



HAL
open science

Elaboration et caractérisations physico-chimiques de couches minces de carbone amorphe azoté a-CN_x pour applications électrochimiques

Anass Lagrini

► **To cite this version:**

Anass Lagrini. Elaboration et caractérisations physico-chimiques de couches minces de carbone amorphe azoté a-CN_x pour applications électrochimiques. Chimie. Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, 2005. Français. NNT : 2005PAO66600 . tel-01590454

HAL Id: tel-01590454

<https://theses.hal.science/tel-01590454>

Submitted on 19 Sep 2017

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 & MARIE CURIE**

*Spécialité : Chimie Physique et Chimie Analytique
Option : Electrochimie*

Présentée par

M. Anass LAGRINI

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE & MARIE CURIE

Sujet :

**Elaboration et caractérisations physico-chimiques de
couches minces de carbone amorphe azoté a-CN_x pour
applications électrochimiques**

Soutenue le 08 décembre 2005, devant le jury composé de :

M. D. Devilliers, Professeur, Université Pierre & Marie Curie, Paris	Président
M. A. Savall, Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse	Rapporteur
M. A. Catherinot, Professeur, Université de Limoges, Limoges	Rapporteur
M. M. Benlahsen, Professeur, Université de Picardie, Amiens	Examineur
M. C. Deslouis, Directeur de recherche, CNRS, Paris	Directeur de thèse
M. H. Cachet, Directeur de recherche, CNRS, Paris	Directeur de thèse

Remerciements

Je tiens dans un premier temps à remercier les directeurs successifs du Laboratoire Interfaces et Système Electrochimique (LISE) UPR 15 du CNRS, Michel Keddam puis Claude Deslouis, de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire pour y effectuer mon stage de DEA et les trois années de thèse.

Je remercie Messieurs André Savall et Alain Catherinot d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail de thèse, ainsi que Messieurs Didier Devilliers et Mohamed Benlahsen d'avoir accepté de l'examiner.

Je remercie très vivement Messieurs Hubert Cachet et Claude Deslouis, mes co-directeurs de thèse, pour m'avoir encadré et guidé durant mon stage de DEA et mes trois années de thèse. Merci pour la liberté qu'ils m'ont laissé, ainsi que la confiance dont ils ont toujours fait preuve à mon égard. Merci de m'avoir fait voyager, que ce soit par le biais de congrès enrichissants ou de collaborations fructueuses.

Ce travail est le fruit d'une forte collaboration scientifique avec le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) d'Amiens. J'exprime ma reconnaissance à Mohamed Benlahsen pour m'avoir fait découvrir la physique des couches minces de carbone.

Je tiens à remercier les nombreux chercheurs avec qui j'ai eu la chance de collaborer au cours de ce travail :

Vincent Vivier (LISE) pour m'avoir initié à la microscopie électrochimique à balayage avec rigueur et bonne volonté.

Catherine Debiemme-Chouvy (LISE) pour l'intérêt qu'elle a porté sur l'ensemble du travail de thèse et pour les mesures XPS et AFM.

Stéphane Charvet (LPMC) pour son investissement dans la collaboration LISE-LPMC et pour les caractérisations microstructurales.

Olivier Durant-Drouhin d'avoir partagé son savoir sur les dépôts par plasma et avec qui j'ai passé des moments agréables à Amiens.

Je tiens également à remercier les membres du LPMC pour leur accueil lors de mes séjours à Amiens.

Le LISE est un laboratoire où il a été très agréable de travailler pendant quatre ans. Je tiens à remercier l'ensemble de ces membres.

Bien sur, je n'oublie pas le facteur essentiel de la réussite de ces trois années de thèse, les collègues non permanents du LISE (thésards, Stagiaires...) dont certains sont devenus de véritables amis. Une mention spéciale à Anne, Sanae et Pénélope avec qui j'ai passé des moments agréables à l'intérieur comme à l'extérieur du laboratoire.

Enfin, je voudrais remercier spécialement toute ma famille en France et au Maroc (qui m'a toujours soutenu malgré la distance).

Que les oubliés me pardonnent !

A toute ma famille, je dédie cette thèse

SOMMAIRE

Introduction.....	6
Chapitre I : Propriétés générales du carbone et méthodes de synthèse des films minces à base du carbone.....	11
I. Propriétés générales du carbone.....	12
I.1. Structure électronique de l'atome du carbone.....	12
I.2. Formes cristallines et amorphes des carbones.....	13
<i>a- Formes cristallines.....</i>	13
<i>b- Formes amorphes.....</i>	15
I.3. Le carbone dopé à l'azote.....	17
<i>a- Les liaisons de l'azote dans le carbone azoté.....</i>	17
<i>b- Structures amorphes du carbone azoté.....</i>	18
<i>c- Structures cristallines du carbone azoté.....</i>	18
II. Différentes méthodes de synthèse du carbone azoté.....	19
II.1. Dépôt par PVD (dépôt physique en phase vapeur).....	19
II.2. Dépôt par CVD (dépôt chimique en phase vapeur) assisté plasma.....	20
II.3. Dépôt par faisceaux d'ions (Ion-beam deposition).....	21
II.4. Dépôt par photoablation laser (PLD or pulsed laser deposition).....	21
III. Conclusion.....	21
IV. Bibliographie.....	23
Chapitre II : Electrochimie des couches minces à base de carbone.....	25
I. Electrochimie des couches minces de diamant dopé.....	26

I. 1. Elaboration des couches minces de diamant dopé.....	27
I. 2. Dopage par du bore.....	27
I. 3. Dopage à l'azote.....	30
I. 4. Microstructure du diamant dopé.....	31
I. 4. Traitement de la surface.....	32
II. Electrochimie des couches minces carbonées amorphes.....	33
II. 1. Couche mince de carbone amorphe azoté et hydrogéné.....	33
II. 2. Couche mince de carbone amorphe azoté.....	35
III. Autres formes de matériaux carbonés.....	35
IV. Exemples d'applications.....	36
IV. 1. Détection et dépollution par oxydation électrochimique.....	36
IV. 2. Réduction des nitrates et récupération de métaux.....	37
V. Conclusion.....	38
VI. Bibliographie.....	39

Chapitre III : Méthodes de caractérisation des couches minces et conditions expérimentales..... 42

I. Spectroscopie infrarouge.....	43
I. 1. Principe de la mesure.....	43
I. 2. Appareillage.....	45
II. Spectroscopie Raman.....	46
II. 1. Principe de la mesure.....	46
II. 2. Appareillage.....	47
III. Spectroscopie de photoélectron X (XPS)	47
III. 1. Principe de la mesure.....	47
III. 2. Appareillage.....	49
IV. Microscope à force atomique AFM.....	49

IV. 1. Principe de la mesure.....	49
IV. 2. Appareillage.....	50
V. Profilométrie.....	51
V. 1. Principe de la mesure.....	51
V. 2. Appareillage.....	51
VI. Impédance électrochimique.....	51
VI. 1. Principe de la mesure.....	51
VI. 2. Représentation.....	53
VI. 3. Caractéristiques générales de l'impédance ac de l'interface métal/électrolyte.....	54
VI. 3. Appareillage.....	56
VII. Voltamétrie cyclique.....	56
VII. 1. Principe de la mesure.....	56
VII. 3. Appareillage.....	58
VIII. Electrode à disque tournant.....	59
IX. Microscope électrochimique à balayage (SECM).....	60
IX. 1. Principe de la technique.....	60
IX. 2. Applications du SECM.....	61
<i>a- Courbes d'approche – mode "feedback"</i>	61
<i>b- Imagerie</i>	62
IX. 3. Appareillage.....	93
X. Préparation des électrodes.....	64
X. 1. Nettoyage chimique des électrodes.....	64
X. 2. Réalisation de l'électrode de travail.....	64
X. 3. Assemblage de l'électrode de travail.....	65
X. 4. Electrode de référence.....	65
X. 5. Contre électrode.....	66
X. 6. Cellule électrochimique.....	66
XI. Bibliographie.....	67

**Chapitre IV. Elaboration et caractérisations microstructurales
des couches minces de carbone amorphe azoté.....68**

I. La pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron.....	69
I. 1. Principe général.....	69
I. 2. Le plasma.....	70
I. 3. Excitation continue et radiofréquence.....	71
I. 4. Cathode magnétron.....	74
I. 5. Condition de dépôt des couches minces de carbone amorphe azoté.....	75
<i>a- Préparation des substrats.....</i>	<i>75</i>
<i>b- Conditions de dépôt.....</i>	<i>76</i>
II. Caractérisations microstructurales des couches a-CN_x.....	77
II. 1. Microscopie à force atomique AFM.....	77
II. 2. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	80
<i>(i) Quantité d'azote incorporée en surface.....</i>	<i>81</i>
II. 3. Absorption infrarouge IR.....	83
<i>(i) L'influence du pourcentage d'azote dans le film.....</i>	<i>80</i>
II. 4. Raman.....	86
<i>a- Généralités.....</i>	<i>87</i>
<i>b- Résultats.....</i>	<i>87</i>
II. 5. Conductivité.....	89
III. Conclusion.....	90
IV. Bibliographie.....	92

**Chapitre V Propriétés électrochimiques des électrodes de carbone
amorphe azoté..... 93**

I. L'activation électrochimique des électrodes a-CN_x.....	94
I. 1. Voltamétrie cyclique.....	94

I. 2. Prétraitement électrochimique.....	96
I. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	98
I. 4. Microscope à force atomique AFM.....	103
I. 5. Microscope électrochimique à balayage (SECM).....	103
I. 6. Spectroscopie de photoélectron X (XPS).....	109
II. Influence du pourcentage d'azote dans a-CN_x.....	112
III. Propriétés électrochimiques des électrodes a-CN_x.....	114
III. 1. Domaine de stabilité en milieu aqueux.....	114
III. 2. Stabilité des électrodes a-CN _x	117
III. 3. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode de travail.....	119
III. 4. Caractérisation par la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique....	123
(i) Estimation de la vitesse de réaction.....	126
(ii) Influence du substrat.....	128
IV. Conclusion.....	129
V. Bibliographie.....	130
Chapitre VI : Applications électrochimiques.....	131
I. Réduction des nitrates.....	132
I.1 Effet de la présence d'oxygène.....	134
I. 2. L'effet du cation.....	135
II. Détection des métaux lourds.....	139
III. Conclusion.....	141
IV. Bibliographie.....	141
Conclusion.....	143

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le diamant est un matériau transparent, dur et réfractaire, connu depuis bien longtemps comme pierre précieuse. Il est constitué d'atomes de carbone arrangés de manière ordonnée. Chaque atome de carbone se caractérise par une hybridation sp^3 , conduisant à quatre liaisons covalentes fortes, équivalentes, formant un tétraèdre régulier. L'intérêt du diamant réside dans l'accumulation de ses propriétés exceptionnelles, parmi lesquelles on peut citer en particulier les propriétés mécaniques, optiques et électroniques.

Mais plutôt que d'utiliser des matériaux massifs aux propriétés recherchées dont le coût peut s'avérer particulièrement prohibitif, il peut être beaucoup plus intéressant de revêtir des matériaux moins nobles avec un film dont les caractéristiques permettront de répondre à des besoins spécifiques. C'est l'approche que nous avons retenue dans ce travail en considérant comme matériau actif des couches minces de carbone amorphe synthétisées et déposées sur divers substrats conducteurs.

Comme le diamant, les couches minces de carbone amorphe présentent des propriétés exceptionnelles (dureté, très bonne conduction thermique...). Elles ont la particularité unique d'être constituées d'un mélange d'atomes de carbone en hybridation sp^2 et sp^3 . L'addition d'un hétéro-atome peut réaliser un dopage électronique lorsque les éléments se retrouvent en position de substitution dans un matériau de carbone amorphe.

Ces couches minces font partie d'un groupe de matériaux qui ont suscité de nombreuses études ces dernières années. Les applications technologiques sont prometteuses (les cathodes froides¹, les MEMs², la tribologie³, les implants biocompatibles⁴...), mais, contrairement aux couches minces de diamant dopé, l'étude des propriétés électrochimiques des couches minces de carbone amorphe et en particulier celles dopées à l'azote, n'ont pas fait l'objet de nombreux travaux de recherche.

Les couches minces de carbone amorphe azoté $a-CN_x$ présentent potentiellement un intérêt majeur vis-à-vis des applications en électrochimie, comme l'électroanalyse ou la décomposition de polluants. Comme le montrera notre travail, ces matériaux s'avèrent à même de régir des réactions redox, tout en présentant un très un large domaine de stabilité dans le cas de l'eau comme milieu solvant. Autrement dit, ces matériaux permettent d'explorer des systèmes réactionnels intervenant à des potentiels fortement positifs ou fortement négatifs, sans interaction avec les réactions de décomposition de l'eau. Ces

propriétés sont celles du matériau de référence, à savoir les couches minces de diamant dopé au bore (DDB)⁵, et dans une certaine mesure, le carbone vitreux. En regard des films DDB, les couches minces a-CN_x constituent une alternative remarquable, en particulier sous l'angle économique, pour toutes les applications relevant de l'électrochimie. En particulier, les matériaux a-CN_x peuvent être synthétisés à température ordinaire, contrairement au diamant.

Dans ce contexte, notre premier objectif a été d'élaborer des couches a-CN_x, d'en étudier les propriétés microstructurales et électrochimiques, d'optimiser leur composition vis-à-vis de leur réactivité électrochimique. En science des matériaux, de nombreux problèmes concernent le contrôle des paramètres de synthèse de couches minces dans des conditions hors équilibre, et leur relation avec les propriétés physico-chimiques de la phase solide. Les procédés actuels d'élaboration des matériaux carbonés en couches minces (ablation laser, plasmas réactifs, pulvérisation réactive) permettent de réaliser des couches pouvant posséder une très grande variété de structures atomiques, en raison des hybridations multiples des atomes de carbone, de l'incorporation d'impuretés covalentes (H, F, N, O ...) ou d'inclusions métalliques.

Pour notre part, la technique de dépôt choisie est celle de la pulvérisation cathodique réactive radiofréquence magnétron à partir d'une cible de graphite. Le réacteur que nous avons utilisé est celui implanté au LPMC de l'Université J. Vernes à Amiens.

Le manuscrit est divisé en six chapitres :

Le premier chapitre constitue un rappel bibliographique sur les propriétés microstructurales des matériaux carbonés. Il est complété par une présentation des diverses méthodes de synthèse de couches minces à base de carbone.

Le deuxième chapitre expose l'état de l'art sur les propriétés électrochimiques des électrodes en couches minces à base de carbone, avec une place prépondérante pour le matériau de référence, le diamant dopé.

Le troisième chapitre est consacré à la description brève des techniques expérimentales utilisées dans ce travail, incluant diverses techniques physico-chimiques et celles relevant de l'électrochimie. Pour celles-ci, nous avons pu associer la voltamétrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique et des mesures locales de la réactivité à l'aide de la microscopie électrochimique à balayage.

Le quatrième chapitre présente la technique d'élaboration et regroupe les résultats d'analyse microstructurale des couches minces de carbone amorphe azoté.

Les résultats sur l'étude des propriétés électrochimiques des électrodes a-CN_x sont rassemblés dans le cinquième chapitre. Nous montrerons que les électrodes a-CN_x n'acquièrent une excellente réactivité qu'après avoir subi une activation par voie électrochimique. La voltamétrie cyclique, la spectroscopie d'impédance et la microscopie électrochimique à balayage seront utilisées conjointement pour caractériser la réactivité électrochimique. Sur le plan physico-chimique, l'effet de ce prétraitement sur les matériaux a-CN_x sera examiné sur la base d'analyses XPS.

Enfin, le sixième chapitre regroupe des résultats préliminaires sur deux applications en électrochimie des électrodes a-CN_x, afin de démontrer les potentialités de ces nouveaux matériaux d'électrodes. L'une concerne la récupération et/ou l'analyse de métaux lourds, à l'état de traces. L'autre porte sur la réaction de décomposition des ions nitrates par réduction électrochimique, en mettant l'accent sur l'effet déterminant de la nature du cation sur cette réaction.

Bibliographie

- ¹ D. S. Y. Hsu, J. Shaw, *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 014314
- ² J. C. Orlianges, A. Pothier, D. Mercier, P. Blondy, C. Champeaux, A. Catherinot, M. I. De Barros, S. Pavant, *Thin Solid Films*, **482** (2005) 237
- ³ B. Bhushan, *Diamond Relat. Mater.*, **8**, (1999) 1985
- ⁴ S. E. Rodil, R. Olivares, H. Arzate, S. Muhl, *Diamond and Related Materials*, **12** (2003) 931
- ⁵ A. Fujishima, Y. Einaga, T. N. Rao, D. A. Tryk, *Diamond Electrochemistry*, Elsevier, Amsterdam (2005)

Chapitre I

Propriétés générales du carbone et méthodes de synthèse des films minces à base de carbone

Chapitre I : Propriétés générales du carbone et méthodes de synthèse des films minces à base de carbone

Nous appellerons « carbones » les solides constitués de l'élément carbone, sans préjuger de leur état d'organisation. Les carbones peuvent être d'origine naturelle biotique (charbons, graphites ...) ou abiotique (poussières cosmiques), ou d'origine anthropique qu'il s'agisse de matériaux (charbons de bois, cokes, graphites, ...) ou de sous-produits polluants (suies de moteurs, ...). Du point de vue de leur organisation, il convient de distinguer les espèces cristallines comme le graphite et le diamant, et les carbones amorphes (répartition aléatoire d'atomes de carbone); cependant, la majeure partie des carbones sont plus ou moins désordonnés globalement.

I. Propriétés générales du carbone

I.1. Structure électronique de l'atome du carbone :

L'atome de carbone se trouve sur la deuxième ligne, il est le premier élément de la colonne IV de la classification périodique de Mendeleïev et son numéro atomique est $Z = 6$. La forme la plus stable du carbone contient 6 protons et 6 neutrons. La configuration électronique de ses 6 électrons est $1s^2 2s^2 2p^2$. Il peut se lier sous plusieurs configurations, ce que l'on explique dans le cadre de la théorie de Pauling sur l'hybridation des orbitales atomiques.

Les orbitales de cœur (1s) et de valence (2s et 2p) vont se recouvrir pour former deux types d'orbitales liantes et anti-liantes. Ces combinaisons sont représentées sur la **figure I-1** à partir du diagramme énergétique classique pour une molécule C_2 , a priori instable :

- Partie a : les orbitales s et p_z , dirigées suivant l'axe de la liaison internucléaire, donnent une orbitale moléculaire σ possédant cette liaison comme axe de symétrie.
- Partie b : les orbitales p_x et p_y fournissent une orbitale moléculaire π possédant un plan de symétrie nodal. Dans cette description, nous avons considéré les exemples classiques représentant les orbitales moléculaires σ et π lorsque respectivement deux et quatre électrons

de valence sont mis en commun entre deux atomes de carbone. L'introduction d'une combinaison linéaire de toutes les orbitales atomiques présentant la bonne symétrie, conduit au phénomène d'hybridation entraînant la formation de liaisons covalentes dirigées et stabilisées par recouvrement. Dans le cas du carbone, la construction de ces orbitales conduit aux trois types de liaisons suivantes :

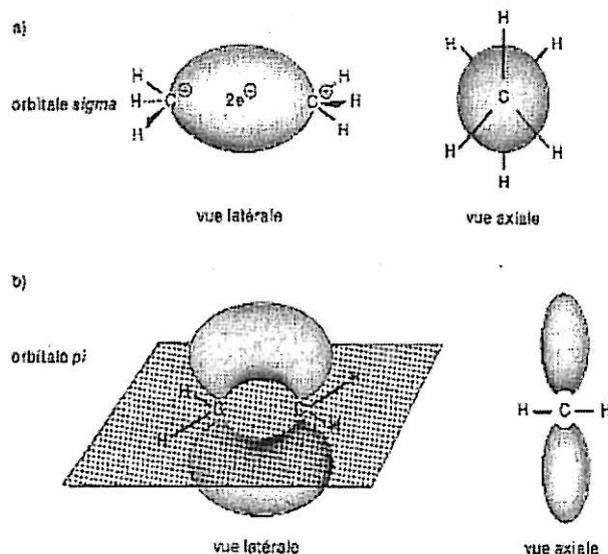


Fig. I-1. Exemples d'orbitales σ et π .

- L'hybridation sp^1 linéaire avec un angle de liaison de 180° ($C\equiv C$) avec une énergie de -347 kJ.mol^{-1} (3,6 eV par une liaison).
- l'hybridation sp^2 trigonale planaire avec un angle de 120° ($C=C$) avec une énergie de -611 kJ.mol^{-1} (6,34 eV).
- l'hybridation sp^3 tétraédrique avec un angle de liaison de $109^\circ 28'$ ($C-C$) avec une énergie de -837 kJ.mol^{-1} (8,69 eV).

I.2. Formes cristallines et amorphes des carbones

a- Formes cristallines

Il existe deux formes cristallines principales du carbone auxquelles on adjoint de nombreuses autres formes cristallines entre autres les fullerènes et dérivées :

(i) Le **diamant**, formé à haute pression, cristallisant dans le système cubique et dont tous les carbones sont hybridés sp^3 . Ce type de liaison explique les propriétés du diamant : les liaisons entre les atomes de carbone sont des liaisons covalentes fortes σ il en résulte une

large bande interdite (5,5 eV), une très faible conductivité électrique (10^{-18} S.cm⁻¹) et des propriétés mécaniques remarquables (grande dureté de 100 GPa et haute densité s'élevant à 3515 kg.m⁻³).

Le réseau cristallin associé à ce matériau est à symétrie cubique (**figure I-2**). Son motif élémentaire est un tétraèdre centré d'atomes de carbone (structure 'cubique diamant').

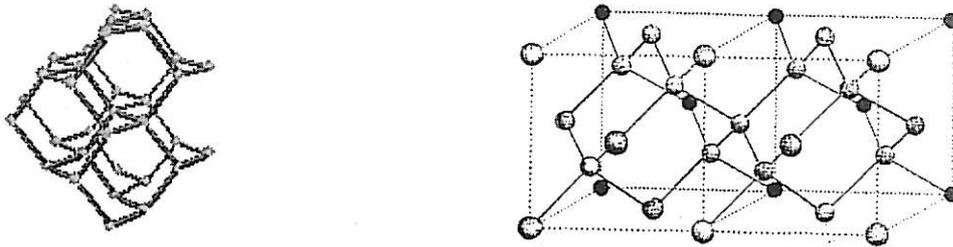


Fig. I-2. Structure du diamant.

Depuis la découverte des fullerènes en 1985, d'autres formes du carbone ont été reconnues, tel le C₆₀ (fullerène le plus fréquent constitué de 60 atomes répartis en 20 hexagones et 12 pentagones) dont les sphères forment un réseau cubique à faces centrées.

(ii) **Le graphite**, formé à pression ambiante, se compose de feuillets polyaromatiques plans au sein duquel chaque atome a 3 voisins. L'ordre tri périodique est dû à l'empilement A-B des feuillets qui sont organisés dans un réseau cristallin de symétrie hexagonale dont tous les carbones sont hybridés sp²; d'où une coexistence de liaisons covalentes fortes σ et de liaisons faibles π . La cohésion des plans graphitiques est assurée par des forces de type Van Der Waals dues aux liaisons π (**figure I-3**).

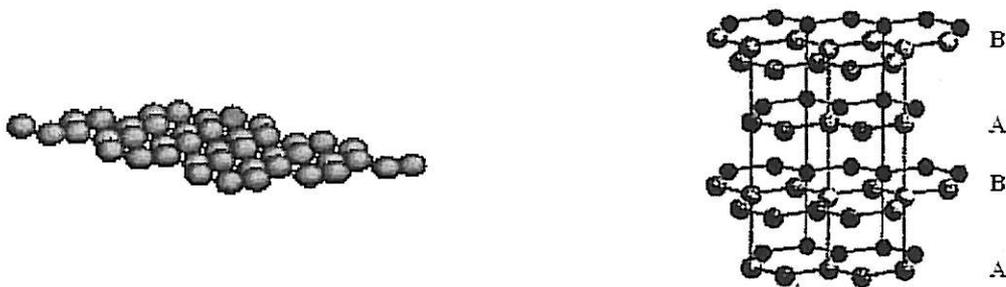


Fig. I-3. Structure du graphite.

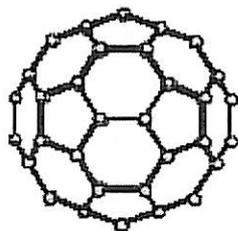
Le graphite a une densité plus faible que celle du diamant (2267 kg.m⁻³). Mécaniquement, la faiblesse des liaisons interréticulaires explique le clivage aisé du graphite. Dans cette structure, chaque atome de carbone possède un électron non engagé dans une liaison covalente. Ce sont

ces électrons qui expliquent la forte conductivité électrique de ce matériau (10^3 S.cm^{-1}). Le graphite est d'ailleurs appelé un semi métal.

Depuis la découverte du fullérène C_{60} ¹ (**figure I-4a**), qui est une molécule sphérique, de nouvelles formes du carbone ont été synthétisées. Outre l'intérêt de ces fullérènes en tant qu'objets, cette découverte remet en cause les connaissances et les dogmes que l'on trouve dans les manuels, à savoir que l'hybridation du carbone est de type sp^2 (liaison tri coordonnée) ou sp^3 (liaison tétra coordonnée). Ainsi les fullérènes offrent toute une famille d'hybridations intermédiaires² entre l'hybridation sp^2 du graphène et l'hybridation sp^3 type diamant.

Aux fullérène viennent s'ajouter les nanotubes (**figure I-4b**), qui résultent d'un enroulement d'une feuille de graphène sur elle même.

a



b

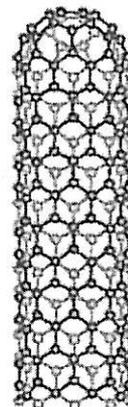


Fig. I-4.

- a.* Structure atomique d'un fullerène C60.
- b.* Structure atomique d'un nanotube.

b- Formes amorphes

Les carbones amorphes correspondent à une répartition au hasard d'atomes de carbone. Une telle structure peut être obtenue par une distribution aléatoire de carbones hybridés sp^2 et sp^3 . Cependant, les carbones ne sont le plus souvent que quasi-amorphes, des îlots sp^2 se formant au sein d'un « ciment » de carbone sp^3 (*cf* les modèles de Robertson et Kakinoki **figure I-5**).

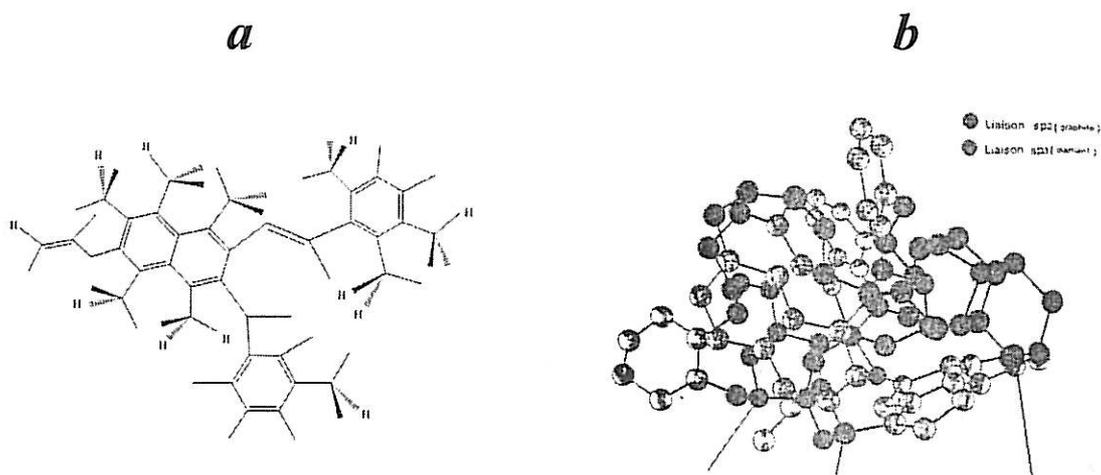


Fig. I-5.
 a- Modèle de Robertson.
 b- Modèle de Kakinoki.

Le matériau massif de carbone non cristallin le plus courant est le carbone vitreux. Il n'est constitué que d'atome en hybridation sp^2 , plus au moins organisés dans des couches graphitiques, ce qui lui confère des propriétés optoélectroniques proche du graphite. En couches minces, on distingue deux matériaux : le carbone amorphe et le carbone amorphe hydrogéné.

Le premier noté a-C, obtenu par vaporisation ou par pulvérisation cathodique d'une cible de graphite, est composé essentiellement d'atomes de carbone en configuration sp^2 et sa structure type graphitique est fortement désordonnée.³

Le carbone amorphe hydrogéné noté a-CH est obtenu à partir d'une grande variété de techniques. Il présente une microstructure extrêmement riche et, par conséquent, des propriétés mécaniques et optoélectroniques variées. Elles dépendent considérablement des conditions de dépôt et, notamment, des caractéristiques de la phase gazeuse qui comporte un hydrocarbure et/ou de l'hydrogène⁴.

Dans le matériau amorphe, les atomes de carbone ont la possibilité de se lier entre eux aussi bien en hybridation sp^2 qu'en hybridation sp^3 .

D'autres éléments sont utilisés comme dopant pour ces matériaux. L'azote et le bore restent les plus fréquents. Ces dopants modifient les propriétés électroniques de ces couches minces, avec des effets sur leurs propriétés physiques et chimiques.

I.3. Le carbone dopé à l'azote

L'azote dispose de 5 électrons dans sa couche de valence. Il possède donc un électron supplémentaire par rapport au carbone, ce qui le place en position de donneur. Ce qui a pour effet d'élever le niveau de Fermi et ainsi de réaliser un dopage de type n. L'azote constitue donc un dopant de type n.

a- Les liaisons de l'azote dans le carbone azoté

L'azote peut avoir différents types de liaisons chimiques dans la structure du carbone azoté (**figure I-6**)⁵. Dans le cas de la configuration N_3 , l'azote forme trois liaisons σ et possède un doublet libre (**fig. I-6a**). Avec la configuration N_4^+ , l'azote engage quatre électrons dans des liaisons σ et un électron reste disponible pour le dopage (**fig. I-6b**). Un autre effet de l'azote est de favoriser les liaisons entre couches. En effet, la substitution d'un Csp^2 par un azote casse la liaison π et permet au carbone de s'associer avec un autre carbone d'une couche adjacente (**fig. I-6c**). L'azote peut aussi substituer un carbone dans un benzène et induire un dopage avec l'électron qui reste célibataire (**fig. I-6d**) ou même former une configuration pyridine (**fig. I-6e**). L'azote a également la capacité de se placer dans une structure similaire à celle du pyrrole (**fig. I-6f**). Ainsi dans la **figure I-6g** l'azote utilise deux électrons dans des liaisons σ , un dans une liaison π et il reste un doublet libre. Un de ces deux électrons peut être utilisé dans une troisième liaison σ (**fig. I-6h**).

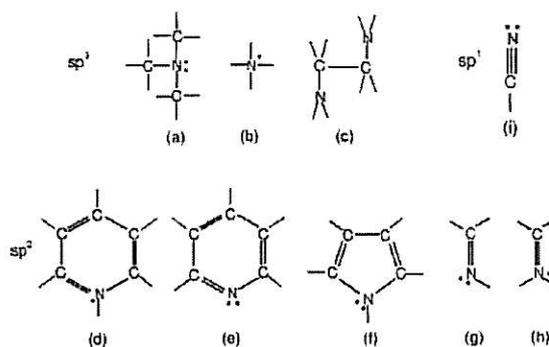


Fig. I-6. Les principaux types de liaison de l'azote dans le carbone azoté.

b- Structures amorphes du carbone azoté

Il y a quatre types de carbone amorphe azoté⁶. La **figure I-7** montre les diagrammes ternaires des différents types de couches en fonction de la proportion de site sp^3 et du contenu en azote.

a-CN : le carbone amorphe azoté est essentiellement formé de liaison sp^2 . Il est synthétisé par pulvérisation directe, pulvérisation radio fréquence, pulvérisation magnétron⁷ ou par ablation laser à faible énergie.

ta-CN : le carbone amorphe azoté tétraédrique est essentiellement organisé suivant des liaisons sp^3 . Il peut être synthétisé par ablation laser et arc cathodique pulsé⁸.

a-CHN : le carbone amorphe azoté hydrogéné est habituellement élaboré par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma⁹.

ta-CHN : le carbone amorphe azoté hydrogéné tétraédrique est préparé dans des plasmas denses tels que ceux faisant appel à la résonance cyclotronique électronique (ECR).

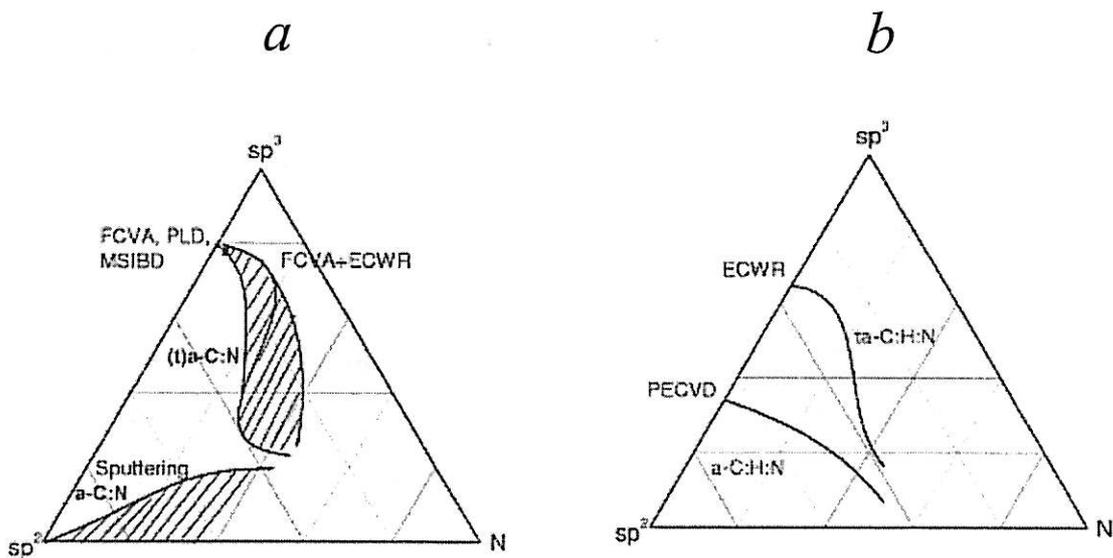


Fig. I-7. Diagramme ternaire de carbone amorphe azoté sans hydrogène (A), ou avec hydrogène (B).

c- Structures cristallines du carbone azoté

Les premières tentatives de synthétiser des films de nitrure de carbone remontent à 1979 par Cuomo et al¹⁰. Ce groupe avait proposé un matériau avec une structure polymérique planaire. Cependant ce type de matériaux n'a suscité un grand intérêt qu'à partir de la publication du travail théorique de Liu et Cohen¹¹ sur l'existence de la phase cristalline β - C_3N_4 qui posséderait une exceptionnelle dureté, supérieure à celle du diamant. Depuis, divers travaux ont été menés pour trouver une méthode reproductible de synthèse de cette phase cristalline.

Plusieurs structures de C_3N_4 ont été proposées et étudiées telles que : β - C_3N_4 hexagonal, α - C_3N_4 , C_3N_4 zinc-blende lacunaire en carbone, C_3N_4 cubique, et deux graphite-

like de structure rhomboédrique^{12,13}. En plus, d'autres composés et structure du nitrure de carbone peuvent exister : les formes monoclinique et triclinique de CN¹⁴, graphite-like β -C₅N¹⁵, C₄N₂ cubique ou monoclinique⁶ et les nanotubes du C₃N₄ graphitique¹⁶.

II. Différentes méthodes de synthèse du carbone azoté :

La grande diversité des procédés de synthèse des couches de carbone explique en partie les grandes variations des propriétés physico-chimiques des dépôts obtenus. Mais, au sein de chaque procédé, les paramètres du dépôt peuvent aussi influencer très fortement sur ces propriétés. De manière générale, les paramètres de dépôt sont le flux d'espèces neutres, le flux et l'énergie de bombardement des ions, et la température de la surface.

II.1. Dépôt par PVD (dépôt physique en phase vapeur)

La pulvérisation réactive s'est avérée capable de fabriquer des films a-CN en améliorant quelques unes de ses propriétés. Tong *et al* ont prouvé que de tels films pourraient avoir des surfaces extrêmement lisses¹⁷ et Yeh *et al.* ont mis en évidence une réduction importante du coefficient de frottement comparé aux couches minces a-CH¹⁸. Il faut noter aussi que presque tous les films déposés à température ambiante sont des mélanges amorphes des phases de carbone et de nitrure de carbone. Deux techniques sont les plus courantes dans ce type de procédé :

i. Dépôt par pulvérisation directe. Lors du bombardement ionique d'une surface, les atomes du solide localisés près de la surface peuvent être éjectés dans le vide par transfert de quantité de mouvement de l'ion vers les atomes localisés dans la cascade de collisions qu'ils provoquent. Si l'on désire obtenir des vitesses de dépôt compatibles avec un procédé industriel, il est indispensable de disposer de plasmas très denses et d'appliquer à la cible des tensions de polarisation négatives très importantes par rapport au potentiel plasma. Aussi, la plupart des procédés de pulvérisation directe actuellement utilisés font appel à la pulvérisation magnétron, en polarisation continue¹⁹, en polarisation RF à 13,56 MHz²⁰ ou en polarisation pulsée²¹.

ii. *Dépôt par pulvérisation réactive.* Alors que la pulvérisation directe d'une cible de carbone permet d'obtenir des films DLC exempts d'hydrogène ou autres dopants, la pulvérisation réactive permet au contraire d'incorporer des éléments (H, N, F ...) introduits dans la phase gazeuse à partir d'un gaz réactif. De cette manière, il est possible d'obtenir des films de a-CN à partir d'un mélange argon / azote²² ou des films de carbone amorphe hydrogéné dopé à l'azote (a-CHN) par pulvérisation d'une cible de carbone pur à partir d'un mélange méthane / argon / azote²³, ou des films de carbone hydrogéné à partir d'un mélange argon / hydrogène²⁴.

II.2. Dépôt par CVD (dépôt chimique en phase vapeur) assisté plasma

Divers travaux ont été menés sur des dépôts de CN au moyen du dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma. Dans cette technique, le carbone est introduit sous forme de précurseur gazeux, de même que les éléments que l'on souhaite incorporer dans la couche pendant l'opération de dépôt. L'activation de la phase gazeuse par le plasma permet en particulier d'obtenir des cinétiques de dépôt élevées y compris à température ambiante.

La grande diversité des procédés PACVD (plasma assisted CVD) résulte, d'une part, du fait que ces procédés peuvent être mis en œuvre dans de très nombreux types de réacteurs plasma, et, d'autre part, du très grand nombre de précurseurs gazeux, principalement des monomères organiques, potentiellement utilisables pour des dépôts de carbone en couches minces. Les techniques les plus courantes sont:

Plasmas DECR (distributed electron cyclotron resonance) : La résonance cyclotronique électronique permet d'accélérer de façon extrêmement efficace des électrons dans un champ magnétique. Les précurseurs gazeux sont C_2H_2/N_2 . Cette technique conduit à déposer des couches a-CHN⁹.

File chaud CVD (Hot-filament CVD): les gaz précurseurs employés dans le dépôt sont le méthane CH_4 avec de l'azote N_2 ²⁵ ou avec un mélange d'ammoniac - hydrogène H_2 ²⁶. Typiquement, les températures du filament et du substrat sont respectivement, 2100 et 800-900°C et la pression des gaz est entre 1 et 15 torr.

Plasma micro-onde : l'utilisation de cette technique a été motivée par son succès dans l'élaboration des films de diamant. Dans le cas des couches CN, les précurseurs gazeux sont $CH_4/NH_3/H_2$ et à certaines conditions, il y a formation de couches exclusivement cristallines de carbone, d'azote et de silicium²⁷.

II.3. Dépôt par faisceaux d'ions (Ion-beam deposition)

Plusieurs méthodes utilisent le principe du faisceau d'ions. On peut citer :

- Bombardement d'une cible de carbone par de l'azote avec des énergies supérieures à 1keV²⁸
- Dépôt par des faisceaux alternatifs de carbone et d'azote pour déposer directement du CN ; les énergies d'ion mises en jeu sont de 5 à 100eV²⁹.
- Evaporation du carbone par un faisceau d'électrons accompagné par un bombardement du substrat avec de l'azote³⁰.
- Dépôt par arc cathodique pulsé en utilisant une densité de courant électrique élevée qui permet l'obtention dans certaines conditions de polarisation de films de carbone extrêmement épais^{31,32}.

II.4. Dépôt par photoablation laser (PLD or pulsed laser deposition)

La méthode de dépôt par photoablation laser est une méthode de dépôt à partir de cibles solides. Ce procédé a été utilisé pour l'obtention de la phase β -C₃N₄ en faisant l'ablation d'une cible de graphite en atmosphère d'azote ou d'ammoniaque avec un Laser YAG ou CO₂^{33,34}

III. Conclusion

La structure du carbone peut se présenter sous des formes différentes des phases classiques dès lors que la taille de l'agrégat atteint le nanomètre. Outre les phases classiques, diamant et graphite, de nouvelles phases plus moléculaires ont été découvertes, fullerènes et nanotubes. Une autre branche est en cours de développement, celle des carbones amorphes qui permettent de moduler les propriétés physiques, en allant de la dureté du diamant à la conduction électrique du graphite. De nombreuses applications spécifiques en résultent, montrant l'importance prise par les matériaux carbonés en recherche fondamentale et appliquée.

Les différents procédés de synthèse de couches de carbone azoté, qui nous concernent plus particulièrement dans ce travail, ont montré que, selon l'objectif visé, on pouvait disposer d'un choix relativement large de techniques de dépôt. L'évolution de ces techniques est orientée vers une plus grande flexibilité au niveau du réglage des paramètres de dépôt, et donc vers un contrôle accru des propriétés physico-chimiques des couches minces de carbone azoté.

IV. Bibliographie

- ¹ H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **318** (1985) 162.
- ² R. C. Haddon, *Account of Chemical Research*, **25** (1992) 127
- ³ J. Hauser, *J. Non-Cryst. Sol*, **23** (1977) 21.
- ⁴ J. Robertson, *J. Non-Cryst. Sol*, **137-138** (1991) 825.
- ⁵ J. Robertson, C. A. Davis, *Diamond Relat. Mater.* **4**, (1995) 441
- ⁶ A. C. Ferrari, S. E. Rodil, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **67**, (2003) 155306
- ⁷ M. Lejeune, O. Durand-Drouhin, K. Zellama, M. Benlahsen, *Solid State Commun.* **120** (2001) 337
- ⁸ N. C. Yee, Q. Shi, W. Cai, D. A. Scherson, B. Miller, *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** (2001) 42
- ⁹ C. Godet, N. M. J. Conway, J. E. Bouree, K. Bouamra, A. Grosman, C. Ortega, *J. Appl. Phys.* **91** (2002) 4154
- ¹⁰ Cuomo, J. J.; Leary, P. A.; Yu, D.; Reuter, W.; Frisch, M. *J. Vac. Sci. Technol.* **16** (1979) 299.
- ¹¹ A. Y. Liu, M. L. Cohen. *Science* **245** (1989) 841
- ¹² D. M. Teter, R. J. Hernley. *Science* **271** (1996) 53
- ¹³ A. Y. Liu. *Phys. Rev. B* **50** 14 (1994) 10362
- ¹⁴ Y. Chen, L. Guo, F. Chen and E. G. Wang. *J. Phys.: Condens. Matter* **8** (1996) L685.
- ¹⁵ T. Sekine, H. Kanda, Y. Bando, M. Yokoyama, K. Hojou, *J. Mater. Sci. Lett.* **9** (1990) 1376
- ¹⁶ Y. Miyamoto, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Solid State Commun.* **102** (1997) 605
- ¹⁷ C. J. Tong, J. M. Sivertsen, J. H. Judy, C. Chong. *J. Mater. Res.* **5** (1990) 2490
- ¹⁸ Y. A. Yeh, C. L. Lin, M. Siverstsen, J. J. Judy. *J. Magn. Mater.* **120** (1993) 314
- ¹⁹ S. Zhang, X. L. Bui, Y. Fu, *Surf. Coat. Technol.* **167** (2003) 137
- ²⁰ S. Chowdhury, M. T. Laugier, I. Z. Rahman, *Thin Solid Films*, **447** (2004) 174
- ²¹ S. P. Bugaev, V. G. Podkovyrov, K. V. Oskomov, S. V. Smaykina, N. S. Sochugov, *Thin Solid Films*, **389** (2001) 16
- ²² N. A. Sanchez, C. Rincon, G. Zambrano, H. Galindo, P. Prieto, *Thin Solid Films*, **373** (2000) 247
- ²³ M. Guerino, M. Massi, H. S. Maciel, C. Otani, R. D. Mansano, R. Verdonck, J. Libardi, *Diamond Relat. Mater.* **13** (2004) 316-319

- ²⁴ M. Massi, H. S. Maciel, C. Otani, R. D. Mansano, P. Verdonck, *J. Mat. Sci. Mat. In Microelectronics*, **12** (2001) 343
- ²⁵ Y. Chen, L. Guo, F. Chen, E.G. Wang. *J. Phys Condens. Matter* **8** (1996) L685
- ²⁶ Y. Zhang, Z. Zhou, H. Li. *Appl. Phys. Lett.* **68** (1996) 634
- ²⁷ L. C. Chen, K. H. Chen, C. K. Chen, D. M. Bhusari, C. Y. Yang, M. C. Lin, Y. F. Huang, T. J. Chuang, *Thin Solid Films* **303** (1997) 66
- ²⁸ D. H. Lee, H. Lee, B. Park. *J. Mater. Res.* **12** (1997) 2057
- ²⁹ K. J. Boyd, D. Marton, S. S. Todorov, A. H. Al-Bayati, J. Kulik, R. A. Zuhr, J. W. Rabalais, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (1995) 2110
- ³⁰ K. Ogata, J. F. Diniz Chubaci, F. Fujimoto. *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 3791
- ³¹ R. N. Tarrant, C. S. Montross, D. R. McKenzie, *Surf. Coat. Technol.* **136** (2001) 188
- ³² R. N. Tarrant, N. Fujisawa, M. W. Swain, N. L. James, D. R. McKenzie, J. C. Woodard, *Surf. Coat. Technol.* **156** (2002) 143
- ³³ J. Bulir, M. Jelinek, V. Vorlicek, J. Zemek, V. Perina, *Thin Solid Films* **292** (1997) 318
- ³⁴ X.A. Zhao, C. W. Ong, Y. C. Tsang, Y. W. Wong, P. W. Chan, C. L. Choy, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995) 2652

CHAPITRE II

ELECTROCHIMIE DES COUCHES MINCES A BASE DE CARBONE

Chapitre II : Electrochimie des couches minces à base de carbone.

Les couches minces de diamant dopé ou de carbone (DLC) ont suscité ces dernières années une attention particulière chez les électrochimistes en vue de leur utilisation comme matériau d'électrodes pour des applications environnementales et électroanalytiques. Ce type de matériaux permet le déroulement d'un grand nombre de réactions électrochimiques sans interférences avec les réactions de décomposition de l'eau grâce à la large fenêtre de potentiel entre les réactions de dégagement de l'oxygène et de l'hydrogène.

Ces propriétés électrochimiques dépendent essentiellement de la préparation des films, de la nature et la concentration de l'agent dopant. La caractérisation électrochimique de ces matériaux est basée sur le comportement du matériau en présence d'un couple redox, rapide ou lent, et dans un électrolyte support en l'absence de tout couple électroactif.

Parmi les matériaux en couches minces à base de carbone, le diamant dopé reste le plus étudié par rapport aux couches minces de carbone amorphe dopé. Dans ce chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique sur les différents aspects de l'électrochimie, d'abord, du diamant dopé et, ensuite, du carbone amorphe dopé.

I. Electrochimie des couches minces de diamant dopé

Le premier article sur l'électrochimie du diamant polycristallin dopé au bore (DDB) a été publié par Pleskov *et al* en 1987¹. Depuis, le DDB a suscité un intérêt considérable en vue de son utilisation comme matériau d'électrode en électrochimie.

Trois avantages des électrodes en diamant ont été identifiés. Premièrement, ces matériaux présentent une large fenêtre de potentiel en milieu aqueux avec un faible courant résiduel^{2,3,4,5}. Deuxièmement, les couches minces de diamant polycristallin possèdent des propriétés physiques similaires à celles du diamant massif^{6,7}, telles que la dureté, l'inertie chimique, la conductivité thermique élevée et la résistance aux radiations. Troisièmement, la surface du matériau est stable dans le temps après utilisation en électrochimie^{8,9}. En revanche, la réactivité électrochimique de ces matériaux est étroitement liée à plusieurs paramètres tels que les conditions de dépôt, le prétraitement par électrochimie ou par plasma et la nature du dopant et sa concentration. Les deux dopants les plus utilisés sont l'azote et le bore.

I. 1. Elaboration des couches minces de diamant dopé :

Les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) utilisées pour déposer des films de diamant font appel à un moyen d'excitation pour activer le gaz, généralement constitué d'un mélange d'un hydrocarbure, d'hydrogène H_2 et d'un dopant, injecté dans l'enceinte du réacteur de dépôt. Deux méthodes sont plus particulièrement employées :

- Dépôt chimique en phase vapeur assisté par un filament chaud^{10,11,12} (HFCVD, Hot Filament Chemical vapour deposition)
- Dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde^{13,14,15} (MWCVD, Micro Wave Chemical vapour deposition)

I. 2. Dopage par du bore :

Le dopage du diamant par le bore induit une conductivité de type p. Le bore est le candidat naturel pour ce type de dopage ; il est situé juste avant le carbone dans la classification périodique des éléments.

De nombreuses études ont été réalisées par Gonon¹⁶ sur les propriétés électriques des couches minces dopées au bore. Pour des concentrations en bore bien inférieures à 10^{18} at/cm³, il n'observe pas d'effet significatif du dopage sur la résistivité. Le groupe de Lévy Clément¹⁷ a étudié l'influence du taux de dopage par le bore sur la réactivité électrochimique du DDB polycristallin élaboré par MWCVD. Sept films de DDB polycristallin, avec un taux de dopage compris entre 8.10^{17} et 9.10^{21} at.cm⁻³, ont été synthétisés dans cette étude. Les films ont été caractérisés dans un milieu neutre 0,1 M de KCl ou Na₂SO₄ ou KNO₃, en solution acide à 0,1M HCl ou H₂SO₄ ou HNO₃ et en solution 1 M KCl en présence du système redox ferri-ferrocyanure de potassium à la concentration de 10 mM.

La **figure II-1** montre différentes courbes i-E en milieu neutre 0,1M KCl en fonction du taux de dopage du DDB. Les électrodes dopées à 200 et 1600 ppm possèdent une fenêtre de potentiel supérieur à 3,5V tandis que, pour celles dopées à 2000 et 14000 ppm, la largeur de la de fenêtre de potentiel décroît pour atteindre une valeur plus faible, de l'ordre de 2,5V.

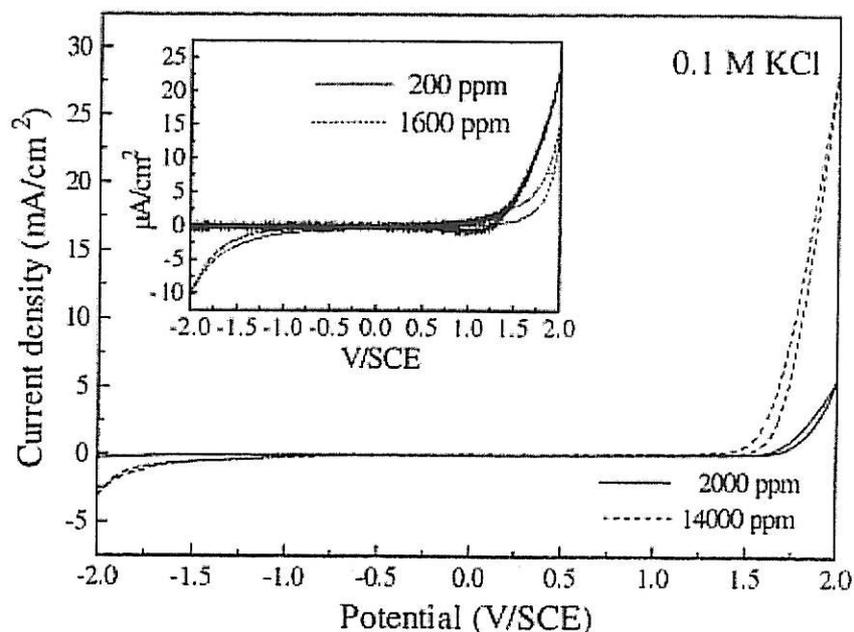


Fig. II-1. Courbe i-E du DDB polycristallin dans une solution de KCl 0,1 M, $V_b = 100$ mV/s.

Le **Tableau II-1** montre qu'en augmentant le taux de dopage, le diamant acquiert un caractère métallique et perd sa spécificité vis-à-vis de l'étendue du domaine d'électroactivité.

B/C ppm	Résistivité Ohm.cm	B (solide) At.cm ⁻³	Fenêtre de potentiel (V) en solutions aqueuses 0.1M pour $ I < 10 \mu\text{A.cm}^{-2}$					
			KCl	Na ₂ SO ₄	KNO ₃	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃
200	4200	8.10^{17}	>4	>3.8	>4	>4	>4	>4
1600	60	9.10^{19}	3,8	3,1	1,2	3,4	>4	2.2
2000	11	$1.2.10^{20}$	2,3	2,8	1,5	1,8	2,4	2,3
6000	0,06	$1.5.10^{21}$	2,1	2	0,9	1,4	2,1	1,3
10000	0,06	5.10^{21}	2,2	2,1	1,1	1,2	2,2	1,6
12000	$\approx 0,1$	7.10^{21}	2,7	2,7	1	1,7	2,4	1,5
14000	$\approx 0,1$	9.10^{21}	1,8	1,8	1,4	1,3	2,1	0,8

Tableau II-1. : Propriétés d'électrodes BDD suivant le taux de dopage par le bore. D'après¹⁷.

La réactivité électrochimique en présence d'un couple redox est aussi dépendante du taux de dopage. La **figure II-2** montre un voltamogramme de deux électrodes DDB polycristallin respectivement à 14000 et 2000 ppm dans une solution 10 mM de ferri-ferrocyanure / 1 M KCl pour une vitesse de balayage (V_b) de 100 mV/s. La différence de potentiel entre le pic anodique et le pic cathodique (ΔE_p) est égale à 443 mV pour l'électrode dopé à 2000 ppm. Cette valeur décroît pour l'électrode fortement dopée à 14000 ppm pour

atteindre 92 mV. Dans un autre travail¹⁸, il est démontré également que l'accroissement du taux de bore provoque, d'un côté, une réactivité plus grande en présence d'un système redox mais, d'un autre côté, la fenêtre de potentiel décroît dans un milieu électrolyte support.

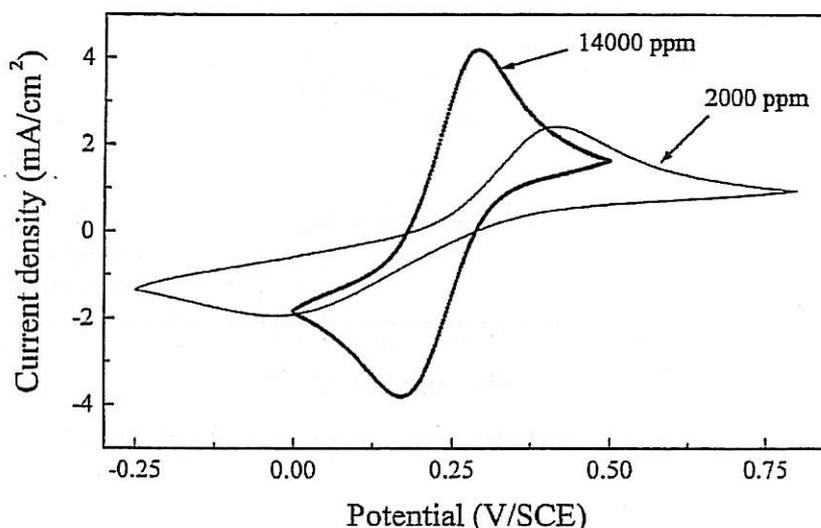


Fig. II-2. Courbes de voltamétrie cyclique du DDB polycristallin dopé à 2000 et 14000 ppm de bore dans une solution de KCl 1 M + 10 mM ferri-ferrocyanure de potassium, $V_b = 100$ mV/s.

Plus récemment, Bard et Swain ont publié un article¹⁹ sur la répercussion du taux de dopage sur la réactivité électrochimique du DDB polycristallin avec une terminaison hydrogène. L'originalité de ce travail réside dans l'utilisation conjointe de l'AFM en mode mesure de courant (current sensing) et celle de la microscopie électrochimique à balayage pour étudier l'effet du dopage sur la conductivité de la surface en vue de remonter à la réactivité électrochimique. La **figure II-3** montre une image obtenue par une microélectrode de platine de $2\mu\text{m}$ de diamètre avec une vitesse de balayage dans le plan $x - y$ de $10\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ au dessus d'une électrode DDB dopé à partir de B_2H_6 à 0,5 ppm (c) et 10 ppm (d). $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, à la concentration de 1,3 mM dans une solution KCl 0,1 M, est utilisé comme médiateur.

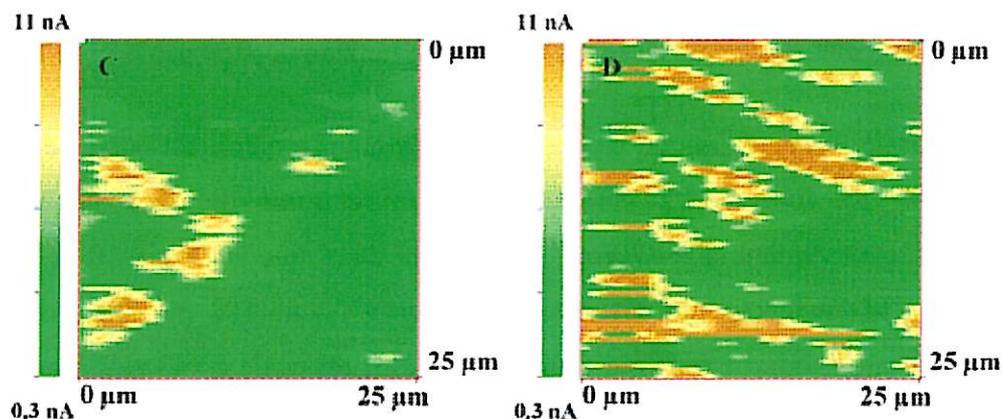


Fig. II-3. Image SECM du DDB (c) 0,5 ppm et (d) 10 ppm de B_2H_6 .

Les surfaces affichent une activité non uniforme avec un courant allant de 0,3 à 11 nA, avec un avantage pour l'électrode la plus dopée (10 ppm de B_2H_6) qui possède plus de domaines actifs électrochimiquement que l'électrode faiblement dopée (0,5 ppm de B_2H_6).

I. 3. Dopage à l'azote

Swain *et al*¹³ ont étudié la structure et le comportement électrochimique des films de diamant nanocristallin dopé à l'azote. Le matériau est élaboré dans un réacteur MWCVD à partir d'un mélange de méthane (1%), d'azote N_2 (entre 0 et 5%) et d'argon Ar (entre 94 et 99%). La **figure II-4** montre les courbes *i-E* dans 0,1M $HClO_4$ des électrodes de diamant à différent taux de dopage en azote. Toutes les électrodes affichent un large domaine d'électroactivité. Le début du dégagement de l'oxygène sur tous les films a lieu vers 2,4V/ECS. En revanche, le potentiel de dégagement de l'hydrogène varie avec le taux dopage des films, ainsi les films déposés avec 0, 2, 4 et 5% de N_2 dans le mélange gazeux du plasma, disposent d'une fenêtre de potentiel, respectivement, de 4,27, 4,05, 3,85 et 3,78 V. Ceci prouve qu'en augmentant le taux de dopage, le diamant perd son intérêt vis-à-vis de l'étendue du domaine d'électroactivité.

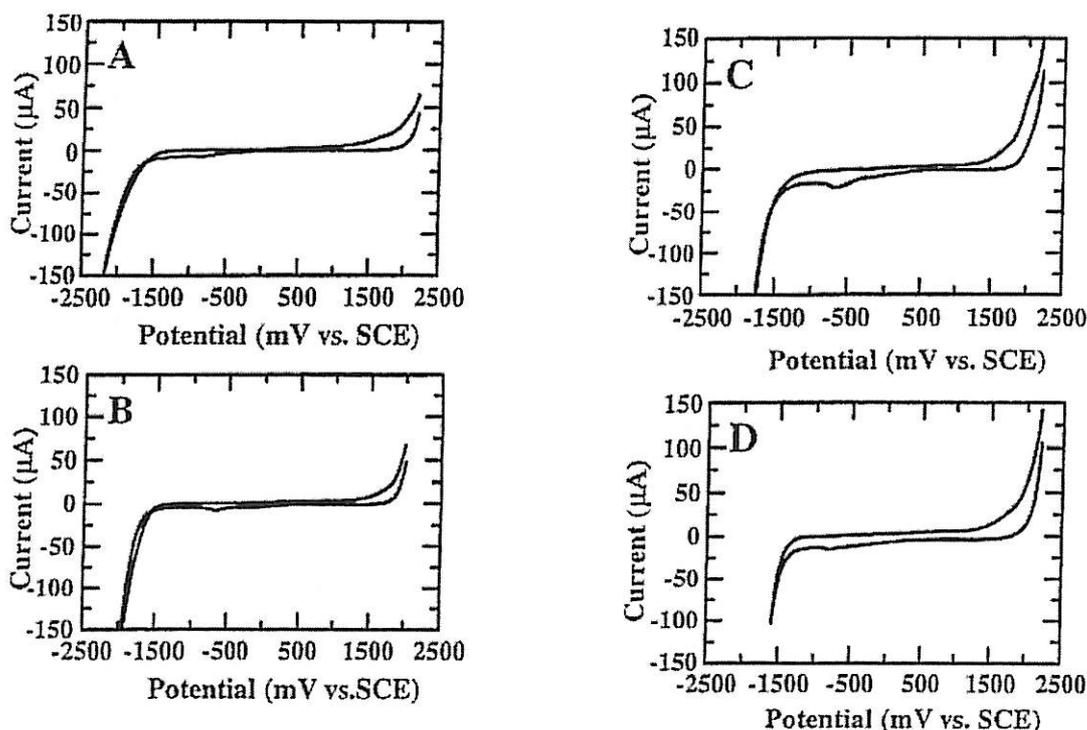


Fig. II-4. Courbe *i-E* du diamant nanocristallin dopé à l'azote, (A) 1% CH_4 /99% Ar, (B) 1% CH_4 /2% N_2 /97% Ar, (C) 1% CH_4 /4% N_2 /95% Ar, et (D) 1% CH_4 /5% N_2 /94% Ar. Electrolyte: 0,1 M $HClO_4$. $V_b = 100$ mV/s.

Il est montré également que l'augmentation du taux d'azote provoque un accroissement de la vitesse de réaction des couples redox, qu'ils soient lents ou rapides.

Dans un autre travail, I. Yagi *et al*²⁰ ont démontré que l'ajout d'une petite quantité d'azote dans le DDB améliore les propriétés électrochimiques du matériau. Ainsi, la fenêtre de potentiel dans un milieu 0,1 M H₂SO₄ passe de 3,08 V (pour le DDB sans azote) à 3,38 V (pour le DDB avec une impureté d'azote). Le même phénomène a été observé en ajoutant du fluor au DDB²¹.

I. 4. Microstructure du diamant dopé :

Les propriétés électrochimiques du DDB sont liées aussi à la microstructure du matériau. Les couches minces de DDB contenant des impuretés en quantités variables de carbone C-sp² ont fait l'objet de plusieurs études^{22,23,24,25}. La taille des grains du DDB décroît en augmentant la quantité de carbone sp². Cela implique qu'il y a de plus en plus de joints de grains qui sont majoritairement composés de carbone sp². La réponse électrochimique est elle-même influencée par la présence de ce type d'impureté. Ainsi, en milieu 0,1M HClO₄, la fenêtre de potentiel diminue avec l'accroissement du rapport graphite (sp²)/diamant (sp³). Ces électrodes ont été testées en présence de différents couples redox. La différence de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction s'atténue avec l'accroissement du rapport sp²/sp³. Dans le but de comprendre quels sites servent de médiateurs pour le transfert de charges, des électrodes composites sp²/sp³ ont été réalisées par frottement mécanique d'une électrode DDB sur une feuille de graphite²³. L'augmentation de la charge sp² s'accompagne d'une augmentation de la réversibilité des réactions redox testées ([Fe(CN)₆]^{3-/4-}, benzoquinone/hydroquinone). Le dépôt de graphite sur la surface d'une électrode DDB abaisse la surtension d'oxygène de près de 1 Volt. Par contre, sous forte polarisation anodique en milieu acide, les sites graphitiques ne sont pas stables et se corrodent *via* la formation de groupements hydroxyles. Selon les auteurs de la référence²³, les sites carbone sp² peuvent être considérés comme les médiateurs pour le transfert de charges. Le modèle proposé pour la surface de l'électrode DDB consiste en une matrice de diamant sp³ dans laquelle des sites sp² sont dispersés.

L'effet de l'orientation cristalline sur la réactivité a été étudiée sur des faces {111}, {100} et {311} d'électrodes DDB monocristallines²⁶. Aucune influence systématique n'a pu

être mise en évidence, les différentes réponses observées (système redox rapide ou lent sur une même face) étant plutôt attribuables à des différences de dopage.

I. 4. Traitement de la surface

Plusieurs travaux ont été publiés sur l'influence de l'état de la surface du DDB sur son activité électrochimique^{27,28,29,30}.

Swain a étudié l'effet du traitement électrochimique sur des couches de DDB²⁷. Celui-ci consiste à faire pendant deux heures des cycles de balayage entre les potentiels d'oxydation et de réduction de l'eau dans une solution agressive de HNO₃ 1 M + Na F (0,1 M) à 50 °C. L'idée est de comparer l'évolution de l'activité de DDB, du graphite HOPG et du carbone vitreux avant et après ce traitement électrochimique. Après le traitement électrochimique de l'électrode DDB, les auteurs ont remarqué que le courant capacitif a diminué quasiment de moitié par rapport à sa valeur initiale et que la fenêtre de potentiel est devenue plus large. En revanche, la réactivité électrochimique des électrodes en HOPG et en carbone vitreux se détériore après le même traitement, la valeur du courant capacitif augmentant fortement après le traitement.

Mais le type de traitement le plus étudié est celui de la terminaison oxygénée ou hydrogénée de la surface ; le groupe de Fujishima au Japon a décrit l'effet de la nature de la liaison sur la réactivité électrochimique⁵. La terminaison hydrogénée est obtenue après un traitement post dépôt de la surface de DDB par un plasma d'hydrogène et la terminaison oxygénée est obtenue après un traitement de la surface par un plasma d'oxygène. La terminaison hydrogénée conduit à une surface hydrophobe alors que, pour la terminaison oxygénée, la surface est hydrophile. Dans cette étude, cinq systèmes redox ont été utilisés pour comprendre l'effet de la terminaison. La voltamétrie cyclique du DDB avec une terminaison oxygène montre que le transfert électronique avec des couples redox de charge négative tels que Fe(CN)₆^{3-/4-} et IrCl₆^{2-/3-} devient plus lent, par rapport à une électrode DDB à terminaison hydrogénée. Par contre, avec un couple redox de charge positive, le transfert électronique est inchangé dans le cas de Ru(NH₃)₆^{3+/2+} et Co(en)₃^{3+/2+}, mais plus rapide dans le cas du couple Fe^{2+/3+}. A ce jour, le mécanisme à l'origine de ce comportement reste toujours incompris.

II. Electrochimie des couches minces carbonées amorphes

A côté des couches minces de diamant et des couches minces graphitiques, il existe d'autres types de couches minces carbonées. La dénomination « diamond-like carbon » (DLC) englobe un ensemble de couches minces de carbone de constitutions variées, mais présentant des propriétés proches de celles du diamant. En particulier, elles se caractérisent par une haute densité et une grande dureté. Elles sont constituées d'un mélange de carbone en liaison sp^2 et sp^3 et peuvent contenir de l'hydrogène, un hétéroatome ou les deux en même temps. On s'intéressera ici au dopage du carbone amorphe (a-C et a-C:H) par l'azote, seul à notre connaissance à avoir donné lieu à des applications en électrochimie.

II. 1. Couche mince de carbone amorphe azoté et hydrogéné

Les couches minces de carbone amorphe hydrogéné dopé à l'azote $a-CH_yN_x$ possèdent l'avantage de pouvoir être synthétisées à des températures proches de l'ambiante contrairement aux températures de synthèse du diamant. Il s'agit là d'une classe de matériaux très intéressante pour les applications électrochimiques. Ce nouveau type de matériau a fait l'objet d'une étude antérieure dans notre laboratoire^{31,32}. Les films $a-CH_yN_x$ (~ 60 nm d'épaisseur) ont été préparées dans un réacteur à résonance cyclotronique électronique (IDECR) à différentes concentrations en azote et déposés sur des substrats de silicium (100) de type n^{++} hautement dopés et sur des disques de titane. Le gaz précurseur pour former ces couches était un mélange gazeux d'acétylène et d'azote. Les valeurs des contraintes mécaniques internes dans les films contenant de l'azote, plus faibles que dans les films a-C:H, permettent de les faire croître sur divers matériaux comme du verre, des monocristaux de silicium (n ou p) ou sur des substrats métalliques comme par exemple du titane.

Les électrodes synthétisées dans cette étude, contenaient respectivement un taux d'azote $N/(N+C+H)$ de 0,05 ; 0,09, 0,16 ou 0,24. L'échantillon à 16% d'azote (Si16) a été testé en milieu aqueux avec l'électrolyte support $LiClO_4$ 0,5M. L'électrode affiche une large fenêtre de potentiel et le courant est négligeable entre -2 V/ECS et $+1,7$ V/ECS (inférieur à $10 \mu A cm^{-2}$). En présence du couple redox ferri-ferrocyanure, la réponse électrochimique $a-CH_yN_x$ dépend fortement du taux d'azote. Le **Tableau II-2** rapporte la différence de potentiel entre le pic d'oxydation et le pic de réduction (ΔE_p) et la conductivité électrique en fonction du taux

d'azote. Les résultats montrent que la vitesse du transfert électronique varie en sens inverse de la conductivité du matériau^{31,32}. Ce résultat est en désaccord avec les conclusions de Pleskov *et al*³³.

Echantillon	%C	%N	%H	σ (S cm ⁻¹)	ΔE_p (mV)
Si24	56	24	20	9×10^{-5}	995
Si16	64	16	20	4×10^{-5}	595
Si09	60	9	28	2×10^{-5}	450
Si05	60	5	32	10^{-5}	380

Tableau II-2. : Caractérisations électrochimique et électrique de couches a-CH_yN_x déposées sur du silicium à différentes concentrations en azote.

L'étude cinétique par spectroscopie d'impédance électrochimique a été menée dans un milieu Fe(CN)₆^{3-/4-} 10 mM + KCl 0,5 M et à différentes vitesses de rotation de l'électrode (**figure II-5**). Le diagramme obtenu est composé de trois boucles capacitives ; la première boucle très haute fréquence, de capacité 0,24 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ est attribuée à la charge d'espace du substrat de silicium ; la deuxième boucle est relative au transfert de charge du couple redox et la troisième boucle au contrôle diffusionnel en solution de la réaction redox.

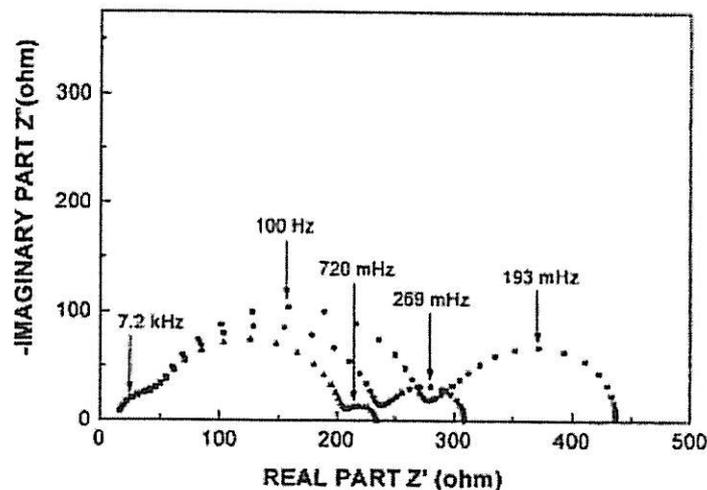


Fig. II-5. Diagrammes d'impédance de l'électrode Si05 en milieu Fe(CN)₆^{3-/4-} 10 mM + KCl 0,5M E = 0 V/ECS, Ω = (■) 200, (●) 600 et (▲) 2500 tr/min.

La constante de vitesse de la réaction a été estimée à partir des mesures d'impédance électrochimique. La valeur obtenue est égale à 10^{-4} cm.s⁻¹, valeur qui est inférieure de deux

ordres de grandeur à la valeur trouvée pour le même couple redox sur du diamant dopé à l'azote¹³.

II. 2. Couche mince de carbone amorphe azoté

Très peu de ressources bibliographiques sont consacrées à l'étude électrochimique du carbone azoté.

Le groupe de B. Miller^{34,35} a synthétisé des films de carbone amorphe tétraédrique azoté ta-CN_x, d'épaisseur 40nm, de résistivité 10-10³ Ω.cm, et qui ont été déposés sur des substrats p⁺⁺Si(100) par faisceaux d'ions chargés, avec un taux sp³/sp² de 80/20. Ces films ont démontré un comportement électrochimique meilleur que celui d'électrodes DDB (dopées à 1000 ppm de Bore) : (i) domaine d'électroactivité plus large d'environ 1V, (ii) une cinétique de transfert de charges vis-à-vis de réactions redox impliquant des interactions de surface (ex. le couple quinone/hydroquinone) intermédiaire entre celle du carbone pyrolytique poli et celle sur DDB (**figure II-6**), (iii) un rendement faradique de 100% pour la réaction de production du chlore Cl⁻/Cl₂ en milieu HCl, dans tout le domaine de concentration en Cl⁻. A titre de comparaison, avec DDB, un tel rendement de 100% n'est atteint que pour des concentrations en Cl⁻ ≥ 2M.

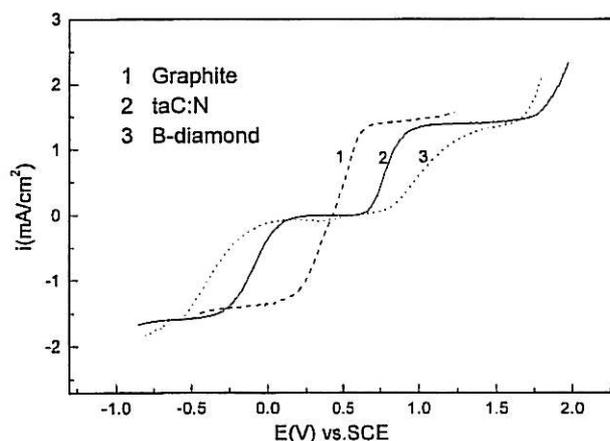


Fig. II-6. Comparaison des réponses voltamétriques d'électrodes a-C:N_x, a-C:H_x:N_y, et GC en solution 1 mM hydroquinone/1 mM quinone dans 1 M HClO₄. V_b = 10 mV/s, Ω = 1600 tr/min.

III. Autres formes de matériaux carbonés

Ces toutes dernières années, les fibres de carbone ont fait l'objet de nombreux travaux en vue de leur utilisation comme électrodes^{36,37}. La plupart des applications concernées

(batteries rechargeables, supercapacités, capteurs chimiques, électrodes pour la bioélectrochimie...) requièrent une augmentation de la conductivité électrique, augmentation obtenue par des traitements chimiques ou thermiques, et une augmentation de la surface spécifique tout en maintenant l'intégrité de la fibre. Des nanotubes de carbone ont été caractérisés électrochimiquement³⁸ et fonctionnalisés par voie électrochimique³⁹.

Dans le domaine des matériaux carbonés de type sp^2 , il est connu que leur réactivité est très dépendante des conditions d'élaboration. Face aux matériaux classiques (GC, HOPG, fibres, nanotubes, diamant...), des films de carbone possédant une microstructure et ayant une surface développée très importante ($62 \text{ cm}^2/\text{cm}^2$) ont été très récemment réalisés par la technique GLAD⁴⁰. Une vapeur de carbone est créée par un faisceau d'électrons tombant sur une cible de graphite; cette vapeur arrive sur un substrat non chauffé sous une incidence oblique dont l'angle augmente avec le temps de dépôt. La réactivité (en termes de ΔE_p) vis-à-vis de couples inorganiques ($\text{Fe}^{2+/3+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$) est comparable à celle du carbone vitreux.

IV. Exemples d'applications

IV. 1. Détection et Dépollution par oxydation électrochimique

Les propriétés électrochimiques des électrodes DDB permettent leur utilisation dans de nombreuses applications électroanalytiques. Leur large fenêtre de potentiel et leur faible courant résiduel permettent la détection de composés qui s'oxydent à des potentiel très élevés et se trouvent en faibles quantités. Des électrodes DDB ont été utilisées comme capteur de plusieurs composés, tel que : le NADH⁴¹, la caféine⁴², la théaophiline⁴², les pesticides⁴³ et l'ADN⁴⁴.

Les électrodes DDB ont trouvé un champ d'application prometteur dans la destruction de molécules organiques par oxydation électrochimique. L'oxydation de composés organiques par l'action de radicaux $^{\circ}\text{OH}$ électrogénérés a donné lieu à de nombreux travaux^{45,46}. Le but poursuivi est multiple, soit la transformation ou la décomposition de la molécule, soit la détection électrochimique à des fins d'analyse. Les composés étudiés sont en particulier les dérivés halogénés du phénol, des acides organiques utilisés en agro-alimentaire (citrique, maléique, acétique), ou d'intérêt en biologie (alanine, cystéine), ou d'usage général comme l'acide formique (HCOOH) ou l'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

L'intérêt des films minces DDB pour le traitement des eaux polluées a été largement démontré dans des travaux récents⁴⁷. Les électrodes DDB (résistivité $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$; origine CSEM-Suisse) ne se salissent pas en fonctionnement et présentent des rendements faradiques de près de 100% dans la destruction de polluants par oxydation. La méthode a été appliquée avec succès à la décomposition des cyanures CN^- présents dans des bains de galvanoplastie, dans l'extraction et le traitement du minerai d'or. La figure II-7. montre la meilleure efficacité du traitement d'une eau cyanurée par une électrode DDB comparée à une anode de PbO_2 ⁴⁷. Une autre application potentiel des films minces DDB est la préparation de l'acide peroxodisulfurique à partir de l'acide sulfurique⁴⁸.

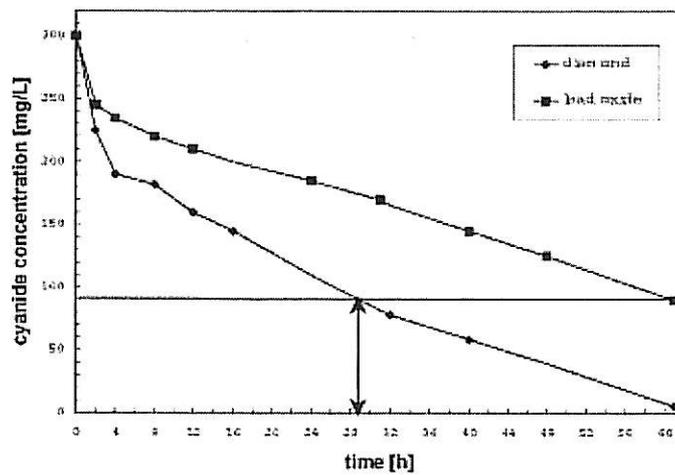
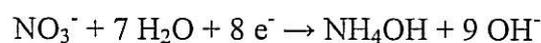


Fig. II-7. Dépollution électrochimique par oxydation radicalaire d'une eau cyanurée à l'aide d'une électrode BDD par comparaison à une anode PbO_2 .

IV. 2. Réduction des nitrates et récupération de métaux

Du fait de leur forte surtension vis-à-vis du dégagement d'hydrogène, les électrodes DDB sont particulièrement intéressantes pour réduire efficacement des espèces comme les nitrates, nitrites ou certains ions de métaux lourds. Ceci explique en partie que diverses études cinétiques sur la réduction des nitrates avec les DDB aient été entreprises. Il a été montré en particulier que les nitrates pouvaient être réduits par voie électrochimique avec un rendement significatif pour le DDB⁴⁹, la vitesse de réduction dépendant du taux de dopage en bore⁵⁰.

Les ions nitrate NO_3^- peuvent être réduits jusqu'à l'ammoniaque suivant la réaction:



L'efficacité des électrodes DDB est illustrée dans la **figure II-8.**⁵¹.

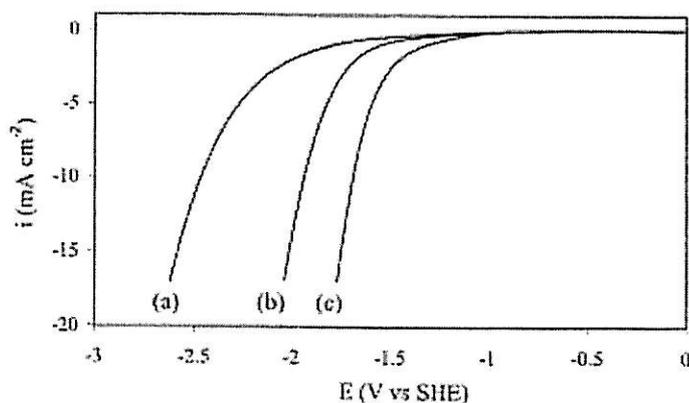


Fig. II-8. Voltamétrie cyclique à 100 mV/s d'une électrode F-BDD (dopé B et F) dans (a) 1M HClO_4 ; (b) 0,5M HClO_4 + 0,5M HNO_3 ; (c) 1M HNO_3 , d'après ⁵¹.

Le dernier aspect concerne la récupération des métaux lourds (Cd, Pb, Ag) par réduction cathodique des cations en utilisant des électrodes DDB. On évite ainsi des interférences avec le dégagement d'hydrogène tout en obtenant un meilleur rendement de dépôt⁵². Les applications concernent plutôt les besoins analytiques en milieux naturels.

V. Conclusion

Les différents travaux cités dans ce chapitre montrent l'intérêt des électrodes en couches minces à base de carbone en électrochimie. Les propriétés électrochimiques de ces différents matériaux dépendent principalement de la préparation des films, de la nature et la concentration de l'agent dopant.

Le diamant dopé reste le matériau le plus étudié dans cette catégorie de matériaux. Les électrodes en couches minces de carbone amorphe dopées qui présentent des propriétés électrochimiques similaires à celle du diamant dopé restent à ce jour très peu étudiées.

V. Bibliographie

- ¹ Yu. V. Pleskov, A. Ya. Sakharova, M. D. Krotova, L. L. Bouilov, B. V. Spitsyn, *J. Electroanal. Chem.*, **228** (1987) 19.
- ² G. M. Swain, R. Ramesham. *Anal. Chem.*, **65** (1993) 345
- ³ F. Bouamrane, A. Tadjeddine, J.E. Butler, R. Tenne, C. Lévy-Clément. *J. Electroanal. Chem.*, **405** (1996) 95
- ⁴ N. Vinokur, B. Miller, Y. Avyigal, R. Kalish. *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) L238
- ⁵ I. Yagi, H. Notsu, T. Kondo, D. A. Tryk, A. Fujishima. *J. Electroanal. Chem.*, **473** (1999) 173
- ⁶ R. Ramesham, D. C. Hill, S. R. Best, M. F. Rose, R. F. Askew, V. M. Ayres. *Thin Solid Films*, **257** (1995), 68
- ⁷ R. F. Davis. *J. Crystal Growth*, **137** (2002) 161
- ⁸ M. C. Granger, J. Xu, J. W. Strojek, G. M. Swain. *Anal. Chim. Acta*, **397** (1999) 145
- ⁹ J. Iniesta, P. A. Michaud, M. Panizza, Ch. Comninellis. *Electrochem. Comm.*, **3** (2001) 346
- ¹⁰ W. Haenni, H. Baumann, Ch. Comninellis, D. Gandini, P. Niedermann, A. Perret, N. Skinner, *Diamond and Relat. Mater.*, **7** (1998) 569
- ¹¹ I. Tröster, L. Schäfer, M. Fryda, *New Diamond Front. Carbon Technol.*, **12** (2002) 89.
- ¹² C. H. Goeting, F. Marken, A. Gutiérrez-Sosa, R. G. Compton, J. S. Foord, *New Diamond Front. Carbon Technol.*, **9** (1999) 207
- ¹³ Q. Chen, D. M. Gruen, A. R. Krauss, T. D. Corrigan, M. Witek, Greg M. Swain, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) E44
- ¹⁴ T. Kondo, K. Honda, D. A. Tryk, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) E18
- ¹⁵ T. Tachibana, Y. Yokota, K. Hayashi, K. Kobashi, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 1996
- ¹⁶ P. Gonon, thèse de l'université Joseph Fourier, Grenoble, 1994
- ¹⁷ C. Lévy-Clément, F. Zenia, N. A. Ndao, A. Deneuve, *New Diamond Front. Carbon Technol.*, **9** (1999) 189
- ¹⁸ K. L. Soh, W. P. Kang, J. L. Davidson, Y. M. Wong, A. Wisitsora-at, G. Swain, D. E. Cliffel, *Sens. Actuators B*, **91** (2003) 39
- ¹⁹ K. B. Holt, A. J. Bard, Y. Show, G. M. Swain, *J. Phys. Chem. B.*, **108** (2004) 15117
- ²⁰ I. Yagi, K. Tsunozaki, A. Fujishima, B. Ohtani, K. Uosaki *J. Electrochem. Soc.* **149** (2002) E1
- ²¹ G. Siné, L. Ouattara, M. Panizza, Ch. Comninellis, *Electrochem. Solid-State Lett.* **6**, (2003) D9
- ²² J. A. Bennett, J. Wang, Y. Show, G. M. Swain, *J. Electrochem. Soc.* **151** (2004) E306

- ²³ I. Duo, A. Fujishima, Ch. Comninellis, *Electrochem. Comm.* **5** (2003) 695
- ²⁴ E. Mahé, D. Devilliers, Ch. Comninellis, *Electrochim. Acta.* **50** (2005) 2263
- ²⁵ K. B. Holt, C. Forryan, R. G. Compton, J. S. Foord, F. Marken. *New J. Chem.* **27** (2003) 698
- ²⁶ Yu.V. Pleskov, Yu.E. Evstefeeva, M.D. Krotova, V.Ya. Mishuk, V.A. Laptev, Yu.N. Palyanov, Yu.M. Borzdov, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) E260.
- ²⁷ G. Swain, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 3382
- ²⁸ C. H. Goeting, F. Marken, A. Gutiérrez-Sosa, R. G. Compton, J. S. Foord, *Diamond and Relat. Mater.*, **9** (2000) 390
- ²⁹ T.N. Rao, D.A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima. *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 680
- ³⁰ D. Becker, K. Jüttner, *J. Appl. Electrochem.*, **33** (2003) 959
- ³¹ H. Cachet, C. Deslouis, M. Chouiki, B. Saidani, N.M.J. Conway, C. Godet, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) E233
- ³² G. Adamopoulos, C. Godet, C. Deslouis, H. Cachet, A. Lagrini, B. Saidani *Diamond and Relat. Mater.*, **12** (2003) 613
- ³³ Yu. V. Pleskov, M. D. Krotova, V. I. Polyakov, A. V. Khomich, A. I. Rukovishnikov, B. L. Druz, I. Zaritskiy, *J. Electroanal. Chem.*, **519** (2002) 60
- ³⁴ K. Yoo, B. Miller, R. Kalish, X. Shi, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2** (1999) 233
- ³⁵ N. C. Yee, Q. Shi, W. Cai, D. A. Scherson, B. Miller, *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** (2001) E42
- ³⁶ A.J. Gotch, R.S. Kelly, T. Kuwana, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 935.
- ³⁷ T. E. McKnight, A.V. Melechko, M.A. Guillorn, V.I. Merkulov, M.Doktycz, D.H. Lowndes, M.L.Simpson, *J. Phys. Chem.B* **107** (2003) 10722.
- ³⁸ J. Li, A. Cassell, L. Delzeit; J. Han, M. Meyyappan, *J. Phys. Chem. B.* **106** (2002) 9299
- ³⁹ E. Unger, A. Graham, F. Kreupl, M. Liebau and W. Hoenlein, *Current Appl. Phys.* **2** (2002) 107
- ⁴⁰ G. H. Kiema; M. J. Brett, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) E342
- ⁴¹ T. N. Rao, I. Yagi, T. Miwa, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Anal. Chem.*, **71** (1999) 2506
- ⁴² N. Spataru, B. V. Sarada, D. A. Tryk, A. Fujishima, *Electroanalysis* **14** (2002) 721
- ⁴³ T. N. Rao, B. H. Loo, B. V. Sarada, C. Terashima, A. Fujishima, *Anal. Chem.*, **74** (2002) 578
- ⁴⁴ C. Prado, S. J. Wilkins, F. Marken, R. G. Compton, *Electroanalysis* **14** (2002) 262
- ⁴⁵ B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.A. Michaud, M.A. Rodrigo and Ch. Comninellis, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) D79

-
- ⁴⁶ O. Chailapakul, E. Popa, H. Tai, B.V. Sarada, D.A. Tryk and A. Fujishima, *Electrochem. Comm.* **2** (2000) 422.
- ⁴⁷ I. Tröster, M. Fryda, D. Herrmann, L. Schäfer, W. Hänni, A. Perret, M. Blaschke, A. Kraft, M. Stadelmann, *Diamond and Relat. Mater.* **11** (2002) 640.
- ⁴⁸ K. Serrano, P. A. Michaud, C. Comninellis, A. Savall, *Electrochim. Acta.* **48** (2002) 431
- ⁴⁹ A. N. Ndao, F. Zenia, A. Deneuveille, M. Bernard, C. Lévy-Clément, *Diamond and Relat. Mater.*, **9** (2000) 1175
- ⁵⁰ C. Lévy-Clément, N. A. Ndao, A. Katty, M. Bernard, A. Deneuveille, C. Comninellis, A. Fujishima, *Diamond and Relat. Mater.*, **12** (2003) 606
- ⁵¹ G. Siné, L. Ouattara, M. Panizza, Ch. Comninellis, *Electrochem. Solid-State Lett.* **6** (2003) D9
- ⁵² Y. Show, M. A. Witek, P. Sonthalia, G. M. Swain, *Chem. Mater.* **15** (2003) 879

CHAPITRE III

METHODES DE CARACTERISATION DES COUCHES MINCES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Chapitre III : Méthodes de caractérisation des couches minces et conditions expérimentales

Dans ce chapitre seront présentées les différentes techniques utilisées pour caractériser les échantillons de carbone amorphe azoté. Nous avons choisi des techniques sensibles à la surface, partant du fait que les processus électrochimiques sont des processus de surface. En première partie seront présentées, les techniques de caractérisation structurale : spectroscopie infrarouge FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), la spectroscopie Raman, la spectroscopie XPS (X-ray Absorption Spectroscopy), la microscopie AFM (Atomic Force microscopy) et la profilométrie. En deuxième partie de ce chapitre, nous exposerons les techniques électrochimiques que nous avons utilisées pour l'étude de la réactivité des couches minces de carbone amorphe azoté. Ces techniques sont : la voltamétrie avec contrôle des conditions hydrodynamiques (électrode à disque tournant), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et la microscopie électrochimique à balayage (SECM Scanning ElectroChemical Microscopy).

I. Spectroscopie infrarouge

I. 1. Principe de la mesure

D'un point de vue dynamique, les molécules peuvent être schématisées par des masses reliées entre elles par des ressorts symbolisant leurs liaisons. Dans ce type de système mécanique, de l'énergie peut être absorbée à des fréquences bien précises (suivant la loi de Hooke **Eq. III-1**) dont la valeur dépend des masses et de la raideur des ressorts.

Si l'on admet que l'oscillateur est harmonique, c'est-à-dire que l'élongation est proportionnelle à la force exercée, alors la fréquence ν_0 de la vibration vaut (loi de Hooke) :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f(M_x + M_y)}{M_x M_y}} \quad \text{Eq. III-1}$$

où $\bar{\nu}$: fréquence de vibration (cm^{-1})
 c : vitesse de lumière (cm.s^{-1})
 f : constante de force de la liaison (dyne.cm^{-1})
 M_x et M_y : masses des atomes X et Y

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge à une seule longueur d'onde est présenté sur la **figure III-1**.

Une source monochromatique est divisée en deux parties d'égales intensités par la lame séparatrice. Les deux faisceaux résultants sont alors acheminés à l'aide de miroirs jusqu'au détecteur. Le premier traverse l'échantillon (couche + substrat) où il subit des réflexions et absorptions, et le seconde sert de référence, ne rencontrant aucun obstacle jusqu'au détecteur.

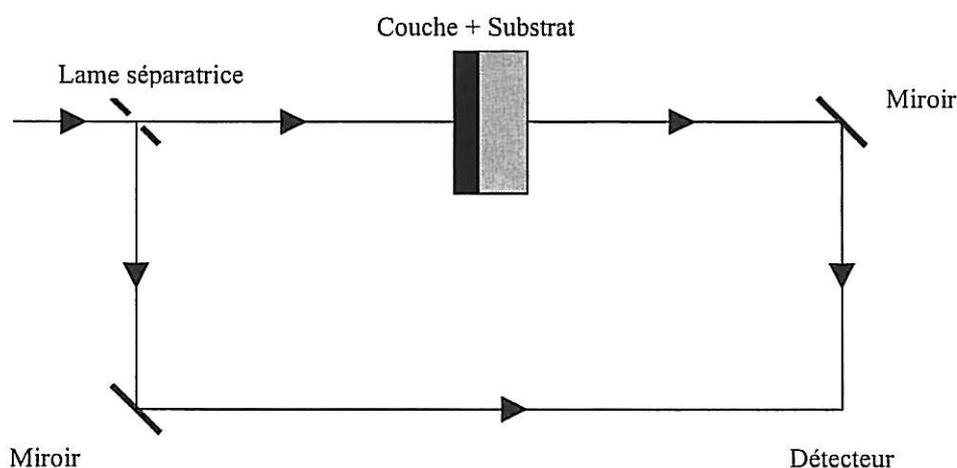


Fig. III-1. Principe de fonctionnement d'un spectromètre infrarouge à double faisceau.

La recombinaison des deux faisceaux au niveau du détecteur donne lieu à un phénomène d'interférence dont le profil constitue l'interférogramme. Dans un tel dispositif, la longueur des deux chemins optiques est la même, par conséquent le profil d'intensité des interférences mesuré n'est le reflet que des caractéristiques propres de l'échantillon.

Le spectromètre que nous avons utilisé dans cette étude est un spectromètre à transformée de Fourier. La source est issue d'un interféromètre, le balayage en longueur

d'onde est réalisé par le mouvement d'un miroir dans un interféromètre de Michelson (**figure III-2**).

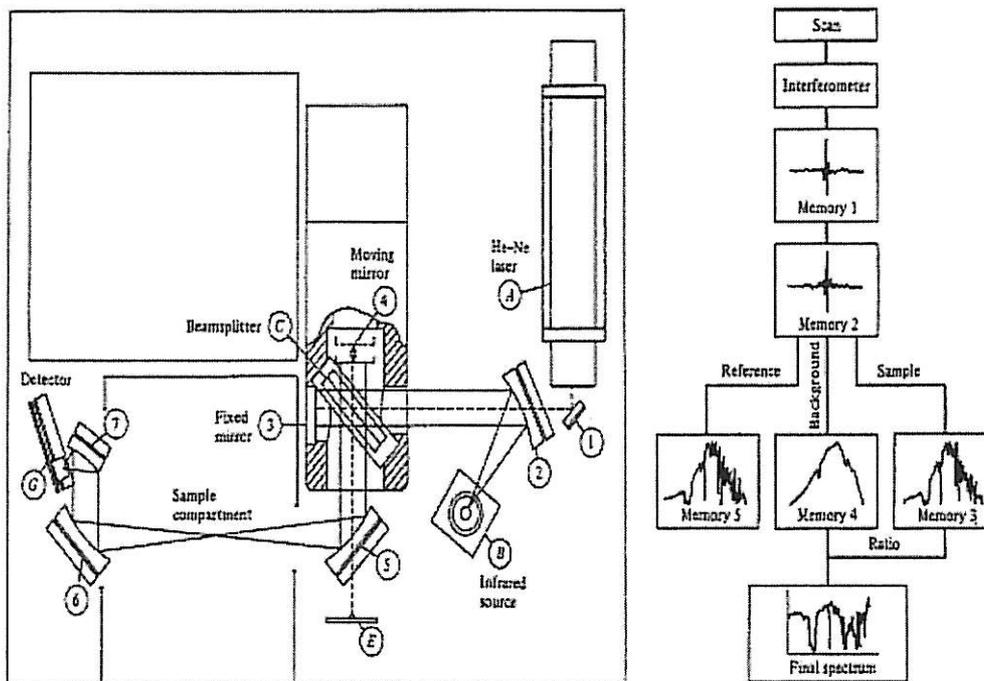


Fig. III-2. Principe d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

L'absorption à toutes les fréquences est mesurée pendant le temps de balayage. L'interférogramme est alors décomposé par la méthode de Fourier dans le domaine de fréquence balayé.

Le protocole expérimental que nous avons suivi se décompose en deux étapes : On enregistre d'abord le spectre du substrat de silicium nu, sans couche mince. Ce spectre est considéré comme le spectre de l'enceinte de mesure : présence éventuelle d'eau, de CO₂... Ensuite, on enregistre le spectre du système couche + substrat dans les mêmes conditions atmosphériques et avec le même type de substrat.

En effectuant le rapport, pour chaque longueur d'onde, de l'intensité du spectre du système couche-substrat et de l'intensité du spectre de référence, on obtient alors le spectre correspondant à la transmittance T de la seule couche.

I. 2. Appareillage

Nous avons utilisé un spectromètre infrarouge à transformé de Fourier: Nicolet 510 sur une gamme de nombres d'onde comprise entre 400 et 4000 cm⁻¹.

II. Spectroscopie Raman

II. 1. Principe de la mesure

Dans une expérience de diffusion Raman, l'échantillon est excité par un faisceau de lumière monochromatique, de fréquence ν_0 , généralement située dans le visible et produite par un laser. L'énergie des photons incidents $h\nu_0$ est donc nettement supérieure à celles des vibrations moléculaires et cristallines, qui sont situées dans l'infrarouge lointain. L'échantillon diffuse la lumière reçue dans toutes les directions de l'espace et la détection est réalisée le plus souvent dans une direction perpendiculaire à la lumière incidente.

Lorsque la collision entre le photon incident d'énergie $h\nu_0$ avec une molécule est élastique, l'énergie du photon diffusée est inchangée. Ce processus, qui est le plus probable, est celui de la diffusion Rayleigh de même fréquence que le rayonnement incident avec un retour du système à son état initial. La diffusion Raman de probabilité plus faible correspond à une diffusion avec un changement de fréquence (**figure III-3**). Le système ne revenant pas à son état de vibration initial, il y a alors réémission d'un photon à la fréquence $\nu_{rs} = \nu_0 + \nu_v$ (Raman Stokes) et $\nu_{ras} = \nu_0 - \nu_v$ (Raman anti-Stokes). Les fréquences ν_v correspondent aux transitions entre différents niveaux vibrationnels et peuvent par ailleurs être observées en spectroscopie infrarouge.

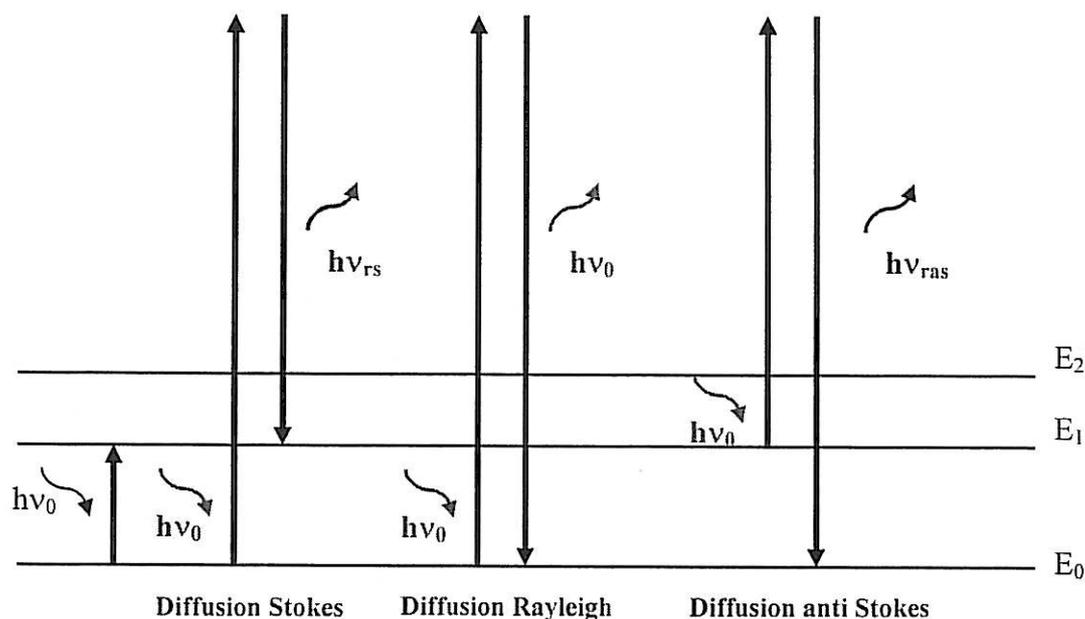


Fig. III-3. Processus conduisant à l'apparition de raies Stokes et anti Stokes.

C'est une technique non destructive qui permet l'analyse de surface, l'analyse ponctuelle, ou encore l'identification moléculaire.

II. 2. Appareillage

Les expériences Raman ont été réalisées avec un spectromètre Jobin-Yvon T6400 avec triple monochromateur et un faisceau laser à argon ionisé, d'une longueur d'onde de 514,5nm.

III. Spectroscopie de photoélectron X (XPS)

III. 1. Principe de la mesure

Le principe de cette technique repose sur l'irradiation d'un échantillon par des photons X qui proviennent soit de la raie Mg K (1253,6 eV) ou de la raie Al K (1486,6 eV). L'interaction fortement énergétique, entre les atomes du matériau à analyser et ces photons provoque l'éjection d'électron de cœur des atomes constituant le matériau.

Dans le cas d'un atome isolé qui est sur le point d'être ionisé par un photon-X, l'énergie totale est $h\nu + E_i$, où $h\nu$ est l'énergie du photon et E_i l'énergie de l'atome dans son état initial.

Suite à l'absorption du photon et à l'émission du photoélectron, l'énergie totale est maintenant $E_C + E_f$, où E_C est l'énergie cinétique de l'électron et E_f l'énergie de l'atome (maintenant un ion) dans son état final. Parce que l'énergie totale est conservée

$$h\nu + E_i = E_C + E_f \text{ ou } h\nu - E_C = E_f - E_i = E_L \quad \text{Eq. III-2}$$

où l'énergie de liaison (E_L) de l'orbitale d'où l'électron est éjecté est la différence entre l'énergie photonique (que l'on connaît) et l'énergie cinétique (que l'on mesure). On peut voir que cette énergie de liaison est déterminée par la différence entre l'énergie totale de l'atome à son état initial et de l'ion à son état final. Cette différence est approximativement égale à l'énergie Hartree-Fock de l'orbitale. Alors, les pics dans le spectre photoélectronique peuvent être attribués à des atomes spécifiques. Une analyse quantitative de la composition de la surface peut donc être effectuée.

Les électrons sont fortement absorbés par le matériau en sortant et c'est uniquement ceux se trouvant très près de la surface qui arrivent à s'échapper sans perte d'énergie. La profondeur sondée par l'XPS est alors de quelques nanomètres seulement.

La liaison chimique a une influence sur l'énergie atomique à l'état initial et l'énergie finale de l'ion créé par l'émission du photoélectron. Cet effet est dû essentiellement à la redistribution d'électrons quand les atomes d'une molécule ou d'un cristal s'agglomèrent à l'état solide. Il dépend principalement de l'électronégativité des atomes impliqués.

La création de l'ion par photoémission cause une redistribution additionnelle des électrons entourant l'atome cible et ceci aura un impact sur l'énergie à l'état final. Ce processus, qui est appelé relaxation électronique, a une composante intra-atomique et une composante extra-atomique, et il sera dominé par les *polarisabilités* des atomes impliqués.

Ainsi, la présence de liaisons chimiques (et donc d'atomes avoisinants) causera des déplacements d'énergie de liaison, qui seront utilisés afin de tirer une l'information chimique à la surface de l'échantillon, sur les états d'oxydation par exemple. Pour cette raison, l'XPS est aussi connu sous le nom "Spectroscopie électronique pour l'analyse chimique" (ESCA).

Le spectre obtenu représente le spectre de l'énergie cinétique de cœur éjecté du matériau : $E_C = h\nu - E_L$ par conséquent, plus l'énergie cinétique de l'électron détecté est faible et plus cet électron est lié au noyau. C'est pour cette raison que l'on représente toujours les spectres XPS avec des énergies décroissantes en abscisse.

III. 2.Appareillage

Au cours de cette étude, les analyses XPS ont été réalisées avec un spectromètre ESCALAB 220i XL sous ultravide (pression de l'ordre de 10^{-6} Pa). La source de photons encore appelée anode est une source aluminium monochromatique naturelle qui émet un rayonnement K_{α} à 1486,6 eV. La bande passante de l'analyseur est de 100 eV avec une résolution de 1 eV.

Lors du traitement des spectres, la méthode de Shirley a été utilisée pour l'estimation du profil de ligne de base.

IV. Microscope à force atomique AFM

IV. 1. Principe de la mesure

La microscopie AFM (Atomic Force Microscopy) repose sur le principe qu'une pointe et une surface sont en étroite interaction et qu'il est possible de maîtriser ces forces d'interactions pour cartographier la topographie de la surface d'un échantillon selon le dispositif de la **figure III-5**. La sonde utilisée est couramment réalisée en nitrure de silicium ou en silice, présentant des allures tantôt pyramidale, tantôt conique et l'échantillon peut être conducteur ou isolant.

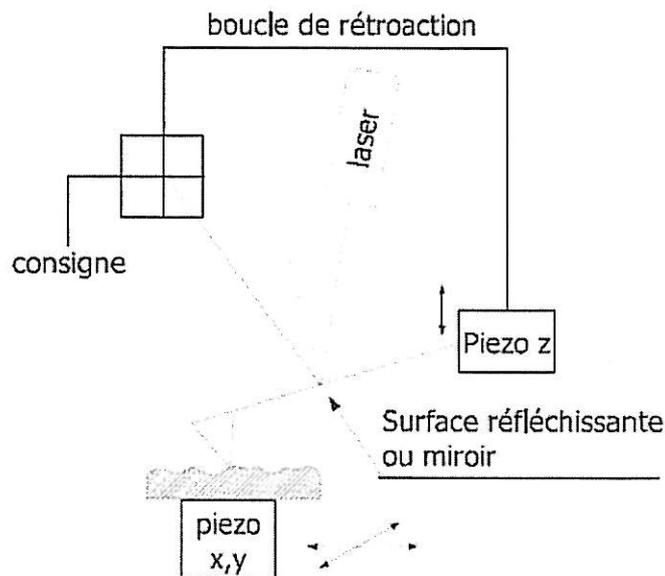


Fig. III-5. Montage de principe d'un AFM.

Les forces existantes entre la pointe et l'échantillon sont d'ordre électrostatique (Van der Waals : dipôle-dipôle induit), et capillaire (présence d'un ménisque d'eau entre la pointe et l'échantillon). Au contact de la surface, les forces de répulsion à courte portée dominent : les cortèges électroniques de la pointe et de la surface entrent en interaction ce qui conduit à une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. A de plus grandes distances, *i.e.* quelques nanomètres, ce sont les forces de Van Der Waals qui attirent la sonde sur la surface comme l'indique la **figure III-6**. Lorsqu'un balayage est effectué, les défauts de topographie de la surface vont agir sur la force appliquée par l'échantillon sur la sonde. Cette force est proportionnelle à la déflexion du porte-sonde sous l'hypothèse de petites déformations. Dès lors, la réflexion d'un laser sur le levier permet de connaître les variations de force et de topographie. Un système de rétroaction peut maintenir constante la distance pointe / échantillon afin d'éviter l'endommagement de l'un ou de l'autre.

Il existe plusieurs modes de fonctionnement suivant la distance séparant la pointe de l'échantillon : un mode contact, un mode tapping où la sonde vient en contact rapidement et de manière intermittente, et un mode hors contact pour étudier les forces à plus longues distances.

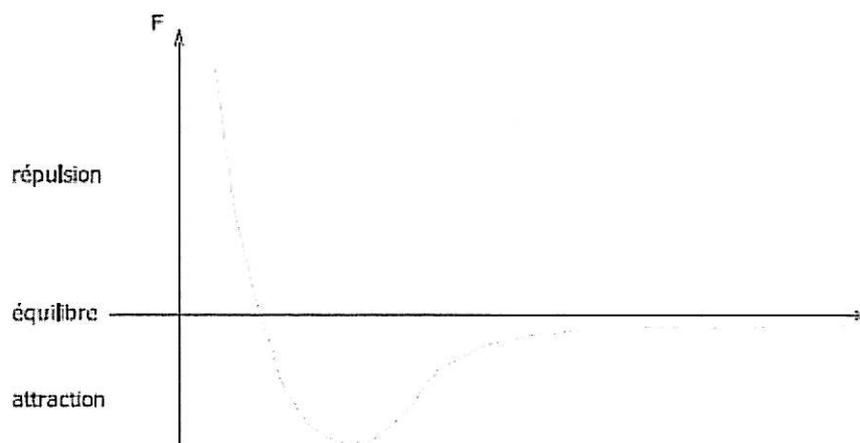


Fig. III-6. Force d'interaction interatomique en fonction de la distance entre deux atomes.

IV. 2. Appareillage

Les expériences AFM ont été réalisées avec un appareil de Molecular Imaging Instrument (modèle PICOPLUS équipé d'un scanner (x;y) de 100 μm) avec des pointes pyramidales en nitrure de silicium.

V. Profilométrie

V. 1. Principe de la mesure

Cette technique est basée sur le principe de l'interaction mécanique d'une pointe avec une surface. En effet, en déplaçant cette pointe suivant une direction, on peut obtenir un profil de la surface. Nous avons utilisé cette technique pour mesurer l'épaisseur des films de $a\text{-CN}_x$. Pour cela nous réalisons, à l'aide d'un masque, une zone sur le substrat où il n'y aura pas de dépôt. On crée ainsi une frontière nette entre le dépôt et cette zone du substrat nu. La pointe du profilomètre va suivre la surface et chuter quand elle passera de la couche au substrat (**figure III-7**), réalisant un profil en marche d'escalier à partir duquel on peut mesurer assez précisément l'épaisseur de la couche.

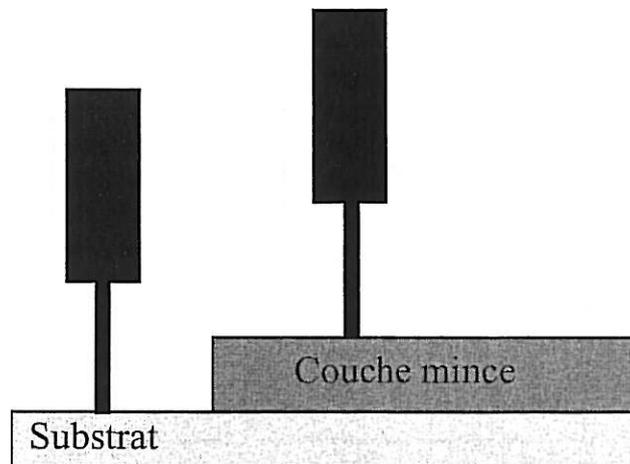


Fig. III-7. Mesure d'épaisseur à l'aide d'un profilomètre mécanique.

V. 2. Appareillage

Nous avons utilisé un profilomètre Dektak III.

VI. Impédance électrochimique

VI. 1. Principe de la mesure

L'impédance électrochimique est une technique qui repose sur l'analyse de la réponse du système électrode/solution à une perturbation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel

ou du courant. En effet, les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires et non stationnaires. On ne peut donc mesurer leurs fonctions de transfert qu'en utilisant des signaux d'amplitude suffisamment faible autour d'un point de fonctionnement que l'on suppose quasi-stationnaire pendant la durée des mesures. Dans ces conditions, on peut admettre que le comportement du système est celui d'un système linéaire invariant dans le temps.

Le principe de l'impédance électrochimique est de superposer à un potentiel constant de polarisation E_0 , un potentiel sinusoïdal $\Delta E(t)$ de faible amplitude et d'enregistrer la réponse en courant du système. Inversement $\Delta I(t)$ peut être imposé au courant I_0 et le potentiel enregistré (**figure III-8**).

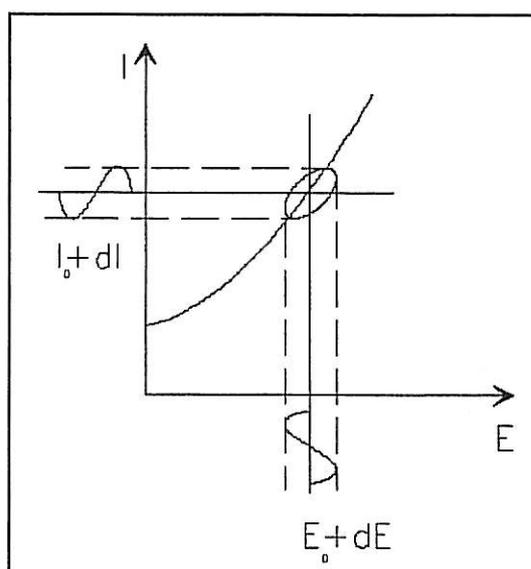


Fig. III-8. Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire $P(E_0, I_0)$.

Le choix du type de régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe courant-potentiel. Dans ce qui suit, nous considérons le cas d'une régulation en potentiel¹.

Si la perturbation en potentiel est de la forme :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \text{ avec } \Delta E(t) = |\Delta E| \sin \omega t \quad \text{Eq. III-3}$$

Avec ω : pulsation en rad.s^{-1}

$\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence en Hz,

et si l'amplitude $|\Delta E|$ (indépendante de ω) reste suffisamment petite pour satisfaire aux conditions de linéarité, alors la réponse en courant du système est :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \text{ avec } \Delta I(t) = |\Delta I| \sin(\omega t - \Phi) \quad \text{Eq. III-4}$$

avec Φ : déphasage entre $I(t)$ et $E(t)$.

L'impédance électrochimique est une grandeur complexe définie à chaque pulsation ω par :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \exp(j(\omega t - \Phi))} = |Z| \cdot \exp(j\Phi) \quad \text{Eq. III-5}$$

où $j^2 = -1$

$\Delta E(\omega)$ et $\Delta I(\omega)$, appelées amplitudes complexes, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes, i.e. $\Delta E(t)$ et $\Delta I(t)$ respectivement.

$|Z|$ représente le module et Φ l'argument de l'impédance.

Comme ΔI dépend de ω , $|Z|$ est fonction de la fréquence appliquée.

$Z(\omega)$ peut aussi être exprimée en termes de partie réelle et partie imaginaire :

$$Z(\omega) = \text{Re } Z(\omega) + j \text{Im } Z(\omega) \quad \text{Eq. III-6}$$

Re Z et Im Z ont pour unité l'ohm (Ω).

VI. 2. Représentation

Excepté le cas d'un comportement purement résistif, deux représentations sont possibles pour l'impédance électrochimique Z . Les diagrammes de Bode consistent à tracer le logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme décimal de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme décimal de la fréquence d'autre part (**figure III-9**).

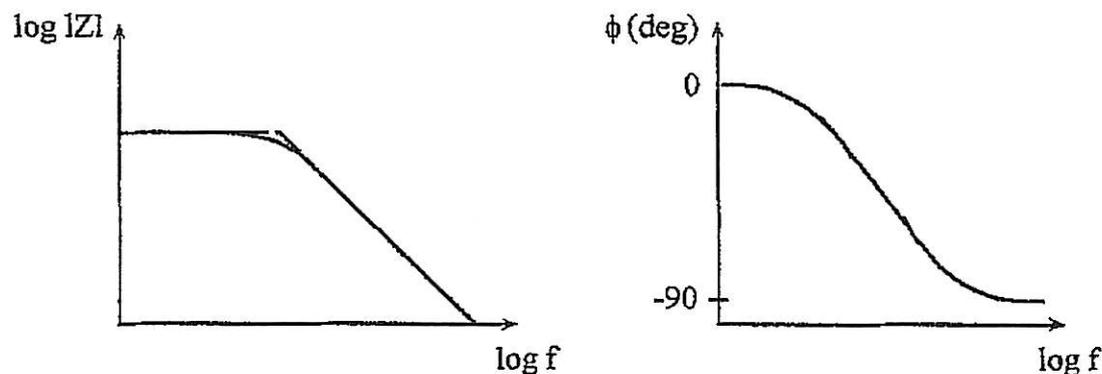


Fig. III-9. Diagrammes de Bode.

L'impédance peut encore être représentée dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes x et y sont respectivement $\text{Re } Z$ et $-\text{Im } Z$. Cette représentation est appelée diagramme de Nyquist (**figure III-10**). Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée. Il est à noter qu'en électrochimie, les ordonnées positives correspondent aux valeurs négatives de la partie imaginaire (inversion par rapport à la convention utilisée par les électriciens).

Cette dernière représentation sera celle choisie dans la suite de ce manuscrit.

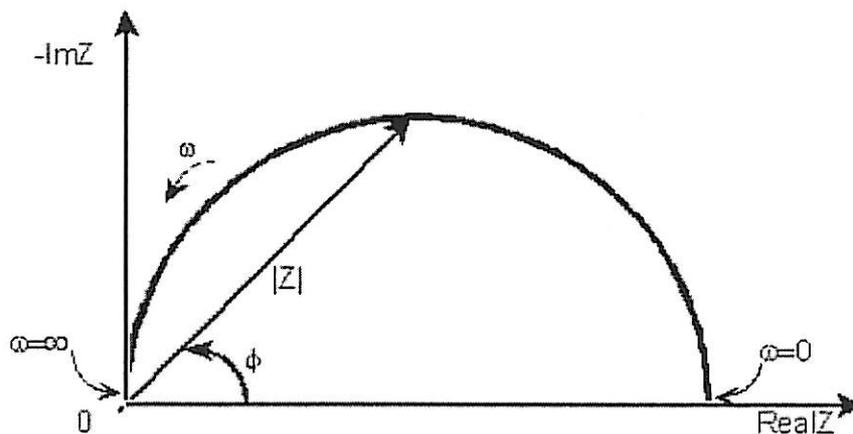


Fig. III-10. Diagramme de Nyquist.

VI. 3. Caractéristiques générales de l'impédance ac de l'interface métal/électrolyte :

L'impédance d'électrode Z est une fonction à la fois de la fréquence et du point de polarisation P (I_0 , E_0) (Cf. **figure III-8**). La limite haute fréquence du diagramme (quelques dizaines de kilohertz) fournit la valeur de la résistance d'électrolyte R_e . Quant à la limite basse fréquence, elle équivaut à $(R_e + R_p)$, R_p portant le nom de résistance de polarisation, définie comme l'inverse de la pente en P de la courbe courant-potentiel stationnaire corrigée de la chute ohmique^{1,2}.

Ainsi :

$$R_p = \left. \frac{dE}{dI} \right|_{(E_0, I_0)} \quad \text{Eq. III-7}$$

Entre ces deux limites, la dépendance en fréquence de Z , c'est-à-dire son comportement non résistif, provient de :

1. la contribution capacitive de la double couche électrochimique, illustrant une modification de la répartition des charges électriques à l'interface (déficit ou excès d'électrons du côté de l'électrode et excès ou défaut de charges ioniques du côté de l'électrolyte),

2. la contribution faradique liée au courant électrique de la réaction électrochimique (transfert d'électrons à travers l'interface).

En terme d'impédance, la charge de la double couche est représentée par une capacité C_{dc} (quelques dizaines de $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour un métal). Quant au processus faradique, il est décrit par une impédance Z_F , dite impédance faradique.

Si l'on considère que les effets capacitifs et faradiques s'additionnent, alors l'interface métal/électrolyte est représentée par le circuit électrique général de la **figure III-11** (circuit de Randles).

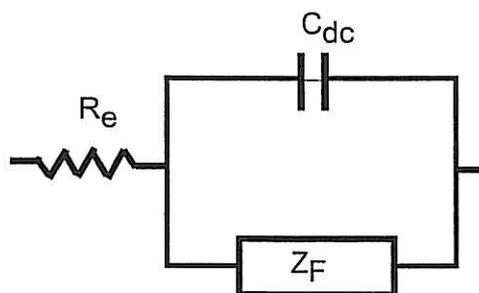


Fig. III-11. Schéma électrique équivalent à l'interface électrode/solution.

Dans ce cas, l'impédance d'électrode se calcule à l'aide de la relation :

$$Z(\omega) = R_e + \frac{Z_F(\omega)}{1 + j\omega C_{dc} Z_F(\omega)} \quad \text{Eq. III-8}$$

L'impédance faradique est la combinaison de plusieurs impédances. Elle comprend toujours un terme résistif appelé résistance de transfert R_t et, selon les mécanismes, des impédances de concentrations d'espèces électroactives en solution (impédances de diffusion convection) et/ou en phase adsorbée.

Dans certains cas rares, l'impédance faradique Z_F est identique à la simple résistance R_t , qui est alors égale à R_p . Le diagramme d'impédance correspondant est un demi-cercle décalé de R_e par rapport à l'origine, de diamètre R_t et de pulsation au sommet $1/R_t C_{dc}$.

En résumé, la mesure d'impédance peut fournir la valeur de :

1. la résistance d'électrolyte R_e , dont la contribution à l'impédance globale doit être corrigée dans chaque milieu faiblement conducteur (solutions diluées, eaux naturelles, milieux organiques, etc.),

2. la résistance de polarisation R_p , définie par :

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z_F(\omega) \quad \text{Eq. III-9}$$

3. la résistance de transfert de charge R_t , définie par :

$$R_t = \lim_{\omega \rightarrow \infty} Z_F(\omega) \quad \text{Eq. III-10}$$

4. la capacité de double couche C_{dc} .

Les deux derniers paramètres sont déterminés simultanément dans le domaine des hautes fréquences.

VI. 3. Appareillage

Les mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées à l'aide d'une interface électrochimique AUTOLAB (PGSTAT30 METROHM), pilotée par un ordinateur sous contrôle du logiciel FRA fourni par le fabricant. Ce logiciel contrôle l'ensemble des fonctions de l'AUTOLAB et permet de retraiter les courbes expérimentales obtenues.

VII. Voltamétrie cyclique

VII. 1. Principe de la mesure

L'objectif principal de la voltamétrie est d'obtenir, pour une surtension imposée par une variation progressive de potentiel $E(t)$, une réponse en courant $I(t)$ du système étudié. La courbe obtenue s'appelle voltammogramme et elle renseigne par son analyse, sur les processus électrochimiques se déroulant à l'interface. Cette méthode permet de tirer des conclusions sur les réversibilités des réactions mises en œuvre et sur leur cinétique.

Cette technique consiste à imposer entre l'électrode de travail et celle de référence une variation de potentiel $E(t)$ et à enregistrer l'évolution de l'intensité $I(t)$ qui traverse l'interface électrolyte / électrode étudiée. La variation du potentiel imposé peut être linéaire, triangulaire ou cyclique comme le présente la figure suivante :

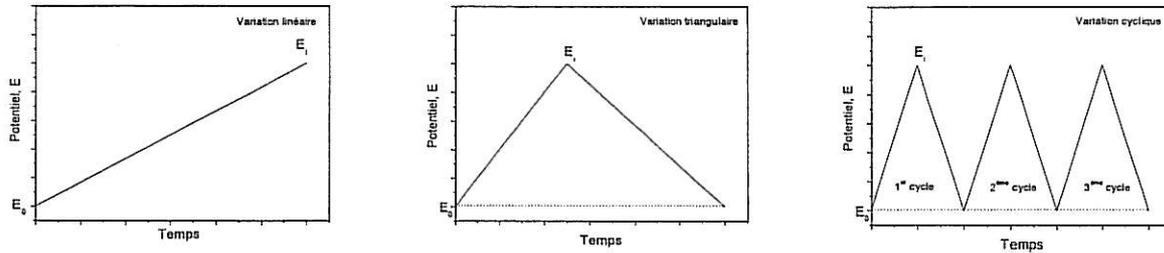


Fig. III-12. Variation du potentiel imposé en voltamétrie.

La voltamétrie cyclique consiste donc à balayer linéairement le potentiel de l'électrode de travail de façon triangulaire (**Figure III-12**). Cette variation s'effectue entre une tension E_i (potentiel initial) et une tension E_f (potentiel final). Le choix des potentiels E_i et E_f se fait de sorte à pouvoir encadrer le phénomène étudié. En fonction de l'information recherchée, un ou plusieurs cycles peuvent être tracés.

Dans le cas d'étude d'une oxydation, nous avons

$$E(t) = E_i + V_b t \quad \text{Eq. III-11}$$

pour le balayage aller et

$$E(t) = E_f - V_b t \quad \text{Eq. III-12}$$

pour le balayage retour. La vitesse de balayage V_b peut varier de quelques millivolts par seconde à quelques millions de volts par seconde suivant les applications et la taille de l'électrode.

La résolution de l'équation différentielle de la loi de Fick avec l'équation de Nernst comme condition limite, conduit à une expression du courant de pic :

$$I_p = 0,4463nFA[X] \sqrt{\frac{nFV_b D_x}{RT}} \quad \text{Eq. III-13}$$

avec : n est le nombre d'électrons mis en jeu,

F est le Faraday, 96500 C.mol^{-1}

D_X est le coefficient de diffusion de l'espèce diffusante X, en m^2/s ,

$[X]$ est la concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive X en $mole.m^{-3}$.

R est la constante des gaz parfaits, $R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$

T est la température de la solution en K°

Cette équation est connue sous le nom de Randles-Sevcik.

La séparation entre le courant maximal (situé à $E_{1/2} + 28,5/n$ mV) et le courant minimum (situé à $E_{1/2} - 28,5/n$ mV) est donc $59/n$ mV.

La position des pics est indépendante de la vitesse de balayage (**Figure III-13**). Un décalage est dû soit à une chute ohmique mal compensée soit à une cinétique de réaction quasi réversible ou lente.

Le courant de pic est proportionnel à la racine carrée de la vitesse de balayage. L'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en traçant le courant de pic en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage doit passer par l'origine. Un décalage positif est en général dû à une contribution significative du courant capacitif.

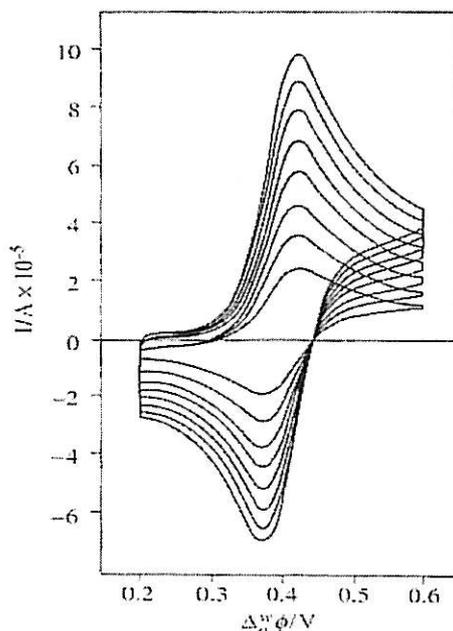


Fig. III-13. Voltamétrie cyclique à différentes vitesses de balayage pour le transfert de l'ion tétraméthylammonium à travers l'interface eau/1,2-dichloroéthane³.

VII. 3. Appareillage

Les études par voltamétrie cyvlique ont été effectuées à l'aide d'une interface électrochimique AUTOLAB (PGSTAT30 METROHM), pilotée par un ordinateur sous

contrôle du logiciel GPES fournis par le fabricant. Ce logiciel contrôle l'ensemble des fonctions de l'AUTOLAB et permet de retraiter les courbes expérimentales obtenues.

VIII. Electrode à disque tournant

Le choix de ce type d'électrode est motivé par la nécessité d'obtenir une agitation bien définie.

L'électrode à disque tournant, étudiée par Levich, permet de calculer rigoureusement le flux hydrodynamique à l'électrode de travail⁴.

La rotation de l'électrode de travail provoque une aspiration du liquide depuis le sein de la solution vers l'électrode. Il s'établit à sa surface une couche limite hydrodynamique dans laquelle l'électrolyte est animé d'un mouvement centrifuge provoquant son éjection du centre vers les bords de l'électrode. On obtient ainsi un flux de matière uniforme à la surface de l'électrode, d'où l'intérêt de ce type de montage pour l'étude des réactions électrochimiques et chimiques associées se déroulant à l'interface métal/électrolyte.

La densité de courant limite de diffusion calculée par LEVICH et notée i_L :

$$i_L = 0.62nFD_X^{2/3} \nu^{-1/6} \Omega^{1/2} [X]_\infty \quad \text{Eq. III-14}$$

Dans cette équation, i_L est exprimé en $A.m^{-2}$

n est le nombre d'électrons mis en jeu

F est le Faraday ($96500 C.mol^{-1}$)

D_X est le coefficient de diffusion de l'espèce diffusante X en $m^2.s^{-1}$

ν est la viscosité cinématique du milieu en $m^2.s^{-1}$

Ω est la vitesse de rotation en $rad.s^{-1}$

$[X]_\infty$ est la concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive X en $mol.m^{-3}$.

- Méthode de Koutecky-Levich

En cas de réactions parasites d'oxydation ou de réduction du solvant ou de l'électrolyte support, l'expression du courant limite en fonction de la vitesse de rotation n'est plus donnée par l'équation III-14 mais par la relation générale suivante :

$$I = A + \frac{1}{B + C\Omega^{-1/2}} \quad \text{Eq. III-15}$$

avec

A : courant non diffusionnel indépendant de Ω (Courant de réduction des protons par exemple).

B: inverse du courant de transfert électronique $I_t(\Omega \text{ infinie})$

$$B = \frac{1}{I_t} = \lim_{\Omega \rightarrow \infty} 1/I \quad \text{Eq. III-16}$$

$C\Omega^{-1/2}$: inverse du courant limite de diffusion-convection pour un transfert électronique infiniment rapide.

C : inverse du coefficient de Levich.

IX. Microscope électrochimique à balayage (SECM)

IX. 1. Principe de la technique

Le principe du Microscope électrochimique à balayage (SECM) est basé sur le positionnement d'une sonde le plus souvent une ultra-microélectrode (UME) (disque plan de rayon a) proche de la surface d'un substrat isolant ou conducteur afin de caractériser sa topographie et/ou sa réactivité de surface^{5,6}. En mode ampérométrique, la sonde est polarisée à un potentiel tel que le médiateur redox (par exemple un oxydant) soit réduit. Lorsque la sonde est loin de tout substrat, le courant obtenu est le courant stationnaire I_∞ limité par la diffusion :

$$I_\infty = 4nFDc^\infty a \quad \text{Eq. III-17}$$

avec : n est le nombre d'électrons échangés

F la constante de Faraday (96500 C mol^{-1})

D le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive

c^∞ la concentration de l'espèce électroactive dans la solution.

IX. 2. Applications du SECM

a- Courbes d'approche – mode "feedback"

Lorsque l'UME se trouve seule en solution (**Figure III-14-A**), le courant qui la traverse est le courant stationnaire I_{∞} . Si on approche l'électrode au voisinage d'un substrat, celui-ci peut perturber le courant qui traverse l'UME en fonction de la nature et/ou de la réactivité du substrat⁵:

- Si le substrat est un isolant (**Figure III-14-B**), c'est le mode "negative feedback". En fait le substrat entrave la diffusion, ce qui entraîne une diminution du courant qui est d'autant plus importante que l'UME est proche de la surface.
- Si le substrat est un conducteur (**Figure III-14-C**), c'est le mode "positive feedback". En fait, le réactif consommé à l'UME peut être régénéré par le substrat. Une augmentation du flux de réactif est alors observée, ce qui se traduit par une augmentation du courant de l'UME. Cette augmentation de courant est d'autant plus forte que la constante cinétique sur le substrat est élevée, ou que la distance sonde/substrat est petite.

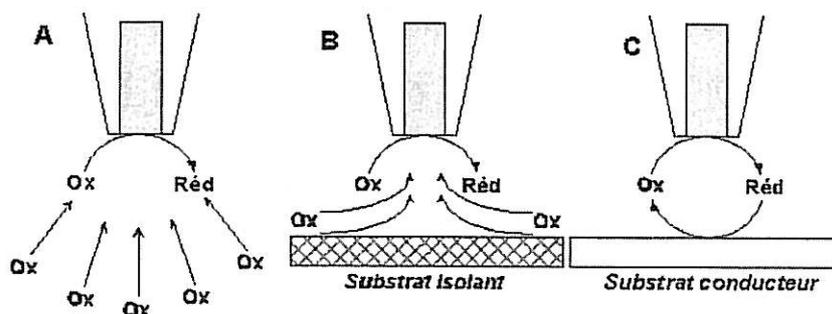


Fig. III-14. Comportement d'une UME, seule en solution (a), proche d'un substrat isolant (b) et proche d'un substrat conducteur (c).

Suite à l'approche d'un substrat, une courbe d'approche est tracée, ce qui permet soit d'étudier la cinétique des réactions, soit de positionner l'UME à une distance contrôlée du substrat afin de le cartographier. On trace dans une première étape le courant en fonction de la distance UME/substrat, puis on trace un graphique adimensionnel (**Figure III-15**) qui permet la comparaison des résultats expérimentaux obtenus avec des UME de différentes tailles. Pour ce faire, on définit les paramètres suivants :

- le courant adimensionnel $I_{\text{norm}} = \frac{I_{\text{mesuré}}}{I_{\infty}}$

- la distance adimensionnelle $L = d/a$ où d est la distance sonde/substrat

- rayon adimensionnel de l'électrode $RG = \frac{r_g}{a}$ où r_g est le rayon total de l'électrode (isolant + fil de platine)

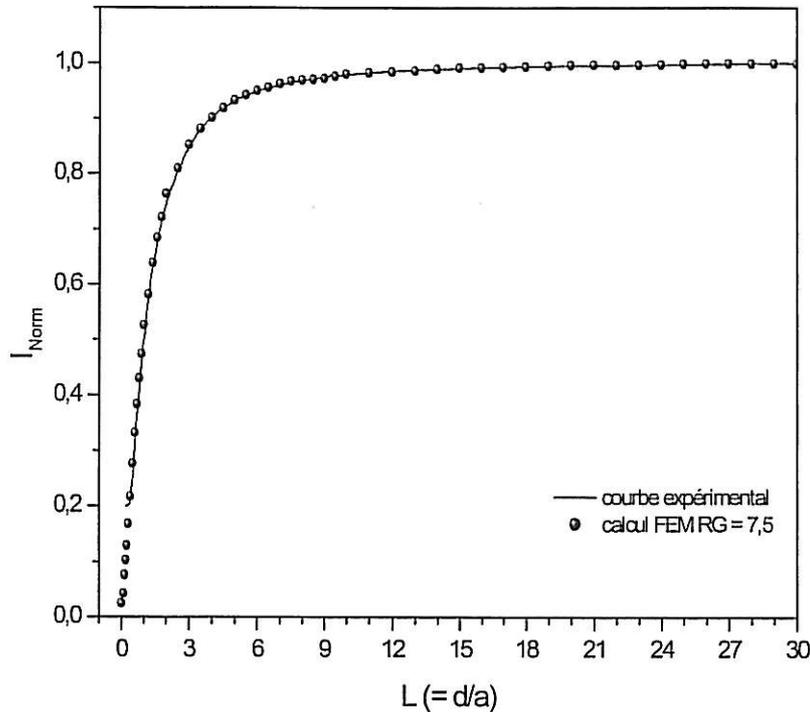


Fig. III-15. Courbe d'approche expérimentale et modélisée d'un substrat isolant obtenues avec une sonde de RG 7,5 – Solution $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $C = 10 \text{ mM}$ – KCl (0,5M) Vitesse d'approche de la sonde $v = 1 \text{ } \mu\text{m/s}$ - Potentiel de la sonde $E_T = -0,2 \text{ V/ECS}$.

b- Imagerie

Le second domaine d'application du SECM est l'imagerie, que l'on peut faire à courant constant ou à hauteur constante (notre cas). Expérimentalement, on effectue une courbe d'approche afin de positionner très précisément l'UME selon l'axe z , dans la zone où le courant varie. On déplace la sonde selon l'axe x avec une vitesse V_x pour différentes valeurs de y espacées régulièrement de Δy .

Les cartographies obtenues en SECM vont dépendre elles aussi du substrat étudié :

- En mode "negative feedback", les cartographies obtenues donneront la topographie de la surface, car le courant ne sera fonction que de la distance entre la sonde et le substrat.

- En mode "positive feedback", la cartographie obtenue sera fonction de la topographie mais aussi de la réactivité de la surface. Dans le cas d'un substrat où la réactivité est constante sur toute la surface, l'image SECM obtenue ne dépendra là encore que de la topographie. Dans le cas d'une réactivité locale hétérogène, l'image SECM dépendra à la fois de la taille des sites actifs et de leur activité.

IX. 3. Appareillage

Les mesures ont été effectuées au moyen d'un microscope électrochimique développé au laboratoire (Figure III-16)^{7,8}:

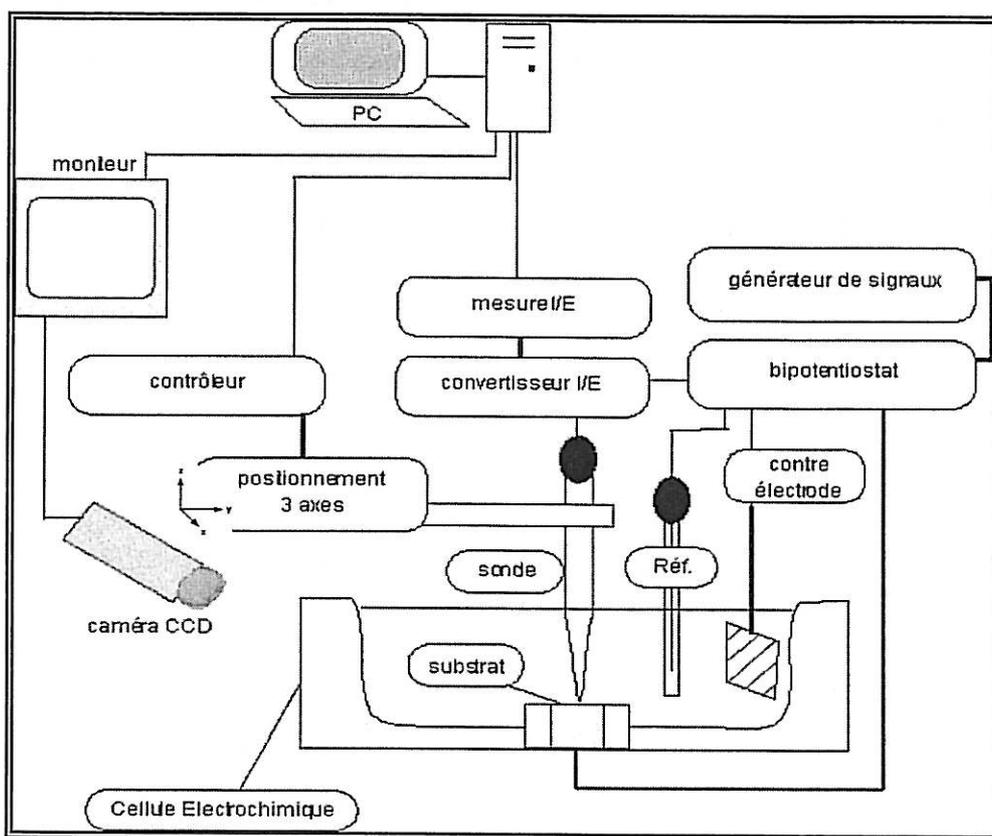


Fig. III-16. Schéma de principe du SECM développé au laboratoire.

Le positionnement de l'UME est assuré par un système de translation selon les 3 axes x, y et z (Newport) équipé d'un encodeur optique et permettant un débattement de 2,5 cm avec une résolution de 100 nm sur chacun des axes. Ce système de positionnement est piloté par un contrôleur de position (Newport). Le positionnement préliminaire de l'électrode est contrôlé par une caméra vidéo (Sony) sur laquelle est monté un mono zoom complété par des

lentilles additionnelles (Nachet), l'image est envoyée sur un moniteur (Aasset) et à l'ordinateur.

Le potentiel de la microélectrode ainsi que celui du substrat sont contrôlés par un bipotentiostat développé et fabriqué au laboratoire. Les voltammétries sont effectuées à l'aide d'un générateur de fonction analogique (PSI). Le courant qui traverse la microélectrode est mesuré par l'intermédiaire d'un convertisseur courant/tension (BFI Optilas) de gain variable (10^3 à 10^{11} V/A) et de grande bande passante permettant ainsi des mesures d'impédance en hautes fréquences (supérieures à 50 kHz).

Les montages utilisés peuvent être des montages allant de 3 à 6 électrodes.

La cellule électrochimique ainsi que le système de positionnement de l'électrode sont placés sur une plaque anti-vibration, le tout étant dans une cage de Faraday afin de limiter tout problème de bruit. L'ensemble de l'expérience est piloté par un ordinateur à l'aide d'un programme développé au laboratoire.

Les électrodes de référence employées sont des électrodes au calomel saturé (ECS) ou des électrodes au sulfate saturé (ESS) (selon le milieu d'étude), les contre électrodes sont en platine (fil ou grille).

X. Préparation des électrodes a-CN_x

Toute une procédure est nécessaire pour utiliser les couches minces.

X. 1. Nettoyage chimique des électrodes

Toutes les électrodes après leur synthèse ont été nettoyées de manière systématique par un procédé chimique dans une cuve à ultrasons en utilisant des bains successifs d'alcool et d'eau bi-distillé.

X. 2. Réalisation de l'électrode de travail

L'électrode de travail est une électrode à disque tournant (EDT). Nous avons utilisé un dispositif tournant sous licence CNRS réalisé par « Asservissement Electronique ». Un moteur à faible inertie, asservi par une unité de contrôle, fait tourner le disque dont la vitesse de rotation, comprise entre 0 et 3600 tr.min⁻¹, est contrôlée au moyen d'une dynamo

tachymétrique montée sur l'arbre du moteur. Enfin, un contact au mercure permet la mesure du courant et du potentiel de l'électrode de travail. L'EDT est la section droite d'un cylindre de 10 mm de diamètre, inséré en force dans une allonge en inox destinée à l'adaptation sur le mandrin du moteur.

X. 3. Assemblage de l'électrode de travail

Nos EDT sont constituées :

- d'un embout cylindrique en inox
- d'une allonge en inox
- d'un cylindre creux en PVC
- et d'un disque de $0,78 \text{ cm}^2$ (substrat + couche a-CN_x)

Les deux faces sur lesquelles vont se faire le contact électrique (cylindre en inox et disque) sont grattées à l'aide d'un cutter afin de les débarrasser de leurs couches d'oxyde, de créer une surface rugueuse propice à un collage et à une bonne conduction électrique.

Lorsque l'on utilise des substrats de silicium, on dépose une petite quantité d'InGa (mélange eutectique) sur ces deux faces. On les gratte à nouveau afin de bien répartir le mélange et de faire adhérer, un alliage se forme avec le silicium. Avec les autres substrats (titane par exemple), le contact électrique est réalisée avec de la laque d'argent. L'étape suivante consiste à isoler les bords de l'ET et le pourtour de la face avant afin que seul le film de carbone soit en contact avec la solution. Nous avons choisi une résine époxy à séchage rapide.

X. 4. Electrode de référence

L'électrode de référence choisie est une électrode au calomel saturé (ECS), schématisée par la chaîne électrochimique: Hg/Hg₂Cl₂/KCl saturé. Par la suite, le potentiel de l'électrode de travail sera exprimé en V/ECS.

X. 5. Contre électrode

La contre électrode est une grille de platine de grandes dimensions. Ainsi son comportement n'influence pas celui de l'électrode de travail.

X. 6. Cellule électrochimique

Les expériences ont été menées dans une cellule cylindrique à simple compartiment. Cette cellule cylindrique en verre, de volume 250 ml, comporte un couvercle facilitant le positionnement des électrodes.

Avant les expériences où la présence de l'oxygène dissous est gênante, la solution est soumise à un barbotage intense d'argon durant quelques minutes. Ce débit est réduit à quelques bulles par seconde au cours des mesures afin de minimiser la perturbation au niveau de l'électrode de travail.

XI. Bibliographie

- ¹ I. Epelboin, C. Gabrielli, M. Keddam, H. Takenouti, *Electrochemical Corrosion Testing, ASTM STP 727*, Mansfeld F and Bertocci U. Eds, American Society for Testing and Materials, 150 (1981)
- ² J. P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, *Cinétique électrochimique*, Hermann Ed, Paris (1996)
- ³ H. H. Girault, *Electrochimie physique et analytique*, Chap. 10, p. 394, Presses Romandes, Lausanne (2000)
- ⁴ V. G. Levich, *Physicochem. Hydrodynamics*, Prentice Hall, New Jersey (1962)
- ⁵ A.J. Bard, F.-R Fan, and M.V. Mirkin, in *Physical Electrochemistry Principles, Methods and Applications*, I. Rubinstein, editor, Chap. 5, p. 209, Marcel Dekker, New York (1995).
- ⁶ A.J. Bard, M. Mirkin, P. Unwin, and D. Wipf, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992) 1861
- ⁷ C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, P. Rousseau, V. Vivier, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **6** (2003) E23.
- ⁸ C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, P. Rousseau, V. Vivier, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 11620

CHAPITRE IV

ELABORATION ET CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALES DES COUCHES MINCES DE CARBONE AMORPHE AZOTE

Chapitre IV. Elaboration et caractérisations microstructurales des couches minces de carbone amorphe azoté

Les couches minces de carbone amorphe sont synthétisées par un ensemble très varié de techniques de dépôt chimique et physique. Les principales techniques de dépôt incluent les dépôts chimiques en phase vapeur activés par plasma (PECVD : Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition), les dépôts par ablation laser (PLD : Plasma Laser Deposition), les dépôts par arc cathodique et enfin la pulvérisation cathodique (Sputtering).

Au cours de cette étude, nous avons déposé des couches minces de carbone amorphe azoté en utilisant comme technique de dépôt la pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron. Le réacteur que nous avons utilisé est celui existant au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) de l'Université d'Amiens. Nous avons bénéficié de l'expérience de ce laboratoire dans le dépôt de couches minces carbonées à travers la thèse de O. Durand-Drouhin¹. Notre apport personnel a été de redéfinir des conditions de dépôt adaptées aux applications en électrochimie.

Après un rappel des principes généraux de fonctionnement, nous décrivons, dans une première partie, les conditions expérimentales particulières à notre étude. Une seconde partie est consacrée à l'étude de la microstructure des couches de carbone amorphe azoté en fonction de la pression partielle en azote. Cette étude fait appel aux spectroscopies Raman, infrarouge et XPS, complétées par des observations en AFM et des mesures de la conductivité électrique.

I. La pulvérisation cathodique radiofréquence magnétron

I. 1. Principe général

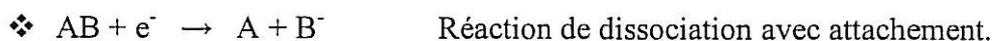
La pulvérisation cathodique rf est une technique de dépôt de couches minces utilisée depuis les années cinquante. Elle est basée sur la collision binaire entre un ion d'un plasma et un atome d'un matériau cible (cathode). Il en résulte une pulvérisation des atomes constituant la cible, qui viennent se condenser sur la surface d'un substrat (anode) placé en regard de celle-ci.

I. 2. Le plasma

La création d'un plasma à partir d'un gaz s'obtient en apportant à ce dernier une énergie supérieure à son énergie d'ionisation. La transformation du gaz en plasma se fait en deux étapes.

La première étape consiste en l'accélération des électrons libres résiduels du gaz, dits électrons primaires, par un champ électrique. Cette accélération se fait par l'intermédiaire de forces électrostatiques. Lorsque la force des électrons est suffisante et que le champ électrique est assez intense, il se produit entre les électrons énergétiques et les particules du gaz des collisions réactives qui sont inélastiques ; ces collisions peuvent engendrer différentes situations. Si l'électron n'est pas très énergétique, la collision place l'atome ou la molécule dans un état électronique excité peu stable, la molécule se relaxe alors vers une configuration plus stable (sa configuration fondamentale). Cette relaxation se fait par émission d'énergie sous forme de lumière. Ce type de décharge est appelé décharge luminescente. De plus, la longueur d'onde de la lumière émise est caractéristique de la nature du gaz utilisé pour créer le plasma : un plasma d'azote pur émet une lumière orange, un plasma d'oxygène une lumière jaune et un plasma d'argon une lumière violette. La collision entre un électron et un atome ou une molécule de gaz peut conduire à la production de radicaux libres très actifs car non saturés. Le type de réaction mis en jeu dans ce cas est la dissociation. Il en existe différentes sortes :

A partir d'une molécule AB :

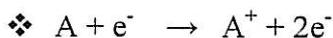


Dans ce dernier cas, l'électron se fixe sur l'un des produit de la dissociation, le transformant ainsi en anion.



Lors de la collision, un électron est arraché à l'un ou l'autre des produits de la réaction. On a donc production d'ions positifs qui ont un rôle clé dans les systèmes de dépôts utilisés.

On peut également citer la réaction d'ionisation simple (le cas de l'argon tout seul) suivant :



Les réactions issues de la première étape fournissent des électrons qui vont réaliser à leur tour des collisions, et par conséquent des réactions d'ionisation ; on appelle cela un phénomène en cascade qui aboutit à la formation du plasma : c'est la deuxième étape. Ces

réactions d'ionisation permettent également d'entretenir le plasma en fournissant des électrons qui vont remplacer ceux perdus sur les parois.

I. 3. Excitation continue et radiofréquence

Historiquement, les premiers plasmas ont été allumés en appliquant entre une cathode et une anode une différence de potentiel importante. Cette technique produit des décharges continues. Dans la pulvérisation cathodique, la cathode (cible) est portée à un potentiel négatif, alors que l'anode (substrat) est à la masse. Dans de telles conditions, le plasma est à un potentiel légèrement positif, à cause de la diffusion ambipolaire. Toute la chute de potentiel se fait au voisinage proche de la cathode (**figure IV-1**). C'est cette chute de potentiel qui va accélérer les électrons secondaires, électrons émis par la cathode lors des processus de pulvérisation, vers le volume du plasma. Ils doivent d'abord traverser une zone, juste au dessus de la cathode, dans laquelle il y a très peu de collisions, donc très peu d'excitation de molécules, dont la conséquence est l'absence d'émission lumineuse : c'est la zone sombre. Ces électrons secondaires vont ensuite réaliser des collisions avec les molécules du plasma, les ioniser et ainsi entretenir le plasma. De tels processus vont entraîner un courant électronique à la surface de la cible. Par conséquent, il est nécessaire que, dans le cas d'une excitation continue, la cible soit conductrice.

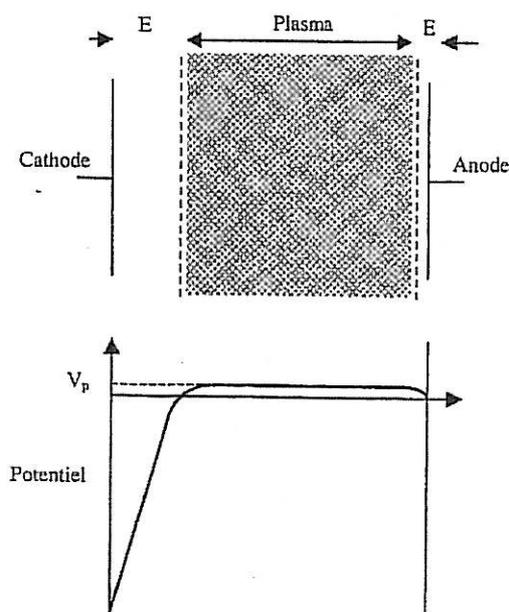
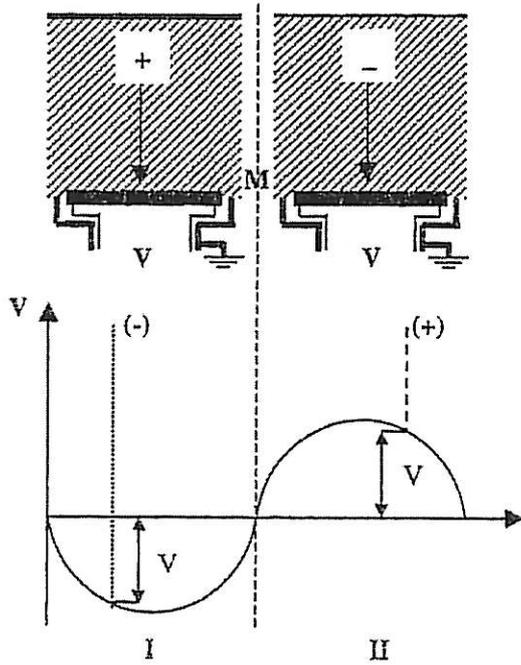


Fig. IV-1. Répartition du potentiel entre les électrodes ; E représente un espace sombre au voisinage des surfaces et V_p représente le potentiel du plasma.

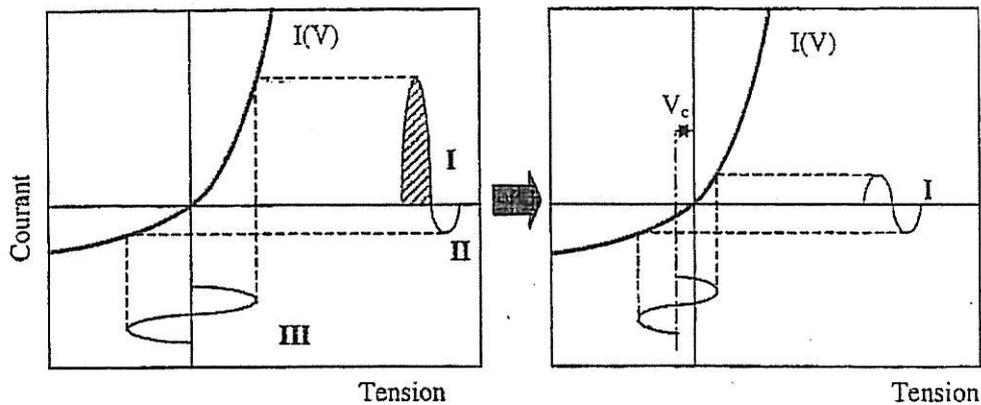
Dans le cas où la cathode est isolante, on observe sur la surface de la cathode une accumulation de charges positives. Ces charges sont issues d'une part, de l'impact des ions positifs sur la cible et d'autre part, de l'émission d'électrons secondaires de la cathode qui laissent des lacunes d'électrons sur la cible. Ces charges produisent un potentiel positif qui a pour effet de ralentir, puis de repousser les ions du plasma entraînant l'arrêt du processus de pulvérisation.

a.



I. Attraction des ions et pulvérisation
 II. Attraction des électrons et pulvérisation

b.



I. Excès courant électrons
 II. Courant d'ions
 III. Signal RF

I représente le courant électrons (= courant d'ions)
 V_c représente le potentiel d'autopolarisation

Fig. IV-2. a. Pulvérisation des métaux isolants.
 b. Formation d'une tension d'autopolarisation sur la cible.

Pour éviter une telle accumulation de charges, on utilise un signal alternatif radiofréquence. La fréquence standard utilisée est de 13,56 MHz. A cette fréquence, seuls les électrons peuvent répondre aux oscillations. Un tel signal est composé de deux alternances : une alternance négative et une positive. Pendant l'alternance négative, les ions positifs du plasma sont attirés sur la cible, la surface de celle-ci se charge donc positivement. Pendant l'alternance positive, ce sont les électrons qui sont attirés sur la cible et qui vont neutraliser les charges positives accumulées (**figure IV-2a**). Or, la mobilité des électrons étant beaucoup plus grande que celle des ions, il y a un excès de courant électronique. Comme la cible est isolante, l'excès de charges négatives reste sur la surface et crée un potentiel négatif. Ce potentiel a pour effet d'augmenter le courant ionique et diminuer le courant électronique. Il évolue jusqu'à l'égalité des deux courants (ionique et électronique). Le régime devient alors stationnaire. Ce potentiel négatif est appelé potentiel d'autopolarisation, et sa valeur est fonction de la puissance radioélectrique transférée au plasma. Le mécanisme de formation de la tension d'autopolarisation est illustré dans la **figure IV-2b**.

L'enceinte de dépôt, la cible, le plasma, ainsi que le substrat peuvent être représentés électriquement par un circuit dont l'impédance est de la forme $R - \frac{j}{\omega C}$ (**figure IV-3a**). Il est nécessaire d'utiliser une boîte d'accord (composée de condensateurs et d'inductances variables) pour adapter l'impédance d'entrée de l'enceinte à l'impédance de sortie du générateur radio fréquence (50 Ω), afin d'éviter que des ondes réfléchies n'endommagent l'antenne émettrice. Le dispositif est schématisé sur la **figure IV-3b**.

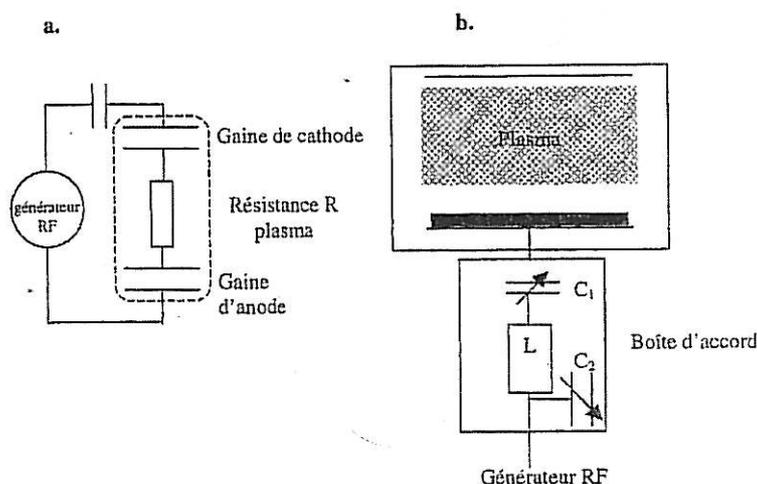


Fig. IV-3. a. Schéma électrique d'une enceinte de dépôt.
b. boîte d'accord pour un système de dépôt radiofréquence.

I. 4. Cathode magnétron

Dans le cas des dépôts réalisés par pulvérisation cathodique rf, nous avons utilisé une cathode magnétron, c'est-à-dire que, sous la cible, des aimants sont placés de manière à créer un champ magnétique. Ainsi, les lignes de champ maintiennent les électrons juste au dessus de celle-ci, ce qui aboutit à un confinement du plasma. Ainsi, la densité du plasma est accrue par l'augmentation du nombre des collisions entre un électron et les atomes du gaz. De plus, dans un tel système, les mécanismes de pulvérisation sont très localisés à la surface de la cible (**figure IV-4**). Ceci apparaît très clairement lors de l'examen d'une coupe de cette cible, montrant que la marque de l'érosion est très localisée.

La figure IV-5 présente un schéma général du dispositif de dépôt que nous avons utilisé au LPCM. Dans la suite, nous précisons les conditions particulières retenues pour la mise en œuvre du réacteur, ainsi que pour la préparation des substrats, conditions que nous avons définies après de multiples essais.

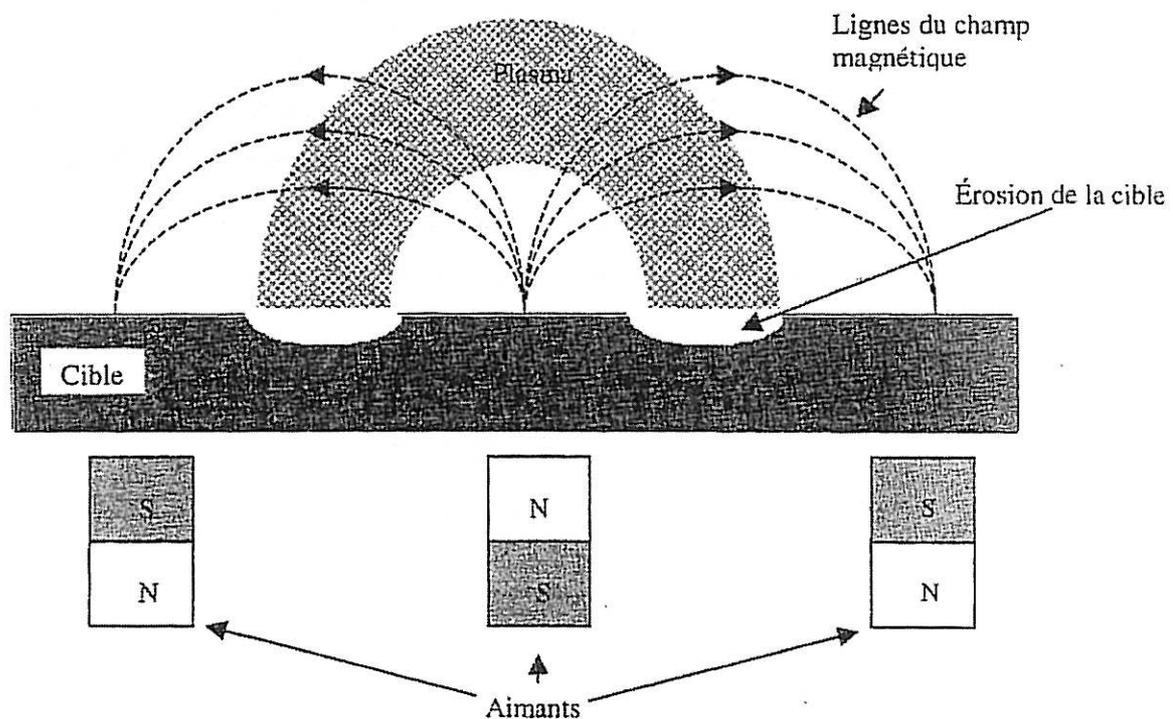


fig. IV-4. Coupe schématique d'une cathode magnétron (on remarque l'érosion localisée sur la cible).

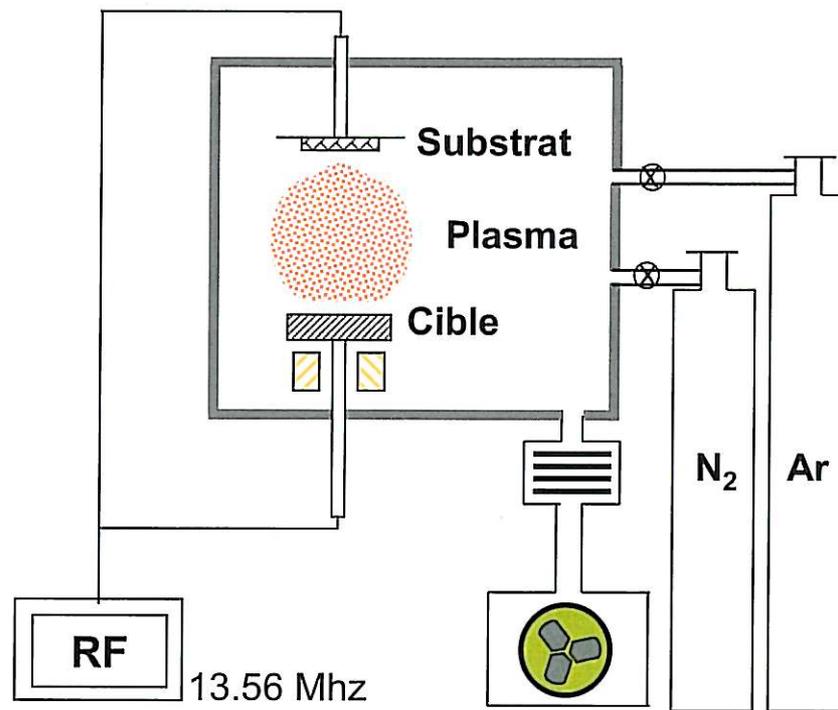


Fig. IV-5. Schéma de la machine de pulvérisation cathodique radiofréquence.

I. 5. Condition de dépôt des couches minces de carbone amorphe azoté

a- Préparation des substrats

Pour chaque dépôt, nous avons utilisé différents substrats suivant le besoin. Pour les couches devant servir d'électrode, nous avons utilisé comme substrats le silicium type n^{++} fortement dopé et des disques de titane. Les disques de titane sont polis au papier abrasif grade N° 1200, puis à l'alumine sur un drap. Cependant, pour les couches réservées aux caractérisations physicochimiques, nous avons employé du silicium monocristallin, non dopé, pour les analyses microstructurales, et du verre pour les mesures d'épaisseur. Tous ces substrats ont été nettoyés de manière systématique par un procédé chimique dans une cuve à ultrasons en utilisant des bains successifs de trichloroéthylène, d'acétone et d'alcool. Chaque bain dure 4 minutes. Ensuite, ils subissent un nettoyage *in situ* sous forme d'un décapage ionique (etching). Pour cela, nous avons utilisé un plasma d'argon pur à une pression de 1 Pa et une puissance radiofréquence de 60 W, correspondant à une tension d'autopolarisation de l'ordre de - 370 V. Après ces deux nettoyages, la pression de l'enceinte est de nouveau

abaissée jusqu'à obtenir un vide résiduel de 10^{-2} Pa pour minimiser les causes majeures de contamination *in situ*.

b- Conditions de dépôt :

Le réacteur de dépôt est le modèle MP 300S de PLASSYS S.A. (France). Il dispose d'une enceinte en acier inoxydable de 320 mm de diamètre avec un support pour trois cibles de diamètre respectif 3 inches, dont un seul est utilisé pour une cible de graphite de haute pureté (Origine Goodfellow). L'appareil dispose d'un générateur RF de 350W et de 4 lignes de gaz équipées de débitmètres massiques. L'introduction des substrats se fait *via* un sas, ce qui permet de maintenir la chambre de dépôt sous vide. Le porte-substrat n'est pas chauffé intentionnellement. La surface utile de dépôt est de 6 cm^2 , ce qui limite fortement la production d'échantillons.

Compte tenu de l'expertise du LPCM-Amiens dans le dépôt de couches carbonées, la pression totale des gaz, argon et azote, a été fixée à 1 Pa dans la chambre de dépôt. Dans le présent travail, nous avons fait varier un seul paramètre qui est la pression partielle des gaz, en maintenant leur somme à 1 Pa. Ainsi, on a fait varier la pression partielle de l'azote entre 0 et 0,15 Pa et, corrélativement, celle de l'argon entre 1 et 0,85 Pa. La puissance radiofréquence appliquée à la cible est de 250 W pour tous les échantillons étudiés sauf un qui, à titre de comparaison, a été déposé à 350 W. Cette puissance de 250 W a été choisie après essais afin d'obtenir des couches denses et sans porosité, compatibles avec les applications électrochimiques. La tension d'autopolarisation est de l'ordre de -1250 V pour la plupart de nos dépôts.

Dans ces conditions, la vitesse de dépôt est de $\approx 3 \text{ nm/minute}$. Cette valeur a été déterminée par profilométrie (DEKTAK III) sur des échantillons élaborés après 1 ou 2 heures de dépôt. En moyenne, les échantillons sont réalisés au bout de 1 heure de dépôt, soit une épaisseur approchant 200 nm. La **figure IV-6** donne une vue d'ensemble du bâti de dépôt, tel qu'il est implanté au LPCM.

Dans la section suivante, nous présentons les résultats obtenus par différentes techniques sur les échantillons que nous avons fabriqués à différentes pressions partielles en azote.



Fig. IV-6. Photo du bâti Sputtering.

II. Caractérisations microstructurales des couches a-CN_x

Les films a-CN_x sont habituellement analysés suivant leur contenu en azote et suivant les liaisons carbone-azote, ces deux points affectant la teneur relative et la distribution spatiale des sites Csp³ et Csp² [2,3]. En fait, le type d'hybridation des atomes de carbone et d'azote est le paramètre essentiel contrôlant les propriétés physiques des films a-CN_x. En préalable à ces études, nous nous sommes intéressés à la morphologie des couches déposées et à leur rugosité en faisant appel à la microscopie de force atomique.

II. 1. Microscopie à force atomique AFM

Dans un premier temps, nous avons étudié la morphologie des couches minces de carbone amorphe azotées à l'aide de la microscopie à force atomique. La **figure IV-7** montre les images AFM *ex situ* de quatre films a-CN_x déposés sur des substrats de silicium n⁺⁺, à différentes pressions partielles d'azote dans le plasma (**Figure IV-7 a-d** pour 0,03, 0,05, 0,10 et 0,15 Pa respectivement) et soumis à la même puissance radiofréquence (250W). La **figure IV-7 e** donne une représentation tridimensionnelle de la couche la plus rugueuse (**Fig. IV-7 d**), formée à la plus forte pression partielle d'azote.

L'analyse des images AFM révèle que la rugosité des couches a-CN_x est très faible. Elle est comprise entre 0,7 et 3,9 nm pour une surface analysée de 4 μm². Les couches que

nous avons imagées sont déposées sur du silicium monocristallin, de rugosité de l'ordre de 0,1nm, pour éviter toute interférence dans le calcul de la rugosité des couches a-CN_x. Les résultats AFM montrent que la rugosité dépend de la pression partielle d'azote dans le plasma. En effet, les films a-CN_x deviennent plus rugueux avec l'augmentation du taux d'azote dans le film ; les valeurs rms de la rugosité des couches a-CN_x déposées à 0,03, 0,05, 0,10 et 0,15 Pa d'azote dans le plasma sont respectivement 0,7, 1,2 , 2,9 et 3,1 nm.

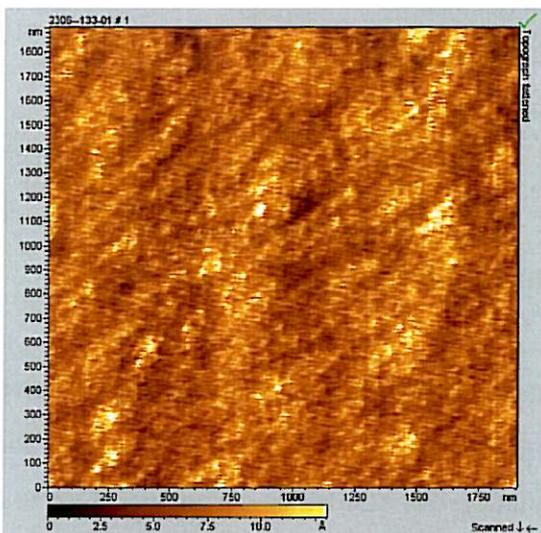


Fig. IV-7a. $P(N_2) = 0,03$ Pa, rms = 0,7 nm

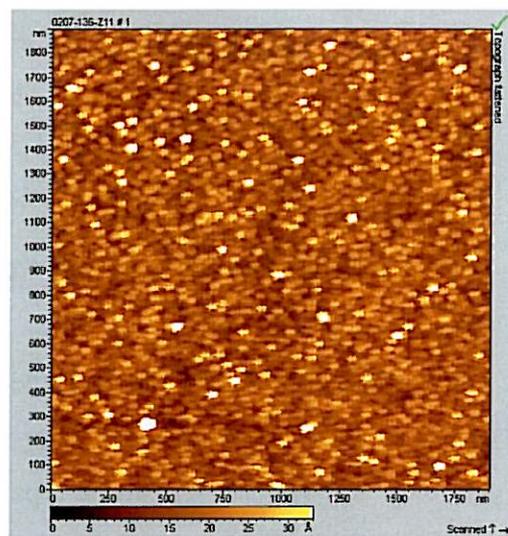


Fig. IV-7b. $P(N_2) = 0,05$ Pa, rms = 1,2 nm.

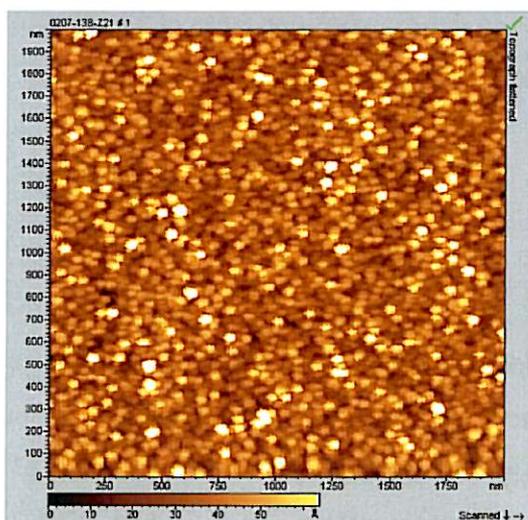


Fig. IV-7c. $P(N_2) = 0,10$ Pa, rms = 2,9 nm

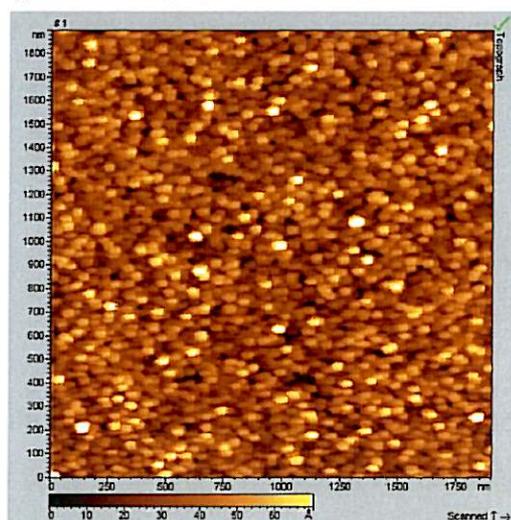


Fig. IV-7d. $P(N_2) = 0,15$ Pa, rms = 3,1 nm

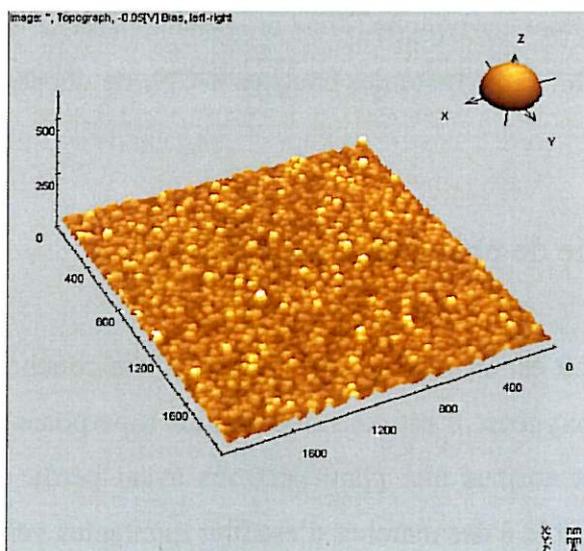


Fig. IV-7e. Image AFM en trois dimensions, $P(N_2) = 0,15 \text{ Pa}$, $rms = 3,1 \text{ nm}$

Fig. IV-7. Images AFM des couches minces de $a\text{-CN}_x$ à différentes valeurs de la pression partielle d'azote à deux et trois dimensions.

Comme le montre la **figure IV-8**, la rugosité des couches $a\text{-CN}_x$ est une fonction linéairement croissante de la pression partielle d'azote. A la pression partielle d'azote de $0,03\text{Pa}$, nous avons regardé l'influence du temps de dépôt (1 ou 2 heures) et celle de la puissance RF (250 ou 350 W) sur la rugosité. On constate que les valeurs de la rugosité obtenues pour les trois échantillons formés à $0,03 \text{ Pa}$ sont quasiment identiques.

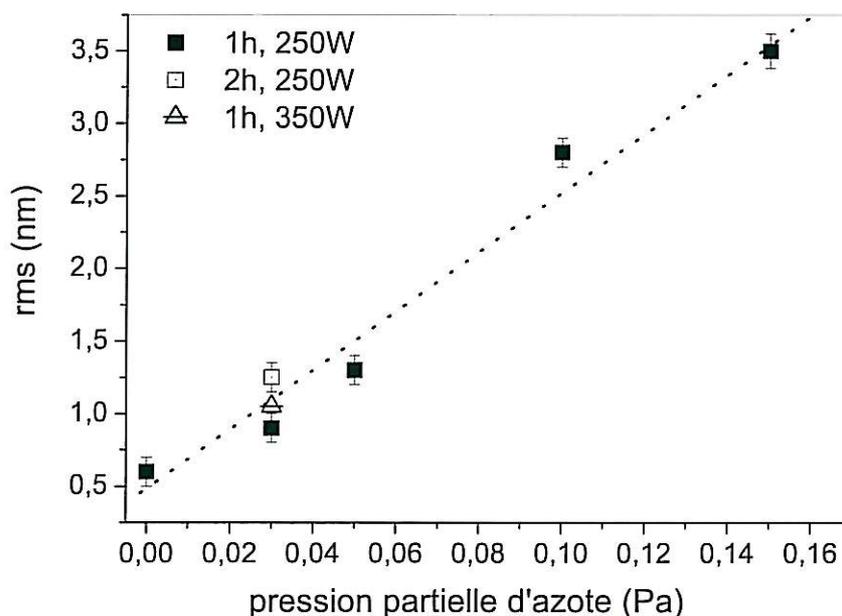


Fig. IV-8. Rugosité des couches $a\text{-CN}_x$ en fonction de la pression partielle d'azote dans le plasma, pour différentes conditions de dépôt.

Ce comportement est typique d'une croissance planaire et non par îlot. En conclusion de ces études en AFM, la rugosité des couches a-CN_x ne dépend que de la pression partielle en azote.

II. 2. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La **figure IV-9** est un spectre XPS typique d'une couche mince de a-CN_x contaminée en surface par de l'oxygène. Il est constitué de pics superposés à un signal de bruit de fond. Ce bruit de fond est attribué aux photoélectrons ayant perdu de l'énergie après des chocs inélastiques. Il ressemble à des marches d'escalier montantes vers les fortes énergies. Les pics sont identifiés à partir de l'énergie à laquelle ils se trouvent. Par exemple : l'énergie 285 eV correspond au pic dû aux électrons issus de la couche 1s des atomes de carbone. Les pics des électrons de la couche 1s de l'azote et 1s de l'oxygène sont respectivement situés autour de 400 eV et 536 eV. Chaque pic est ensuite isolé, et le fond continu est soustrait en utilisant la méthode classique de Shirley⁴. L'aire des pics, pondérée par les coefficients de Scofield⁵, liée à la nature des éléments, nous permet de calculer la composition de la surface de la couche.

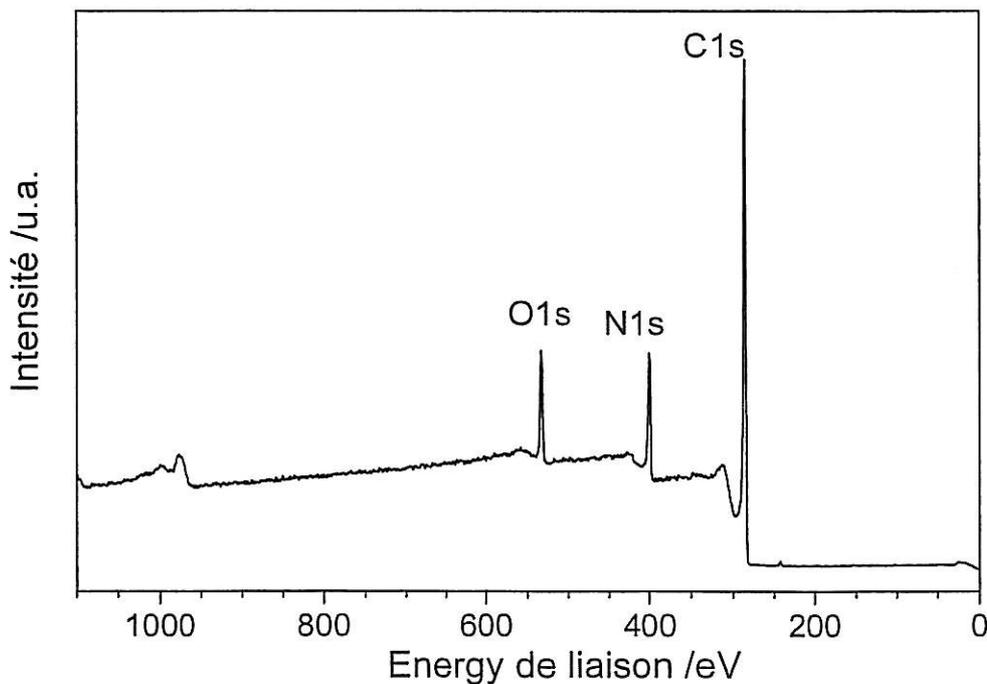


Fig.IV-9. Spectre XPS général d'une couche a-CN_x déposée par pulvérisation cathodique radiofréquence.

(i) Quantité d'azote incorporée en surface

La technique XPS nous permet de déterminer la quantité d'azote à la surface des couches minces a-CN_x. Les échantillons examinés ont été déposés à différentes pressions partielles d'azote dans le plasma (sans azote, 0,03, 0,05, 0,07 et 0,15 Pa). La **figure IV-10** montre l'évolution de la quantité d'azote incorporée en surface en fonction du taux d'azote dans le plasma, pour des échantillons a-CN_x déposés à une puissance radiofréquence de 250 W. Dans cette figure, on a tracé deux courbes, l'une représentant les données expérimentales du taux d'azote déterminé par XPS et l'autre la simulation par la méthode TRIM⁶ du taux d'azote incorporé à la surface du matériau. Le programme TRIM permet de calculer la perte d'énergie d'une particule incidente sur une matrice donnée.

Cette simulation a été faite pour prouver que les rendements de pulvérisation du graphite par un ion argon monochargé et celui de l'azote accéléré sous une tension de -1250 Volts sont quasiment identiques ($\approx 30\%$). Ce résultat nous permet de mesurer le rapport N/(N+C) à la surface en cours de croissance, faisant l'hypothèse d'une même densité d'ionisation pour l'argon et l'azote. Selon la **figure IV-10**, on observe une bonne concordance pour les faibles valeurs de pressions partielles d'azote.

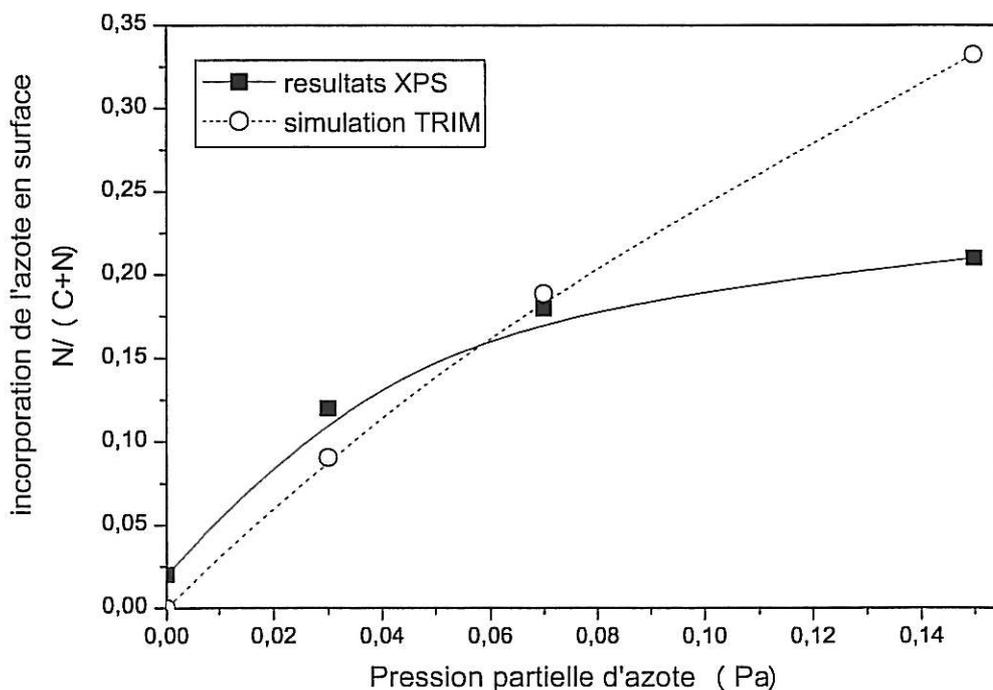


Fig.IV-10. quantité d'azote incorporé en surface en fonction de la pression partielle.

Par contre, TRIM conduit à une certaine surestimation ($N/(N+C) = 33\%$) du contenu en azote pour la plus forte pression partielle d'azote par rapport à la mesure par XPS ($N/(N+C) = 20\%$). Les simulations TRIM montrent également que l'énergie cinétique des particules émises par la pulvérisation est relativement faible, ne permettant pas à ces particules de pénétrer profondément dans la couche en cours de formation. Autrement dit, on doit considérer que le processus de croissance de la couche $a-CN_x$ a lieu essentiellement à la surface du film pendant la croissance, dans nos conditions opératoires.

Sur la **figure IV-11**, nous comparons les spectres XPS C1s obtenus pour quatre échantillons dont un est synthétisé en l'absence d'azote et les trois autres déposés avec des pressions partielles d'azote dans le plasma de 0,03, 0,07 et 0,10 Pa. Tous les échantillons ont été soumis à la même puissance radiofréquence (250W) pendant une heure. On remarque que la largeur du pic C1s croît avec l'augmentation de la pression partielle d'azote dans le plasma. Par ailleurs, cette augmentation de largeur du pic C1s est plus élevée lorsqu'on passe d'un échantillon sans azote à un échantillon déposé à une pression partielle d'azote de 0,03 Pa. Cela est une conséquence de la présence de nouvelles contributions dues aux trois types de liaisons possibles entre l'azote et le carbone ($C-N$, $C=N$ et $C\equiv N$).

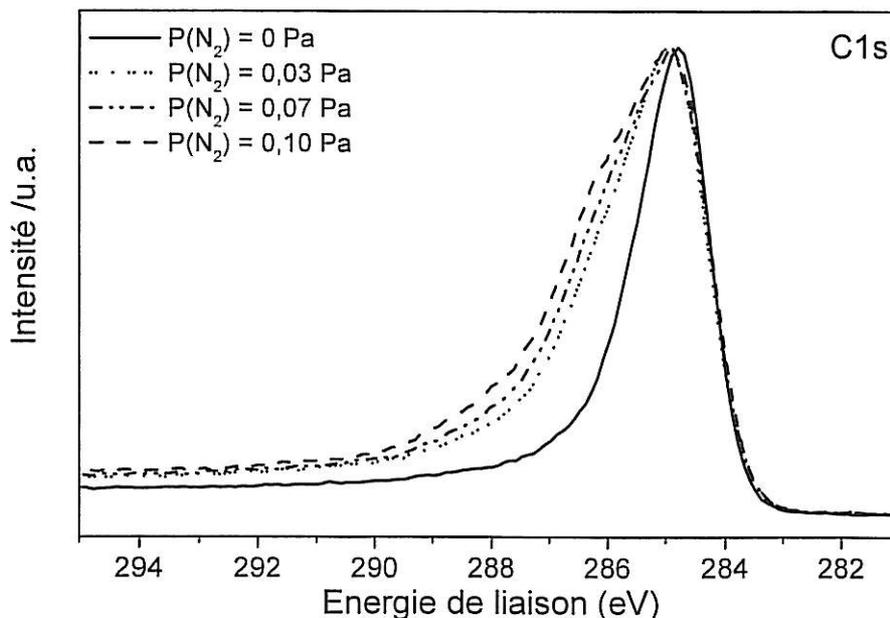


Fig.IV-11. Evolution du pic C 1s du carbone en fonction de la pression partielle d'azote dans le plasma.

Malgré l'augmentation de la quantité d'azote dans une couche $a\text{-CN}_x$, la forme du pic N1s est inchangée. Ceci implique que le rapport N_{sp^2}/N_{sp^3} reste constant.

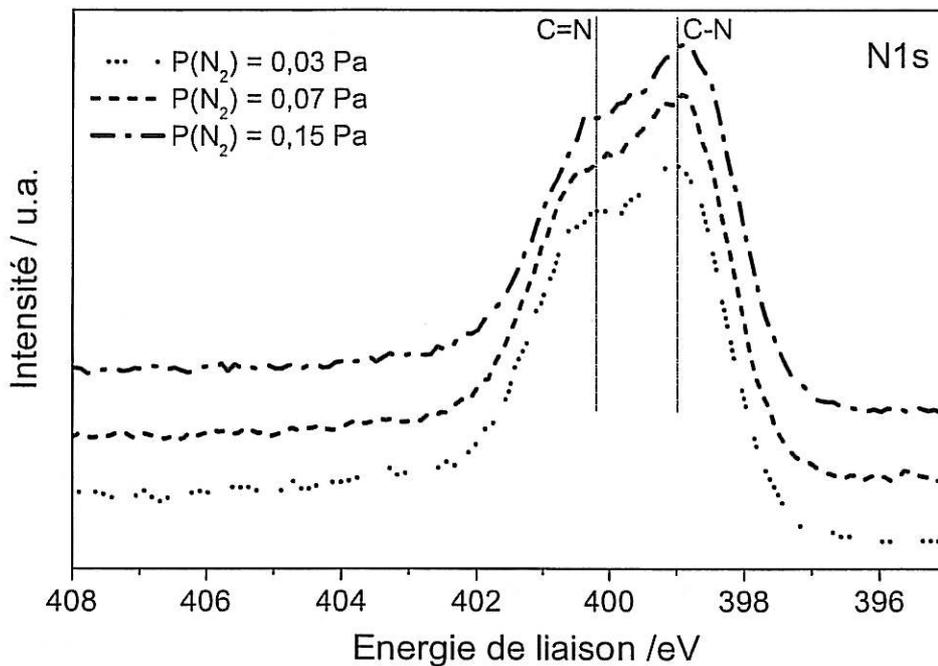


Fig.IV-12. Spectre du pic N1s pour des échantillons synthétisés sous différentes pressions partielles d'azote.

II. 3. Absorption infrarouge IR

Le type d'hybridation des atomes de carbone et d'azote semble être le paramètre structural qui influence le plus profondément les propriétés physiques des films déposés. Afin d'étudier l'incorporation d'azote dans les films $a\text{-CN}_x$ et ainsi, le type d'hybridation des atomes de carbone et d'azote, nous avons fait appel à la spectrométrie d'absorption infra rouge.

Les liaisons C-C et C=C sont des liaisons symétriques. Elles ne possèdent pas de moment dipolaire et sont par conséquent invisibles en spectrométrie infrarouge. Or, J. H. Kaufman⁷ a démontré que le spectre infrarouge obtenu dans la zone $800\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ correspondait non seulement à des liaisons CN mais aussi à des liaisons CC, dont le moment dipolaire était induit par la présence d'azote. La différence d'électronégativité entre C et N

(2,5 et 3 respectivement) délocalise une partie des charges des liaisons symétriques CC. Un tel phénomène a déjà été observé sur des couches de carbone contenant de l'oxygène.

La **figure IV-13** montre un spectre infrarouge dans la gamme $800\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ typique d'un film de carbone amorphe azoté⁸ (ce film est déposé à une pression partielle d'azote de 0,03 Pa). Le spectre a été obtenu après accumulation sur 500 cycles, compte tenu de la faible valeur des absorptions à mesurer. La résolution est de 2 cm^{-1} . Compte tenu de la littérature, il peut être décomposé en plusieurs contributions centrées aux fréquences 1220 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1570 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} . Le pic autour de 1220 cm^{-1} peut être attribué aux liaisons simples carbone/azote C-N sp^3 [9,10] alors que le pic autour de 1650 cm^{-1} peut être assigné aux liaisons doubles C=N sp^2 [9,10,11]. Les contributions centrées aux fréquences 1400 et 1570 cm^{-1} sont définies plus loin.

L'analyse de ces sous-bandes montre que l'azote a remplacé préférentiellement des atomes de carbone structurés dans une coordination quadruple. La conséquence en est la diminution de la concentration des liaisons de carbone hybridé sp^3 . En outre, cet azote est fortement structuré dans des chaînes Csp^2 oléfiniques, courtes et dispersées dans la matrice de carbone hybridé sp^3 . Pour ces films, le petit nombre des sites sp^2 limite la formation des agrégats (clusters)^{11,12}.

Les contributions centrées aux fréquences 1400 et 1570 cm^{-1} ont été attribués respectivement par Kaufman *et al.*⁷ aux pics D et G. Rappelons brièvement que le pic D est associé au désordre graphitique dans les couches et le pic G est associé aux vibrations graphitiques des liaisons CC(C=C).

Rappelons aussi que ces bandes, qui devaient être inactives en spectrométrie infrarouge, deviennent actives lorsque la symétrie des zones graphitiques est cassée par l'incorporation de l'azote dans la couche de carbone amorphe azoté. Toutefois, une interprétation alternative a été proposée par Ferrari *et al.*¹² indiquant que la visibilité de ces deux bandes ne résulte pas principalement de la cassure de la symétrie par l'azote mais qu'elle est due simplement à un effet électronique.

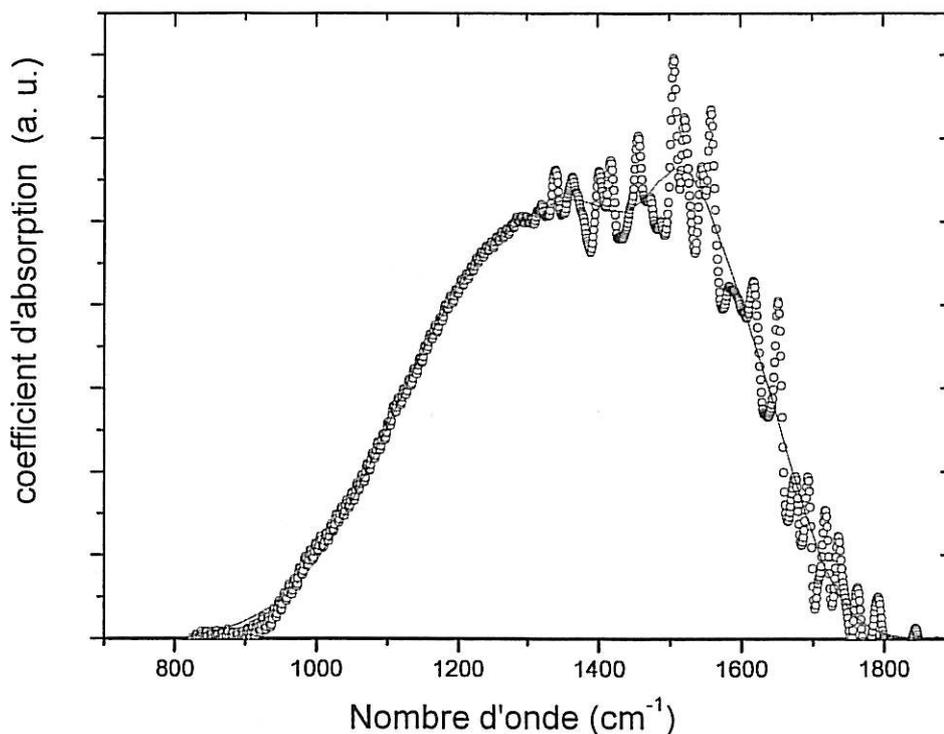


Fig.IV-13 : Spectre infrarouge entre 800 et 1800 cm^{-1} pour un échantillon de carbone amorphe azoté a-CN_x ($N/(N+C) = 0,12$)⁸.

(i) L'influence du pourcentage d'azote dans le film

Nous avons étudié l'influence du taux d'azote présent dans le plasma sur la microstructure de la couche mince de carbone amorphe azoté à l'aide de la spectrométrie d'absorption infrarouge. Sur la **figure IV-14**, nous comparons les spectres d'absorption infrarouge obtenus dans la zone 800-1800 cm^{-1} pour trois valeurs de pression partielle d'azote (0,03, 0,05 et 0,10Pa) dans le plasma soumis à une même puissance radiofréquence (250W). Les échantillons ayant la même épaisseur, les absorbances sont directement comparables. Ainsi, nous pouvons comparer non seulement la forme des spectres, mais également les aires des bandes.

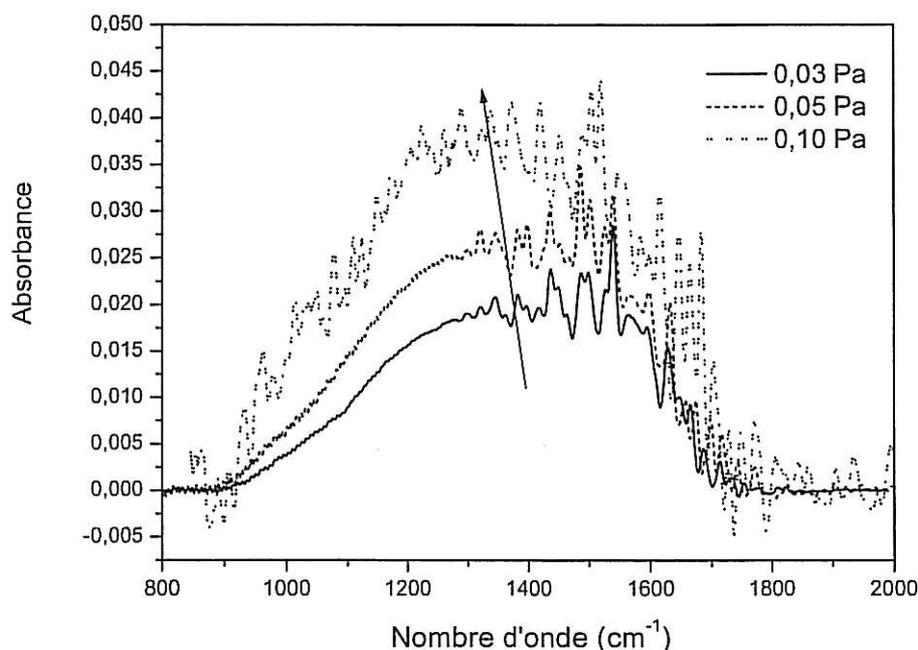


Fig. IV-14. Spectre d'absorption infrarouge des échantillons $a\text{-CN}_x$ à différentes pressions d'azote dans le plasma. La flèche indique l'évolution du spectre en fonction de l'augmentation de la pression d'azote.

L'augmentation observée de l'intensité de la bande dans la région $800\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ est liée à l'accroissement de la pression partielle d'azote, ce qui est en accord avec les mesures XPS décrites en II-2. Ce résultat peut être vérifié à partir de l'analyse des contributions des sous bandes 1220 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} et 1570 cm^{-1} attribuées respectivement aux liaisons N-Csp^3 , N=Csp^2 et C=Csp^2 . A partir de ces calculs, nous avons trouvé que la quantité de liaisons N-Csp^3 et N=Csp^2 augmente en fonction de la pression partielle d'azote, tandis que celle des double liaisons C=Csp^2 diminue. On peut conclure que les liaisons C=Csp^2 se dissocient pour laisser la place à la formation de nouvelles liaisons N-Csp^3 et N=Csp^2 .

II. 4. Spectroscopie Raman

Dans le cas des couches minces carbonées, qu'elles soient hydrogénées ou bien azotées, la spectroscopie Raman fournit des informations d'ordre structural dans le domaine spectral entre 800 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} .

a- Généralités

Dans le cas du carbone amorphe azoté, le spectre ainsi obtenu se décompose en une somme de deux gaussiennes, comme illustré dans la **figure IV-15**. La première centrée, autour de 1550 cm^{-1} , est la signature des vibrations symétriques E_{2g} de la double liaison C=C. Cette gaussienne est appelée pic G (G pour graphite). En fait, elle résulte des vibrations de toutes les liaisons sp^2 dans les chaînes oléfiniques et les agrégats graphitiques. La seconde appelée pic D (D pour désordre) est centrée autour de 1350 cm^{-1} et est associée au désordre dans la couche. Elle représente d'une part, la vibration A_{1g} asymétrique des doubles liaisons en bord des amas graphitiques (suivant le modèle de Robertson¹³), d'autre part, les liaisons simples C-C. On peut relier l'évolution de la position du pic G à la qualité graphitique, et la largeur à mi-hauteur peut apporter des informations sur la taille des amas graphitiques¹⁴. On

peut également calculer le rapport $\frac{I_D}{I_G}$ où I_D et I_G sont les intensités intégrées des deux

gaussiennes respectivement D et G ; un tel rapport donne des informations sur l'évolution de la quantité de désordre. La position du pic G est une indication du degré de graphitisation, alors que l'évolution de l'intensité maximale de D est associée au désordre structural. Ainsi, la largeur à mi-hauteur et le rapport I_D/I_G des intensités des pics D et G fournissent des informations quantitatives sur la structure des couches carbonées^{15,16}.

b- Résultats

La **figure IV-15** montre les spectres Raman obtenus pour trois pressions partielles d'azote¹⁷. Nous avons effectué des calculs de déconvolution des spectres Raman expérimentaux, obtenus pour toute une série de pressions partielles, afin d'évaluer avec exactitude les paramètres que nous avons cités plus haut. Tous les spectres ont été simulés en utilisant deux Gaussiennes centrées sur les positions des pics G et D respectivement.

Selon la littérature, l'étude des films $a\text{-CN}_x$ par spectroscopie Raman donne une idée sur la substitution des atomes de carbone dans les agrégats graphitiques par les atomes d'azote. Ces derniers cassent les longues chaînes graphitiques et favorisent la formation d'agrégats composés essentiellement de sites sp^2 [12,18].

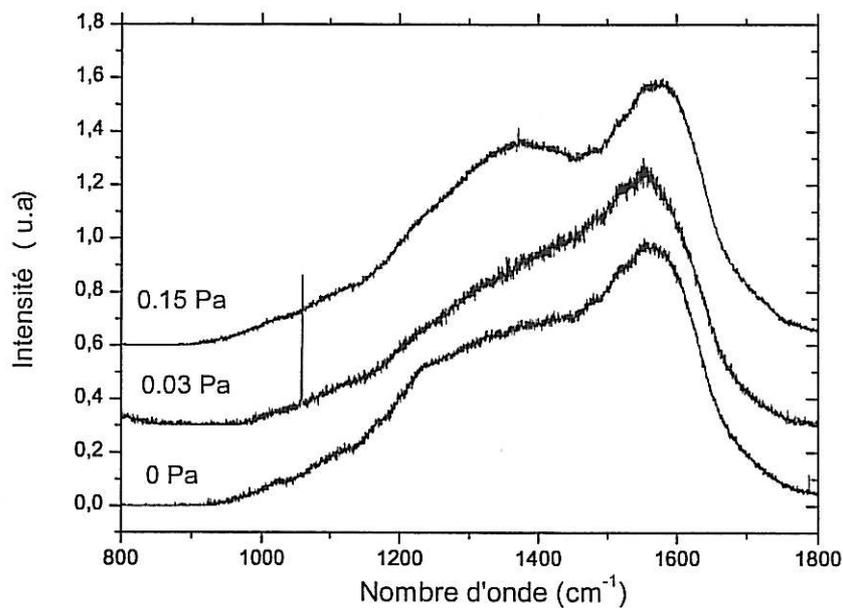


Fig. IV-15 Spectres Raman de couches minces $a\text{-CN}_x$ à différentes valeurs de la pression partielle en azote¹⁷.

L'analyse des spectres Raman indique que, pour les pressions partielles d'azote en dessous de 0,05 Pa, la position et la largeur du pic G demeurent constantes avec l'augmentation de la pression partielle en azote. Par contre, pour les pressions partielles en azote plus élevées, le pic G se déplace vers une fréquence plus élevée, en même temps sa largeur diminue. Ceci indique que l'addition d'azote conduit à un réarrangement de la structure du matériau par la transformation des liaisons C=C oléfiniques en liaisons C=C aromatiques¹². Ces résultats sont confirmés par le comportement du pic D.

A une puissance radiofréquence donnée, l'augmentation de l'incorporation d'azote induit la dissociation/recombinaison des espèces et la formation d'une grande quantité de désordre et de défauts dans les couches minces déposées. En revanche, la nature de ce désordre structural dans les couches minces de carbone amorphe azoté reste peu connue. En effet, cette méconnaissance est due à la grande variété des combinaisons possibles des atomes de carbone et d'azote, donnant lieu à la formation de structures diverses.

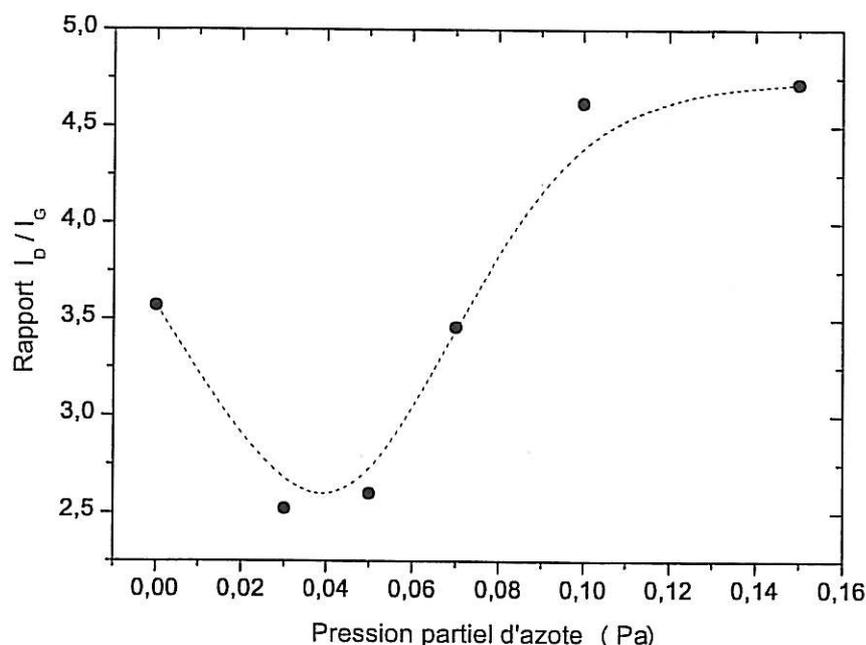


Fig. IV-16 : Evolution du rapport I_D/I_G en fonction de la pression partielle d'azote¹⁷.

La **figure IV-16** montre l'évolution du rapport I_D/I_G en fonction de la pression partielle en azote. Nous pouvons observer que la courbe présente un minimum à une pression partielle d'azote comprise entre 0,03 et 0,05 Pa. En effet, le matériau élaboré à cette pression est peu désordonné et composé d'agrégats de graphite de taille importante. Nous verrons par la suite que cet arrangement structural a des effets bénéfiques tant au niveau de la conductivité électrique qu'à celui de la réactivité électrochimique.

II. 5. Conductivité :

Nous avons effectué des mesures de conductivité électrique des couches de carbone amorphe azoté à différentes pressions d'azote dans le plasma. Les résultats des mesures sont présentés dans la **figure IV-17**. Nous observons que la courbe passe par un maximum quand la pression partielle d'azote avoisine 0,05 Pa. Ce résultat est à rapprocher des résultats obtenus avec la spectroscopie Raman, tels que, pour une pression partielle en azote du même ordre, le pic G est à son maximum d'intensité et le rapport $\frac{I_D}{I_G}$ est le plus faible. D'ailleurs, pour les films déposés sans azote ou avec une pression partielle d'azote supérieure ou égale à

0,07 Pa, la valeur de la conductivité chute de deux ordres de grandeur. Ceci indique clairement que l'azote influence la conductivité électrique de nos films de carbone amorphe azoté. Nous pouvons conclure que l'introduction d'une petite quantité d'azote (entre 0,03 et 0,05 Pa) a un rôle positif sur les propriétés électriques (conductivité élevée) et la structure (matériau très peu désordonné). Selon la littérature, l'explication repose sur la transformation des chaînes oléfiniques en agrégats graphitiques plus conducteurs. Cependant, pour les pressions partielles d'azote supérieures à la zone optimale, la chute de la conductivité et la croissance du désordre dans le matériau n'ont pas été clairement établies. Une explication possible serait la formation d'un alliage entre le carbone et l'azote.

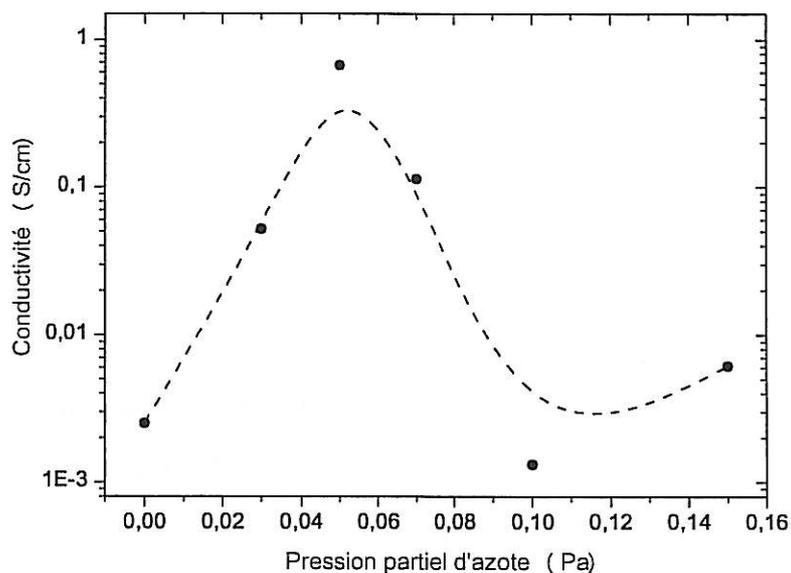


Fig. IV-17 : Conductivité planaire du carbone amorphe azoté déposé sur du verre en fonction de la pression partielle d'azote dans le plasma.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini les conditions d'élaboration des couches $a\text{-CN}_x$ par pulvérisation réactive. Nous avons étudié l'effet de la pression partielle d'azote sur la morphologie, la composition, la microstructure et la conductivité électrique de ces couches. L'augmentation de la pression partielle en azote s'accompagne d'un accroissement de la rugosité, mais celle-ci reste de l'ordre du nm. On a montré par spectroscopie infrarouge que l'introduction d'azote créait des liaisons N-Csp^3 et N=Csp^2 , leur nombre augmentant avec la

pression partielle d'azote, au détriment des liaisons $C=Csp^2$. La spectroscopie Raman montre en outre que l'addition d'azote conduit à un réarrangement de la structure locale du matériau. Les analyses XPS nous ont fourni le taux d'azote effectivement incorporé dans les couches. Combinant les informations données par toutes ces techniques, on peut conclure que les couches les plus ordonnées présentent la conductivité électrique la plus élevée (de l'ordre de 1 S/cm), correspondant à une pression partielle d'azote dans le plasma comprise entre 0,03 et 0,05 Pa.

IV. Bibliographie

- ¹ Thèse de O. Durand-Drouhin, Université de Picardie Jules Verne (2001)
- ² S. Muhl, J. M. Mendez, *Diam. Relat. Mater.* **8** (1999) 1809.
- ³ O. Durand-Drouhin, M. Lejeune, M. Clin, D. Ballutaud, M. Benlahsen, *Solid State Commun.* **118** (2001) 179.
- ⁴ D. A. S Shirley, *Phys. Rev. B* **5** (1972) 4709
- ⁵ J. H. Scofield, *J. Electron. Spectrosc.*, **8** (1976) 129
- ⁶ J. F. Ziegler, *The Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM)* (IBM Research), 1985.
- ⁷ J. H. Kaufman, S. Metin, D. D. Saperstein, *Phys. Rev. B*, **39** (1989) 13053
- ⁸ A. Lagrini, C. Deslouis, H. Cachet, M. Benlahsen, S. Charvet, *Electrochem. Commun.* **6** (2004) 245.
- ⁹ C. Quiros, P. Prieto, E. Elizalde, R. Perez-Casero, V. Gomez, P. Herreri, J.M. Sanz, *Surf. Coat. Technol.* **125** (2000) 278.
- ¹⁰ R. Wixom, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 1973.
- ¹¹ M. Lejeune, O. Durand-Drouhin, K. Zellama, M. Benlahsen, *Solid State Com.*, **120** (2001) 337
- ¹² A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **67** (2003) 155306
- ¹³ J. Robertson, *Phil. Mag. B.* **66** (1992) 199
- ¹⁴ A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 14095
- ¹⁵ D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds, M. R. Anderson, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 870
- ¹⁶ A. C. Ferrari, J. Robertson, *Phys. Rev. B* **64** (2001) 75414
- ¹⁷ A. Lagrini, S. Charvet, M. Benlahsen, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, H. Cachet, *Thin Solid Films* **482** (2005) 41.
- ¹⁸ M. Lejeune, O. Durand-Drouhin, S. Charvet, A. Grosman, C. Ortega, M. Benlahsen, *Thin Solid Films* **444** (2003) 1.

CHAPITRE V

PROPRIETES ELECTROCHIMIQUES DES ELECTRODES DE CARBONE AMORPHE AZOTE

Chapitre V Propriétés électrochimiques des électrodes de carbone amorphe azoté

Nous avons vu l'état de l'art des couches minces de carbone amorphe azoté, les techniques expérimentales que nous avons utilisées ainsi que les résultats des caractérisations microstructurales que nous avons obtenus. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de l'étude des propriétés électrochimiques des couches minces de carbone amorphe azoté.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'activation électrochimique de la surface des électrodes a-CN_x. Nous allons combiner la voltamétrie, les impédances électrochimiques, la microscopie électrochimique à balayage et les analyses XPS pour comprendre l'effet et le résultat de l'activation électrochimique.

La seconde partie est consacrée à l'effet de la concentration en azote dans une électrode a-CN_x sur les propriétés électrochimiques, puis à l'étude plus approfondie des propriétés et de la réactivité électrochimique dans le cas de la couche présentant la meilleure réactivité électrochimique. Les techniques utilisées dans cette seconde partie sont la voltamétrie cyclique sur électrode statique ou tournante et les impédances électrochimiques.

I. L'activation électrochimique des électrodes a-CN_x

I. 1. Voltamétrie cyclique :

Dans cette première partie, nous présentons les résultats obtenus sur l'activation électrochimique d'une électrode a-CN_x déposée sur un substrat de silicium sous une pression partielle d'azote de 0,03 Pa.

Après l'élaboration d'une couche mince a-CN_x, la première étape dans la caractérisation électrochimique de cette couche est d'étudier sa réponse vis-à-vis d'un système redox. Nous avons utilisé le couple redox rapide ferri-ferrocyanure [Fe(CN)₆]^{3-/4-} pour l'étude de la réactivité des électrodes a-CN_x.

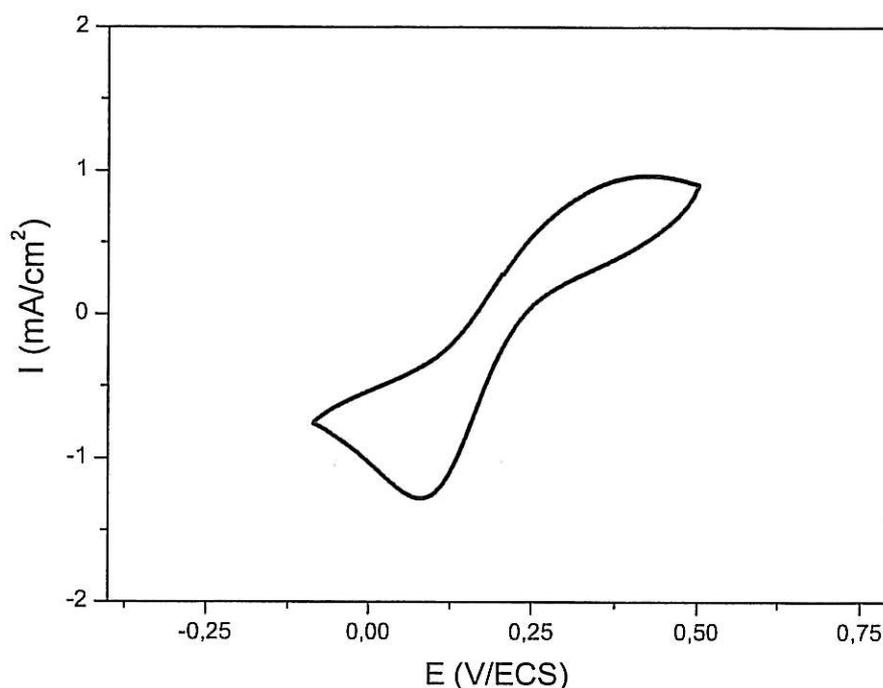
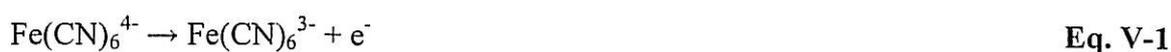


Fig. V-1. Courbe de voltamétrie cyclique d'une électrode a-CN_x dans une solution de 10 mM ferri-ferrocyanure de potassium + KCl 0,5 M (avant traitement électrochimique) V_b = 50 mV/s

La **figure V-1** montre un voltamogramme d'une électrode a-CN_x dans une solution 10 mM de ferri-ferrocyanure + 0,5 M KCl pour une vitesse de balayage (V_b) de 50mV/s. Cette électrode n'a subi aucun traitement préalable après son élaboration dans un réacteur PAPVD. Le potentiel d'abandon du couple redox employé est situé à E° = 0,21 V/ECS. Lorsqu'on augmente le potentiel de l'électrode de travail à des potentiels supérieurs à 0,21 V/ECS, nous enregistrons une augmentation progressive de la densité de courant, avec un pic de courant anodique I_p^{ox} vers 0,4 V/ECS. Il traduit le déroulement de la réaction d'oxydation suivante :



En polarisation cathodique, pour des potentiels E < 0,21 V/ECS, nous assistons au déroulement de la réaction de réduction ci-dessous qui est reflétée par le pic cathodique I_p^{red} situé à E = 0,08V/ECS qui devrait être symétrique du pic anodique.



La différence de potentiel ΔE_p séparant les deux pics est de l'ordre de 320 mV, ce qui dénote une certaine lenteur du transfert de charges électronique à l'interface comparativement à une électrode de platine sur laquelle $\Delta E_p \approx 60$ mV.

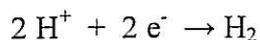
Dans le but d'améliorer la réactivité électrochimique des électrodes a-CN_x, nous avons cherché à développer un traitement électrochimique. Après divers essais, une procédure a été mise au point permettant de ramener la valeur de ΔE_p à une valeur proche de la valeur optimale.

I. 2. Prétraitement électrochimique :

Le premier traitement électrochimique que nous avons essayé a fait appel au dégagement de l'oxygène à la surface de notre électrode en milieu acide, en espérant qu'un dégagement gazeux permettrait d'éliminer certains défauts à la surface. En fait, nous avons effectué un balayage de potentiel entre 1,4 et 2 V/ECS dans une solution acide de H₂SO₄ 0,5 M pendant 5 minutes. Sur le plan cinétique, ce traitement s'est avéré satisfaisant dans la mesure où la valeur de ΔE_p diminuait de 320 mV avant traitement à 70 mV après traitement. En revanche, nous avons remarqué qu'il se produit un phénomène de corrosion. Il y a une dégradation de la couche a-CN_x, visible à l'œil nu, lors du dégagement d'oxygène sur la surface. La perte de matière est probablement due à la corrosion du carbone au niveau des sites en hybridation sp² présents notablement dans la couche¹. Le carbone s'échappe de l'électrode sous forme de gaz carbonique CO₂.

Pour éviter la corrosion des électrodes a-CN_x, nous avons développé un autre traitement électrochimique. Celui-ci consiste à faire des cycles de balayage de potentiel entre -1,5 et 0 V/ECS dans une solution acide de H₂SO₄ 0,5 M, d'une durée comprise entre 5 et 10 minutes, et à une vitesse de balayage de 50 mV/s (**figure V-2**).

La principale réaction électrochimique qui se produit à la surface de l'électrode est la réaction de dégagement de l'hydrogène :



Eq. V-3

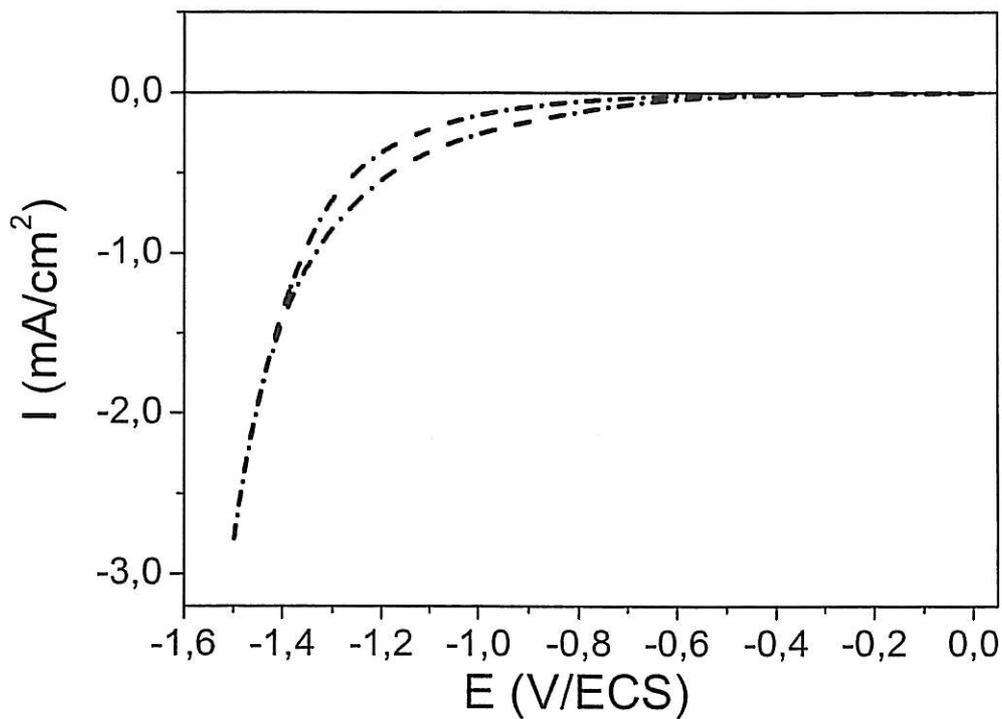


Fig. V-2. Courbe de voltamétrie cyclique d'une électrode a-CN_x dans une solution de H₂SO₄ 0,5 M, V_b = 50 mV/s.

La **figure V-3** montre un voltamogramme d'une électrode a-CN_x dans une solution 10 mM de ferri-ferrocyanure + 0,5 M KCl pour une vitesse de balayage de 50mV/s après ce dernier traitement électrochimique. La valeur de ΔE_p pour l'électrode traitée est égale à 72 mV alors qu'avant traitement, elle valait 320 mV. Les pics anodique et cathodique sont maintenant symétriques, tels que le rapport entre le courant du pic anodique et le courant du pic cathodique (I_p^{ox}/I_p^{red}) est égal à 0,99.

A partir des données de la voltamétrie cyclique, nous avons calculé la constante de vitesse de la réaction de transfert k_0 en utilisant l'équation suivante² :

$$k_0 = \psi \sqrt{\pi D_{ox} \frac{a}{\gamma^\alpha}} \quad \text{Eq. V-4}$$

$$\text{Avec } a = \frac{nFV_b}{RT} \text{ et } \gamma = \frac{D_{ox}}{D_{red}}$$

ψ est une fonction tabulée dans la référence². Elle vaut 1 pour $\Delta E_p = 72\text{mV}$ trouvé expérimentalement. α est le coefficient de transfert pour la réaction redox considérée. En prenant $\alpha = 0,5$, on obtient $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ comme valeur de k_0 .

La valeur élevée de k_0 montre l'efficacité de notre traitement électrochimique.

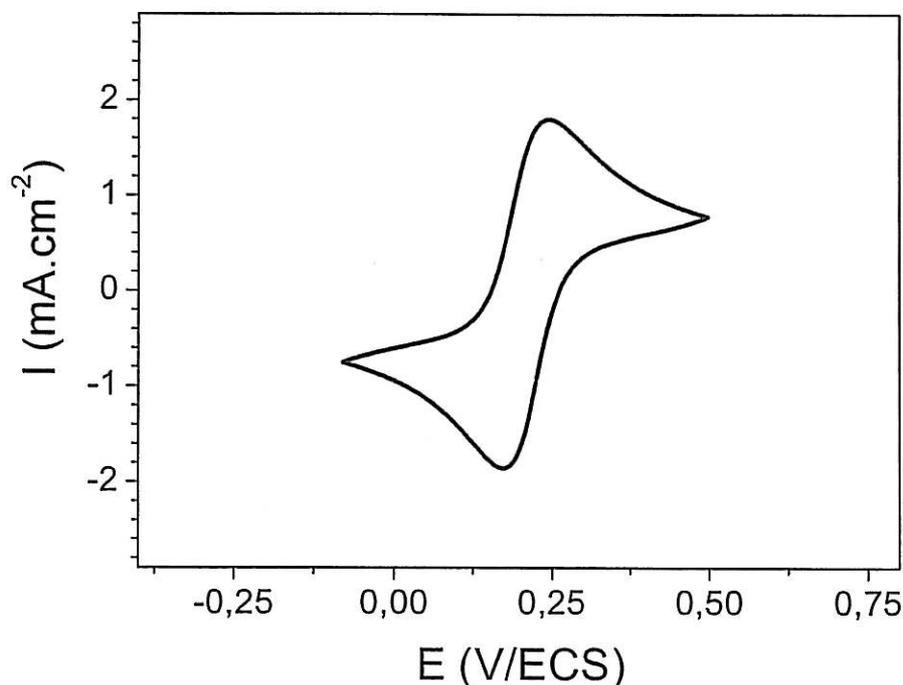


Fig. V-3. Courbe de voltamétrie cyclique d'une électrode $a\text{-CN}_x$ dans une solution de 10 mM ferri-ferrocyanure de potassium + KCl 0,5 M (après traitement électrochimique cathodique) $V_b = 50\text{mV/s}$

Dans la suite de cette partie, nous avons fait appel à d'autres techniques, en premier temps électrochimiques, et en deuxième temps, structurales, pour comprendre l'effet de cette activation électrochimique.

I. 3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

L'étude de l'effet de l'activation électrochimique par spectroscopie d'impédance électrochimique est menée au potentiel d'abandon du système redox ferri-ferrocyanure ($0,21\text{V/ECS}$). Le domaine de fréquences exploité, compris entre 50 kHz et 10 mHz, nous permet de visualiser l'ensemble des constantes de temps propre à ce système électrochimique.

Dans la **figure V-4**, nous comparons deux diagrammes d'impédances d'une électrode a-CN_x avant et après traitement électrochimique cathodique. Les diagrammes se décomposent en deux parties apparentes, une boucle capacitive en hautes fréquences et, en basses fréquences, un diagramme linéaire avec une pente unité, caractéristique d'une impédance de diffusion de type Warburg.

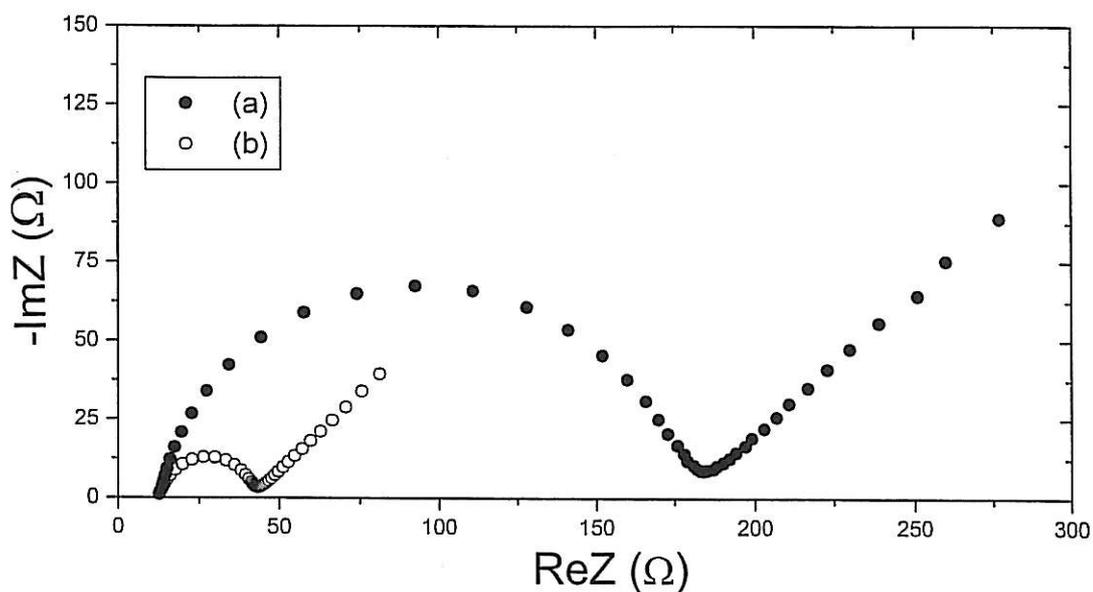


Fig. V-4. Diagrammes d'impédance à $E=0,21V/ECS$ en milieu ferri-ferrocyanure $10^{-2}M$ + KCl $0,5M$ d'une électrode a-CN_x déposée sur un substrat de silicium n⁺⁺.

- (a) avant activation
- (b) après activation

La limite haute fréquence des diagrammes tracés correspond à la valeur de la résistance de l'électrolyte. Le diamètre de la boucle capacitive correspond à la résistance de transfert de charge électronique, qui est inversement proportionnelle à la constante de vitesse k_0 . Qualitativement, on remarque que la valeur de cette résistance est élevée avant activation électrochimique. Ceci signifie qu'avant activation, la vitesse de transfert est faible ($k_0 \ll 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$). Ainsi ce résultat corrobore ceux obtenus par voltamétrie cyclique.

En vue d'étayer l'interprétation des résultats de mesures d'impédance sur l'effet de l'activation, nous avons proposé un circuit équivalent à l'interface électrode/solution³. Le schéma électrique équivalent est représenté dans la **figure V-5**, où chaque élément a un sens physique donnée ci-dessous.

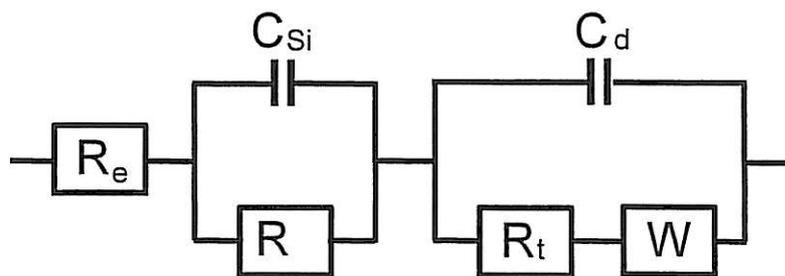


Fig. V-5 : Circuit équivalent pour le système n-Si / a-CN_x / électrolyte redox

Où :

R_e : résistance de l'électrolyte

R_{Si} : résistance de l'interface silicium/a-CN_x

R_t : résistance de transfert de charge

C_{Si} : capacité de l'interface silicium/a-CN_x

C_d : capacité de double couche

W : impédance de Warburg (diffusion des espèces électroactive en solution)

L'expression de l'impédance totale Z propre à ce circuit est :

$$Z = R_e + \frac{R_{Si}}{1 + j\omega R_{Si} C_{Si}} + \frac{R_t + W}{1 + j\omega (R_t + W) C_d} \quad \text{Eq. V-5}$$

L'ajustement des éléments du circuit de la **figure V-5** aux données expérimentales a été conduit par une méthode de moindres carrés non linéaires. La **figure V-6** montre le résultat de l'ajustement pour une électrode non traitée. On observe une déviation entre les données expérimentales et théoriques. En hautes fréquences, la boucle capacitive expérimentale est écrasée par rapport à la boucle théorique et, en basses fréquences, la pente de l'impédance de Warburg est inférieure à la pente théorique. Un écart au comportement idéal est généralement expliqué par une distribution de la réactivité interfaciale, cette interprétation n'étant pas exclusive. En pratique, l'écart à l'idéalité peut être pris en compte en remplaçant dans le circuit équivalent la capacité C_d indépendante de la fréquence par un élément à phase constante (CPE).

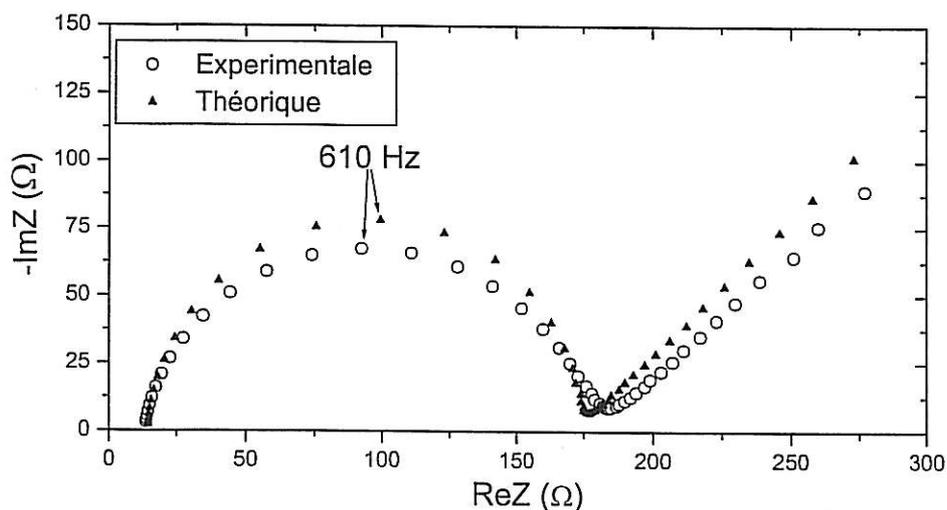


Fig. V-6. Diagramme d'impédance à $E=0,21$ V/ECS en milieu ferri-ferrocyanure de potassium $10^{-2}M$ + KCl 0,5M d'une électrode $a-CN_x$ avant activation électrochimique³.

Après traitement électrochimique, l'ajustement des paramètres des éléments du circuit de la **figure V-5** aux données expérimentales pour une électrode traitée électrochimiquement est excellent. Comme le montre la **figure V-7**, les diagrammes théorique et expérimental sont superposés. Cela suggère que la réactivité est désormais uniforme à la surface de l'électrode. Dans ce cas, il n'est plus nécessaire de recourir à un élément CPE.

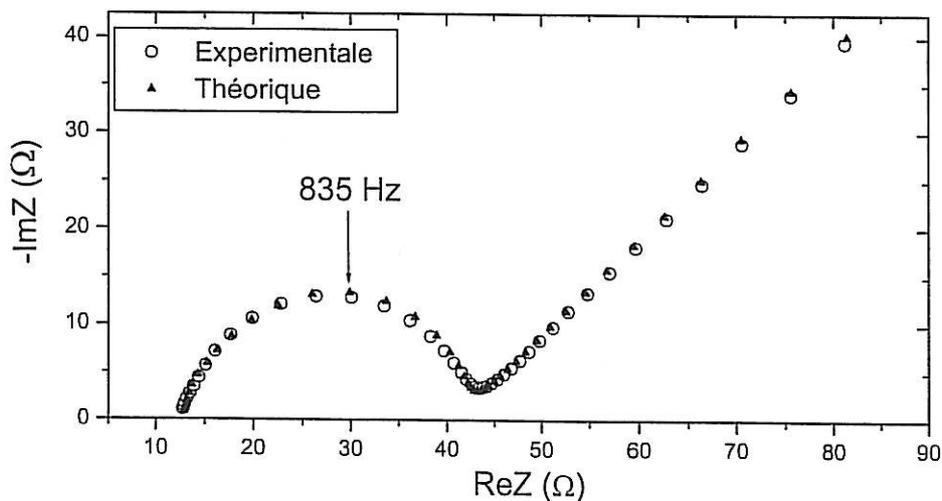


Fig. V-7. Diagramme d'impédance à $E=0,21$ V/ECS en milieu ferri-ferrocyanure de potassium $10^{-2}M$ + KCl 0,5M d'une électrode $a-CN_x$ après activation électrochimique³.

L'ensemble des résultats du traitement numérique des diagrammes d'impédances de l'électrode a-CN_x avant et après traitement est porté dans le **tableau V-1**

	Avant activation électrochimique	Après activation électrochimique
R _e (Ω)	14,4	12,8
R _t (Ω)	154	24,3
R _{Si} (Ω)	4,1	4,1
C _d (μF)	1,6	7,4
C _{Si} (μF)	9,0	9,0

Tableau V-1. Valeurs des paramètres du schéma équivalent (**fig. V-5**) obtenues par ajustement sur les courbes expérimentales.

Le résultat le plus marquant est la forte diminution de la résistance de transfert R_t, en accord avec le phénomène d'activation de l'électrode. Corrélativement, on constate une nette augmentation de la capacité C_d. Celle-ci peut être qualitativement reliée à une augmentation de la surface active S après activation.

La densité de courant d'échange i₀ pour une réaction électrochimique faisant intervenir n électrons au voisinage du potentiel d'abandon peut, selon la loi de Butler-Volmer, se mettre sous la forme :

$$i_0 = \frac{RT}{nFR_t} \quad \text{Eq. V-6}$$

Par ailleurs, en considérant une cinétique de réaction du premier ordre, le courant d'échange i₀ s'exprime selon :

$$i_0 = k_0 nF[C] \quad \text{Eq. V-7}$$

La combinaison des deux équations ci-dessus fournit l'expression de la constante de vitesse k₀ :

$$k_0 = \frac{RT}{F^2 S R_t [C]} \quad \text{Eq. V-8}$$

La valeur de k₀ pour une électrode a-CN_x avant activation électrochimique est de 2,9 10⁻⁴ cm.s⁻¹. Cette valeur atteint 2 10⁻³ cm.s⁻¹ pour une électrode activée électrochimiquement.

I. 4. Microscopie à forces atomiques AFM

Nous avons imagé par AFM une électrode a-CN_x après traitement électrochimique. En fait, nous avons voulu voir si le traitement électrochimique modifiait ou non la morphologie de cette couche.

La **figure V-8** montre que l'électrode a-CN_x traitée électrochimiquement a une rugosité inférieure à 1nm, semblable à la valeur déjà trouvée pour une électrode non traitée (Ch.IV). On peut conclure qu'il n'y a aucune modification significative de la morphologie.

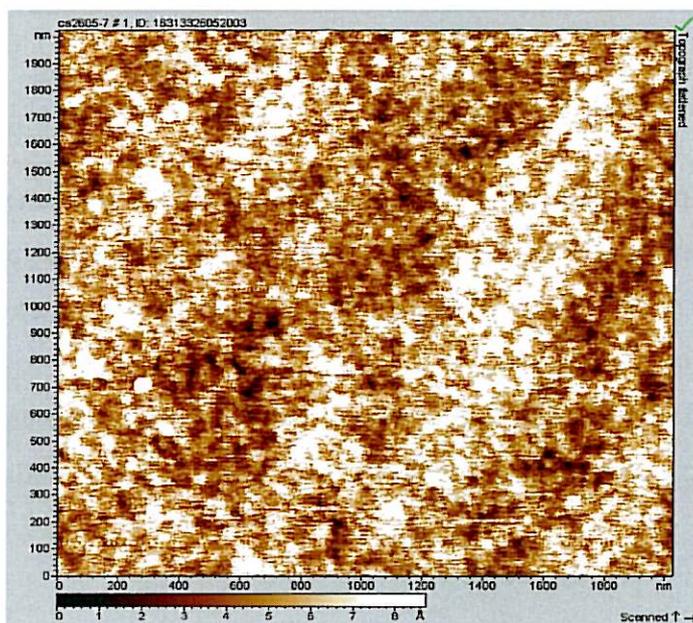


Fig. V-8. Image AFM d'une électrode a-CN_x après activation électrochimique

I. 5. Microscopie électrochimique à balayage (SECM)

Avant d'approcher la microélectrode en platine (sonde avec RG = 10) du substrat qu'on désire analyser en terme de réactivité de surface, nous effectuons une voltamétrie cyclique avec la sonde loin du substrat et en présence du médiateur redox que nous avons choisi pour notre étude. La solution est composée de 10 mM de ferricyanure Fe(CN)₆³⁻ (médiateur) et d'un électrolyte support KCl 0,5 M.

La courbe courant-tension sur la **figure V-9** montre qu'on obtient un plateau de diffusion d'excellente qualité. Cette étape nous permet de valider la qualité de la sonde avant d'étudier la surface d'une électrode a-CN_x. Le courant que l'on va mesurer pendant l'imagerie

SECM permet de caractériser la réactivité de surface de l'échantillon en le comparant au courant stationnaire I_{∞} défini dans l'équation III-14.

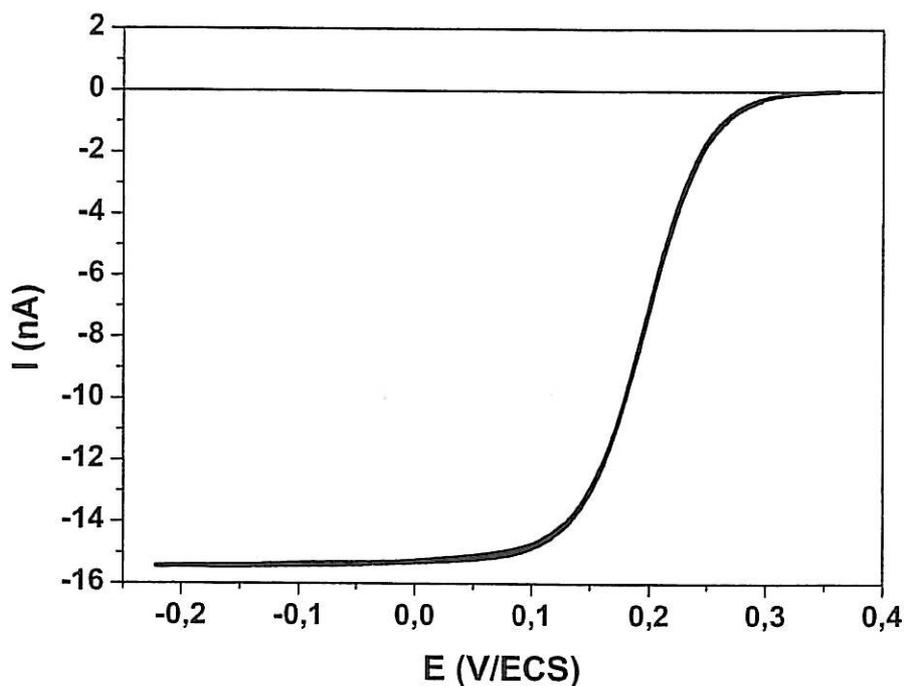


Fig. V-9. Courbe de voltamétrie cyclique d'une microélectrode en platine dans une solution de 10 mM ferricyanure de potassium + KCl 0,5 M, $V_b = 12$ mV/s.

Les expériences SECM ont été menées sur une couche a-CN_x déposée sur silicium, en raison de sa faible rugosité qui est de l'ordre de 1 nm. La sonde est maintenue à hauteur constante. En pratique, on effectue une courbe d'approche afin de positionner très précisément la sonde selon l'axe z, dans la zone où le courant varie du fait de la proximité du substrat. On déplace alors la sonde selon l'axe x avec une vitesse V_x égale à 10 $\mu\text{m/s}$ pour différentes valeurs de y espacées régulièrement d'un pas Δy égal à 10 μm .

La sonde est polarisée à un potentiel correspondant à la réduction du ferricyanure ($E = -0,2\text{V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$) et le substrat est laissé à un potentiel libre. Lorsqu'on approche la sonde du substrat a-CN_x, le courant de la sonde change en fonction de la réactivité de la surface du substrat.

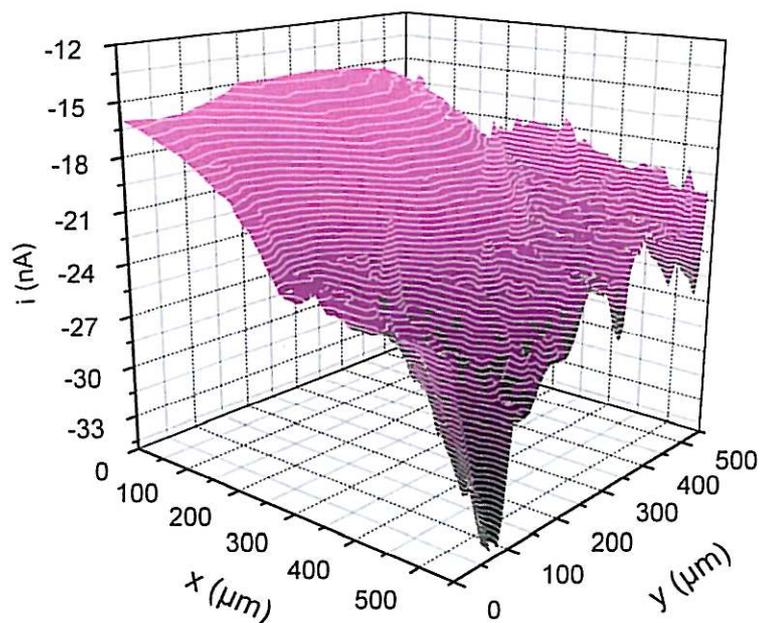


Fig. V-10 : Cartographie d'une électrode a-CN_x avant activation électrochimique $V_x=10 \mu\text{m/s}$ - $\Delta y=10\mu\text{m}$ - $E_{\text{sonde}}=0,2 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$ - $E_{\text{substrat}} = \text{libre}^3$.

La **figure V-10** montre une cartographie à trois dimensions en terme de réactivité électrochimique d'une électrode a-CN_x avant activation électrochimique. Le courant de la sonde varie de 15 à 35 nA suivant la région explorée. Puisque les mesures AFM ont prouvé que la surface de la couche a-CN_x est idéalement lisse, les variations du courant ne peuvent être attribuées qu'à la distribution de la réactivité électrochimique de la surface.

Ce résultat obtenu avec le SECM est en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique. En effet, une électrode a-CN_x non activée électrochimiquement affiche une réactivité de surface non uniforme, qui, en termes d'impédance, se traduit par un comportement non idéal nécessitant un élément CPE.

Les courbes d'approches en différents endroits de la surface cartographiée sont présentées sur la **figure V-11**. A titre de comparaison, nous avons ajouté une courbe d'approche pour une surface isolante ($k_0 = 0$). Dans la représentation des courbes d'approche présentées dans la

figure V-11, le courant et la distance sont normalisés, tels que le courant $I_{\text{Norm}} = \frac{I}{I_{\infty}}$ et la distance $L = \frac{d}{a}$, où I_{∞} et a ont été définis précédemment (Chapitre.III. partie IX).

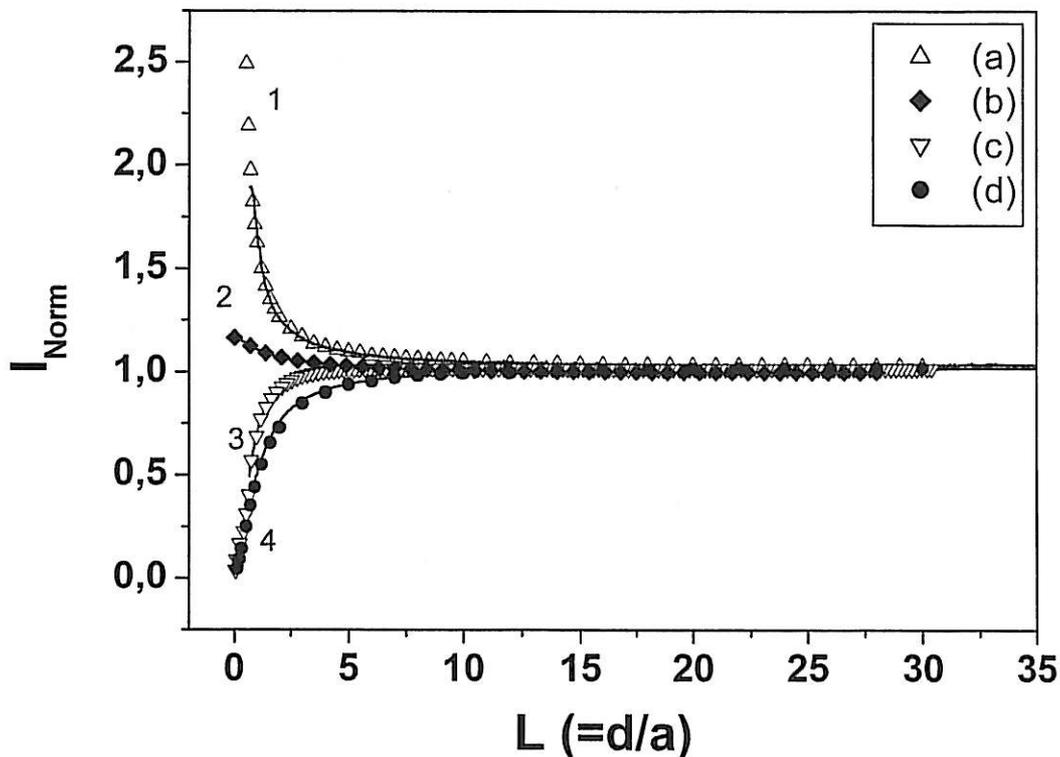


fig. V-11. : Courbes d'approche expérimentales (1-4) et modélisées (a-d) ; courbes de 1 à 3 pour différents endroits d'une électrode a-CN_x non activée, la courbe 4 est relative à un substrat isolant ; solution Fe(CN)₆³⁻ 10 mM + KCl (0,5M) Vitesse d'approche de la sonde $v = 1 \mu\text{m/s}$; $E_{\text{sonde}} = -0,2 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl}) - E_{\text{substrat}} = \text{libre}$

La plupart des courbes montrent un comportement « positif feedback », c'est-à-dire une remontée du courant au voisinage du substrat. Mais les variations du courant traversant la sonde dépendent fortement de la partie de surface analysée. Ceci montre que la réactivité d'une électrode a-CN_x non traitée n'est pas uniforme, mais qu'elle est distribuée à la surface. Les courbes d'approche obtenues ont été simulées au laboratoire par la méthode des éléments finis^{4,5}. En considérant que la réduction du médiateur redox Fe(CN)₆³⁻ à la sonde a un comportement Nerstien, et en utilisant l'équation de Butler-Volmer pour décrire l'oxydation du médiateur à la surface de la couche a-CN_x, les courbes d'approche expérimentales peuvent

être simulées en utilisant des constantes de vitesses variant de 10^{-4} à 10^{-2} cm/s et dépendant uniquement de l'emplacement de la sonde. Ainsi on obtient :

$$k_0 = 10^{-2} \text{ cm/s pour la courbe 1}$$

$$k_0 = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s pour la courbe 2}$$

$$k_0 = 10^{-4} \text{ cm/s pour la courbe 3}$$

L'hétérogénéité de la réactivité électrochimique des électrodes a-CN_x a été également démontrée en effectuant des balayages latéraux de la surface de la couche a-CN_x. La sonde est polarisée au potentiel correspondant à la réduction du ferricyanure ($E = -0,2 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$) et le potentiel du substrat (a-CN_x) n'est plus libre mais il varie de 0,4 à 0,8 V/(Ag/AgCl). A ces potentiels, le ferrocyanure produit à la surface de la sonde est régénéré à la surface du substrat, en fait, l'application d'un potentiel au substrat permet le contrôle de la cinétique de la réaction. La régénération est d'autant plus rapide que le potentiel du substrat est plus positif.

La **figure V-12** montre l'évolution du courant de la sonde en augmentant le potentiel du substrat. Le courant de la sonde augmente avec le potentiel du substrat. Cette augmentation est plus accentuée pour la zone située à 250 μm , large d'environ 100 μm . En fait, dans cette zone, la vitesse de réaction doit être plus grande que sur le reste de la surface analysée ce qui se traduit par une régénération plus importante du médiateur utilisé.

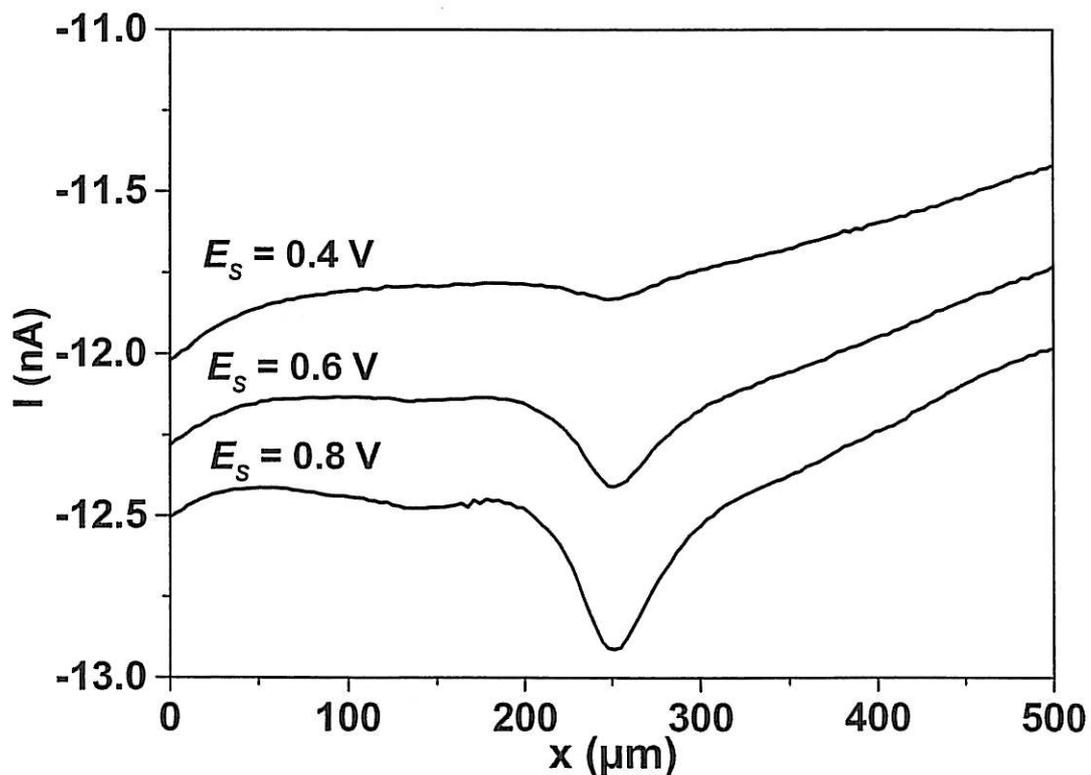


Fig. V-12. Balayage latéral d'une électrode a-CN_x non activée obtenu avec une sonde de platine dans une solution $10^{-2} \text{ M Fe}(\text{CN})_6^{3-} + 0,5 \text{ M KCl}$ $V_x = 10 \mu\text{m/s}$ - $\Delta y = 10 \mu\text{m}$ - $E_{\text{sonde}} = -0,2 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$ - $E_s = 0,4, 0,6$ ou $0,8 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$.

La **figure V-13** montre une cartographie à trois dimensions d'une électrode a-CN_x après qu'elle a subi un traitement électrochimique. La réactivité de surface est uniforme et les variations globales n'excèdent pas 2,5%. La légère baisse du courant qu'on remarque sur la figure est due à l'inclinaison du substrat. On remarque que le courant mesuré par la sonde après traitement (≈ 21 nA) est plus faible que la valeur maximale du courant qu'on a pu mesurer avant traitement (≈ 34 nA). En fait, la distance sonde-substrat suivant l'axe z n'est pas exactement la même dans les deux mesures. Cela n'a aucune influence sur le résultat parce que notre but était de mettre en évidence l'évolution de l'hétérogénéité de la surface avant et après le traitement électrochimique.

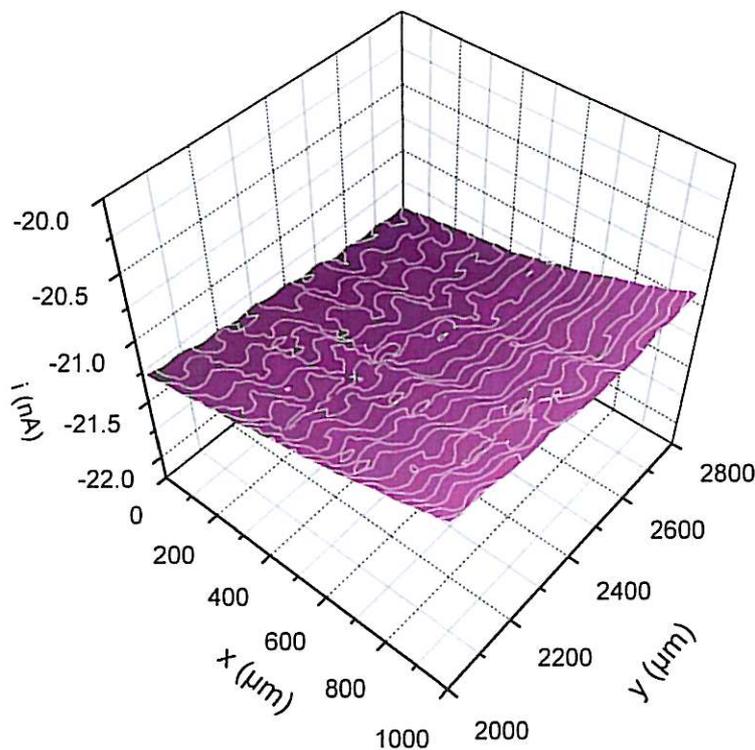


Fig. V-13. Cartographie d'une électrode a-CN_x après activation électrochimique $V_x=10$ $\mu\text{m/s}$ - $\Delta y=10\mu\text{m}$ - $E_{\text{sonde}} = -0,2 \text{ V}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$ - $E_{\text{substrat}} = \text{libre}^3$.

Contrairement aux courbes d'approches obtenues pour une électrode a-CN_x non traitée, après traitement électrochimique, toutes les courbes d'approches obtenues se superposent indépendamment de la position de la sonde vis-à-vis de la surface du substrat. La **figure V-14** montre la courbe d'approche expérimentale de la sonde, et le résultat de l'ajustement par la méthode des éléments finis (sphères). La constante de vitesse de réaction calculée à partir de

la simulation des courbes d'approche est trouvée égale à 10^{-2} cm/s. Cette valeur est très proche de la valeur calculée à partir des données de voltamétrie cyclique mais différente de celle obtenue par les impédances électrochimiques. Ces différences peuvent provenir des conditions expérimentales différentes suivant la méthode utilisée. Ce point reste à élucider et nécessité des expériences complémentaires qui n'ont pu être menés dans le cadre de la thèse.

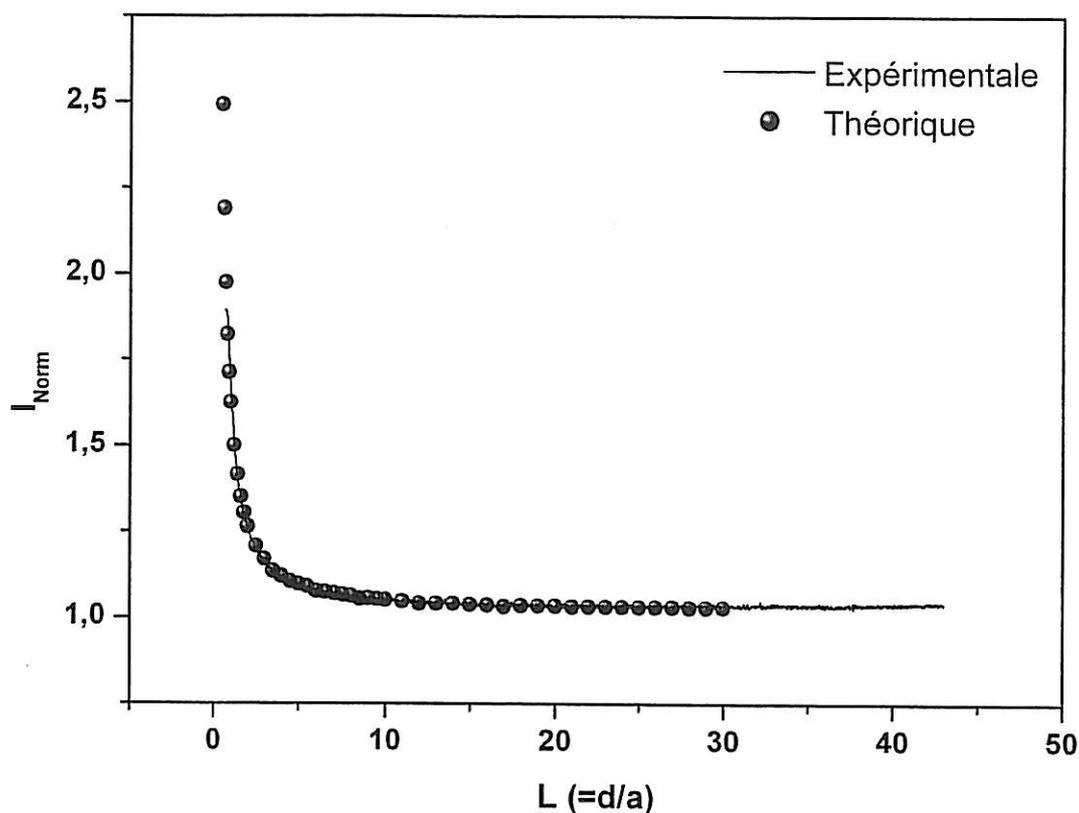


Fig. V-14. : Courbe d'approche expérimentale et modélisée d'une électrode $a-CN_x$ traitée électrochimiquement ; solution $Fe(CN)_6^{3-}$ 10 mM + KCl (0,5M) Vitesse d'approche de la sonde $V = 1 \mu m/s$, $E_{sonde} = -0,2 V/(Ag/AgCl) - E_{substrat} = libre$.

I. 6. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Nous avons étudié la surface d'une électrode $a-CN_x$ par XPS pour caractériser la modification de sa composition chimique après le traitement électrochimique. Nous avons rapporté dans le chapitre précédent que la microstructure des films $a-CN_x$ est influencée par l'ajout de l'azote. En fait, les atomes d'azote se substituent aux atomes de carbone dans les agrégats graphitiques. Il en résulte une cassure des longues chaînes graphitiques, favorisant la formation d'agrégats d'hybridation sp^2 .

La **figure V-15** montre les spectres XPS C1s obtenus pour une électrode a-CN_x avant et après traitement électrochimique. A partir de ces spectres, nous avons obtenu un résultat quantitatif tel que, avant le traitement de l'électrode, le taux de carbone et d'azote dans la couche est de 87% et 13% respectivement. Après traitement, ils deviennent 91% et 9% respectivement.

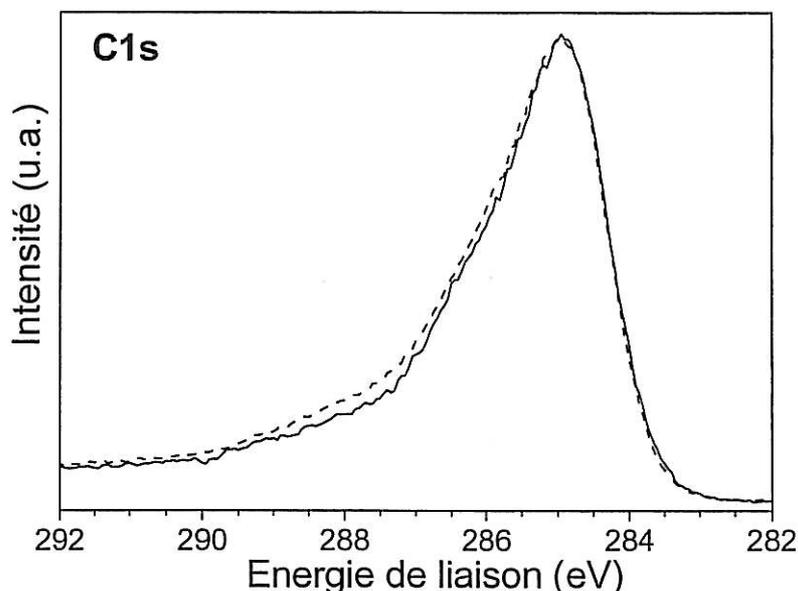


Fig. V-15. Spectres XPS C1s d'une électrode a-CN_x : (- - -) avant traitement (—) après traitement électrochimique.

Quant on regarde plus spécifiquement comment ces changements se sont produits, il s'avère que les liaisons N-Csp³, qui étaient dominantes à la surface de l'électrode avant traitement électrochimique, sont moins nombreuses après traitement électrochimique et *vice versa* pour les liaisons N=Csp² (**figure. V-16**). Ceci est lié à l'accroissement de la réactivité des électrodes après traitement. En fait, le transfert d'électrons se produit dans les zones fortement sp² comme déjà proposé pour les électrodes de diamant polycristallin dopé au bore (DDB) pour lesquelles il a été montré que les zones graphitiques étaient les endroits les plus favorables aux échanges électroniques¹.

La baisse globale du taux atomique d'azote est probablement due à la réduction du nombre de sites azote en hybridation sp³. Le traitement d'activation électrochimique cathodique conduit à l'élimination d'azote superficiel, vraisemblablement à travers le dégagement de gaz ammoniac NH₃.

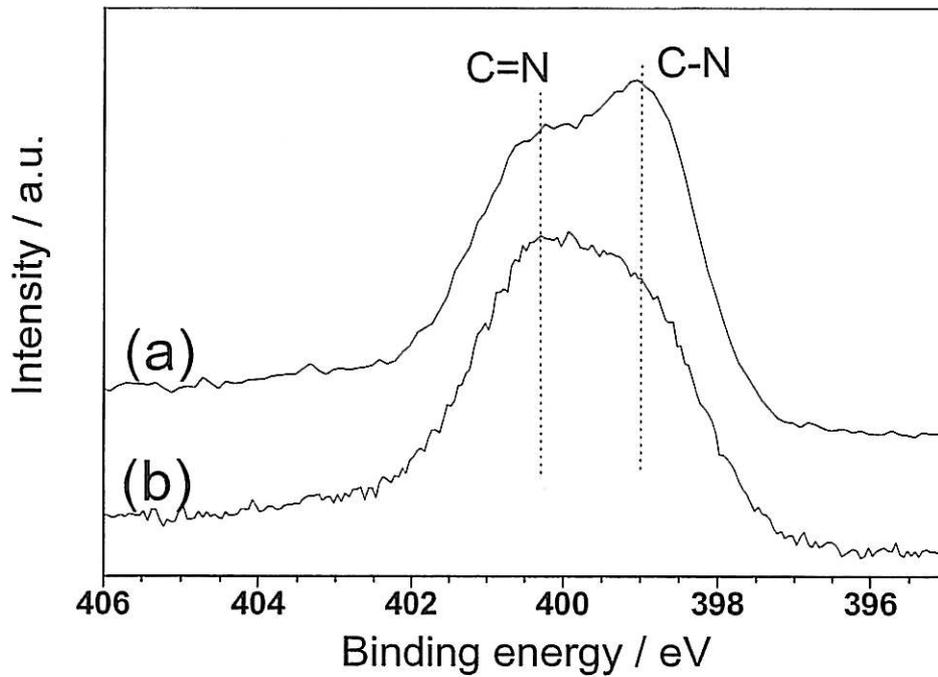


Fig. V-16. Spectre XPS N1s d'une électrode $a\text{-CN}_x$: (a) avant traitement (b) après traitement électrochimique³.

En combinant les résultats des différentes techniques, on peut dire qu'avant tout traitement électrochimique, la réactivité des couches $a\text{-CN}_x$ est plutôt dépendante du partage de la surface en termes de zones actives et zones non actives, partage étroitement lié aux taux des liaisons $\text{N}=\text{Csp}^2$ et $\text{N}-\text{Csp}^3$ à la surface.

Les mesures SECM nous ont indiqué d'une part, que la réactivité d'une électrode $a\text{-CN}_x$ non traitée est distribuée sans qu'il y ait une situation de blocage, et, d'autre part, que les zones actives électrochimiquement sont plus larges que la sonde utilisée. Après le traitement électrochimique cathodique, les électrodes $a\text{-CN}_x$ affichent une réactivité uniforme. Les mêmes conclusions sont tirées des résultats d'impédance électrochimique, à savoir que la réactivité des électrodes $a\text{-CN}_x$ est distribuée avant activation. Une telle distribution a été étudiée dans le cas de DDB par Becker et Jüttner⁶ qui ont supposé que le centre d'un microcristal de diamant est électrochimiquement inactif et que les joints de grains (zone graphitique) sont les zones les plus actives.

II. Influence du pourcentage d'azote dans a-CN_x

Nous avons étudié l'influence du taux d'azote présent dans le plasma, en premier lieu, sur le déroulement de la réaction d'oxydoréduction du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ à l'interface a-CN_x/solution, et, en second lieu, sur l'étendu du domaine d'électroactivité des électrodes a-CN_x en absence de tout couple redox.

Nous avons retenu pour cette étude trois échantillons déposés sur substrat titane à trois valeurs de pression partielle d'azote (0,03, 0,07 et 0,15 Pa) dans le plasma soumis à une même puissance radiofréquence (250W). Les résultats présentés ci-dessous sont relatifs à des échantillons qui ont reçu le traitement électrochimique cathodique décrit dans le paragraphe précédent.

Les voltammogrammes réalisés en milieu ferri-ferrocyanure $10^{-2}\text{M} + \text{KCl } 0,5\text{M}$ sur les trois électrodes sélectionnées sont illustrés sur la **figure V-17**.

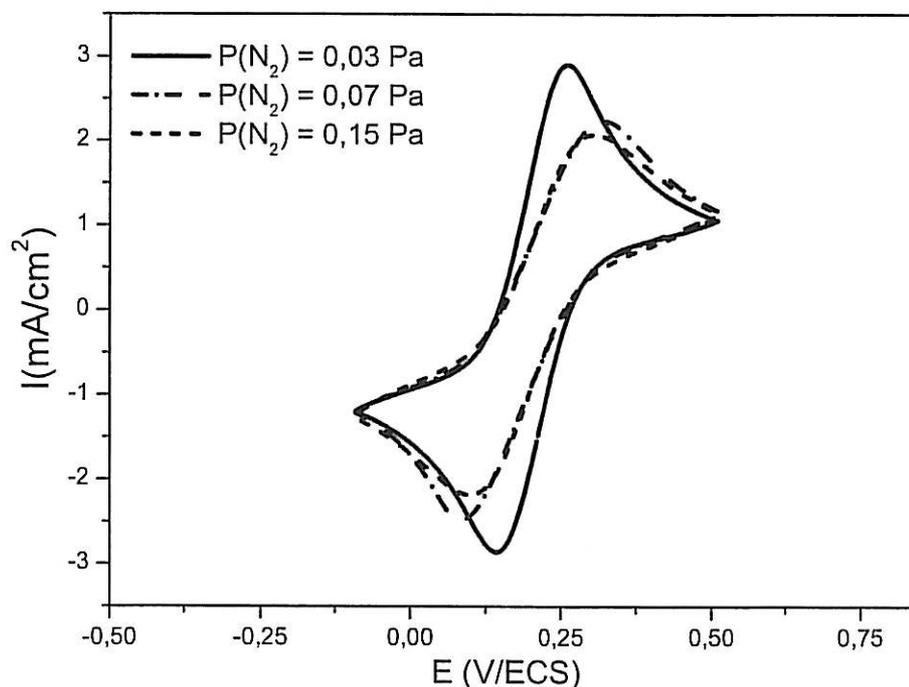


Fig. V-17. Influence de la pression partielle d'azote sur les propriétés électrochimiques des électrodes a-CN_x ; courbes de voltamétrie cyclique obtenues dans KCl 0,5 M + 10 mM ferri-ferrocyanure de potassium $V_b=50\text{mV/s}$

Nous constatons la présence de deux pics relatifs à l'oxydation et à la réduction du couple redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$. Cependant, la différence de potentiel ΔE_p séparant le pic

d'oxydation et le pic de réduction dépend considérablement du taux d'azote dans la couche a-CN_x.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le **tableau V-2**. Pour une pression partielle d'azote de 0,03 Pa, ΔE_p est réduit à 70mV, ce qui signifie une amélioration notable de la vitesse de la réaction électrochimique.

échantillon	P(N ₂) / Pa	$\frac{N}{N+C}$ %	$\frac{C}{N+C}$ %	ΔE _p (mV)
a-CN _x	0,03	12	88	70
a-CN _x	0,07	18	82	240
a-CN _x	0,15	21	79	220

Tableau V-2 : Propriétés d'électrodes a-CN_x suivant le taux d'azote.

Cette activité de l'électrode observée à faible taux d'azote semble être en adéquation avec les propriétés électriques et structurales (Ch. IV) obtenues dans l'intervalle 0 Pa ≤ P(N₂) ≤ 0,15 Pa : l'introduction d'une petite quantité d'azote (entre 0,03 et 0,05 Pa) conduit à une conductivité élevée et la formation d'un matériau très peu désordonné.

La **figure V-18** montre les courbes i-E dans 0,5M LiClO₄ pour des électrodes a-CN_x à différent taux de dopage en azote. Toutes les électrodes affichent un large domaine d'électroactivité. Le début du dégagement de l'oxygène et celui de l'hydrogène varient avec le taux d'azote dans le film. Ainsi, les films déposés avec une pression partielle d'azote de 0,03, 0,07, et 0,15 Pa disposent d'une fenêtre de potentiel de 3,6 , 3,5 et 3,2V respectivement.

A partir de ces résultats, on constate que le taux d'azote dans les couches a-CN_x n'a qu'une légère influence sur l'étendue du domaine d'électroactivité des électrodes a-CN_x en absence de couple redox. Contrairement aux électrodes DDB, pour lesquelles l'échantillon qui présente le ΔE_p le plus petit dispose d'une fenêtre de potentiel la moins large, l'électrode a-CN_x déposée à une pression partielle d'azote 0,03 Pa possède, en même temps, la fenêtre de potentiel la plus large et le ΔE_p le plus faible.

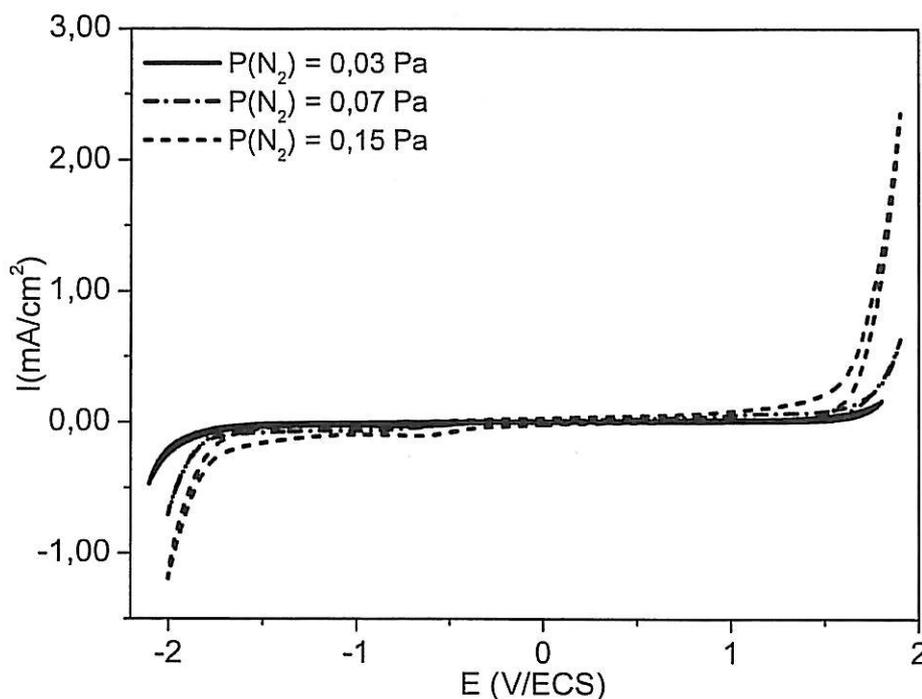


Fig. V-18. Influence de la pression partielle d'azote sur les couches $a\text{-CN}_x$, courbes de voltamétrie cyclique obtenues dans LiClO_4 0,5 M, $V_b=50\text{mV/s}$.

Dans la suite, nous allons étudier plus en détail la réponse électrochimique de l'échantillon $a\text{-CN}_x$ qui a donné la réponse la plus intéressante en terme de fenêtre de potentiel. Les résultats que nous allons présenter ci-dessous sont relatifs à des électrodes $a\text{-CN}_x$ déposées à une pression partielle d'azote 0,03 Pa et qui ont reçu le traitement électrochimique cathodique décrit dans la section I de ce chapitre.

III. Propriétés électrochimiques des électrodes $a\text{-CN}_x$ optimisées

III. 1. Domaine de stabilité en milieu aqueux

L'étude consiste à vérifier le comportement électrochimique de l'électrode $a\text{-CN}_x$ dans deux électrolytes aqueux à base de sel support en l'occurrence LiClO_4 (0,5M) et KCl (0,5M) et ce, afin d'accéder à un certain nombre d'informations sur les propriétés de l'électrode. Notre but est d'étudier par voltamétrie cyclique l'évolution des propriétés de l'électrode selon

plusieurs critères qui sont la stabilité de l'électrode, le domaine de stabilité du solvant et la présence éventuelle de réactions électrochimiques telles que la réduction de l'oxygène dissous et l'oxydation des chlorures. Le tracé du voltamogramme est réalisé dans l'intervalle de potentiel compris entre 1,80 V/ECS et -2,10 V/ECS dans le cas de LiClO_4 (**Figure V-19**), entre 1,5 V/ECS et -2 V/ECS dans le cas de KCl (**Figure V-20**), avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

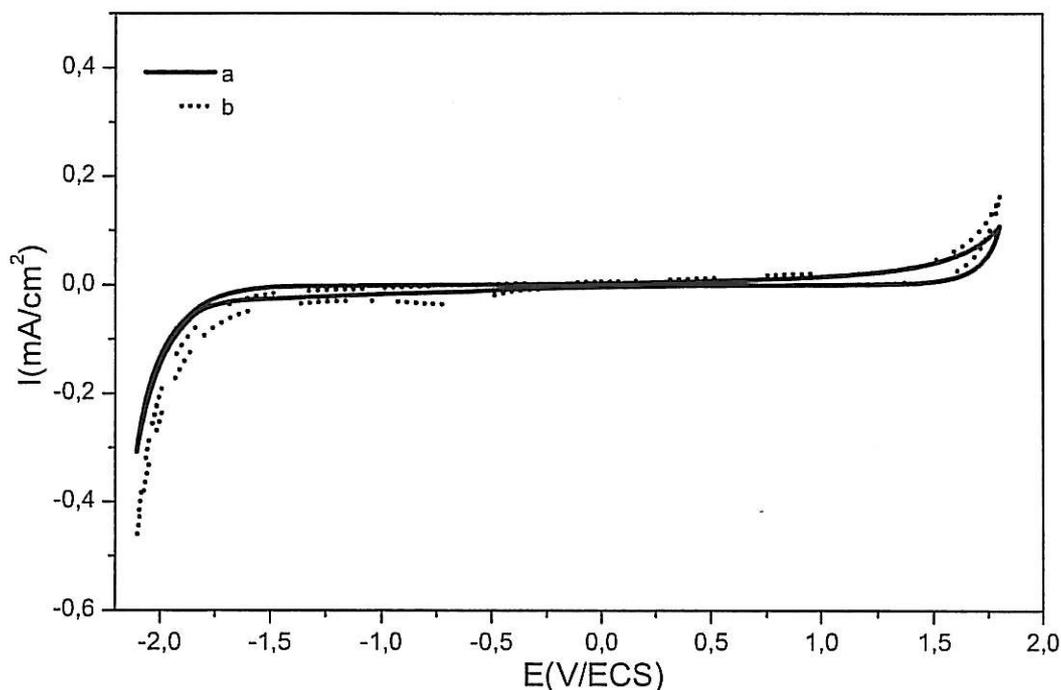


Fig. V-19. réponse voltamétrique de $a\text{-CN}_x$ dans LiClO_4 0,5M, (a) milieu désaéré et (b) milieu aéré. $V_b = 50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$

La reproductibilité des courbes i - E est obtenue dès le second cycle de balayage en tension. La densité du courant reste très faible dans un large domaine de potentiel. La petite vague enregistrée en polarisation cathodique à partir de $E = -0,5\text{V/ECS}$, qui disparaît en présence d'un dégazage de la solution par un barbotage d'argon, est propre à la réduction de l'oxygène dissous (**Figure V-19**) ; celle qui apparaît à $E = 1,5\text{V/ECS}$ reflète l'oxydation anodique des ions chlorures du sel support (**Figure V-20**). L'analyse de ces courbes de voltamétrie cyclique montrent aussi que les réactions de dégagement d'oxygène et d'hydrogène sont respectivement repoussées aux tensions $E = 1,7\text{V/ECS}$ et $E = -1,8\text{V/ECS}$.

Ces deux valeurs, auxquelles correspond une densité de courant de $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, définissent le domaine de stabilité du solvant (H_2O), d'une largeur d'environ 3,6V.

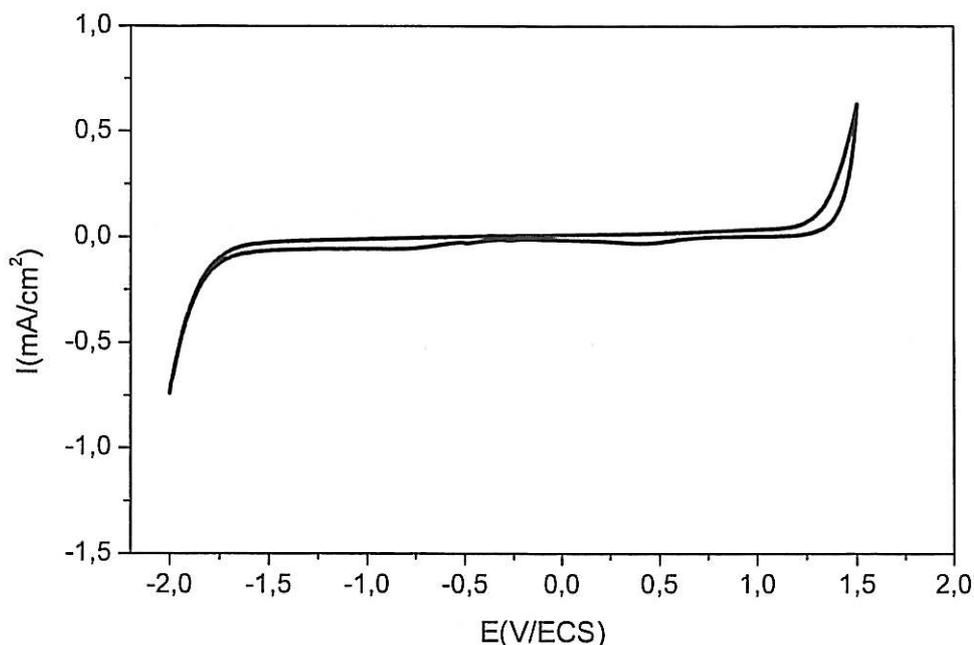


Fig. V-20. Réponse voltamétrique de $a\text{-CN}_x$ dans KCl 0,5M, milieu aéré. $V_b = 50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Nous avons comparé le comportement en milieu électrolyte support LiClO_4 0,5M d'une électrode $a\text{-CN}_x$ avec une électrode $a\text{-CH}_y\text{N}_x$ et une électrode de carbone vitreux⁷. Les courbes de voltamétrie cyclique portées dans **figure V-21** montrent que les électrodes $a\text{-CN}_x$ et $a\text{-CH}_y\text{N}_x$ possèdent un large domaine d'électroactivité et un courant résiduel très faible. Par ailleurs, le carbone vitreux affiche une fenêtre de potentiel plus étroite avec un courant résiduel très important. Le large domaine d'électroactivité des électrodes $a\text{-CN}_x$ permet le déroulement de réactions électrochimiques sans être gêné par la décomposition de l'eau. Le faible courant résiduel entre le dégagement de l'oxygène et celui du dégagement de l'hydrogène permet d'envisager l'application de ces électrode au domaine de l'électroanalyse.

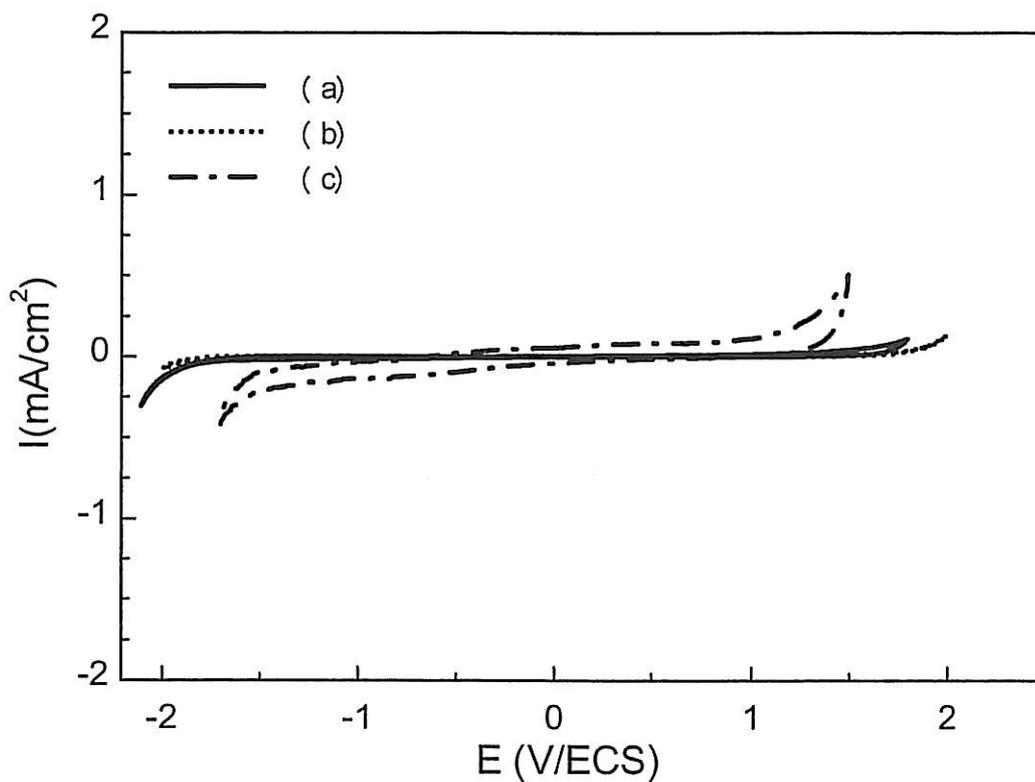


Fig. V-21. Courbes de voltamétrie cyclique de différentes électrodes dans une solution de LiClO_4 0,5 M, $V_b = 50\text{mV/s}$; (a) a-CN_x , (b) $\text{a-CH}_y\text{N}_x$ et (c) carbone vitreux⁷.

III. 2. Stabilité des électrodes a-CN_x

Nous avons testé la stabilité des électrodes a-CN_x dans le temps. La **figure V-22** montre quatre voltammogrammes d'une électrode a-CN_x en présence du couple redox ferri-ferrocyanure. Ces courbes correspondent à un cyclage de l'électrode compris entre 20 et 200 cycles avec une vitesse de balayage de 50 mV/s. On remarque que les quatre courbes sont superposées.

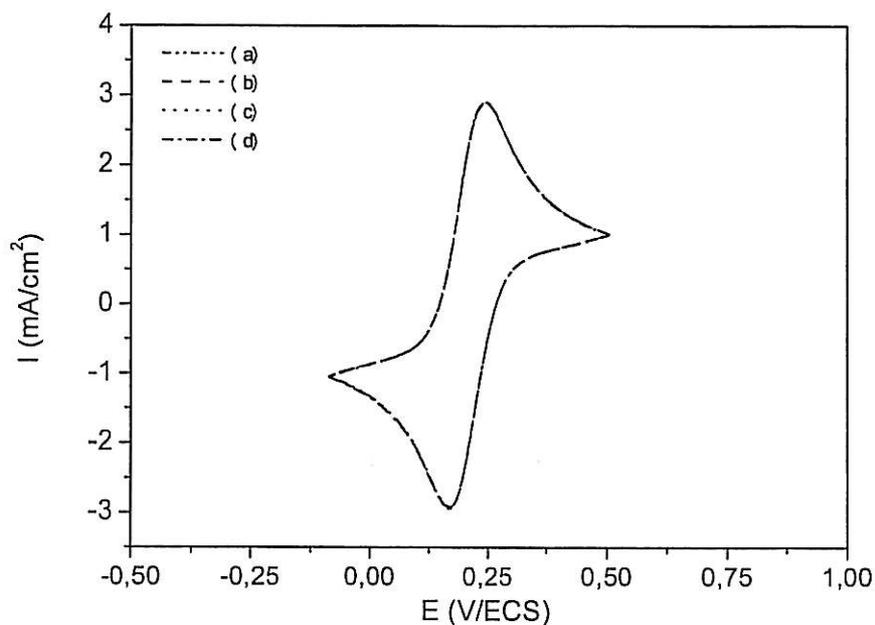


fig. V-22. Courbes de voltamétrie cyclique d'une électrode $a-CN_x$ dans une solution de 10 mM ferri-ferrocyanure de potassium + KCl 0,5 M.

$V_b = 50\text{mV/s}$; nombre de cycles = (a) 20, (b) 60, (c) 120 et (d) 200.

Nous avons comparé la réactivité électrochimique vis-à-vis du couple redox ferri-ferrocyanure d'une électrode $a-CN_x$ avec celle d'une électrode $a-CH_yN_x$ et celle d'une électrode de carbone vitreux. Les courbes de voltamétrie cyclique portées dans la **figure V-23** montrent que la réaction électrochimique $Fe(CN)_6^{4-} \leftrightarrow Fe(CN)_6^{3-} + e^-$ est rapide et quasi réversible sur les électrodes $a-CN_x$ et sur le carbone vitreux alors qu'elle est lente sur les électrode $a-CH_yN_x$. Les valeurs de ΔE_p pour différentes électrodes sont portées dans le **tableau V-3**.

Echantillon	C(%)	N(%)	H(%)	ΔE_p (mV)
$a-CN_x$	88	12	0	70
$a-CH_yN_x$	60	8	32	360
carbone vitreux	100	0	0	70

Tableau V-3. Propriétés électrochimiques et composition des électrodes $a-CN_x$, $a-CH_yN_x$ et carbone vitreux.

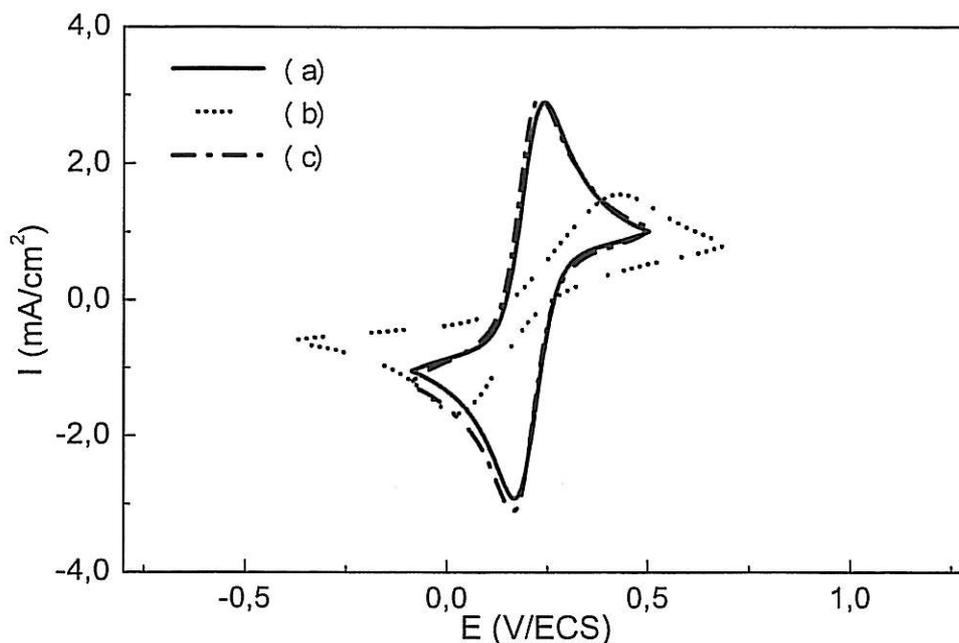


Fig. V-23. Courbes de voltamétrie cyclique de différentes électrodes dans une solution de 10 mM ferri-ferrocyanure de potassium + KCl 0,5 M, $V_b = 50\text{mV/s}$; (a) $a\text{-CN}_x$, (b) $a\text{-CH}_y\text{N}_x$ et (c) carbone vitreux.

III. 3. Influence de la vitesse de rotation de l'électrode de travail

Pour compléter l'information sur les réactions de réduction et d'oxydation du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ à l'interface couche $a\text{-CN}_x$ /solution, nous avons suivi l'évolution des courbes i - E en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode de travail. Les courbes obtenues sont présentées sur la **figure V-24**. Elles montrent aux faibles surtensions un domaine d'activation où la vitesse de la réaction électrochimique est à la fois sensible à la polarisation appliquée et à la vitesse de rotation de l'électrode Ω imposée. Aux fortes polarisations, et pour une vitesse de rotation fixée, les densités de courant anodique et cathodique restent sensiblement constantes. Nous enregistrons deux paliers larges de plus de 700 mV dont la hauteur dépend des conditions hydrodynamiques imposées au système électrochimique. Les deux paliers sont attribués à la réaction redox du couple $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ qui, dans ces conditions, est contrôlée par un processus diffusionnel en solution.

En raison de la présence de l'oxygène dissous dans la solution, on remarque, pour $E < -0,4\text{V/ECS}$, qu'il y a superposition du courant de réduction de l'oxygène dissous avec le plateau de diffusion cathodique

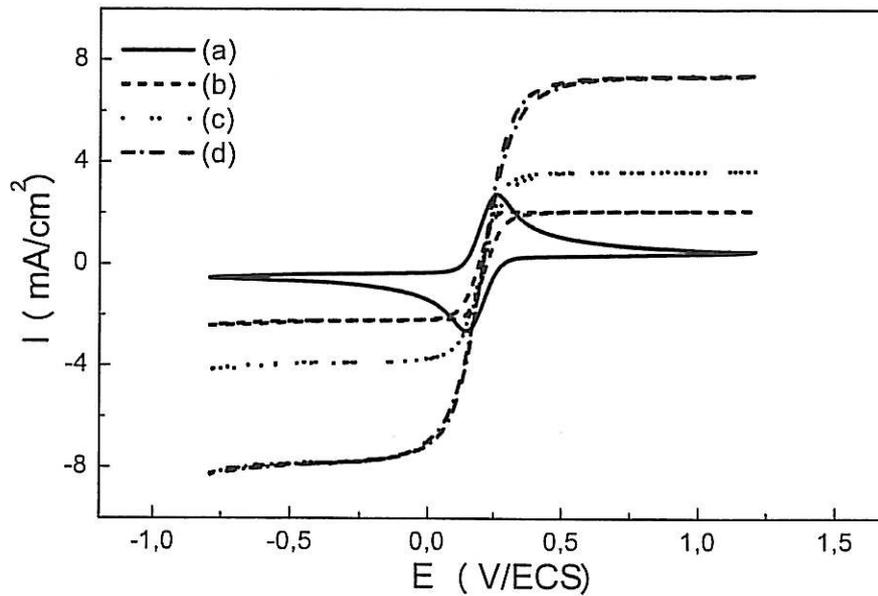


Fig. V-24. Influence de la vitesse de rotation sur les courbe i-E 10 mM ferri-ferrocyanure de potassium + KCl 0,5 M, $V_b=50\text{mV/s}$, $\Omega =$ (a) 0, (b) 200, (c) 600 et (d) 2500 tr/min^7 .

La variation de la densité de courant stationnaire en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode de travail à divers potentiels fixes nous permet de remonter aux coefficients de diffusion des espèces électroactives. Les caractéristiques $I = f(\Omega^{1/2})$ ainsi relevées sont présentées sur la **figure V-25**.

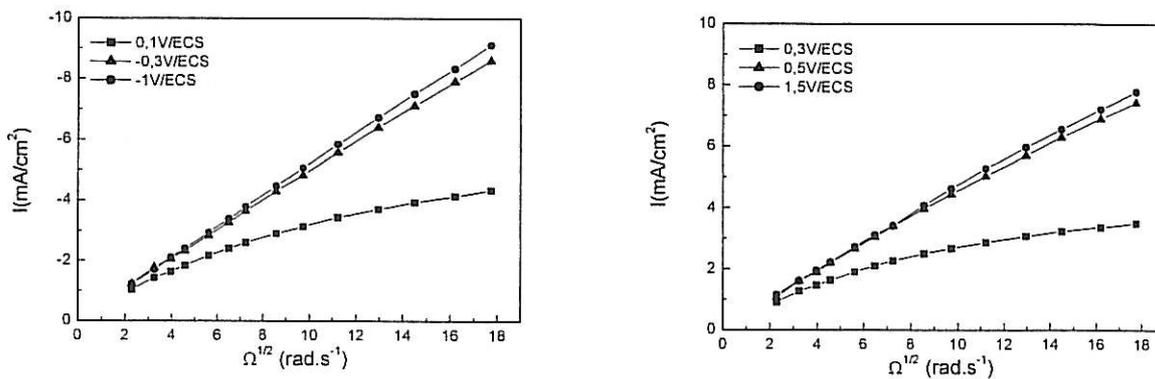


Fig. V-25. Influence de la vitesse de rotation en fonction de la densité de courant à divers potentiels. (Courbes de Levich)

Dans le domaine de potentiel exploré ($-1\text{V/ECS} \leq E \leq 1,5\text{V/ECS}$), on constate, d'une manière générale, une forte dépendance de la densité de courant avec les conditions

hydrodynamiques imposées au système électrochimique. Cette dépendance est toutefois moindre au voisinage du potentiel d'abandon. Dans ce cas, on observe une variation non linéaire de $i=f(\Omega^{1/2})$ et une ordonnée à l'origine non nulle. Un tel comportement suggère un contrôle mixte (activation + diffusion) de la vitesse de la réaction électrochimique. Aux fortes polarisations anodiques et cathodiques, où la densité de courant évolue sur un palier, nous avons enregistré à $E=-1\text{V/ECS}$ et à $E=1,5\text{V/ECS}$ une variation quasi-linéaire de $I=f(\Omega^{1/2})$, une légère courbure se manifestant aux fortes vitesses de rotation de l'électrode de travail. Cette allure est en accord avec un processus réactionnel principalement contrôlé par la diffusion d'espèces électroactives en solution. L'expression de la densité de courant peut se mettre sous la forme (Eq. III-15) :

$$I = A + \frac{1}{B + C\Omega^{-1/2}}$$

Sachant que le nombre d'électrons échangés pour la réaction redox considérée ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^-$) est égal à un et en prenant une viscosité cinématique de $8,7 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ à la température de 25°C ⁸, l'analyse des courbes expérimentales de Levich fournit, pour une température d'environ 25°C , les valeurs suivantes pour les coefficients de diffusion des espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$:

- $D_{\text{Fe}^{\text{II}}} = 6,2 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$
- $D_{\text{Fe}^{\text{III}}} = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$

Dans le but de confirmer le résultat précédent, nous avons observé la variation de la densité de courant du pic (d'oxydation ou de réduction) en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, qui nous permet également de remonter aux coefficients de diffusion des espèces électroactives. Les caractéristiques $I=f(V_b^{1/2})$ ainsi relevées sont présentées sur la figure V-26.

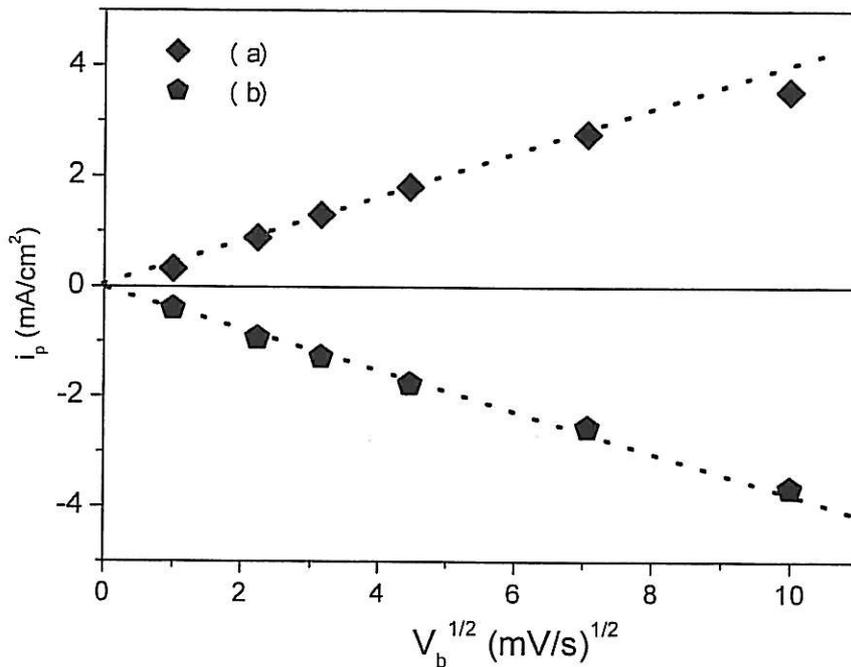


Fig. V-26. Influence de la vitesse de balayage en fonction de la densité de courant du pic : (a) anodique et (b) cathodique.

Comme le montre la **figure V-26**, le courant du pic (anodique ou cathodique) est une fonction linéaire de la racine carrée de la vitesse de balayage. En fait, ce comportement est conforme à l'équation de Randles-Sevcik (**Eq. III-13**) :

$$I_p = 0,4463nFSc_{R/O} \sqrt{\frac{nFV_b D_{R/O}}{RT}}$$

Les valeurs des coefficients de diffusion des espèces $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ et $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ sont calculées à partir de la pente des droites obtenues. On trouve :

- $D_{\text{Fe}^{\text{II}}} = 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
- $D_{\text{Fe}^{\text{III}}} = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

Les valeurs des coefficients de diffusion calculés par l'équation de Levich ou celle de Randles-Sevcik sont en bon accord. Elles sont de plus voisines de celles données dans la littérature⁹, comme le montre le **tableau V-4**.

	Levich	Randles-Sevcik	littérature ⁸
$D_{\text{Fe}^{\text{II}}} \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$6,2 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$(6,79 \pm 0,11) \cdot 10^{-6}$
$D_{\text{Fe}^{\text{III}}} \text{ (cm}^2/\text{s)}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$(7,37 \pm 0,23) \cdot 10^{-6}$

Tableau V-4 Comparaison des coefficients de diffusion de ferri-ferrocyanure avec divers méthodes de calcul.

III. 4. Caractérisation par la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

L'étude cinétique par SIE a été menée au potentiel d'abandon ($E = 0,21\text{V/ECS}$) sur les couches a-CN_x déposées sur titane. Le domaine de fréquences exploré, compris entre 50kHz et 100 mHz, nous permet de visualiser l'ensemble des constantes de temps propres au système électrochimique étudié.

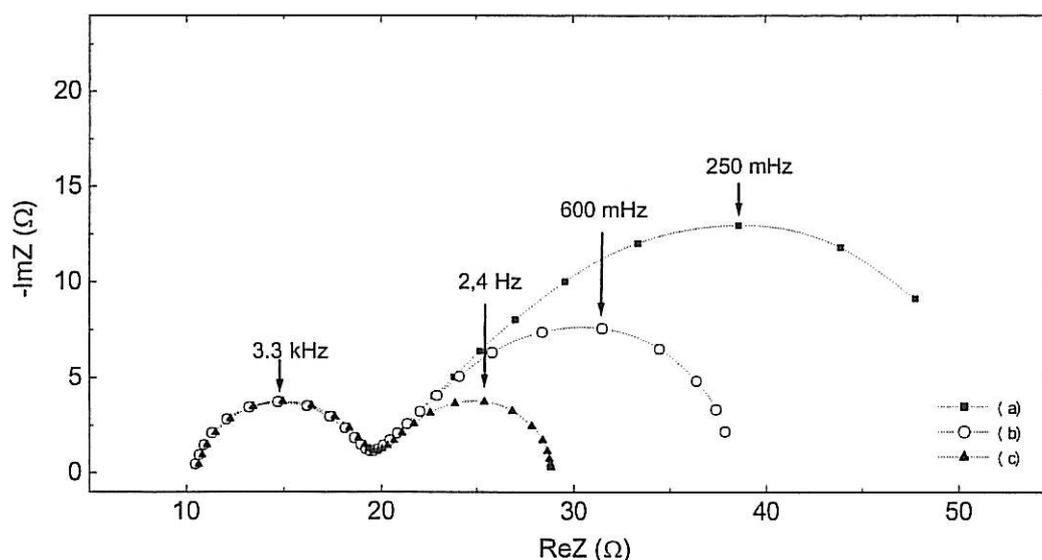


Fig. V-27. Diagrammes d'impédance en milieu 10 mM ferri-ferrocyanure de potassium + KCl 0,5 M., $E = 0,21 \text{ V/ECS}$, $\Omega =$ (a) 200, (b) 600 et (c) 2500 tr/min.

Les diagrammes d'impédance, réalisés à différentes vitesses de rotation de l'électrode de travail, et portés sur la **figure V-27**, montrent que la taille de la première boucle capacitive (haute fréquence), ainsi que sa fréquence caractéristique, restent constantes quelle que soit la vitesse de rotation de l'électrode de travail. En revanche, la deuxième boucle capacitive (basse fréquence) est sensible à l'augmentation de la vitesse de rotation Ω . L'inclinaison à 45° au

démarrage de cette boucle est maintenue, alors que sa taille pour le même potentiel diminue systématiquement avec l'augmentation de Ω . Nous remarquons aussi que la fréquence caractéristique de cette boucle croît avec l'augmentation de la vitesse de rotation. Ceci est conforme à la réponse d'une réaction de transfert contrôlée par la diffusion.

Les différents diagrammes ont pu être analysés par des relations mathématiques simples, en accord avec le circuit électrique équivalent représenté dans la **figure V-28**. Dans ce circuit, R_e représente la résistance de l'électrolyte, R_t la résistance de transfert de charge, C_d la capacité interfaciale et Z_d l'impédance de diffusion-convection.

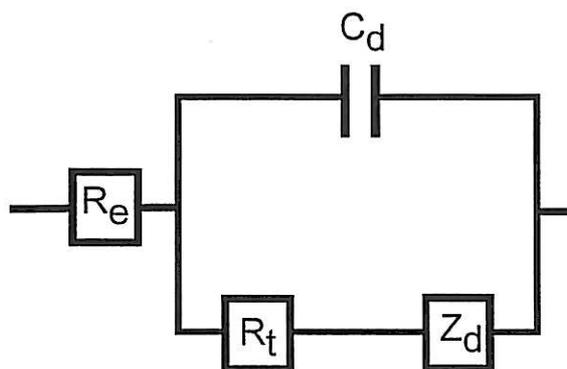


Fig. V-28. Circuit électrique équivalent du système électrochimique.

L'expression de l'impédance Z propre à ce circuit est :

$$Z = R_e + \frac{R_t + Z_d}{1 + j(R_t + Z_d)C_d\omega} \quad \text{Eq. V-9}$$

L'impédance Z_d a été calculée de façon précise à partir de l'équation de transport de matière non stationnaire¹⁰. Elle peut se mettre sous la forme $Z_d = R_d f(pSc^{1/3})$, où $0 < f < 1$, $p = \omega/\Omega$ et S_c est le nombre de Schmidt de l'entité diffusante, rapport de la viscosité cinématique au coefficient de diffusion moléculaire. Les valeurs de Z_d , tabulées dans la référence¹⁰, ont été utilisées pour les ajustements.

L'ajustement des éléments du circuit de la figure V-28 aux données expérimentales est excellent, comme le montre la **figure V-29**. Les valeurs des différents paramètres, tirées des ajustements, sont données dans le **tableau V-5**.

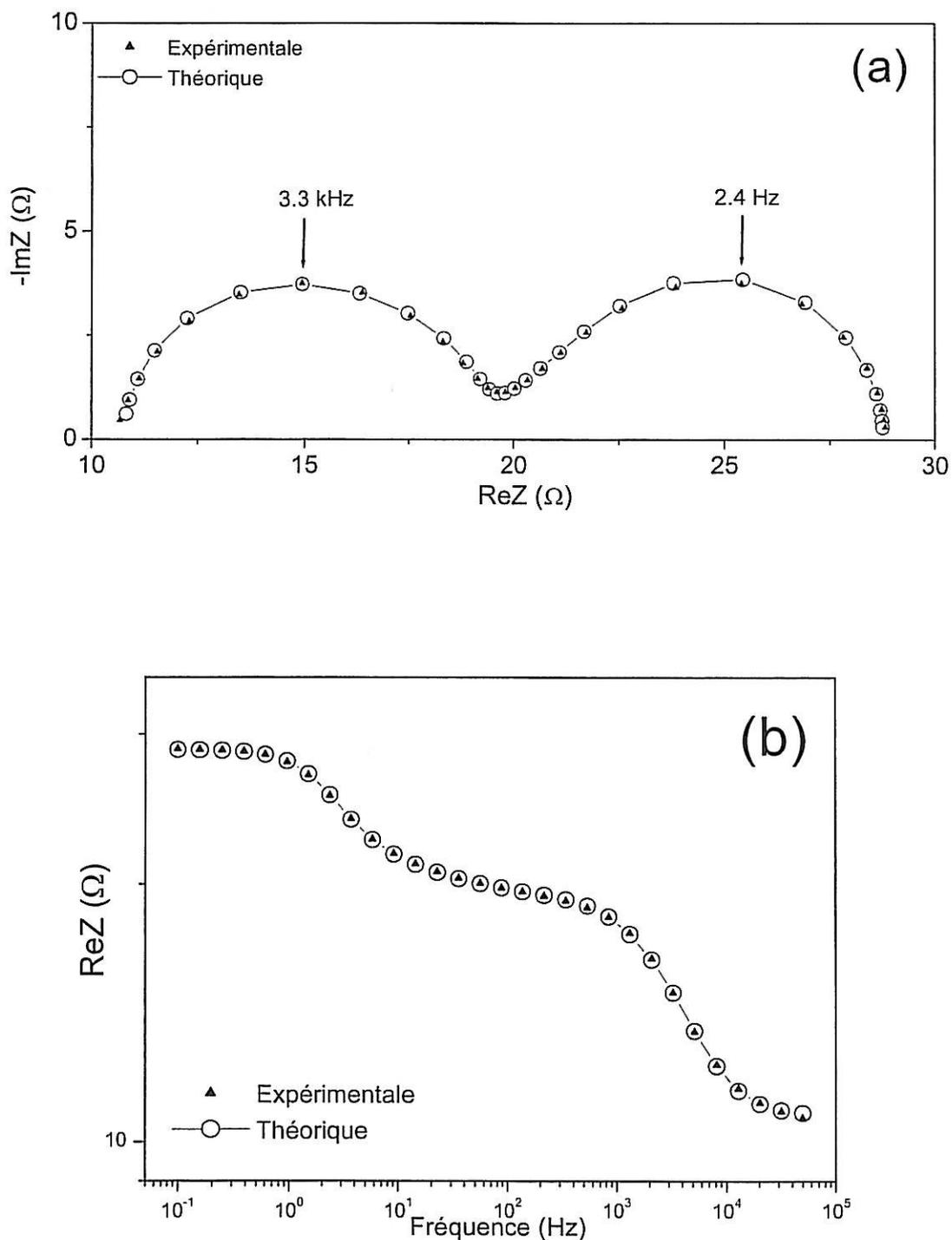


Fig. V-29 : Ajustement des diagrammes d'impédance expérimentale/théorique, $E=0,21\text{V/ECS}$, $\Omega=600 \text{ tr/min}$, (a) diagramme de Nyquist, (b) diagramme de Bode.

On voit que pour ces matériaux, la réponse en fréquence est celle d'un circuit de Randles idéal. En particulier, il n'est pas nécessaire de tenir compte d'une dispersion de capacité avec la fréquence. Ce comportement idéal doit être associé à la faible épaisseur de

ces couches, leur faible rugosité et leur homogénéité. Dans un travail antérieur effectué au LISE, un comportement proche de l'idéal a déjà été observé pour des couches minces a-CH_yN_x déposées sur un substrat silicium¹¹. Par contre, dans le cas d'électrodes de diamant polycristallin fortement rugueuses, la prise en compte d'éléments capacitifs à phase constante s'est avérée indispensable¹².

E (V/ECS)	0,21	0,21	0,21
Ω (tr/min)	200	600	2500
R_e (Ω)	10,8	10,6	10,8
R_t (Ω)	7,8	6,6	6,7
R_d (Ω)	32,1	20,4	11
C_d (μF)	5,9	5,2	5,1
Sc	1350	1380	1730

Tableau V-5. Valeurs des paramètres du schéma équivalent (**fig. V-28**) obtenues par ajustement non linéaire sur les courbes expérimentales.

(i) Estimation de la vitesse de réaction

Pour une résistance de transfert mesurée $R_t = 2,7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, nous trouvons une constante de vitesse $k_o = 1 \cdot 10^{-2} \text{ cm/s}$. Cette valeur est légèrement inférieure de la valeur de k_o pour la même réaction sur des films de diamant azoté¹³ et nettement plus grande que celle trouvée pour des films a-CH_yN_x précédemment étudiés au laboratoire¹¹ (**Tableau V-6**).

Matériau d'électrode	a-CN_x	a-CH_yN_x¹¹	Diamant dopé azote¹³	DDB microcristallin¹⁴	DDB nanocristallin¹⁴
k_o (cm/s)	$1 \cdot 10^{-2}$	10^{-4}	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$6,6 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$

Tableau V-6. Comparaison des constantes de vitesse de transfert électronique pour la réaction redox ferri-ferrocyanure sur divers matériaux carbonés en couches minces.

La valeur de k_0 trouvée par impédance sur cet échantillon a-CN_x est en excellent accord avec les valeurs trouvées précédemment par voltamétrie, et surtout par microscopie électrochimique à balayage. Pour l'ensemble des échantillons a-CN_x fabriqués, après activation, nous avons constaté une certaine dispersion sur la valeur de k_0 , avec une fourchette allant de 10^{-2} à quelques 10^{-3} cm/s. Comme le montre le **tableau V-6**, on constate que la réactivité électrochimique des électrodes a-CN_x peut être aussi bonne que celle des électrodes DDB. L'incorporation d'hydrogène, favorable sur le plan des propriétés mécaniques, a par contre un effet négatif sur la réactivité.

Dans l'analyse des spectres d'impédance, on a extrait de la partie haute fréquence une résistance de transfert R_t , dont on a déduit au potentiel redox une valeur de la constante de vitesse k_0 . Toutefois, le relevé de spectres d'impédance à des surtensions croissantes révèle un comportement particulier. La **figure V-30** montre trois spectres d'impédance obtenus à des surtensions de 0, 140 et 290 mV. L'examen visuel, confirmé par l'analyse numérique, met en évidence une augmentation de l'amplitude de la boucle capacitive haute fréquence avec la surtension.

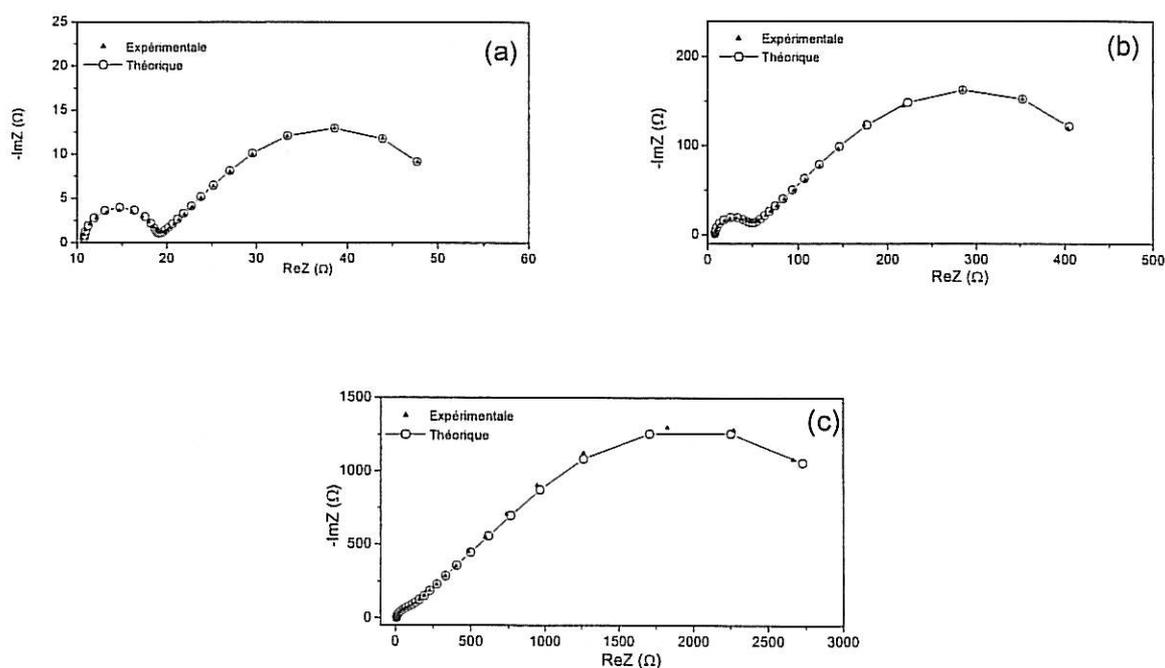


Fig. V-30. Diagrammes d'impédance en milieu $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-} 10^{-2}\text{M} + \text{KCl } 0,5\text{M}$, $\Omega = 200\text{tr/min}$, $E = (a) 0,21, (b) 0,35 \text{ et } (c) 0,5 \text{ V/ECS}$.

La **figure V-31** regroupe un ensemble de valeurs de R_t obtenues sur deux échantillons différents. Le résultat surprenant est que R_t augmente avec la surtension, de façon quasi-linéaire jusqu'à une surtension d'environ 150-200 mV, tendant ensuite vers une limite. Ce comportement est en désaccord avec une loi de type Butler-Volmer, c'est-à-dire une activation du transfert électronique par le potentiel appliqué. Ce comportement sous-entend la contribution d'autres processus, par exemple mettant en jeu le volume du matériau. A priori, on doit exclure l'explication basée sur une réactivité distribuée à la surface, comme cela a été proposé dans la littérature dans le cas d'électrodes DDB⁶. La compréhension de ce résultat, à caractère préliminaire, nécessite des expériences complémentaires qui n'ont pu être menées dans le cadre de ce travail, en raison de problèmes de disponibilité d'échantillons.

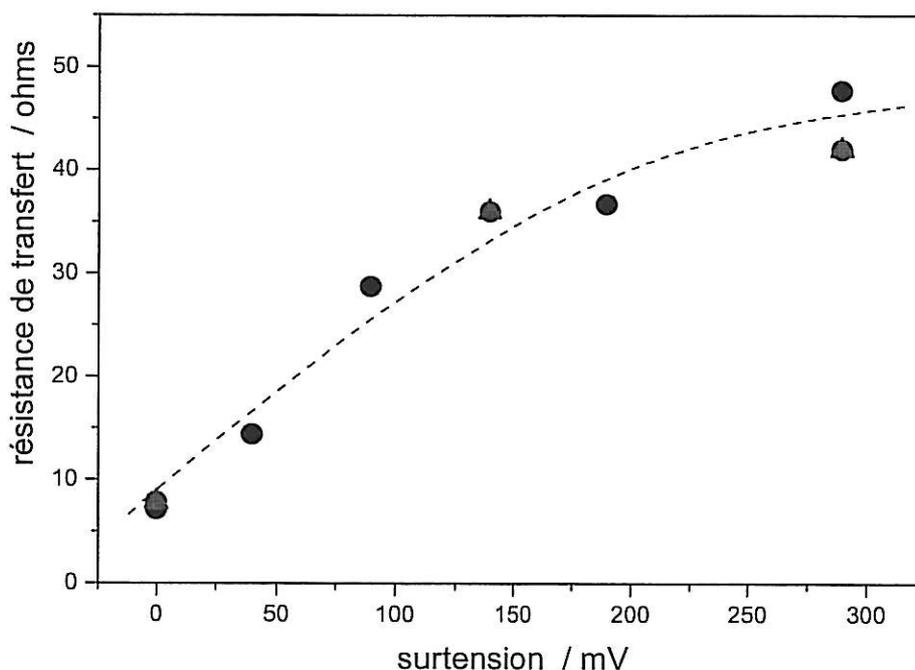


Fig. V-31. Variation de la résistance de transfert avec la surtension lors de l'oxydation de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

(ii) Influence du substrat

On a constaté que la réponse en impédance est influencée par la nature du substrat sur lequel on a déposé les couches a-CN_x . En effectuant des mesures d'impédances sur des couches a-CN_x déposées sur substrat silicium, on avait trouvé, en plus du circuit équivalent qui représente l'interface $\text{a-CN}_x/\text{solution}$ dans le cas du substrat titane (**Fig. V-28**) liées au

transfert de charges et à la diffusion-convection, un deuxième circuit en série composé d'une résistance en parallèle avec une capacité (**Fig. V-5**). Ce dernier est relatif à la charge d'espace à l'interface silicium-couche carbonée. La présence de cette contribution du substrat silicium complique le traitement mathématique de l'impédance interfaciale.

IV. Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons montré que les électrodes a-CN_x, telles que fabriquées, présentaient une réactivité non uniforme. Nous avons mis au point un traitement électrochimique par activation cathodique qui rend la réactivité uniforme et améliore la cinétique de transfert vis-à-vis du système redox modèle Fe(CN)₆^{3-/4-}. Ces propriétés ont été établies en combinant la spectroscopie d'impédance électrochimique, la microscopie électrochimique à balayage et les analyses XPS.

L'étude menée en fonction de la pression partielle en azote dans le plasma a permis de définir un domaine de pression optimal vis-à-vis de la réactivité électrochimique. Ce domaine se superpose à celui correspondant à la conductivité électrique la plus élevée.

Une étude détaillée de la réactivité des couches a-CN_x réalisées pour une pression partielle en azote de 0,03 Pa montre que ces électrodes manifestent une très large fenêtre de potentiel, tout en présentant une réactivité proche de celle observée pour les électrodes de diamant fortement dopé, ces dernières n'offrant pas simultanément ces deux propriétés.

V. Bibliographie

- ¹ I. Duo, A. Fujishima, Ch. Comninellis, *Electrochem. Comm.* **5** (2003) 695
- ² R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **36** (1964) 706
- ³ M. Benlahsen, H. Cachet, S. Charvet, C. Debiemme-Chouvy, C. Deslouis, A. Lagrini, V. Vivier, *Electrochem. Com.* 2005; **7**: 496.
- ⁴ A. J. Bard, M. V. Mirkin, *Scanning Electrochemical Microscopy*, Chap. 5, p. 145-200, Marcel Dekker, Inc, New York (2001)
- ⁵ C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddad, P. Rousseau, V. Vivier, *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 11620
- ⁶ D. Becker, K. Jüttner, *Electrochim. Acta.* **49** (2003) 29.
- ⁷ A. Lagrini, C. Deslouis, H. Cachet, M. Benlahsen, S. Charvet, *Electrochem. Commun.* **6** (2004) 245.
- ⁸ B. Robertson, B. Tribollet, C. Deslouis, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988)2279
- ⁹ C. Deslouis, B. Tribollet, L. Viet, *Electrochim Acta.*, **25** (1980) 1027
- ¹⁰ B. Tribollet, J. Newman. *J. Electrochem. Soc.*, **130** (1983).2016
- ¹¹ H. Cachet, C. Deslouis, M. Chouiki, B. Saidani, N.M.J. Conway, C. Godet. *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) E233
- ¹² T. Kondo, K. Honda, D. A. Tryk, A. Fujishima., *Electrochim. Acta.*, **48** (2003)2739
- ¹³ Q. Chen, D. M. Gruen, A. R. Krauss, T. D. Corrigan, M. Witek, et G. M. Swain, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) E44
- ¹⁴ A. E. Fischer, Y. Show, G. M. Swain, *Anal. Chem.*, **76** (2004) 2553

CHAPITRE VI

APPLICATIONS ELECTROCHIMIQUES

Chapitre VI : Applications électrochimiques

Les chapitres IV et V ont été consacrés à la caractérisation microstructurale et à l'étude de la réactivité et des propriétés électrochimiques des électrodes de carbone amorphe azoté a-CN_x. Le présent chapitre porte sur la description de résultats préliminaires sur les applications électrochimiques des électrodes a-CN_x, démontrant les potentialités de ces nouveaux matériaux.

En premier lieu, nous présentons les résultats obtenus sur la réduction des ions nitrates sur des électrodes a-CN_x, mettant en évidence l'effet de la nature du cation sur cette réaction et l'influence de l'oxygène dissous sur le potentiel de réduction des nitrates.

En second lieu, nous présentons une application prometteuse des électrodes a-CN_x qui est la détection des traces de métaux lourds en milieu aqueux par la méthode dite du « stripping anodique » (accumulation de l'élément à détecter par dépôt cathodique, suivi d'une étape de redissolution anodique).

I. Réduction des nitrates

La réduction des ions nitrates est une réaction complexe. En effet, l'azote possède de nombreux degrés d'oxydation (+5 à -3), qui peuvent en outre correspondre à des espèces ioniques ou gazeuses. Ceci complique l'écriture du mécanisme qui peut comporter un grand nombre d'étapes élémentaires. Cette réaction a donné lieu à une multitude de travaux dans la littérature. Schématiquement, l'occurrence de cette réaction dépend fortement de la nature du matériau constituant l'électrode. Dans un travail récent, l'influence du matériau constituant la cathode a été bien démontrée, en particulier le rôle catalytique de certains métaux comme Cu, Al, Pb, individuellement ou dans des composés bimétalliques¹. La réaction de réduction des ions nitrates dépend formellement du pH (-58 mV/pH), mais en plus elle conduit à la production d'ions OH⁻. De ce fait, le pH local s'élève durant l'électrolyse, pour atteindre une valeur comprise entre 10 et 11². Ces considérations sur le pH ont permis de comprendre l'effet catalytique de cations multivalents (Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, La³⁺, Ce³⁺, Zr⁴⁺, Ge⁴⁺ ...)^{3, 4}. Ceux-ci peuvent former des polycations à forte charge positive, sous une forme hydroxylée. L'augmentation du rendement de la réaction de réduction des ions nitrates résulterait

simplement des interactions électrostatiques entre les anions NO_3^- et la surface de l'électrode fortement chargée positivement.

Dans le cas d'un matériau carboné, il n'y a pas *a priori* d'effet catalytique et la réduction des ions nitrates s'effectue généralement à des potentiels fortement négatifs. C'est le cas par exemple des électrodes DDB^{5,6}, lesquels présentent, comme on l'a déjà dit, un large domaine d'électroactivité. C'est aussi le cas des matériaux a-CN_x élaborés dans ce travail, dont les caractéristiques sont tout à fait adaptées à une étude de la réduction des ions nitrates.

L'électrode utilisée dans notre étude est une couche mince de carbone amorphe azoté, déposée sur substrat de titane ou de silicium, à une pression partielle d'azote de 0,03 Pa dans le plasma soumis à une puissance radiofréquence de 250W. Toutes les électrodes employées dans cette étude ont reçu le traitement électrochimique cathodique décrit dans le chapitre précédent.

Nous avons choisi l'électrolyte support LiClO_4 comme référence dans l'appréciation de la réactivité des électrodes a-CN_x vis-à-vis de la réduction des ions nitrates NO_3^- . En effet, les ions Li^+ et ClO_4^- sont stables dans le domaine de potentiel exploré. Nous avons utilisé le nitrate de lithium pour avoir le cation commun avec le sel de fond LiClO_4 . La courbe de voltamétrie cyclique obtenue en milieu aéré pour une concentration de 10 mM de nitrate est présentée sur la **figure VI-1**. A titre de comparaison nous avons ajouté la courbe obtenue en milieu LiClO_4 pour apprécier l'effet de la réduction des nitrates. La petite vague qui démarre à $E = -0,5 \text{ V/ECS}$ est propre à la réduction de l'oxygène dissous. Lors du balayage anodique-cathodique, la vague de la réduction des nitrates apparaît très nettement, bien avant le dégagement de l'hydrogène. Elle commence à $-1,4 \text{ V/ECS}$ alors que celle relative au dégagement de l'hydrogène débute à $-1,8 \text{ V/ECS}$. Lors du balayage retour, la vague n'est plus visible. La hauteur de la vague de réduction des nitrates reste faible compte tenu de la concentration des ions nitrates dans la solution, suggérant un blocage partiel de l'électrode. On peut soupçonner la présence d'hydrogène adsorbé (H_{ad}) sur les électrodes. Ces espèces H_{ad} occuperaient vraisemblablement une partie des sites actifs lesquels ne seraient libérés qu'à fortes surtensions cathodiques.

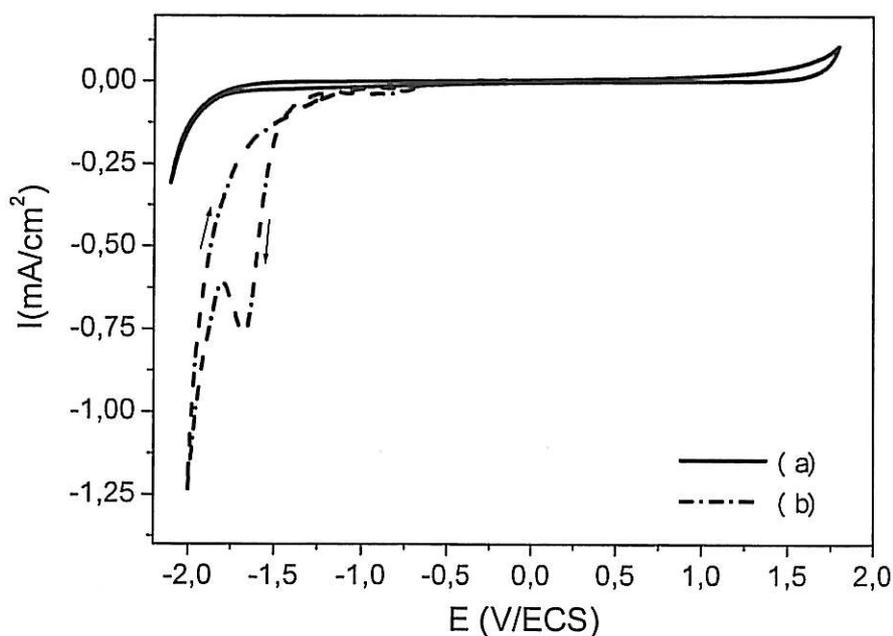


Fig. VI-1. Réponse voltamétrique de $\alpha\text{-CN}_x$ dans (a) LiClO_4 0,5M (b) LiNO_3 10mM + LiClO_4 0,5M milieu aéré. $V_b = 50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$; $\Omega = 0$ tr/min.

I.1 Effet de la présence d'oxygène

L'influence de la réduction de l'oxygène dissous sur la réduction des nitrates a été étudiée. Nous avons conservé le même cation, ici Li^+ , pour disposer du domaine de potentiel maximum.

Les courbes de la **figure VI-2** ont été obtenues sur électrode de travail tournante (EDT) à différentes vitesses de rotation, sans désaération à l'argon dans une solution contenant 10 mM de nitrates. L'effet d'hystérésis entre les balayages aller et retour est minimisé dans le cas où l'électrode est en rotation.

En aération naturelle, la vague de réduction de l'oxygène apparaît vers $-0,5$ V/ECS et le courant de palier suit la loi de Lévich (**Eq. III-14**), ce qui implique l'existence d'une surface (ou de sites) réactive (réactifs). La vague de réduction des ions nitrates se superpose à la précédente à partir de $-1,5$ V/ECS environ.

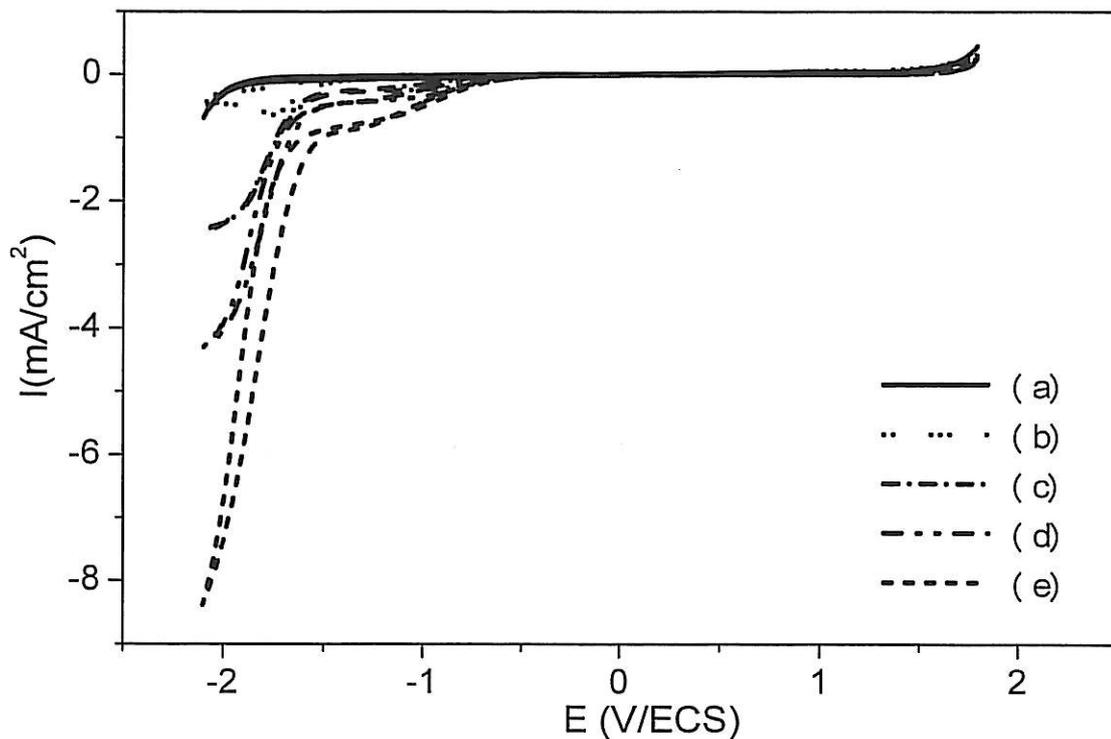
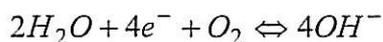


Fig. VI-2. Courbes I-E d'une électrode a-CN_x solution aérée :(a) LiClO₄ 0,5M, (b-e) LiNO₃ 10mM + LiClO₄ 0,5M. Mesures en électrode tournante : Ω = (b) 0 tr/min, (c) 200 tr/min, (d) 600 tr/min, (e) 2500 tr/min, $V_b = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

Les courbes de la **figure VI-3** ont été obtenues sur électrode de travail tournante (EDT) à différentes vitesses de rotation, en milieu désaéré, dans une solution contenant 0,1 M de nitrates. On remarque que la surtension de réduction des nitrates a sensiblement diminuée (début de la vague à environ $-0,8 \text{ V/ECS}$). La présence d'un palier indique comme précédemment un contrôle de la réaction par le transport de matière. Cependant, la valeur du courant comparée à celle des courbes précédentes (voir **figure VI-2**) montre que la proportionnalité à la concentration en nitrate (entre 0,01 et 0,1M) n'est pas vérifiée.

Les différences constatées en présence d'oxygène pourraient être imputées à des variations du pH interfacial dues à l'alcalinisation lors de la réduction de l'oxygène dissous, selon la réaction :



Eq. VI-1

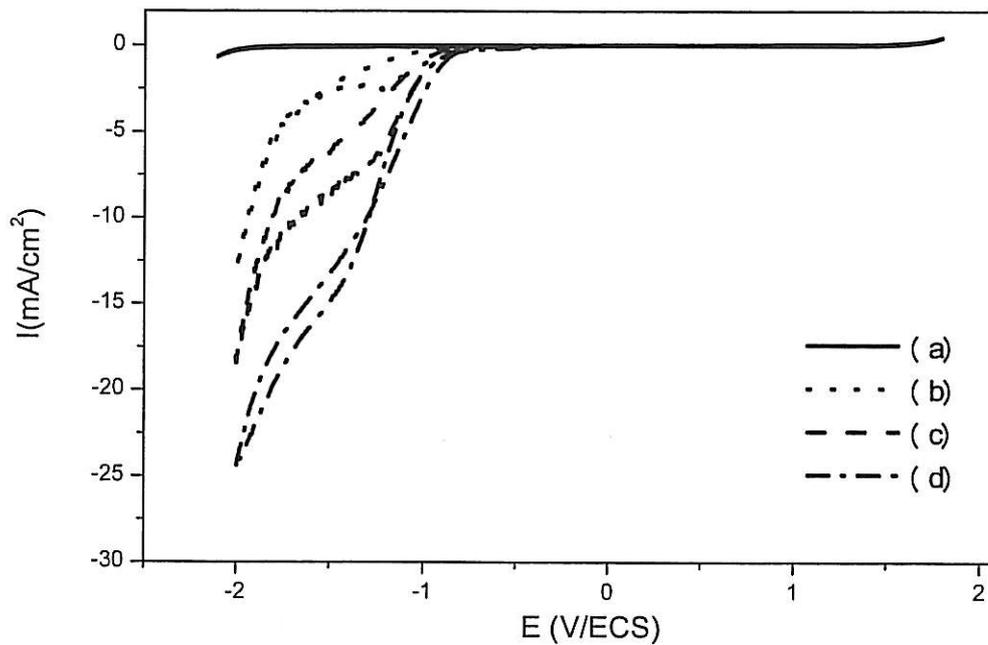


Fig. VI-3. Courbes I-E d'une électrode a-CN_x solution désaérée : (a) LiClO₄ 0,5M, (b-d) LiNO₃ 0,1 M + LiClO₄ 0,5M. Mesures en électrode tournante : Ω = (b) 0 tr/min, (c) 400 tr/min, (d) 3000 tr/min, $V_b = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

I. 2. L'effet du cation

Le but de cette étude est de voir si la réduction des nitrates est affectée par la nature du cation associé à l'ion nitrate. Pour cela, nous avons comparé les différents cations, lithium Li⁺, sodium Na⁺ et potassium K⁺. Les mesures ont été effectuées en milieu support perchlorate en conservant le même cation que celui choisi pour le nitrate dans le cas du lithium (LiClO₄) et du sodium (NaClO₄). Dans le cas du potassium, nous avons choisi par défaut un milieu chlorure (KCl), en raison de la faible solubilité du perchlorate de potassium en milieu aqueux.

Les courbes de voltamétrie cyclique obtenues en milieu aéré avec une concentration de 10 mM de nitrate avec différents cations sont présentées sur la **figure VI-4**. En présence de K⁺, la réduction des ions nitrates se produit aux potentiels les plus cathodiques (vers -1,8 V/ECS), alors qu'en présence de Li⁺, la vague débute vers -1,4 V/ECS. En présence de Na⁺, la vague se place entre les deux précédentes.

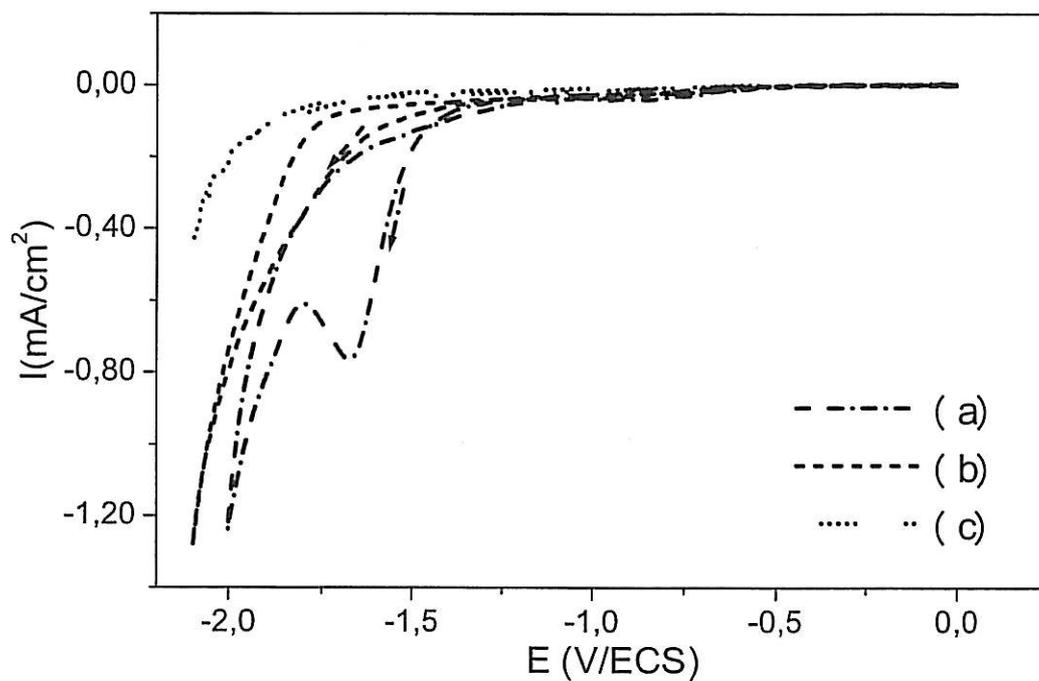


Fig. VI-4. Courbes de voltamétrie cyclique d'une électrode $\alpha\text{-CN}_x$ en solutions : (a) LiNO_3 10^{-2}M + LiClO_4 $0,5\text{M}$, (b) NaNO_3 10^{-2}M + NaClO_4 $0,5\text{M}$ et (c) ; KNO_3 10^{-2}M + KCl $0,5\text{M}$, $V_b = 50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pour confirmer ce résultat, nous avons comparé la réduction du nitrate de sodium 10^{-2}M en présence d'électrolyte support NaClO_4 $0,5\text{M}$ ou LiClO_4 $0,5\text{M}$ (**figure VI-5**). On retrouve les résultats précédents, ce qui met bien en exergue le rôle du cation dominant.

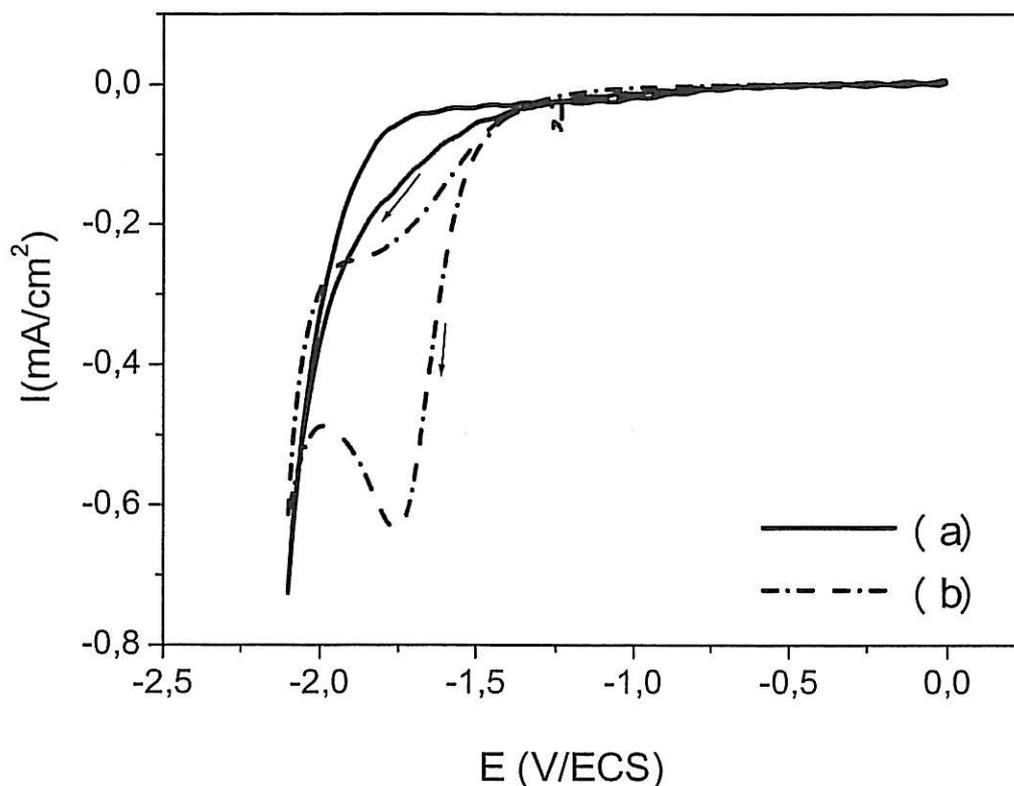


Fig. VI-5. Courbes de voltamétrie cyclique pour un film $a\text{-CN}_x$ déposé sur disque de titane en solutions : (a) NaNO_3 10mM + NaClO_4 0,5M, (b) NaNO_3 10^{-2} M + LiClO_4 0,5M, $V_b = 50$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En regroupant les résultats précédents, l'hypothèse la plus acceptable est que la surface de l'électrode n'est pas totalement accessible du fait de la présence d'espèces adsorbées. Des espèces hydrogénées et des cations peuvent être simultanément impliqués, ce qui, dans ce dernier cas, provient de ce que l'adsorption des cations est favorisée aux fortes surtensions cathodiques. Plus précisément, on peut postuler qu'il y a compétition entre l'adsorption de l'hydrogène et celle des cations.

Le dégagement d'hydrogène est décrit dans le mécanisme bien établi et comportant les différentes étapes suivantes :

1- Adsorption (Volmer):



2-Etape de recombinaison (Tafel):



3-Etape électrochimique (Heyrovski):



La première étape de la réduction du nitrate est⁷ :



Ainsi, en combinant la première étape de la réaction de réduction de l'hydrogène (Volmer) et l'Eq. VI-5 considérées comme réversibles, on obtient une réaction chimique dans laquelle l'hydrogène adsorbé est remplacé par le peroxyde d'azote susceptible ensuite de donner un dégagement gazeux :



Pour expliquer les résultats, on pourrait invoquer une capacité d'adsorption des cations en relation avec la taille de leur sphère de solvation. Ainsi, si les rayons ioniques vont en croissant du lithium (0,76 Å), puis du sodium (1,02 Å) au potassium (1,38 Å), la variation opposée affecte les rayons de solvation (rayon de Stokes) qui doivent être pris en compte pour l'adsorption (3,40Å → 2,76Å → 2,32Å). Le classement proposé ci-dessus, en faveur d'un effet électrostatique, est bien vérifié pour le matériau a-CN_x.

On peut donc conclure de ces premiers résultats que l'établissement d'un mécanisme réaliste de la réduction des nitrates en milieu aqueux doit prendre en compte l'adsorption des cations.

II. Détection des métaux lourds

La présence des métaux lourds dans l'environnement représente un réel danger pour la santé. Le « stripping » (Anodic stripping voltammetry) est efficace pour l'analyse des traces de plusieurs métaux lourds présents dans la même solution, en raison de sa grande sensibilité et sa sélectivité élevée⁸. Les électrodes de mercure sont efficaces pour la détection des métaux lourds par stripping. Par contre, le mercure est un élément très toxique et son utilisation est déconseillée, sinon prohibée. D'où l'intérêt de chercher d'autres matériaux d'électrodes

alternatifs au mercure.

Les électrodes a-CN_x peuvent constituer une alternative intéressante pour les applications en « stripping ». En fait les électrodes a-CN_x possèdent : (i) une large fenêtre de potentiel, (ii) une surface très lisse et (iii) une inertie chimique vis-à-vis des métaux lourds.

A titre d'exemple, des courbes de « stripping » anodique obtenues pour une solution contenant une concentration très faible des ions Pb²⁺ et Cu²⁺ sont présentées sur la **figure VI-6**. Ces courbes montrent qu'il y a une séparation nette entre le pic relatif au plomb et celui relatif au cuivre. L'intensité des pics dépend du temps de dépôt cathodique ; elle augmente avec le temps de dépôt. La même électrode a été utilisée pour les trois temps, ce qui veut dire que lors de la dissolution anodique la surface de l'électrode est bien restaurée. Ceci permet d'assurer une bonne reproductibilité des résultats d'analyse.

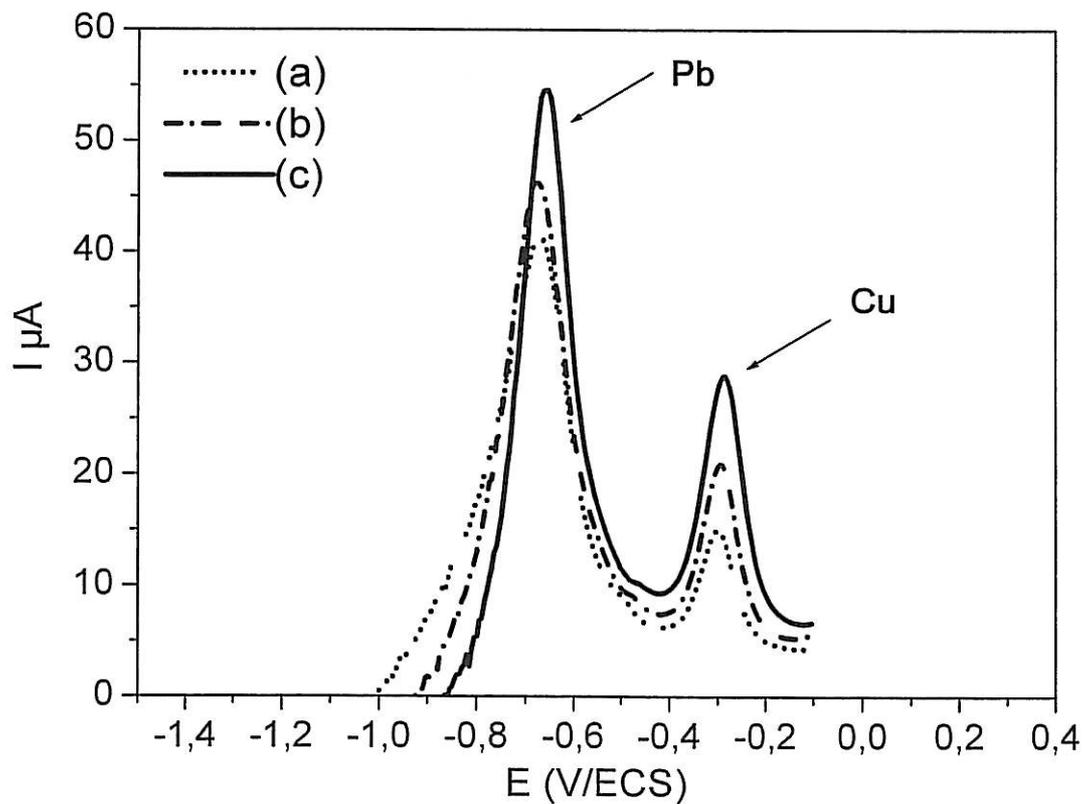


Fig. VI-6. Courbes de « stripping anodique » obtenues sur une électrode tournante a-CN_x ($\Omega = 1000$ tr/min) dans une solution $3\mu\text{M}$ de Cu^{2+} + $1\mu\text{M}$ de Pb^{2+} + $0,5\text{M}$ KCl suivant le temps de dépôt cathodique (à $-1,3$ V/ECS) : (a) 120 s, (b) 240 s, (c) 360 s.

III. Conclusion

Grâce à la grande fenêtre de potentiel qui caractérise le comportement électrochimique des matériaux $a\text{-CN}_x$, nous avons pu effectuer la réduction des ions nitrates à des potentiels inférieurs à celui du dégagement de l'hydrogène, apparaissant pour ce type d'électrodes autour de -2V/ECS . Cependant, les valeurs du courant sont en général inférieures à celles attendues, suggérant l'existence de phénomènes d'adsorption dus en partie aux intermédiaires intervenant dans la réaction de dégagement de l'hydrogène.

Un autre processus d'adsorption lié aux fortes surtensions cathodiques est l'adsorption des cations. En effet, les conditions de réduction des ions nitrates dépendent fortement de la nature des cations employés. Il semble se dégager de nos résultats que cette réduction est facilitée pour les cations possédant un plus grand rayon de solvation, et donc des capacités moindres d'adsorption. Cette propriété devra être prise en compte dans l'élaboration d'un mécanisme de réduction des nitrates sur ces matériaux.

D'un autre côté, nous avons montré que les matériaux $a\text{-CN}_x$ étaient bien adaptés à la détection des métaux lourds et pouvaient constituer des matériaux de choix pour le développement de nouveaux capteurs en électroanalyse.

IV. Bibliographie

- ¹ C. Polatides, G. Kyriacou, *J. Appl. Electrochem.* **35** (2005) 421
- ² S. Kerkeni, E. Lamy-Pitara, J. Barbier, *Catal. Today*, **75** (2002) 35
- ³ T. Ya. Safonova and O. A. Petrii, *J. Electroanal. Chem.*, **448** (1998) 211
- ⁴ M. Fedurco, P. Kedzierzawski, J. Augustynski, *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 2569
- ⁵ A. N. Ndao, F. Zenia, A. Deneuve, M. Bernard, C. Lévy-Clément, *Diamond and Relat. Mater.*, **9** (2000) 1175
- ⁶ G. Siné, L. Ouattara, M. Panizza, and Ch. Comninellis, *Electrochem. Solid-State Lett.* **6** (2003) D9
- ⁷ D. De, J. D. Englehardt, E. E. Kalu, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 4573
- ⁸ J. Wang, *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications*; VCH Publishers: Weinheim, FRG, 1985

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail a porté sur l'élaboration et les caractérisations physico-chimiques de nouveaux matériaux innovants pour les applications en électrochimie, que sont les couches minces de carbone amorphe azoté $a\text{-CN}_x$. Jusqu'à présent, très peu de travaux leur avaient été consacrés dans la littérature, contrairement à d'autres matériaux carbonés en couches minces comme les couches de diamant dopé. Comme nous l'avons montré au cours de ce travail, les couches $a\text{-CN}_x$ s'avèrent offrir, en tant que matériau d'électrode, des performances similaires aux couches de diamant dopé, en particulier par le domaine d'électroactivité utilisable en milieu aqueux.

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé l'état de l'art sur les matériaux carbonés, compte tenu de leur diversité, des formes graphitiques au diamant, des couches minces amorphes aux nanotubes. La diversité existe également au niveau des techniques de synthèse, que nous avons présentées brièvement, en mettant l'accent sur l'effet des paramètres de dépôt sur les propriétés physicochimiques des couches minces de carbone.

Le second chapitre montre l'intérêt des couches minces à base de carbone vis-à-vis des applications en électrochimie. L'analyse de la littérature nous a permis de mettre en évidence l'influence des conditions de dépôts, celle de la nature et la concentration de l'agent dopant, sur le comportement électrochimique de ces matériaux.

Les matériaux $a\text{-CN}_x$ auxquels nous nous intéressons n'existant pas commercialement, nous avons mis en oeuvre une technique de dépôt par pulvérisation réactive magnétron radiofréquence, à partir d'une cible en graphite et de l'azote comme gaz vecteur. Ce travail de synthèse s'est effectué dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire de Physique de la Matière Condensée de l'université J. Vernes à Amiens. Notre apport personnel a été de définir des conditions de dépôt adaptées aux applications en électrochimie. Par essais successifs, nous avons optimisé la concentration en azote dans les couches en jouant essentiellement sur la pression partielle en azote. La bonne adhérence des couches sur divers substrats (verre, silicium, titane) a été obtenue au prix d'un protocole expérimental rigoureux. De même, la qualité électronique des couches s'est avérée très sensible à des contaminations résiduelles du réacteur, par exemple des traces d'hydrogène. Ce type de problème a été un facteur limitant le nombre d'échantillons réellement utilisables en électrochimie.

Par application de la spectroscopie infrarouge, nous avons identifié les liaisons possibles entre atomes de carbone et d'azote, suivant leur hybridation sp^2 ou sp^3 . Nous avons

montré que la quantité des liaisons N-Csp³ et N=Csp² augmente en fonction de la pression partielle d'azote, tandis que celle des doubles liaisons C=Csp² diminue. En outre, la spectroscopie Raman nous a permis de montrer que l'addition d'azote conduit à un réarrangement de la structure locale du matériau. Enfin, nous avons pu déterminer la concentration d'azote effectivement incorporée dans les couches a-CN_x à partir d'analyses XPS. Ces différents résultats nous ont permis de conclure que les couches les plus ordonnées présentent la conductivité électrique la plus élevée, de l'ordre de 1 S/cm, ceci pour un domaine étroit de pressions partielles en azote dans le plasma.

Les premières tentatives de mise en œuvre des couches a-CN_x en électrochimie ont montré que les couches telles que fabriquées n'offraient pas une réactivité suffisante. Après divers essais, nous avons remédié à ce problème en mettant au point un procédé d'activation électrochimique impliquant un dégagement d'hydrogène. L'effet de ce prétraitement a été étudié à la fois par microscopie électrochimique à balayage (SECM), par spectroscopie d'impédance électrochimique et par analyses XPS. La technique SECM a révélé qu'avant traitement la réactivité de l'électrode est distribuée, sans qu'il y ait une situation de blocage, et, d'autre part, que les zones actives électrochimiquement étaient plus larges que la sonde de dimensions micrométriques utilisée. Après traitement électrochimique cathodique, la technique SECM a permis de démontrer que les électrodes a-CN_x présentent désormais une réactivité élevée et uniforme. Ces résultats ont été confirmés par les études menées à l'aide de la spectroscopie d'impédance sur le système a-CN_x/ferri-ferrocyanure. Enfin, les analyses XPS ont permis de caractériser les modifications chimiques induites à la surface par notre prétraitement. Il y a diminution du nombre de liaisons N-Csp³ à la surface en faveur d'une augmentation des liaisons N=Csp². Il y a globalement baisse de la fraction atomique en azote à la surface probablement due à la réduction du nombre de sites azote en hybridation sp³.

L'étude menée en fonction de la pression partielle en azote dans le plasma nous a permis de définir un domaine de pression optimal vis-à-vis de la réactivité électrochimique. Ce domaine se superpose à celui correspondant à la conductivité électrique la plus élevée. A la suite, nous avons entrepris une étude détaillée de la réactivité des couches a-CN_x pour les conditions optimales de la concentration d'azote. Les électrodes que nous avons synthétisées dans ces conditions manifestent une très large fenêtre de potentiel (3,5 Volts) en milieu aqueux, tout en présentant une réactivité proche de celle observée pour les électrodes de diamant fortement dopé, ces dernières n'offrant pas simultanément ces deux propriétés.

La dernière étape de notre travail a été de mettre en oeuvre nos couches a-CN_x optimisées comme matériaux d'électrodes, dans deux cas pris comme exemple, la réduction des ions nitrate, et l'électroanalyse des métaux lourds.

Grâce à la grande fenêtre de potentiel caractérisant le comportement électrochimique des matériaux a-CN_x, nous avons montré que la réduction des ions nitrates pouvait s'effectuer à des potentiels inférieurs à celui du dégagement de l'hydrogène, apparaissant pour ce type d'électrodes autour de -2V/ECS. Cependant, les valeurs du courant sont en général inférieures à celles attendues, suggérant l'existence de phénomènes d'adsorption dus en partie aux intermédiaires intervenant dans la réaction de dégagement de l'hydrogène. Corrélativement, nous avons mis en évidence l'influence de l'adsorption des cations aux fortes surtensions cathodiques. La position de la vague de réduction des ions nitrate dépend en effet du cation présent dans la solution, ce résultat étant à notre connaissance original pour la série des cations alcalins Li⁺, Na⁺ et K⁺. Il semble se dégager de nos résultats que cette réduction est facilitée pour les cations possédant un plus grand rayon de solvation, et donc des capacités moindres d'adsorption. Cette propriété devra être prise en compte dans l'élaboration d'un mécanisme de réduction des nitrates sur ces matériaux. Enfin, nous avons montré que les matériaux a-CN_x étaient bien adaptés à la détection des métaux lourds et pouvaient constituer des matériaux de choix pour le développement de nouveaux capteurs en électroanalyse.

Résumé

Les films de carbone amorphe azoté $a\text{-CN}_x$ sont élaborés par pulvérisation cathodique réactive radiofréquence magnétron en vue de leur utilisation comme matériaux d'électrode. Ces couches minces sont déposées sur des substrats de titane ou de silicium type n. Leur épaisseur est de l'ordre de 200 nm. La microstructure des couches $a\text{-CN}_x$ est étudiée en fonction de la pression partielle en azote. Cette étude fait appel aux spectroscopies Raman, infrarouge et XPS, complétées par des observations en AFM et des mesures de la conductivité électrique.

Les électrodes $a\text{-CN}_x$ affichent, avant activation électrochimique, une faible réactivité. Une fois électrochimiquement activées, elles acquièrent un comportement quasi-métallique. Ce comportement a été évalué en combinant la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la microscopie à balayage électrochimique (SECM) qui montre que la réactivité électrochimique est hétérogène avant activation et les analyses XPS qui indiquent que l'activation électrochimique est accompagnée d'une diminution à la surface du nombre d'atomes d'azote. La réactivité électrochimique des électrodes $a\text{-CN}_x$ est étudiée en milieu électrolyte support et en présence du couple redox rapide ferri-ferrocyanure. Ces électrodes manifestent une très large fenêtre de potentiel, tout en présentant une réactivité proche de celle observée pour les électrodes Diamant Dopé au Bore DDB.

Mots Clés : couches minces, carbone amorphe azoté, réactivité électrochimique, microscopie électrochimique à balayage, électroanalyse.

Abstract

Amorphous carbon nitride films ($a\text{-CN}_x$) have been synthesized by a magnetron sputtering technique with a view to prepare improved electrode materials. Thin films of about 200 nm appeared to be compact and well adherent to the silicon or titanium substrates. The analysis of the relationship between the local microstructure evolution versus nitrogen content and electrical properties $a\text{-CN}_x$ is reported. XPS measurements, AFM, IR absorption, Raman scattering spectroscopy and electrical conductivity measurements are used to investigate the microstructure of $a\text{-CN}_x$.

$a\text{-CN}_x$ electrode display, as-prepared, a moderate reactivity. When electrochemically activated, they acquire a quasi-metallic behavior. This behavior has been assessed with electrochemical impedance spectroscopy (EIS), scanning electrochemical microscopy (SECM) which showed that the surface is shared between active and inactive sites and XPS analysis indicated that electrochemical activation is accompanied by a decrease of the number of superficial nitrogen atoms. Electrochemical reactivity investigated in blocking conditions and in the presence of a fast outer sphere redox reaction, such as ferri/ferrocyanide, reaction shows similar performances to Boron-Doped Diamond (BDD) for both the potential window (≈ 3.5 V) and the reversibility of the redox reaction.

Keywords: thin films, amorphous carbon nitride, electrochemical reactivity, Scanning electrochemical microscopy, electroanalysis.