $R$ . La mesure de la variation de résistance ( $\Delta R$ ) peut être utilisée afin de corriger la variation totale de fréquence ( $\Delta f$ ) de la contribution viscoélastique, liée aux changements de densité et de viscosité du liquide lors du changement de solution, et d'estimer la seule variation de fréquence massique liée au gain ou à la perte de masse à la surface de l'électrode ( $\Delta f_m$ ) [Kanazawa 1985, Martin 1991, Martin 1993, Martin 2000, Payet 2009]. Cependant, dans le présent travail, il a été montré avec des couches épaisses d'argent (Ag-100 et Ag-360) que la variation de résistance induite par le changement de solution (passage de NaOH 0,1 M à NaOH 0,1 M + Na<sub>2</sub>S 1 mM) était faible (de 1 à 2  $\Omega$ ). Ainsi, les propriétés viscoélastiques des deux solutions sont quasi identiques. Par conséquent, le signal de la résistance n'a pas été pris en compte lors de l'interprétation des résultats EQCM et la variation de masse a été estimée à partir de la variation totale de fréquence ( $\Delta f = \Delta f_m$ ). Quant au potentiostat, piloté par le logiciel GPES, il permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail.

Toutes les mesures EQCM présentées ici ont été réalisées au potentiel de circuit ouvert (OCP).

## 4.2 Comportement électrochimique en solution sulfurée à pH 13

Etant donné que les valeurs de pKa pour les couples H<sub>2</sub>S/HS<sup>-</sup> et HS<sup>-</sup>/S<sup>2-</sup> sont égales à 7,0 et 17,1, respectivement [Gigginback 1971], l'espèce sulfurée majoritaire présente à pH 13 est HS<sup>-</sup>.

### 4.2.1 Comportement électrochimique d'Ag-360 et Ag-10 dans Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M

Pour une couche d'Ag-360, le comportement électrochimique a été étudié tout d'abord dans une solution Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M. L'OCP, égal à -0,520 V, est stable dès les premières minutes d'immersion dans la solution et reproductible. Cette valeur est à comparer à celle du potentiel thermodynamique de Nernst du couple redox Ag/Ag<sub>2</sub>S :



$$E_{\text{th}}(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}) = -0,274 - 0,0295 \times \text{pH} - 0,0295 \times \log[\text{HS}^-] \quad [\text{Warren 1984}] \quad (4.2)$$

Pour une concentration en sulfures de 1 mM et à pH 13,  $E_{\text{th}}(\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}) = -0,569 \text{ V/ENH}$ .

La valeur de l'OCP est inférieure à celle du potentiel d'équilibre, ce qui est en accord avec la formation spontanée d'Ag<sub>2</sub>S observée visuellement (Réaction (4.1) écrite dans le sens de l'oxydation).

Afin d'obtenir la preuve chimique de la formation du sulfure d'argent, la stœchiométrie Ag/S a été vérifiée par analyse XPS pour un échantillon Ag-100 sulfuré pendant environ 15 min (échantillon nommé « Ag<sub>2</sub>S » dans la suite du texte ; cf. § 4.4.3.1). Un rapport atomique Ag/S d'environ 2 a été trouvé, ce qui confirme la présence d'Ag<sub>2</sub>S.

Le voltammogramme d'Ag-360 dans Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M montrant l'oxydation de l'argent en Ag<sub>2</sub>S et sa réduction est présenté sur la Figure 4.1.

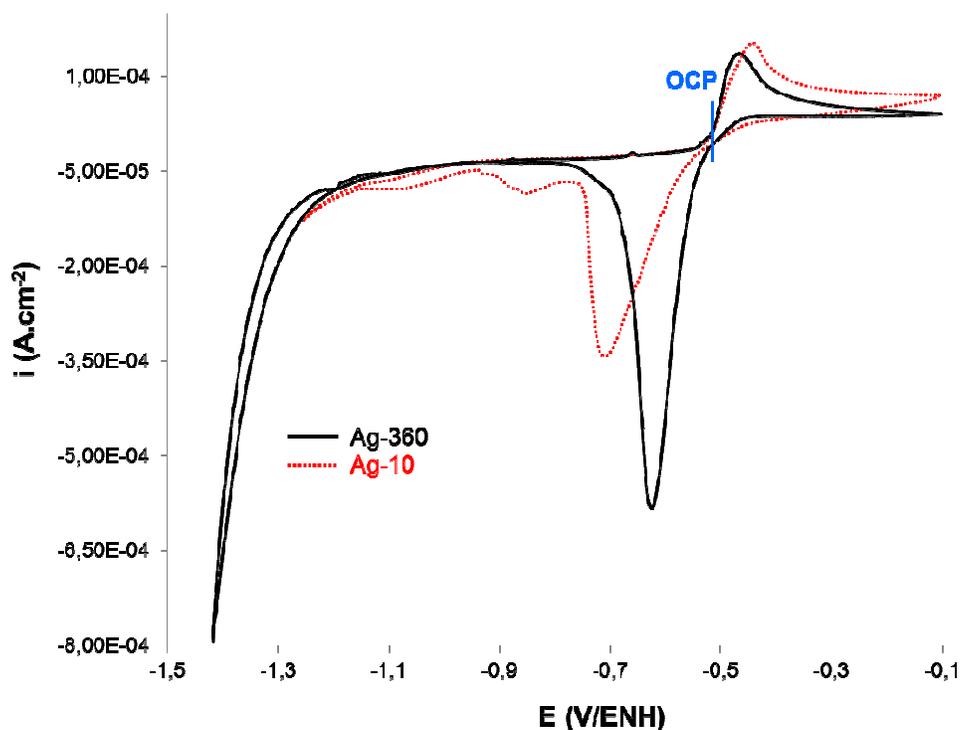


Figure 4.1 Voltammogrammes d'Ag-360 (trait plein, noir) et Ag-10 (trait pointillé, rouge) dans Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M. Notons que le pic cathodique du cycle « n+1 » correspond à la réduction d'Ag<sub>2</sub>S formé pendant le balayage anodique du cycle « n » ; ainsi, la partie anodique correspond au premier cycle et la partie cathodique au deuxième cycle.  $v_b = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Pour  $-0,520 \leq E \leq -0,105 \text{ V}$ , une vague anodique avec un potentiel de pic situé à  $-0,467 \text{ V}$  est observée, correspondant à la formation 3D d'Ag<sub>2</sub>S (Réaction (4.1)). Le sulfure d'argent formé est réduit pour  $E < -0,520 \text{ V}$  (OCP) et le potentiel de pic cathodique se situe à  $-0,620 \text{ V}$ . Ces valeurs de potentiels de pics sont en accord avec celles trouvées dans les données publiées [Power 1981, Birss 1982, Hepel 1989, Hatchett 1996]. L'écart de potentiel entre les pics anodique et cathodique montre que la cinétique de formation/réduction d'Ag<sub>2</sub>S est lente. Le palier de courant cathodique, observé pour  $-1,200 \leq E \leq -0,800 \text{ V}$  et correspondant à une densité de courant de  $-2,9 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$ , illustre la réduction de l'oxygène dissous. Enfin, la diminution de courant observée en dessous de  $-1,200 \text{ V}$  correspond à la réduction de l'eau avec production d'hydrogène.

L'aire comprise entre la vague anodique et l'axe des abscisses (balayages aller et retour) est égale à l'aire sous le pic cathodique ( $5,70 \cdot 10^{-5} \text{ A.V}$ ), ce qui montre que tout Ag<sub>2</sub>S formé lors du balayage anodique est réduit pendant le balayage cathodique. La formation du sulfure d'argent donne une coloration jaune-dorée à l'électrode métallique et, après réduction, la surface retrouve son état brillant initial. Cependant, après cyclage, une modification irréversible de la surface s'est produite à l'échelle nanométrique ; cette modification, non visible à l'œil nu, a été mise en évidence au Chapitre 3. Les épaisseurs d'Ag<sub>2</sub>S formé et d'Ag consommé ont été estimées à partir de l'aire sous la vague anodique (Annexe 2-6). Dans le cas présenté sur la Figure 4.1, lors du balayage aller entre  $-0,520$  et  $-0,105 \text{ V}$ , environ  $15 \text{ nm}$  d'Ag<sub>2</sub>S ont été formés et  $9 \text{ nm}$  d'Ag ont été consommés.

Un de nos objectifs était d'étudier le comportement électrochimique de couches très minces d'Ag, de 10 nm d'épaisseur, en solution sulfurée. Pour Ag-10, la valeur de l'OCP, égale à -0,523 V, est quasi-identique à celle obtenue pour des couches épaisses d'argent (Ag-360) dans les mêmes conditions expérimentales. Le voltammogramme d'Ag-10 a été tracé et est également présenté sur la Figure 4.1. Un comportement électrochimique similaire à celui observé pour Ag-360 (formation/réduction d'Ag<sub>2</sub>S) est démontré. Le pic cathodique enregistré lors du premier cycle (réduction d'Ag<sub>2</sub>S formé spontanément à l'OCP) est situé à -0,620 V (non montré sur la Figure 4.1), au même potentiel que pour Ag-360. A partir du deuxième cycle, le pic cathodique est décalé à -0,710 V ; ce décalage en potentiel pourrait être dû à des changements d'état de surface. Par ailleurs, un second pic cathodique apparaît à -0,863 V. L'origine de ce dédoublement de pics est discutée dans la section suivante.

Nous avons toutefois remarqué que les films d'Ag-10 étaient très fragiles et que le nombre de cycles était limité à 2, les films perdant leur adhérence à partir des bords pendant la réduction cathodique.

#### 4.2.2 Formation/réduction de $\alpha$ - et $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S

Le dédoublement de pics cathodiques observé pour Ag-10 dès le deuxième cycle a également été mis en évidence pour des couches plus épaisses d'argent. Ainsi, pour Ag-360, l'apparition d'un deuxième pic, situé à un potentiel environ 0,140 V plus négatif que celui du pic principal de réduction, a été systématiquement observée lorsqu'on augmentait le nombre de cycles (Figure 4.2).

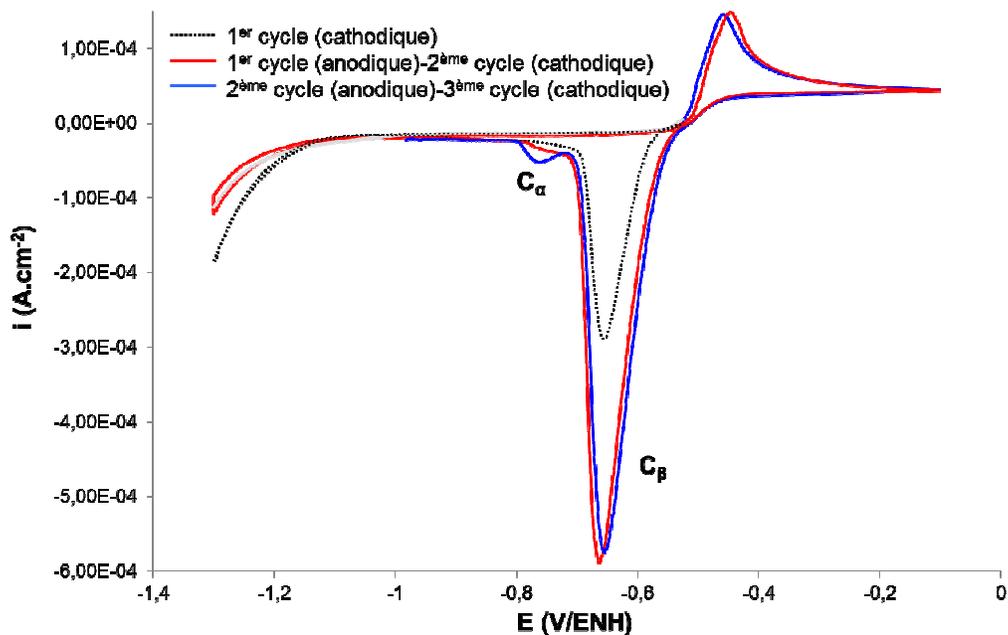


Figure 4.2 Voltammogrammes d'Ag-360 dans Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M. Le premier pic de réduction (en noir, trait pointillé) correspond à la réduction d'Ag<sub>2</sub>S formé spontanément à l'OCP. De même que pour la Figure 4.1, une même couleur est utilisée pour la partie anodique du cycle « n » et la partie cathodique du cycle « n+1 ».  $v_b = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Sur la Figure 4.2, le pic de réduction  $C_{\beta}$  obtenu lors du premier cycle (en noir) correspond à la réduction d'Ag<sub>2</sub>S formé spontanément à l'OCP. A partir du 3<sup>ème</sup> cycle (en bleu), un deuxième pic de réduction, nommé  $C_{\alpha}$ , apparaît à -0,760 V. Ces deux pics cathodiques peuvent être attribués à la réduction des deux formes de sulfure d'argent,  $\alpha$ - et  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S [Power 1981]. La forme  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S (en réalité,  $\alpha$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> S avec  $\delta$  dans la gamme  $\pm 6.10^{-6}$  [Schmalzried 1979, Reye 1980, Schmalzried 1980]), appelée acanthite, possède une structure monoclinique, contenant 4 molécules d'Ag<sub>2</sub>S par unité ; c'est la forme la plus stable à température ambiante [Schmalzried 1980]. La forme  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S (en réalité,  $\beta$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> S avec  $\delta$  compris entre  $10^{-4}$  et  $2.10^{-3}$  [Schmalzried 1979, Reye 1980, Schmalzried 1980]), appelée argentite, a une structure cubique centrée, contenant 2 molécules d'Ag<sub>2</sub>S par unité ; c'est la forme stable à partir de 177°C environ [Ohachi 1974, Schmalzried 1980]. Ainsi, Power *et al.* ont attribué le pic cathodique  $C_{\beta}$  à la réduction de  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S et le pic le plus cathodique  $C_{\alpha}$  à la réduction de  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S [Power 1981].

La formation de  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S et  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S a été étudiée dans la littérature. Ainsi, selon Power *et al.*, le pic anodique observé à -0,467 V sur les Figures 4.1 et 4.2 est associé à la formation de  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S ; quant à  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S, il n'est pas présent en grande quantité lors des premiers cycles mais croît rapidement aux dépens de  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S en cas de cyclage répété, pourvu que la borne anodique soit supérieure à 0,036 V/ENH [Power 1981]. Le mécanisme de formation de  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S proposé par ces auteurs est le suivant : un balayage vers des potentiels plus élevés favorise la formation d'un film épais de  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S (composé plus riche en Ag) qui, lorsqu'il est réduit, donne une couche noire épaisse d'Ag finement divisé. Lorsque cet Ag est resulfuré, les particules de sulfure ainsi formées ne sont plus en contact intime avec l'électrode d'Ag et la diffusion solide des ions Ag<sup>+</sup> vers ces particules est freinée. La formation du composé relativement riche en soufre, ou plus précisément, moins riche en argent,  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S, est favorisée. Ainsi, la formation/réduction d'Ag<sub>2</sub>S s'accompagne d'une augmentation de rugosité de surface. Nos résultats sont en accord avec les conclusions tirées par Power *et al.* En effet, sur la Figure 4.2, la borne anodique est inférieure à 0,036 V/ENH. Par conséquent, la quantité de  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S formé reste faible, ce qui explique la faible densité de courant associée au pic cathodique  $C_{\alpha}$ . Par ailleurs, nous avons montré au Chapitre 3 qu'après chaque réduction, la morphologie de la surface d'argent changeait de façon irréversible et que la rugosité de surface augmentait.

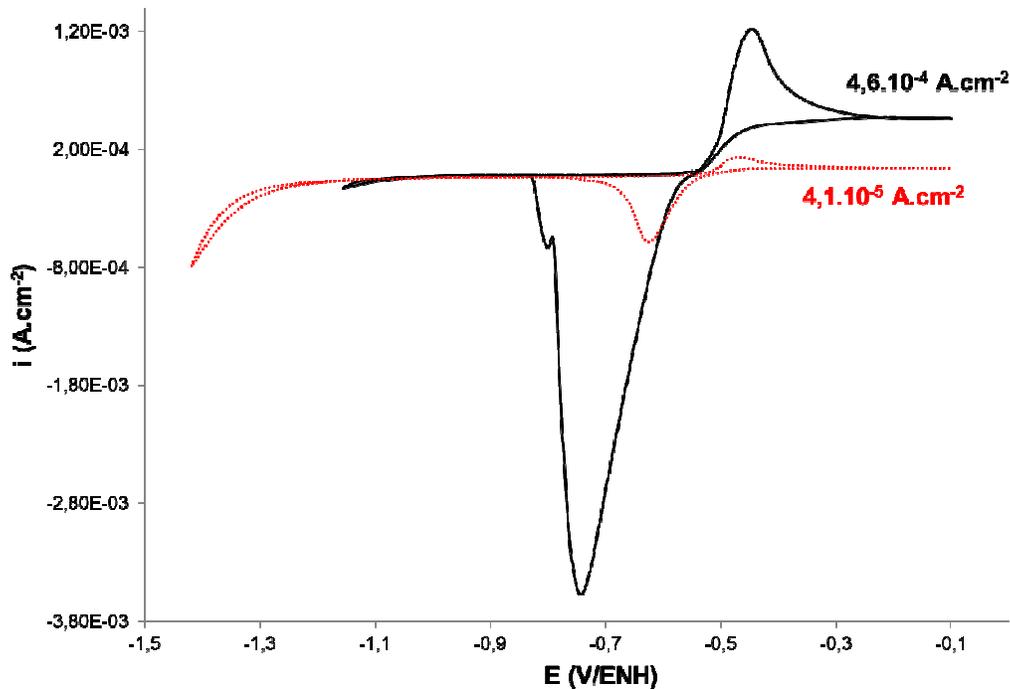
#### 4.2.3 Limitation de la formation d'Ag<sub>2</sub>S par la diffusion en solution de HS<sup>-</sup>

Au-delà du pic anodique, un palier de courant anodique peut être observé. De manière générale, un courant constant peut correspondre à un courant limite illustrant la vitesse maximum d'une réaction limitée par le transport d'un réactif ou d'un produit en solution. Dans notre cas, ce palier de courant anodique pourrait indiquer une réaction de formation d'Ag<sub>2</sub>S limitée par la diffusion des ions HS<sup>-</sup> en solution vers la surface d'électrode.

Les mécanismes de formation et de réduction d'Ag<sub>2</sub>S sur Ag en solution sulfurée ont été largement étudiés dans la littérature. En fonction des auteurs, il a été montré que la réaction de formation d'Ag<sub>2</sub>S était limitée soit par la diffusion en solution des sulfures [Birss 1981, Power 1981], soit par la diffusion à l'état solide des ions Ag<sup>+</sup> [Wagner 1953, Uhlig 1985, Conyers 1999]. Ainsi, Birss

et Wright ont montré qu'en solution non agitée, la formation potentiodynamique d'un film d'Ag<sub>2</sub>S sur une surface d'Ag était contrôlée par la diffusion des ions HS<sup>-</sup> vers la surface d'électrode et que la réaction de transfert électronique entre HS<sup>-</sup> et Ag (Réaction 4.1) était cinétiquement irréversible [Birss 1981]. Power *et al.* ont également montré que la formation d'Ag<sub>2</sub>S était limitée par la diffusion de HS<sup>-</sup> en solution [Power 1981]. Il est communément admis que les réactions d'oxydation des métaux sont contrôlées par un processus de diffusion à l'état solide, mais dans le cas particulier de β-Ag<sub>2</sub>S, la diffusion solide des ions Ag<sup>+</sup> est rapide ( $D_{Ag}^{\beta} = 8.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à 25°C) [Allen 1959]. Par ailleurs, lorsque le transport des ions HS<sup>-</sup> dans la solution est très rapide (solution agitée avec une vitesse de rotation de l'électrode à disque tournant élevée [Birss 1981]) ou lorsque la couche d'Ag<sub>2</sub>S est très épaisse [Shimizu 1981], la croissance d'Ag<sub>2</sub>S peut alors être limitée par la diffusion solide des ions Ag<sup>+</sup> dans la couche.

Afin de comprendre quel phénomène limite la formation d'Ag<sub>2</sub>S dans notre cas, des voltammogrammes ont été tracés pour deux concentrations différentes en Na<sub>2</sub>S, à savoir 1 et 10 mM (Figure 4.3). Il est rappelé que les courbes courant-potential présentées ici ont été obtenues en solution non agitée (bécher).



**Figure 4.3** Voltammogrammes d'Ag-360 dans Na<sub>2</sub>S 1 mM (en rouge, trait pointillé) et 10 mM (en noir, trait plein) + NaOH 0,1 M. La partie anodique correspond au premier cycle et la partie cathodique au deuxième cycle.  $v_b = 5 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Pour une concentration en Na<sub>2</sub>S de 10 mM, la valeur de l'OCP est égale à -0,548 V ; cette valeur est à comparer au potentiel thermodynamique du couple rédox Ag/Ag<sub>2</sub>S qui, à pH 13, est égal à  $E_{th}(Ag/Ag_2S) = -0,598 \text{ V}$  (Équation 4.2).

Le courant de palier en présence de 10 mM de sulfures ( $4,60.10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$ ) est environ dix fois

plus élevé que celui obtenu avec 1 mM de sulfures ( $4,1 \cdot 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Or, la densité de courant limite  $i_L$  d'une réaction limitée par la diffusion en solution est donnée par :

$$i_L = nFDC_b/\delta \quad (4.3)$$

où  $n$  est le nombre d'électrons transférés,  $F$  la constante de Faraday,  $D$  le coefficient de diffusion de l'espèce considérée,  $C_b$  la concentration au sein de la solution de l'espèce qui diffuse et  $\delta$  l'épaisseur de la couche de diffusion. Cette équation est dérivée de la première loi de Fick avec une concentration de l'espèce diffusante nulle à l'interface. Elle montre que si  $C_b$  est multiplié par 10 alors  $i_L$  est également multiplié par 10. Par conséquent, ce facteur 10 mesuré expérimentalement sur les courants de palier lorsque la concentration en sulfures est multipliée par 10 va dans le sens d'une croissance anodique d'Ag<sub>2</sub>S limitée par la diffusion de HS<sup>-</sup> en solution (coefficient de diffusion de HS<sup>-</sup> :  $D_{\text{HS}^-} = 1,73 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 25°C [Landolt-Börnstein 1969]).

Pour la solution Na<sub>2</sub>S 10 mM, les épaisseurs d'Ag<sub>2</sub>S formé et d'Ag consommé ont été estimées à partir de l'aire sous le pic anodique ( $A = 5,97 \cdot 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{V}$ , soit une charge de 87,2 mC.cm<sup>-2</sup>.); ainsi, lors des balayages aller et retour entre -0,548 et -0,105 V, environ 153 nm d'Ag<sub>2</sub>S ont été formés et 92 nm d'Ag ont été consommés (Annexe 2-6).

Par ailleurs, la formation des oxydes d'argent à partir d'une couche d'Ag<sub>2</sub>S préalablement formée a été étudiée par voltammétrie cyclique. Ainsi, des voltammogrammes ont été tracés en solution Na<sub>2</sub>S 1mM + NaOH 0,1M dans toute la gamme de potentiel comprise entre la réduction de l'eau et l'oxydation de l'eau (Figure 4.4).

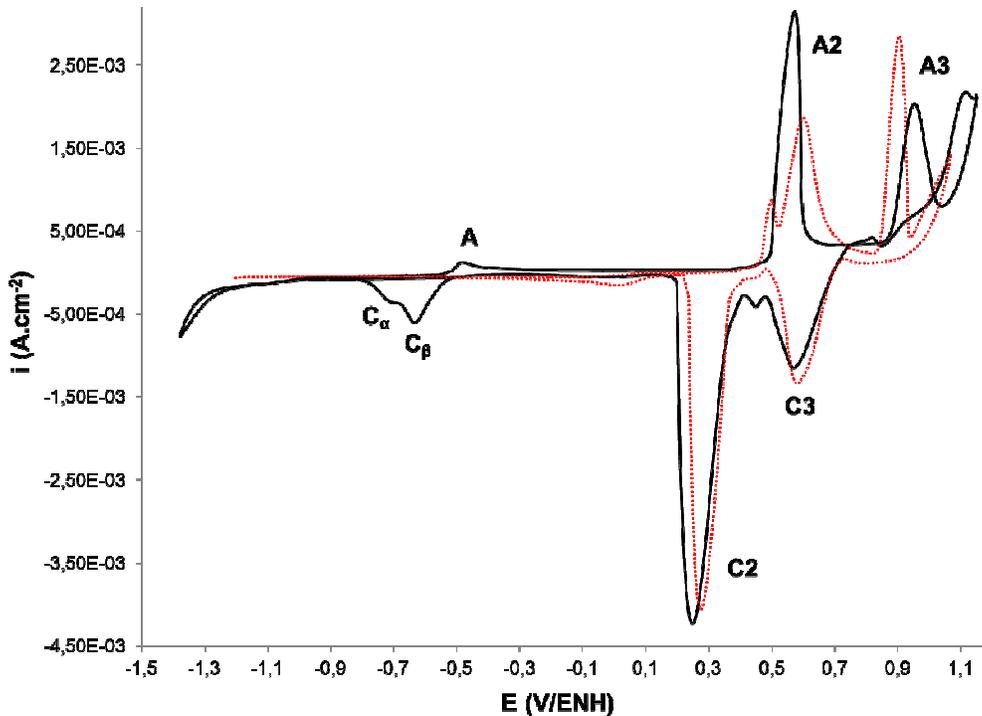


Figure 4.4 Voltammogrammes d'Ag-360 dans NaOH 0,1 M sans sulfures (en rouge, trait pointillé ; 2<sup>ème</sup> cycle) et avec 1 mM de Na<sub>2</sub>S (en noir, trait plein ; la partie anodique correspond au 2<sup>ème</sup> cycle et la partie cathodique au 3<sup>ème</sup> cycle).  $v_b = 5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Les pics A et C<sub>β</sub>/C<sub>α</sub>, situés à -0,478 et -0,635/-0,706 V, respectivement, correspondent à la formation/réduction d'Ag<sub>2</sub>S. A potentiel plus anodique et comme discuté en détail au § 2.2.3, les oxydes d'Ag, Ag<sub>2</sub>O et AgO, sont successivement formés à 0,579 V (pic A2) et 0,953 V (pic A3) lors du balayage anodique, puis réduits à 0,566 V (pic C3) et 0,249 V (pic C2) lors du balayage cathodique. Par conséquent, la couche d'Ag<sub>2</sub>S initialement formée n'empêche pas la formation des oxydes d'argent. Ce résultat est en accord avec les conductivités électronique et ionique élevées reportées pour Ag<sub>2</sub>S par certains auteurs [Rao1976, Birss 1981]. Cependant, la présence d'Ag<sub>2</sub>S en surface modifie l'allure, les potentiels et les densités de courant des pics anodiques relatifs à la formation des oxydes d'argent. De plus, la formation/réduction préalable des oxydes diminue la différence de potentiel entre les deux pics de réduction du sulfure d'argent (cette différence n'est plus que de 70 mV sur la Figure 4.4, à comparer à 140 mV sur la Figure 4.2).

Par ailleurs, l'aire sous les pics cathodiques C<sub>β</sub>/C<sub>α</sub> est égale à 1,24.10<sup>-4</sup> A.V, soit une charge de 18,0 mC.cm<sup>-2</sup>. Quant à l'aire sous la vague anodique A comprise entre l'OCP et 0,2 V (balayage aller uniquement), elle est égale à 4,80.10<sup>-5</sup> A.V, soit une charge de 7,0 mC.cm<sup>-2</sup>. Cette différence d'aires signifie que le film d'Ag<sub>2</sub>S continue de croître lors de la formation des oxydes d'argent. Ainsi, les ions Ag<sup>+</sup> diffusent à travers les couches de surface pour former continuellement le sulfure et les oxydes d'argent.

L'ensemble de ces résultats va dans le sens d'une diffusion à l'état solide des ions Ag<sup>+</sup> rapide et d'une limitation de la formation d'Ag<sub>2</sub>S par la diffusion en solution des ions HS<sup>-</sup>.

#### 4.2.4 Effet de la vitesse de balayage

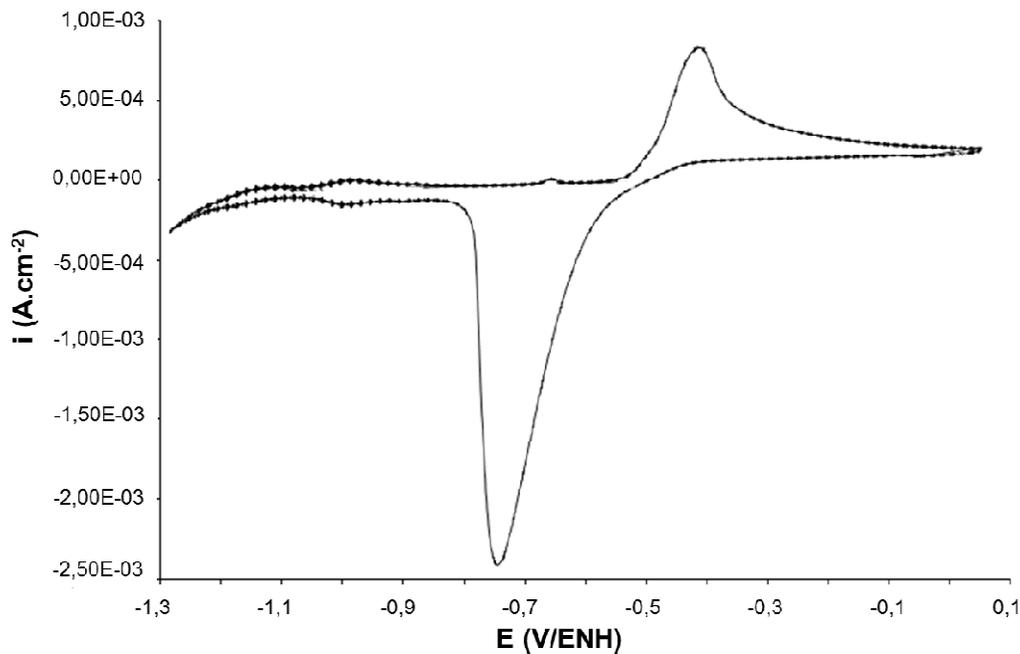


Figure 4.5 Voltammogramme d'Ag-360 dans Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M. Premier cycle à v<sub>b</sub> = 100 mV.s<sup>-1</sup> après trois cycles à v<sub>b</sub> = 5 mV.s<sup>-1</sup>.

Lorsque la vitesse de balayage est égale à 100 mV.s<sup>-1</sup>, le pic anodique correspondant à la formation d'Ag<sub>2</sub>S est situé à -0,415 V et le pic cathodique correspondant apparaît à -0,743 V. Ces valeurs de potentiels de pics sont à comparer à -0,467 et -0,620 V, respectivement, obtenues avec une vitesse de balayage égale à 5 mV.s<sup>-1</sup>. Ainsi, lorsque la vitesse de balayage est accrue, la différence de potentiel entre le pic anodique et le pic cathodique est augmentée de 0,175 V. Cette dépendance des potentiels de pics avec la vitesse de balayage confirme que la cinétique de formation/réduction d'Ag<sub>2</sub>S est lente.

De plus, deux pics anodiques situés à -0,980 V et -0,655 V et un pic cathodique situé à -1,016 V peuvent être observés. Ces pics illustrent l'adsorption/désorption des ions HS<sup>-</sup> ainsi que discuté en détail au Chapitre 3. La réaction d'adsorption/désorption est rapide ; ainsi, les pics correspondants peuvent être observés à vitesse de balayage élevée.

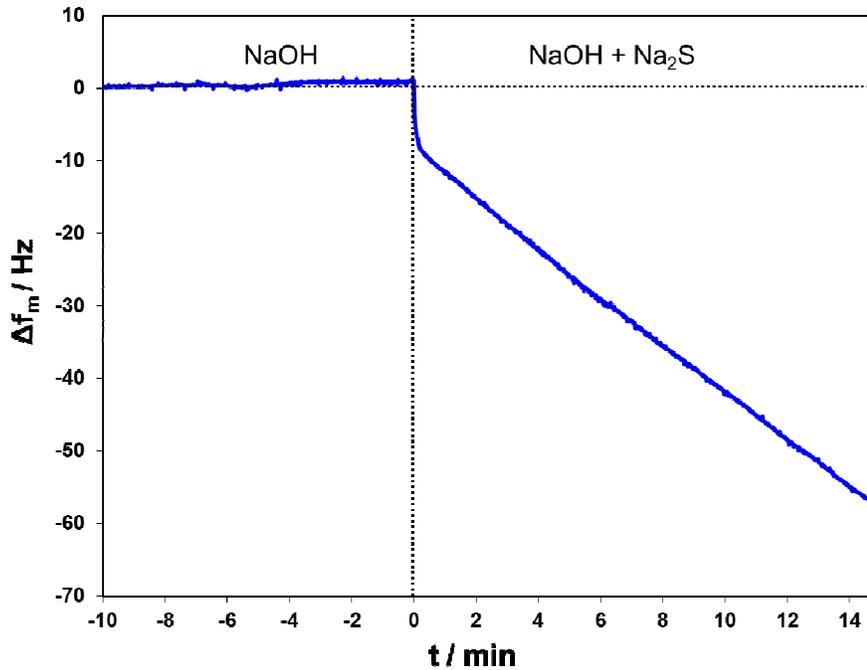
### **4.3 Suivi *in situ* de la réaction spontanée de formation d'Ag<sub>2</sub>S (EQCM)**

La microbalance à quartz électrochimique (EQCM) a été utilisée pour étudier la cinétique de formation spontanée d'Ag<sub>2</sub>S. Les conditions expérimentales sont décrites au § 4.1.2. Avant toute expérience réalisée avec une couche d'argent déposée à SGR (10 ou 100 nm d'épaisseur), nous nous sommes assurés que la fréquence de vibration du quartz était bien de 5 MHz environ.

A partir des expériences EQCM réalisées au potentiel de circuit ouvert (OCP), les vitesses de croissance d'Ag<sub>2</sub>S et de consommation d'Ag ainsi que les quantités d'Ag<sub>2</sub>S formé et d'Ag consommé peuvent être déterminées. Nous présenterons tout d'abord les résultats obtenus avec les couches commerciales Ag-360, servant de référence dans nos études, puis les résultats obtenus avec les couches Ag-100 et, enfin, ceux relatifs aux couches Ag-10.

#### **4.3.1 Cinétique de sulfuration des couches Ag-360 au potentiel de circuit ouvert (OCP)**

La Figure 4.6 montre un exemple de courbe EQCM obtenue avec un échantillon Ag-360 lors d'une expérience de sulfuration au potentiel de circuit ouvert (OCP). La ligne verticale pointillée (t = 0 min) indique le changement de solution entre NaOH 0,1 M et Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M. Après stabilisation du signal dans la solution NaOH pur (t < 0 min), la solution sulfurée est introduite dans la cellule à circulation.



**Figure 4.6** Variation en fonction du temps de la fréquence massique  $\Delta f_m$  ( $\Delta f_m = \Delta f$ ) d'une couche Ag-360, pendant une expérience de sulfuration à l'OCP. La ligne verticale pointillée indique le changement entre les solutions aérées de NaOH 0,1 M et Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M. Par souci de clarté,  $\Delta f_m = 0$  Hz à l'introduction des sulfures ( $t = 0$  min). Les expériences ont été réalisées à 20°C.

Le signal de fréquence massique commence à diminuer quelques secondes après le changement de solution, tout d'abord avec une pente très élevée (variation brutale ou chute de fréquence, amplitude de -8 Hz) et ensuite linéairement avec une pente plus faible pendant 15 min. La pente de la partie de variation linéaire est égale à  $-3,0 \text{ Hz}\cdot\text{min}^{-1}$ . Comme mentionné au § 4.2.1, la sulfuration de l'argent est spontanée à l'OCP (Réaction (4.1)). Par conséquent, la diminution de  $\Delta f_m$  est attribuée à la formation d'Ag<sub>2</sub>S.

A partir de la pente de la courbe  $\Delta f_m$  vs.  $t$  dans le domaine de variation linéaire, la vitesse de croissance d'Ag<sub>2</sub>S et la vitesse de consommation d'Ag peuvent être estimées. En effet,  $\Delta f_m$  peut être convertie en variation de masse par unité de surface ( $\Delta m$ ) par application de l'équation de Sauerbrey [Sauerbrey 1959], en utilisant le coefficient de sensibilité théorique ( $C$ ) de  $0,0566 \text{ Hz}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{ng}^{-1}\text{††}$ :

$$\Delta m = -\frac{\Delta f_m}{C} \quad (4.4)$$

De plus, la variation totale de masse est en réalité égale à la différence entre le gain de masse correspondant à la formation d'Ag<sub>2</sub>S ( $\Delta m_{\text{Ag}_2\text{S}} > 0$ ) et la perte de masse correspondant à la consommation d'Ag ( $\Delta m_{\text{Ag}} > 0$ ) :

†† Maxtek. Manuel d'utilisation de la microbalance à quartz RQCM.

$$\Delta m = \Delta m_{Ag_2S} - \Delta m_{Ag} \quad (4.5)$$

Si  $x$  est le nombre de mole par unité de surface d'Ag<sub>2</sub>S formé par la Réaction (4.1), le nombre de mole par unité de surface d'Ag consommé est égal à  $2x$ . Ainsi, l'Équation (4.5) peut s'écrire :

$$\Delta m = x \times M_{Ag_2S} - 2x \times M_{Ag} = x \times (M_{Ag_2S} - 2M_{Ag}) \quad (4.6)$$

où  $M_{Ag_2S}$  et  $M_{Ag}$  sont les masses molaires d'Ag<sub>2</sub>S et d'Ag ; dans la suite du manuscrit, nous avons pris  $M_{Ag_2S} = 247,80 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_{Ag} = 107,86 \text{ g.mol}^{-1}$ . À partir des Équations (4.4) et (4.6), on en déduit :

$$x = -\frac{\Delta f_m}{C} \times \frac{1}{(M_{Ag_2S} - 2M_{Ag})} \quad (4.7)$$

La masse d'Ag<sub>2</sub>S formé et la masse d'Ag consommé sont alors, respectivement, données par :

$$\Delta m_{Ag_2S} = -\frac{\Delta f_m}{C} \times \frac{M_{Ag_2S}}{(M_{Ag_2S} - 2M_{Ag})} \quad (4.8)$$

$$\Delta m_{Ag} = -\frac{\Delta f_m}{C} \times \frac{2M_{Ag}}{(M_{Ag_2S} - 2M_{Ag})} \quad (4.9)$$

La vitesse de croissance d'Ag<sub>2</sub>S ( $v_{Ag_2S} > 0$ ) ainsi que la vitesse de consommation d'Ag ( $v_{Ag} > 0$ ), exprimées en variation de masse par unité de temps, peuvent être déduites des Équations (4.8) et (4.9) selon :

$$v_{Ag_2S} = \frac{d(\Delta m_{Ag_2S})}{dt} = -\frac{d(\Delta f_m)}{dt} \times \frac{1}{C} \times \frac{M_{Ag_2S}}{(M_{Ag_2S} - 2M_{Ag})} \quad (4.10)$$

$$v_{Ag} = \frac{d(\Delta m_{Ag})}{dt} = -\frac{d(\Delta f_m)}{dt} \times \frac{1}{C} \times \frac{2M_{Ag}}{(M_{Ag_2S} - 2M_{Ag})} \quad (4.11)$$

Par ailleurs, si l'on suppose un modèle de couche continue d'Ag<sub>2</sub>S, ces vitesses de croissance d'Ag<sub>2</sub>S et de consommation d'Ag peuvent être exprimées en variation d'épaisseur équivalente par unité de temps selon :

$$v_{Ag_2S} = \frac{d(\Delta m_{Ag_2S})}{dt} \times \frac{1}{\rho_{Ag_2S}} = -\frac{d(\Delta f_m)}{dt} \times \frac{1}{C} \times \frac{M_{Ag_2S}}{\rho_{Ag_2S} \times (M_{Ag_2S} - 2M_{Ag})} \quad (4.12)$$

$$v_{Ag} = \frac{d(\Delta m_{Ag})}{dt} \times \frac{1}{\rho_{Ag}} = -\frac{d(\Delta f_m)}{dt} \times \frac{1}{C} \times \frac{2M_{Ag}}{\rho_{Ag} \times (M_{Ag_2S} - 2M_{Ag})} \quad (4.13)$$

où  $\rho_{Ag_2S}$  et  $\rho_{Ag}$  sont les densités d'Ag<sub>2</sub>S et d'Ag ; dans la suite du manuscrit, nous avons pris

$\rho_{Ag_2S} = 7,32 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $\rho_{Ag} = 10,50 \text{ g.cm}^{-3}$  [Lide 1994]. Si la pente de la courbe  $-\frac{\Delta f_m}{C}$  est exprimée en  $\text{Hz.min}^{-1}$ ,  $C$  en  $\text{Hz.cm}^2.\text{ng}^{-1}$ ,  $\rho_{Ag_2S}$  et  $\rho_{Ag}$  en  $\text{g.cm}^{-3}$ , alors il faut multiplier par  $10^{-2}$  les Équations (4.12) et (4.13) afin d'obtenir des valeurs en  $\text{nm.min}^{-1}$  pour  $v_{Ag_2S}$  et  $v_{Ag}$ .

Pour l'exemple de la Figure 4.6, si la variation brutale de fréquence pendant les premières secondes après le changement de solution était convertie en variation de masse ou en épaisseur

équivalente d'Ag<sub>2</sub>S formé ( $\Delta m_{Ag_2S}$  ou  $d_{Ag_2S} = \Delta m_{Ag_2S} / \rho_{Ag_2S}$ , respectivement, avec  $\Delta m_{Ag_2S}$  donné par l'Équation (4.8)) et d'Ag consommé ( $\Delta m_{Ag}$  ou  $d_{Ag} = \Delta m_{Ag} / \rho_{Ag}$ , respectivement, avec  $\Delta m_{Ag}$  donné par l'Équation (4.9)),  $\Delta f_m = -8$  Hz correspondrait à 1090 ng.cm<sup>-2</sup> ou 1,5 nm d'Ag<sub>2</sub>S formé et 950 ng.cm<sup>-2</sup> ou 0,9 nm d'Ag consommé. A nouveau, les calculs d'épaisseur équivalente supposent un modèle de couche continue d'Ag<sub>2</sub>S. L'épaisseur d'Ag consommé est négligeable devant l'épaisseur totale d'argent, soit 360 nm. Par ailleurs, l'application numérique des Équations (4.10) à (4.13) donne une vitesse de croissance d'Ag<sub>2</sub>S égale à  $v_{Ag_2S} = 410$  ng.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup> ou 0,6 nm.min<sup>-1</sup> et une vitesse de consommation d'Ag égale à  $v_{Ag} = 360$  ng.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup> ou 0,3 nm.min<sup>-1</sup>. Pour Ag-360, toute l'épaisseur d'argent serait donc transformée en Ag<sub>2</sub>S en ~ 1200 min, soit ~ 20 h.

### 4.3.2 Cinétique de sulfuration des couches Ag-100 au potentiel de circuit ouvert (OCP)

La Figure 4.7 présente les courbes EQCM illustrant la sulfuration à l'OCP de deux couches Ag-100 différentes. Ces courbes présentent une allure similaire à celle des courbes obtenues avec Ag-360 (Figure 4.6).

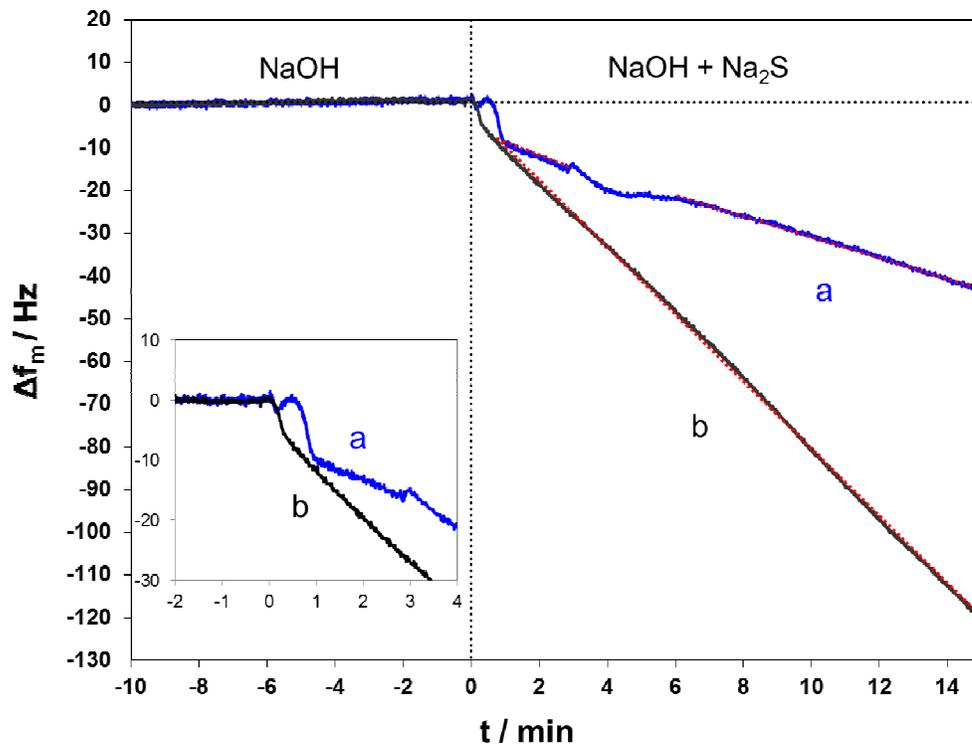


Figure 4.7 Variations en fonction du temps de la fréquence massique  $\Delta f_m$  ( $\Delta f_m = \Delta f$ ) de deux couches Ag-100 différentes (a et b), pendant deux expériences de sulfuration à l'OCP. La ligne verticale pointillée indique le changement entre les solutions aérées de NaOH 0,1 M et Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M. Par souci de clarté,  $\Delta f_m = 0$  Hz à l'introduction des sulfures ( $t = 0$  min). Les expériences ont été réalisées à 20°C. Les portions de courbes au voisinage du changement de solution sont agrandies.

Quelques secondes après l'introduction de la solution sulfurée dans la cellule à circulation, la

fréquence commence à diminuer, tout d'abord avec une pente élevée (en valeur absolue) mais moins élevée que celle observée avec Ag-360, puis linéairement avec une pente plus faible. L'amplitude de la variation brutale de fréquence est égale à -9 ou -6 Hz pour l'échantillon a ou b, respectivement (voir agrandissement de la Figure 4.7). Si l'on suppose que cette chute initiale de fréquence illustre une variation de masse provenant de la sulfuration, elle correspondrait à la formation de 1230 ng.cm<sup>-2</sup> ou 1,7 nm d'Ag<sub>2</sub>S et à la consommation de 1070 ng.cm<sup>-2</sup> ou 1,0 nm d'Ag pour l'échantillon a ; tandis que pour l'échantillon b, 820 ng.cm<sup>-2</sup> ou 1,1 nm d'Ag<sub>2</sub>S serait formé et 710 ng.cm<sup>-2</sup> ou 0,7 nm d'Ag serait consommé.

Dans le cas de l'échantillon a, deux parties de variation linéaire peuvent être observées à partir de 1 min, toutes deux avec une pente égale à -2,5 Hz.min<sup>-1</sup>. Ces deux portions de droite sont séparées, entre 3 et 6 min, par une partie de variation non-linéaire qui est probablement due à une perturbation extérieure du signal. Si l'on suppose que la variation de fréquence reste linéaire pendant les 14 minutes de mesure,  $v_{Ag_2S} = 340 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  ou 0,5 nm.min<sup>-1</sup> et  $v_{Ag} = 300 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  ou 0,3 nm.min<sup>-1</sup>, ce qui correspond à une épaisseur équivalente d'Ag<sub>2</sub>S formé de 7,0 nm et à une épaisseur équivalente d'Ag consommé de 4,2 nm.

Dans le cas de l'échantillon b, la fréquence diminue linéairement en fonction du temps à partir de 0,5 min, avec une pente égale à -8,0 Hz.min<sup>-1</sup>. Ainsi, entre 0,5 à 15 min,  $v_{Ag_2S} = 1090 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  ou 1,5 nm.min<sup>-1</sup> et  $v_{Ag} = 950 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  ou 0,9 nm.min<sup>-1</sup>, ce qui correspond à 21,8 nm d'Ag<sub>2</sub>S formé et 13,1 nm d'Ag consommé. Cette couche d'Ag<sub>2</sub>S d'environ 22 nm d'épaisseur (l'épaisseur d'Ag<sub>2</sub>S formé pendant la chute initiale de fréquence est négligée), élaborée à partir d'une couche Ag-100, a été par la suite analysée par XPS afin de servir de référence pour le sulfure d'argent (cf. § 4.2.1 et § 4.4.3 ; échantillon nommé « Ag<sub>2</sub>S »).

Ainsi, la vitesse de croissance d'Ag<sub>2</sub>S estimée pour l'échantillon b est environ 3,2 fois supérieure à celle estimée pour l'échantillon a. Ces deux exemples montrent donc une dispersion importante des résultats obtenus avec les couches Ag-100.

### 4.3.3 Cinétique de sulfuration des couches Ag-10 au potentiel de circuit ouvert (OCP)

Quatre exemples de courbes EQCM obtenues avec des couches Ag-10 (échantillons a, b, c et d) sont présentés sur la Figure 4.8. Ces quatre échantillons, correspondant à différents temps de sulfuration, ont ensuite été analysés soit chimiquement par XPS et ToF-SIMS (échantillons a, c et d) soit par MET (échantillon b). Les résultats des analyses font l'objet du paragraphe 4.4. Ainsi, l'échantillon a correspond à une couche d'argent totalement transformée en sulfure d'argent (arrêt de la sulfuration 113 min après l'introduction des sulfures dans la cellule à circulation). L'échantillon c correspond à un temps de sulfuration court appartenant au domaine de variation brutale de fréquence sur la courbe EQCM (arrêt de la sulfuration 53 s soit 0,9 min après l'introduction des sulfures). L'échantillon d correspond à un temps de sulfuration plus long situé dans le domaine de variation linéaire de fréquence (arrêt de la sulfuration 8,5 min après l'introduction des sulfures) et choisi de telle sorte que la sulfuration ne soit pas totale. Quant à l'échantillon b, il correspond à un temps de sulfuration situé à la fin du domaine de variation linéaire (arrêt de la sulfuration 15 min

après l'introduction des sulfures).

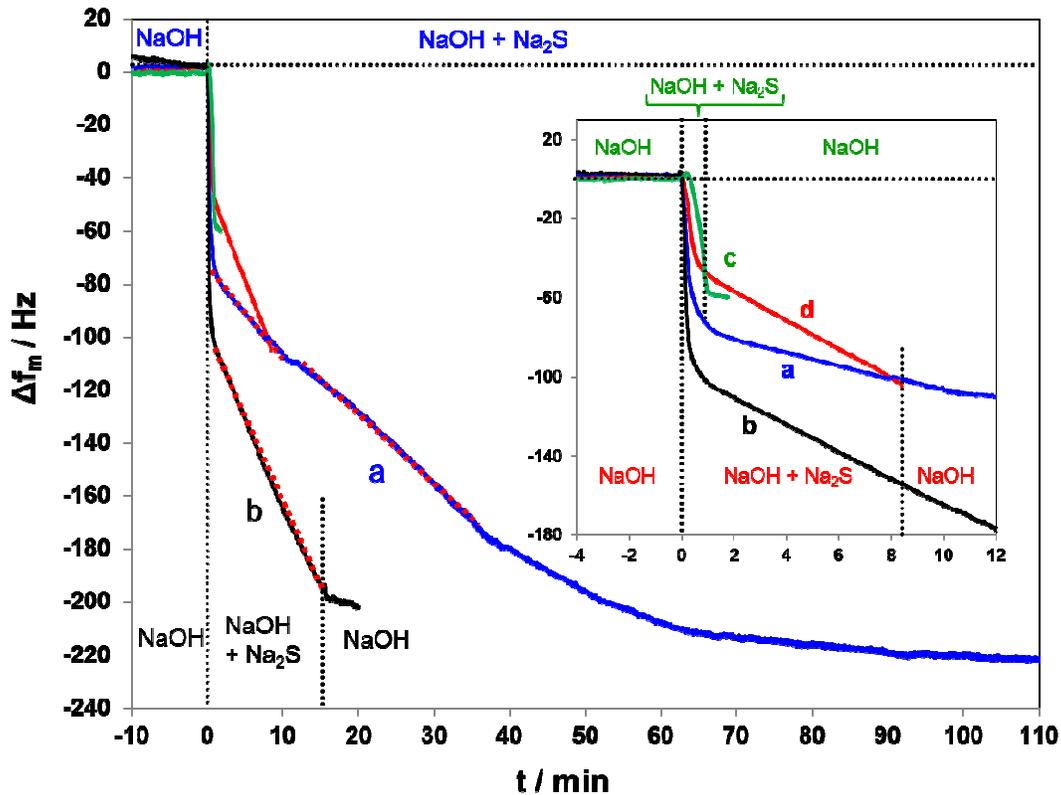


Figure 4.8 Variations en fonction du temps de la fréquence massique  $\Delta f_m$  ( $\Delta f_m = \Delta f$ ) de quatre couches Ag-10 différentes, pendant quatre expériences de sulfuration à l'OCP correspondant à différents temps de sulfuration : 113 min (a), 15 min (b), 0,9 min (53 s) (c) et 8,5 min (d). Les lignes verticales pointillées indiquent les changements entre les solutions aérées de NaOH 0,1 M et Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M. Par souci de clarté,  $\Delta f_m = 0$  Hz à l'introduction des sulfures ( $t = 0$  min). Les expériences ont été réalisées à 20°C. Les portions de courbes correspondant aux temps courts de sulfuration sont agrandies.

Ces courbes présentent une allure similaire à celle des courbes enregistrées avec Ag-360 et Ag-100 (Figures 4.6 et 4.7). Pour les quatre couches Ag-10, la chute de fréquence avec une pente très élevée (en valeur absolue) suite à l'introduction de la solution sulfurée dans la cellule est beaucoup plus marquée que celle observée pour les couches Ag-360 et Ag-100 (amplitude comprise entre -50 et -100 Hz environ, à comparer à l'amplitude maximale de -9 Hz estimée pour Ag-360 et Ag-100). De même que précédemment, si cette variation brutale de fréquence était convertie en variation de masse ou en épaisseur équivalente, une amplitude égale à -50 et -100 Hz correspondrait à la formation de 6820 ng.cm<sup>-2</sup> ou 9,3 nm et 13640 ng.cm<sup>-2</sup> ou 18,6 nm d'Ag<sub>2</sub>S et à la consommation de 5940 ng.cm<sup>-2</sup> ou 5,7 nm et 11880 ng.cm<sup>-2</sup> ou 11,4 nm d'Ag, respectivement. En s'appuyant sur ces valeurs d'épaisseur équivalente, la moitié voire la totalité de la couche d'argent serait déjà transformée avant la variation linéaire de fréquence. Par conséquent, l'hypothèse que la chute initiale de fréquence illustre une variation de masse provenant de la sulfuration ne semble pas être raisonnable ou tout au moins ne serait que partiellement vérifiée (l'amplitude ne pourrait donc pas

être totalement convertie en variation d'épaisseur). Ce point sera discuté à l'aide des résultats XPS et ToF-SIMS (cf. § 4.4). Dans ce qui suit, la quantité d'Ag<sub>2</sub>S formé pendant la chute initiale de fréquence sera négligée et les épaisseurs équivalentes d'Ag<sub>2</sub>S formé et d'Ag consommé seront calculées uniquement à partir du domaine de variation linéaire de fréquence.

Pour l'échantillon a, deux parties de variation linéaire peuvent être observées entre 1,5 et 38 min, toutes deux avec une pente égale à -3,0 Hz.min<sup>-1</sup>. Ces deux portions de droite sont séparées, entre 10 et 12 min, par une partie de variation non-linéaire. Si l'on suppose que la variation de fréquence reste linéaire pendant 36,5 min à compter de 1,5 min,  $v_{Ag_2S} = 410 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  ou 0,6 nm.min<sup>-1</sup> et  $v_{Ag} = 360 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  ou 0,3 nm.min<sup>-1</sup>, ce qui correspond à une épaisseur équivalente d'Ag<sub>2</sub>S formé de 21,9 nm et à une épaisseur équivalente d'Ag consommé de 11,0 nm. Par ailleurs, ainsi que mentionné précédemment, l'estimation de l'épaisseur de la couche d'argent par analyse MET donne environ 11 nm pour un échantillon Ag-10 (cf. § 2.2.1) et l'estimation par réflectométrie X fournit 10,7 nm pour un autre échantillon Ag-10 (cf. § 2.2.2). Par conséquent, ces 11,0 nm d'Ag consommé, estimés à partir de la pente de la courbe  $\Delta f_m$  vs.  $t$  dans le domaine de variation linéaire, correspondent en réalité à la totalité de l'épaisseur de la couche d'argent. Au-delà de 38 min, la pente de la courbe  $\Delta f_m$  vs.  $t$  diminue en valeur absolue jusqu'à ce que le signal atteigne un pseudo-plateau après 65 min environ. Une réaction autre que la sulfuration de l'argent, *e.g.* la sulfuration de l'interface ou de la sous-couche de Ti serait une hypothèse permettant d'expliquer cette diminution de pente au-delà du domaine de variation linéaire, une fois tout l'argent transformé en Ag<sub>2</sub>S.

Pour l'échantillon b, une partie de variation linéaire peut être distinguée entre 1 et 15 min, avec une pente égale à -6,5 Hz.min<sup>-1</sup>. Cette pente est 2,2 fois supérieure à celle mesurée pour l'échantillon a. La sulfuration se produit avec une vitesse plus élevée :  $v_{Ag_2S} = 890 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  ou 1,2 nm.min<sup>-1</sup> et  $v_{Ag} = 770 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  ou 0,7 nm.min<sup>-1</sup>; toute l'épaisseur de la couche d'argent est ainsi transformée en Ag<sub>2</sub>S en ~ 14 min. Par conséquent, la sulfuration est totale aux environs de 15 min. Le changement de pente observé sur la Figure 4.8 correspond au changement de solution entre Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M et NaOH 0,1 M, afin d'arrêter l'interaction entre la solution sulfurée et l'échantillon en vue de son analyse ultérieure par MET (cf. § 4.4.4).

Pour l'échantillon c, on change à nouveau de solution (passage de Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M à NaOH 0,1 M) au bout de 53 s (0,9 min) afin d'arrêter la formation du sulfure d'argent. L'amplitude de la variation brutale de fréquence est estimée à ~ -60 Hz. Si cette amplitude était convertie en variation de masse ou en épaisseur équivalente, elle correspondrait à la formation de 8190 ng.cm<sup>-2</sup> ou 11,2 nm d'Ag<sub>2</sub>S et à la consommation de 7130 ng.cm<sup>-2</sup> ou 6,8 nm d'Ag.

Pour l'échantillon d, après la variation brutale de fréquence (amplitude de -50 Hz), une partie de variation linéaire est observée entre 1 et 8,5 min avec une pente constante égale à -8,5 Hz.min<sup>-1</sup>. A partir de cette valeur de pente, la vitesse de croissance d'Ag<sub>2</sub>S et de consommation d'Ag peuvent être estimées. Ainsi, entre 1 et 8,5 min,  $v_{Ag_2S} = 1160 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  ou 1,6 nm.min<sup>-1</sup> et  $v_{Ag} = 1010 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  ou 1,0 nm.min<sup>-1</sup>, ce qui correspond à 12,0 nm d'Ag<sub>2</sub>S formé et 7,5 nm d'Ag consommé.

#### 4.3.4 Bilan des résultats EQCM obtenus avec les couches d'Ag de différentes épaisseurs (360, 100 et 10 nm)

Les courbes  $\Delta f_m$  vs.  $t$  illustrant la sulfuration spontanée à l'OCP de couches d'argent de différentes épaisseurs (10, 100 et 360 nm) présentent toutes une chute de la fréquence de résonance avec une pente très élevée (en valeur absolue) quelques secondes après l'introduction de la solution sulfurée dans la cellule, suivie d'un domaine de diminution linéaire avec une pente plus faible. Pour les couches Ag-360 et Ag-100, l'amplitude de cette variation brutale de fréquence est faible (amplitude maximale de -9 Hz), tandis que pour les couches Ag-10, elle est très importante (amplitude maximale de -100 Hz). L'hypothèse que la chute initiale de fréquence illustre une variation de masse provenant de la sulfuration ne semble pas être raisonnable ou tout au moins ne serait que partiellement vérifiée (l'amplitude ne peut être totalement convertie en variation d'épaisseur, en particulier pour Ag-10). Une autre hypothèse pouvant expliquer une chute de fréquence lors du changement de solution est le changement de densité et de viscosité du liquide ; cependant, il a été montré, à partir du suivi de la résistance du cristal de quartz, que les propriétés viscoélastiques des deux solutions étaient quasi identiques. Une autre explication possible serait un changement de rugosité de surface [Schumacher 1985, Schumacher 1987, Schumacher 1990]. En effet, une augmentation de rugosité conduit à une diminution de fréquence correspondant, en réalité, à une augmentation de masse du liquide confiné dans les cavités de surface. Les analyses par AFM de l'échantillon c, sulfuré pendant 0,9 min, et d'un échantillon Ag-10 métallique ont montré une augmentation de rugosité induite par le début de sulfuration (multiplication par 1,6 de  $\sigma_{\text{RMS}}$  ; Figure 4.9). Par ailleurs, la chute initiale de fréquence est accompagnée pour les couches Ag-10 d'une augmentation importante de résistance du quartz (non montrée ici). Or, une variation de masse induit uniquement une variation de fréquence et pas de variation de résistance [Martin 1991, Martin 1993, Martin 2000]. Par conséquent, un changement de rugosité de surface ne semble pas être une hypothèse acceptable. La dernière hypothèse plausible est que cette chute initiale de fréquence est due aux contraintes mécaniques exercées sur le quartz, à travers les couches minces d'argent et de titane, par le début de croissance d'Ag<sub>2</sub>S. Cette dernière hypothèse serait en accord avec (i) l'observation d'une amplitude de variation de fréquence beaucoup plus faible pour les couches épaisses d'argent Ag-360 et Ag-100 et (ii) l'augmentation importante de résistance accompagnant la chute de fréquence pour les couches Ag-10.

Lors de l'interprétation des résultats EQCM, la quantité d'Ag<sub>2</sub>S formé pendant la chute initiale de fréquence a été négligée et les épaisseurs équivalentes d'Ag<sub>2</sub>S formé et d'Ag consommé ont été calculées uniquement à partir du large domaine de variation linéaire de fréquence. Ces calculs d'épaisseurs équivalentes supposent un modèle de couche continue d'Ag<sub>2</sub>S. L'analyse chimique de la surface par spectroscopie XPS permettra de compléter l'étude gravimétrique, en particulier sur la question du mode de sulfuration de la surface (croissance d'Ag<sub>2</sub>S en couche continue ou en îlots tridimensionnels ; cf. § 4.4.3.2).

Indépendamment de l'épaisseur de la couche d'argent, une dispersion importante des résultats est observée. Ainsi, pour une épaisseur donnée de couche d'argent, la pente de la portion

linéaire de courbe varie grandement d'un échantillon à l'autre. Les valeurs moyennes accompagnées des écarts maximaux autour des valeurs moyennes (i) de la pente de la courbe  $\Delta f_m$  vs.  $t$  (partie de variation linéaire) et (ii) de la vitesse de croissance d'Ag<sub>2</sub>S sont présentés dans le Tableau 4.1. Afin de déterminer la valeur de la pente pour une courbe EQCM donnée, quelle que soit l'épaisseur de la couche d'argent, uniquement la portion de courbe correspondant à la consommation d'une épaisseur équivalente de 10 nm d'argent a été considérée. Les valeurs moyennes de pente et de vitesse ont été calculées à partir de 4 expériences EQCM dans les mêmes conditions expérimentales pour Ag-360 et Ag-10 et à partir de 2 mesures pour Ag-100.

	Pente (Hz.min <sup>-1</sup> )	$v_{Ag_2S}$ (ng.cm <sup>-2</sup> .min <sup>-1</sup> )	$v_{Ag_2S}$ (nm.min <sup>-1</sup> )
<b>Ag-360</b>	-3,5 ± 2,0	480 ± 270	0,7 ± 0,4
<b>Ag-100</b>	-5,0 ± 2,5	680 ± 340	0,9 ± 0,5
<b>Ag-10</b>	-5,5 ± 2,5	750 ± 340	1,0 ± 0,5

**Tableau 4.1** Pente de la courbe  $\Delta f_m$  vs.  $t$  (partie de variation linéaire correspondant à la consommation de 10 nm d'argent) et vitesse de croissance d'Ag<sub>2</sub>S exprimée en variation de masse par unité de temps (Équation (4.10)) ou en variation d'épaisseur équivalente par unité de temps (Équation (4.12)) ; modèle de couche continue d'Ag<sub>2</sub>S), estimées à partir des mesures EQCM réalisées à l'OCP avec des couches d'argent de différentes épaisseurs (360, 100 et 10 nm). Valeurs moyennes et écarts maximaux autour des valeurs moyennes.

Les valeurs de pente et de vitesse sont très dispersées quelle que soit l'épaisseur de la couche d'argent, aussi bien avec les couches commerciales Ag-360 qu'avec les couches déposées à SGR (écarts maximaux autour des valeurs moyennes d'environ 50%). Les résultats montreraient, par ailleurs, que la vitesse moyenne de croissance d'Ag<sub>2</sub>S augmente lorsque l'épaisseur de la couche d'Ag diminue. Ainsi, si l'on suppose un modèle de couche continue d'Ag<sub>2</sub>S, la sulfuration est totale au bout d'une dizaine de minute environ pour les couches Ag-10.

Pour les expériences réalisées avec Ag-10, une diminution de fréquence jusqu'à obtention d'un pseudo-palier a été observée au-delà du domaine de variation linéaire. Cette variation de  $\Delta f_m$  pourrait indiquer une réaction autre que la sulfuration de l'argent (*e.g.* sulfuration de la sous-couche de Ti).

## 4.4 Caractérisation *ex situ* des couches sulfurées

### 4.4.1 Préparation des couches sulfurées

Pour les caractérisations *ex situ* des échantillons sulfurés, nous avons soit caractérisé des échantillons présentés au paragraphe précédent (§ 4.3), soit préparé de nouveaux échantillons pour des mesures XPS et ToF-SIMS (Tableau 4 .2).

Les échantillons Ag-10-S-0,9 et Ag-10-S-8,5 font l'objet de caractérisations morphologiques par AFM.

Les caractérisations par XPS nous permettent de vérifier la stœchiométrie Ag/S (§ 4.2.1) et pour les temps courts de réaction, pour lesquels la stœchiométrie Ag/S n'apporte pas de résultat directement exploitable en termes de quantité de sulfure formé, d'estimer une épaisseur équivalente

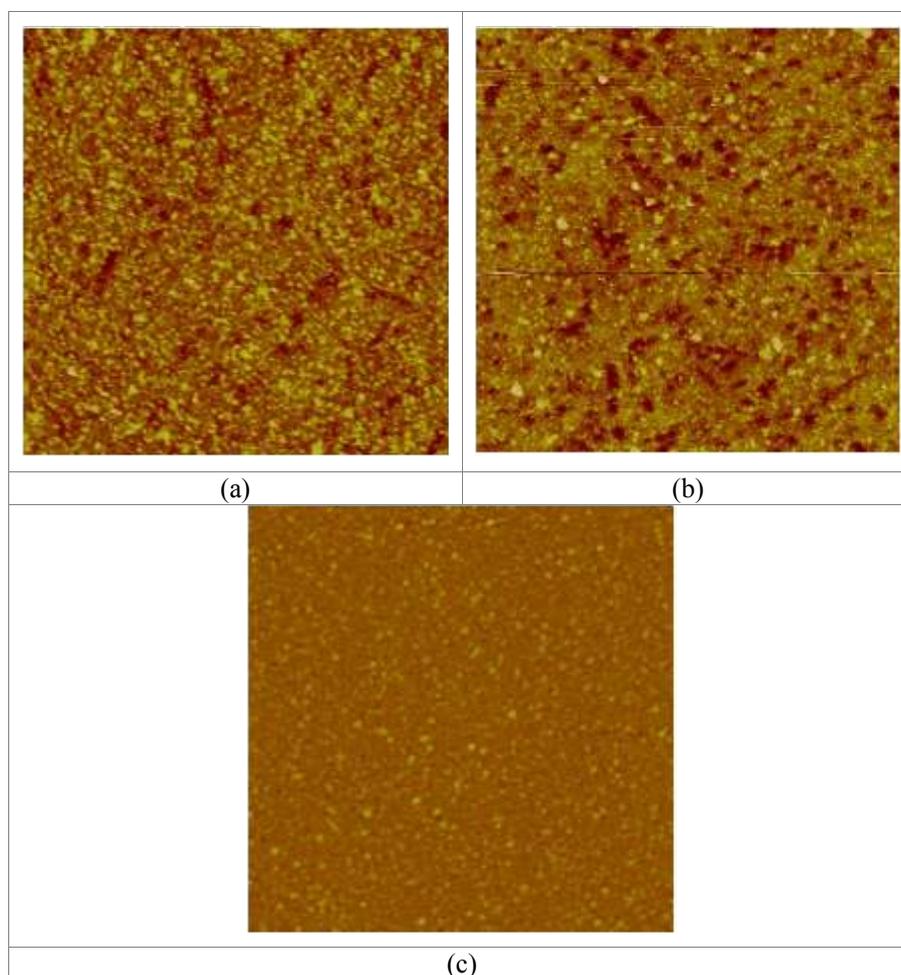
de sulfure d'argent formé au détriment de l'argent métallique, à partir de laquelle on peut proposer une nouvelle valeur de la vitesse de sulfuration. Les caractérisations ToF-SIMS correspondant à des profils en profondeur permettent quant à elles, d'analyser à la fois la couche de sulfure d'argent, l'interface Ag/Ti et la sous-couche de Ti. On peut également proposer, sur la base de l'estimation d'une vitesse d'abrasion ionique par les ions Cs<sup>+</sup>, une épaisseur de sulfure d'argent (et donc obtenir une autre estimation de la vitesse de sulfuration).

durée de traitement dans la solution Na <sub>2</sub> S (pH 13)	dénomination de l'échantillon <b>Ag-10-temps (min)</b>	EQCM	XPS	ToF-SIMS
53 s	Ag-10-S-0,9	échantillon c	x	x
8,5 min	Ag-10-S-8,5	échantillon d	x	x
15 min	Ag-10-S-15	échantillon b		x
durée de traitement dans la solution Na <sub>2</sub> S (pH 13)	dénomination de l'échantillon <b>Ag-100-temps (min)</b>	EQCM	XPS	ToF-SIMS
85 min	Ag-100-S-85	échantillon a	x	
15 min	Ag-100-Ag <sub>2</sub> S	échantillon b	x	
1 min	Ag-100-S-1		x	x
4 min	Ag-100-S-4		x	x
15 min	Ag-100-S-15		x	x

**Tableau 4.2** Durée de préparation, dénomination et méthodes de caractérisation des échantillons.

#### 4.4.2 Observation morphologique des sulfures d'argent par AFM

Après sulfuration, les morphologies des deux échantillons, Ag-10-S-0,9 et Ag-10-S-8,5, détaillés au paragraphe précédent (§ 4.4.1) ont été analysées par AFM. Sur la Figure 4.9, les images AFM de ces deux échantillons ainsi qu'un échantillon Ag-10 métallique, référent non sulfuré, sont présentées afin de pouvoir comparer la topographie de surface avant et après la sulfuration. On observe que les surfaces sulfurées présentent des agrégats, surtout visibles à temps de sulfuration plus long (8,5 min) sur la Figure 4.9(b). L'étude de la rugosité de surface des deux échantillons sulfurés ( $\sigma_{\text{RMS}} = 4,15$  et  $4,90$  nm respectivement) indique que la rugosité des échantillons sulfurés est significativement supérieure à celle de l'échantillon Ag-10 métallique ( $2,59$  nm). Nous proposons que ce changement de morphologie soit attribué à la formation du sulfure d'argent, éventuellement en îlots.



**Figure 4.9** Images AFM de différents échantillons sulfurés (a) et (b) et métallique (c). (a) Ag-10-S-0,9:  $\sigma_{\text{RMS}} = 4,15 \text{ nm}$ ; (b) Ag-10-S-8,5:  $\sigma_{\text{RMS}} = 4,90 \text{ nm}$ ; (c) Ag-10 métallique :  $\sigma_{\text{RMS}} = 2,59 \text{ nm}$ . Echelle en z = 50 nm, x = y = 5  $\mu\text{m}$ .

#### 4.4.3 Caractérisation chimique des surfaces par XPS

Dans la pratique, à la fin des expériences EQCM, la cellule électrochimique est démontée. L'échantillon de quartz est rincé avec l'eau ultra-pure pendant quelques minutes, puis séché sous flux d'azote, avant introduction dans la chambre d'analyse du spectromètre XPS. Une procédure de rinçage et séchage analogue est retenue lorsque l'échantillon est préparé en bécher, sans suivi EQCM.

##### 4.4.3.1 Rapports atomiques Ag/S

Nous commençons par présenter les analyses réalisées sur l'échantillon Ag-100-Ag<sub>2</sub>S (Ag-100 sulfuré pendant 15 min dans la cellule à circulation d'EQCM). Le spectre général XPS (Figure 4.10) présente, à basse résolution en énergie, tous les niveaux de cœur de tous les éléments présents en surface. La comparaison avec le spectre général obtenu sur Ag-10 non sulfuré (Figure 2.9 au Chapitre 2), montre que la différence entre les deux spectres repose essentiellement sur l'apparition des signaux des niveaux de cœur du soufre (S 2p et S 2s), le S étant le marqueur principal de la présence de sulfures en surface de l'échantillon, par XPS.

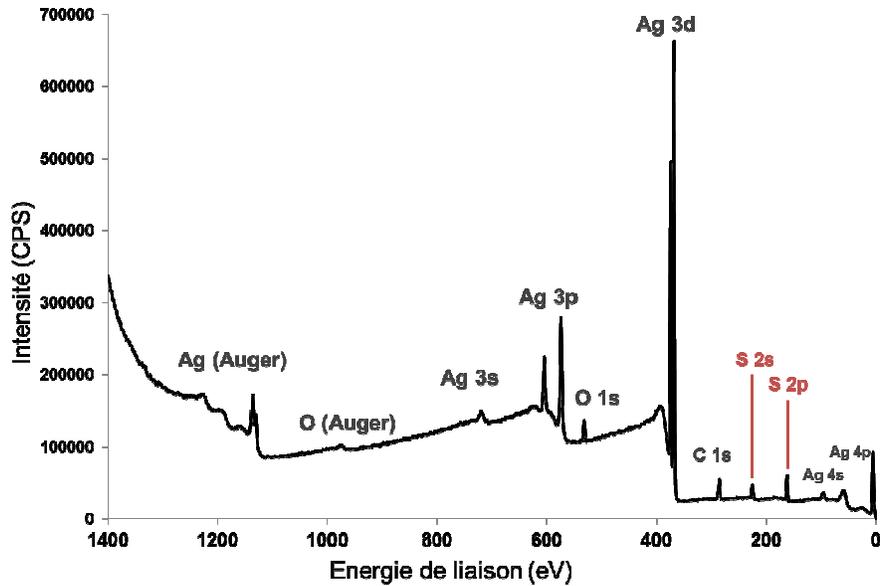


Figure 4.10 Spectre général XPS de la surface d'Ag<sub>2</sub>S.

Lorsque l'on compare plusieurs temps de sulfuration, la Figure 4.11 illustre l'augmentation de l'intensité du signal du niveau de cœur S 2p de l'échantillon d'argent métallique (de la série Ag-10), Ag-10-S-0,9, Ag-10-S-8,5 et Ag-100-Ag<sub>2</sub>S. Le doublet résolu du soufre, positionné à 161,4 eV (S 2p<sub>3/2</sub>) et 162,6 eV (S 2p<sub>1/2</sub>), est caractéristique du sulfure d'argent qui s'est formé. L'intensité du pic S 2p<sub>1/2</sub> est égale à la moitié de l'intensité du pic S 2p<sub>3/2</sub>, en accord avec la population de chaque niveau de cœur du doublet, confirmant qu'une seule espèce de soufre est présente en surface. L'écart en énergie entre les deux contributions du doublet (splitting) est de  $1,1 \pm 0,1$  eV, conformément à ce qui a déjà été observé pour du sulfure d'argent [Scaini 1995, Elechiguerra 2005, Doriot-Werlé 2006].

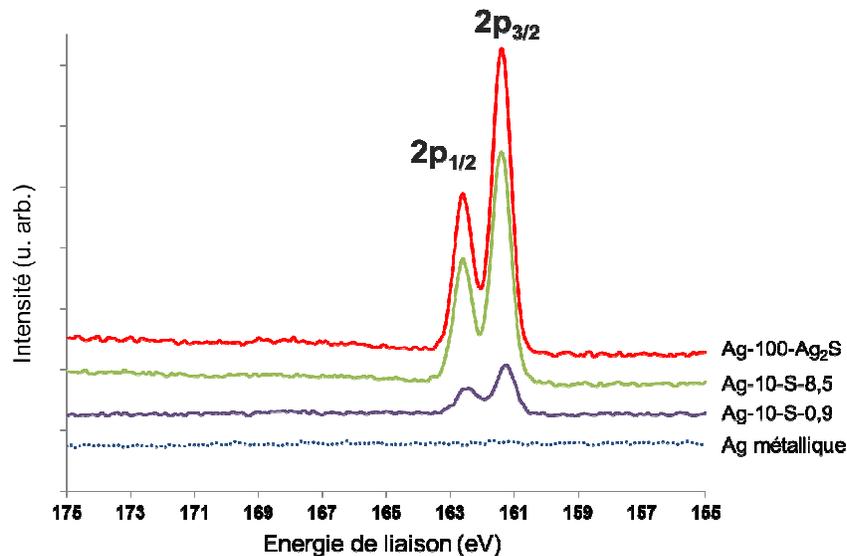
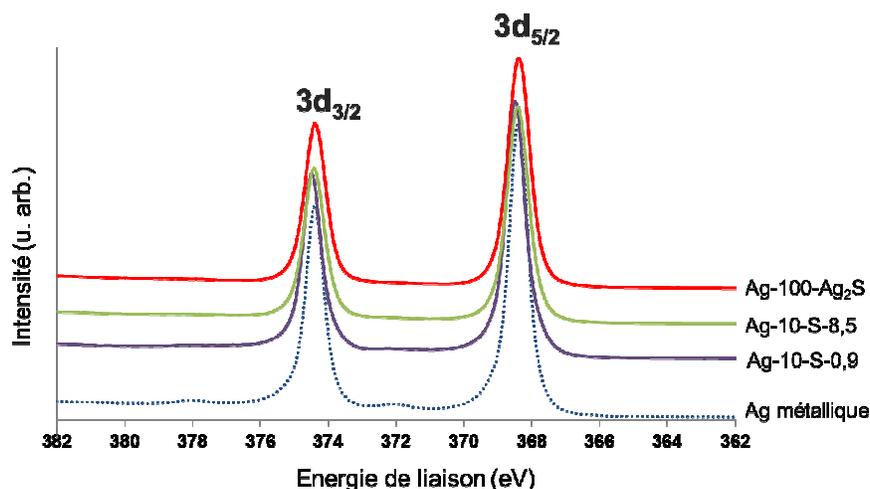


Figure 4.11 Evolution de l'intensité des signaux XPS des niveaux de cœur S 2p avec la durée de sulfuration pour Ag métallique (de la série Ag-10), Ag-10-S-0,9, Ag-10-S-8,5 et Ag-100-Ag<sub>2</sub>S.

La Figure 4.12 présente les spectres des niveaux de cœur Ag 3d des mêmes échantillons qu'à la Figure 4.11. La différence la plus notable pour les échantillons sulfurés réside dans l'absence de pic de perte (d'énergie), à plus haute énergie de liaison que le pic principal, caractéristique de l'argent métallique. Compte tenu du rapport d'intensité entre le pic de perte d'énergie et le pic principal, rapport très faible, l'absence de signal de perte d'énergie ne permet que de distinguer une surface métallique d'une surface partiellement ou totalement sulfurée (spectre Ag métallique par rapport aux 3 autres). La position des pics (principaux) est quasi-identique pour les quatre échantillons, confirmant l'absence de déplacement chimique des niveaux de cœur Ag 3d de l'argent et de l'argent sulfuré, en accord avec les données publiées [Graedel 1985, Romand 1987, Scaini 1995, Elechiguerra 2005, Doriot-Werlé 2006].



**Figure 4.12** Evolution de l'intensité des signaux XPS des niveaux de cœur Ag 3d avec la durée de sulfuration pour Ag métallique (de la série Ag-10), Ag-10-S-0,9, Ag-10-S-8,5 et Ag-100-Ag<sub>2</sub>S.

Les rapports atomiques (ou stœchiométriques) Ag/S, calculés à partir des aires des niveaux de cœur S 2p et Ag 3d<sub>5/2</sub> (ou Ag 3d), en prenant un fond continu de type Shirley sont indiqués dans le Tableau 4.3, pour tous les échantillons étudiés.

	rapport atomique Ag/S
Ag-10-S-8,5	3,1 ± 0,1
Ag-10-S-0,9	13,9 ± 0,4
Ag-100-Ag <sub>2</sub> S Ag-100-S-85	2,4 ± 0,1
Ag-100-S-15	3,5 ± 0,1
Ag-100-S-4	8,3 ± 0,2
Ag-100-S-1	13,5 ± 0,2

**Tableau 4.3** Rapports atomiques Ag /S déterminés à partir des aires des niveaux de cœur Ag 3d et S 2p (XPS) sur différents échantillons.

Le rapport atomique de l'échantillon Ag-100-Ag<sub>2</sub>S est égal à 2,4 ± 0,1, résultat que nous retrouvons par ailleurs sur Ag-100 sulfuré à temps longs (85 min). Même en tenant compte d'une

incertitude expérimentale de  $\pm 10\%$ , cette stœchiométrie est systématiquement plus élevée que la valeur de 2 attendue. Rappelons toutefois que les raies Auger montrent, pour cet échantillon, un profil bien caractéristique du sulfure d'argent Ag<sub>2</sub>S (Figure 4.13), totalement différent de la forme du massif des raies Auger du métal. Une hypothèse est que la couche de sulfure d'argent qui se forme n'est pas continue, et que les îlots de sulfure formés laissent des régions métalliques (ou sulfurées sur une très faible épaisseur) accessibles à l'analyse de surface par XPS : le spectre Ag 3d comprendrait alors une faible contribution d'argent métallique qui apporterait un excédent d'argent dans le calcul du rapport atomique Ag/S. Si cet effet (contribution d'argent métallique dans la contribution du sulfure d'argent) ne se détecte pas sur le massif des raies Auger, cela pourrait s'expliquer par le fait que l'analyse du sulfure d'argent est plus « surfacique » dans la gamme d'énergies correspondant aux massifs Auger que dans celle correspondant au niveau de cœur Ag 3d ( $E_c(\text{Ag MNN}) < E_c(\text{Ag 3d})$ ). En analysant l'extrême surface (Ag Auger), on s'affranchit de la contribution d'argent métallique. A cette remarque près sur la valeur du rapport atomique, nous considérons pour conclure que le sulfure d'argent qui se forme est bien de composition Ag<sub>2</sub>S. Lorsque le rapport Ag/S est très grand (Tableau 4.3), on constate que cela correspond bien aux temps les plus courts de sulfuration (environ 1 min), la contribution métallique est alors majoritaire dans le signal Ag 3d.

La décomposition de ce niveau de cœur étant impossible, compte tenu du peu de déplacement chimique du pic principal dans le composé Ag<sub>2</sub>S et dans le composé Ag métallique, nous avons mis au point une méthode originale de calcul de l'épaisseur équivalente (modèle d'une couche continue, homogène en composition), utilisant les raies Auger, plus sensibles à la modification chimique de l'argent (voir par exemple les spectres présentés en Figure 4.13). Afin de minimiser les erreurs apportées par l'éventuelle décomposition d'un tel massif (en fait, il y a deux transitions Auger impliquées dans la région enregistrée), nous avons choisi de recombinaison les spectres expérimentaux obtenus à des temps de sulfuration variables en utilisant les spectres de nos échantillons de référence : Ag métallique (de la série Ag-10) et Ag totalement sulfuré en Ag<sub>2</sub>S. La limitation de cette méthode est liée à l'énergie (cinétique) de cette région, correspondant donc à une analyse des couches les plus externes des échantillons: on ne peut travailler que sur des temps courts, correspondant à des épaisseurs équivalentes plus minces que si on avait pu travailler avec les niveaux de cœur 3d.

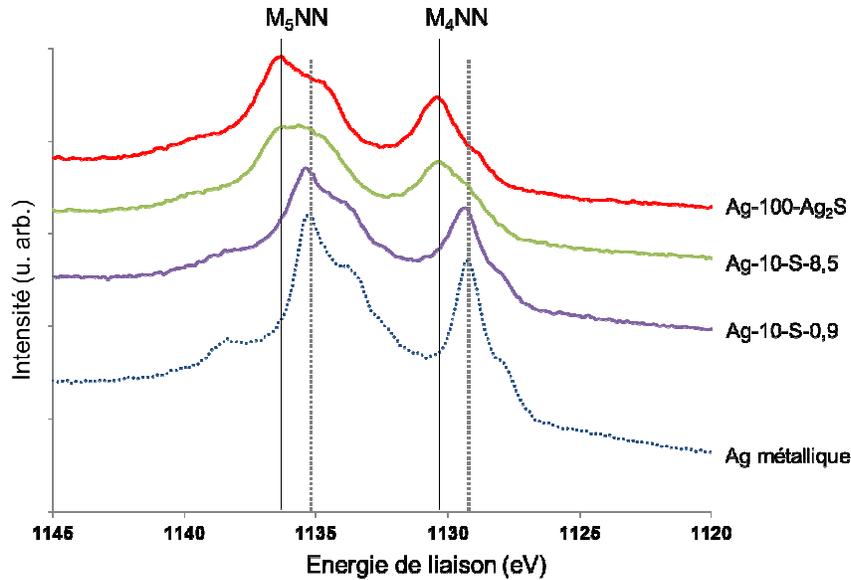
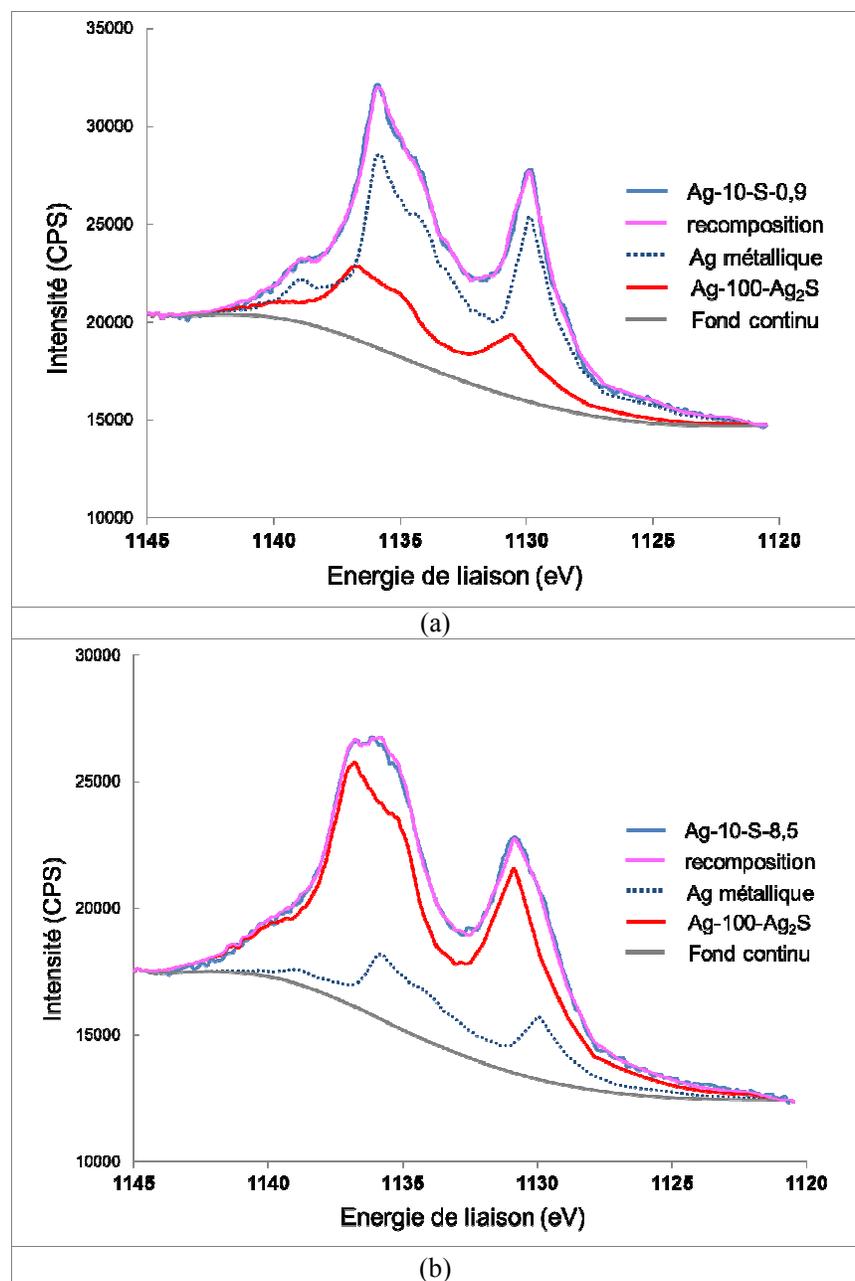


Figure 4.13 Évolution des raies Auger Ag M<sub>5</sub>NN et M<sub>4</sub>NN d'Ag-10-S-0,9 et Ag-10-S-8,5 et comparaison avec les spectres de référence d'Ag métallique (Ag-10) et d'Ag-100-Ag<sub>2</sub>S.

#### 4.4.3.2 Estimation des épaisseurs équivalentes de sulfure d'argent

Pour exploiter des spectres de manière quantitative, il faut tout d'abord traiter les deux spectres considérés comme de référence dans cette méthode de détermination quantitative. Avec le logiciel de décomposition des spectres, on peut utiliser un fond continu de type Shirley (Spline Shirley dans CasaXPS) pour le soustraire aux spectres. Ensuite, on normalise les deux spectres. On va pouvoir alors les utiliser, en gardant toujours la même gamme d'énergies pour la région à recomposer (énergie de début et de fin de spectre redéfinies pour la soustraction du fond continu). Les deux spectres de référence jouent alors le rôle des 2 composantes, dont une combinaison linéaire unique donnera leur pourcentage de la contribution à l'intensité totale du spectre expérimental.

Nous illustrons ce travail en Figure 4.14 avec la recombinaison des spectres Auger d'Ag-10-S-0,9 et Ag-10-S-8,5.



**Figure 4.14** Spectres de la recombinaison d'Ag-10-S-0,9 et Ag-10-S-8,5 à partir de spectres de référence d'Ag métallique (Ag-10) et d'Ag-100-Ag<sub>2</sub>S.

Dans cette recombinaison, l'échantillon Ag-10-S-0,9 est reconstitué avec les pourcentages suivants : % (Ag métallique) = 70 et % (Ag<sub>2</sub>S) = 30 ; pour Ag-10-S-8,5, % (Ag métallique) = 20 et % (Ag<sub>2</sub>S) = 80. Pour Ag-10-S-8,5, on note bien en effet que le spectre ne présente pas tout à fait la forme d'une surface totalement sulfurée sur la profondeur analysée. Nous complétons donc ici l'information gravimétrique de la partie précédente (EQCM), puisque la spectroscopie XPS nous informe que de l'argent métallique est détecté. On peut donc déjà être certain que, dans un modèle de couche continue, l'épaisseur équivalente de sulfure d'argent formé sera inférieure à 10 nm (on travaille à faible énergie cinétique).

Pour exploiter quantitativement ces décompositions de raies Auger (XAES), nous prenons une expression générale de l'intensité XPS (Équation 4.14), soit dans le cas d'un élément N dans une matrice M (les termes de cette équation sont définis en Annexe 2-4):

$$dI_N^M = k \times \sigma_N \times D_N^M \times T(E_c) \times \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^M \times \sin \theta}\right) dz \quad (4.14)$$

Dans le cas de l'émission Auger (XAES), l'intensité des signaux que nous souhaitons exploiter est donnée par une expression analogue (Équation 4.15):

$$dI_N^M = k \times \sigma_N \times D_N^M \times \alpha \times T(E_c) \times \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{transition}^N \times \sin \theta}\right) dz \quad (4.15)$$

où  $\alpha$  est la probabilité d'émission Auger et où les énergies cinétiques considérées (dans  $T(E_c)$ ,  $\lambda$ ) sont celles des électrons Auger. Cette nouvelle expression comprend 3 contributions : une grandeur proportionnelle au nombre d'atomes ionisés ( $k \times \sigma_N \times D_N^M$ ), la probabilité d'émission Auger ( $\alpha$ ) et une contribution liée à la détection du signal ( $T(E_c) \times \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{transition}^N \times \sin \theta}\right) dz$ ). On a négligé ici d'éventuelles ionisations secondaires par des électrons Auger.



**Figure 4.15(a) Représentation de la surface en une couche de sulfure d'argent formée sur l'argent métallique.**

Dans le cas d'une couche continue, homogène, de sulfure d'argent, dont l'épaisseur est  $d$  (Figure 4.15(a)), le signal de l'argent dans Ag<sub>2</sub>S est donné par :

$$I_{Ag}^{Ag_2S,d} = I_0 \times T(E_c) \times D_{Ag}^{Ag_2S} \times \int_0^d \exp\left(\frac{-z}{\lambda_{MNN}^{Ag_2S} \times \sin \theta}\right) dz \quad (4.16)$$

où  $I_0 = k \times \sigma_{Ag} \times \alpha_{MNN}$

Soit après intégration :

$$I_{Ag}^{Ag_2S,d} = I_0 \times T(E_c) \times D_{Ag}^{Ag_2S} \times \lambda_{MNN}^{Ag_2S} \times \sin \theta \times \left[ 1 - \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{MNN}^{Ag_2S} \times \sin \theta}\right) \right] \quad (4.17)$$

Alors que l'intensité de l'argent, émise par la couche métallique sous-jacente, est atténuée selon une loi classique de type Beer-Lambert :

$$I_{Ag}^{Ag,att} = I_0 \times T(E_c) \times D_{Ag}^{Ag} \times \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{MNN}^{Ag_2S} \times \sin \theta}\right) \times \int_d^\infty \exp\left(\frac{-(z-d)}{\lambda_{MNN}^{Ag} \times \sin \theta}\right) dz \quad (4.18)$$

Soit en intégrant

$$I_{Ag}^{Ag,att} = I_0 \times T(E_c) \times D_{Ag}^{Ag} \times \lambda_{MNN}^{Ag} \times \sin \theta \times \exp\left(\frac{-d}{\lambda_{MNN}^{Ag_2S} \times \sin \theta}\right) \quad (4.19)$$

En rapportant l'intensité de l'Ag dans la couche d'Ag<sub>2</sub>S à l'intensité de la couche d'Ag dans la couche métallique, il est possible de calculer  $d$  :

$$\text{Donc, } d = \lambda_{MNN}^{Ag_2S} \times \sin \theta \times \ln\left(\frac{I_{Ag}^{Ag_2S,d}}{I_{Ag}^{Ag,att}} \times \frac{D_{Ag}^{Ag}}{D_{Ag}^{Ag_2S}} \times \frac{\lambda_{MNN}^{Ag}}{\lambda_{MNN}^{Ag_2S}} + 1\right) \quad (4.20)$$

Sachant que  $\sin \theta = 1$ , et en utilisant les valeurs numériques suivantes :

$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )		M (g.mol <sup>-1</sup> )		D (mol.cm <sup>-3</sup> )			$\lambda$ <sup>§§</sup> (nm)			
$\rho_{Ag}$	$\rho_{Ag_2S}$	$M_{Ag}$	$M_{Ag_2S}$	$D_{Ag}^{Ag}$	$D_{Ag}^{Ag_2S}$	$D_S^{Ag_2S}$	$\lambda_{MNN}^{Ag}$	$\lambda_{MNN}^{Ag_2S}$	$\lambda_{Ag\ 3d_{5/2}}^{Ag_2S}$	$\lambda_S^{Ag_2S\ 2p}$
10,47	7,32	107,8	247,66	0,0971	0,0584	0,0292	0,72	0,84	1,9	2,1

**Tableau 4.4 Densités, masses molaires, densités des matrices et libres parcours moyens.**

on trouve :

$$d = 0,84 \times \ln\left(\frac{I_{Ag}^{Ag_2S,d}}{I_{Ag}^{Ag,\infty,att}} \times 1,425 + 1\right) \quad (4.21)$$

En prenant le pourcentage de courbe Ag<sub>2</sub>S dans la recombinaison du spectre Auger pour  $I_{Ag}^{Ag_2S,d}$  et le pourcentage de courbe Ag métallique pour  $I_{Ag}^{Ag,att}$ , nous avons calculé différentes valeurs d'épaisseur de couche d'argent sulfuré (Tableau 4.5), pour les échantillons dont la contribution métallique n'est pas nulle :

	épaisseurs équivalentes Ag <sub>2</sub> S (nm)
<b>Ag-10-S-8,5</b>	1,6 ± 0,3
<b>Ag-10-S-0,9</b>	0,4 ± 0,1
<b>Ag-100-Ag<sub>2</sub>S</b> <b>Ag-100-S-85</b>	indéterminée avec les raies Auger
<b>Ag-100-S-15</b>	1,3 ± 0,3
<b>Ag-100-S-4</b>	0,6 ± 0,1
<b>Ag-100-S-1</b>	0,4 ± 0,1

**Tableau 4.5 Epaisseurs équivalentes (modèle d'une couche continue) d'Ag<sub>2</sub>S formées sur Ag métallique, pour différents échantillons, déterminées par XPS.**

<sup>§§</sup> Le libre parcours moyen inélastique des photoélectrons est calculé par la formule de Tanuma, Powell et Penn [Tanuma 1994] au moyen du logiciel QUASES™-IMFP-TPP2M.

Les résultats donnent des valeurs assez faibles allant d'une fraction de nanomètre (0,4-0,6 nm) à 1,6 nm. Même avec une valeur d'épaisseur équivalente faible, l'échantillon correspondant à une sulfuration de 53 s (Ag-S-10-0,9) a bien commencé à se sulfurer. En écho au paragraphe 4.3.3 du suivi par microbalance à quartz, on peut confirmer ici qu'une partie de la variation brutale de fréquence enregistrée est bien due à la sulfuration de l'échantillon.

Le cas de l'échantillon Ag-10-S-8,5 est particulièrement intéressant, puisque la valeur trouvée par XPS peut être comparée à la valeur obtenue par mesure gravimétrique (EQCM). Or les deux valeurs sont complètement différentes (environ 2 nm (XPS), environ 12 nm (EQCM)). En outre, la détection du métal dans le spectre Auger de cet échantillon confirme qualitativement que l'épaisseur équivalente estimée ne peut pas être aussi importante que 12 nm. Sur la base de cette comparaison, uniquement possible pour cet échantillon, nous pouvons affirmer que la surface n'est pas convenablement décrite par un modèle en couche continue de sulfure d'argent, mais que la surface serait plus probablement mieux décrite par la formation d'îlots d'Ag<sub>2</sub>S.

En complément de ce traitement des données XPS, nous avons également exploité les profils ToF-SIMS (§ 4.4.4) pour estimer, sur la base de la détermination d'une vitesse d'érosion ionique, selon un même modèle de couche continue, homogène en composition, des épaisseurs équivalentes de sulfure d'argent (voir l'Annexe 2-5). Ces valeurs, supérieures à celles calculées par XPS, sont cependant toujours inférieures à celles obtenues par EQCM. Cette autre approche quantitative confirme pour nous que le modèle en couche continue n'est pas valable, dans nos conditions de réaction.

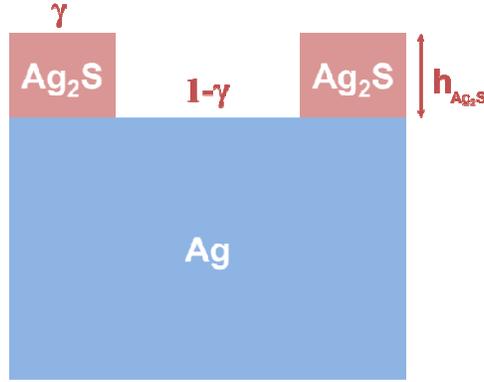
#### 4.4.3.3 Exploitation quantitative des données XPS en prenant un modèle en îlots

Par conséquent, nous proposons d'utiliser un modèle en îlots de sulfure d'argent (Figure 4.15(b)). Dans un premier temps, afin d'obtenir, sur la base de l'établissement de 2 équations à 2 inconnues, à la fois le taux de recouvrement de la surface  $\gamma$  (exprimé en %) et la hauteur moyenne  $h_{Ag_2S}$  des îlots de sulfure, nous allons combiner l'information gravimétrique d'EQCM et l'information provenant de la recomposition des raies Auger.

L'intensité du signal de l'argent émise par les îlots de sulfure d'argent, est donnée par :

$$I_{Ag}^{Ag_2S, h} = \gamma \times I_0 \times T(E_c) \times D_{Ag}^{Ag_2S} \times \lambda_{MNN}^{Ag_2S} \times \sin \theta \times \left[ 1 - \exp\left(\frac{-h_{Ag_2S}}{\lambda_{MNN}^{Ag_2S} \times \sin \theta}\right) \right] \quad (4.22)$$

où  $I_0 = k \times \sigma_{Ag} \times \alpha_{MNN}$



**Figure 4.15(b) Représentation de la surface des îlots de sulfure d'argent formés sur l'argent métallique.**

L'intensité de l'argent, émise par la couche métallique sous-jacente, est atténuée par les îlots de sulfure, selon l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
 I_{Ag}^{Ag, att, h} &= \gamma \times I_0 \times T(E_c) \times D_{Ag}^{Ag} \times \lambda_{MNN}^{Ag} \times \sin \theta \times \exp\left(\frac{-h_{Ag_2S}}{\lambda_{MNN}^{Ag_2S} \times \sin \theta}\right) \\
 &+ (1-\gamma) \times I_0 \times T(E_c) \times D_{Ag}^{Ag} \times \lambda_{MNN}^{Ag} \times \sin \theta \\
 &= I_0 \times T(E_c) \times D_{Ag}^{Ag} \times \lambda_{MNN}^{Ag} \times \sin \theta \times \left[ \gamma \times \exp\left(\frac{-h_{Ag_2S}}{\lambda_{MNN}^{Ag_2S} \times \sin \theta}\right) + (1-\gamma) \right]
 \end{aligned} \tag{4.23}$$

Le rapport  $\frac{I_{Ag_2S, h}^{Ag}}{I_{Ag}^{Ag, att, h}}$  est donné par la formule simplifiée suivante :

$$\frac{I_{Ag_2S, h}^{Ag}}{I_{Ag}^{Ag, att, h}} = \frac{D_{Ag}^{Ag_2S} \times \lambda_{MNN}^{Ag_2S}}{D_{Ag}^{Ag} \times \lambda_{MNN}^{Ag}} \times \frac{\gamma \times \left[ 1 - \exp\left(\frac{-h_{Ag_2S}}{\lambda_{MNN}^{Ag_2S} \times \sin \theta}\right) \right]}{\gamma \times \exp\left(\frac{-h_{Ag_2S}}{\lambda_{MNN}^{Ag_2S} \times \sin \theta}\right) + (1-\gamma)} \tag{4.24}$$

En plus, la hauteur des îlots formés est exprimée par l'Équation (4.25) :

$$h_{Ag_2S} = \frac{\Delta m_{Ag_2S}}{\rho_{Ag_2S} \times \gamma} \tag{4.25}$$

où  $\Delta m_{Ag_2S}$  est la variation de masse par unité de surface estimée à partir des courbes EQCM (Tableau 4.6). Ces variations de masse ont été calculées en négligeant la quantité de sulfure formée pendant la chute initiale de fréquence. Pour l'échantillon Ag-10-S-8,5,  $v_{Ag_2S} = 1160 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  entre 1 et 8,5 min ; par conséquent,  $\Delta m_{Ag_2S}$  est égal à  $8700 \text{ ng.cm}^{-2}$ . C'est le seul échantillon qu'il est possible d'exploiter en utilisant les raies Auger, les autres ayant été sulfurés pendant des temps plus longs, et les spectres Auger correspondant ne présentant plus de contribution métallique.

A partir des Équations (4.24) et (4.25), on obtient les valeurs du taux de recouvrement  $\gamma$  et de la hauteur moyenne  $h_{Ag_2S}$  du sulfure formé (Tableau 4.6).

	$\Delta m_{Ag_2S}$ (ng.cm <sup>-2</sup> )	% $I_{Ag}^{Ag_2S,h}$	% $I_{Ag}^{Ag,att,h}$	$\gamma$ (%)	$h_{Ag_2S}$ (nm)
Ag-10-S-8,5	8700	80	20	85	14,0

**Tableau 4.6** Masse de sulfure formé ( $\Delta m_{Ag_2S}$ ) calculée à partir des données EQCM, pourcentages des intensités des raies Auger Ag MNN, taux de recouvrement  $\gamma$  de sulfure d'argent en surface et hauteur moyenne  $h_{Ag_2S}$  des îlots de sulfures estimés pour l'échantillon Ag-10-S-8,5 à partir d'un modèle en îlots.

On note que pour cet échantillon, sur la base de ce calcul, une fraction importante de la surface serait couverte par des îlots, dont l'épaisseur est en fait si importante qu'elle atténue complètement les signaux provenant du métal sous-jacent (sous les îlots).

Dans un deuxième temps, et afin d'estimer un taux de recouvrement pour les échantillons ayant subi un temps de sulfuration plus long (pour lequel les raies Auger ne présentent que la contribution sulfure), nous avons utilisé cette fois-ci les intensités des niveaux de cœur de S 2p et Ag 3d<sub>5/2</sub>.

L'intensité du signal du niveau de cœur S 2p, émise par les îlots de sulfure d'argent, est donnée par :

$$I_S^{Ag_2S,h} = \gamma \times k \times T(E_c) \times \sigma_{S2p} \times D_S^{Ag_2S} \times \lambda_S^{Ag_2S} \times \sin \theta \times \left[ 1 - \exp\left(\frac{-h_{Ag_2S}}{\lambda_S^{Ag_2S} \times \sin \theta}\right) \right] \quad (4.26)$$

L'intensité de l'argent du niveau de cœur Ag 3d<sub>5/2</sub>, émise à la fois par la couche métallique sous-jacente (atténuée par les îlots de sulfures) et par l'argent dans les îlots du sulfure d'argent, est donnée par l'équation suivante :

$$I_{Ag}^{Ag,att,h} = \gamma \times k \times T(E_c) \times \sigma_{Ag\ 3d_{5/2}} \times D_{Ag}^{Ag} \times \lambda_{Ag}^{Ag} \times \sin \theta \times \exp\left(\frac{-h_{Ag_2S}}{\lambda_{Ag}^{Ag_2S} \times \sin \theta}\right) +$$

$$(1 - \gamma) \times k \times T(E_c) \times \sigma_{Ag\ 3d_{5/2}} \times D_{Ag}^{Ag} \times \lambda_{Ag}^{Ag} \times \sin \theta +$$

$$\gamma \times k \times T(E_c) \times \sigma_{Ag\ 3d_{5/2}} \times D_{Ag}^{Ag_2S} \times \lambda_{Ag}^{Ag_2S} \times \sin \theta \times \left( 1 - \exp\left(\frac{-h_{Ag_2S}}{\lambda_{Ag}^{Ag_2S} \times \sin \theta}\right) \right)$$

Soit :

$$I_{Ag}^{Ag,att,h} = k \times T(E_c) \times \sigma_{Ag\ 3d_{5/2}} \times D_{Ag}^{Ag} \times \lambda_{Ag}^{Ag} \times \sin \theta \times \left[ \gamma \times \exp\left(\frac{-h_{Ag_2S}}{\lambda_{Ag}^{Ag_2S} \times \sin \theta}\right) + (1 - \gamma) \right] \quad (4.27)$$

$$+ k \times T(E_c) \times \sigma_{Ag\ 3d_{5/2}} \times D_{Ag}^{Ag_2S} \times \lambda_{Ag}^{Ag_2S} \times \sin \theta \times \gamma \times \left( 1 - \exp\left(\frac{-h_{Ag_2S}}{\lambda_{Ag}^{Ag_2S} \times \sin \theta}\right) \right)$$

En supposant que le rapport  $T(E_c) \times \lambda$  est constant pour notre spectromètre, quelle que soit

l'énergie, le rapport  $\frac{I_S^{Ag_2S,h}}{I_{Ag}^{Ag,att,h}}$  est donné par la formule simplifiée suivante :

$$\frac{I_S^{Ag_2S, h}}{I_{Ag}^{Ag, att, h}} = \frac{\sigma_{S 2p} \times D_S^{Ag_2S} \times \gamma \times \left[ 1 - \exp\left(\frac{-h_{Ag_2S}}{\lambda_S^{Ag_2S} \times \sin \theta}\right) \right]}{\left\{ \sigma_{Ag 3d_{5/2}} \times D_{Ag}^{Ag} \times \left[ \gamma \times \exp\left(\frac{-h_{Ag_2S}}{\lambda_{Ag}^{Ag_2S} \times \sin \theta}\right) - (1 - \gamma) \right] \right\} + \left\{ \sigma_{Ag 3d_{5/2}} \times D_{Ag}^{Ag_2S} \times \gamma \times \left( 1 - \exp\left(\frac{-h_{Ag_2S}}{\lambda_{Ag}^{Ag_2S} \times \sin \theta}\right) \right) \right\}} \quad (4.28)$$

avec  $\sin \theta = 1$ , les valeurs numériques dans le Tableau 4.4 et  $\sigma_{Ag 3d_{5/2}} = 10,66$ ,  $\sigma_{S 2p} = 1,677$  [Scofield 1976].

Nous avons d'abord calculé le rapport  $\frac{I_S^{Ag_2S, h}}{I_{Ag}^{Ag, att, h}}$  en prenant le taux de recouvrement de 85 % et la hauteur d'îlots de 14 nm, valeurs estimées à partir de la reconstitution des raies Auger pour l'échantillon Ag-10-S-8,5. Le rapport calculé est égal à 0,061, alors que sa valeur expérimentale est de 0,048. La valeur calculée avec ces paramètres est de près de 30% supplémentaire, nous recherchons donc le nouveau jeu de paramètres ( $\gamma, h_{Ag_2S}$ ) pour l'échantillon Ag-10-S-8,5, qui correspondra à l'analyse avec les niveaux de cœur. Nous traitons également, par le même calcul, les données obtenues pour 2 autres échantillons, Ag-100-S-15 et Ag-100-S-85. Sachant que pour l'échantillon Ag-100-S-15,  $v_{Ag_2S} = 1090 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$  entre 0,5 et 15 min ;  $\Delta m_{Ag_2S}$  est donc égal à  $15800 \text{ ng.cm}^{-2}$ . Et dans le cas d'Ag-100-S-85,  $\Delta m_{Ag_2S}$  est calculée à partir de la variation totale de fréquence entre 1 et 85 min, soit  $\Delta f_m = 179 \text{ Hz}$  ;  $\Delta m_{Ag_2S}$  est ensuite calculé par application de l'Équation (4.8).

A partir des Équations (4.28) et (4.25), on obtient les valeurs du taux de recouvrement  $\gamma$  et la hauteur moyenne  $h_{Ag_2S}$  du sulfure formé (Tableau 4.7).

	$\Delta m_{Ag_2S}$ (ng.cm <sup>-2</sup> )	$I_{Ag}^{Ag, att, h}$	$I_S^{Ag_2S, h}$	$\gamma$ (%)	$h_{Ag_2S}$ (nm)
Ag-10-S-8,5	8700	162911	7774	72	16,5
Ag-100-S-15	15800	174349	10356	84	25,5
Ag-100-S-85	21270	147455	9297	87	33,5

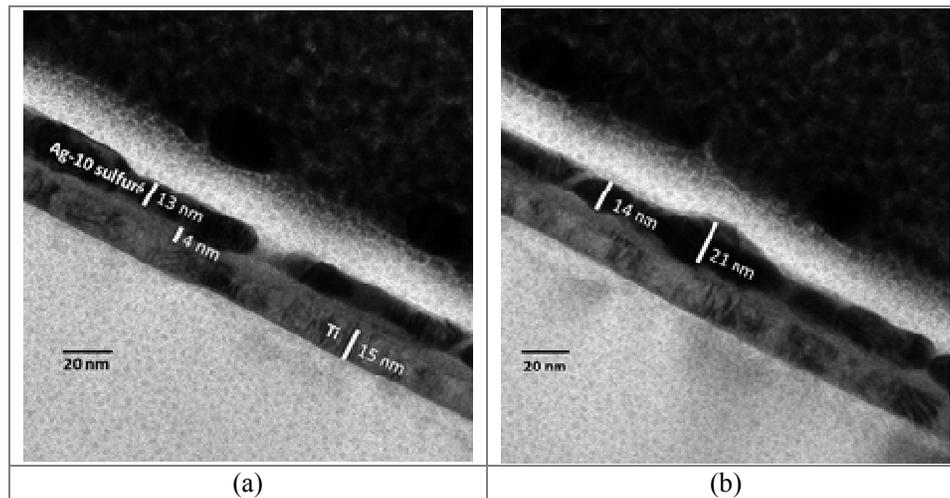
**Tableau 4.7 Masse de sulfure formé ( $\Delta m_{Ag_2S}$ ) calculée à partir des données EQCM, intensité des niveaux de cœur Ag 3d<sub>5/2</sub>, et S 2p (aires des pics), taux de recouvrement  $\gamma$  de sulfure d'argent en surface et hauteur moyenne  $h_{Ag_2S}$  des îlots de sulfures estimés pour les échantillons Ag-10-S-8,5, Ag-100-S-15 et Ag-100-S-85 à partir d'un modèle en îlots.**

Dans ce calcul, le taux de recouvrement de la surface de l'échantillon Ag-10-S-8,5 est donc un peu plus faible (et la hauteur moyenne d'îlots un peu plus élevée à 16,5 nm). La forme des îlots a ici été considérée comme cubique (de dimension  $h_{Ag_2S}$ ), il est assez probable que la forme réelle ne soit pas celle-ci, par exemple une forme d'îlots plus hémisphérique (voir ci-dessous paragraphe 4.4.3.4). Un taux de recouvrement plus faible, déterminé par l'analyse des niveaux de cœur, pourrait être le résultat d'une meilleure détection de l'argent métallique. L'analyse des niveaux Auger est davantage surfacique que celle des niveaux de cœur : si la forme de l'îlot, par exemple, hémisphérique, fait que le sulfure d'argent est aussi bien analysé par les raies Auger que par les niveaux de cœur (lorsque l'« épaisseur » traversée par les photoélectrons est la plus mince), en revanche, la différence de

profondeur sondée pour l'argent métallique est importante. Nous mettons sur le compte de la forme réelle de l'îlot d'Ag<sub>2</sub>S la différence de taux de recouvrement entre les 2 calculs. Nous garderons préférentiellement le résultat obtenu à partir des niveaux de cœur, car nous risquons moins de surestimer la contribution des îlots et nous pourrions comparer 3 valeurs.

A partir de l'exploitation des raies de niveaux de cœur, on voit également qu'un taux de recouvrement voisin de 85 % est obtenu pour des temps plus longs de sulfuration, et avec un échantillon plus épais au départ (Ag-100). Pour l'échantillon Ag-100-S-85, on note surtout une augmentation de la taille des îlots, par rapport aux résultats obtenus avec Ag-100-S-15, plutôt qu'une évolution notable du taux de recouvrement de la surface. Il est possible d'envisager 2 étapes dans la croissance de la couche de sulfure d'argent : un premier processus de formation des îlots de sulfure d'argent, qui se forment et croissent jusqu'à ce que 85 % environ de la surface soit couverte, et puis un processus qui concerne la seule croissance des îlots à taux de recouvrement constant.

#### 4.4.3.4 Observation par microscopie électronique en transmission (MET)



**Figure 4.16** Images MET de l'échantillon d'Ag-10-S-15, vues en coupe à 2 endroits (a) et (b).

Nous avons pu analyser par microscopie MET l'échantillon Ag-10-S-15. Les images obtenues (Figure 4.16(a) et (b)) montrent qu'après sulfuration, la couche d'argent sulfurée est irrégulière en épaisseur avec, par endroits, des discontinuités. Les relevés des épaisseurs sont entre 13 et 21 nm. Il apparaît également une couche amorphe de 3-4 nm à l'interface Ag/Ti, qui n'existait pas dans l'échantillon non sulfuré (Figure 2.8). Nous proposons que cette couche intermédiaire de 4 nm corresponde à une couche d'un composé mixte, oxydé, noté AgTiO<sub>x</sub> (discuté dans le Chapitre 2) pouvant réagir avec la solution sulfurée pour donner un sulfure ou oxy-sulfure d'argent et de titane (voir ci-dessous dans le paragraphe 4.4.4). Le résultat le plus important ici est que la discontinuité de la couche sulfurée est possible, justifiant nos exploitations quantitatives des données avec un modèle en îlots de sulfure d'argent.

#### 4.4.4 Caractérisation chimique par ToF-SIMS

Dans cette partie, nous allons étudier des profils en profondeur réalisés sur nos échantillons en couches, avant et après traitement de sulfuration. Cette méthode de caractérisation est parfaitement adaptée aux épaisseurs de nos échantillons (10 ou 100 nm de couche d'argent, 15 nm de couche de Ti et substrat en silicium (quartz ou wafer monocristallin), et complémentaire de l'analyse XPS puisque les profils de surface nous permettront d'examiner les couches et interfaces jusqu'au substrat. Une question importante, compte tenu de l'hypothèse que nous avons pu élaborer sur la base de mesures combinées EQCM et XPS, est de rechercher une preuve expérimentale directe du caractère discontinu de la couche de sulfure d'argent, autre que les images MET, dès les premières secondes d'interaction avec la solution sulfurée. On peut ici utiliser la limite de détection très basse de la spectrométrie ToF-SIMS pour tenter de détecter des signaux caractéristiques des couches sous le sulfure d'argent. Il est à noter que nous avons utilisé une seule énergie d'ions Cs<sup>+</sup>, compromis pour analyser des couches d'extrême surface jusqu'au substrat. Une autre question est de rechercher si, à l'interface Ag/Ti, il est possible de détecter une sulfuration du Ti, hypothèse envisagée à la fois pendant l'exploitation des données EQCM (§ 4.3.3) et à l'observation de la microscopie MET (Figure 4.16).

##### 4.4.4.1 Profils ToF-SIMS des échantillons Ag-100 sulfurés

Nous choisissons de présenter en premier les résultats obtenus sur Ag-100, car dans ce cas nous pouvons distinguer facilement les modifications à l'interface externe (Ag<sub>2</sub>S/Ag), sans interférence avec l'interface interne Ag/Ti, qui ne devrait pas être perturbée et qui peut compliquer notre compréhension de la réactivité de l'empilement.

Une série de sulfuration des échantillons d'Ag-100 a été réalisée en variant le temps de sulfuration : Ag-100-S-1 (1 min de traitement), Ag-100-S-4 (4 min), et Ag-100-S-15 (15 min). Nous avons cette fois-ci immergé les échantillons directement dans un bécher contenant la solution Na<sub>2</sub>S 1 mM (+ NaOH 0,1 M), sans agitation, à l'air ambiant. La Figure 4.17 présente les 3 profils obtenus pour 3 échantillons différents, sulfurés pendant des durées croissantes de 1 à 15 minutes. La couche sulfurée est facilement repérable dans les 3 profils, car bien caractérisée par les signaux des ions <sup>34</sup>SS<sup>-</sup>, AgS<sup>-</sup> et Ag<sub>2</sub>S<sup>-</sup>, bons marqueurs chimiques du composé Ag<sub>2</sub>S qui s'est formé dans nos conditions de travail. Nous avons fait le choix du signal <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> plutôt que S<sub>2</sub><sup>-</sup>, car dans la couche, le signal S<sub>2</sub><sup>-</sup> saturé et ses variations ne sont donc pas suffisamment précises (en particulier pour suivre la montée et la décroissance du signal). La chute du signal de l'ion <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> se retrouve dans la baisse d'intensité des signaux des ions AgS<sup>-</sup> et Ag<sub>2</sub>S<sup>-</sup>. Il faut faire attention au fait que la remontée, à l'interface Ag/Ti, du signal attribué, à l'interface externe, à l'ion <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> (m/z=65,9399) ne correspond pas à une présence inattendue d'un sulfure, mais il s'agit là de la variation de l'ion <sup>50</sup>TiO<sup>-</sup> (m/z=65,9397), caractéristique de l'interface riche en titane oxydé. La différence de masse avec <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> est trop faible pour être discernée. Nous avons déjà commenté la présence d'un composé oxydé comprenant du Ti à l'interface Ag/Ti, dans la caractérisation des dépôts avant réaction dans la solution sulfurée (Figures 2.11 dans le Chapitre 2). Nous prendrons donc plutôt l'ion TiO<sub>2</sub><sup>-</sup> pour faire le suivi de l'interface Ag/Ti,

tout en soulignant une autre difficulté d'interprétation liée à cette masse : le rapport  $m/z = 79,9377$  de  $TiO_2^-$  est indiscernable de la masse  $m/z = 79,9391$  de l'ion  $S_2O^-$ , qui peut se former lorsque l'extrême surface de la couche d'argent sulfuré est légèrement ré-oxydée après passage à l'air.

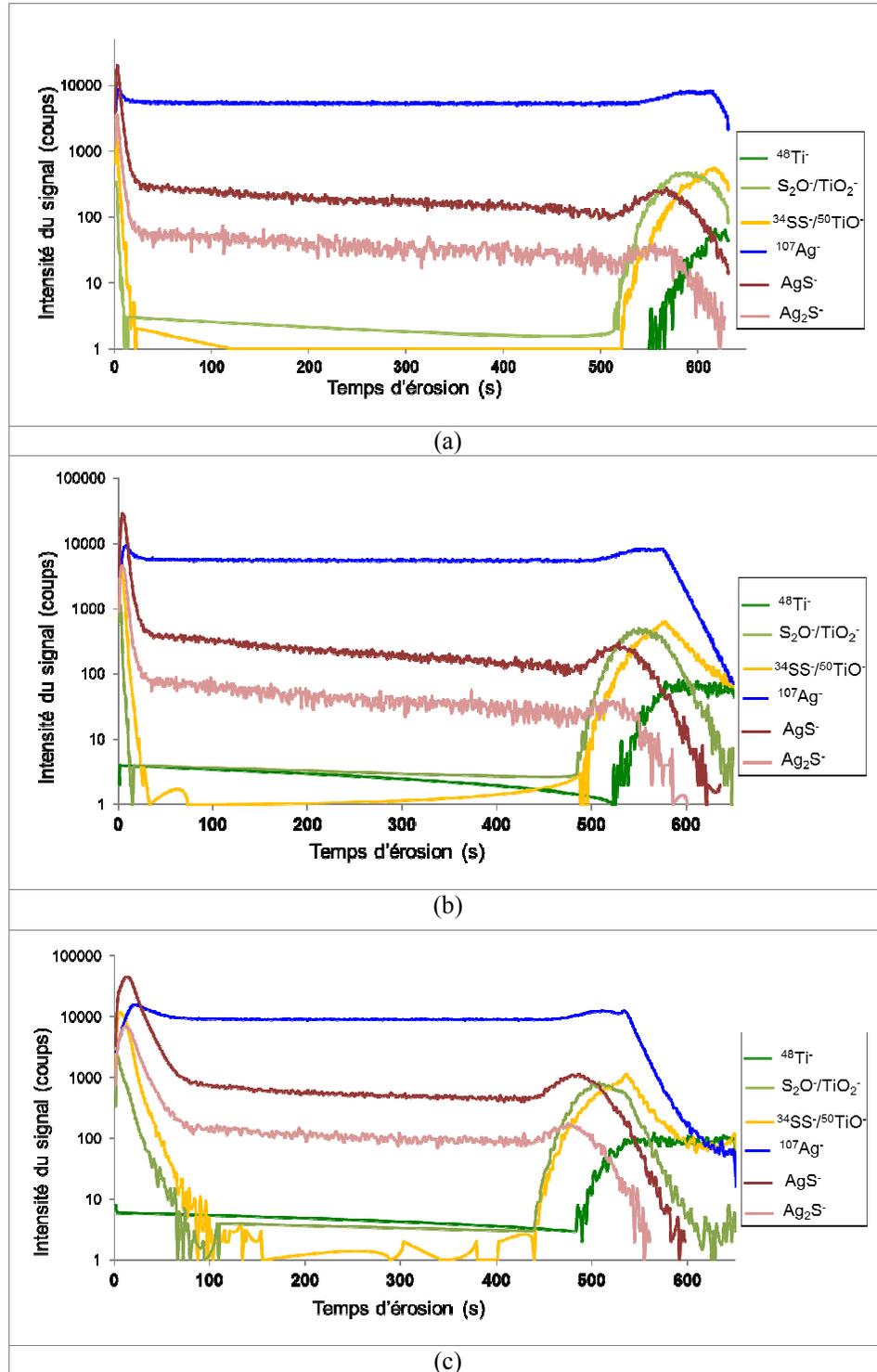
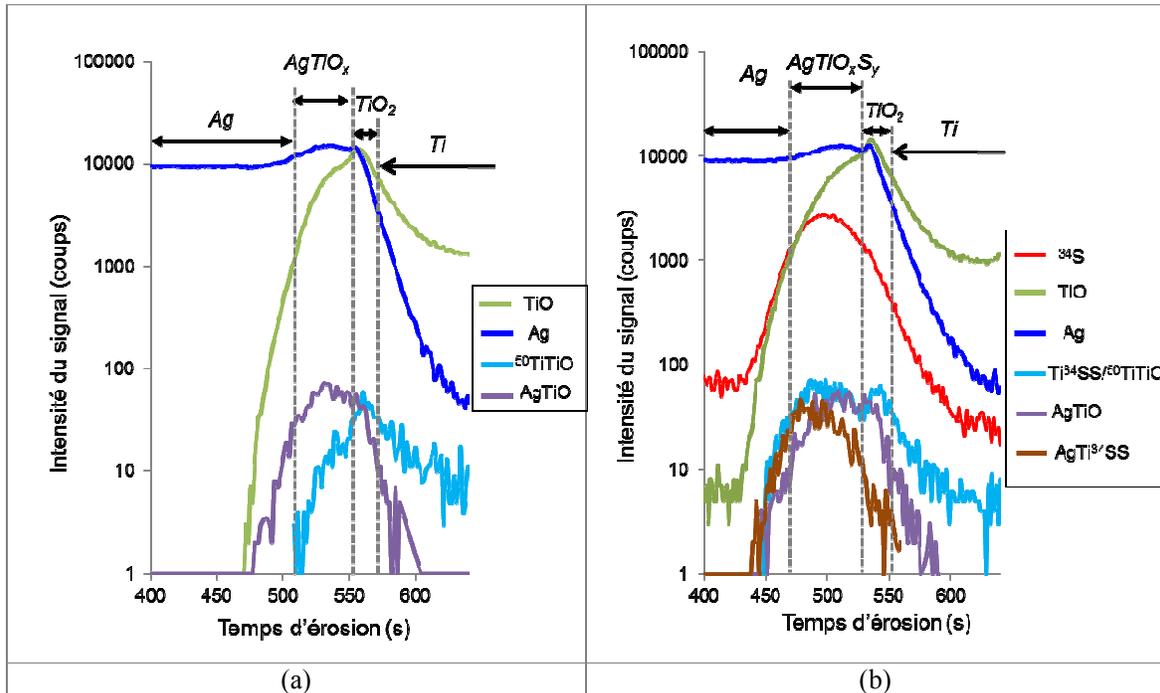


Figure 4.17 Profils ToF-SIMS de trois échantillons Ag-100 sulfurés dans la solution Na<sub>2</sub>S 1 mM (pH 13) à l'air ambiant. (a) échantillon Ag-100-S-1 ; (b) échantillon Ag-100-S-4 ; et (c) Ag-100-S-15. Les conditions de réalisation des profils sont indiquées dans le Tableau 2.4.

On remarque sur les profils de la Figure 4.17 que l'évolution de la sulfuration avec le temps de traitement se note à l'évolution du signal des ions <sup>34</sup>SS<sup>-</sup>, AgS<sup>-</sup> et Ag<sub>2</sub>S<sup>-</sup>. Concomitamment, le signal <sup>107</sup>Ag<sup>-</sup> atteint son plateau d'intensité avec un temps d'érosion ionique plus long. Au début du plateau du signal Ag<sup>-</sup>, tout le sulfure d'argent est décapé, on se trouve donc dans la couche d'argent métallique déposée, la diminution du signal du sulfure est claire : l'intensité du pic <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> diminue jusqu'à être nulle, alors que les signaux AgS<sup>-</sup> et Ag<sub>2</sub>S<sup>-</sup> semblent présenter un plateau, pour ensuite décroître irrévérablement jusqu'à ce que leur intensité soit nulle à l'interface avec le titane. Il est possible qu'il s'agisse d'une auto-contamination de l'argent pendant la réalisation du profil, l'affinité de l'argent pour le soufre étant tellement grande.

La diminution systématique du signal S<sub>2</sub>O<sup>-</sup>/TiO<sub>2</sub><sup>-</sup> en début de profil correspond uniquement à l'ion S<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, dont la présence est liée à celle du sulfure d'argent, et ne doit pas être prise en compte dans la recherche d'information sur la sous-couche de Ti. Plus fiable, le signal Ti<sup>-</sup>, bon marqueur du métal Ti, n'apparaît pas en extrême surface, mais à l'interface Ag/Ti, suivant de quelques secondes d'érosion ionique le signal de TiO<sub>2</sub><sup>-</sup> (vraie attribution !) caractérisant l'interface oxydée que nous décrivions au chapitre 2 pour un échantillon non sulfuré.



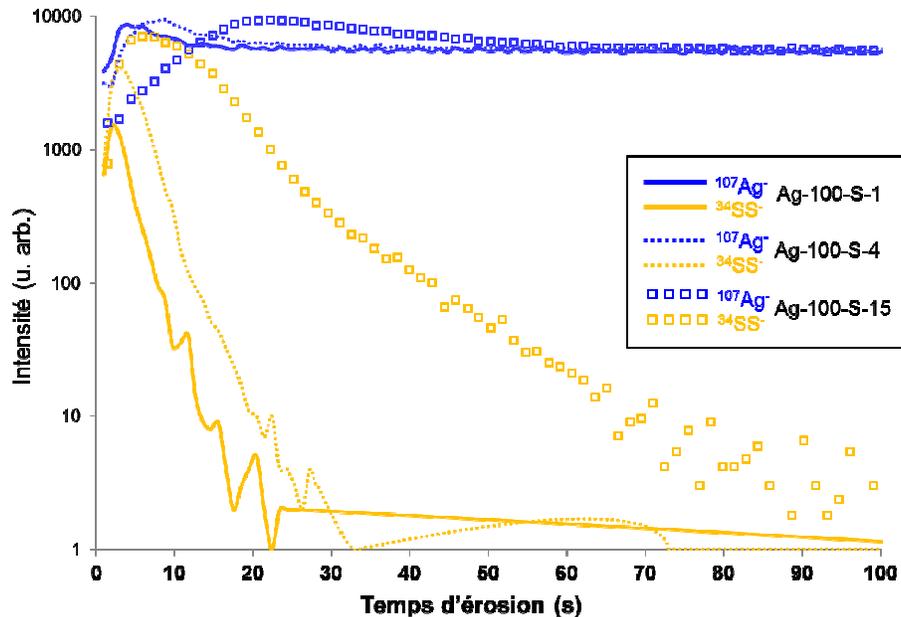
**Figure 4.18** Profils ToF-SIMS des interfaces Ag/Ti, représentés par une sélection d'ions pour des échantillons Ag-100, (a) : échantillon non sulfuré, (b) : échantillon Ag-100-S-15 (temps de sulfuration de 15 min). Les conditions des profils sont indiquées dans le Tableau 2.4.

La Figure 4.18 présente des profils des seules interfaces Ag/Ti, réalisés avec une sélection d'ions. En Figure 4.18(a), on retrouve un profil analogue à celui de l'interface Ag/Ti d'un échantillon Ag-10 non sulfuré (présenté en Figure 2.11(b) du chapitre 2) : dans la remontée du signal Ag<sup>-</sup>, on retrouve la contribution d'un composé mixte AgTiO<sub>x</sub>, bien décrite également par le profil de l'ion AgTiO<sup>-</sup>, et la contribution d'un oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) à la fois caractérisée par un petit pic dans les signaux Ag<sup>-</sup> et TiO<sup>-</sup>, mais également par le profil du signal <sup>50</sup>TiTiO<sup>-</sup>. En Figure 4.18(b), nous présentons

la nouvelle interface lorsque l'échantillon Ag-100 est sulfuré 15 minutes (cf Figure 4.17(c)). On note que la variation du signal Ag<sup>-</sup> n'a pas changé, ni celles des signaux AgTiO<sup>-</sup> et TiO<sup>-</sup>. Le signal de la masse 114 présente maintenant une première variation, également très bien décrite par le profil de l'ion AgTi<sup>34</sup>SS<sup>-</sup>. Il se trouve que la masse des ions <sup>50</sup>TiTiO<sup>-</sup> et Ti<sup>34</sup>SS<sup>-</sup> sont indiscernables, aussi, nous concluons à la sulfuration d'une partie de cette interface Ag/Ti. Ceci est confirmé par le signal <sup>34</sup>S<sup>-</sup> qui présente une bosse large, essentiellement centrée sur les variations de AgTi<sup>34</sup>SS<sup>-</sup> (et donc de Ti<sup>34</sup>SS<sup>-</sup> de la masse 114). Cette observation nous indique 2 choses :

- il est possible de constater la formation d'un (oxy)sulfure de titane et d'argent à l'interface Ag/Ti, à partir du composé oxydé mixte de titane et d'argent, et
- le soufre a diffusé depuis la partie Ag<sub>2</sub>S et la partie Ag de l'échantillon, jusqu'à l'interface pour y réagir et l'enrichir en soufre.

Nous reprendrons ces informations pour discuter du profil de l'interface d'Ag-10 sulfuré ci-dessous.



**Figure 4.19** Profils ToF-SIMS des ions <sup>107</sup>Ag<sup>-</sup> et <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> des trois échantillons Ag-100-S-1, Ag-100-S-4 et Ag-100-S-15 (temps de sulfuration de 1, 4 et 15 min respectivement). Les conditions des profils sont indiquées dans le Tableau 2.4.

La Figure 4.19 montre les évolutions comparées des intensités des ions <sup>107</sup>Ag<sup>-</sup> et <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> pour les 3 échantillons. A partir de ces évolutions, on peut, connaissant la vitesse d'érosion ionique du sulfure d'argent, déduire des épaisseurs équivalentes de sulfure d'argent correspondant aux différents temps nécessaires pour décaper en surface le sulfure d'argent qui s'est formé (Ce point est traité dans l'Annexe 4-5). Nous allons maintenant présenter le cas des échantillons Ag-10 sulfurés et voir si nous pouvons obtenir une information supplémentaire à partir de l'analyse de cette interface (Ag/Ti), lorsqu'elle est très proche du sulfure formé.

#### 4.4.4.2 Profils ToF-SIMS des échantillons Ag-10 sulfurés

Lors des expériences avec des échantillons Ag-100, nous avons observé la progression de la sulfuration en profondeur de la couche d'argent mais il est très difficile de trouver les indices d'une sulfuration en îlots, car nous n'avons pas, avec Ag<sup>-</sup>, une signature spécifique de l'argent métallique. En suivant un autre élément, par exemple Ti<sup>-</sup>, on pourra rechercher des informations supplémentaires dans les profils ToF-SIMS, lorsque l'interface Ag/Ti est au voisinage de l'interface Ag<sub>2</sub>S/Ag.

Les profils ToF-SIMS des échantillons Ag-10-S-0,9, Ag-10-S-8,5 et Ag-10-S-15 sulfurés pendant respectivement 53 s, 8,5 et 15 min dans la cellule à circulation de la microbalance à quartz, sont présentés en Figure 4.20.

Dans le cas de l'échantillon Ag-10-S-0,9 (Figure 4.20(a)), on détecte un plateau d'intensité pour le signal <sup>107</sup>Ag<sup>-</sup>, qui confirme que seule une petite partie de la couche métallique Ag est sulfurée, en bon accord à la fois avec l'évolution du signal de l'ion <sup>34</sup>SS<sup>-</sup> et avec la caractérisation XPS de cet échantillon. La légère augmentation du signal <sup>107</sup>Ag<sup>-</sup> détectée ensuite correspond au changement de matrice, à l'interface avec AgTiO<sub>x</sub> et TiO<sub>2</sub>, parties les plus externes de la sous-couche de Ti, que l'on observait également lorsque l'échantillon n'était pas sulfuré. (Figures 2.11).

Le profil d'Ag-10-S-8,5 est présenté sur Figure 4.20(b). Le profil possède la même allure que celui de l'échantillon Ag-10-S-0,9. Les intensités des marqueurs de l'argent sulfuré, tels que <sup>34</sup>SS<sup>-</sup>, AgS<sup>-</sup> et Ag<sub>2</sub>S<sup>-</sup> diminuent après un temps de décapage plus long que dans le cas de l'échantillon précédent. Il est plus difficile que précédemment (Figure 4.20(a)) de faire la part, dans le signal de l'ion <sup>107</sup>Ag<sup>-</sup>, de la contribution du sulfure d'argent, de celle de l'argent métallique non sulfuré et de celle d'AgTiO<sub>x</sub> (interface Ag/Ti).

Le profil de l'échantillon d'Ag-10-S-15, échantillon d'Ag-10 entièrement sulfuré d'après la mesure EQCM, est montré en Figure 4.20(c). On observe une première région correspondant à l'établissement d'un plateau d'intensité du signal <sup>34</sup>SS<sup>-</sup>, les signaux AgS<sup>-</sup> et Ag<sub>2</sub>S<sup>-</sup> présentant des allures similaires. On observe ensuite, à l'interface avec le titane, que les signaux caractéristiques du sulfure d'argent décroissent, et que le signal de Ti<sup>-</sup> de la sous-couche de titane approche de son maximum. Le signal Ag<sup>-</sup> redevient plus simple à interpréter, car il n'y a pas d'argent métallique, après la couche de sulfure d'argent, la matrice impliquant l'argent change dans la partie oxydée de l'interface Ag/Ti, ce que confirme la variation du signal de TiO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Il est à noter que cet échantillon semble ne pas avoir subi de ré-oxydation de la région sulfurée d'extrême surface (pas de variation d'intensité due à l'ion S<sub>2</sub>O<sup>-</sup>).

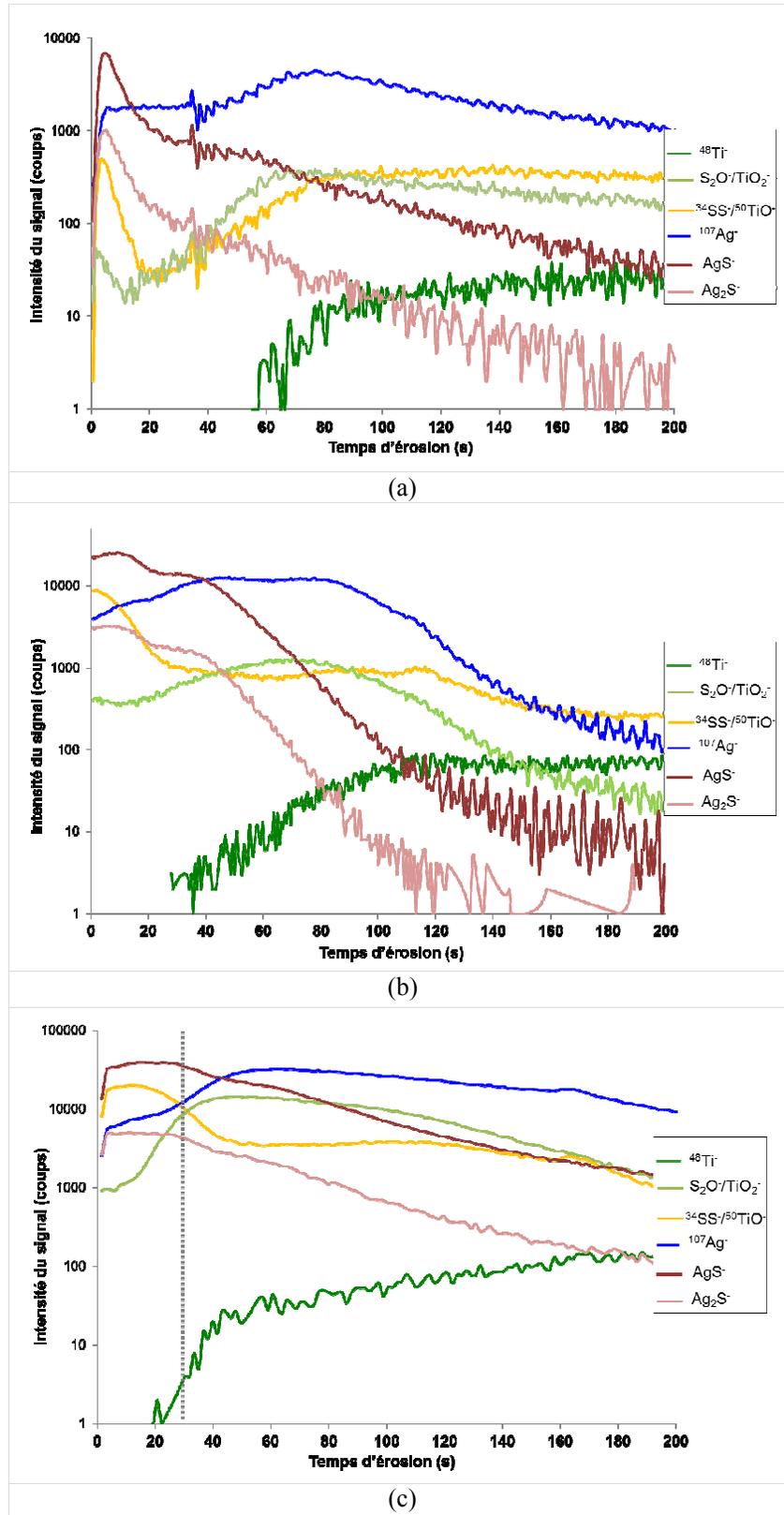
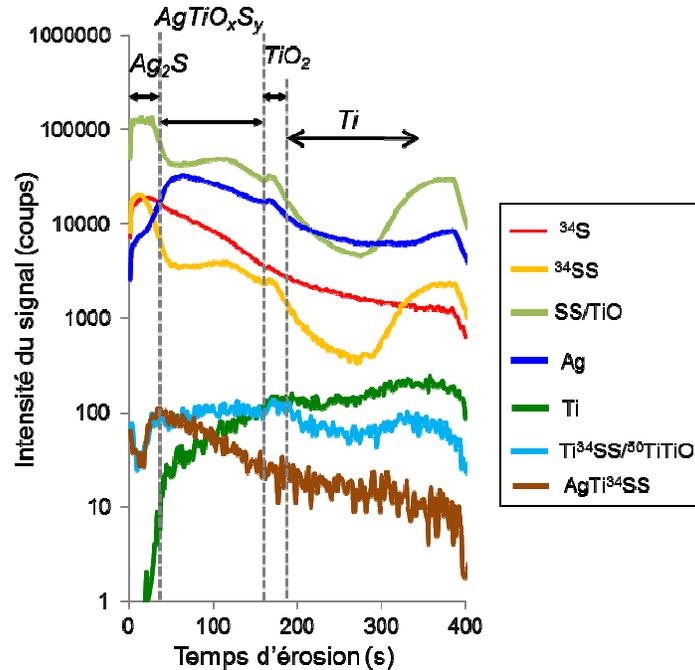


Figure 4.20 Profils ToF-SIMS en mode négatif des deux échantillons Ag-10 sulfurés dans la cellule à circulation de la microbalance à quartz. (a) échantillon Ag-10-S-0,9 ; (b) échantillon Ag-10-S-8,5 ; (c) échantillon Ag-10-S-15. Les conditions de réalisation des profils sont indiquées dans le Tableau 2.4.



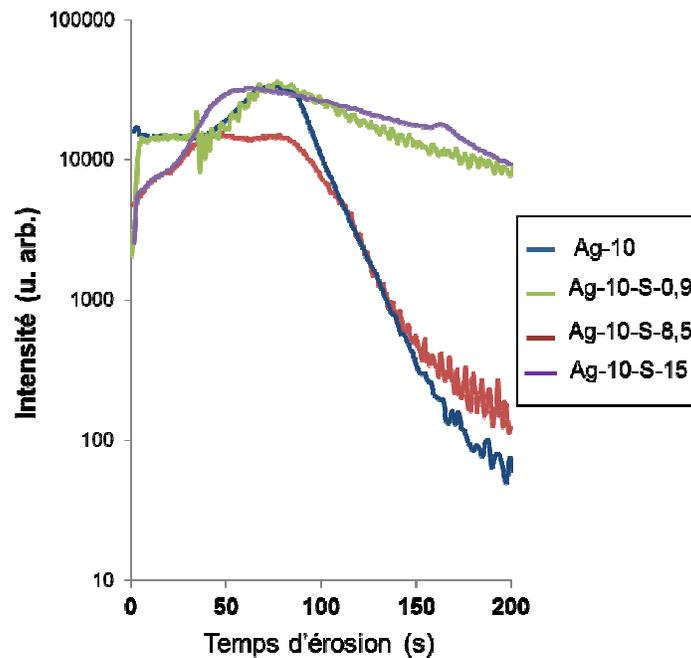
**Figure 4.21** Profil ToF-SIMS de l'échantillon Ag-10-S-15 sur une durée d'érosion ionique de 400 s, représentée par une sélection d'ions. Les conditions des profils sont indiquées dans le Tableau 2.4.

La Figure 4.21 présente, sur 400 s d'érosion ionique aux ions Cs<sup>+</sup>, un autre profil de l'échantillon Ag-10-S-15, déjà présenté en Figure 4.20(c). Cette figure reprend les ions dont nous avons suivi les profils pour les échantillons Ag-100 sulfurés (Figure 4.18(b) en particulier). Bien que l'on ait des variations de signaux plus complexes que pour Ag-100 (car tout l'argent métallique a réagi), nous retrouvons, dans la partie du profil précédent le pic des signaux caractéristiques de la partie TiO<sub>2</sub> de l'interface (pics visibles sur les signaux TiO<sup>-</sup> et <sup>50</sup>TiTiO<sup>-</sup>, et aussi <sup>34</sup>SS<sup>-</sup>, ce dernier correspondant en fait à la masse 66 de l'ion <sup>50</sup>TiO<sup>-</sup>), soit de 50 à 150 s d'érosion ionique, une variation de signal de l'ion Ti<sup>34</sup>SS<sup>-</sup> (masse 114) caractéristique de la formation d'un (oxy)sulfure de titane et d'argent, comme observé lors de la sulfuration des échantillons Ag-100. Nous en concluons donc qu'il est possible d'avoir un autre composé sulfuré que l'argent, présent sous les îlots d'argent sulfurés, et pouvant à la fois justifier une évolution des signaux de microbalance à quartz, alors que tout l'argent est sulfuré, ainsi qu'une sous-couche de quelques nanomètres, telle qu'elle a pu être visualisée par MET.

Nous présentons enfin, dans ce paragraphe, une figure (Figure 4.22) permettant une comparaison des variations des intensités de l'ion <sup>107</sup>Ag<sup>-</sup>, normalisées sur l'intensité du plateau correspondant à la couche métallique de l'échantillon Ag-10 non sulfuré (cas des courbes des échantillons Ag-10-S-0,9 et Ag-10-S-8,5), pour les échantillons sulfurés pendant 0,9 et 8,5 minutes. Par rapport à la courbe de référence de la couche d'argent métallique, comme indiqué plus haut dans le texte, l'intensité de l'ion <sup>107</sup>Ag<sup>-</sup> diffère significativement dans les premières secondes de décapage, pour l'échantillon Ag-10-S-0,9, alors que pour Ag-10-S-8,5, les ruptures de courbe correspondent

probablement (i) à la fin de la couche sulfurée, (ii) au changement de matrice jusqu'à rattraper l'intensité correspondant au reste de la couche métallique et (iii) à l'argent dans le composé avec le titane oxydé, à l'interface Ag/Ti.

Le profil de l'ion Ag<sup>-</sup> de l'échantillon Ag-10-S-15 a aussi été ajouté sur cette figure. Il suit parfaitement le profil de l'échantillon Ag-10-S-8,5 pour la partie Ag<sub>2</sub>S, ensuite, sa variation doit correspondre à l'argent pris dans un (oxy)sulfure de titane et d'argent, voire dans un composé AgTiO<sub>x</sub> non sulfuré. On ne peut plus parler de réserve d'argent métallique dans cet échantillon, il n'y a plus de plateau d'intensité comme dans Ag-10 et Ag-10-S-0,9. Les variations d'intensité de l'argent semblent cohérentes les unes avec les autres pour ces différents temps de sulfuration.



**Figure 4.22** Comparaison des signaux de l'ion <sup>107</sup>Ag<sup>-</sup> pour les échantillons suivant : Ag-10 non sulfuré (bleu), Ag-10-S-0,9 (vert), Ag-10-S-8,5 (rouge) et Ag-10-S-15 (violet). Les intensités ont été normalisées sur celle du plateau correspondant au dépôt d'argent métallique.

En ce qui concerne une comparaison des intensités du signal Ti<sup>-</sup>, en regard d'une recherche d'information directe sur la formation d'îlots d'argent sulfuré, on observe en Figure 4.20, que le signal <sup>48</sup>Ti apparaît dès 60 s d'érosion ionique environ, à l'interface Ag<sub>2</sub>S/Ag, pour Ag-10-S-0,9, dès 40 s seulement, dans une interface beaucoup moins abrupte qu'en Figure 4.19(a), pour Ag-10-S-8,5, et dès 20 s environ pour l'échantillon Ag-10-S-15. Nous attribuons cette détection de plus en plus rapide (en fonction du temps d'érosion ionique et donc du temps de sulfuration) du signal caractéristique de la sous-couche de titane au caractère non continu de la couche d'argent sulfuré, ce qui renforce également le choix de notre modèle en îlots de sulfure d'argent.

## 4.5 Bilan

La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude par voltammétrie cyclique du

comportement électrochimique des couches d'argent en solution sulfurée à pH 13 (Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M). La réaction de formation du sulfure d'argent est spontanée au potentiel de circuit ouvert (OCP). La stœchiométrie Ag/S du sulfure formé a été vérifiée par XPS et confirme la formation d'Ag<sub>2</sub>S, composé stable du point de vue thermodynamique.

Le comportement électrochimique des couches minces d'argent Ag-10 est similaire à celui observé pour des couches épaisses Ag-360, dans les mêmes conditions expérimentales. On remarque toutefois que les couches Ag-10 sont fragiles et perdent leur adhérence à partir des bords pendant la réduction cathodique du sulfure ; le nombre de cycles est ainsi limité à 2. La cinétique de formation/réduction d'Ag<sub>2</sub>S est lente. Un dédoublement de pics cathodiques est systématiquement observé lorsqu'on augmente le nombre de cycles, ce aussi bien pour les couches minces que pour les couches épaisses d'Ag. Ce dédoublement est attribué à la réduction des deux formes de sulfure d'argent  $\alpha$ - et  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S. Nos résultats sont en accord avec les conclusions tirées par Power *et al.* [Power 1981] : la formation du composé relativement moins riche en argent,  $\alpha$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> S avec  $\delta$  dans la gamme  $\pm 6.10^{-6}$ , est favorisée à partir d'une surface réduite après formation d'un film épais de  $\beta$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> S avec  $\delta$  dans la gamme  $10^{-4}$  et  $2.10^{-3}$ , cette formation/réduction d'Ag<sub>2</sub>S s'accompagnant d'une augmentation de rugosité de surface. Par ailleurs, nos résultats vont dans le sens d'une diffusion à l'état solide des ions Ag<sup>+</sup> rapide et d'une limitation de la formation d'Ag<sub>2</sub>S par la diffusion en solution des ions HS<sup>-</sup>. L'adsorption/désorption des ions HS<sup>-</sup> est rapide (phénomènes étudiés au Chapitre 3) ; ainsi, les pics correspondants peuvent être observés à une vitesse de balayage égale à 100 mV.s<sup>-1</sup>.

La cinétique de formation spontanée à l'OCP d'Ag<sub>2</sub>S sur des couches d'argent de différentes épaisseurs (10, 100 et 360 nm) a été suivie *in situ* par microbalance à quartz électrochimique couplée à une cellule à circulation. Les courbes EQCM correspondant à la sulfuration présentent toutes une allure similaire : une chute du signal de fréquence avec une pente très élevée quelques secondes après l'introduction de la solution sulfurée dans la cellule, suivie d'un domaine de diminution linéaire avec une pente plus faible. Pour les couches épaisses Ag-360 et Ag-100, l'amplitude de la variation brutale de fréquence est faible (amplitude maximale de -9 Hz), tandis que pour les couches minces Ag-10, elle est très importante (amplitude maximale de -100 Hz). Cette chute initiale de fréquence pourrait être attribuée aux contraintes mécaniques exercées sur le quartz, à travers les couches minces d'argent et de titane, par le début de croissance d'Ag<sub>2</sub>S. D'après les analyses de surface, une faible quantité de sulfure d'argent se forme déjà pendant la variation brutale de fréquence. A partir du domaine de variation linéaire attribué à la sulfuration, les vitesses de croissance d'Ag<sub>2</sub>S et de consommation d'Ag ont été calculées. Indépendamment de l'épaisseur de la couche d'argent, une dispersion notable des résultats est observée. La vitesse moyenne de croissance d'Ag<sub>2</sub>S est de l'ordre de 750 ng.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>, ce qui correspondrait à 1 nm.min<sup>-1</sup> dans l'hypothèse d'un modèle de couche continue d'Ag<sub>2</sub>S. Les résultats montreraient, par ailleurs, que cette vitesse de formation augmente lorsque l'épaisseur de la couche d'Ag diminue.

Une des originalités de cette étude est de combiner les études cinétiques de la sulfuration *in situ* avec des caractérisations des surfaces des couches sulfurées *ex situ* par XPS et ToF-SIMS pour apporter des informations chimiques dans une approche multi-échelle (macroscopique et

microscopique).

L'énergie de liaison du niveau de cœur S 2p (et le rapport Ag/S) confirme la formation du sulfure d'argent Ag<sub>2</sub>S, ce qui en fait un marqueur incontestable de la sulfuration, ainsi que l'évolution du massif des raies Auger. Le niveau de cœur Ag 3d de l'argent est moins sensible à un déplacement chimique caractéristique de cette évolution. L'augmentation de l'intensité du signal du niveau de cœur S 2p a été observée, avec le temps de sulfuration croissant. Les valeurs du rapport atomique Ag/S supérieures à une valeur de 2 indiquent qu'il y a une contribution métallique dans le signal Ag 3d, aux temps courts de sulfuration.

Pour quantifier cette évolution, nous avons choisi dans un premier temps un modèle de couche continue et homogène en composition (Ag<sub>2</sub>S) formée sur Ag métallique, le même que celui choisi pour exploiter les données EQCM, de façon à déterminer des épaisseurs équivalentes d'Ag<sub>2</sub>S. Nous avons mis au point une méthodologie originale de traitement des données, en recomposant les raies des massifs Auger à partir de spectres d'échantillons de référence : on obtient alors une répartition quantitative des contributions du métal et du sulfure, pour les temps courts de sulfuration, dans les spectres expérimentaux. On note d'abord que la sulfuration a démarré dès les premières secondes de traitement. Un désaccord apparaît entre les épaisseurs équivalentes de sulfure déduites des analyses XPS, ToF-SIMS et des mesures EQCM. Nous en concluons donc que le choix du modèle en couche continue ne convient pas pour décrire le mode de formation du sulfure d'argent. Une autre hypothèse envisageable est que la sulfuration se produit par formation d'îlots d'Ag<sub>2</sub>S. En combinant des données quantitatives d'EQCM et XPS, on estime pour l'échantillon Ag-10-S-8,5, un taux de recouvrement du sulfure d'environ 70% de la surface pour une hauteur d'îlots de 14 nm utilisant les intensités des niveaux de cœur. On a également mis en évidence, à partir de 2 autres mesures combinées, que le taux de recouvrement et la hauteur d'îlots croissaient jusqu'à un taux de recouvrement de 85% environ, puis que seule la hauteur des îlots augmentait pour des très longs de sulfuration.

Plus directes, les observations microscopiques obtenues par AFM (morphologie de la surface) et par analyse MET (vue en coupe) mettent en évidence une rugosité de surface et une discontinuité dans la couche de sulfure, compatible avec la conclusion précédente.

Les profils ToF-SIMS (technique bien adaptée aux systèmes multi-couches nanométriques) ont permis d'étudier la surface et aussi les interfaces avant et après sulfuration. Nous avons mis en évidence, grâce à une analyse détaillée des variations des ions marqueurs de la chimie des surfaces et interfaces du système, la progression de la sulfuration dans la couche d'argent avec le temps passé dans la solution sulfurée. Tant que la couche d'argent n'est pas entièrement consommée, la croissance du sulfure d'argent ne détruit pas l'empilement. Lorsque tout l'argent métallique est transformé, ce que l'on a pu réaliser avec Ag-10, l'empilement initial des couches Ag/Ti est totalement détruit. Par ToF-SIMS, nous avons également une confirmation de la sulfuration de l'interface Ag/Ti, ce qui peut expliquer la variation de fréquence de la mesure par microbalance à quartz même lorsque tout l'argent métallique est consommé (Figure 4.8(a)) et de la croissance en îlots du sulfure d'argent.

## Conclusions générales et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'identifier les mécanismes de corrosion des couches minces d'argent, via l'étude de la sulfuration en solution aqueuse sous contrôle du potentiel d'électrode. Notre étude a été réalisée avec des empilements modèles, composés de couches d'argent d'épaisseur de 10 à quelques centaines de nanomètres, déposées sur une sous-couche d'accrochage de titane, elle-même déposée sur wafer de silicium ou sur quartz ; ce système modèle est inspiré d'un système réel, plus complexe, dédié aux produits de double vitrage d'isolation thermique. Afin de mieux comprendre les phénomènes de corrosion de l'argent, nous avons présenté dans ce manuscrit une approche multi-échelle : d'abord, à l'échelle atomique et nanométrique, l'étude des modifications structurales superficielles de l'argent provoquées par l'adsorption et la désorption du soufre sur l'argent et la croissance bidimensionnelle du sulfure sous contrôle électrochimique ; ensuite, à l'échelle macroscopique, le suivi cinétique *in situ* de la croissance tridimensionnelle du sulfure d'argent au potentiel de circuit ouvert (OCP) ; et enfin, d'un point de vue chimique et morphologique, les caractérisations des surfaces et interfaces avant et après interaction avec la solution corrosive contenant des ions sulfurés. Les résultats obtenus nous ont permis d'élucider les différents stades de formation des espèces sulfurées sur la surface, de l'adsorption du soufre à la croissance du sulfure, et de proposer, pour la première fois, une vue d'ensemble sur les mécanismes de corrosion par le soufre de l'argent en couches minces.

Les couches d'argent, élaborées par pulvérisation cathodique magnétron, ont une structure granulaire. Nous avons montré que l'augmentation de l'épaisseur des couches d'argent induisait une augmentation de la taille moyenne des cristallites et de la rugosité. Les traitements thermiques favorisent également l'augmentation de la taille moyenne des cristallites par coalescence des grains.

Le **comportement électrochimique** des couches d'argent en solutions NaOH, sans et avec des ions chlorures ou sulfures, a été étudié par voltammétrie cyclique. Les valeurs du potentiel de circuit ouvert (OCP) mesurées en solution NaOH et NaCl + NaOH étant inférieures aux potentiels thermodynamiques des couples Ag/Ag<sub>2</sub>O et Ag/AgCl, ni l'oxyde ni le chlorure d'argent ne se forme à l'OCP. Au contraire, la réaction de formation du sulfure d'argent est spontanée à l'OCP. Dans NaOH 0,1 M, un balayage aller-retour de potentiel induit la formation/réduction des oxydes d'argent (Ag<sub>2</sub>O et AgO) et on observe un comportement similaire pour des couches d'argent de 100 et 360 nm d'épaisseur et pour l'argent massif. Dans la solution NaCl 10 mM ou 0,5 M + NaOH 0,1 M, la formation

du chlorure d'argent précède celle des oxydes d'argent lors d'une augmentation de potentiel. Dans le cas d'une solution de NaOH 0,1 M contenant des ions sulfures ( $\text{Na}_2\text{S}$  1 et 10 mM), la formation/réduction du sulfure d'argent pour des couches minces de 10 nm d'épaisseur est similaire à celle observée pour des couches plus épaisses de 360 nm. La stœchiométrie Ag/S du sulfure formé a été vérifiée par XPS et confirme la formation d' $\text{Ag}_2\text{S}$ . Par ailleurs, les résultats vont dans le sens d'une diffusion solide des ions  $\text{Ag}^+$  rapide et d'une limitation de la formation d' $\text{Ag}_2\text{S}$  par la diffusion en solution des ions  $\text{HS}^-$ . En outre, on a montré que la rugosité de surface augmentait sensiblement dès le premier cycle d'oxydo-réduction et que les couches minces de 10 nm d'épaisseur étaient fragiles et perdaient leur adhérence à partir des bords pendant la réduction cathodique du sulfure formé préalablement.

Afin de mieux comprendre les phénomènes de sulfuration de l'argent intervenant à l'échelle macroscopique, une étude à l'échelle atomique est nécessaire. Grâce à la technique de microscopie à effet tunnel *in situ* sous contrôle électrochimique (EC-STM), on peut contrôler le potentiel en milieu liquide et étudier, *in situ*, à l'échelle atomique, les modifications structurales accompagnant les phénomènes d'adsorption du soufre ou de sulfuration. Nous avons concentré nos efforts sur l'étude des phénomènes d'**adsorption bidimensionnelle du soufre**, étape initiale de la sulfuration, précédant la formation tridimensionnelle du sulfure d'argent. Nous nous sommes placés pour cela dans la gamme de potentiels correspondant à cette adsorption. Nous avons mis en évidence les structures d'adsorption en fonction du taux de recouvrement en soufre et les modifications morphologiques superficielles associées aux différents potentiels.

Nous avons observé, sur un échantillon massif d'argent monocristallin orienté (111), à -1,000 V, une surstructure  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R.30^\circ$  du soufre adsorbé. Cette structure a été observée pour la première fois pour ce système. A ce potentiel, la surface est partiellement couverte par des espèces  $\text{S}_{\text{ads}}$ . Les adatoms d'argent, extraits préférentiellement des bords de marches, génèrent un phénomène de rétraction locale des terrasses et sont mobiles sur la surface. L'augmentation du potentiel ayant pour effet de favoriser l'adsorption du soufre, nous avons observé que le taux de recouvrement du soufre augmentait, que la consommation de la surface d'argent était amplifiée et qu'elle affectait la majeure partie de la surface. A -0,640 V, une surstructure  $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R.19^\circ$  a été observée ; elle est constituée d'un plan d'adatoms de soufre et d'un ou deux plans d'adatoms d'argent, formant respectivement des bicouches « AgS » et des tricouches «  $\text{Ag}_2\text{S}$  » adsorbées, avec les adatoms d'argent qui sont très probablement les atomes extraits de la surface dès les stades initiaux d'adsorption du soufre et figés par l'adsorption additionnelle de soufre. La corrélation entre les surstructures formées et les densités de charge transférée permet de conclure que, dans tout le domaine de potentiel étudié, la réaction d'adsorption électrochimique du soufre implique le transfert de deux électrons. Lors de la désorption des espèces  $\text{S}_{\text{ads}}$ , une fois les liaisons Ag- $\text{S}_{\text{ads}}$  rompues, les adatoms d'argent redeviennent mobiles sur la surface et s'agrègent pour former des îlots de terrasses dispersés. Ainsi est induite la rugosification de la surface à l'échelle nanométrique.

Les couches d'argent de notre étude sont bien cristallisées et présentent une orientation préférentielle (111). L'effet des joints de grains, considérés comme des successions de marches

monoatomiques ou multiatomiques localisées sur un même site, a été pris en compte pour comprendre la réactivité de la couche d'argent vis-à-vis la corrosion. L'étude EC-STM d'une couche d'argent polycristalline de texture orientée (111) et les résultats obtenus sur le monocristal orienté (111) indiquent que le phénomène d'extraction préférentielle des atomes d'argent observé dès les premiers stades d'adsorption du soufre est densifié aux joints de grains. La formation de couches sulfurées peut donc contribuer à disjoindre les grains et ainsi favoriser la pénétration du milieu au travers de la couche et la propagation des phénomènes.

Nous avons ensuite caractérisé la **croissance tridimensionnelle du sulfure d'argent**. L'étude **cinétique** de la formation spontanée du sulfure d'argent à l'OCP a été réalisée *in situ* et en temps réel par microbalance à quartz électrochimique (EQCM). Les courbes EQCM illustrant la sulfuration présentent une allure similaire pour des couches d'argent de différentes épaisseurs. Les résultats suggèrent que, pendant les premiers instants de contact de l'argent avec les ions sulfures, les couches minces de 10 nm d'épaisseur subissent des contraintes mécaniques importantes induites par le début de croissance d'Ag<sub>2</sub>S. L'amplitude de ce phénomène est plus faible pour les couches plus épaisses (100 et 360 nm). Les valeurs des vitesses de croissance d'Ag<sub>2</sub>S sont assez dispersées, quelle que soit l'épaisseur de la couche d'argent. La vitesse moyenne de formation d'Ag<sub>2</sub>S est de l'ordre de 750 ng.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup> et elle augmente lorsque l'épaisseur de la couche d'Ag diminue. Sachant que la diminution de l'épaisseur des couches conduit à une diminution de la taille moyenne des grains, donc à une augmentation du nombre de grains et de joints de grains sur une surface donnée, l'augmentation de la vitesse de sulfuration irait dans le sens d'une attaque préférentielle aux joints de grains.

Différents résultats nous conduisent à considérer une **croissance en îlots du sulfure d'argent** : l'examen morphologique par microscopie à force atomique (AFM) a montré la formation d'agrégats accompagnée d'une augmentation de rugosité ; l'analyse par microscopie électronique en transmission (MET) a mis en évidence une discontinuité dans la couche lors de la formation du sulfure ; les résultats quantitatifs obtenus par EQCM et par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) ne sont pas compatibles avec un modèle de couche continue d'Ag<sub>2</sub>S ; enfin, par spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS), le signal Ti<sup>+</sup>, marqueur de la sous-couche d'accrochage, est détecté plus tôt dans les profils des échantillons sulfurés pendant des temps plus longs. En utilisant un modèle d'îlots de sulfure d'argent formés en surface, nous avons montré que le taux de recouvrement du sulfure augmentait et que la hauteur moyenne des îlots croissait avec l'augmentation de la quantité de sulfure formée à la surface.

Par ailleurs, nous avons montré par analyse des profils ToF-SIMS la sulfuration de l'interface Ag/Ti : lorsque tout l'argent métallique est transformé, les couches Ag/Ti sont totalement déstructurées et, en particulier, elles perdent leur caractère stratifié.

### ***Perspectives***

Nous avons pu montrer, au cours de ce travail, la possibilité d'exploiter assez finement toutes les informations structurales, gravimétriques et chimiques obtenues avec un système modèle d'un empilement multicouche contenant de l'argent dédié aux produits de double vitrage. Du point de vue fondamental, le système Ag-10 (10 nm) présente probablement une complexité supérieure d'utilisation (EQCM) ou d'interprétation des résultats (ToF-SIMS), compte tenu du rôle que peut jouer également l'interface Ag/Ti. Le système Ag-100 (100 nm) semblerait un meilleur compromis pour la recherche fine du mécanisme de sulfuration. Dans ce cadre, on pourrait penser à des expériences complémentaires, liées au mode de croissance en îlots du sulfure d'argent, permettant l'acquisition de données chimiques et quantitatives (comme des mesures par spectroscopie d'ions rétrodiffusés, LEIS, combinées à des mesures gravimétriques).

La suite de ce travail pourrait être la réalisation et l'étude d'un système confiné, dans lequel la couche métallique d'argent serait encapsulée entre deux couches diélectriques d'oxyde de zinc, par exemple. Sur un plan industriel, le système ZnO/Ag/ZnO est une partie constitutive de l'empilement réel. Ce système pourrait être étudié à l'aide de techniques identiques ou analogues à celles mises en œuvre dans ce travail, c'est-à-dire en combinant mesures électrochimiques et analyses de surface.

D'un point de vue de protection contre la corrosion, on pourrait utiliser la méthode de protection cathodique en imposant à la couche d'argent un potentiel inférieur à celui de la formation spontanée du sulfure.

## **Annexe**

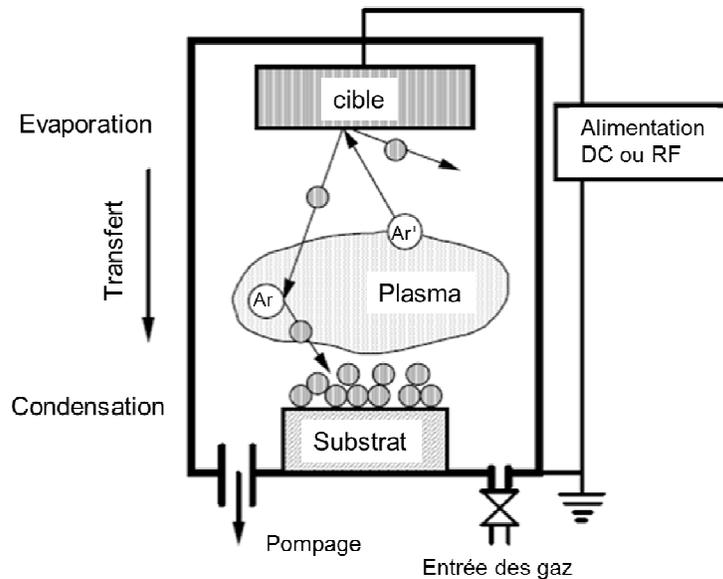
## Annexe 2-1 Préparation des couches par Pulvérisation Magnétron

### 2-1.1 Procédé de dépôt par pulvérisation cathodique et pulvérisation cathodique magnétron

Les dépôts réalisés dans le cadre de ce travail : Ag (épaisseurs variables) / Ti (15 nm) / substrat (quartz ou wafer de Si) ont été préparés par pulvérisation cathodique magnétron. Il s'agit d'une technique de dépôt Physical Vapor Deposition (PVD), très largement utilisée dans l'industrie pour ses nombreux avantages (cf. § 1.1.3).

#### Pulvérisation cathodique

Le principe de la pulvérisation cathodique est présenté sur la Figure A2-1.



**Figure A2-1.1 : Schéma de principe de la pulvérisation cathodique**

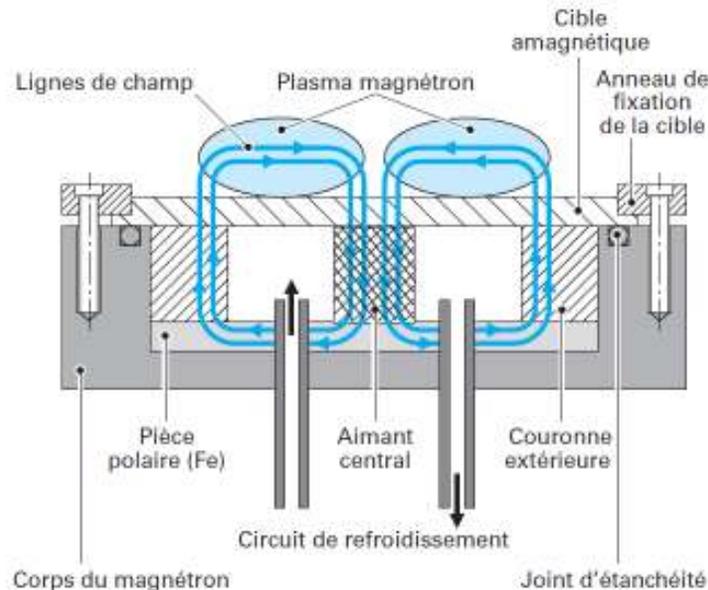
Une tension est appliquée entre la cible (matériau que l'on souhaite déposer) et le substrat pour créer des espèces ionisées sous gaz rare (généralement de l'argon) présent dans la chambre de dépôt. Le gaz ionisé, appelé plasma, apparaît sous forme d'un nuage lumineux. Il est composé d'atomes neutres d'Ar, d'ions  $Ar^+$  et d'électrons.

La cible, polarisée négativement, est donc bombardée par de ions positifs issus du plasma. Le matériau à déposer est ainsi éjecté de la surface de la cible. Une partie des ions  $Ar^+$  est réfléchi, mais la plupart transfèrent leur énergie au matériau à pulvériser. Leur énergie est suffisamment élevée pour rompre les liaisons chimiques du matériau-cible (de quelques eV à quelques dizaines eV) lors de la collision. De plus, une partie de l'énergie des particules incidentes est transférée aux atomes éjectés (10 à 40 eV). Ces atomes (ou clusters d'atomes), traversent le plasma et viennent se condenser sur le substrat. Le bombardement de la cible par les ions  $Ar^+$  provoque également l'émission d'électrons secondaires qui, lorsqu'ils traversent le plasma, ionisent les molécules de gaz rencontrées, entretenant ainsi la décharge.

Il existe deux modes de fonctionnement de l'alimentation selon le type de matériau à déposer: l'un qui excite le plasma avec un générateur de courant continu (DC), les dépôts que nous avons réalisés sont préparés avec ce mode, qui s'applique essentiellement aux métaux ; l'autre en courant alternatif, RF (Radio Fréquence), qui sert à éviter, dans le cas de cibles isolantes, l'accumulation de charges positives en surface de la cathode, conduisant au claquage.

#### Pulvérisation cathodique magnétron

Les deux problèmes principaux du procédé précédent est d'une part, le faible taux d'ionisation de la décharge, qui conduit à de faibles vitesses de dépôt ( $< 100 \text{ nm.h}^{-1}$ ) et d'une autre part, la forte thermalisation des atomes pulvérisés entraîne la synthèse de revêtements poreux. Un dispositif magnétron est utilisé pour éviter ces deux inconvénients (Figure A2-1.2). Dans cette technique, un champ magnétique est produit par des aimants afin de piéger des électrons dans des configurations de boucles fermées ; en effet, les trajectoires électroniques s'enroulent autour des lignes de champ magnétique augmentant considérablement le taux d'ionisation des atomes du gaz au voisinage de la cathode. Cela entraîne une vitesse de pulvérisation plus importante (dans la gamme de  $10 \mu\text{m.h}^{-1}$ ). Cette technique permet de provoquer l'ionisation du gaz à une pression plus basse que celle de la pulvérisation cathodique classique ce qui favorise la synthèse de revêtements denses.



**Figure A2-1.2 : Schéma de principe du dispositif magnétron [Billard 2005].**

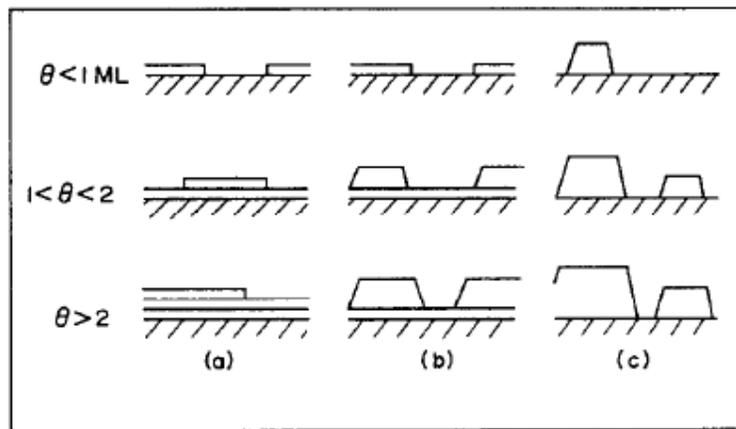
#### 2-1.2 Modes de croissance [Cornet 1998]

Les trois principaux modes de croissance des couches minces sont illustrés en Figure A2-1.3 qui présente l'évolution de la surface en fonction du taux de recouvrement (exprimée en monocouches, ML).

- Frank-v. d. Merwe : la croissance bidimensionnelle (2D) couche par couche est favorisée

lorsque l'énergie de liaison entre les atomes déposés est moindre ou égale à celle entre la couche mince et le substrat.

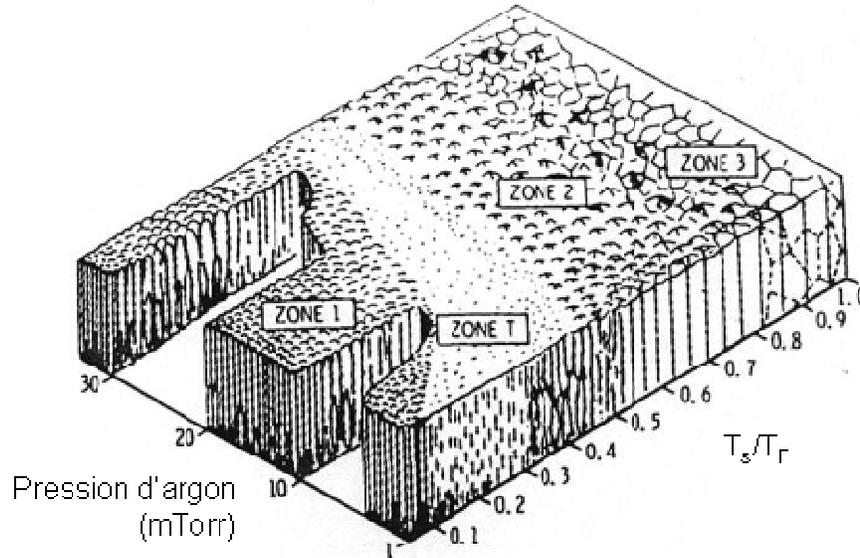
- Stranski-Krastanov : après un début de croissance bidimensionnelle, on observe un changement de mode de croissance alors que la formation d'îlots devient énergétiquement favorable. Cette transition d'un mode de croissance 2D vers 3D n'est pas encore complètement comprise bien qu'elle puisse être induite par la relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans une hétérostructure contrainte.
- Volmer-Weber : la croissance est tridimensionnelle (3D), de petits germes sont formés à la surface du substrat. Ceux-ci croissent pour former des îlots qui coalescent ensuite pour donner une couche mince continue. Ce mode de croissance est habituellement favorisé lorsque les atomes formant la couche déposée sont plus fortement liés entre eux qu'avec le substrat comme c'est le cas pour la croissance des métaux sur les isolants ou sur des substrats contaminés.



**Figure A2-1.3 Trois modes de croissance de couches : (a) Croissance 2D Frank-v.d. Merwe ; (b) Croissance Stranski-Krastanov ; (c) Croissance Volmer-Weber. [Reichelt 1988]**

### 2-1.3 Modèle Thornton [Thornton 1974]

S'appuyant sur le modèle, proposé par Movchan et Demchisin [Movchan 1969], Thornton [Thornton 1974] propose une classification schématique plus complète sur un diagramme de zones morphologiques (Figure A2-1.4) en fonction du rapport de températures  $T/T_F$ , où  $T_s$  est la température de dépôt et  $T_F$  la température de fusion du matériau déposé, et de la pression lors du dépôt. La dépendance en température traduit notamment l'influence des processus de diffusion de surface et de volume, qui engendrent des phénomènes de recristallisation et de réarrangement des atomes.



**Figure A2-1.4 Représentation schématique du modèle Thornton.**

La croissance des couches a été divisée en quatre zones et une zone de transition :

**Zone 1** : La mobilité des adatoms est alors restreinte et les îlots croissent le long de la normale au plan du substrat. Il en résulte une structure colonnaire. Les colonnes sont séparées par des espaces vides dus aux effets d'ombrage, ce qui conduit à une structure rugueuse et peu dense. Aux fortes pressions lors du dépôt, l'argon adsorbé limite la diffusion de surface ce qui permet de conserver cette structure pour de fortes valeurs de  $T_s/T_F$ .

**Zone T** : La diffusion de surface augmente de manière significative et les espaces vides entre les colonnes ont tendance à se remplir. Il en découle une structure de grains fibreux difficiles à différencier, séparés par des joints quasi conventionnels.

**Zone 2** : La mobilité atomique est alors très élevée et la migration des joints de grain est possible. La structure est formée de grains colonnaires s'étendant sur toute l'épaisseur du film, séparés par des joints inter cristallins denses. La pression d'argon utilisée au cours du dépôt a peu d'influence à ces températures-là.

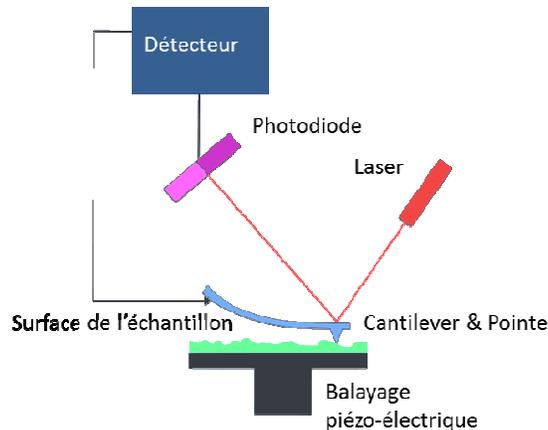
**Zone 3** : La zone est présentée pour les plus fortes valeurs de  $T_s/T_F$ . La diffusion massive est le phénomène majoritaire qui va conduire à l'obtention d'une structure formée de grains équiaxiaux.

Application aux cas présentés dans ce manuscrit :

- Dépôt à température ambiante (§ 2.1.1) : pression de 0,8 Pa, soit environ 6 mTorr,  $T_s = 293$  K (20 °C),  $T_F(\text{Ag}) = 1235$  K (962 °C),  $T_s/T_F(\text{Ag}) = 0,24$ , on se situe en Zone 1.
- Recuit (sous vide) à 200 °C (§ 2.1.2) : pression de  $10^{-5}$  Pa, soit  $7,7 \times 10^{-5}$  mTorr.  $T_s = 473$  K (200 °C),  $T_F(\text{Ag}) = 1235$  K (962 °C),  $T_s/T_F(\text{Ag}) = 0,38$ , on se situe en Zone T.
- Dépôt à chaud (sous vide) à 500 °C (§ 2.1.2) : pression de  $10^{-5}$  Pa, soit  $7,7 \times 10^{-5}$  mTorr,  $T_s = 773$  K (500 °C),  $T_F(\text{Ag}) = 1235$  K (962 °C),  $T_s/T_F(\text{Ag}) = 0,63$ , cela correspond à la Zone 2.

## Annexe 2-2 Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (Atomic Force Microscopy) a été utilisée dans cette étude pour analyser la morphologie et la rugosité de la surface des couches minces d'argent métallique de différentes épaisseurs, avant et après traitement thermique (§ 2.1). Un schéma du principe d'AFM est présenté sur la Figure A2-2. L'échantillon est placé sur un porte-échantillon piézo-électrique, qui permet un déplacement selon les trois axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Lorsque la pointe (fixée à l'extrémité d'un bras de levier, « cantilever » en anglais) arrive à proximité de la surface, la force exercée entre la pointe et la surface (forces Van der Waals, forces électrostatiques, forces capillarité, ...) entraîne une déflexion du cantilever. La détection du faisceau laser réfléchi par le cantilever par une photodiode partagée en quatre quadrants permet de suivre les mouvements de déflexion et de torsion du cantilever et ainsi de mesurer les forces exercées perpendiculairement et parallèlement à la surface enregistrées à chaque étape du déplacement quand la morphologie ou les autres propriétés changent.



**Figure A2-2: Schéma de principe d'AFM**

Trois modes d'analyse existent en AFM :

*Mode contact* : Dans ce mode, la pointe appuie sur la surface. Les cortèges électroniques des atomes se repoussent et le cantilever est alors dévié suivant les variations de la distance locale pointe-surface. Le balayage en  $x$  et  $y$  de la surface permet de générer des images topographiques enregistrées à force d'appui constante.

*Mode contact intermittent (« tapping » en anglais)* : C'est le mode le plus utilisé. Le cantilever oscille près de sa fréquence de résonance (une centaine de KHz) avec une amplitude de 100 à 200 nm et interagit avec la surface de l'échantillon de façon intermittente. La hauteur entre la pointe et la surface est contrôlée en maintenant l'amplitude des oscillations constante selon le balayage en  $x$  et  $y$ . L'avantage du mode tapping est que les forces appliquées sont faibles et provoquent moins de dommages sur les échantillons. *C'est dans ce mode que nous avons travaillé.*

*Mode non-contact* : Dans ce mode, la pointe est attirée par la surface. Les forces attractives sont très faibles, il faut donc travailler à froid et sous vide pour éviter les interactions parasites générées par l'humidité et l'agitation thermique.

L'AFM utilisé dans ce travail est le Nanoscope III (Digital Instrument) de Saint-Gobain Recherche. La pointe utilisée est en Si.

### Annexe 2-3 Calcul de la taille moyenne des cristallites d'argent (Méthode de Scherrer)

Des mesures DRX sont réalisées sur les échantillons Ag-10 et Ag-100 avec un diffractomètre  $\theta$ - $2\theta$  (PANalytical X'Pert PRO) ayant une radiation Cu  $K\alpha$  pour identifier la structure des phases cristallisées (§ 2.2.1).

La formule de Scherrer (ou relation de Laue-Scherrer), donnée par l'Equation A2-3, est une formule utilisée en DRX sur des poudres ou échantillons polycristallins, qui relie la largeur des pics de diffraction (ou anneaux de Debye-Scherrer) à la taille de cohérence moyenne des domaines, et donc à la taille moyenne des cristallites.

$$L_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos 2\theta} \quad (\text{A2-3})$$

$L_{hkl}$  Taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl)

$K$  Constante  $\approx 0,9$

$\lambda_{Cu}$  Longueur d'onde du faisceau de rayons X (ici,  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ )

$\beta$  Largeur de la raie ou largeur à mi-hauteur (exprimée en radians, soit angle en  $^\circ \times \frac{2\pi}{360^\circ}$ )

Cette grandeur contient deux contributions : une liée à la taille de la particule qui diffracte (effet du matériau) et une liée à l'instrument, égale à  $0,045$ - $0,050^\circ$  pour  $2\theta$  entre  $20^\circ$  et  $55^\circ$ . La largeur expérimentale de la raie peut donc être corrigée de la largeur instrumentale, soit par  $\beta_{corr}^2 = (\beta_{mesuré})^2 - (\beta_{instrumentale})^2$

$\theta$  Angle de Bragg

Les largeurs à mi-hauteur mesurées pour les raies (111) sont de  $0,74^\circ$  (ou  $1,3 \cdot 10^{-2}$  rad) pour Ag-10 et  $0,22^\circ$  (ou  $3,8 \cdot 10^{-3}$  rad) pour Ag-100.

En appliquant l'Equation (A2-3), la taille de cohérence moyenne des domaines est  $L_{(111)} = 11,4 \text{ nm}$  (Ag-10) et  $L_{(111)} = 39,3 \text{ nm}$  (Ag-100).

## Annexe 2-4 Spectroscopie de Photoélectrons induits par Rayons X (XPS)

La technique XPS est une méthode d'analyse qui permet d'identifier les éléments présents en surface de manière quantitative et leurs états chimiques (degrés d'oxydation). Notamment, si le solide étudié possède une ou plusieurs couches ultra-minces (de quelques nanomètres d'épaisseurs), on peut déterminer l'épaisseur de ces couches, en faisant l'hypothèse d'un modèle de représentation de surface. La technique a été développée dans les années 1950 par l'équipe du professeur K. Siegbahn (Université d'Uppsala, Suède), prix Nobel de Physique en 1981.

### Principe

Le principe de XPS est basé sur l'effet photoélectrique (Figure A2-4.1).

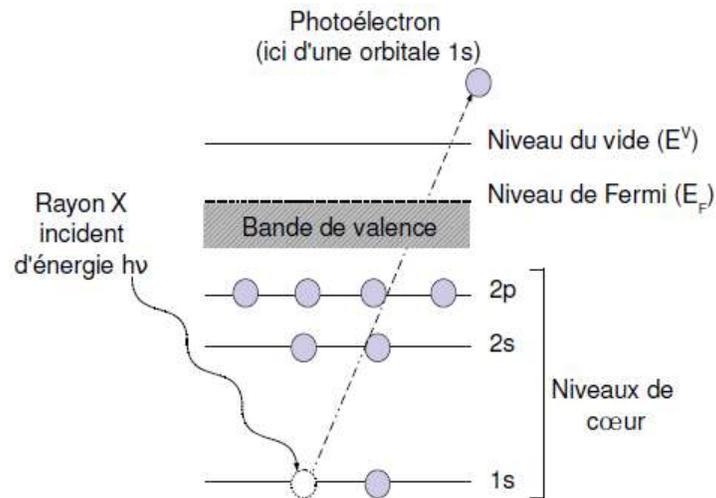


Figure A2-4.1 Principe de la photoémission

Lors d'une excitation d'un atome par un photon X, l'atome reçoit l'énergie  $h\nu$  et émet un photoélectron. L'électron émis étant lié à l'atome avec une énergie de liaison  $E_l$  est éjecté avec une énergie cinétique  $E_c$ . Ces énergies sont reliées par l'Équation (A2-4.1) suivante :

$$h\nu = E_l + E_c + \Psi_s \quad (\text{A2-4.1})$$

$E_c$  : énergie cinétique

$E_l$  : énergie de liaison définie par rapport au niveau de Fermi, caractéristique d'un niveau électronique d'un atome donné, cette énergie des liaisons des électrons de cœur est modifiée lors de la création d'une liaison chimique, donc elle permet d'avoir des informations sur l'environnement chimique de l'élément détecté.

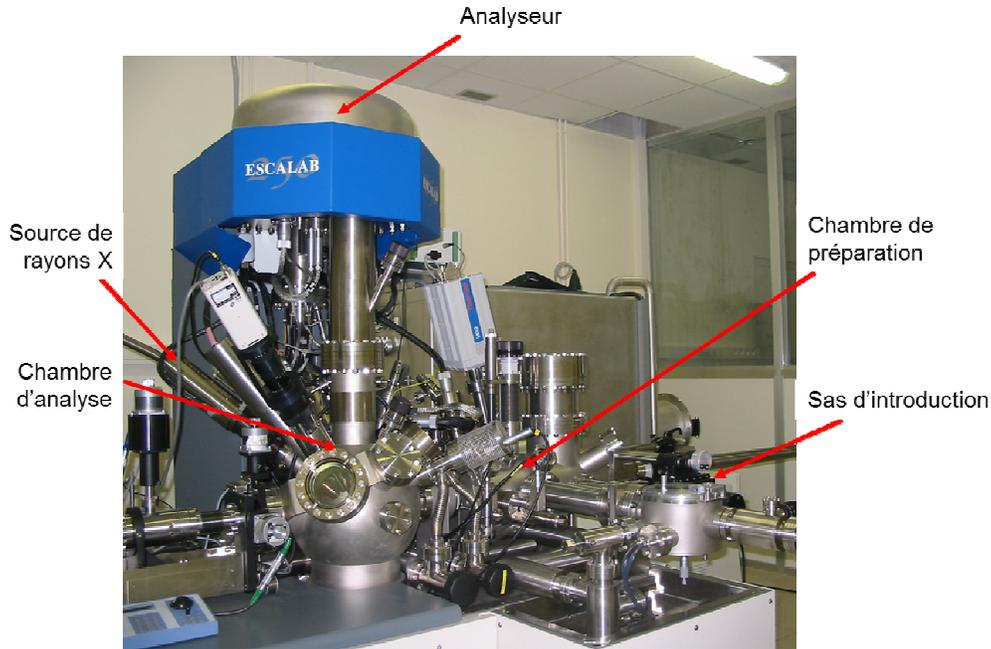
$\Psi_s$  : travail de sortie du spectromètre (énergie minimale nécessaire pour que l'électron puisse s'échapper du métal)

Ces photoélectrons émis doivent parcourir une certaine distance avant d'atteindre la surface du matériau. Au cours de leur parcours, ils peuvent subir des collisions inélastiques, réduisant leur énergie cinétique. Le libre parcours moyen inélastique  $\lambda$  des photoélectrons est la distance moyenne

parcourue entre deux collisions inélastiques successives. Les photoélectrons émis ne proviennent donc que des couches de surface. En effet, 95 % de l'intensité d'un signal XPS provient d'une profondeur de  $3\lambda$ , si l'on analyse les électrons selon la normale à l'échantillon (ce qui correspond à nos conditions de travail). Si on prend les valeurs maximales de  $\lambda$ , cela correspond environ à 10 nm.

### Appareillage

L'appareil utilisé au cours de ce travail est un spectromètre ESCALAB 250 de Thermo Electron Corporation (Figure A2-4.2).



**Figure A2-4.2 Spectromètre XPS ESCALAB 250 de Thermo Electron Corporation.**

### Structure des spectres

Un spectre XPS présente l'intensité d'un courant électronique, exprimé en coups par seconde (CPS) en fonction de l'énergie de liaison.

L'énergie de liaison  $E_i$  est caractéristique d'un niveau électronique d'un atome donné, et fournit également des informations sur l'environnement chimique de l'élément détecté. En effet, selon la nature des espèces chimiques liées à l'atome étudié, les pics de niveau de cœur peuvent subir des variations de position de 0,1 à 10 eV. Cet effet, nommé **déplacement chimique**, permet notamment d'obtenir des informations sur des états de valence et de degrés d'oxydation différents. L'énergie de liaison augmente lorsque l'atome est oxydé, appauvri en électrons et diminue lorsque l'atome est réduit.

**Raies Auger** : Après photoémission, un ion se trouve dans un état énergétiquement instable et subira un processus de désexcitation selon deux mécanismes concurrents : l'émission radiative d'un photon X (fluorescence X) et l'émission d'un électron Auger. Lors de l'émission Auger, la première étape de la désexcitation de l'ion est amorcée par la transition d'un électron provenant d'un niveau moins profond vers celui où se trouve le trou de cœur. De façon simultanée, l'atome perd un quantum

d'énergie  $\Delta E$ . La loi de conservation de l'énergie impose que ce  $\Delta E$  soit libéré :  $\Delta E$  permet d'éjecter un électron, l'électron Auger. L'électron Auger a une énergie cinétique propre, indépendante de l'énergie du rayonnement incident. Souvent, les raies provenant des électrons de désexcitation Auger complètent l'information XPS.

#### Expression de l'intensité des signaux

L'intensité des photoélectrons  $I_N^M$  (émis par un élément N dans une matrice M) dépend de paramètres spécifiques au spectromètre et à l'échantillon. Elle peut être s'exprimer par l'Équation suivante :

$$I_N^M = k \times T(E_c) \times \sigma_N \times \int D_N^M(z) \times \exp\left(\frac{-z}{\lambda_N^M \times \sin \theta}\right) dz \quad (\text{A.2.4-1})$$

$I_N^M$  : intensité des photoélectrons émis par un élément N dans une matrice M ;

$k$  : constante caractéristique du spectromètre qui inclut le flux de photons, l'aire analysée de l'échantillon, et le rendement du détecteur ;

$T(E_c)$  : facteur de transmission de l'analyseur (ce paramètre dépend de l'énergie cinétique de l'élément analysé,  $T = E_c^{-0,54}$ ) ;

$\sigma_N$  : section efficace de photoionisation pour l'élément N (dépend du niveau de cœur étudié) ;

$D_N^M(Z)$  : densité de l'élément N dans la matrice M considérée à la profondeur  $z$  ( $\text{mol.cm}^{-3}$ ) ;

$\lambda_N^M$  : libre parcours moyen inélastique des électrons de l'élément N dans la matrice M (nm) ;

$\theta$  : angle entre la surface de l'échantillon et la direction dans laquelle les photoélectrons sont analysés (angle d'émergence, ici  $90^\circ$ ).

Le libre parcours moyen inélastique  $\lambda$  des photoélectrons émis dans un solide représente la distance moyenne parcourue sans perte d'énergie cinétique entre deux chocs inélastique. Au cours de l'exploitation quantitative, nous avons utilisé la formule de Tanuma, Powell et Penn appelé TPP-2M pour estimer les valeurs de  $\lambda$  en utilisant le programme QUASES-IMFP-TPP2M.

## Annexe 2-5 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie ToF-SIMS est une technique d'analyse chimique de surface qui permet de détecter tous les éléments chimiques (y compris les isotopes), d'apporter une information chimique via la détection d'agrégats (clusters), fragments ou molécules, avec une très grande sensibilité (ppm voire ppb, cela va dépendre de la matrice) et une grande résolution en masse (mode spectroscopie) ou latérale (mode imagerie).

### Principe

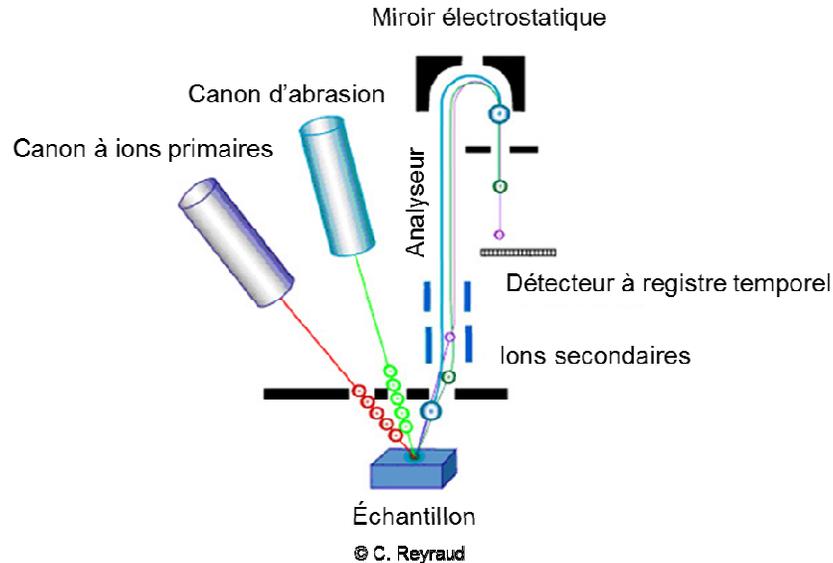


Figure A2-5.1 Dispositif expérimental d'un spectromètre ToF-SIMS (Source : CEA)

La Figure A2-5.1 présente le dispositif expérimental général d'un ToF-SIMS. La surface de l'échantillon est bombardée par des ions primaires lourds ( $\text{Bi}^+$  dans notre étude). Parmi les espèces secondaires, une majorité des particules émises sont électroniquement neutres et une petite proportion est pulvérisée sous formes d'ions chargés positivement ou négativement. Ces ions secondaires franchissent la zone « plasma » créée par les ions  $\text{Bi}^+$ , à proximité de la surface, puis sont accélérés par un champ électrostatique pour avoir une même énergie cinétique selon l'Équation (A2-5.1).

$$E_c = \frac{1}{2} \times m \times v^2 = \frac{1}{2} \times m \times \frac{d^2}{t^2} = e \times U \quad (\text{A2-5.1})$$

Avec,

$E_c$  : énergie cinétique

$m$  : masse de la particule

$v$  : vitesse de la particule

$d$  : distance parcourue

$t$  : temps de parcours (ou de vol)

$e$  : charge électrique de la particule

$U$  : tension d'accélération

Le temps de parcours des particules pulvérisées dans l'analyseur est donc proportionnel à la racine carrée du rapport masse sur charge de cette particule selon l'Équation (A2-5.2).

$$t = \left( d \times \sqrt{\frac{1}{2U}} \right) \times \sqrt{\frac{m}{e}} \quad (\text{A2.5-2})$$

Ainsi, la mesure du temps de parcours de chaque ion permet la détermination de sa masse. Un miroir électrostatique (réflectron) permet d'augmenter la résolution en masse de l'analyseur, en corrigeant les écarts à l'énergie cinétique imposée.

Le détecteur enregistre le temps de parcours d'un ion secondaire donné et le convertit en masse de la particule.

Avec le spectromètre ToF-SIMS du LPCS, nous avons trois modes de travail : un mode spectroscopique, qui permet, dans des conditions statiques, soit d'obtenir des spectres de masse (1) à très haute résolution en masse ( $M/\Delta M = 10000$ ), soit d'imager chimiquement la surface d'un échantillon (2), par balayage d'un faisceau d'ions primaires très focalisé. Dans les deux cas, on travaille sur l'extrême surface du matériau, en sondant la surface sur un à deux nanomètres de profondeur seulement. On peut également tracer des profils d'ions caractéristiques (intensité en fonction de la profondeur dans le matériau) en utilisant la source d'ion  $\text{Bi}^+$  pour l'analyse (en mode statique) et une deuxième source d'ions ( $\text{Cs}^+$ ) pour éroder le matériau.

La première difficulté d'une analyse quantitative de ces données est que les particules secondaires ionisées sont minoritaires, elles peuvent donc ne pas parfaitement représenter les concentrations de surface. La deuxième difficulté est la forte variation du rendement de pulvérisation qui dépend de la nature et de la composition de la cible (« effet de matrice »).

#### Appareillage

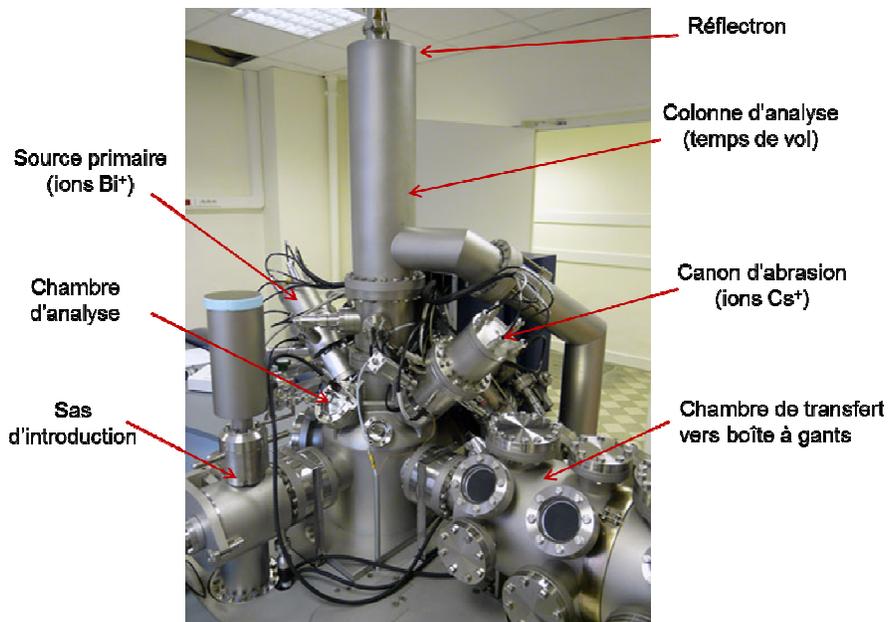


Figure A2-5.2 Spectromètre ToF. SIMS<sup>5</sup> fourni par ION-TOF GmbH.

Le spectromètre ToF. SIMS<sup>5</sup> (ION-TOF GmbH) a été utilisé pour l'acquisition des données (Figure A2.5-2). Pour introduire les échantillons, nous avons utilisé son sas d'introduction et transféré dans une chambre d'analyse. La pression dans la chambre d'analyse est maintenue à  $10^{-8}$  Pa entre les analyses. Les analyses en profil ont été réalisées dans le mode appelé HC-BUNCHED (haute résolution en masse). La source d'ions primaires  $\text{Bi}^+$  pulvérise avec une énergie de 25 keV et un courant de 1 pA environ. Le canon d'ions  $\text{Cs}^+$  est utilisé pour éroder la surface. En jouant sur l'énergie appliquée, le courant des ions, et la taille du cratère, on peut faire varier la vitesse d'érosion ionique. Nous avons utilisé le canon à 500 eV et 36 nA dans cette étude : c'est un compromis qui permet d'étudier tous les échantillons (Ag-10, Ag-100, Ag-360) dans les mêmes conditions et de les profiler jusqu'au substrat systématiquement. Les profils ont été obtenus par bombardement de zones de  $300 \times 300 \mu\text{m}^2$  au centre desquelles était alignée la région d'analyse de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ .

Le logiciel de traitement des données est IonSpec<sup>®</sup>.

## Annexe 2-6 : Calcul de l'épaisseur des couches formées

Les symboles utilisés par la suite sont listés ci-dessous.

$A$  : aire comprise entre le voltampérogramme et l'axe des abscisses (A.V)

$I$  : courant (A)

$E$  : potentiel (V)

$Q$  : charge (C ; C = A.s)

$v_b$  : vitesse de balayage (V.s<sup>-1</sup>)

$F$  : constante de Faraday (96485 C.mol<sup>-1</sup>)

$d$  : épaisseur de la couche formée (nm)

$S$  : surface de l'échantillon exposée à la solution (dans notre cas, 1,37 cm<sup>2</sup>)

La charge associée à une réaction électrochimique ( $Q$ ) peut être calculée à partir de l'aire comprise entre le voltampérogramme et l'axe des abscisses ( $A$ ). Cette aire sous la courbe courant-potential est donnée par :

$$A = \int_{E_1}^{E_2} I \times dE \quad (\text{A2-6.1})$$

Par ailleurs,  $I = \frac{Q}{t}$  d'où  $dQ = I \times dt$  (A2-6.2)

et  $v_b = \frac{dE}{dt}$  d'où  $dE = v_b \times dt$  (A2-6.3)

A partir des Equations (2-6.2) et (2-6.3), on en déduit :  $dQ = I \times dE \times \frac{1}{v_b}$  (A2-6.4)

Ainsi, l'Equation (2-6.1) peut s'écrire :  $A = \int_{E_1}^{E_2} I \times dE = \int_{E_1}^{E_2} v_b \times dQ = v_b \times Q$  (A2-6.5)

La charge  $Q$  correspond au produit du nombre de moles d'électrons transférés ( $N_{e^-}$ ) et de la constante de Faraday  $F$  :

$$Q = F \times N_{e^-} \quad (\text{A2-6.6})$$

Si  $n$  est le nombre d'électrons échangés dans la réaction électrochimique et  $v$  le coefficient stœchiométrique relatif à l'espèce formée  $X$ , alors le nombre de moles d'espèce formée ( $N_X$ ) est donné par :

$$N_X = \frac{v}{n} \times N_{e^-} \quad (\text{A2-6.7})$$

Le Tableau 2-6.1 liste les valeurs de  $v/n$  pour les réactions considérées dans le manuscrit :

Espèce formée	Réaction	v/n	
Ag <sub>2</sub> O	2Ag + 2OH <sup>-</sup> → Ag <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup>	1/2	(2-6.8)
AgO	Ag <sub>2</sub> O + 2OH <sup>-</sup> → 2AgO + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup>	1	(2-6.9)
AgCl	Ag + Cl <sup>-</sup> → AgCl + e <sup>-</sup>	1	(2-6.10)
Ag <sub>2</sub> S	2Ag + HS <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup> → Ag <sub>2</sub> S + H <sub>2</sub> O + 2e <sup>-</sup>	1/2	(2-6.11)

**Tableau A2-6.1 Réactions électrochimiques de formation des oxydes, chlorure et sulfure d'Ag et valeurs de v/n correspondantes (avec n nombre d'électrons échangés et v coefficient stœchiométrique de l'espèce formée).**

A partir de la charge totale et en tenant compte des masses molaires et des densités des espèces considérées ( $M_X$  et  $\rho_X$ , respectivement), l'épaisseur des couches formées peut être estimée. La Tableau 2-6.2 présente les masses molaires et les densités pour Ag, Ag<sub>2</sub>O, AgO, AgCl et Ag<sub>2</sub>S.

	Masse molaire $M_X$ (g.mol <sup>-1</sup> )	Densité $\rho_X$ (g.cm <sup>-3</sup> )
<b>Ag</b>	107,86	10,50
<b>Ag<sub>2</sub>O</b>	231,74	7,14
<b>AgO</b>	123,87	7,44
<b>AgCl</b>	143,32	5,56
<b>Ag<sub>2</sub>S</b>	247,80	7,32

**Tableau A2-6.2 Masses molaires et densités d'Ag, Ag<sub>2</sub>O, AgO, AgCl et Ag<sub>2</sub>S.**

Ainsi, en supposant une rugosité égale à 1, l'épaisseur de l'espèce X formée ( $d_X$ , exprimé en nm) est donnée par :

$$d_X = \frac{m_X}{\rho_X \cdot S} = \frac{M_X \times N_X}{\rho_X \times S} \quad (2-6.12)$$

A partir des Equations (2-6.5), (2-6-6) et (2-6.7), l'Equation (2-6.12) peut s'écrire :

$$d_X = \frac{M_X}{\rho_X S} \times \frac{v}{nF} \times \frac{A}{v_b} \times 10^7 \quad (2-6.13)$$

### Calcul des épaisseurs d'Ag<sub>2</sub>O et AgO

AgO formé lors du tracé du voltampérogramme de la Figure 2.12 au § 2.2.3.1 (deuxième cycle)

L'aire sous le pic anodique A3 est égale à 2,00.10<sup>-4</sup> A.V, si l'on soustrait la charge attribuée à l'oxydation d'H<sub>2</sub>O. Ainsi, l'épaisseur d'AgO formé (Réaction (2-6.9)) est calculée par application de l'Equation (2-6.13) :

$$d_{AgO} = \frac{123,87 \times 2,00 \cdot 10^{-4}}{7,44 \times 1,37 \times 96485 \times 5 \cdot 10^{-3}} \times 10^7 = 50 \text{ nm}$$

Ag<sub>2</sub>O formé lors du tracé du voltampérogramme de la Figure 2.12 au § 2.2.3.1 (deuxième cycle)

Pour calculer l'épaisseur d'Ag<sub>2</sub>O formé, l'aire sous le pic C2 a été considérée :

$A = 4,92 \cdot 10^{-4} \text{ A.V}$ . Ainsi, l'épaisseur totale d'Ag<sub>2</sub>O formé (Réaction (2-6.8)) est estimée par application de l'Equation (2-6.13) :

$$d_{\text{Ag}_2\text{O}} = \frac{231,74 \times 4,92 \cdot 10^{-4}}{7,14 \times 1,37 \times 2 \times 96485 \times 5 \cdot 10^{-3}} \times 10^7 = 121 \text{ nm}$$

### Calcul de l'épaisseur d'AgCl

AgCl formé lors du tracé du voltampérogramme de la Figure 2.18 au § 2.2.4 (deuxième cycle)

Pour calculer l'épaisseur d'AgCl formé, l'aire sous le pic A' a été considérée :  $A = 1,33 \cdot 10^{-4} \text{ A.V}$ . Ainsi, l'épaisseur totale d'AgCl formé (Réaction (2 -6.10)) est estimée par application de l'Equation (2-6.13) :

$$d_{\text{AgCl}} = \frac{143,32 \times 1,33 \cdot 10^{-4}}{5,56 \times 1,37 \times 96485 \times 5 \cdot 10^{-3}} \times 10^7 = 52 \text{ nm}$$

### Calcul de l'épaisseur d'Ag<sub>2</sub>S

Ag<sub>2</sub>S formé et Ag consommé lors du tracé du voltampérogramme de la Figure 4.1 au § 4.2.1 (Ag 360)

L'aire comprise entre le pic anodique et l'axe des abscisses (balayage aller et retour) a été considérée :  $A = 5,70 \cdot 10^{-5} \text{ A.V}$ . Ainsi, les épaisseurs d'Ag<sub>2</sub>S formé et d'Ag consommé (Réaction (2-6.11)) sont calculées par application de l'Equation (2-6.13) :

$$d_{\text{Ag}_2\text{S}} = \frac{247,80 \times 5,70 \cdot 10^{-5}}{7,32 \times 1,37 \times 2 \times 96485 \times 5 \cdot 10^{-3}} \times 10^7 = 15 \text{ nm}$$

$$d_{\text{Ag}} = \frac{107,86 \times 5,70 \cdot 10^{-5}}{10,50 \times 1,37 \times 96485 \times 5 \cdot 10^{-3}} \times 10^7 = 9 \text{ nm}$$

Ag<sub>2</sub>S formé et Ag consommé lors du tracé du voltampérogramme de la Figure 4.3 au § 4.2.3 ([HS] = 10 mM)

Le calcul est identique à celui présenté ci-dessus. L'aire comprise entre le pic anodique et l'axe des abscisses (balayage aller et retour) a été considérée :  $A = 5,97 \cdot 10^{-4} \text{ A.V}$ .

L'épaisseur d'Ag<sub>2</sub>S formé est égale à :  $d_{\text{Ag}_2\text{S}} = 153 \text{ nm}$ . L'épaisseur d'Ag consommé est égale à :  $d_{\text{Ag}} = 92 \text{ nm}$ .

### Annexe 3 Microscopie à effet tunnel *in situ* (STM *in situ*)

La microscopie à effet tunnel (Scanning Tunneling Microscopy) est une technique d'analyse de surface qui permet d'effectuer des mesures locales de structure et, accessoirement, de conductivité. Elle a été mise au point par Binnig G. et Rohrer H. [Binnig 1982], et a valu le Prix Nobel de Physique en 1986 à ses concepteurs.

Le principe de la microscopie à effet tunnel est basé sur un phénomène bien connu de la mécanique quantique : l'effet tunnel.

Effet tunnel

Lorsqu'une particule arrive sur une barrière de potentiel, elle peut soit être réfléchi, soit traverser la barrière. Du point de vue de la mécanique classique, lorsque son énergie est supérieure à la barrière de potentiel ( $\Phi$ ), elle franchira l'obstacle, alors que, dans le cas contraire, elle sera réfléchi. Mais, en physique quantique, la particule peut traverser la barrière de potentiel par effet tunnel même si son énergie est faible ( $> e\Phi$ ). Tout se passe comme si les électrons traversaient la barrière par un tunnel.

En effet, La probabilité de présence d'un électron de conduction en dehors du solide et à une distance  $z$  de la surface n'est pas nulle et elle égale à  $|\Psi|^2$ , exprimé par Équation (A3-1).

$$|\Psi|^2 = \left| Ae^{-\frac{2\pi\sqrt{2m_0e\Phi}}{h}z} \right|^2 = \left| Ae^{-\frac{2\pi}{\lambda}z} \right|^2 \quad (\text{A3-1})$$

Avec :

$A$  : Constante

$z$  : Distance électron-surface

$m_0$  : Masse de l'électron

$e\Phi$  : Travail de sortie ou énergie à fournir à l'électron pour l'extraire de la surface

$h$  : Constante de Planck

$\lambda$  : Longueur d'onde associée à l'électron d'énergie  $e\Phi$

La densité électronique à une distance  $z$  de la surface est proportionnelle à  $|\Psi|^2$ . Elle peut être exprimée en terme de courant tunnel ( $I_t$ ) qui est également proportionnel à  $|\Psi|^2$ . Le courant tunnel  $I_t$  est donné par l'Équation (A3-2) :

$$I_t = f(V_{Bias})e^{-\frac{4\pi\sqrt{2m_0e\Phi}s}{h}} \quad (\text{A3-2})$$

Avec :

$f(V_{Bias})$  : Fonction de la densité d'état dans les deux électrodes

$s$  : Distance entre la pointe et l'échantillon

L'Équation (A3-2) du courant tunnel peut être transformée en Équation (A3-3), en première approximation.

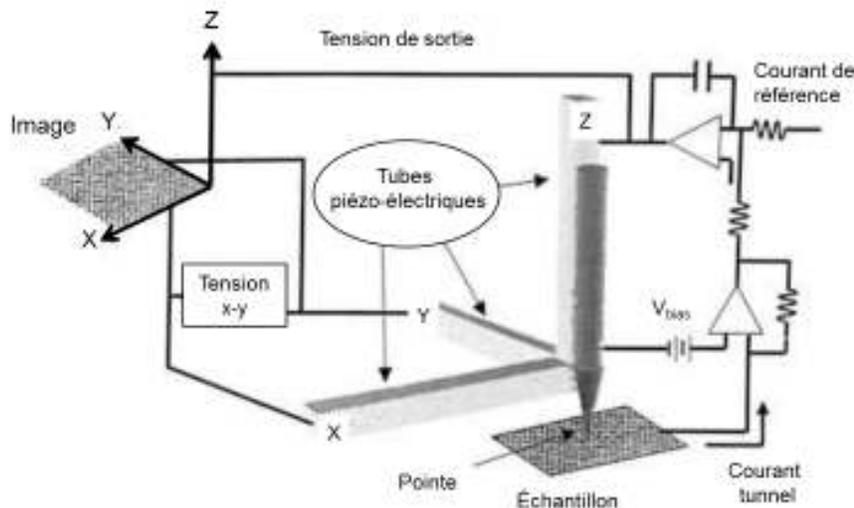
$$I_t \approx f(V_{Bias})e^{-1,025\sqrt{\Phi}s} \quad (\text{A3-3})$$

avec  $\Phi$  et  $V_{Bias}$  en Volts et  $s$  en Å.

La fonction  $f(V_{Bias})$  traduit le fait que le courant tunnel augmente quand la différence de potentiel pointe-échantillon ( $V_{Bias}$ ) augmente. La variation exponentielle du courant tunnel avec  $s$  confère une très grande sensibilité à la mesure.

### Principe de la microscopie à effet tunnel

La Figure A3-1 représente le schéma de fonctionnement d'un microscope à effet tunnel : une pointe conductrice dont l'extrémité est de dimension atomique, est amenée à très faible distance ( $\sim 1$  nm) de l'échantillon à analyser (uniquement pour des matériaux conducteurs ou semi-conducteurs). Lorsque l'on applique une différence de potentiel (de l'ordre du volt) entre la pointe et la surface de l'échantillon, on génère le passage d'un courant dit tunnel. Ce courant décroît exponentiellement avec la distance pointe-surface. La pointe est fixée à une céramique piézoélectrique qui permet de contrôler sa position horizontale et verticale selon les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$ . La technique permet d'observer les surfaces de manière locale avec une très haute résolution latérale et, en balayant la surface avec la pointe, d'obtenir des images topographiques à l'échelle nanométrique et atomique.



**Figure A3-1 Schéma du fonctionnement STM**

Deux modes de mesure peuvent être utilisés :

*Mode hauteur constante* : La distance entre la pointe et l'échantillon est fixe au cours du balayage. On enregistre, au cours de balayage, les variations du courant tunnel. Ce mode de fonctionnement est approprié uniquement pour l'étude de surface parfaitement plane au niveau atomique.

*Mode courant constant* : Un courant tunnel de référence est imposé et on mesure les variations de hauteurs (tension imposé sur la céramique piézo-électrique) permettant de garder ce courant constant. Ce mode de fonctionnement est le plus couramment utilisé.

Application de la microscopie à effet tunnel à un milieu liquide

La microscopie à effet tunnel en milieu liquide dans une cellule électrochimique permet de faire simultanément de l'électrochimie classique et de la microscopie à effet tunnel (Figure A3-2). Le

dispositif est constitué alors de quatre électrodes : l'électrode de travail constituée par la surface à analyser, l'électrode de référence permettant le contrôle du potentiel électrochimique, la contre-électrode permettent la mesure du courant électrochimique et la pointe STM. Il est nécessaire de lui adjoindre un bipotentiostat afin de pouvoir, indépendamment, polariser la surface par rapport à l'électrode de référence et la pointe par rapport à cette même référence.

Les pointes doivent être enduites d'un isolant sur toute leur longueur, excepté à leur toute extrémité, afin de réduire au maximum les courants faradiques de surface qui viennent s'additionner au courant tunnel et perturber les mesures microscopiques.

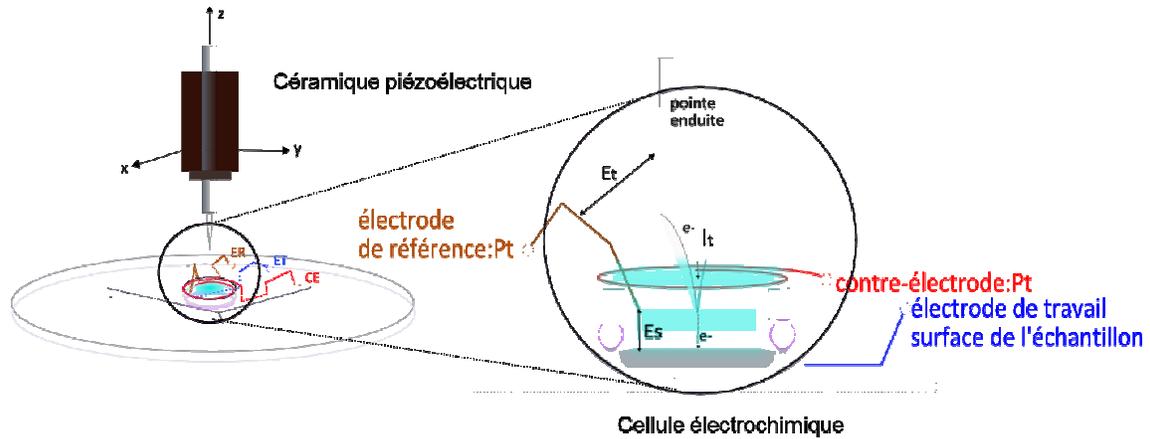


Figure A3-2 Schéma du montage EC-STM.

## Annexe 4 Microbalance à quartz électrochimique (EQCM)

### Principe de la microbalance à quartz

La microbalance à quartz est une technique permettant de suivre *in situ* et en temps réel de très faibles variations de masse (de l'ordre de quelques  $\text{ng}\cdot\text{cm}^{-2}$ ). Elle repose sur la piézoélectricité, phénomène qui traduit l'interdépendance entre les propriétés mécaniques et électriques de certains matériaux, comme le quartz. Ainsi, un cristal de quartz se polarise électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct) et, réciproquement, se déforme lorsqu'on lui applique un champ électrique (effet piézoélectrique inverse). Les transducteurs piézoélectriques, comme la microbalance à quartz, exploitent l'effet piézoélectrique inverse.

L'élément actif de la microbalance est un cristal de quartz de coupe AT. La coupe du quartz, par rapport à ses axes cristallographiques, caractérise son mode de vibration, son domaine de fréquence et sa sensibilité à la température. La coupe AT, dont le mode de vibration est le cisaillement d'épaisseur, est la coupe la plus stable dans le domaine de température où nous travaillons : 0-55°C. Ce quartz est recouvert de deux électrodes métalliques permettant d'établir un champ électrique alternatif au sein du cristal par l'intermédiaire d'un oscillateur dans lequel la lame de quartz est insérée. Sous l'action de ce champ électrique, le cristal de quartz se déforme et oscille à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Il est alors possible de détecter une variation de cette fréquence d'oscillation qui peut, par exemple, être due à une variation de la masse à la surface des électrodes. La sensibilité de cette méthode est conditionnée par l'épaisseur du quartz utilisé et donc par sa fréquence de résonance,  $f_0$  : plus un quartz est fin, plus sa fréquence de résonance est élevée et meilleur est sa sensibilité.

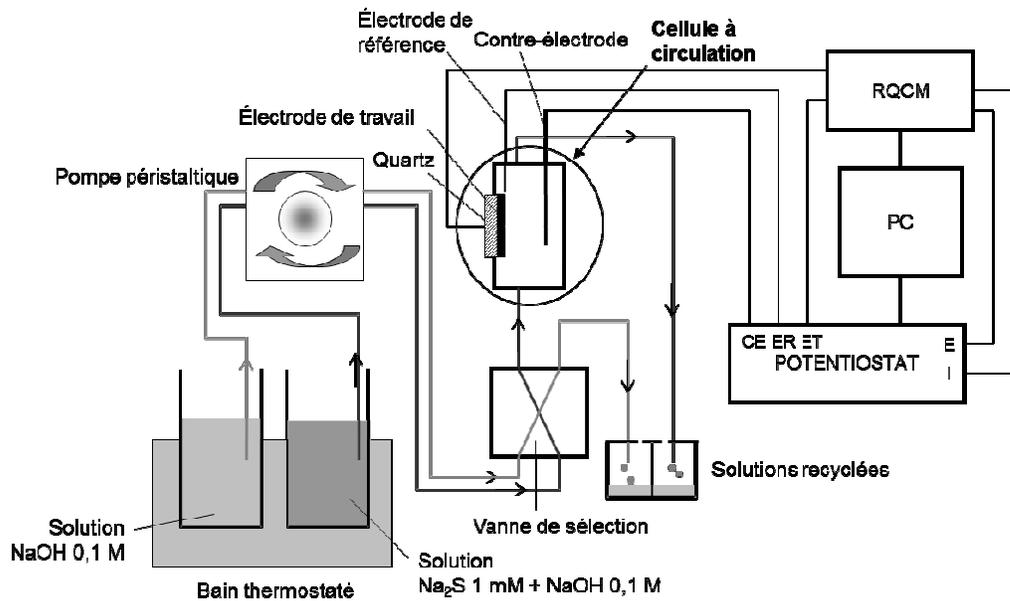
### Dispositif expérimental

#### *Montage expérimental global*

Une vue schématique du montage expérimental global est donné Figure A4.1. Deux solutions sont pompées simultanément et continûment à partir de deux flacons placés dans un bain thermostaté, grâce à l'utilisation d'une pompe péristaltique 12 galets et 2 canaux (Ismatec) placés en amont de la cellule à circulation. La vitesse de pompage a été ajustée à  $2,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  en vue de minimiser le bruit des signaux microbalance. Les deux solutions, transportées dans des tubes de 1,6 mm de diamètre interne, circulent à travers une vanne de sélection basse pression (Rheodyne 5011) qui permet de changer quasi instantanément la solution entrant dans la cellule à circulation tout en minimisant le mélange des solutions, sans création d'un gradient de pression mesurable. En aval de la vanne de sélection, une solution circule à travers la cellule tandis que l'autre est récupérée dans un flacon. Les influences successives de différentes solutions peuvent alors être étudiées en gardant le caractère *in situ* de la technique et en minimisant la perturbation des signaux enregistrés.

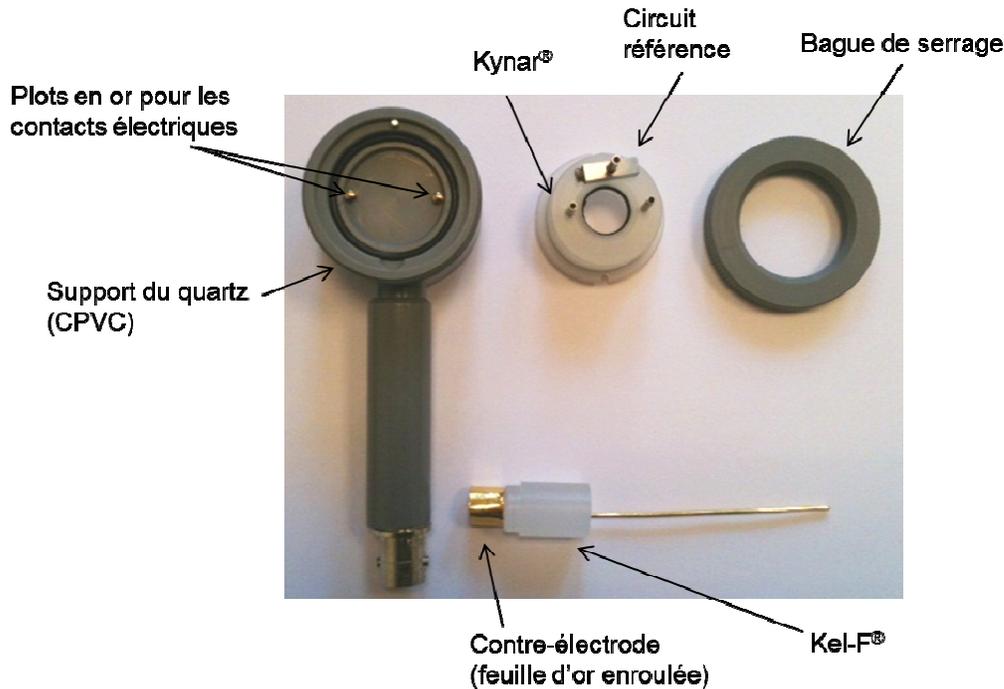
Les solutions étudiées ont été thermostatées à 20°C pendant 30 min avant le début de chaque expérience ainsi que pendant toute la durée de la manipulation. Contrairement aux travaux présentés par Frateur *et al.* [Frateur2007], les solutions n'ont pas été désaérées par un flux d'azote

pendant nos expériences.



**Figure A4-1 Montage expérimental global de la microbalance à quartz électrochimique couplée à une cellule à circulation.**

#### *Cellule à circulation*



**Figure A4-2 Cellule à circulation démontée.**

La cellule à circulation démontée est illustrée sur la Figure A4.2. Le cristal de quartz est placé sur son support en CPVC (modèle CHC-100 ; Maxtek-Inficon) qui présente deux plots en or assurant le contact électrique avec les électrodes en faces avant et arrière du quartz. La cellule en Kynar® est

ensuite installée sur le support du quartz à l'aide d'une bague de serrage. Le serrage de la bague se fait toujours de la même façon afin d'éviter des variations de fréquence et de résistance dues à des variations de pression exercées sur le quartz. En effet, plus on serre la bague, plus la résistance diminue et plus la fréquence augmente. Il est donc important de travailler à serrage constant. Afin d'insérer la contre-électrode dans la cellule, un capuchon en Kel-F® (PTFCE) a été usiné par nos soins ; un trou y a été percé pour la connexion électrique (fil d'or de 1 mm de diamètre soudé sur la feuille d'or ; prise de contact à l'aide d'une pince crocodile). L'étanchéité de la cellule est assurée par 2 joints toriques en Viton® placés sur la pièce en Kynar®. Afin de diminuer l'impédance du circuit de mesure du potentiel et d'améliorer les performances du système potentiostatique, un circuit électrique connectant l'électrode de référence au tube métallique du capillaire de Luggin à travers une faible capacité ( $0,1 \mu\text{F}$ ) est monté en dérivation sur le pont salin [Hermann1968].

La circulation de la solution à l'intérieur de la cellule est illustrée sur la Figure A4.3. La solution arrive perpendiculairement à l'électrode de travail, circule dans la cellule, quitte la cellule et est enfin dirigée vers un flaconnage de récupération. La cellule permet un renouvellement continu de la solution au contact de l'électrode de travail. Elle limite ainsi la formation de bulles sur le quartz, bulles qui perturbent grandement les signaux enregistrés.

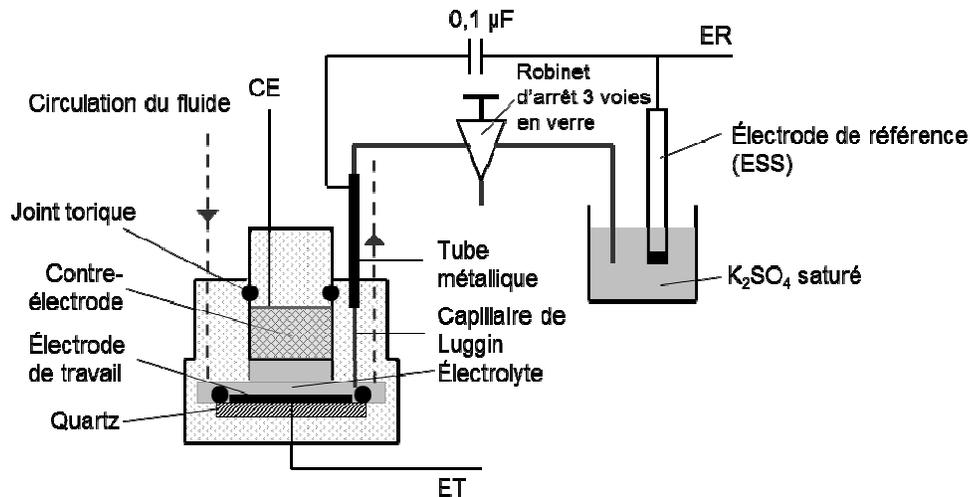


Figure A4-3 Coupe transverse schématique de la cellule à circulation.

## Références

## Références

### - A -

- [Abbott 1974] Abbott W.  
Effects of industrial air pollutants on electrical contact materials  
*IEEE Transactions on Parts, Hybrids, and Packaging*, 1974, 10(1), 24-27
- [Abd El Rehim 1998] Abd El Rehim S. S., Hassan H. H., Ibrahim M. A. M., Amin, M. A.  
Electrochemical Behaviour of a Silver Electrode in NaOH Solutions  
*Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 1998, 129(11), 1103-1117
- [Allen 1959] Allen R. L., Moore W. J.  
Diffusion of silver in silver sulfide  
*Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(2), 223-226
- [Aloisi 1997] Aloisi G. D., Cavallini M., Innocenti M., Foresti M. L., Pezzatini G., Guidelli R.  
In Situ STM and electrochemical investigation of sulfur oxidative underpotential deposition on Ag(111)  
*The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 5647(111), 4774-4780
- [Ando 1999] Ando E., Miyazaki M.  
Moisture degradation mechanism of silver-based low-emissivity coatings  
*Thin Solid Films*, 1999, 351(1-2), 308-312
- [Ando 2000] Ando E., Suzuki S., Aomine N., Miyazaki M., Tada M.  
Sputtered silver-based low-emissivity coatings with high moisture durability  
*Vacuum*, 2000, 59(2-3), 792-799

### - B -

- [Bennett 1969] Bennett H. E., Peck R. L., Burge D. K., Bennett J. M.  
Formation and growth of tarnish on evaporated silver films  
*Journal of Applied Physics*, 1969, 40(8), 3351-3360
- [Billard 2005] Billard Alain, Perry Frédéric  
Pulvérisation cathodique magnétron  
*Technique de l'ingénieur*, 2005, Référence M1654
- [Binnig 1982] Binnig G., Rohrer H., Gerber C., Weibel E.  
Surface studies by Scanning Tunneling Microscopy  
*Physical Review Letters*, 1982, 49(1), 57-61
- [Birss 1981] Birss V. I., Wright G. A.  
The kinetics of the anodic formation and reduction of phase silver sulfide films on silver in aqueous sulfide solutions  
*Electrochimica Acta*, 1981, 26(12), 1809-1817
- [Birss 1982] Birss V. I., Wright, G. A.  
The potentiodynamic formation and reduction of a silver sulfide monolayer on a silver electrode in aqueous sulfide solutions  
*Electrochimica Acta*, 1982, 27(1), 1-7

- [Birss 1987] Birss V. I., Smith C. K.  
The anodic behavior of silver in chloride solutions. I. The formation and reduction of thin silver chloride films  
*Electrochimica Acta*, 1987, 32(2), 259-268
- [Brunetti 2003] Brunetti V., Blum B., Salvarezza R. C., Arvia A. J.  
Comparative molecular resolution STM imaging of thiourea, ethylthiourea, and sulfur self-assembled adlayer structures on silver (111)  
*Langmuir*, 2003, 19(13), 5336-5343
- [Burststein 1980] Burststein G. T., Newman R. C.  
Anodic behaviour of scratched silver electrodes in alkaline solution  
*Electrochimica Acta*, 1980, 25(8), 1009-1013
- C -
- [Campbell 1997] Campbell C.T.  
Ultrathin metal films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties  
*Surface Science Reports*, 1997, 27(1-3), 1-111
- [Chapman 1980] Chapman B. N.  
*Glow discharge processes: sputtering and plasma etching*  
New York : John Wiley & Sons, 1980, 406 p.
- [Chatain 1988] Chatain D., Coudurier L., Eustathopoulos N.  
Wetting and interfacial bonding in ionocovalent oxide-liquid metal systems  
*Revue de Physique Appliquée (Paris)*, 1988, 23(6), 1055-1064
- [Chen 2007] Chen S.W., Bai C.Y., Jain C.C., Zhan C.J., Koo C.H.  
Durability of Indium Tin Oxide-Silver-Indium Tin Oxide Films against moisture investigated through the wettability of the top oxide layer  
*Materials Transactions*, 2007, 48(8), 2230-2234
- [Choi 1999] Choi K. H., Kim J. Y., Lee Y. S., Kim H. J.  
ITO/Ag/ITO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode  
*Thin Solid Films*, 1999, 341(1-2), 152-155
- [Chu 2006] Chu Chung-Tse, Fuqua Peter D., Barrie James D.  
Corrosion characterization of durable silver coatings by electrochemical impedance spectroscopy and accelerated environmental testing  
*Applied Optics*, 2006, 45(7), 1583-1593
- [Conyers 1999] Conyers J. L., White H. S.  
Electrochemical growth of Ag<sub>2</sub>S on Ag(111) electrodes. Coulometric and X-ray photoelectron spectroscopic analysis of the stepwise formation of the first and second monolayers of Ag<sub>2</sub>S  
*Journal Of Physical Chemistry B*, 1999, 103(11), 1960-1965
- [Cornet 1998] Cornet A., Deville J.-P.  
*Physique et Ingénierie des surfaces*  
EDP Sciences, collection Monographie de matérialogie, 1998, p.336

## Références

[Czanderna 1964] Czanderna A. W.  
The adsorption of oxygen on silver  
*Journal of Physical Chemistry*, 1964, 68(10), 2765-2771

### - D -

[Dirkse 1959] Dirkse T.P., De Vries D. B.  
The effect of continuously changing potential on the silver electrode in alkaline solutions  
*The Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(1), 107-110

[Doriot-Werlé 2006] Doriot-werlé M., Banakh O., Gay P., Matthey J., Steinmann P.  
Tarnishing resistance of silver–palladium thin films  
*Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(24), 6696-6701

[Droog 1979] Droog J. M. M., Alderliesten P. T., Bootsma G. A.  
Initial stages of anodic oxidation of silver in sodium hydroxide solution studied by potential sweep voltammetry and ellipsometry  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1979, 99(2), 173-186

[Droog 1980] Droog J. M. M., Huisman F.  
Electrochemical formation and reduction of silver oxides in alkaline media  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1980, 115, 211-224

[Durivault 2008] Durivault Jérôme  
*Etude des mécanismes de corrosion d'empilements de couches minces déposées par pulvérisation magnétron*  
95 p. Stage : Saint-Gobain Recherche/EPFL : 2008

### - E -

[Elechiguerra 2005] Elechiguerra J. L., Larios-Lopez L., Liu C., Garcia-Gutierrez D., Camacho-Bragado A., Yacaman M.J.  
Corrosion at the Nanoscale: The Case of Silver Nanowires and Nanoparticles  
*Chemistry of materials*, 2005, 17 (24), 6042–6052

### - F -

[Franeý 1985] Franeý J. P., Kammlott G. W., Graedel T. E.  
The corrosion of silver by atmospheric sulfurous gases  
*Corrosion Science*, 1985, 25(2), 133-143

[Frateur 2007] Frateur I., Lecoœur J., Zanna S., Olsson C., Landolt D., Marcus, P.  
Adsorption of BSA on passivated chromium studied by a flow-cell EQCM and XPS  
*Electrochimica Acta*, 2007, 52(27), 7660-7669

### - G -

[Garrells 1960] Garrells R.M.  
*Mineral equilibria at low temperature and pressure*  
New York : Harper, 1960, 254 p.

[Gavoille 2009] Gavoille J., Takadoum J., Martin N., Durand D.  
Wettability and surface forces measured by atomic force microscopy: the role of roughness *The European Physical Journal Applied Physics*, 2009, 48(1), 10504

[Giggenbach 1971] Giggenbach W.  
Optical spectra of highly alkaline sulfide solutions and the second dissociation constant of hydrogen sulfide  
*Inorganic Chemistry*, 1971, 10(7), 1333-1338.

[Gomez Becerra 1988] Gomez Becerra J., Salvarezza R. C., Arvia A. J.  
The role of a slow phase formation process in the growth of anodic silver oxide layers in alkaline solutions-I. Electroformation of Ag(I) oxide layer  
*Electrochimica Acta*, 1988, 33(10), 1431-1437

[Graedel 1985] Graedel T.E., Franey J.P., Gualtieri G.J., Kammlott G.W., Malm D.L.  
On the mechanism of silver and copper sulfidation by atmospheric H<sub>2</sub>S and OCS  
*Corrosion Science*, 1985, 25(12), 1163-1180

[Graedel 1992] Graedel T. E.  
Corrosion mechanisms for silver exposed to the atmosphere  
*Journal of The Electrochemical Society*, 1992, 139(7), 1963-1970

- H -

[Hahn 1917] Hahn F. L.  
Über den Verlauf der Reaktion zwischen Silber und Sulfid  
*Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1917, 99(1), 118-122

[Haque 1982] Haque C., Antler M.  
Atmospheric corrosion of clad palladium and palladium-silver alloys: film growth and contamination effects  
*Corrosion Science*, 1982, 22(10), 939-949

[Hatchett 1996a] Hatchett D. W., Gao X., Catron S. W., White H. S.  
Electrochemistry of Sulfur Adlayers on Ag(111). Evidence for a Concentration- and Potential-Dependent Surface-Phase Transition  
*The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(1), 331-338

[Hatchett 1996b] Hatchett D. W., White H. S.  
Electrochemistry of Sulfur Adlayers on the Low-Index Faces of Silver  
*The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(23), 9854-9859

[Hecht 1997] Hecht D., Strehblow H.-H.  
XPS investigations of the electrochemical double layer on silver in alkaline chloride solutions  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1997, 440, 211-217

[Heinz 1995] Heinz R., Rabe J.P.  
Scanning Tunneling Microscopy investigation of sulfide and alkanethiolate adlayers on Ag(111)  
*Langmuir*, 1995, 11(7), 506-511

## Références

- [Hepel 1989] Hepel M., Bruckenstein S., Tang G. C.  
The formation and electroreduction of silver sulfide films at a silver metal-electrode  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1989, 261(2B), 389-400
- [Hermann 1968] Hermann C.C., Perrault G.C., Pilla A.A.  
Dual reference electrode for electrochemical pulse studies  
*Analytical Chemistry*, 1968, 40, 1173-1174
- [Horvath 1964] Horvath J., Novak M.  
Potential/pH equilibrium diagrams of some Me-S-H<sub>2</sub>O ternary systems and their interpretation from the point of view of metallic corrosion  
*Corrosion Science*, 1964, 4(1-4), 159-178
- [Horvath 1965] Horvath J., Hackl L.  
Check of the potential/pH equilibrium diagrams of different metal-sulphur-water ternary systems by intermittent galvanostatic polarization method  
*Corrosion Science*, 1965, 5(8), 525-538
- [Horanyi 1986] Horanyi G., Vertes, G.  
Radiotracer study of the underpotential formation of a silver sulfide monolayer on silver electrodes in alkaline medium  
*Electrochimica Acta*, 1986, 31(12), 1663-1665
- [Hull 2002] Hull S., Keen D. A., Sivia D. S., Madden P. A., Wilson M.  
The high-temperature superionic behaviour of Ag<sub>2</sub>S  
*Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(1), L9-L17
- [Huong 1981] Nguyen Van Huong C., Parsons R., Marcus P., Montes S., Oudar J.  
Electrochemical behaviour of silver and gold single-crystal surfaces covered with a monolayer of adsorbed sulphur  
*Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1981, 119(1), 137-148
- J -
- [Johnson 1982] Johnson K.H., Pepper, S.V.  
Molecular-orbital model for metal-sapphire interfacial strength  
*Journal of Applied Physics*, 1982, 53(10), 6634-6637
- [Jovic 1999] Jovic B.M., Jovic V.D., Stafford G.R.  
Cyclic voltammetry on Ag(111) and Ag(100) faces in sodium hydroxide solutions  
*Electrochemistry Communications*, 1999, 1, 247-251.
- [Jung 2003] Jung Y. S., Choi Y. W., Lee H. C., Lee D. W.  
Effects of thermal treatment on the electrical and optical properties of silver-based indium tin oxide/metal/indium tin oxide structures  
*Thin Solid Films*, 2003, 440, 278-284

## Références

### - K -

- [Kanazawa 1985] Kanazawa K.K., Gordon J.G.  
The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with a liquid.  
*Analytica Chimica Acta*, 1985, 175, 99-105
- [Kapaklis 2006] Kapaklis V., Pouloupoulos P., Karoutsos V., Manouras Th., Politis C.  
Growth of thin Ag films produced by radio frequency magnetron sputtering  
*Thin Solid Films*, 2006, 510(1-2), 138-142
- [Kim 2003] Kim Young-Pil  
*Etude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable austénitique : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques*  
253 p. Thèse : Microstructure et comportement mécanique et macroscopique des matériaux-Génie des matériaux : Ecole doctorale Matériaux de Lyon : 2003
- [Kleber 2008] Kleber C., Hilfrich U., Schreiner, M.  
In situ QCM and TM-AFM investigations of the early stages of degradation of silver and copper surfaces  
*Applied Surface Science*, 2007, 253(7), 3712-3721
- [Kunze 2003] Kunze J., Maurice V., Klein L. H., Strehblow H. H., Marcus P.  
In situ STM study of the effect of chlorides on the initial stages of anodic oxidation of Cu(111) in alkaline solutions  
*Electrochimica Acta*, 2003, 48(9), 1157-1167
- [Kunze 2004] Kunze J., Strehblow H.-H., Staikov G.  
In situ STM study of the initial stages of electrochemical oxide formation at the Ag(111)/0.1 M NaOH(aq) interface  
*Electrochemistry Communications*, 2004, 6(2), 132-137

### - L -

- [Landolt-Börnstein 1969] Landolt H.H, Börnstein R.  
*Zahlenwerte und Funktionen*  
6. Aufl. Teil 5a, Springer Verlag, Berlin, 1969, p.611, Teil 7 II, 1960, p. 257
- [Landolt 1997] Landolt Dieter  
*Corrosion et chimie des surfaces des métaux, Traité des matériaux 12*  
Lausanne : Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997, 552 p.
- [Lazarri 2001] Lazarri R., Jupille, J.  
Silver layers on oxide surfaces: morphology and optical properties.  
*Surface Science*, 2001, 482-485, 823-828
- [Lopez Teijelo 1984] Teijelo M. L., Vilche J. R., Arvia A. J.  
The electroformation and electroreduction of anodic films formed on silver in 0.1 M sodium hydroxide in the potential range of the Ag/Ag<sub>2</sub>O couple  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1984, 162(1-2), 207-224

- [Li 2006] Li W, Li D.Y.  
Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior  
*Acta Materialia*, 2006, 54(2), 445-452
- [Licht 1991] Licht S., Longo K., Peramunage D., Forouzan F.  
Conductometric analysis of the second acid dissociation constant of H<sub>2</sub>S in highly concentrated aqueous media  
*Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1991, 318(1-2), 111-129
- [Lide 1994] Lide David R.  
*Handbook of Chemistry and Physics*, 75<sup>th</sup> edition  
Florida : CRC Press, 1994, 2608 p.
- [Lilienfield 1930] Lilienfield S., White C. E.  
A study of the reaction between hydrogen sulphide and silver  
*Journal of the American Chemical Society*, 1930, 52(3), 885-892
- M -
- [Marconnet 2007] Marconnet Cyril  
*Influence de l'adhésion et de l'activité enzymatique du biofilm sur le comportement électrochimique des aciers inoxydables immergés en eaux de rivière*  
326 p. Thèse : Electrochimie-Biocorrosion : Ecole Centrale Paris : 2007.
- [Marinkovic 1999] Marinkovic N.S., Marinkovic J.S., Adzic R.R.  
In situ infrared spectroscopic investigations of sulfate adsorption at the Ag(111) electrode surface  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1999, 467(1-2), 291-298
- [Martin 1991] Martin S.J., Granstaff V.E., Frye G.C.  
Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading  
*Analytical Chemistry*, 1991, 63, 2272-2281
- [Martin 1993] Martin S.J., Frye G.C., Ricco A.J., Senturia S.D.  
Effect of surface roughness on the response of the thickness-shear mode resonators in liquid  
*Analytical Chemistry*, 1991, 65, 2910-2922
- [Martin 2000] Martin S.J., Bandey H.L., Cernosek R.W., Hillman A.R., Brown M.J.  
Equivalent circuit model for the thickness-shear mode resonator with a viscoelastic film resonance  
*Analytical Chemistry*, 2000, 72, 141-149
- [Maurice 2005] Maurice V., Marcus P.  
Scanning Tunneling Microscopy (STM) and Atomic Force Microscopy (AFM), p. 133-168  
*Analytical Methods for Corrosion Science and Engineering*  
Eds. Marcus P., Mansfeld F., CRC/Taylor & Francis, NY., 2005, 776 p.
- [Maurice 2007] Maurice V., Klein L. H., Strehblow H. H., Marcus P.  
*In Situ* STM study of the surface structure, dissolution, and early stages of electrochemical oxidation of the Ag(111) electrode  
*The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(44), 16351-16361

## Références

[Meyer 1983] Meyer B., Ward K., Koshlap K., Peter L.  
Second dissociation constant of hydrogen sulfide  
*Inorganic Chemistry*, 1983, 22(16), 2345-2346

[Movchan 1969] Movchan B. A., Demchishin A. V.  
Investigation of the structure and properties of thick vacuum-deposited films of nickel, titanium, tungsten, alumina and zirconium dioxide  
*Fizika Metallov I Metallovedenie*, 1969, 28(4), 653-660

[Myers 1986] Myers R.J.  
The new low value for the second dissociation constant for H<sub>2</sub>S: its history, its best value, and its impact on the teaching of sulfide equilibria  
*Journal of Chemical Education*, 1986, 63(8), 687

### - N -

[Nadel 1987] Nadel S. J.  
Durability of Ag based low-emissivity coatings  
*Journal Vacuum Science Technology A*, 1987, 5(4), 2709-2713

[Nicholas 1980] Nicholas M.G., Valentine, T.M., Waite, M.J.  
The wetting of alumina by copper alloyed with titanium and other elements  
*Journal of materials science*, 1980, 15, 2197-2206

### - O -

[Ohachi 1974] Ohachi T., Yamamoto T., Taniguchi I.  
The single crystal growth of  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S and  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Se controlled by the diffusion of silver atoms at the solid/vapour interface  
*Journal of Crystal Growth*, 1974, 24-25, 576-580

### - P -

[Park 1986] Park H.S., Day D.E.  
Corrosion of evaporated Ag films on glass by saturated water vapor  
*Solar Energy Material*, 1986, 13(5), 351-365

[Paulasto 1998] Paulasto M., Kivilahti J.  
Metallurgical reactions controlling the brazing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Ag-Cu-Ti filler alloys  
*Journal of materials research*, 1998, 13(2), 343-352

[Payet 2009] Payet Vincent  
*Bioadhésion sur surfaces métalliques modèles de biomatériaux à usage médical: influence de protéine sur le comportement de cellules du tissu osseux*  
198 p. Thèse : Chimie physique et chimie analytique : Paris VI : 2009.

[Philipp 2011] Philipp Martin  
*Electrical transport and scattering mechanisms in thin silver films for thermally insulating glazing*  
143 p. Thèse : Physique : Paris VI : 2011.

## Références

- [Polop 2007] Polop C., Rosiepen C., Bleikamp S., Drese R., Mayer J., Dimyati A., Michely T.  
The STM view of the initial stages of polycrystalline Ag film formation  
*New Journal of Physics*, 2007, 9(3), 74
- [Pope 1968] Pope D., Gibbens H. R., Moss R. L.  
The tarnishing of Ag at naturally-occurring H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> levels  
*Corrosion Science*, 1968, 8, 883-887
- [Poulopoulos 1999] Poulopoulos P., Lindner J., Farle M., Baberschke K.  
Changes of magnetic anisotropy due to roughness: a quantitative scanning tunneling microscopy study on Ni/Cu(001)  
*Surface Science*, 1999, 437(3), 277-284
- [Power 1981] Power G. P., Ritchie I. M., Wylie, M. T.  
The electrochemistry of silver in sulphide and tetrasulphide solutions  
*Electrochimica Acta*, 1981, 26(11), 1633-1638
- R -
- [Rao 1976] Rao C.N.R., Pisharody K.P.R.  
Transition metal sulfides  
*Progress in Solid State Chemistry*, 1976, 10(4), 207-270
- [Reichelt 1988] Reichelt K.  
Nucleation and growth of thin films  
*Vacuum*, 1988, 38(12), 1083-1099
- [Reye 1980] Reye H.  
Phase-Diagram Ag-S  
*Zeitschrift fur Physikalische Chemie-Wiesbaden*, 1980, 119(2), 251-254
- [Rice 1981] Rice D. W.  
Atmospheric corrosion of copper and silver  
*Journal of The Electrochemical Society*, 1981, 128(2), 275-284
- [Romand1987] Romand M., Roubin M., Deloume J. P.  
ESCA studies of some copper and silver selenides  
*Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1978, 13, 229-242
- [Ross 1990] Ross, R. C.  
Observations on humidity-induced degradation of Ag-based low-emissivity films  
*Solar Energy Materials*, 1990, 21(1), 25-42
- [Rovida 1981] Rovida G., Pratesi F.  
Sulfur overlayers on the low-index faces of silver  
*Surface Science*, 1981, 104(2-3), 609-624

- [Salvadori 2003] Salvadori M.C., Melo L.L., Cattani M., Monteiro O.R., Brown I.G.  
Measurement of critical exponents of platinum thin films  
*Surface Review and Letters*, 2003, 10(1), 1-5
- [Sauerbrey 1959] Sauerbrey Günter  
Verwendung von Schwingquarzen zur wägung dünner schichten und zur mikrowägung  
*Zeitschrift für Physik*, 1959, 155(2), 206-222
- [Scaini 1995] Scaini M.J., Bancroft, G.M., Lorimer J.M., Maddox L.M.  
The interaction of aqueous silver species with sulphur-containing minerals as studied by XPS, AES, SEM, and electrochemistry  
*Geochimica et Cosmochimica*, 1995, 59(13), 2733-2747
- [Schmalzried 1979] Schmalzried H., Reye H.  
Role of phase boundaries in heterogeneous solid-state reactions. 3. Experimental study with Ag<sub>2</sub>S  
*Physical Chemistry Chemical Physics*, 1979, 83(1), 53-59
- [Schmalzried 1980] Schmalzried H.  
Ag<sub>2</sub>S-The physical chemistiry of an inorganic material  
*Progress in Solid State Chemistry*, 1980, 13, 119-157
- [Schumacher 1985] Schumacher R., Borges G., Kanazawa K.K.  
The quartz microbalance: a sensitive tool to probe surface reconstructions on gold electrodes in liquid  
*Surface Science Letters*, 1985, 163(1), L621-626
- [Schumacher 1987] Schumacher R., Gordon J.G., Melroy O.  
Observation of morphological relaxation of copper and silver electrodes in solution using a quartz microbalance  
*Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1987, 216(1-2), 127-135
- [Schumacher 1990] Schumacher R.  
The Quartz Microbalance: A nouvel approach to th in-situ investigation of interfacial phenomena at the solid/liquid junction [New Analytical Methods (40)]  
*Angewandte Chemie International Edition in English*, 1990, 29(4), 329-343
- [Schwaha 1979] Schwaha K., Spencer N. D., Lambert R. M.  
A single crystal study of the initial stages of silver sulphidation: the chemisorption and reactivity of molecular sulphur (S<sub>2</sub>) on Ag (111)  
*Surface Science*, 1979, 81, 273-284
- [Scofield 1976] Scofield J. H.  
Hartree-Slater subshell photoionization cross sections at 1254 and 1486 eV  
*Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1976, 8, 129-137
- [Sharma 1978] Sharma S. P.  
Atmospheric corrosion of silver, copper, and nickel-environmental test  
*Journal of the Electrochemical Society*, 1978, 125(12), 2005

## Références

[Shimizu 1981] Shimizu K., Aoki, K., Osteryoung R.A.  
Electrochemical behaviour of sulphide at the silver rotating disc electrode. Part I. Polarization behavior of silver sulphide films  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1981, 129, 159-169

[Schweizer 2003] Schweizer M., Kolb D. M.  
First observation of an ordered sulfate adlayer on Ag single crystal electrodes  
*Surface Science*, 2003, 544(1), 93-102

### - T -

[Taleb 2011] Taleb A., Stafiej J.  
Numerical simulation of the effect of grain size on corrosion processes: Surface roughness oscillation and cluster detachment  
*Corrosion science*, 2011, 53(8), 2508-2513

[Thornton 1974] Thornton John A.  
Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings  
*Journal of Vacuum Science Technology*, 1974, 11(4), 666-670

[Tilak 1972] Tilak B.V., Kozlowsk H.A., Conway B.E., Perkins R.S.  
Impedance and formation characteristics of electrolytically generated silver oxides. I. Formation and reduction of surface oxides and role of dissolution processes  
*Electrochimica Acta*, 1972, 17(8), 1447-1469

### - U -

[Uhlig 1985] Uhlig H. H., Revie R. W.  
*Corrosion and Corrosion Control*, third edition  
New York : John Wiley & Sons, 1985, 441 p.

### - V -

[Veniere 2008] Venière Henri  
Etude de la croissance de l'argent sur du verre par réflectométrie différentielle  
40 p. Stage : SVI Saint-Gobain Recherche/UTT : 2008

[Volpe 1989] Volpe L., Peterson P. J.  
The atmospheric sulfidation of silver in a tubular corrosion reactor  
*Corrosion Science*, 1989, 29(10), 1179-1196

### - W -

[Wagner 1953] Wagner C.  
Investigations on Silver Sulfide  
*The Journal of Chemical Physics*, 1953, 21(10), 1819-1827

## Références

[Warren 1984] Warren G. W., Drouven B., Price D. W.  
Relationships between the Pourbaix Diagram for Ag-S-H<sub>2</sub>O and electrochemical oxidation and reduction of Ag<sub>2</sub>S  
*Metallurgical Transaction B*, 1984, 15B, 235-242

[Williams 2003] Williams K. R.  
2003 Etch Rates for Micromachining Processing-Part II  
*Journal of microelectromechanical systems*, 2003, 12(6), 761-778

[Window 2010] Window A. J., Hentz A., Sheppard D. C., Parkinson G. S., Woodruff D. P., Noakes T. C. Q., Bailey P.  
Silver sulphide growth on Ag(111): A medium energy ion scattering study  
*Surface Science*, 2010, 604(15-16), 1254-1260

[Wolfe 1995] Wolfe J. D., Laird R. E., Carniglia C. K., Lehan J. P.  
*Durable silver-based antireflection coatings and enhanced mirrors*  
Technical Digest, Topical Meeting on Optical Interference Coatings (Optical Society of America), 1995, 115-117

[Woodruff 2008] Woodruff D.P.  
The interface structure of n-alkylthiolate self-assembled monolayers on coinage metal surfaces  
*Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, 10, 7211-7221

- Y -

[Yu 2007] Yu M., Woodruff D. P., Satterley C. J., Jones R. G., Dhanak V. R.  
Structural investigation of the interaction of molecular sulfur with Ag(111)  
*Journal Of Physical Chemistry C*, 2007, 111(7), 3152-3162

- Z -

[Zhang 1997] Zhang Z., Lagally, M.G.  
Atomistic processes in the early stages of thin-film growth  
*Science*, 1997, 276, 377-383

## Mécanismes de corrosion des couches minces d'argent en milieu sulfuré

**Résumé :** Les couches minces d'argent (10 nm d'épaisseur) sont largement utilisées dans l'industrie verrière pour leur performance dans l'isolation thermique des bâtiments. Cependant, elles sont sensibles à la corrosion pendant le transport et le stockage. L'objectif de la thèse est de mieux comprendre les mécanismes de sulfuration de ces couches, en solution aqueuse sulfurée, avec un système modèle Ag/Ti/SiO<sub>2</sub> préparé par PVD. Le comportement électrochimique, les modifications structurales superficielles, les aspects cinétiques et la chimie de surface ont été étudiés aux échelles macroscopique et atomique. Un comportement électrochimique similaire à celui observé pour des couches épaisses est démontré. Le mécanisme d'adsorption 2D du soufre sur monocristal Ag(111) dans Na<sub>2</sub>S 1 mM + NaOH 0,1 M a été étudié par EC-STM. Les surstructures (2√3 × 2√3)R.30°, (√3 × √3)R.30° et (√7 × √7)R.19° du soufre adsorbé sont formées successivement, avec l'augmentation du potentiel, jusqu'à la saturation de la surface. Les bords de marches seraient des sites de réaction privilégiés et, en extrapolant à une couche polycristalline orientée préférentiellement (111), ce sont les joints de grains qui joueraient ce rôle. La cinétique de formation spontanée du sulfure d'argent au potentiel de circuit ouvert (OCP) a été suivie *in situ* par EQCM. La vitesse moyenne de croissance d'Ag<sub>2</sub>S est estimée à 750 ng.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>. La formation d'Ag<sub>2</sub>S en îlots 3D est mise en évidence : le taux de recouvrement du soufre augmente jusqu'à environ 85%, tandis que les îlots croissent en hauteur. La sulfuration augmente la rugosité de surface et détruit la structure stratifiée de l'empilement initial.

**Mots clés :** argent ; couche mince ; sulfuration ; adsorption ; voltammétrie cyclique ; EC-STM ; EQCM ; XPS ; ToF-SIMS.

## Corrosion mechanisms of silver thin films in sulphide environment

**Abstract:** Silver thin films (10 nm of thickness) are widely used in the glass industry for their high performance for thermal insulation of buildings. However, they are prone to deteriorate due to corrosion during the transport and storage. The aim of this thesis is to better understand the sulphidation mechanisms of silver thin films, in HS<sup>-</sup> containing aqueous solutions, with a model system Ag/Ti/SiO<sub>2</sub>, prepared by PVD. Electrochemical behavior, surface structure modifications, kinetics aspects and surface chemistry were investigated at macroscopic and atomic scales. An electrochemical behavior which is similar to that of thicker films has been observed. The mechanism of 2D sulphur adsorption on a single crystal Ag(111) in 1 mM Na<sub>2</sub>S + 0.1 M NaOH has been explored by EC-STM. (2√3 × 2√3)R.30°, (√3 × √3)R.30° and (√7 × √7)R.19° superstructures are formed with potential-driven increasing uptake of sulphur up to saturation. The terraces edges (steps) appear as preferential reaction sites, and by extrapolating to polycrystalline films preferentially oriented (111), grain boundaries could play this role. The kinetics of the spontaneous formation of silver sulphide at open circuit potential (OCP) has been followed *in situ* by EQCM. The average growth rate of Ag<sub>2</sub>S is estimated to be 750 ng.cm<sup>-2</sup>.min<sup>-1</sup>. The formation of 3D sulphide islands has been demonstrated: the surface coverage of sulphur increase until around 85%, while the islands grow in height. The sulphidation increases the surface roughness and destroys the initial stratified structure of the stack.

**Key words:** silver; thin film; sulphidation; adsorption; cyclic voltammetry; EC-STM; EQCM; XPS; ToF-SIMS.

Laboratoire de Physico-Chimie des Surfaces – UMR 7045 CNRS-Chimie ParisTech

11, rue Pierre et Marie Curie - F - 75231 Paris Cedex 05

Tél : +33 1 44 27 67 38 – Fax : +33 1 46 34 07 53

<http://www.chimie-paristech.fr/labs/LPCS/index.html>